

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR SE DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES

FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES INDUSTRIELS



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés

Option : Procédés Organiques et Macromoléculaires

***Cinétique d'adsorption de chrome sur un charbon
actif issu des pailles de roseaux***

Réalisé par : M^{me} LAKEHAB Roumaïssa

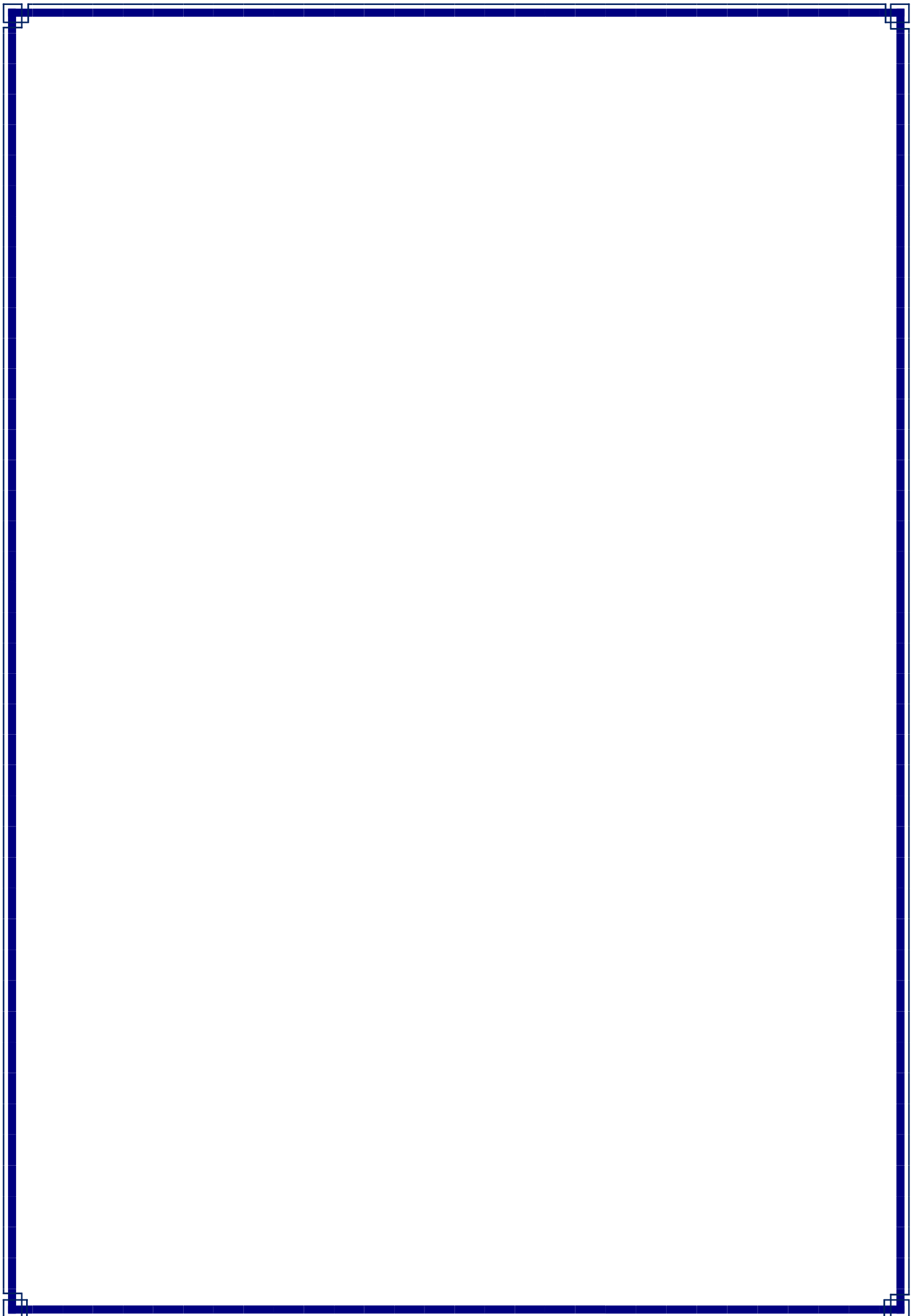
M^{me} BENSALAH Yamina Ismahan

Soutenu le : 10 juillet 2017

Devant le jury composé de :

M ^r AKSAS. H	(MCA)	President	UMBB
M ^{me} GHEMATI. DJ	(MCA)	Promotrice	UMBB
M ^{me} OUSLIMANI. N	(MCA)	Examinatrice	UMBB

Année universitaire : 2016/2017



Remerciements

Dieu, merci pour nous avoir donné la volonté et la santé pour réaliser ce mémoire.

Nous adressons nos profondes remerciements envers tous ceux et celles qui ont participé à la réalisation de ce travail de près ou de loin.

Nos profondes reconnaissances et nos sincères remerciements à **Mme GHEMATI. Dj**, notre promotrice pour l'aide compétente qu'elle nous a apportée, pour sa patience, son encouragement, et son œil critique qui nous a été très précieux pour structurer ce travail. On tient également à remercier les membres de jury qui ont pris la peine d'examiner ce travail.

On exprime nos remerciements à **Mr H.AKSAS** chef de département de génie des procédés d'avoir accepté de juger ce travail.

Nos vifs remerciements s'adressent aussi à **Mr R.SIAD** secrétaire général à l'université HOUARI BOUMEDIENE de Bab-Ezouar, pour toutes ses autorisations qui nous ont permis de réaliser ce travail au niveau des laboratoires de l'université.

Dédicace :

C'est avec profonde gratitude et sincères mots que nous dédions ce modeste travail de fin d'études à nos chers parents; qui ont sacrifié leur vie pour notre réussite et nous ont éclairé le chemin par leurs conseils judicieux.

Nous espérons qu'un jour, nous pourrons leurs rendre un peu de ce qu'ils ont fait pour nous, que dieu leur prête tout le bonheur et une longue vie.

Nous dédions aussi ce travail à nos frères et sœurs, nos maris et nos familles.

Tous nos professeurs qui nous ont enseigné et à tous ceux qui nous sont chers.

Résumé :

La présente étude porte sur la valorisation d'une plante très abondante dans les régions humides en Algérie « le roseau » dans le domaine de traitement des effluents liquides industriels. Notre matériau a été utilisé sous sa forme activée chimiquement par l'acide phosphorique, après avoir subi une pyrolyse, en vue d'obtenir une biomasse solide homogène, avec une capacité adsorptive améliorée.

Une caractérisation de l'adsorbant obtenue, puis en vue de tester les performances de notre adsorbant, nous nous sommes intéressées à un polluant dangereux qui est le chrome.

L'effet de plusieurs paramètres tel que : la masse de l'adsorbant, le temps de contact, la concentration initiale en chrome, le pH de la solution ont été étudiés. Les résultats obtenus indiquent que la quantité de métal adsorbée augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant, et le temps idéal pour l'adsorption du chrome est 120 min. Une forte augmentation de la quantité adsorbée à des intervalles de pH acides, peut être expliquée par l'augmentation de la charge positive de la surface d'adsorbant.

Une modélisation des résultats expérimentaux a été effectuée à l'aide des modèles d'isothermes de Langmuir et Freundlich, ainsi qu'une étude cinétique à l'aide de l'équation du pseudo-second ordre qui s'est avérée plus conformes aux résultats expérimentaux.

Mots clés : Roseau, Adsorption, Chrome, Isotherme de Langmuir, Isotherme de Freundlich, Cinétique d'adsorption

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités sur les métaux lourds

Tableau I.1 : Quelques métaux et leur utilisation	7
Tableau I.2 : Propriétés de chrome	9

Chapitre II : L'adsorption

Tableau I.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	15
---	----

Chapitre IV: Matériel et méthodes

Tableau IV.1 : Résultats des analyses physico-chimiques de l'adsorbant	36
Tableau IV.2 : Capacité d'adsorption du chrome en fonction de la masse de l'adsorbant	37
Tableau IV.3 : Capacité d'adsorption du chrome en fonction de temps d'adsorption	38
Tableau IV.4 : Capacité d'adsorption du chrome en fonction de pH de la solution	39
Tableau IV.5 : Capacité d'adsorption du chrome en fonction de la concentration initiale de l'adsorbat	40
Tableau IV.6 : Paramètres de l'isotherme de Langmuir	42
Tableau IV.7 : Paramètres de l'isotherme de Freundlich	43
Tableau IV.8 : Paramètres de la cinétique du pseudo-second-ordre	45

Liste des figures :

Chapitre I : Généralités sur les métaux lourds

Figure I.1 : Tableau périodique 6

Figure I.2: Le chrome 8

Chapitre II : L'adsorption

Figure II.1 : Mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain 16

Figure II.2 : Classification des isothermes d'adsorption 20

Chapitre III : Le charbon actif

Figure III.1 : Structures : (a)graphite / (b) charbon actif 24

Figure III.2 : Structure des pores de charbon actif 25

Figure III.3 : Surface du charbon actif 26

Chapitre IV : Partie expérimentale

Figure IV.1 : Evolution du pH de l'adsorbant en fonction de temps 37

Figure IV.2 : Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du chrome 38

Figure IV.3 : Effet de temps sur l'adsorption du chrome 39

Figure IV.4 : Effet de pH sur l'adsorption du chrome 40

Figure IV.5 : Effet de la concentration initiale du métal sur l'adsorption du chrome 41

Figure IV.6 : Isotherme d'adsorption du chrome 41

Figure IV.7 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du chrome 42

Figure IV.8 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du chrome 43

Figure IV.9 : Cinétique du pseudo-second-ordre d'adsorption du chrome 44

Sommaire :

Introduction	3
Etude bibliographique	

Chapitre I : Généralités sur les métaux lourds

I.1- Introduction	5
I.2- Définition	5
I.3- Toxicité des métaux lourds	6
I.4- Le chrome	8
I.4.1- Propriétés du chrome	8
I.4.2- Sources	9
I.4.3- Utilisations du chrome	9
I.4.4- Impact du chrome sur la santé	10
I.4.5- Impact du chrome sur l'environnement	10

Chapitre II : L'adsorption

II.1- Définition	13
II.2- Types d'adsorption	13
a) Adsorption physique	14
b) Adsorption chimique	14
II.3- Mécanisme d'adsorption	15
II.4- Les facteurs influents	16
II.5- Les adsorbants	17
II.5.1- Zéolites	17
II.5.2- Alumines	17
II.5.3- Argiles	17
II.5.4- Gels de silice	18
II.5.5- Adsorbants à base de polymères	18
II.5.6- Charbon actif	18
II.6- Isotherme d'adsorption	18
II.6.1- Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption	19
II.6.2- Classification des isothermes d'adsorption	19
II.6.2.1- Isotherme du type S	19
II.6.2.2- Isotherme du type L	19
II.6.2.3- Isotherme du type H	20
II.6.2.4- Isotherme du type C	20
II.6.3- Modèles d'adsorption	20
a) Isotherme de Langmuir	21
b) Isotherme de Freundlich	22

Chapitre III : Le charbon actif

III.1- Définition	24
III.2- Caractéristiques du charbon actif	25
III.3- Processus de fabrication du charbon actif	27
III.3.1- La carbonisation	27
III.3.2- L'activation	27

Etude expérimentale**Chapitre IV : Partie expérimentale**

IV.1- Introduction	31
IV.2- Matériel et méthodes	31
IV.2.1- Préparation du charbon actif	31
IV.2.2- Caractéristiques du charbon actif	32
IV.2.2.1- La teneur en humidité	32
IV.2.2.2- Le taux de cendre	32
IV.2.2.3- La masse volumique apparente	33
IV.2.2.4- La surface spécifique	33
IV.2.2.5- Mesure du Ph	33
IV.2.2.6- Etude des propriétés acido-basiques	33
IV.2.2.7- Indice d'iode	34
IV.2.2.8- Analyses structurales par spectroscopie d'infrarouge à transformée de fourrier	34
IV.3- Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du chrome	34
IV.3.1- Effet de la masse de l'adsorbant	35
IV.3.2- Effet de temps d'adsorption	35
IV.3.3- Effet de pH de la solution	35
IV.3.4- Effet de la concentration initiale de l'adsorbat	36
IV.4- Résultats et discussion	36
IV.4.1- Analyses physicochimiques	36
IV.4.2- Effet de la masse de l'adsorbant	37
IV.4.3- Effet de temps d'adsorption	38
IV.4.4- Effet de pH de la solution	39
IV.4.5- Effet de la concentration initiale de l'adsorbat	40
IV.4.6- Isotherme d'adsorption	41
IV.4.7- Modélisation des isothermes d'adsorption	42
• Isotherme de Langmuir	42
• Isotherme de Freundlich	43
IV.4.8- Modélisation de la cinétique d'adsorption (Modèle de la cinétique du pseudo-second-ordre)	44
Conclusion	47
Références bibliographiques	49

Introduction

Introduction :

Il est bien connu que les métaux lourds tel que le Cr, Cu, Pb, Cd sont toxiques pour les êtres humains et autres organismes vivants quand leurs concentration dépasse la limite de tolérance. Ces métaux lourds sont généralement fixés dans les roches sous deux formes : il y a d'une part, les oxydes de silicates, peu altérables en climat tempéré. Les oxydes sont libérés de la roche par érosion, et transportés tels quels dans les sédiments. Il ya d'une autre part, les sulfures et les carbonates très altérables, qui seront attaqués chimiquement.

