

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire des Biotechnologies Environnementales et Génie des Procédés

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du titre :

D'ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

THEME

L'ELCTROSORPTION DE LA RHODAMINE B SUR LE CHARBON ACTIF

Par Mlle BOURKAIB Nor El Houda

Soutenu publiquement le 21 Juin 2017 devant le jury suivant :

Président	H.GRIB	Professeur	ENP
Promoteur	N.MAMERI	Professeur	ENP
Co promoteur	H.HAMADOU	Doctorante	ENP
Examineur	M.DEROUCHE	Professeur	ENP

Ecole Nationale Polytechnique
10, Avenue Hacén Badi, El-Harrach, Alger.

ENP 2017

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire des Biotechnologies Environnementales et Génie des Procédés

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du titre :

D'ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

THEME

L'ELCTROSORPTION DE LA RHODAMINE B SUR LE CHARBON ACTIF

Par Mlle BOURKAIB Nor El Houda

Soutenu publiquement le 21 Juin 2017 devant le jury suivant :

Président	H.GRIB	Professeur	ENP
Promoteur	N.MAMERI	Professeur	ENP
Co promoteur	H.HAMADOU	Doctorante	ENP
Examineur	M.DEROUCHE	Professeur	ENP

Ecole Nationale Polytechnique
10, Avenue Hacén Badi, El-Harrach, Alger.

ENP 2017

Dédicace

A la mémoire de mon défunt père.

À la plus belle créature que Dieu a créée sur terre, À cette source de tendresse, de patience et de générosité, À ma mère!

À mon mari qui a toujours été à mes côtés

À tous mes frères et sœurs, ainsi que leurs enfants

À tous mes amis et collègues

A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer ...

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier mes deux encadreurs Mr MAMERI Nabil et Mlle HAMADOU Hanane. Merci pour vos précieux commentaires lors de la rédaction de mon projet de fin d'étude et de la préparation de mon exposé de soutenance. Je remercie sincèrement toute l'équipe de laboratoire: Mr OUADAH Mustapha, Mr KHIRAT Mohamed, Mr HARITI Mohamed, Mr BOUHANNA Mustapha, Mlle Lila, Mme CHAMLAL, merci pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apporté.

Merci aux membres du jury qui ont gentiment accepté de lire et écouter mon travail. En particulier, je voudrais remercier Monsieur GRIB Hocine le président des membres de jury, Monsieur l'examineur M. DEROUCHE, J'ai beaucoup aimé parler avec vous.

Je veux exprimer ma profonde reconnaissance à Mlle ARAR Djazia notre chef de département et notre secrétaire de département Hamida.

Également, toutes mes pensées vont à mes amis et à ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail: Imene, Dihia, Malika, Mimi, Jahida, Asma, pour leur amour, leur soutien et leurs sacrifices. Sans eux, ce travail n'aurait jamais vu le jour.

Enfin, ces remerciements seraient corrects mais incomplets sans un énorme merci à mon mari qui a été d'un soutien sans faille en toutes circonstances et n'a cessé de m'encourager pendant toutes ces années.

الملخص

هذا العمل يهدف الى تحسين تقنيه الامتزاز على الفحم المنشط بتطبيق الكهرباء. الثنائي المستعمل في هذه التجربه هو الملون رودامين ب و الفحم المنشط. لقد قمنا بعملية مسح لعدده قيم للجهد الكهربائي حيث وجدنا ان قيمه المثاليه هي 300 مليفولط بالنسبه للقطب المرجع اذ حصلنا على مردود يساوي 20%. لكي نزيد من هذا المردود درسنا عامل اخر هو pH في هذه الدراسه حصلنا على نتائج تبين التأثير الضعيف لهذا العامل على قابليه الامتزاز التي يتمتع بها الفحم المنشط و وجدنا ان pH المثالي هو pH الطبيعي لمحلول الرودامين ب. هذه النتائج تؤكد ان تطبيق الكهرباء على الفحم المنشط يزيد من فعاليته.

الكلمات المفتاحيه: رودامين ب , الفحم المنشط , الكهروامتزاز .

Abstract

This work aims to improve the technique of adsorption onto activated carbon with the application of an electrical potential. Our adsorbate / adsorbent couple is Rhodamine B / activated carbon. We carried out a variation in electrochemical potential or we obtained an improvement in the rate of reduction of 20% at an optimal potential equal to 300 mV/ EAgAgCl. In order to increase this gain, we studied another parameter which is the solution's pH. In this case we observed a weak influence on the adsorption capacity such that the optimum pH is the natural pH of Rhodamine B. These results confirm that the application of an electrical potential on the bed of an activated carbon improves its adsorption capacity.

Key words: Rhodamine B, activated carbone, electroadsorption

Résumé

Ce travail a pour objectif d'améliorer la technique d'adsorption sur le charbon actif avec l'application d'un potentiel électrique. Notre couple adsorbat/adsorbant est la Rhodamine B/charbon actif. Nous avons effectué un balayage de potentiel électrochimique ou nous avons obtenu une amélioration de taux d'abattement de 20% à un potentiel optimal égale à 300 mV/ E_{AgAgCl}. Afin d'augmenter ce gain obtenu, nous avons étudié un autre paramètre qui est le pH de la solution.

Dans cette étude nous avons observé une faible influence sur la capacité d'adsorption tel que le pH optimal est le pH naturel de la Rhodamine B. Ces résultats confirment que l'application d'un potentiel électrique sur le lit d'un charbon actif améliore sa capacité d'adsorption.

Mots clés: Rhodamine B, charbon actif, électroadsorption

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Nomenclature	
Introduction.....	10
I Généralités sur le charbon actif.....	13
I.1 Structure du charbon actif.....	13
I.2 Groupements fonctionnels.....	13
I.2.1 Groupes contenant de l'oxygène.....	13
I.2.2 Groupes contenant de l'Azote.....	14
I.2.3 Groupes contenant l'hydrogène.....	15
I.2.4 Groupes contenant le soufre :.....	16
I.2.5 Groupes contenant le phosphore.....	17
I.3 Méthodes de modification de la surface du charbon.....	17
I.3.1 Traitement acide.....	18
I.3.2 Traitement basique.....	18
I.3.3 Imprégnation.....	19
I.3.4 Traitement par les micro-ondes.....	19
I.3.5 Traitement par l'ozone.....	19
I.3.6 Traitement par le plasma.....	20
I.3.7 Traitement biologique.....	20
I.4 Électroadsorption.....	21
I.4.1 Double Couche Electrique.....	22
I.4.2 Aspects électrochimiques des groupements fonctionnels de surface.....	23
II Généralités sur les colorants :.....	26
II.1 Structure des colorants :.....	26
II.2 Classification des colorants synthétiques.....	27
II.2.1 Colorant non ionique.....	27
II.2.2 Colorant cationique.....	28
II.2.3 Colorant anionique.....	29
III Généralités sur la Rhodamine B.....	32
III.1 Définition.....	32
III.2 Solubilité.....	33
III.3 Equilibre de la Rhodamine B.....	34
III.4 Dangers des colorants :.....	35

IV	Matériel et méthodes.....	39
IV.1	Matériel utilisé.....	39
IV.2	Propriétés physico-chimiques du couple Adsorbat/adsorbant.....	39
IV.3	Montage expérimental	41
IV.3.1	Montage spécifié à l'adsorption classique	41
IV.3.2	Montage spécifié à l'électrosorption.....	42
IV.4	Conditions opératoires choisies initialement	44
IV.5	Méthodologie du travail.....	44
IV.6	Méthode d'analyse de la Rhodamine B	45
V	Résultats et discussions.....	48
V.1	Étude de l'influence du potentiel électrique sur l'adsorption de la Rhodamine B sur le charbon actif.....	48
V.1.1	Adsorption classique.....	48
V.1.2	Électrosorption :	48
V.2	Influence du pH sur la capacité d'adsorption de la Rhodamine B sur le charbon actif	54
	Conclusion.....	57
	Annexe.....	58
	Références.....	60

Liste des figures

Figure I-1: Fonctionnalités acides et basiques contenant de l'oxygène de la surface du carbone	14
Figure I-2: Types de fonctionnalités contenant de l'azote sur les matériaux à base de carbone	15
Figure I-3: Composés de surface de carbone-soufre comme décrit dans la littérature	16
Figure I-4 : Complexes phosphate-carbone	17
Figure I-5: Le schéma de la double couche électrique	22
Figure II-1 : la classification des colorants synthétiques selon Edward Gurr	30
Figure III-1 : la structure cationique de la Rhodamine B	32
Figure III-4: les trois structures de la Rhodamine B cationique, zwitterionique et lactonique	34
Figure IV-1: la variation du pH_i - pH_f en fonction du pH_i	40
.Figure IV-2 : Le montage expérimentale de l'adsorption classique	43
Figure IV-3: Le montage expérimental de l'électrosorption	44
Figure IV-4: Spectre d'absorption et d'émission de 5.10^{-5} M de concentrations de RB dans l'eau	45
Figure IV-5: la courbe d'étalonnage de la Rhodamine B correspondante au spectrophotomètre Secomam.....	46
Figure V-1: La variation de la concentration de sortie en fonction du temps pour une adsorption classique.....	50
Figure V-2: La variation de la concentration de sortie de RB en fonction du temps à un potentiel électrochimique $E_{tige}/E_{AgAgCl} = +100$ mV.....	50
Figure V-3: La variation de la concentration de sortie de RB en fonction du temps à un potentiel électrochimique $E_{tige}/E_{AgAgCl} = +200$ mV	51
Figure V-4: La variation de la concentration de sortie de RB en fonction du temps à un potentiel électrochimique $E_{tige}/E_{AgAgCl} = +300$ mV	51
Figure V-5 : La variation de la concentration de sortie de RB en fonction du temps à un potentiel électrochimique $E_{tige}/E_{AgAgCl} = +400$ mV	52
Figure V-6: La variation de la concentration de sortie de RB en fonction du temps à un potentiel électrochimique $E_{tige}/E_{AgAgCl} = +500$ mV	52
Figure V-7: La variation de la concentration de sortie de RB en fonction du temps à un potentiel électrochimique $E_{tige}/E_{AgAgCl} = +600$ mV	52
Figure V-8: La variation du taux d'abattement en fonction du potentiel.....	53
Figure V-9: La cinétique de l'électrosorption à $E=300$ mV/ECA pour différents pH.....	54
Figure V-10: Diagramme de POURBAIX de H_2O	59

Liste des tableaux

Tableau III-1: Propriétés chimiques de la Rhodamine B	33
Tableau III-2 : La solubilité de La RhB dans divers solvants	33
Tableau IV-1 les caractéristiques physico-chimiques du charbon actif	40
Tableau IV-2: Les caractéristiques physico-chimiques de la Rhodamine B	41

Nomenclature

C	Concentration de la Rhodamine B (mg/L)
C _i	Concentration initiale de la Rhodamine B (mg/L)
C _s	Concentration de sortie de la Rhodamine B
DO	Densité optique
DCE	Double couche électrique
E _{tige} /E _{AgAgCl}	Potentiel de la tige par rapport au potentiel de l'électrode de référence
E _{colonne} /E _{AgAgCl}	Potentiel de la colonne par rapport au potentiel de l'électrode de référence
H	Hauteur du lit
L	Langueur de la colonne
pH _i	Potentiel d'Hydrogène initial
pH _{PZC}	pH point zéro charge du charbon actif
Q	Débit (mL/min)
RhB	Rhodamine B
T	Température (°C)
t _i	Temps initial (min)
t _f	Temps Final (min)
λ	Longueur d'onde
ΔpH	Différence entre le pH initial et le pH final
ΔE	Différence de potentiel électrochimique

Introduction

Carbone est devenu une matière indispensable dans divers domaines. Il joue un rôle majeur dans un grand nombre d'applications tel que les nanosciences (nanotubes), l'industrie électronique (diamant), la métallurgie (carbone graphite), l'électrochimie, la catalyse, l'adsorptionetc [1].