Aussi, ils peuvent être introduits dans les ressources naturelles en eau par les rejets d'eau usée provenant des industries.

Notre attention a été orientée vers le chrome, qui est considéré comme l'un des métaux toxiques qui a plusieurs effets nocifs sur la santé, et même pour l'environnement.

Des processus physiques et chimiques ont été largement étudiés pour éliminer les métaux lourds, polluants des eaux usées à des concentrations élevées. Certains de ces processus sont : la coagulation, la flottation, la précipitation chimique, l'ultrafiltration, la méthode électrochimique et l'adsorption.

Cette dernière peut être comme une méthode efficace et économique pour l'élimination des métaux lourds à de faibles concentrations.

Les roseaux sont des plantes hyper accumulatrices, et très abondantes dans les régions humides (en Algérie), d'où leur utilisation comme charbon actif, est de faible cout.

La présente étude a donc pour but de créer une biomasse homogène à base des pailles de roseau, avec des caractéristiques physico-chimiques plus performantes et un pouvoir adsorptif plus élevé.

Notre mémoire est composée de deux parties :

La partie expérimentale, dans cette partie nous avons d'abord extrait le biochar, puis ce dernier a été activé par voie chimique et pyrolyse, et caractérisé. Enfin nous avons étudié l'adsorption de chrome sur le charbon actif en fonction de plusieurs paramètres tel que : la masse de l'adsorbant, le temps d'adsorption, le pH, la concentration de polluant.

La partie théorique qui est structurée par trois chapitres :

Chapitre I : Généralités sur les métaux lourds

Chapitre II : L'adsorption

Chapitre III : Le charbon actif

Chapitre I

Généralités sur les
métaux lourds

I.1.Introduction:

Parmi les substances chimiques susceptibles d'être à l'origine de la dégradation de la qualité des eaux, les métaux lourds, ou éléments en traces (Cd, Pb, Zn, Cr, Hg, Cu, Ni, As, Se...).

Ce sont des éléments naturels, présents dans tous les compartiments de notre environnement: l'air, l'eau, et les sols. Ce sont des composés stables et hautement persistants, sont des contaminants de l'environnement qui peuvent être accumulés et transférés aux organismes supérieurs des réseaux trophiques.

Ils se distinguent des autres polluants chimiques, par leur non biodégradabilité et leur important pouvoir de bioaccumulation le long de la chaîne trophique. Malheureusement, l'activité de l'homme a changé leur répartition, leur concentration, et leur spéciation par le biais de nouveaux modes de dispersion (fumées d'incinérateurs d'ordures ménagères ou de déchets industriels, voitures...), les rendant ainsi potentiellement dangereux, entraînant de sérieux problèmes écologiques et de santé publique.

I.2. Définition:

Dans la littérature, les « métaux lourds » sont parfois désignés par les appellations suivantes: métaux ou éléments traces, métaux de transition, micronutriments et métaux toxiques.

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser.

- D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme:
 - Tout métal ayant une densité supérieure à 5, à l'exception des éléments alcalino-terreux. .
- En regard du tableau périodique, Novotny (1995) mentionne que cette définition regroupe 59 éléments à titre de métaux lourds (ML).
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium (Z=11),
 - Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques [1].
- Certains auteurs définissent comme métaux lourds les éléments métalliques compris entre le cuivre et le plomb dans le tableau périodique des éléments.

- Pour d'autre il s'agit de tous les éléments métalliques à partir de la quatrième période du tableau périodique.
- Dans le droit européen et dans le cadre des directives sur les déchets, on entend par « substance dangereuse » une substance qui a été ou sera classée comme dangereuse par la directive 67/548/CEE ou par ses modifications ultérieures. Par « métal lourd » on entend tout composé d'antimoine, d'arsenic, de cadmium, de chrome (VI), de cuivre, de plomb, de mercure, de nickel, de sélénium, de tellure, de thallium et d'étain, ainsi que des matériaux sous forme métallique, pour autant qu'il soient classés comme « substance dangereuse »[2].

CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

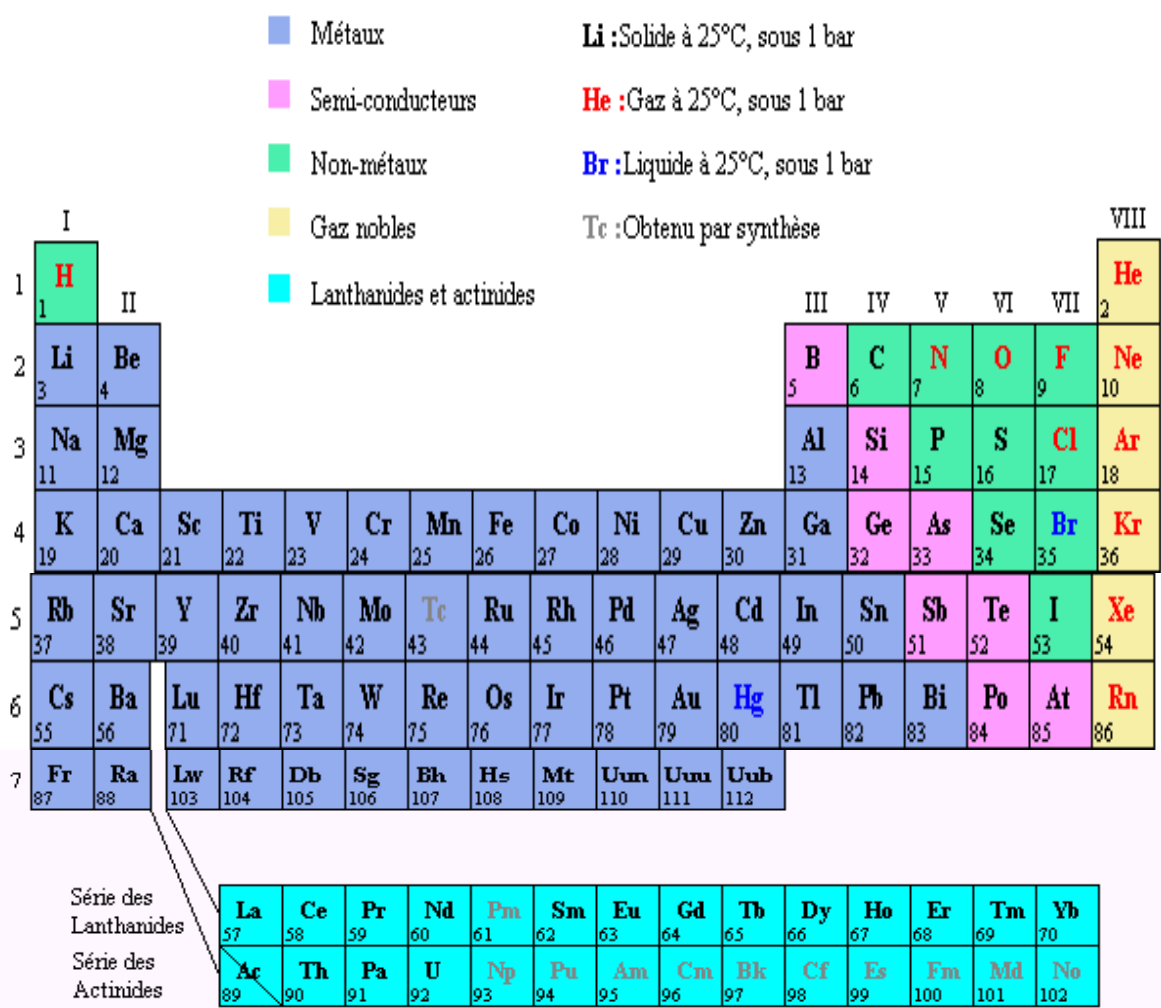


Figure I.1: Tableau périodique

Les éléments traces métalliques jouent un rôle important dans la vie quotidienne. Le tableau ci-dessous montre certains métaux ainsi que leur utilisation dans la vie quotidienne :

Tableau I.1: Quelques métaux et leur utilisation [2]

Métal	Utilisation
Fer	Processus biologique, acier, acier inoxydable
Plomb	Batteries d'accumulateurs, les tuyauteries, les soudures, les peintures anticorrosion
Mercure	Amalgames dentaires, piles électriques
Uranium	Quilles de certains bateaux, les munitions anti-blindage
Chrome	Chromage de pièces (pigment rouge)
Cuivre	Processus biologique (oligo-élément) domaine électrique comme fongicide
Argent	Bijouterie, photographie argentique, les miroirs, domaine électrique et électronique, les monnaies et médailles
Or	Bijouterie, objets précieux, les contacts électriques, en dentisterie
Zinc	Processus biologique (oligo-élément), la galvanisation de l'acier
Titane	Réacteurs chimiques (inerte chimiquement)
Nickel	Pour les aciers inoxydables

I.3.Toxicité des métaux lourds:

Dans la nature, les métaux lourds deviennent toxiques quand ils dépassent les limites d'adsorption spécifique pour chaque espèce vivante. Plusieurs modèles ont été proposés pour la classification de la toxicité des métaux vis-à-vis des organismes vivants. Les premiers modèles géochimiques proposés pour classifier la toxicité des métaux incluent celui de Forstner et Wittmann (1981). Ce modèle classe les éléments traces en trois catégories:

- a) Non critiques: Na, K, Mg, Ca, Fe, Li, Rb, Sr et Al.
- b) Toxiques mais très insolubles (très rares): Ti, Hf, Zr, W, Nb, Ta, Re, Ga, La, Os, Rh, Ir, Ru et Ba.
- c) Très toxiques et relativement répandus: Be, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, As, Se, Te, Pd, Ag, Cd, Pt, Hg, Bi, Pb, Sb et Bi.

De même Morgan estime que le Cr, Cu, Zn, Ag, Cd, Sb, Hg, Pb sont dangereux (Morgan, 1990)[3].

I.4. Le chrome:

I.4.1/ Propriétés du chrome:

Le chrome est un métal de transition (groupe VIA du tableau périodique).

Il n'est habituellement présent qu'à l'état de traces, et sa concentration moyenne dans la croûte terrestre est de 100 mg/kg.

Le chrome peut exister sous neuf états d'oxydation différents, de -II à +VI, mais les états de valence courants sont +II, +III et +VI). En raison de leur stabilité dans l'environnement, les formes trivalente (Cr(III)) et hexavalente (Cr(VI)) sont les plus communes.

Le Cr(VI) n'est pas thermodynamiquement stable. C'est un puissant agent oxydant qui n'existe que sous forme d'espèce oxo tétraédrique telle que l'oxyde de chrome (CrO_3), le chlorure de chromyle (CrO_2Cl_2) et l'ion chromate (CrO_4^{2-}).

Il est produit pendant la réduction du minerai de chromite pour l'obtention du métal chrome. La principale source de Cr(VI) dans l'environnement est la pollution anthropique; le Cr(VI) est rarement présent à l'état naturel à cause de son affinité pour la matière organique et d'autres substances réductrices.

En solution, le Cr(VI) existe sous forme d'anion et est donc passablement mobile dans l'environnement; les espèces dissoutes du Cr(VI) sont l'hydrochromate (HCrO^-), le dichromate (CrO_2^-), plus souvent présenté sous la forme ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) et le chromate (CrO_4^{2-}). Par exemple, l'oxyde de chrome, les sels d'ammonium de l'acide chromique et les sels alcalins de l'acide chromique se dissolvent facilement dans l'eau.



Figure I.2: Le chrome [4]

Tableau I.2: Propriétés de chrome [4]

Numéro atomique	24
Masse atomique	51,996 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,6
Masse volumique	7,19 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	1875 °C
Température d'ébullition	2672 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,127 nm
Rayon ionique	0,061 nm (+3) ; 0,044 nm (+6)
Isotopes	5
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁴ 4s ²
Energie de première ionisation	651,1 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,71 V (Cr ³⁺ / Cr)

I.4.2/ Sources:

Le chrome se classe au 21^{ème} rang des éléments sur le plan de l'abondance.

Plus de 40 minéraux contenant du chrome ont été identifiés, et la chromite (FeCr₂O₄) est le plus courant de ces minéraux dans la roche crustale.

Le chrome est naturellement présent en petites quantités dans la roche et le sol, et une partie est libérée dans les milieux aquatiques par suite de la météorisation et de l'érosion.

Plus de 70 % du chrome présent dans l'environnement provient de sources anthropiques telles que les fonderies de métaux non ferreux, les raffineries, les tanneries, les rejets d'eaux pluviales d'origine urbaine, les effluents des usines de pâtes et papiers et les rejets des centrales thermiques [4].

I.4.3/ Utilisation du chrome:

- En métallurgie, pour améliorer la résistance à la corrosion, et rajouter un fini brillant :

-Comme constituant d'alliage (par ex. dans l'acier inoxydable),

-Dans le plaquage au chrome (chromage galvanique),

-Dans l'aluminium anodisé,

- Comme catalyseur dans certaines réactions d'hydrogénation, mais aussi sous la forme tricarbonylée comme groupement activateur d'un benzène, ce qui permet de nombreuses transformations chimiques.
- Les sels de chrome sont utilisés pour donner une couleur verte au verre.
- Le chrome est utilisé dans le tannage des peaux.
- Les chromates et les oxydes sont utilisés dans les colorants et les peintures.
- En médecine, le chrome peut être utilisé contre le diabète, mais son usage est controversé [5].

I.4.4/ Impact du chrome sur la santé:

On peut être exposé au chrome en respirant, en mangeant, en buvant ou par contact de la peau avec du chrome ou des composés chromés.

Le chrome est présent naturellement dans beaucoup de légumes, fruits, viandes, graines et levures. Plusieurs façons de préparer ou de stocker la nourriture peuvent modifier la teneur en chrome de la nourriture.

Quand la nourriture est stockée dans des réservoirs ou des boîtes en acier, les concentrations en chrome peuvent augmenter.

Le chrome (VI) peut avoir plusieurs conséquences qui sont:

- Eruptions cutanées et réactions allergiques.
- Estomac dérangé et ulcères.
- problèmes respiratoires.
- Irritations nasales et des saignements de nez.
- Système immunitaire affaiblis.
- Dommage au foie et aux reins.
- Altération du matériel génétique.
- Cancer des poumons.
- Mort [6].

I.4.5/ Impact du chrome sur l'environnement:

Les quantités de chrome détectées dans l'hydrosphère, la pédosphère, l'atmosphère et la biosphère sont liées pour l'essentiel à des émissions d'origine industrielle.

Les déchets contenant du chrome sont considérés comme problématiques en raison de leur comportement dans les couches profondes du sol lorsqu'ils sont stockés dans des décharges.

En milieu alcalin, on estime que la stabilité des chromates peut atteindre 50 ans, et qu'ils peuvent migrer vers les nappes aquifères, même au travers de sols cohérents. La combustion de boues contenant des composés chromiques doit être évitée en raison du risque de formation de chromates.

- **Milieu aquatique:**

Dans les systèmes aquatiques, la toxicité des dérivés solubles du chrome varie en fonction de la température, du pH, de la dureté de l'eau ainsi que des espèces d'organismes aquatiques concernés. Les chromates ont une bonne solubilité dans l'eau, mais dans le milieu naturel, ils se transforment aisément, en présence de matières organiques oxydables, en composés de chrome(III), lesquels sont stables et de moindre hydro-solubilité.

- **Sols:**

La mobilité du chrome dans la pédosphère ne peut être évaluée qu'en tenant compte de la capacité d'adsorption et de réduction des sols et sédiments. A partir du moment où ils se sont fixés dans les sédiments aquatiques, les hydroxydes chromiques (III) ne possèdent qu'une très faible capacité de remobilisation, car l'oxydation nécessaire pour transformer ces composés chromiques en chromates ne se produit pratiquement pas en milieu naturel. Les chromates sont toxiques même en concentrations relativement faibles, et le pH a un effet déterminant sur la toxicité. L'apport de chrome dans les sols fait suite, dans des proportions croissantes, aux applications d'engrais phosphatés [7].

Chapitre II

L'adsorption

II.1. Définition:

L'adsorption est un phénomène physico-chimique, ce phénomène qui consiste en, l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases:

- Solide et gaz.
- Solide et liquide (Ce phénomène est général pour les surfaces).

Le phénomène de base mis en jeu est un transfert de matière de la phase aqueuse vers la surface solide à laquelle le composé organique ou minéral a tendance à se lier.

L'énergie de liaison est matérialisée par la chaleur d'adsorption propre au système considéré.

La surface de la phase qui attire les constituants de l'autre phase sera appelée l'adsorbant, et les molécules ainsi adsorbées constituent l'adsorbat [8].

Ce phénomène dépend à la fois de l'interface adsorbant/adsorbat et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat.

Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimie-sorption et la physi-sorption [9].

Les procédés d'adsorption sont employés généralement dans beaucoup de domaines comme:

- La décoloration des jus sucrés.
- La séparation de composés chimiques.
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales.
- Le traitement des eaux.
- La dessiccation de produits organiques industriels.
- La teinturerie...etc. [8]

II.2. Types d'adsorption:

La fixation d'un élément dissous dans l'eau sur la surface d'une particule solide met en jeu des mécanismes et des énergies bien différentes:

Liaison covalentes, interaction électrostatique, force de VAN DER Waals.

Une distinction entre deux catégories de forces attractives doit cependant être faite ce qui permet de définir deux types d'adsorption :

a) L'adsorption physique: (Physisorption)

Met en jeu de très faibles interactions entre entité moléculaires comme les forces d'attractions de Van der waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique.

L'adsorption physique est plus rapide et généralement liée aux phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 KJ/mol et considéré comme faible: la désorption peut être donc totale.

b) L'adsorption chimique: (chimisorption)

Est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique; elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation.

L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques.

L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 KJ/mol: la désorption est difficile.

L'adsorption chimique peut se faire uniquement en monocouche car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité des couches multimoléculaires.

- De manière générale l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui conduit à un échauffement du solide [10].

Il est possible de distinguer les deux types d'adsorption en utilisant plusieurs critères.

L'ensemble de ces critères est regroupé dans le tableau ci-dessous:

Tableau II.1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [11]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du Processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée par rapport à la température d'ébullition de l'absorbât
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée.	Destruction de l'individualité des molécules.
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouches

II.3. Mécanisme d'adsorption:

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbât vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes, dont une ou plusieurs peuvent être déterminante de la cinétique globale du processus :

- 1-Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2-Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3-Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les centres actifs).
- 4-Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [12].

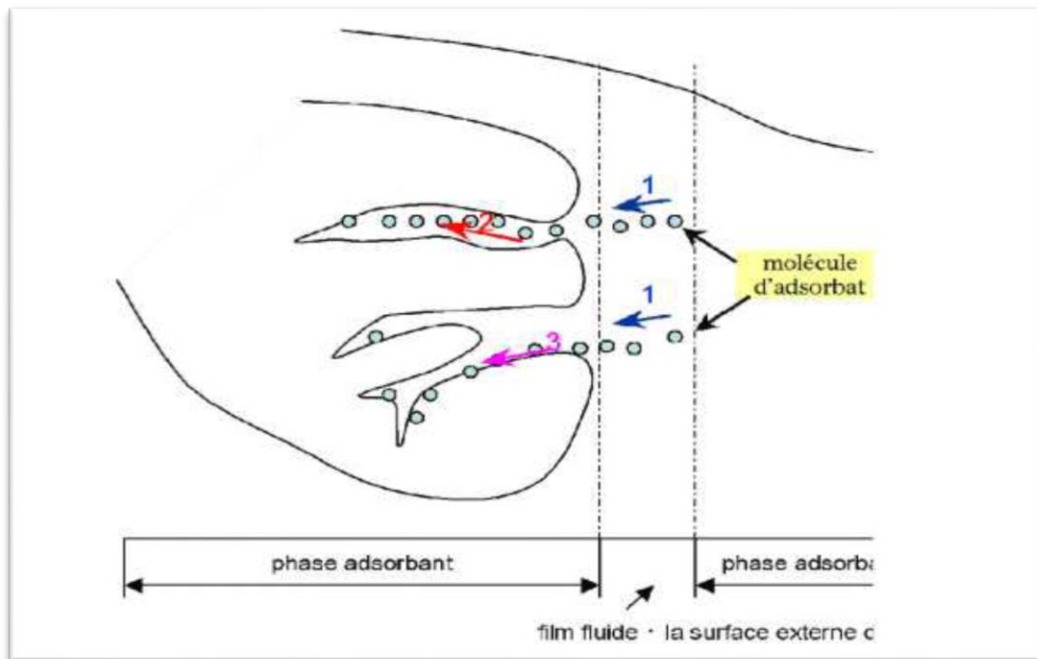


Figure II.1: Mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [12]

II.4. Les facteurs influents:

L'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbat dépend d'un nombre important de paramètres dont les principaux sont:

➤ **Les conditions opératoires:**

- a) La température de la solution
- b) Le pH de la solution

➤ **La nature de l'adsorbant:**

Le choix de l'adsorbant adéquat pour effectuer une séparation dépend de plusieurs paramètres:

- a) La surface spécifique
- b) La distribution de la taille des pores.
- c) La nature des groupements fonctionnels à la surface de l'adsorbant.

➤ **La nature de l'adsorbat:**

- a) La solubilité
- b) La polarité,
- c) Dimensions moléculaires,

II.5. Les adsorbants:

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques.

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

II.5.1/ Zéolites:

Une zéolithe est un minéral appartenant à la famille des aluminosilicates hydratés. Il existe deux sortes de zéolithes: les zéolithes naturelles et les zéolithes synthétiques.

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant de l'assemblage de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 joints par les atomes d'oxygène qu'ils partagent. Cette structure cristalline crée un réseau de pores de tailles uniformes qui distingue les zéolites des autres adsorbants microporeux.

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

II.5.2/ Alumines:

Les alumines activées ($\text{Al}_2\text{O}_3, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) sont obtenues par déshydratation de la gibbsite, bayerite. Elles sont principalement microporeuses et leur surface spécifique atteint $350 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Cette surface présente des impuretés propices à la chimisorption de certaines molécules.

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.

II.5.3/ Argiles:

Le terme d'argile désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2\mu\text{m}$).

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

II.5.4/ Gels de silice:

Le gel de silice ($\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$) est un polymère d'acide silicique préparé à partir des silicates de sodium. L'intérieur de chaque graine de silice est composé d'atomes de silicium reliés entre eux par des très fortes polarités du gel de silice.

La structure du gel de silice possède une surface spécifique d'environ 300 à 800²/g. Sa surface interne se répartie en un nombre infini des pores microscopique.

Le gel de silice est principalement utilisé comme phase stationnaire pour la chromatographie en phase liquide, il peut également être utilisé comme desséchant ou comme réactif.

II.5.5/ Adsorbants à base de polymères:

Les adsorbants à base de polymères organiques tels que les polystyrènes, les esters polyacryliques ou les résines phénoliques. Ce sont généralement des matériaux mésoporeux qui ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques et la purification des eaux.

II.5.6/ Charbon actif:

Le charbon actif est un produit adsorbant obtenu à partir de matières premières riches en carbone. Il a une caractéristique essentielle qui est l'existence d'un réseau très développé de micropores, lesquels sont à l'origine de leur pouvoir adsorbant très important [13].

II.6. Isotherme d'adsorption:

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant à une température fixée la quantité de produit adsorbé par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après l'équilibre d'adsorption.

Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant / adsorbat sont multiples, outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe. Elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre les molécules ou non.

II.6.1/ Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption:

L'isotherme d'adsorption caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient généralement à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbant restant en phase fluide après adsorption.

La quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant Q_e (exprimée en mg/g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_e (exprimée en mg/l) est calculée à l'aide du bilan matière : un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé.

La quantité de produit adsorbée exprimée en mg de soluté par g de solide adsorbant est

donnée par la relation suivante : [14]

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{II.1})$$

Où:

Q_e : quantité de soluté par unité de masse de l'adsorbant (mg/g d'adsorbant)

C_0 : concentration initiale (mg/l)

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

V : volume de l'adsorbat (l)

m : masse de l'adsorbant (g)

II.6.2/ Classification des isothermes d'adsorption:

Giles et al. ont proposé des modèles d'adsorption en phase liquide dans lesquels quatre types particuliers sont maintenant employés comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées (Figure II.1).

II.6.2.1/ Isothermes du type S:

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique; ils ont une basse affinité avec le biocharbon, mais dès qu'une surface de biocharbon est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption, coopérative [15].

II.6.2.2/ Isothermes du type L :

Les courbes de type L (dites de Langmuir) sont les plus fréquentes, Ce type indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles.

L'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente, Ce comportement est rencontré dans le cas où du solvant est faible, et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat [16].

II.6.2.3/ Isothermes du type H:

L'isotherme de type-H décrit une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et représente un cas extrême du type-L, où la pente à l'origine est très élevée. Ce cas a été distingué pour représenter les nombreuses situations où le composé possède une grande affinité pour la phase solide que la pente à l'origine semble être infinie, même si une pente réellement infinie est thermodynamiquement impossible [17].

II.6.2.4/ Isothermes du type C :

Les courbes sont sous forme de ligne droite qui passe par l'origine (il y'a compétition entre le soluté et le solvant pour occuper les sites avec toujours le même partage). Ceci signifie que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution. Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant [16].

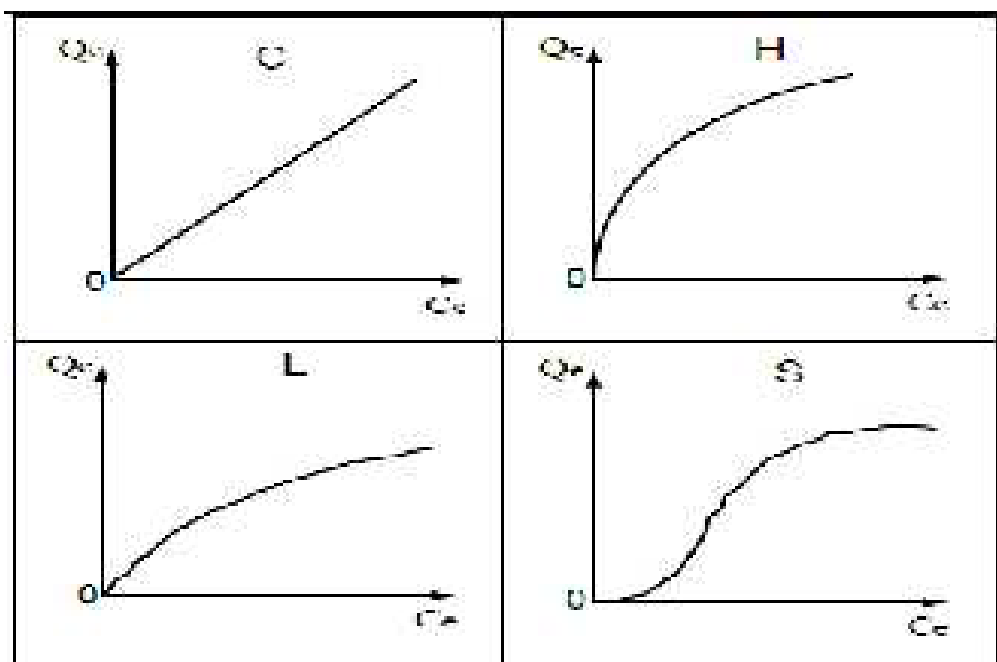


Figure II.2: Classification des isothermes d'adsorption [16]

II.6.3/ Modèles d'adsorption:

Les modèles d'adsorption sont habituellement utilisés pour étudier la relation entre la concentration du polluant dans la phase liquide et dans la phase solide à l'équilibre et à température constante. Les modèles les plus utilisés sont le modèle de Langmuir et celui de Freundlich [18].

a) Isothermes de Langmuir:

L'isotherme de Langmuir proposé en 1918, repose essentiellement sur les hypothèses ci-dessous :

- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant.
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule.
- Chacun de ces sites a la même affinité pour un type de soluté.
- L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents, donc il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

L'équation de Langmuir est la suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{abC_e}{1+bC_e} \quad (\text{II.2})$$

Où : a, b : constantes déterminées expérimentalement.

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

x : quantité d'adsorbat fixée (mg ou mmol/l).

m : masse de l'adsorbant.

Si on inverse l'équation, on obtient l'équation linéarisé suivante :

$$\frac{m}{x} = \frac{1}{a} + \frac{1}{abC_e} \quad (\text{II.3})$$

On constate que cette dernière équation est celle d'une droite d'ordonnée (m/x) et d'abscisse (1/C_e).

Notons que :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = q_m \text{ représente la capacité d'adsorption maximale.} \\ b = K_L \text{ représente la constante d'équilibre de Langmuir.} \\ \text{Le rapport } \frac{x}{m} \text{ représente la quantité adsorbée à l'équilibre.} \end{array} \right.$$

Quand q_e et q_m sont exprimées en mg.g^{-1} et C_e en mg.L^{-1} , la constante K_L est exprimée en L.mg^{-1} .

La viabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel R_L [19]. Le paramètre d'équilibre R_L est défini par la formule suivante:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (\text{II. 4})$$

Si:

- $R_L = 0$: les conditions de l'adsorption sont irréversibles.
- $0 < R_L < 1$: les conditions de l'adsorption sont favorables.
- $R_L > 1$: les conditions de l'adsorption sont défavorables.

b) Isothermes de Freundlich:

L'isotherme d'adsorption de Freundlich présentée en 1926, repose sur les hypothèses suivantes :

- Les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents.
- Chaque site actif peut fixer plusieurs molécules.
- Le nombre des sites actifs n'est pas déterminé.

L'équation empirique de Freundlich est la suivante :

$$\frac{x}{m} = K C e^{1/n} \quad (\text{II. 5})$$

K , n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température. Elles sont associées respectivement à la capacité d'adsorption et à l'intensité d'adsorption. [20]

Cette expression est cependant plus utile sous sa forme logarithmique, soit :

$$\ln \frac{x}{m} = \ln K + \frac{1}{n} \ln C e \quad (\text{II. 6})$$

Cette dernière équation est celle d'une droite d'ordonnée ($\ln x/m$) et d'abscisse ($\ln C e$).

La valeur de $1/n$ est habituellement comprise entre 0.3 et 0.7 [21].

L'équation de Freundlich est considérée comme un cas particulier de l'équation de Langmuir. Elle représente assez bien la physisorption et la chimisorption sur de nombreux solides.

Chapitre III

Le charbon actif

III.1. Définition:

Le charbon vert ou charbon biomasse est un charbon qui est produit à partir de tout déchet végétal. En effet, il existe de nombreux rejets et résidus qui ne sont ni consommés ni utilisés: grignons d'olives, noyaux de dattes, roseaux, pailles diverses, restes de cultures tels les tiges de coton, de mil, etc.

Le charbon actif est un carbone microporeux inerte qui a subi un traitement thermique [13] en atmosphère strictement contrôlé: l'activation thermique (séchage, carbonisation à 500-600 °C et oxydation ménagée à 850-1000 °C) pour augmenter sa surface.

Ce traitement ne laisse que le squelette carboné des matériaux [22] qui possède une structure proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers [13], et le départ des produits volatils y laisse tout un réseau de pores qui explique les fortes surfaces développées

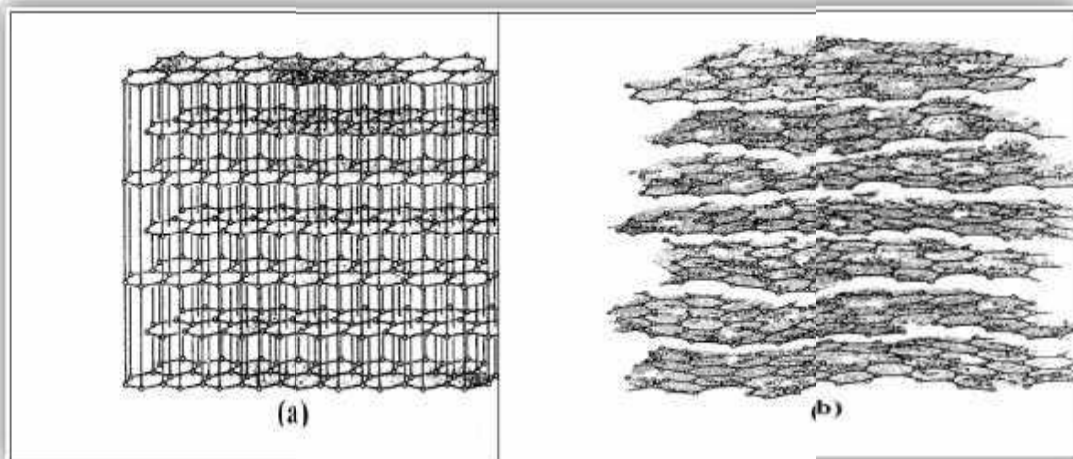


Figure III.1: (a) Graphite / (b) biochar [Structure cristalline] [13]

Toutefois la taille des pores et leur structure varient suivant l'origine du charbon et le traitement d'activation reçu, ce qui explique les propriétés différentes des charbons actifs obtenus (capacité, friabilité). [22]

III.2. Caractéristiques du charbon actif:

III.2.1. Volume poreux et taille des pores:

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de solide, habituellement exprimé en ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

Selon la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes:

- a) *Les micropores*: si le diamètre est inférieur à 2nm,
- b) *Les mésopores*: si le diamètre est compris entre 2,5 nm et 50 nm,
- c) *Les macropores*: si le diamètre excède 50 nm.

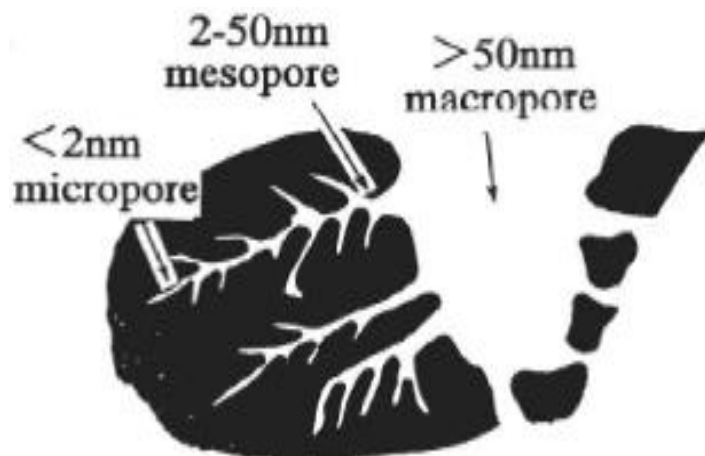


Figure III.2: Structure des pores du charbon actif [13]

III.2.2. Surface spécifique:

La surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m^2/g . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbant donné.

Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 100 et 2000 m^2/g .

Il est nécessaire de distinguer la surface interne de la surface externe d'un adsorbant. La première est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores; elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme.