Le charbon du bois, précurseur du charbon moderne est le plus ancien adsorbant, son utilisation remonte à l'Antiquité. Il a été utilisé à des fins diverses comme l'adsorption des vapeurs odorantes, adsorption des toxines émises par les bactéries ingérées et la purification de l'eau. Son utilisation n'était que par intuition sans avoir une idée sur son mécanisme. Ses mécanismes ont été reconnus à partir du XVIII^e siècle par Scheele qui a découvert ses propriétés spécifiques d'adsorption dans le traitement du gaz en 1773. Plus tard Lowitz a effectué des expériences sur la décoloration des solutions. En 1900 et 1901, le chimiste suédois Von Ostrejko a obtenu deux brevets couvrant le concept de base de l'activation chimique et thermique (ou physique) du carbone par les chlorures métalliques et du dioxyde de carbone et de la vapeur respectivement [2] pour améliorer la capacité d'adsorption du charbon. [3]

La porosité et la surface spécifique du charbon ne régissent pas seules, le phénomène d'adsorption, mais aussi les groupements fonctionnels qui se trouvent sur sa surface ainsi la charge totale de la structure. [4]

L'objectif de notre travail, est de modifier l'aspect électrochimique du charbon actif granulé pour adsorber une grande quantité de la molécule Rhodamine B, qui est considérée comme notre soluté dans la colonne de l'électrosorption. Cette dernière est une technique qui combine deux procédés à la fois : l'électrolyse d'une part et l'adsorption classique sur un lit de charbon actif en grains d'autre part.

La première partie de l'étude expérimentale, consiste en la détermination des caractéristiques physico-chimiques du couple adsorbât-adsorbant, et la description du dispositif expérimental et le mode opératoire utilisé tout au long de notre étude.

En seconde partie, nous étudierons l'effet du potentiel électrochimique sur l'efficacité de l'adsorption de la Rhodamine B sur le charbon actif granulé.

Enfin, nous étudierons en présence du potentiel électrochimique choisi précédemment l'influence du PH sur l'efficacité d'élimination du colorant.

Partie

Bibliographique

Chapitre I

Généralités sur le charbon actif

I Généralités sur le charbon actif

I.1 Structure du charbon actif

La structure physique des charbons peut être considérée comme des atomes de carbone regroupés en couches d'anneaux aromatiques fusionnés, avec un certain degré de planéité, qui dépend du degré de graphitisation des carbones. Ces couches qui s'appellent les couches de graphène sont empilées l'une par l'autre par les forces de Van der Waals, dans une structure désordonnée [5] [6]. Cet agencement structurel des couches de graphène est responsable sur les propriétés physico-chimiques du charbon. [1]

Dans ces couches on distingue deux sites, l'un est dans la base de la structure du charbon et l'autre est sur les bords. Ces sites sont appelés des sites actifs, et qui sont associés à des densités plus élevées d'électrons non appariés et présentent donc une forte tendance à détecter d'autres hétéroatomes tels que l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le soufre...etc. [1]

Les groupements fonctionnels qui se trouvent sur la surface du charbon rendent ce dernier réactif dans les processus d'adsorption et de catalyse. [1]

I.2 Groupements fonctionnels

I.2.1 Groupes contenant de l'oxygène

Généralement, les groupements fonctionnels contenant de l'oxygène sont obtenus par des traitements d'oxydation du charbon. Les oxydes de surface acides sont formés lorsque le charbon est traité avec des agents oxydants, soit à température ambiante, soit à haute température. D'autre part, les oxydes basiques sont formés lorsqu'une surface de charbon est libérée de tous les composés de surface lors du chauffage à haute température. La décomposition de groupes acides donne lieu à la création de sites actifs aux bords de la couche de graphène. Après refroidissement dans une atmosphère inerte, l'oxygène se fixe sur ces sites actifs sous forme de groupes fonctionnels basiques [7] [8]. [1]

Les groupements fonctionnels responsables sur l'acidité du charbon sont les groupements carboxyliques, les anhydrides, les hydroxydes, les lactones et les lactols. Ceux responsables

sur la basicité du charbon restent controversés et sous la recherche [9] [10], certains auteurs ont donné deux hypothèses sur le type des sites basiques :

- Sites portant des groupements fonctionnels contenant de l'oxygène (c'est-à-dire chromène, pyrone, quinones) [11] [12] [13];
- Sites portant des bases de Lewis non hétéroatomiques, caractérisés par des régions de densité d'électrons π sur les plans de base du charbon [14] [10].

Récemment, Montes-Morone et ses collaborateurs ont affaibli la deuxième hypothèse en confirmant la première [1].

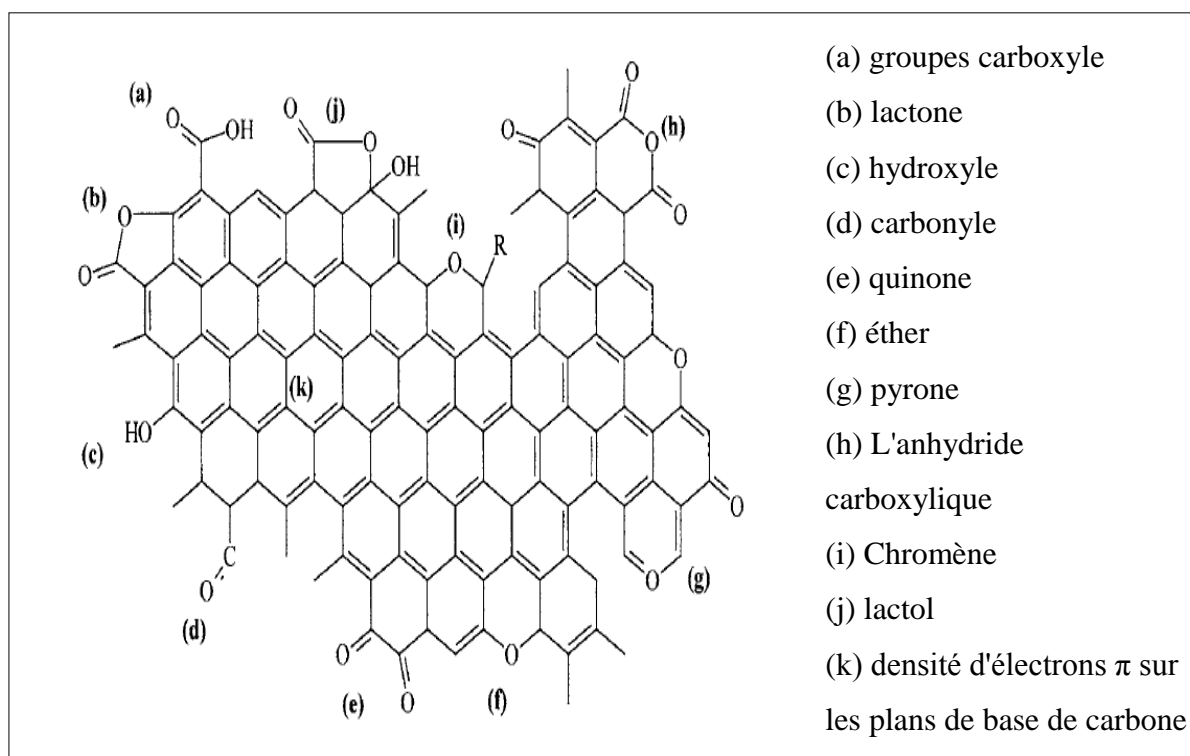


Figure I-1: Fonctionnalités acides et basiques contenant de l'oxygène de la surface du carbone [1]

I.2.2 Groupes contenant de l'Azote [1]

Contrairement à l'oxygène, la quantité d'azote est négligeable dans la structure du charbon actif. Cette quantité existe généralement sous forme de groupes fonctionnels azotés introduite dans la matrice du charbon. Pour le faire nous utilisons deux méthodes :

- la réaction du charbon avec des réactifs contenant de l'azote (c.-à-d. L'ammoniac, l'urée, la mélamine, le HCN).
- la préparation du charbon à partir d'un précurseur contenant de l'azote (c.-à-d. carbazol, acridine).

Plusieurs résultats publiés dans la littérature démontrent l'effet de l'incorporation de l'azote comme un paramètre clé pour les propriétés d'adsorption des charbons [15] [16] et pour l'activité catalytique [17]. Le type de groupements fonctionnels d'azote créés sur la surface du charbon dépend en grande partie de la méthode appliquée (c.-à-d. les paramètres et les conditions utilisés). Les groupements fonctionnels contenant de l'azote sont représentés sur la figure I-2.

Généralement, les traitements avec des réactifs contenant de l'azote à basse température entraînent la formation des lactames, des imides et des amines, qui présentent un caractère acide faible. Au contraire, les traitements à haute température entraînent une augmentation du N quaternaire (atomes de N incorporés dans la couche graphitique en substitution des atomes de carbone), des structures de type pyridine et pyrrole [18]. Ces structures sont responsables d'une augmentation de la polarité de surface du charbon [19] [20], ainsi les structures de type pyridine et pyrrole ont un caractère basique.

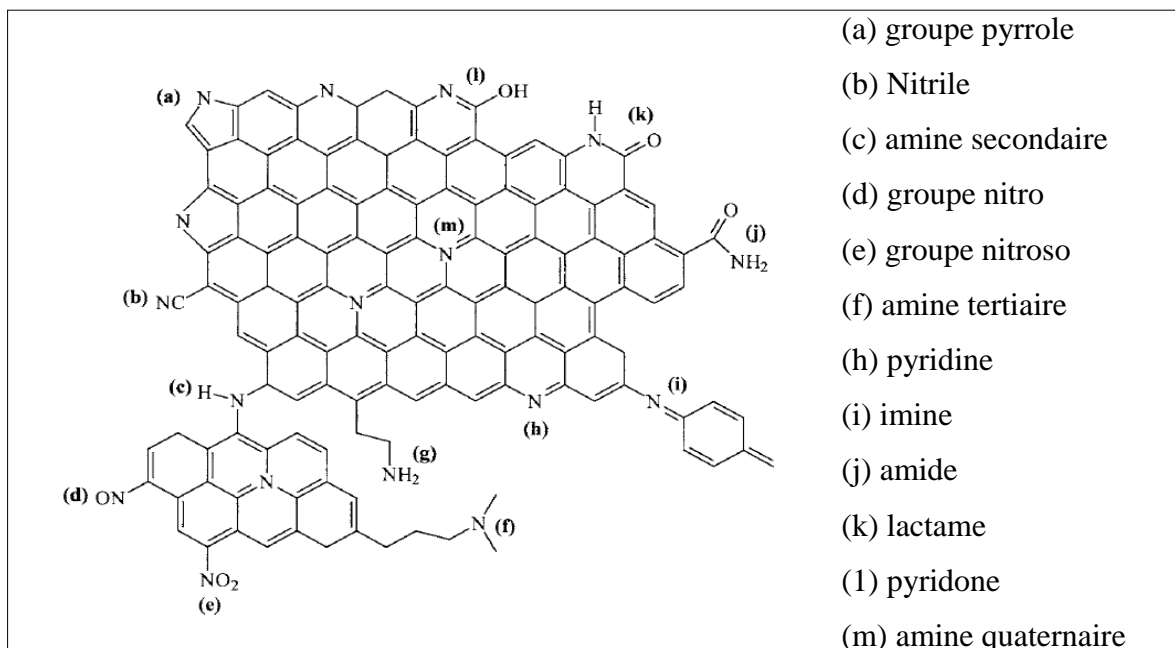


Figure I-2: Types de fonctionnalités contenant de l'azote sur les matériaux à base de carbone [1]

I.2.3 Groupes contenant l'hydrogène

L'hydrogène est présent dans presque toutes les formes de charbon. Il est présent sous forme d'eau chimisorbée, en tant que partie des groupements fonctionnels de surface (acides carboxyliques, groupes phénoliques, amines) et est également directement lié aux atomes de carbone. La liaison carbone-hydrogène est encore plus stable que le carbone-oxygène.

La chimisorption de l'hydrogène sur le carbone dépend de la nature du matériau carboné. La chimisorption sur le graphite se produit même à température ambiante, mais aucune fraction chimiométrique n'a été observée en dessous de 473 K sur les charbons [21] [22]. Plusieurs études ont démontré que la chimisorption de l'hydrogène sur des atomes de carbone se produit sur les bords de la structure du charbon. [23] [24] [25]

La présence d'hydrogène sur le charbon exerce une grande influence sur les propriétés du carbone.

I.2.4 Groupes contenant le soufre

Le soufre est naturellement présent dans les matériaux carbonés sous de nombreuses formes (c.-à-d. Soufre élémentaire, espèces inorganiques et composés organo-soufrés) avec une quantité qui varie entre 0-5%. Les complexes carbone-soufre sont extrêmement stables [26]. Même à des températures élevées, les complexes de soufre ne sont pas complètement éliminés de la matrice du charbon. Cependant, le soufre peut être totalement éliminé des charbons actifs à des températures très élevées [26] en présence d'une atmosphère d'hydrogène réducteur.

La réaction du charbon avec des composés contenant du soufre tels que H_2S , CS_2 ou SO_2 à des températures élevées ou basses entraîne la fixation des groupes soufrés. En général, très peu d'informations existent sur les groupements fonctionnels de surface du charbon contenant du soufre. Figure I-3 décrit les groupes soufrés les plus probables présents sur la surface du charbon.

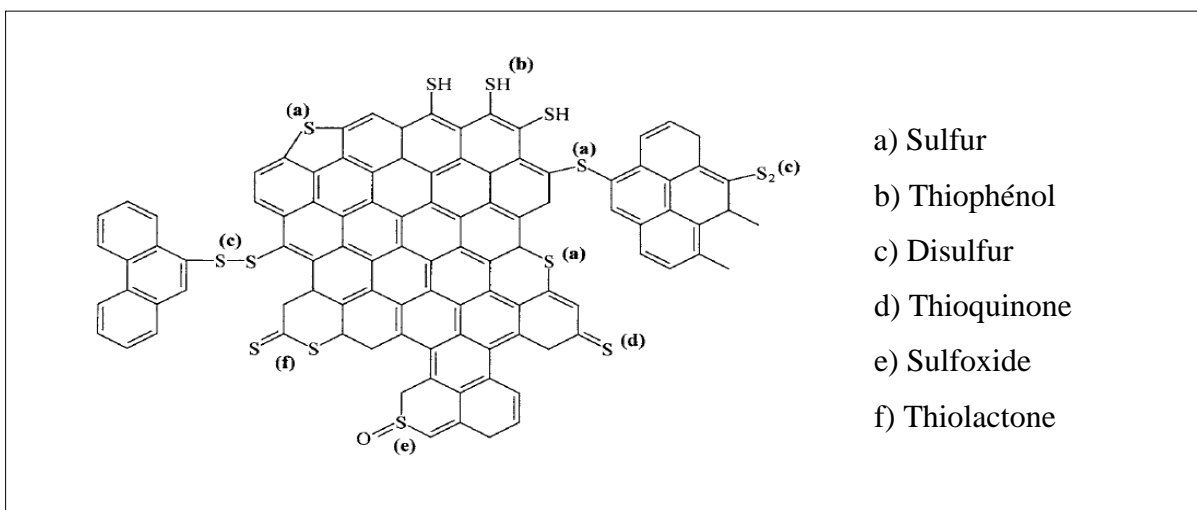


Figure I-3: Composés de surface de carbone-soufre [27] [28] [29]

I.2.5 Groupes contenant le phosphore

Nous savons que le phosphore empêche l'oxydation des matériaux carbonés [30] [31]. L'acide phosphorique est utilisé comme agent d'activation pour les charbons actifs. Il favorise les réactions de clivage des liaisons et la formation de ponts phosphatés et polyphosphates qui augmentent et réticulent la matrice du charbon, cela conduit à une structure des pores accessibles après l'élimination de l'acide [32] [31]. Les complexes phosphore-carbone décrits dans la littérature sont représentés sur la figure I-4

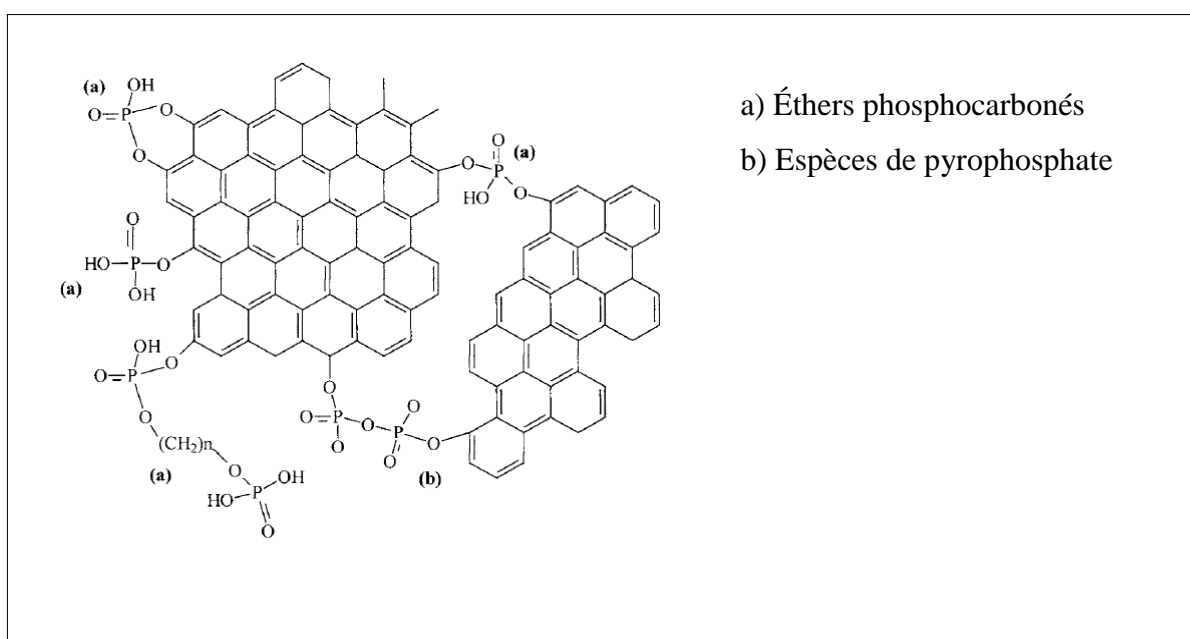


Figure I-4 : Complexes phosphate-carbone [33]

I.3 Méthodes de modification de la surface du charbon

Des efforts sont en cours pour améliorer considérablement le potentiel de la surface du charbon en utilisant différents produits chimiques ou des méthodes de traitement appropriées [34], ce qui permettra au charbon actif d'augmenter son potentiel d'élimination des contaminants spécifiques en phase aqueuse. La structure physique et chimique du carbone pourrait être modifiée par divers procédés, c'est-à-dire les conditions d'activation (agents différents, température et temps du processus, précurseurs, additifs, etc.) [35]. En général, la modification de surface du charbon actif est effectuée après l'étape d'activation. La

modification peut être classée en trois catégories: (i) modification chimique, (ii) modification physique et (iii) modification biologique.

I.3.1 Traitement acide

Le traitement acide du charbon est généralement utilisé pour oxyder la surface poreuse du charbon et augmenter la propriété acide pour éliminer les éléments minéraux et améliorer la nature hydrophile de la surface [36]. L'acide nitrique et l'acide sulfurique sont les plus étudiés. Les groupes fonctionnels acides (c'est-à-dire les groupes fonctionnels oxygène contenant des donneurs de protons) sur des surfaces carbonées ont été examinés pour éliminer les métaux lourds de l'eau et se sont avérés très favorables car les ions métalliques ont tendance à former des complexes métalliques avec les groupes acides chargés négativement.

Des recherches faites sur l'adsorption des métaux lourds comme le Cr (III) [37], Zn (II) [38] et le Cd [39], ils ont trouvé une amélioration dans l'adsorption après une oxydation acide. Ceci a été attribué au fait que la surface des charbons oxydés était plus chargée négativement que celle des charbons non traités et attire les métaux positifs facilement [38].

I.3.2 Traitement basique

Le traitement basique du charbon actif produit une charge de surface positive qui, à son tour, adsorbe les espèces chargées négativement. La manière la plus simple de produire des charbons poreux avec des propriétés de surface basiques est de le traiter à haute température dans une atmosphère inerte, hydrogène ou ammoniac [40] [41].

Des chercheurs ont trouvé que le charbon traité avec NH_3 à 400-900 ° C conduit à la formation de groupements fonctionnels basiques en azote [42] [43]. Des amides, des amines aromatiques et des amides protonés sont produits à 400-600 ° C. En outre, les structures de type pyridines sont produites à des températures plus élevées, ce qui augmente la basicité de la surface du charbon [44]. Les groupes contenant de l'azote fournissent généralement la propriété basique, ce qui pourrait améliorer les interactions entre le carbone poreux et les molécules d'acide, telles que le dipôle-dipôle, la liaison H, la liaison covalente, etc. En outre, le traitement alcalin du charbon est bénéfique pour améliorer l'adsorption des espèces spécialement organiques comme le phénol de l'eau.

I.3.3 Imprégnation

L'imprégnation signifie la répartition fine des produits chimiques et / ou des particules métalliques dans les pores du charbon actif. L'adsorption sur un charbon actif imprégné avec des métaux tels que l'argent [45], le cuivre [46], l'aluminium [47] et le fer [48] s'augmente considérablement. Ce type de charbon a montré un potentiel d'adsorption amélioré du fluor, cyanure et des métaux lourds comme l'arsenic dans l'eau. Ceci est régi par les réactions de complexation sur la surface du charbon actif [49].

Pour préparer un charbon imprégné, on mélange une quantité du charbon avec le sel du métal qu'on veut l'introduire dans notre charbon pendant une durée suffisante allant de 12 h jusqu'à 5 jours sous une faible agitation [49].