La deuxième est la surface non microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface des feuillets aromatiques. [13]

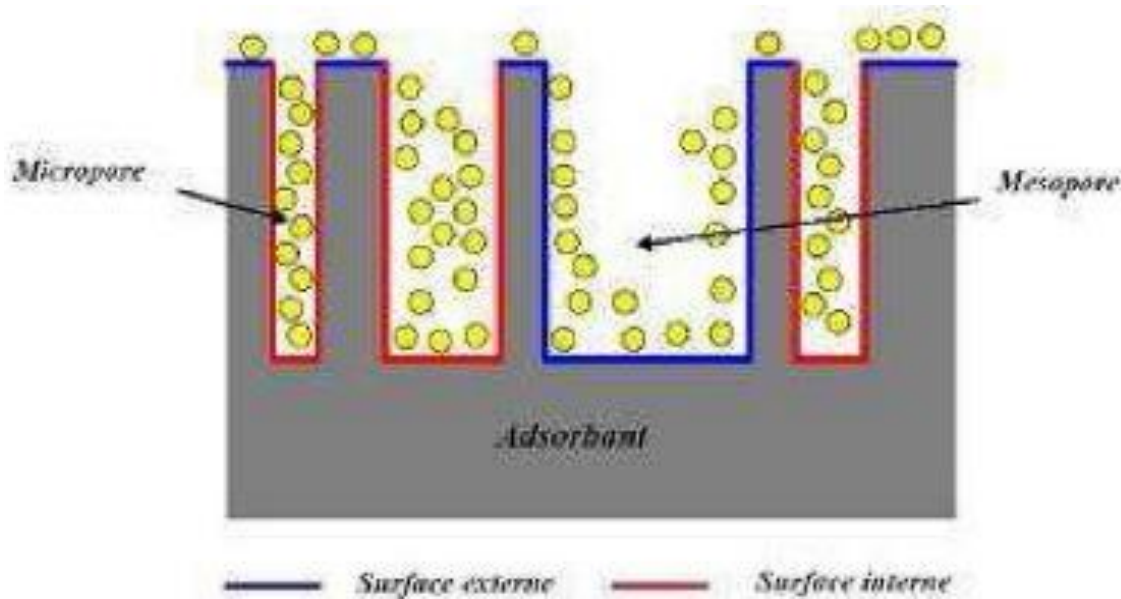


Figure III.3: Surface du charbon actif [13]

D'un point de vue physique la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore.

Une autre différence essentielle entre l'adsorption dans les micropores et les pores plus grands réside dans les mécanismes même de l'adsorption. L'adsorption graduelle multicouche ne s'opère que dans les mésopores et les macropores comme le décrit la méthode B.E.T. [14]

III.2.3. Densité apparente:

Elle rend compte de la masse de matériau contenue dans un volume donné, comprenant le volume d'air interstitiel. Une valeur élevée de densité apparente indique une meilleure qualité de charbon. Elle est exprimée en kg/m^3 .

III.2.4. Granulométrie:

Elle conditionne la vitesse d'adsorption, plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide. [13]

III.3. Processus de fabrication du charbon actif:

Le processus de fabrication de ces adsorbants comporte deux grandes étapes: la carbonisation et l'activation.

III.3.1. La carbonisation (Pyrolyse):

La pyrolyse, ou thermolyse, est la décomposition chimique d'un composé organique par une augmentation importante de sa température pour obtenir d'autres produits (solide carboné, huile, ou gaz). Elle est réalisée en absence d'oxygène ou en atmosphère pauvre en oxygène pour éviter l'oxydation et la combustion (l'opération ne produit donc pas de flamme). Il s'agit du premier stade de transformation thermique après la déshydratation.

Elle débute à un niveau de température relativement bas (à partir de 200 °C) et se poursuit jusqu'à 1 000 °C environ. [23]

La décomposition de la biomasse se fait sous 3 formes principales (phases), selon les conditions opératoires (température, vitesse de chauffage):

- Gaz non condensable [CO, CO₂, CH₄, C_nH_m].
- Gaz condensable [phase aqueuse et phase organique (goudron)].
- Résidu solide [char].

Selon les conditions opératoires on distingue :

- **Pyrolyse lente:**

Où la température du processus est comprise entre $277^{\circ}\text{C} < T^{\circ} < 677^{\circ}\text{C}$, et la vitesse de chauffage varie de 0.1 à 1 C°/s, sous l'écoulement d'un courant continu d'un gaz inerte (N₂).

- **Pyrolyse rapide:**

La température situe entre $777^{\circ}\text{C} < T^{\circ} < 977^{\circ}\text{C}$, et la vitesse de chauffage est:

$$V_{\text{chauff}} > 727 \text{ C}^{\circ}/\text{S}.$$

III.3.2. L'activation:

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation. Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques. [24]

Deux procédés d'activation peuvent être rencontrés pour la fabrication des charbons. Il s'agit de l'activation physique ou de l'activation chimique.

a) Activation physique:

Ce procédé d'activation, utilise la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou l'oxygène. Elle consiste en une gazéification du matériau carbonisé au moyen du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau [24,25].

La nature de l'agent d'activation influe sur la distribution poreuse du matériau par exemple, l'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant, favorise le développement de la microporosité, alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges [26], et la formation des groupements fonctionnels de surface généralement oxydés qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. [27,28] En générale l'activation physique a été opérée à une température élevée et à un temps d'activation très long. [29]

b) Activation chimique :

Lors de l'activation chimique, la carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément.

L'utilisation d'agents oxydants (tels que l'acide phosphorique (H_3PO_4), le chlorure de Zinc ($ZnCl_2$) ou l'acide sulfurique (H_2SO_4) influence sur la décomposition pyrolytique, en jouant le rôle d'agent déshydratant. [24]

Les conditions d'activation (température, durée, agent d'activation) influencent fortement la structure du produit final. En effet, les agents oxydants chimiques inhibent la formation de goudron et la production des composés volatils (méthanol, acide acétique, etc...), conduisant ainsi à un meilleur rendement [30]. Dans l'activation chimique la carbonisation et l'activation sont normalement réalisées à des températures plus basses.

III.4. Chimie de surface d'un charbon actif:

La surface d'un charbon peut être soit hydrophobe (la surface propre), soit hydrophile quand la quantité de groupes de surface oxygénés augmente (surface modifiée), ceci dépend du mode de préparation.

Le matériau pourra ainsi présenter un caractère acido-basique. En effet, les CA peuvent avoir des quantités considérables d'oxygène et d'hydrogène, et également des atomes de chlore, de soufre et d'azote, mais en quantités plus petites.

Ces éléments sont normalement présents dans le matériau précurseur et deviennent partie intégrante de la structure chimique des charbons pendant les processus de carbonisation.

La chimie de surface va donc jouer un rôle fondamental dans la sélectivité du charbon actif dans les processus d'adsorption. Il est donc nécessaire de caractériser les propriétés de surface des charbons, en particulier il faut connaître la nature des liaisons entre les hétéroatomes et les atomes de carbone.

L'hétéroatome prédominant en bordure des plans de graphène est, le plus souvent, l'oxygène sous différentes formes (on parle de groupes fonctionnels de surface) Les fonctions de surface, en majorité de caractère acide, sont responsables du caractère amphotère des charbons actifs, qui dépend du pH du milieu. La surface d'un charbon peut donc développer soit des charges positives soit des charges négatives [31].

Chapitre IV

Partie expérimentale

IV.1.Introduction:

L'objectif de ce travail est l'étude de l'adsorption de chrome sur un adsorbant naturel composé des pailles des roseaux en utilisant la spectroscopie d'absorption atomique. Pour cela nous avons d'abord préparé le charbon actif, puis le caractérisé, enfin nous avons étudié l'adsorption en fonction de plusieurs paramètres tel que: la masse de l'adsorbant, le temps d'adsorption, le pH, la concentration initiale de polluant qui est un métal lourd (le chrome).

IV.2. Matériels et méthodes:

Au cours de cette étude nous avons utilisé les roseaux, qui sont des plantes naturels, très abondantes en nord d'Algérie (régions humides), collectées au niveau d'une terre agricole à Sidi Abdellah (Zéralda), wilaya d'Alger, l'échantillon prélevé est constitué des pailles des roseaux.

IV.2.1/ Préparation du charbon actif:

- Tout d'abord les pailles de roseaux sont lavées plusieurs fois à l'eau courante. (Pour éliminer les impuretés et les poussières adhérentes).
- Ensuite ces pailles sont séchées à température ambiante pendant 4 jours.
- Et après, séchées à l'étuve à 100°C durant 24 heures afin de réduire sa teneur en humidité.
- Ensuite, ces pailles sont broyées dans un moulin à haute vitesse, et puis tamisées dans un tamis de 1mm, où la fraction qui a une granulométrie inférieure à 1mm a été utilisée en ce qui suit.

Activation chimique et pyrolyse

- Enfin le tamisât a subi une activation chimique et une pyrolyse (simultanément) selon les étapes suivantes:
 - Une solution d'acide phosphorique à 3N est mélangée avec le matériau (adsorbant), à un rapport massique égal à 2g d'acide / 1g d'adsorbant pendant 2 heures. La température de la solution est maintenue à 100°C sous un reflux. [32]
 - Le mélange fut filtré puis séché pendant 24 heures à une température de 105 °C.
 - Le produit a été mis dans un four à pyrolyse, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min et maintenu à température 450 °C pendant une heure (1 h).
 - Le produit obtenu est lavé avec l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à le pH devient 6,5.

-Le produit est ensuite séché à 110 °C pendant 24 h. [33]

IV.2.2/ Caractérisation du charbon actif:

IV.2.2.1/ La teneur en humidité:

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage du poids de l'eau contenue dans l'adsorbant, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve. [34]

On met 0.5 g de charbon actif dans un creuset en céramique et on le pèse.

On le sèche dans une étuve à 103°C±1°C.

Lorsque la variation de masse est inférieure à 1%, la biomasse est considérée sèche.

A sa sortie de l'étuve, on le refroidit à température ambiante puis on le repese.

Le taux d'humidité (% H) peut être calculé par la formule suivante:

$$\%H = \frac{m_h - m_a}{m_a} * 100 \quad (\text{IV.1})$$

m_h : la masse humide en (g).

m_a : La masse anhydre (g).

IV.2.2.2/ Le taux de cendre:

Il s'agit de la partie inorganique (minérale), inerte, amorphe et inutilisable, présenté dans le biochar (charbon actif).

Un échantillon de 0.5g de biochar est séché dans une étuve à 80°C pendant 24 heures, puis placé dans un creuset en céramique. Ce creuset est introduit dans un four réglé à 650°C, et ensuite, maintenu pendant 3 heures à cette température.

Après refroidissement à température ambiante on pèse à nouveau le creuset. [35]

Le taux de cendre (% C) est calculé comme suit:

$$\%C = \frac{m_3 - m_2}{m_1} * 100 \quad (\text{IV.2})$$

Où :

m_1 : la masse initiale du biochar utilisée en (g).

m_2 : La masse du creuset avant carbonisation en (g).

m_3 : La masse du creuset rempli après carbonisation en (g).

IV.2.2.3/ Masse volumique apparente:

Pour mesurer la densité apparente, on introduit une quantité de charbon actif dans un pycnomètre de volume 50 cm³, on pèse le pycnomètre vide, et avec le biochar. La masse volumique apparente est calculée comme suit [36]:

$$P_{app} = \frac{m_1 - m_0}{v} \quad (IV.3)$$

Où :

m_0 : masse du pycnomètre vide (g).

m_1 : masse du pycnomètre remplie du biochar (g).

V : volume du pycnomètre.

IV.2.2.4/ Surface spécifique:

C'est la surface totale par unité de masse de l'adsorbant, calculée à partir de l'expression suivante: [36]

$$S = 6 / \rho_{app} * dp \quad (IV.4)$$

Où :

dp : diamètre des particules.

IV.2.2.5/ Mesure de pH :

Le pH est une notion qui permet de façon commode et précise de désigner le caractère acide, basique, ou neutre d'une solution.

Pour le déterminer, on met une masse de 2g d'adsorbant dans un ballon muni d'un réfrigérant, à laquelle on ajoute de l'eau distillée. On procède ensuite à un chauffage à reflux pendant 30 minutes, puis au refroidissement. Le pH de la suspension est mesuré à l'aide d'un pH-mètre.

IV.2.2.6/ Etude des propriétés acido-basiques:

Pour connaître les propriétés acido-basiques, une étude par pH-mètre a été effectuée sur l'adsorbant mis dans l'eau distillée en fonction du temps.

Pour cela, une masse de 1g d'adsorbant est introduite dans 150 ml d'eau distillée. Le mélange est homogénéisé à l'aide d'un agitateur magnétique. L'électrode du pH-mètre est prolongée dans la suspension, et les lectures sont effectuées périodiquement après chaque 10 minute.