I.3.4 Traitement par les micro-ondes

Au cours des dernières années, la modification du charbon actif au moyen d'un rayonnement de haute fréquence prend de l'ampleur en raison de sa capacité du chauffage au niveau moléculaire conduisant à des réactions thermiques homogènes et rapides [50]. Par rapport au chauffage conventionnel, le chauffage par les micro-ondes offre de nombreux avantages tels que: l'énergie des micro-ondes chauffe le matériau de l'intérieur; il n'y a pas besoin de convection thermique à travers un fluide; l'énergie des micro-ondes procure un chauffage rapide; aucun contact direct entre la source de chauffage par les micro-ondes et le matériau chauffé; facilité de contrôle de processus de chauffage; économies du temps et de l'énergie et augmentation de la réactivité chimique. [51] Liu et al. [52] ont trouvé une augmentation dans la basicité du charbon ainsi que la microporosité.

I.3.5 Traitement par l'ozone

L'utilisation simultanée de l'ozone et du charbon actif a récemment été proposée comme une alternative à l'ozonisation [53]. La capacité d'adsorption du charbon a donc augmenté. Cependant, certains chercheurs [54] [55] ont signalé que d'autres phénomènes en dehors de l'adsorption augmentent l'efficacité du système combiné, tels que: la réaction entre l'ozone et la matière organique adsorbée sur le charbon actif et la génération de radicaux libres de la réaction entre l'ozone dissous et le charbon actif peuvent produire la minéralisation de la matière organique.

Les études présentées par Grzegorz Lota et ses collaborateurs montrent que le processus d'ozonation a un impact bénéfique sur les propriétés chimiques et physiques du charbon actif. Après avoir été modifié, le charbon a plus de fonctionnalités d'oxygène et d'azote. [56]

I.3.6 Traitement par le plasma

Dans l'oxydation par le plasma le charbon actif est exposé au plasma sous vide ou sous une pression atmosphérique en présence d'air. Au cours de ce processus, très peu de changement de texture a lieu; Cependant, il y aurait un changement substantiel dans la chimie de surface du charbon actif. Pendant l'oxydation au plasma, il y aurait une augmentation de l'acidité de surface due à l'addition chimique d'oxygène aux surfaces du charbon, car les radicaux libres d'oxygène résultants réagissent de manière agressive avec des atomes de carbone situés à la surface périphérique des couches de graphène.

Le charbon activé granulaire a été traité par le plasma de décharge à barrière diélectrique pour améliorer sa capacité d'adsorption des ions métalliques [57]. Un mélange d'hélium et d'oxygène a été utilisé comme un gaz d'alimentation pour créer des radicaux oxygénés dans le plasma d'hélium, la surface du charbon actif a été oxydée par le plasma d'hélium-oxygène pour augmenter la libération des ions d'hydrogène principalement par des groupes fonctionnels superficiels. Cela entraîne la création des groupes fonctionnels faiblement acides qui jouent un rôle important dans l'adsorption des cations métalliques.

I.3.7 Traitement biologique

Dans ce processus, les bactéries sont piégées dans le charbon actif. Ces bactéries piégées commencent à se multiplier dans les pores du charbon actif dans un environnement idéal de température et de nutriments organiques pour la croissance. L'un des effets bénéfiques dans le processus de la modification biologique est que la durée de vie du lit du charbon peut être prolongée en convertissant une partie des matières organiques récalcitrantes en produits organiques biodégradables par pré ozonation. Les microorganismes attachés convergent alors la partie biodégradable en biomasse, dioxyde de carbone et déchets [58]. Le charbon actif biologique a été largement utilisé pour éliminer une grande variété de polluants aquatiques toxiques, par exemple 17 β -estradiol (E2) [59], méthyl tert-butyl éther (MTBE) [60], phénols [61], matière organique naturelle et micropolluants organiques [62], Pesticides [63], bromate [64], etc.

I.4 Électroadsorption

L'utilisation des matériaux à base du carbone dans les systèmes électrochimiques a commencé au 19^{ème} siècle, lorsque les électrodes à carbone ont remplacé les cuivres dans les batteries Volta et les électrodes Pt dans les cellules Grove [1]. Dans le domaine d'électrosorption, le premier travail a d'abord été rapporté par Grahame, qui a effectué une étude d'adsorption du n-octanol (un tensioactif non ionique) contrôlée par un potentiel électrique, en 1946 [65].

Au milieu des années 1960, le concept concernant la rétention des ions dans la double couche électrique a été introduit par Caudle et al, décrivant les électrodes en carbone activées poreuses pour le dessalement de l'eau de mer [66] [67]. Des investigations similaires ont été avancées dans les années 1970 par Johnson et al. [68] [69], démontrant l'adsorption préférentielle d'ions divalents sur les électrodes poreuses en carbone.

Plus récemment, dans les années 1980, des travaux de dessalement avec des électrodes de carbone activées ont été initiés [70] [71], en utilisant une colonne avec deux lits de charbon actif verticaux séparés, l'un joue le rôle de l'anode et l'autre joue le rôle de la cathode pour adsorber les ions contaminants. [72]

De nos jours, les matériaux à base du carbone sont utilisés dans des nombreuses applications électrochimiques en raison de leur haute conductivité électrique et thermique, leur faible densité, leur haute résistance à la corrosion et leur haute pureté. Ainsi, des recherches sont en cours pour l'étude des phénomènes électrochimiques des surfaces du charbon [73] [74] [75]. [1]

En général, l'électrosorption est définie comme un phénomène d'adsorption induite par le potentiel ou de courant de polarisation de surface des électrodes chargées [76] . Plus précisément, lorsqu'un champ électrostatique externe est imposé à la surface des électrodes immergées dans une solution aqueuse d'électrolyte, les ions chargés sont forcés vers les électrodes chargées de façon opposée, ce qui permet l'apparition d'une séparation de charge sur l'interface [77] entraînant ainsi la formation de doubles couches électriques. [72]

I.4.1 Double Couche Electrique

Bandosz et Ania [1] ont parlé dans “Surface chemistry of activated carbons and its characterization” sur la relation entre le comportement électrochimique des charbons et la solution d'électrolyte interfaciale, tel que la nature des interactions entre les ions en solution et une surface solide sont considérablement différentes de celles en solution et sont généralement de nature électrostatique.

Les surfaces du charbon contiennent une densité de charge qui résulte de déséquilibres d'électrons en raison de la coordination incomplète de leurs atomes extérieurs. Afin de minimiser la différence électrique entre la surface et la masse du solide, la charge retenue est équilibrée par la redistribution des ions environnants, entraînant des interactions électrostatiques entre les ions / molécules en solution et la surface du charbon.

Le résultat est que les ions attirés s'approchent de la surface du charbon, comme l'a prédit la loi de Coulomb, créant une baisse du potentiel électrique dans une région limitée en solution (appelée le plan extérieur de Helmholtz) et formant la double couche électrique (DCE). (Figure I-5).

Dans le cas du charbon, la capacité DCE est directement liée à sa nature, aux conditions de préparation et à ses caractéristiques de surface.

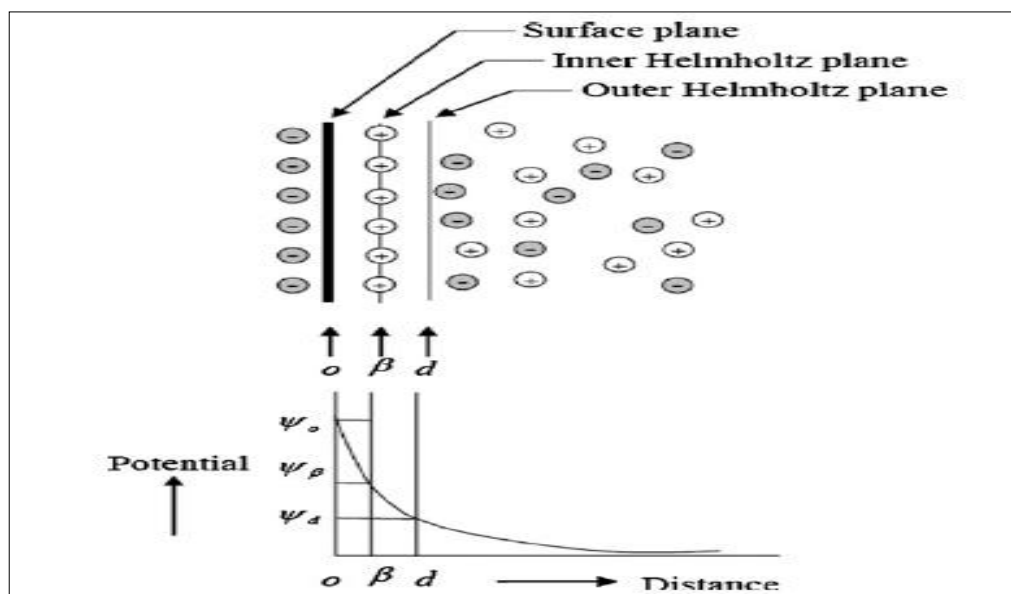


Figure I-5: Le schéma de la double couche électrique [112].

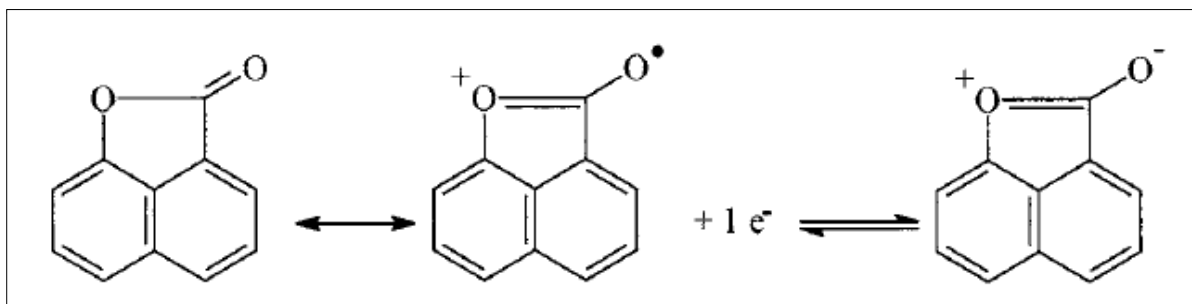
I.4.2 Aspects électrochimiques des groupements fonctionnels de surface

L'amélioration de la capacité de double couche des électrodes du carbone peut être liée aux effets de pseudo capacité qui apparaissent sur la surface du charbon. Ceci est attribué aux réactions faradiques impliquant des réactions de transfert d'électrons des groupes fonctionnels sur la surface du charbon.

Dans le cas du balayage du potentiel, les groupes fonctionnels devraient répondre avec différentes réactions redox. La participation de plusieurs fonctionnalités de surface du carbone contenant de l'oxygène dans les processus de transfert d'électrons a été discutée par Leon et Radovic [78]. Les auteurs ont examiné et discuté des mécanismes les plus susceptibles pour les différents groupes de surface qui subit des réactions de transfert d'électrons et ont évalué l'effet de la nature de surface du carbone sur le comportement redox.

La majorité des réactions redox des groupes fonctionnels de la surface du carbone génèrent des charges électriques à la surface et / ou des radicaux qui doivent être stabilisés. La stabilisation des charges électriques peut se produire par des effets de résonance en raison de leur délocalisation sur les fonctionnalités de surface. Les radicaux sont également stabilisés par des structures de résonance avec la couche de graphène, et peuvent accepter des électrons et devenir des anions.

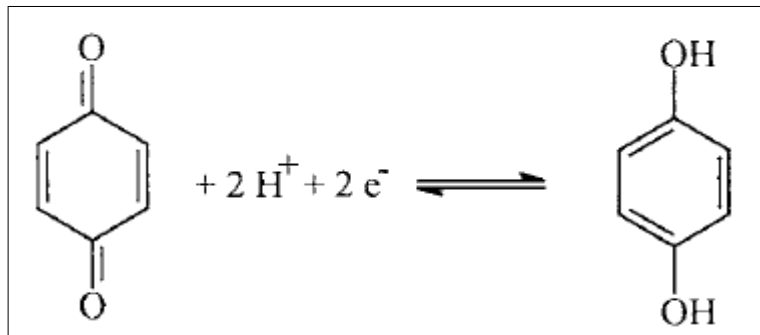
Le type du groupe de surface exerce une grande influence sur la stabilisation de la charge et affecte ainsi le comportement ultérieur de l'électrode en carbone dans la solution. L'activité de transfert d'électrons de la paire quinone / hydroquinone a souvent été décrite par des réactions radicales aussi le cas des lactones, ils peuvent facilement subir un processus de transfert d'un électron [78].



Contrairement aux groupes carbonyle, les acides carboxyliques sont habituellement considérés comme électrochimiquement inactifs, car l'énergie nécessaire pour effectuer la réaction de transfert d'électrons est très élevée. Cependant, il convient de souligner que le

comportement électrochimique des espèces est affecté par la présence d'activation ou de désactivation de groupes voisins et, par conséquent, la réduction des groupes carboxyle peut être facilitée dans certains milieux locaux [78].

Des structures semblables à des Pyrones sont également abondantes sur les surfaces en carbone. Ce sont des combinaisons d'atomes d'oxygène et de carbonyle non voisins sur les bords des couches de graphène. Montes-Moran et ses collègues ont proposé que ces structures puissent accepter efficacement deux protons et deux électrons [79] [80].



D'un autre point de vue, des réactions d'intercalation peuvent également se produire dans des matériaux carbonés (l'insertion d'ions entre les couches aromatiques du carbone) et sont devenues l'un des groupes utiles de méthodes de fonctionnalisation du carbone.

Chapitre II

Généralités sur les colorants

II Généralités sur les colorants

II.1 Structure des colorants

La plupart des colorants synthétiques sont des composés organiques aromatiques. Ils peuvent être divisés en trois groupes principaux: non ioniques, anioniques et cationiques. Les molécules de colorants ioniques (anioniques ou cationiques) se composent de deux parties principales, dont une est un radical aryle complexe (c'est l'ion responsable sur la couleur). Si la charge sur ce dernier est négatif, le colorant est classé comme anionique, si elle est positive, le colorant est classé comme cationique. La deuxième partie de la molécule du colorant ionique est un ion inorganique ou un ion organique aliphatique ou, dans quelques cas, un ion aryle de charge opposée à celle de l'ion aryle donnant la couleur. Ce dernier s'appelle le contre ion. La fonction de ce dernier est d'équilibrer la charge d'ion aryle et rendre le colorant soluble dans l'eau. Dans la grande majorité des cas, le contre ion pourrait être remplacé par un autre de la même charge sans affecter gravement le fonctionnement du colorant. Cependant, il pourrait y avoir des différences de solubilité. Ce changement n'a aucune influence sur la couleur du colorant en solution aqueuse. Par contre, l'ion colorant ne peut pas être remplacé par un autre sans changements profonds dans la nature et le fonctionnement de la molécule du colorant. [81]

En règle générale, les colorants utilisés dans l'industrie de textile sont des colorants basiques, des colorants acides, des colorants réactifs, des colorants directs, des colorants azoïques, des colorants mordants, des colorants dispersés et des colorants soufrés [82], où les dérivés azoïques sont la principale classe de colorants qui sont utilisés aujourd'hui dans l'industrie [83]. [84]

❖ **Colorants acides** : Un colorant acide est celui qui colore la laine dans un bain de teinture qui contient de l'acide sulfurique ou formique ou acétique ou du sulfate d'ammonium. Le pH des bains de teinture peut varier de 2 à 8. . Ils ne sont pas nécessairement acides en réaction. Certains colorants basiques (cationiques) sont classés par le teinturier comme «acides» en raison du fait qu'il les utilise parfois dans une solution acide pour teinter la laine. [81]

❖ **Colorants basiques** : Un colorant basique est défini comme un colorant cationique [81], très brillants [84].

- ❖ **Colorants directs** : Selon l'indice de couleur, les colorants "directs" ont été conçus et commercialisés à l'origine pour teindre des fibres cellulosiques, ces colorants ont été définis comme "Colorants anioniques ayant une affinité pour les fibres cellulosiques lorsqu'ils sont appliqués à partir d'un bain de teinture aqueux contenant un électrolyte. Tous les colorants directs sont anioniques. Bien que quelques-uns soient entièrement acides, la majorité peut être considérée comme amphotère car elles possèdent des chaînes latérales basiques [81].
- ❖ **Colorants mordants** : Venkataraman décrit les colorants mordants comme des colorants ayant la propriété de se combiner avec des oxydes métalliques et des sels pour former des complexes métalliques [81].
- ❖ **Colorants réactifs** : Les colorants réactifs sont une classe de substances organiques hautement colorées, principalement utilisées pour teindre des textiles, qui s'attachent à leurs substrats par une réaction chimique qui forme une liaison covalente entre la molécule de teinture et celle de la fibre [85].
- ❖ **Colorants azoïques** : Les colorants azoïques sont caractérisés par le chromophore joignant des anneaux de benzène ou de naphthalène. Le chromophore azoïque est nettement basique, mais pas suffisamment pour rendre les colorants basiques lorsqu'ils contiennent des groupes hydroxyle. Les groupes amino contenant sont, bien entendu, nettement basiques [86].

II.2 Classification des colorants synthétiques

II.2.1 Colorant non ionique [81]

Une molécule de colorant non ionique se compose de trois parties principales, à savoir: le chromogène, le chromophore (s) et l'auxochrome (s).

Un chromogène est une substance aryle non chargée qui est colorée en vertu du fait qu'elle contient un chromophore en tant que partie de sa structure.

Un chromophore est un groupe contient une ou plusieurs liaisons multiples.

Un auxochrome est un groupe d'atomes attaché au chromogène d'un colorant, il peut être ionique ou non ionique, basique ou acide, chargé positivement ou négativement. Il se divise en deux grandes classes en fonction de leur fonction. Gurr [81] a donné le nom

colligateur pour définir un type spécial d'auxochrome. Dans les colorants non ioniques, les colligateurs ne sont pas chargés. La fonction d'un colligateur chargé est de convertir un chromogène en un ion colorant et de permettre à celui-ci d'interagir avec des substances de charge opposée. Dans le cas d'un colorant non ionique, les colligateurs non chargés permettent au chromogène, dans des conditions appropriées, d'interagir avec certaines autres substances non chargées, y compris d'autres colorants.

Le deuxième type d'auxochrome est le non colligateur d'une fonction principale est de modifier la couleur. Venkataraman définit un auxochrome, comme un atome ou un groupe substituant qui augmente l'intensité de l'absorption de la lumière due à un chromophore [81].

II.2.2 Colorant cationique

Un colorant cationique est celui qui possède une charge positive sur l'ion colorant. De tel colorant peut exister en tant qu'une base organique aromatique libre qui est principalement utilisée pour colorer des substances lipidiques telles que les graisses, les huiles et les cires, bien qu'il possède d'autres applications industrielles [81] telles que la teinture de l'acrylique, de la laine, du nylon et de la soie [84]. Ces colorants sont également appelés des colorants basiques et dépendent des ions négatifs (contre ion), qui sont généralement des complexes chlorhydrates ou chlorure de zinc [87]. Les colligateurs qui se trouvent dans ces colorants sont des colligateurs basiques tels que N^+ , NH_2 et NH comme on peut trouver avec ces derniers des colligateurs acides comme OH et $COOH$ dans les colorants amphotères [81].

Bien que les colorants cationiques soient décrits comme "basiques", beaucoup d'entre eux, dissous dans de l'eau distillée ou dé-ionisée, produisent des solutions très acides. Par exemple, une solution à 1% de bleu de méthylène dans de l'eau dé-ionisée ou distillée (précédemment ajustée au pH 7) a un pH de 2.5 à 20 ° C [81].

Ce groupe de colorants est considéré comme un colorant toxique et peut causer des effets nocifs comme la dermatite allergique, l'irritation de la peau, les mutations et le cancer [88]. Les colorants de base sont très visibles et ont un haut brillant et une intensité de couleurs [89]. [84]

II.2.3 Colorant anionique

C'est le colorant le quel la charge sur l'ion aryle est négative. La classe des colorants anioniques est la classe qui comprend des colorants variés, qui présentent des différences caractéristiques de structure (par exemple, des colorants azoïque, anthraquinone, triphénylméthane et nitro). [84] Ces colorants ayant une affinité pour les fibres cellulosiques lorsqu'ils sont appliqués à partir d'un bain de teinture aqueux contenant un électrolyte. [81]

Sauf quelques exceptions, les colorants anioniques sont fabriqués sous forme de sels métalliques. La grande majorité des colorants anioniques sont des sels de sodium d'acides sulfoniques. Certains, sont des sels de sodium d'acides carboxyliques. [81]

Les colligateurs acides les plus importants sont SO_3 , SO_3H , SO_3Na , COOH , COONa , OH , ONa et OK . Tous ces groupes sont rencontrés dans les colorants anioniques que ce soit des colorants entièrement acides ou des colorants amphotères qui possèdent des colligateurs basiques en plus. [81]

La figure II-1 au-dessous résume la classification des colorants synthétiques selon Edward Gurr ou les classes sont classifiées selon les colligateurs