IV.2.2.7/ Indice d'iode:

L'indice d'iode (iodine number) permet de mesurer le contenu des micropores du biochar. Selon cette méthode [37], on met 10 ml d'une solution d'iode 0.1N dans un erlenmeyer et on dose par une solution de thiosulfate de sodium 0.1N, en présence de quelques gouttes d'une solution d'empois d'amidon comme indicateur jusqu'à la disparition de la couleur. Ensuite on ajoute 0.05g du biochar à un erlenmeyer qui contient 15ml d'une solution d'iode 0.1N avec agitation pendant 4 min. Après, on filtre et on dose l'iode de 10ml de filtrat par la solution de thiosulfate de sodium 0.1N en présence de deux gouttes d'une solution d'amidon.

L'indice d'iode peut être calculé par la formule suivante :

$$I_d = [(V_b - V_s) \cdot N \cdot (126.9) \cdot (15/10)] / m \quad (\text{IV.5})$$

Où:

($V_b - V_s$) : différence des résultats du titrage à l'essai à blanc et à l'essai avec adsorbant en (ml de thiosulfate de sodium 0.1N).

N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium en (mol/l).

126.9 : la masse atomique d'iode.

m : la masse de l'adsorbant en (g).

IV.2.2.8/ Analyses structurales par spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier: IFTIR

Cette analyse n'a pas été réalisée car on n'a pas trouvé un laboratoire qui puisse nous faire cette analyse malgré son importance.

IV.3. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption de chrome par les pailles des roseaux:

L'évaluation de l'efficacité d'adsorption est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau adsorbant, notée Q_e et exprimée en mg de métal/g d'adsorbant, et défini par la formule suivante :

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (\text{IV.6})$$

Où :

Q_e : quantité de soluté par unité de masse de l'adsorbant (mg/g d'adsorbant)

C_0 : concentration initiale (mg/l)

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

V : volume de l'adsorbat (l)

m : masse de l'adsorbant (g)

IV.3.1/ Effet de la masse d'adsorbant:

Conditions opératoires:

Les essais sont réalisés en batch, à des températures ambiantes dans des béchers, par agitation (à l'aide d'un agitateur magnétique à 350 tr/min). Différentes masses de l'adsorbant [0.05 / 0.10 / 0.15 / 0.20 / 0.25 / 0.30g], sont mis dans des volumes de 15 ml de la solution de métal à 15 mg/l, et pH initial à 5.6 pendant 120 min.

Les échantillons sont séparés du solide par filtration sur un papier filtre en cellulose de 0.45 μm de diamètre pour l'analyse de la concentration du métal, qui est effectuée par spectroscopie d'absorption atomique. (Les résultats de calcul de la capacité d'adsorption sont représentés dans le tableau IV.2)

IV.3.2/ Effet de temps d'adsorption:

Conditions opératoires:

L'essai est réalisée en batch, à température ambiante dans un bécher, par agitation (à l'aide d'un agitateur magnétique à 350 tr/min). Une masse fixe de l'adsorbant 0.2g, est mis dans un volume de 15 ml de la solution de métal à 15 mg/l, et pH initial à 5.6 pendant 240 min.

Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés (chaque 30 min), et sont séparés du solide par filtration sur un papier filtre en cellulose de 0.45 μm de diamètre pour l'analyse de la concentration du métal, qui est effectuée par spectroscopie d'absorption atomique. (Les résultats de calcul de la capacité d'adsorption sont représentés dans le tableau IV.3)

IV.3.3/ Effet de pH de la solution:

Conditions opératoires:

Les essais sont réalisées en batch, à des températures ambiantes dans des béchers, par agitation (à l'aide d'un agitateur magnétique à 350 tr/min durant 120 min).

Une masse fixe de l'adsorbant 0.2g, est mis dans chaque bécher contenant 15 ml de la solution de métal à 15 mg/l.

Le pH des solutions est ajusté par des solutions de NaOH à 1N et HCl à 0.1N, pour les différentes valeurs de pH étudiées.

Les échantillons sont séparés du solide par filtration sur un papier filtre en cellulose de 0.45 µm de diamètre pour l'analyse de la concentration du métal, qui est effectuée par spectroscopie d'absorption atomique. (Les résultats de la capacité d'adsorption sont représentés dans le tableau IV.4)

IV.3.4/ Effet de la concentration initiale de l'adsorbat:

Conditions opératoires:

Pour cela on prépare 4 solutions du métal à différentes concentrations [25 / 40 / 59 / 86 mg/l], et on introduit dans chacune 0.27g d'adsorbant, (le volume des solutions est de 20 ml).

Température : 24°C

Temps d'agitation : 2 heures

Vitesse d'agitation : 350 tr/min

pH: 5.6

Les échantillons sont séparés du solide par filtration sur un papier filtre en cellulose de 0.45 µm de diamètre pour l'analyse de la concentration du métal, qui est effectuée par spectroscopie d'absorption atomique. (Les résultats de la capacité d'adsorption sont représentés dans le tableau IV.5)

IV.4. Résultats et discussion:

IV.4.1/ Analyses physicochimiques :

Les résultats des analyses physicochimiques: la teneur en humidité, taux de cendres, masse volumique apparente, surface spécifique, mesure de pH, indice d'iode, sont présentés dans le tableau ci-dessous:

Tableau IV. 1: Résultats des analyses physicochimiques

Taux d'humidité (%)	Taux de cendres(%)	Masse volumique apparente (g/cm ³)	Surface spécifique (m ² /g)	pH	Indice d'iode (mg/g)
5	3.08	0.98	894	5.8	752

D'après les résultats obtenus, nous constatons que:

- Le taux d'humidité se situe dans les normes (<5).
- Le taux de cendres est aussi dans les normes (<10).
- Le pH est légèrement acide.
- L'indice d'iode est un peu élevé, donc notre adsorbant présente une bonne capacité d'adsorption.

***Les propriétés acido-basiques :**

Pour étudier la cinétique de l'adsorbant, nous avons suivi l'évolution du pH en fonction du temps, les résultats sont représentés sur la figure IV.1.

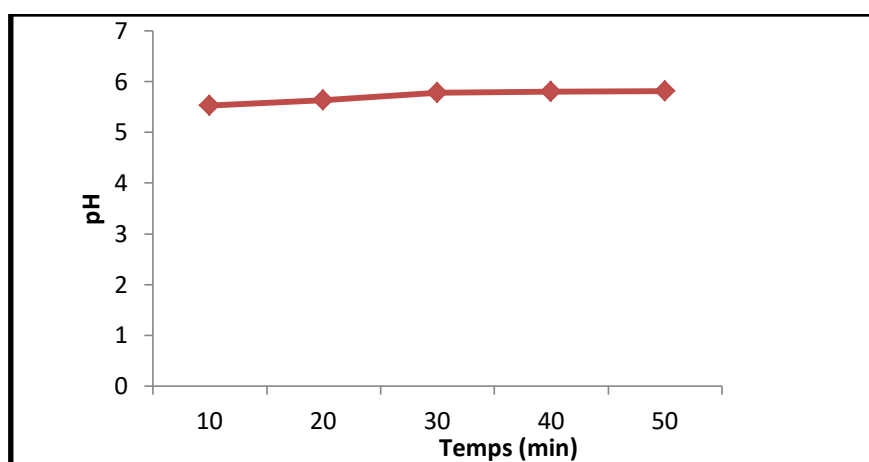


Figure IV.1: Evolution du pH en fonction du temps

L'adsorbant présente une cinétique autour d'un pH = 6, donc notre adsorbant est légèrement neutre.

IV.4.2/ Effet de la masse d'adsorbant:

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2: Capacité d'adsorption du chrome en fonction de la masse d'adsorbant

m (g)	0.05	0.1	0.15	0.20	0.25	0.3
C_e (mg/l)	14.67	12.2	00.70	02.33	07.45	07.45
Q_e (mg/g)	00.42	00.65	00.70	0.739	0.75	0.75

• **Interprétation:**

D'après la figure IV.2, nous avons constaté que la quantité de métal adsorbée augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant, elle a augmenté rapidement de 0.42 mg/g

à 0.65 g jusqu'à 0.739 mg/g à 0.2 g, puis elle était quasiment fixée à cette valeur malgré l'augmentation de la masse de l'adsorbant.

Donc la valeur idéale de la masse d'adsorbant est 0.2 g. (Figure IV.2)

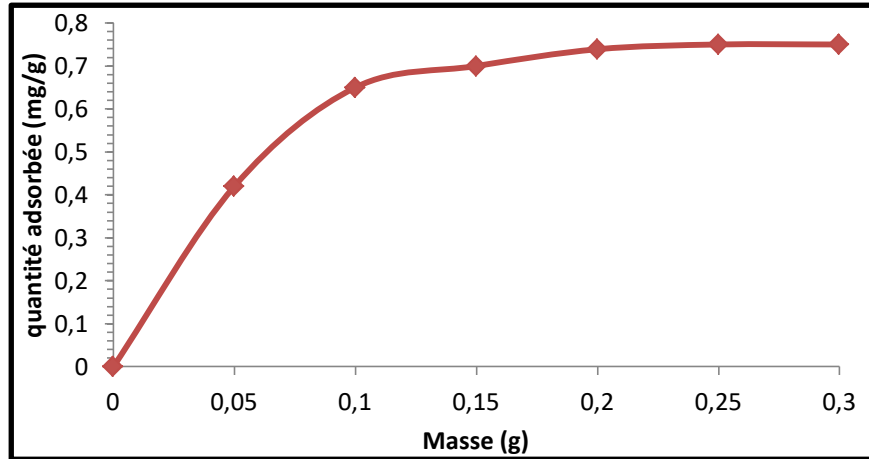


Figure IV.2: Effet de la masse de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption du chrome (t=120min/ PH=5.6/ T=24°C/ C=15mg.l⁻¹/ V=15ml/W=350tr/min)

IV.4.3/ Effet de temps d'adsorption:

Les résultats sont représentés dans le tableau IV.3

Tableau IV.3: Capacité d'adsorption du chrome en fonction de temps d'adsorption

Temps	30	60	90	120	150	180	210	240
C _e (mg/l)	09.67	07.67	02.07	01.67	01.27	01.20	01.20	01.20
Q _e (mg/g)	0.40	0.55	0.97	01.00	01.03	1.035	1.035	1.035

- **Interprétation:**

Le temps de contact choisi était entre 30 et 240 min [4 heures].

D'après les allures, on a constaté que l'adsorption du chrome était initialement forte, où nous avons noté une quantité d'adsorption égale à 0.40 mg/g à 30 min, et 1mg/g à 120 min. L'augmentation rapide a duré jusqu'à 120 min, où nous avons remarqué qu'au-delà de 120 min, l'adsorption du chrome était fortement lente, où elle n'a pas vraiment augmenté, et elle se stabilisée à 180 min où nous avons noté 1.035 mg/g de la quantité adsorbée, puis elle reste constante jusqu'à la fin de l'expérience. (Figure IV.3)

La stabilité de l'adsorption est peut être due à la saturation des sites actifs sur la surface de l'adsorbant, et donc le temps idéal pour l'adsorption du chrome est 120 min.

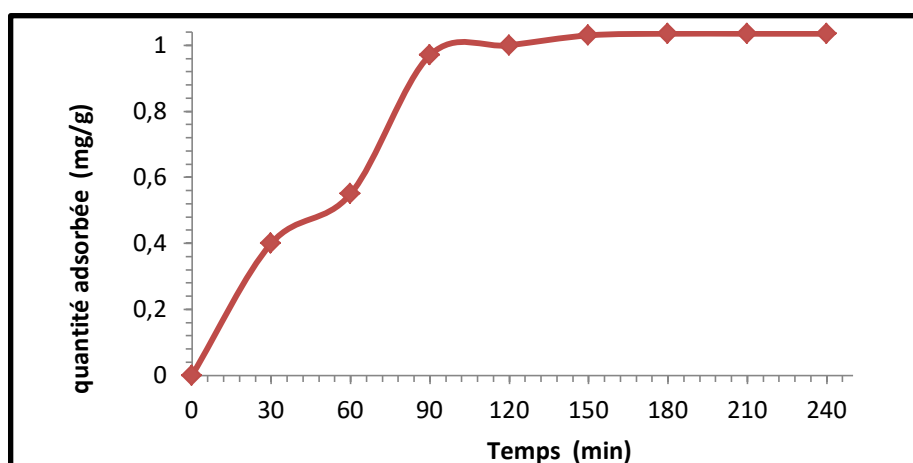


Figure IV.3: Effet de temps d'adsorption sur la capacité d'adsorption du chrome
(PH=5.6/ T=24°C/ C=15mg.l⁻¹/ V=15ml/W=350tr/min)

IV.4.4/ Effet de pH de la solution:

Les résultats de calcul de la capacité d'adsorption en fonction de pH sont représentés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4: Capacité d'adsorption du chrome en fonction de pH de solution

pH	2.5	5	7.5	9
C _e (mg/l)	04.07	01.53	05.67	05.67
Q _e (mg/g)	00.82	01.01	00.70	00.70

- **Interprétation:**

D'après l'allure ci-dessous, nous avons constaté une forte diminution de la concentration des ions de chrome en solution, et par conséquent, une forte augmentation de la quantité adsorbée à des intervalles de pH acides, où nous avons noté 0.82 mg/g à pH=2.5, et une quantité adsorbée maximale à pH=5, où nous avons noté 1.01 mg/g.