Colorants Organiques Synthétiques

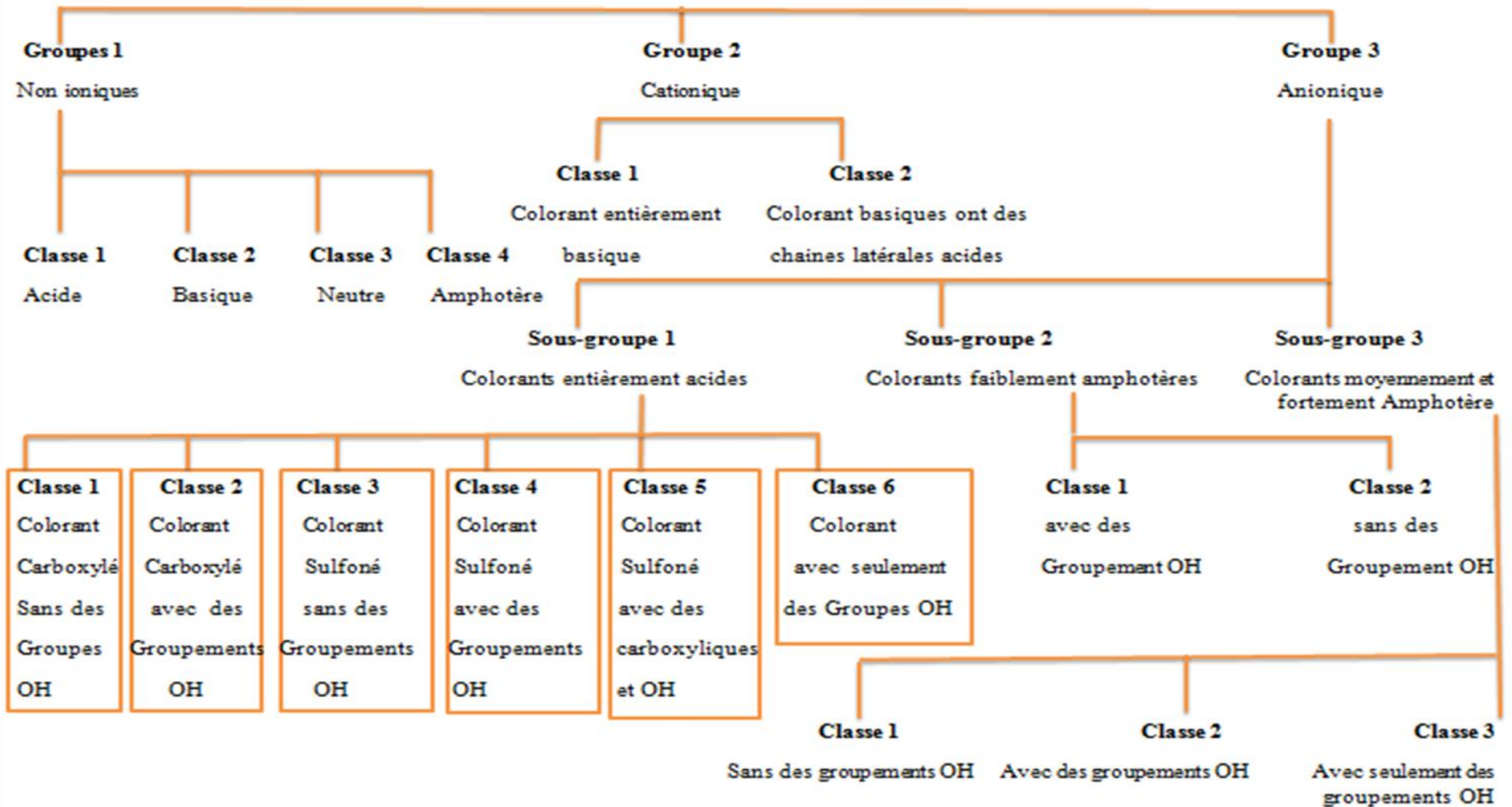


Figure II-1 : la classification des colorants synthétiques selon Edward Gurr

Chapitre III

Généralités sur la Rhodamine B

III Généralités sur la Rhodamine B

III.1 Définition

Rhodamine B est un colorant basique de la classe des xanthènes. Cette classe de colorants comprend les Fluorescéines, les Eosines et les Rhodamines [90] [91]. Il peut également être classé comme colorant acide dans la terminologie des teinturiers parce qu'il teint de la laine et de la soie à partir d'un bain d'acide. Ses utilisations industrielles comprennent la teinture du nylon et de l'acétate de cellulose, de cuir, de papier, de plumes; [81] et de produits cosmétiques. Il a aussi une variété d'applications scientifiques. Il est utilisé comme un marqueur biologique, colorant de traçage, capteur solaire et dans les lasers à colorants. Son aspect prend la forme des cristaux verts ou une poudre rouge-violette.

Les colorants Xanthènes existent sous une forme neutre ou ionique. Chaque forme possède généralement des propriétés spectrales uniques et celles-ci dépendent fortement de l'environnement local du colorant. [91]

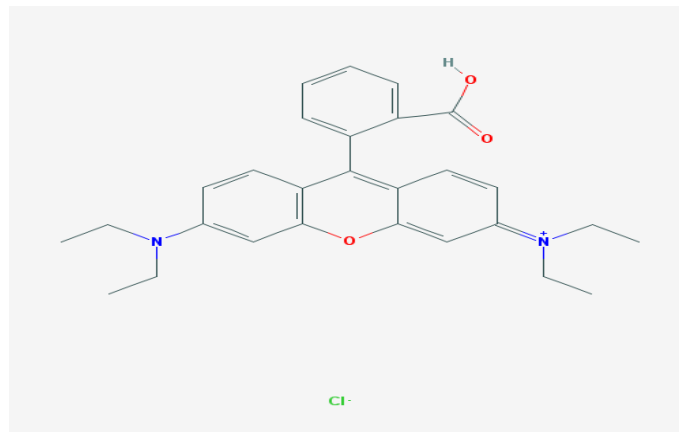


Figure III-1 : la structure cationique de la Rhodamine B [92]

Tableau III-1: Propriétés chimiques de la Rhodamine B [92]

Nom de l'IUPAC	[9-(2-carboxyphényl)-6-(diéthylamino)xanthen-3-ylidène]-diéthylazane; chlorure
Formule moléculaire	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Masse moléculaire	479,017 g / mol
Comptage des donneurs d'hydrogène	1
Comptage d'accepteur d'hydrogène	5

III.2 Solubilité

La solubilité de la Rhodamine B dépend de la nature du solvant, et ce qui a été mis en évidence par Gurr [81], d'où il a classé le degré de solubilité de la Rhodamine B dans différents solvants suivant un classement croissant, illustré dans le tableau ci-dessous.

Tableau III-2 : La solubilité de La RhB dans divers solvants

<i>Kérosène</i> Insoluble	<i>L'alcool benzylique</i> Moyennement soluble	<i>Acétone</i> Facilement soluble
<i>Huile d'olive</i> Légèrement soluble	<i>L'éthanol</i> Moins soluble que Méthyl acétate	<i>2-Ethoxyethanol</i> Très facilement soluble
<i>Xylène</i> légèrement soluble	<i>Méthyl acétate</i> Facilement soluble	<i>Ethylène glycol</i> Solubilité légèrement faible que la Pyridine
<i>Dioxane</i> moins soluble que Méthyl benzoate	<i>Glycérol</i> Facilement soluble	<i>Pyridine</i> Très soluble
<i>Méthyl benzoate</i> Moyennement soluble	<i>L'eau distillée</i> Facilement soluble	<i>Chloroforme</i> Très soluble

III.3 Equilibre de la Rhodamine B

La Rhodamine B a été synthétisée en premier par Maurice Ceresole en 1887 [93]. Elle a été étudiée en solution aqueuse pour la première fois par Holmes, qui a montré que les spectres d'absorption varient en fonction de l'équilibre dynamique entre les deux formes de Rhodamine B [94] [91]. Ce colorant existe sous forme de lactone protonée, zwitterionique ou incolore avec un pKa d'équilibre de 3.2 entre la forme zwitterionique et cationique [95]. [91]

Les solutions de Rhodamine B sont entièrement incolores dans des solvants aprotiques tels que le diméthylsulfoxyde, le N, N-diméthylformamide, le 1,4-dioxane, la pyridine et le triamide hexaméthylphosphorique, ce qui indique une conversion complète en lactone interne (Figure III-4-c).

Les solvants protiques stabilisent le zwitterion en déplaçant l'équilibre vers la forme zwitterionique fortement colorée, tel que la concentration de zwitterion en (cmol/mol) est $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ (1.6) < n-C₃H₇OH (65.2) < C₂H₅OH (70.6) < H₂O (81.5) < HCONH₂ (88,5) < CH₃OH (89,2) < CF₃CH₂OH (94,6) [96]. Cette position d'équilibre dépend de la capacité de liaisons d'hydrogène et de la polarité du solvant [97] [98]. L'addition d'acides aux solutions de Rhodamine B dans des solvants protiques ou aprotiques produit un cation intensément par protonation du groupe carboxylate (Figure III-4-a). [96]

La conversion de la forme lactonique à la forme zwitterionique est sensible à la présence de groupes hydroxyles au point qu'une pièce blanche de cellulose devient rouge au contact d'une solution incolore de lactone. Dans les solvants polaires, aucune lactone n'est formée en présence de bases fortes.

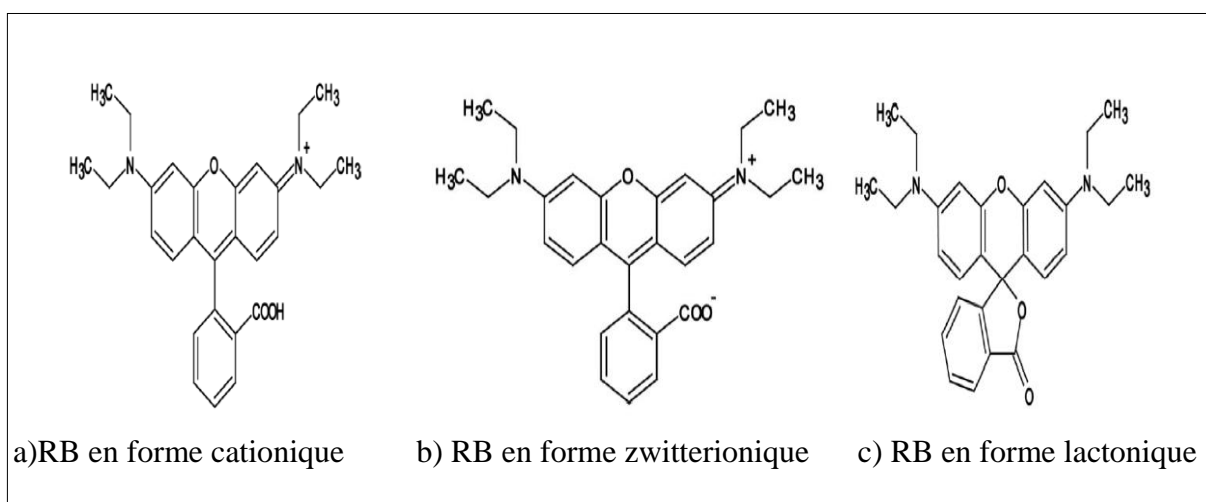


Figure III-2: les trois structures de la Rhodamine B cationique, zwitterionique et lactonique

III.4 Dangers des colorants :

Le déversement des colorants dans l'environnement présente un danger sur la biotique. L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvaises odeurs issues de la prolifération bactérienne. Ainsi que la turbidité et la coloration des rejets empêchent la photosynthèse des plantes aquatiques.

Lorsqu'une charge importante de la matière organique est apportée au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [99] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

Les colorants organiques synthétiques peuvent provoquer un danger à long terme car ces colorants, en particulier azoïques sont considérés comme des matières persistantes et très résistantes à la dégradation biologique naturelle [100]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique, tel que:

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés;
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques;
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants;
- Les substituants halogènes augmentent la persistance des colorants tels que les groupements alkyles.

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques pour empêcher la résorption d'une substance telle qu'un colorant, ou pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau. [101]

Par ailleurs, les produits utilisés dans l'industrie de textiles comme le chlore, forme avec les colorants des sous-produits appelés Trihalométhanes (THM) [102].

La concentration de ces sous-produits peuvent atteindre des centaines de mg/l et sont responsables du développement de cancers du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [103].

La Rhodamine B est classée comme un produit cancérigène de catégorie 3 (c à d. c'est une substance préoccupante pour l'homme en raison de ses effets cancérigènes pour lesquelles les informations disponibles sont insuffisantes pour la classer dans la catégorie 2)

Les effets aigus de l'exposition à la Rhodamine-B ont été décrits chez 17 patients qui ont été exposés au colorant aérosol dans un magasin d'entretien. Environ 10 livres de poudre de Rhodamine-B ont été renversées sur le sol du magasin. La durée moyenne d'exposition à la poussière dispersée était de 26 minutes. 16 des patients se sont plaints des symptômes aigus comprenant: une brûlure des yeux, un déchirement excessif des yeux, une brûlure nasale, des démangeaisons nasales, des douleurs thoraciques, une rhinorrhée, un toux, une dyspnée, une brûlure de la gorge, une peau prurigineuse, des maux de tête et nausées. Les radiographies de poitrine ne démontrent aucune pathologie pulmonaire aiguë. Tous les patients avaient une disparition de leurs symptômes dans les 24 heures suivant leur exposition [92]

Partie

Expérimentale

Chapitre IV

Matériel et Méthodes

IV Matériel et méthodes

Notre travail consiste à étudier une technique de couplage adsorption-potentiel électrochimique, appelée « électrosorption » et qui a pour but d'éliminer un colorant présent dans l'eau, et ce en améliorant la capacité d'adsorption du charbon actif en grains.

L'électrosorption est une technique qui combine deux procédés à la fois : l'application d'un potentiel électrique d'une part et l'adsorption classique sur un lit de charbon actif en grains, d'autre part.

Pour la réalisation de notre étude, nous avons choisi comme couple adsorbant- adsorbât le charbon actif en grains et la Rhodamine B.

Dans cette partie, nous présentons la description des produits et du matériel utilisés tout au long de notre travail, ainsi que la conception de la cellule d'électrosorption, le dispositif expérimental et le mode opératoire pour la réalisation de ce projet.

IV.1 Matériel utilisé

Matériel	Type
Pompes péristaltiques à faible débit	Masterflex
Potentiostat à 4 électrodes	AMEL7050
Spectrophotomètre	Secomam
pH-mètre	HANA instrument
Agitateurs de laboratoire	différentes marques

IV.2 Propriétés physico-chimiques du couple Adsorbat/adsorbant

Préparation du charbon actif avant de commencer la manipulation

Le charbon que nous avons utilisé est un mélange de deux charbons commerciaux dont l'un provient de la firme OTV© de référence : **NFEN12915** avec une surface spécifique de l'ordre $\approx 1183 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Avant de commencer tous les essais d'adsorption ou d'électrosorption, le charbon subit une préparation afin de désorber ses pores. Cette opération se déroule de la manière suivante :

- Le faire bouillir dans de l'eau déminéralisée durant 3 heures.
- Le faire sécher à 105°C dans l'étuve pendant 24 heures.
- Le mettre dans une enceinte hermétique afin qu'il puisse garder ses caractéristiques.

Les caractéristiques physico-chimiques de charbon **NFEN12915** se résument dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV-1 les caractéristiques physico-chimiques du charbon actif

Propriétés	Résultats	Ecart
Humidité (%)	4,21	± 0,07
Cendres (%)	5,25	± 0,15
Porosité (%)	27,0	± 0,3
Indice d'iode (mg/g)	1441	± 25
Densité réelle (g/cm ³)	1,59	± 0,03
Densité apparente (g/cm ³)	0,5	± 0,02
VPT (cm ³ /g)	1,38	± 0,01
Surface spécifique (m ² /g)	1183	± 30

Détermination du pH_{PZC} du charbon actif

Le pH_{pzc} nous permet de déterminer le caractère acide / base et la charge superficielle d'un adsorbant,

Méthode utilisée

Dans un erlen Meyer, nous versons 100 mL d'eau distillée maintenu à un pH initiale noté pH_i, à l'aide d'un acide HCl 1N et d'une base NaOH 1 N.

(La valeur du pH est l'une des valeurs de la gamme que nous avons choisi 2, 5, 7, 9, 12)

En ajoutant 0.1 g de charbon actif. Nous laissons le mélange sous une agitation moyenne pendant 24 h. A la fin nous mesurons le pH final noté pH_f.

Le pH_{pzc} est la valeur où la courbe coupe la ligne des abscisses.

Le résultat obtenu est représenté sur la figure IVV-1. D'après le graphe, le pH_{pzc} se trouve à un pH égal à 7.2. Qui veut dire un charbon neutre d'où les groupes basiques sont équivalents aux groupes acides.

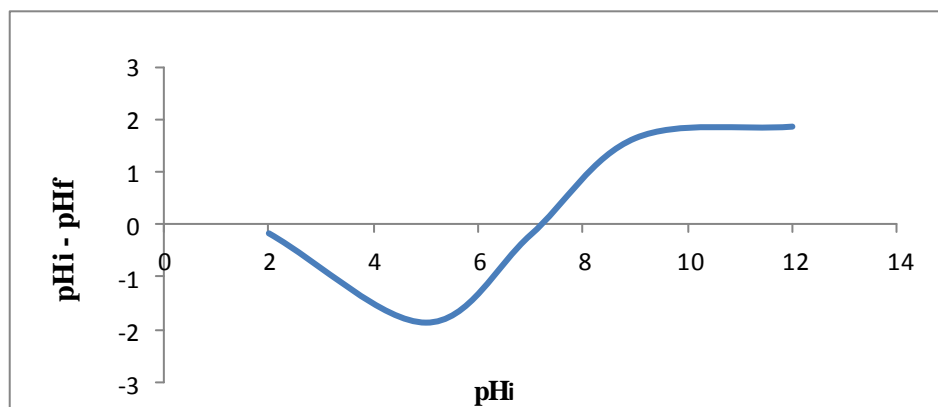


Figure IV-1: la variation du pH_i - pH_f en fonction du pH_i

Propriétés physico-chimiques de la Rhodamine B :

Nos études ont été effectuées en laboratoire sur des eaux synthétiques chargées en Rhodamine B. Ce dernier est un colorant très utilisé dans l'industrie de textile, il provient de biochem chemopharma. Ses caractéristiques physico-chimiques sont illustrées dans le tableau IV-2.

Tableau IV-2: Les caractéristiques physico-chimiques de la Rhodamine

Catégories	Produits biochimiques et réactifs, Biologie cellulaire
Forme	Poudre verte foncée
T° de fusion	210-211 °C
Solubilité	50 g/L
pH	3 – 4 à (10 g/L dans l'eau)
Conductivité	36 µS à (50 mg/l dans l'eau)
Masse volumique	0,79 g·cm ⁻³
Masse molaire	479,01 ± 0,028 g/mol

IV.3 Montage expérimental

IV.3.1 Montage spécifié à l'adsorption classique

L'appareillage utilisé lors de nos manipulations relatives à l'adsorption classique en mode continu, de la Rhodamine B sur un lit d'un charbon actif en grains est représenté sur la figure IV.2

Le montage comprend ce qui suit :

- ✓ Colonne en acier inoxydable ($\phi = 16$ mm, L = 30 cm) contenant une masse fixe de CAG
- ✓ Bac d'alimentation en solution aqueuse de Rhodamine B
- ✓ Pompe péristaltique à double canaux de marque « Masterflex » qui assure l'alimentation de la colonne par la solution de Rhodamine B, et l'aspiration de l'eau traitée vers le bac de récupération.

IV.3.2 Montage spécifié à l'électrosorption

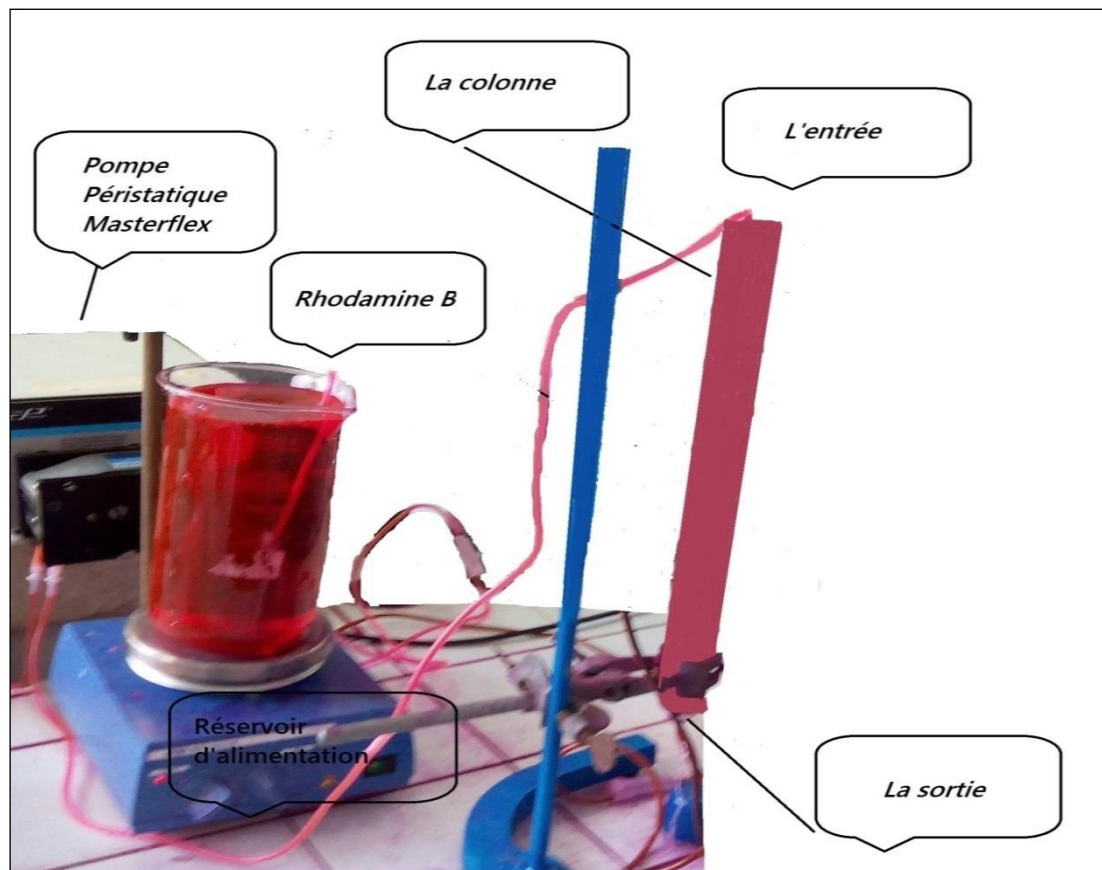
Le montage de l'électrosorption est le même que le montage de l'adsorption classique, mais en y ajoutant :

- ✓ un potentiostat de marque (AMEL 7050).
- ✓ une colonne en acier inoxydable est branchée au potentiostat et considérée comme une contre électrode.
- ✓ une tige en acier inoxydable au centre de la colonne, et la brancher au potentiostat pour jouer le rôle d'une électrode de travail.
- ✓ deux électrodes de référence (Ag/AgCl) de model 301 LOZOAOVO immergées dans une solution en KCl saturée 3 M,
- ✓ un fil électrique assurant la connexion entre l'électrode de travail et l'électrode de référence appropriée.
- ✓ Un pont salin en Agar Agar saturé en nitrate de potassium, qui relie les électrodes de références à la colonne, et ce pour assurer la migration des ions entre les deux compartiments.
- ✓ Un multimètre pour nous permettre de lire la différence de potentiel entre $E_{\text{colonne}}/E_{\text{ref}}$, et $E_{\text{tige}}/ E_{\text{colonne}}$

Préparation du pont salin

- 25 mL d'eau distillée.
- 10 g de nitrate d'ammonium.
- 2 g d'agar agar.

Le mélange est mis sur une plaque chauffante à faible température jusqu'à le liquide se gélifie.