Ces résultats peuvent être expliqués par l'augmentation de la charge positive (charge des ions de H⁺ et la charge de la surface d'adsorbant), due à l'ajout des ions H⁺ afin d'atteindre des valeurs de pH inférieures à 5, ce qui favorise l'adsorption du chrome, qui se trouve sous forme anionique dans ce domaine de pH.

Par contre, à des pH supérieurs (neutre et basique) nous avons remarqué une diminution de la quantité adsorbée jusqu'à 0.7 mg/g à pH=7.5 et 9.

Nous pouvons expliquer ces résultats, par la destruction des sites actifs sur la surface de l'adsorbant, qui deviennent chargées négativement, ce qui empêche l'adsorption du chrome, à cause des forces de répulsion entre les sites actifs, et le chrome qui est chargé négativement.

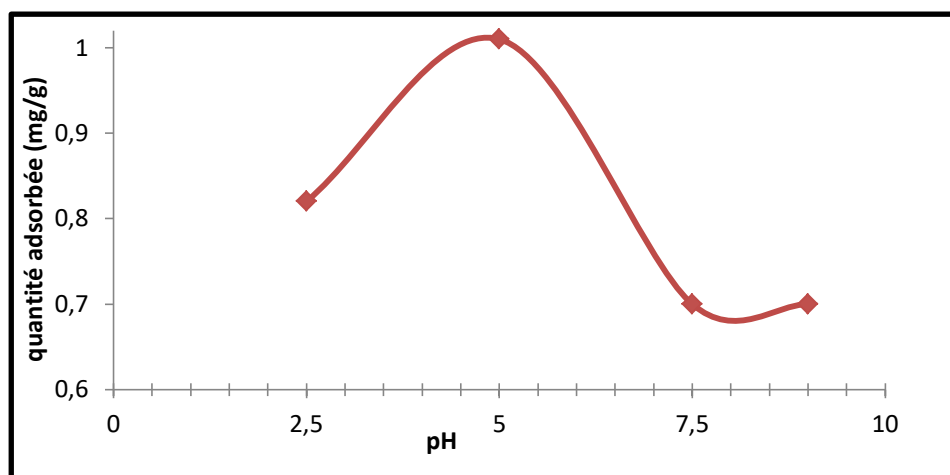


Figure IV.4: Effet de pH sur la capacité d'adsorption du chrome
($t=120\text{min}$ / $T=24^\circ\text{C}$ / $C=15\text{mg.l}^{-1}$ / $V=15\text{ml}$ / $W=350\text{tr/min}$)

IV.4.5/ Effet de la concentration initiale de l'adsorbat:

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau IV.5

Tableau IV.5: Capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale de l'adsorbat

C_0 (mg/l)	25	40	59	86
C_e (mg/l)	2.38	12.5	25	50
Q_e (mg/g)	1.68	2.04	2.52	2.67

- **Interprétation:**

Les résultats représentés dans la figure IV.5, montrent qu'avec l'augmentation de la concentration initiale de Cr IV en solution, le pourcentage de réduction de cet ion métallique diminue dans la solution après un temps d'adsorption, alors que sa quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant augmente.

Par exemple, pour une concentration initiale égale à 25 mg/l, nous avons noté une capacité d'adsorption du chrome égale à 1.68 mg/g, et le meilleur résultat est obtenu à

$C_i = 86 \text{ mg/l}$, où la quantité adsorbée est: 2.67 mg/g , et nous avons remarqué que la différence n'est pas assez importante.

L'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la concentration initiale en Cr IV, peut être due à l'augmentation de la surface spécifique de l'adsorbant.

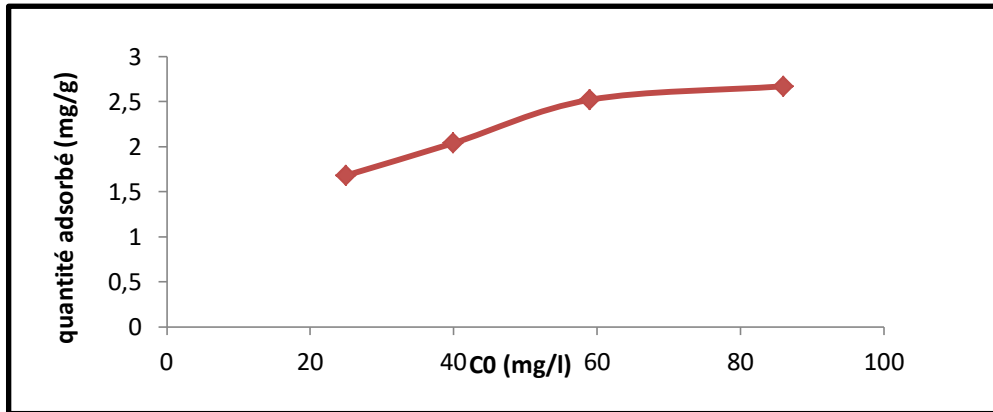


Figure IV.5: Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption du chrome ($t=120\text{min}/ \text{PH}=5.6/ T=24^\circ\text{C}/ V=20\text{ml}/ W=350\text{tr}/\text{min}$)

IV.4.6/ Isotherme d'adsorption:

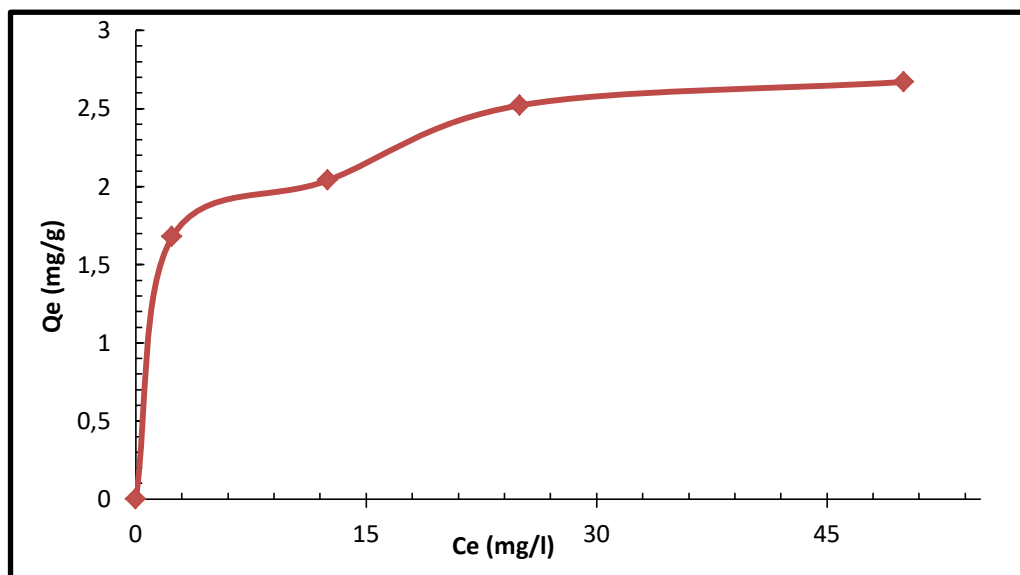


Figure IV.6: Isotherme d'adsorption du chrome ($t=120\text{min}/ \text{pH}=5.6/ T=24^\circ\text{C}/ W=350\text{tr}/\text{min}$)

L'isotherme d'adsorption obtenu est de **type L**, correspondant à une adsorption d'une couche monomoléculaire, d'où la possibilité d'appliquer la loi de Langmuir, et de Freundlich.

IV.4.7/ Modélisation des isothermes d'adsorption :

- **Isotherme de Langmuir:**

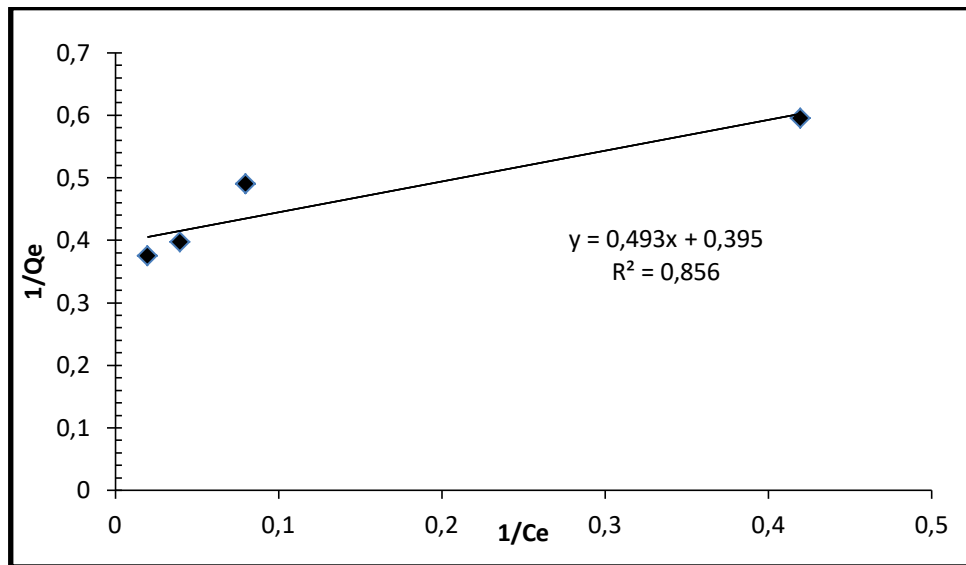


Figure IV.7: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du chrome
($t=120\text{min}$ / $\text{PH}=5.6$ / $T=24^\circ\text{C}$ / $V=20\text{ml}$ / $W=350\text{tr/min}$)

Paramètres de Langmuir:

Les paramètres de Langmuir calculés à un $\text{pH}=5.6$ et $T=24^\circ\text{C}$ sont représentés dans le tableau IV.6:

Tableau IV.6: Paramètres de l'isotherme de Langmuir

Paramètres	$q_m(\text{mg/g})$	$k_L(\text{l/mg})$	R^2	R_L
Valeur	2.5	1.1832	0.856	0.01

Le paramètre d'équilibre R_L (facteur de séparation adimensionnel) est égal à 0.033, donc il est compris entre $0 < R_L < 1$, d'où : on déduit que l'isotherme de Langmuir est favorable pour l'adsorption du chrome avec un coefficient de corrélation égale à 0.856.

- **Isotherme de Freundlich:**

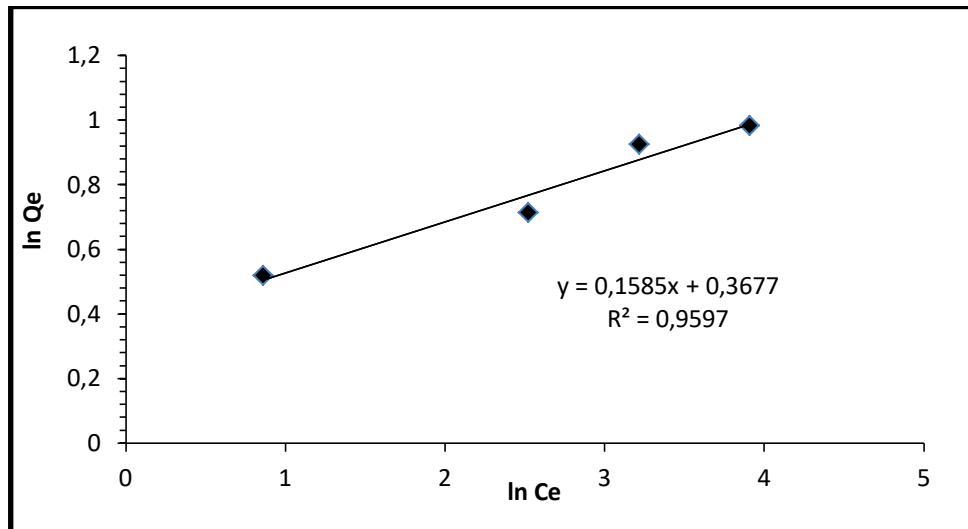


Figure IV.8: isotherme de Freundlich pour l'adsorption du chrome
($t=120\text{min}$ / $\text{PH}=5.6$ / $T=24^\circ\text{C}$ / $V=20\text{ml}$ / $W=350\text{tr/min}$)

Paramètres de Freundlich:

Les paramètres de Freundlich calculés à un $\text{pH}=5.6$ et $T=24^\circ\text{C}$ sont représentés dans le tableau IV.7:

Tableau IV.7: Paramètres de l'isotherme de Freundlich

<i>Paramètres</i>	K_F	n	R^2
<i>Valeur</i>	1.433	6.329	0.959

D'après les résultats obtenus dans le tableau ci-dessus, nous constatons que :

Le modèle de Freundlich semble mieux adapté avec un meilleur coefficient de corrélation $R \geq 0.959$.

Le paramètre d'intensité $1/n$, qui indique la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité, est inférieur à 1 (0.158), donc l'isotherme de Freundlich est favorable pour l'adsorption du chrome. [38]

La valeur de facteur d'hétérogénéité de la surface $n_F \geq 1$ suggère une adsorption favorable sur la surface hétérogène de l'adsorbant.

IV.4.8/ Modélisation de la cinétique d'adsorption (Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre) :

Dans cette étude nous avons adopté le modèle de la cinétique de pseudo-second-ordre afin d'interpréter les données expérimentales, pour donner des informations essentielles pour l'utilisation de ce charbon actif dans le domaine d'adsorption.

Ce modèle est donné par l'expression suivante [37] :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{IV.7}$$

Où :

K : Constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption du chrome sur le charbon actif en (g/mg/min).

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

q_t : Quantité adsorbée au temps t en (mg/g).

t : temps de contact en (min).

$h = k \cdot q_e^2$: est la vitesse initiale d'adsorption en (mg / g min).

On trace $t/q_t = f(t)$, on obtient une droite de pente $1/q_e$, et d'ordonnée à l'origine égale à $1/k \cdot q_e^2$.

Le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption).

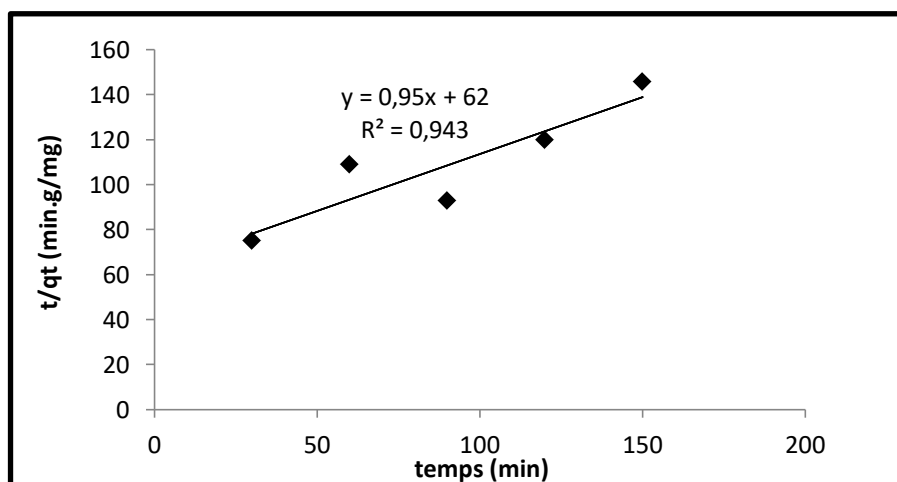


Figure IV.9 : Cinétique du pseudo-second-ordre d'adsorption du chrome (C=15mg/l / PH=5.6 / W=350tr/min / T=24°C)

Tableau IV.8 : Paramètres de la cinétique du pseudo-second-ordre

Paramètres	q_e (exp) (mg/g)	q_e (cal) (mg/g)	K (g/mg.min)	R^2
Valeurs	1.035	1.053	0.0145	0.943

- **Interprétation :**

D'après les résultats obtenus, il apparait clairement que la capacité d'adsorption expérimentale ($q_{e \text{ exp}} = 1.035 \text{ mg/g}$) pour le charbon actif, coïncide avec celle obtenue par le modèle de la cinétique ($q_{e \text{ cal}} = 1.053 \text{ mg/g}$) ce qui nous permet de suggérer que l'adsorption du chrome sur l'adsorbant est mieux représentée par le processus cinétique de pseudo-second-ordre.

Le facteur de corrélation est élevé (0.943), et la constante de la cinétique montre une rétention assez rapide ($K = 0.0145 \text{ g/mg.min}$), donc nous concluons que l'adsorption du chrome sur l'adsorbant est un processus rapide, et la vitesse d'adsorption suit une loi cinétique d'ordre 2.

Conclusion

Conclusion générale :

Notre travail a montré que le traitement chimique par l'acide phosphorique, simultanément avec la pyrolyse de notre matériau (pailles de roseau), a permis de créer une nouvelle solution pour le traitement des eaux, notamment pour l'élimination des métaux lourds des effluents industriels, avec des caractéristiques adsorptives performantes.

L'adsorbant obtenu a des caractéristiques physico-chimiques proches de celles des charbons commerciaux, notamment l'indice d'iode (752 mg/g).

L'étude de l'adsorption en système Batch, nous a permis de conclure que :

- Le nombre de sites d'adsorption disponibles et l'aire de la surface des méso pores augmentent en augmentant la masse de l'adsorbant, ce qui a pour conséquence l'augmentation de la quantité adsorbée du chrome jusqu'à la saturation des sites actifs sur la surface de l'adsorbant.
- Le temps idéal pour l'adsorption du chrome est 120 minutes, ce qui nous a permis de conclure que l'adsorption du chrome est un processus rapide, et la vitesse d'adsorption suit une loi cinétique d'ordre 2.
- L'élimination du chrome par l'adsorbant préparé est meilleure au pH acide (pH=5).
- La concentration initiale de l'adsorbat dans la solution, est un facteur important pour déterminer le degré d'adsorption du chrome.
- L'isotherme de Langmuir, ainsi que l'isotherme de Freundlich sont favorables pour décrire l'adsorption du chrome sur l'adsorbant.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques :

- [1] Bendjama A., Niveaux de contamination par les métaux lourds du complexe lacustre «Tonga, Oubeira, El-Mellah» du parc national d'El-kala., Thèse de magistère., laboratoire d'écobiologie des milieux marins et littoraux., Université Badji Mokhtar., Annaba., 2007., 22.
- [2] Sénat Français., Rapport d'information «Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé»., Avril 2001., 261.
- [3] Hattab N., Ecodynamiques des éléments traces et caractérisation de l'exposition des sols contaminés: Expérimentation et modélisation par les réseaux de neurones artificiels», Thèse de doctorat., Université d'Orléans., 2013., 26.
- [4] Comité fédéral-provincial-territorial sur l'eau potable: le chrome dans l'eau potable., Canada., 2015., 5-6.
- [5] <http://fr.wikipedia-org/wiki/chrome>.
- [6] <http://www.lenntech.fr/periodique/elements/Cr.htm#ixzz4ehb2THBG>.
- [7] <http://www.lenntech.fr/français/chrome.environnement.htm>.
- [8]Khamla N., Couplage coagulation-floculation suivi par l'adsorption sur charbon actif pour élimination du Zinc II chargé dans l'eau saumâtre., Mémoire master., Université Mohamed Kheider., Biskra., 2015., 23.
- [9] Benamraoui F., Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs à partir des résidus de l'agriculture ., Mémoire magistère., Université Ferhat Abbas., Sétif-1., 2014., 10.
- [10] Djebbar M., Argile de Maghnia : purification et adsorption de polluants, Thèse doctorat, Université d'Oran., 2014 ., 13-14.
- [11] Adamson I.Y.R., Bowden D.H. (1978)-the type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration: A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen. *Lad . Invest*, 30, 35-42.
- [12] De Flora S., Wetterhahn K.E. (1989). Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity. *Life Chemi Reports*, 7,169-24.
- [13] <http://www.mémoire on line.com/11113/7701/m-l'utilisation-industrielle.du.charbon.actif 2.html>.
- [14] Djebbar M., Argile de Maghnia : purification et adsorption de polluants, Thèse doctorat, Université d'Oran., 2014 ., 17,18-19.
- [15] Errais E., Réactivité de surface d'argiles naturelles, Etude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse doctorat ., université de Strasbourg., laboratoire d'hydrologie et de géochimie de Strasbourg (UMR 7517), le 21 Mai 2011.

- [16] Guechi E.K., Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût., thèse doctorat., université Badji Mokhtar Annaba., 2013.
- [17] Reffas A., Etude de l'adsorption des colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café., Thèse doctorat., Université Mentouri-Constantine., le 05/12/2010.
- [18] Desjardins R., «Le traitement des eaux », 2^{ème} édition, revue et améliorée, école polytechnique de Montréal, 1997.
- [19] Hamouche Aksas., Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels., Thèses de doctorat., Université M'hamed Bougara., Boumerdes., 2013., 23,24-61.
- [20] NAIDJA L., Elimination du colorant organique II en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption, Université Mentouri-Constantine, Mémoire de magistère, 02 Décembre 2010.
- [21] Naima Naib., «Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignons d'olive, modélisation par les plans 'expérience », Mémoire Magister., Université M'hamed Bougara, Boumerdes, 2006.
- [22] <http://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-généralités/processus-élémentaires-du-génie-physico-chimique-en-traitement-des-eaux>.
- [23] <http://fr.wikipedia.org/wiki/pyrolyse?oldid=133432444>.
- [24] Malik R, Ramteke D.S, Wate S.R., Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. Waste Management, 27 (2007) 1129-1138.
- [25] Syna N., Valix M., Modeling of gold(I) cyanide adsorption based on the properties of activated bagasse., Minerals Engineering., 16 (2003) 421-427.
- [26] Tomas K.V., Fileman T.W., Readman J.W., Waldock M., Antifouling paint biocides in the UK Coastal environment and potential risks of biological effects., Mar., Pollut., Bull., 42 (2001) 677 – 688.
- [27] Sun L.M. et Meunier F., Adsorption : Aspects théoriques Techniques de l'ingénieur, (2007). J 2 730.
- [28] Manoël C.C., Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse de doctorat, Polytechnique de Toulouse (2007).
- [29] Demirbas A., Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review, Journal of Hazardous Materials 167 (2009) 1–9.
- [30] Molina- Sabio M., Rodriguez-Reinoso F., Caturla F., Sellès M.J., Development of porosity in combined phosphoric acid-carbon dioxide activation. Carbon, 34 (1996) 457-462.

- [31] Benamraoui F., Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs à partir des résidus de l'agriculture ., Mémoire magistère., Université Ferhat Abbas., Sétif-1., 2014., 17,18-34.
- [32] Babakhouya N., Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de magistère, Université M'hamed Bougara., Boumerdes., 2010 ., 60.
- [33] Seghier M.A., Synthèse d'un charbon actif à base de grignons d'abricot pour la dépollution des eaux usées, Thèse de Magistère., Université Mohamed Boudiaf., Oran., 2010 ., 39.
- [34] Cluet B., Romain P., Valorisation énergétique du typha ., Rapport de projet de fin d'études., Université Nancy., Sénégal., 2011., 18.
- [35] Ahmed M.J., Dhedan S.K., Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. Fluid Phase Equilibrium 317 (2012) 9-14.
- [36] Dawood S., Sen T.K., Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid- treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic ., kinetics., mechanism and process design. Water Research 46 (2012) 1933-1946.
- [37] HO Y.S., McKay G., Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chem. Eng. J. 70 (1998) 115-154.