.Figure IV-2 : Le montage expérimentale de l'adsorption classique

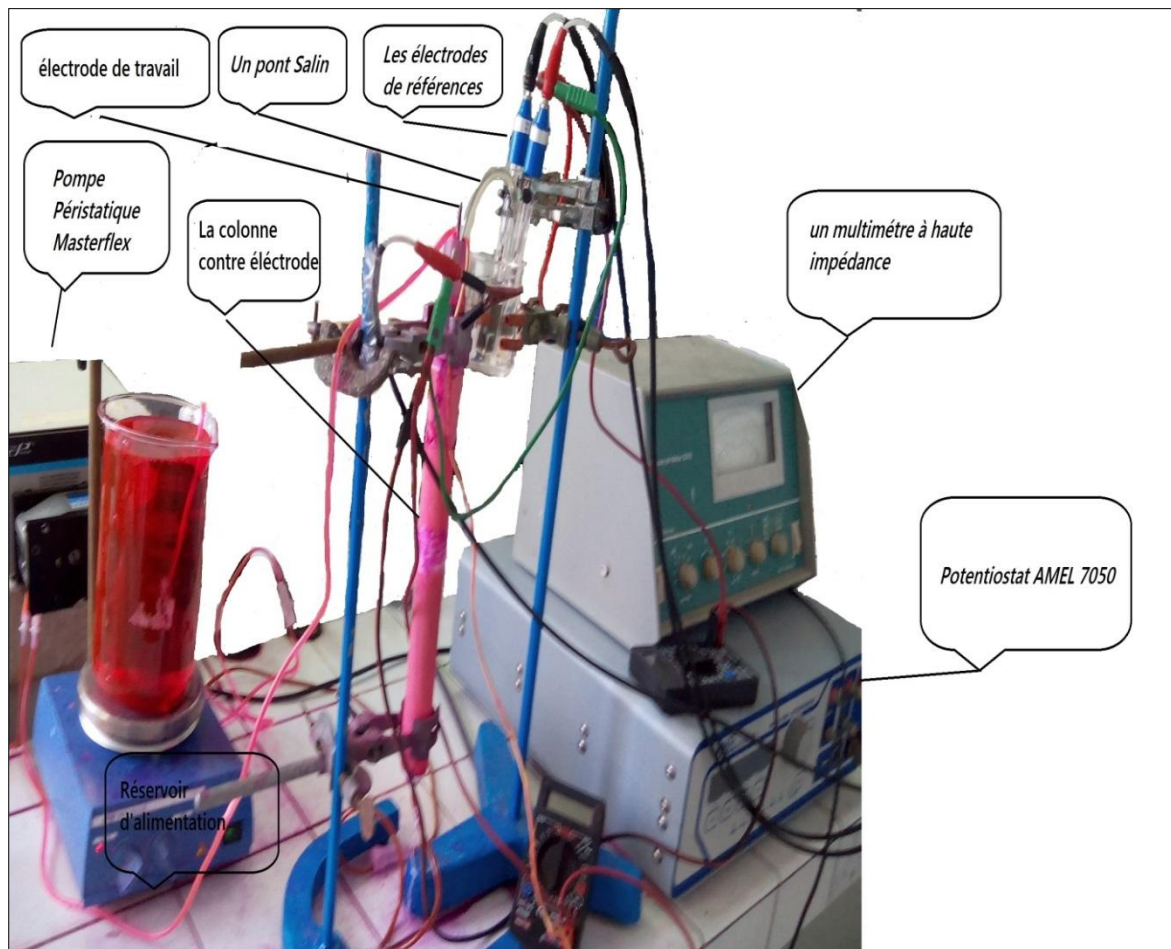


Figure IV-3: Le montage expérimental de l'électrosorption

IV.4 Conditions opératoires choisies initialement

Les conditions initiales que nous avons choisies pour entamer nos manipulations sont les suivantes :

- une masse de 5 g CAG qui correspond à une hauteur de 5 cm.
- débit d'entrée d'alimentation est le même que le débit de sortie est fixé à 10 ml/min
- une concentration initiale de la Rhodamine B de 50 mg/L
- pH de la solution de RhB d'alimentation [3.5-4.5]

IV.5 Méthodologie du travail

La procédure suivie pendant le déroulement de toutes les manipulations se résume aux lignes suivantes :

- Peser la quantité du charbon actif appropriée que nous avons déjà fixé à 5 g.
- Remplir la colonne du charbon actif
- Mettre la tige au centre de la colonne et la brancher avec le potentiostat.
- Verser dans la colonne doucement la solution de la rhodamine B initiale en mettant après le pont salin qui doit être immergé dans la colonne et le bécher du KCl.
- Mettre en marche le potentiostat en imposant le potentiel voulu.
- Brancher un multimètre entre la tige et la colonne (l'électrode de travail et la contre électrode), pour mesurer ΔE ($E_{\text{tige}} - E_{\text{colonne}}$) et vérifier que nous sommes au-dessous du potentiel d'électrolyse de l'eau.
- Effectuer des prélèvements de l'eau traitée périodiquement pour la mesure de la densité optique et du pH avec un pH-mètre (HANNA instruments).
- Dans le cas d'étude de l'influence du pH sur la capacité d'adsorption, nous ajustons le pH de la solution avec les solutions 1N de soude et d'acide chloridrique.

IV.6 Méthode d'analyse de la Rhodamine B

Rhodamine B est un colorant rouge qui absorbe dans le visible à une longueur d'onde maximale égale à 554 nm comme il est montré sur la figure IV- 4.

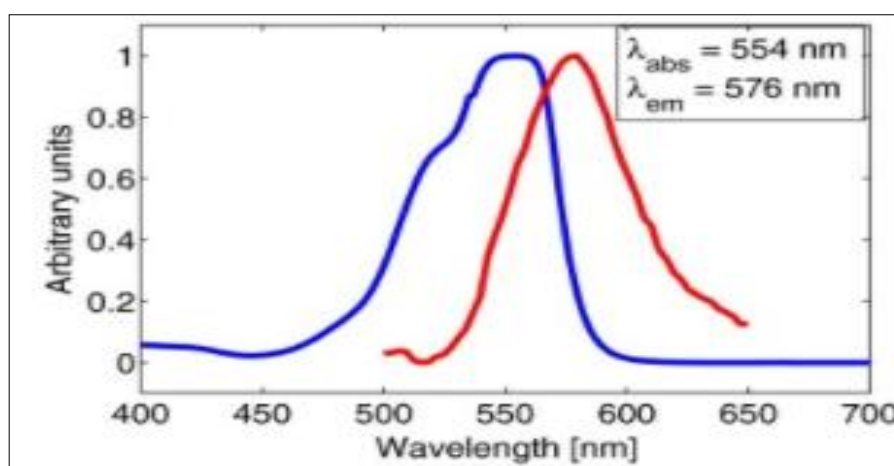


Figure IV-4: Spectre d'absorption et d'émission de $5 \cdot 10^{-5}$ M de concentrations de RB dans l'eau [109]

Courbe d'étalonnage

Afin de nous permettre d'obtenir nos résultats sous forme des concentrations massiques, nous devons convertir la densité optique lue sur le spectrophotomètre Visible (Secomam) utilisé pendant toutes nos manipulations, en une concentration massique et cela en traçant la courbe d'étalonnage correspondante à ce spectrophotomètre.

Pour ce faire, nous préparons une solution mère de la Rhodamine B avec la concentration voulue. Ensuite. Nous prenons des dilutions allons de 1 à 11 mg/L et nous mesurons leurs densités optiques à une longueur d'onde égale à 554 nm.

A la fin, nous traçons la courbe de la densité optique en fonction de la concentration, la courbe obtenue est présentée sur la figure IV-5.

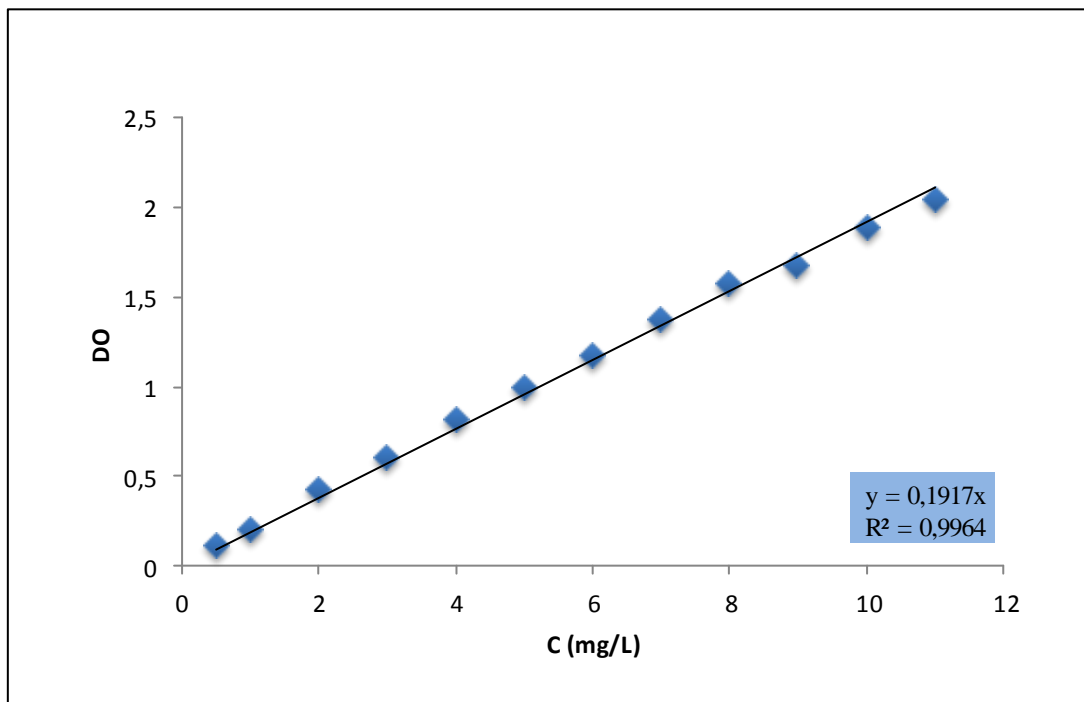


Figure IV-5: la courbe d'étalonnage de la Rhodamine B correspondante au spectrophotomètre Secomam

Chapitre V

Résultats et Discussions

V Résultats et discussions

V.1 Étude de l'influence du potentiel électrique sur l'adsorption de la Rhodamine B sur le charbon actif

V.1.1 Adsorption classique

Avec le montage expérimental N° 1 qui est illustré dans le paragraphe IV.2.1 nous réalisons l'adsorption classique de la Rhodamine B sur le charbon actif en grains.

Cette étape est considérée comme notre référence avec laquelle nous pouvons évaluer l'amélioration ou l'abaissement de la capacité d'adsorption du charbon actif. Le résultat obtenu est représenté sur la figure V-1.

V.1.2 Électrosorption :

L'étude de l'électrosorption de la RhB sur le charbon actif est réalisée avec le montage expérimental N°2 décrit dans les pages précédentes. Nous imposons à chaque manipulation un potentiel électrochimique $E_{\text{tige}}/E_{\text{AgAgCl}}$ bien défini.

Avec les potentiels cathodiques qui varient de +100 mV jusqu'à +600 mV l'électrosorption se fait dans les bonnes conditions, par contre avec les potentiels anodiques nous avons eu une électrolyse de l'eau, tel que le potentiel $E_{\text{colonne}}/E_{\text{AgAgCl}}$ atteint 3V. D'après le diagramme de POURBAIX (présenté dans l'annexe), à un ΔE supérieur à 1,23 V il y a une électrolyse de l'eau. Les résultats de cette partie sont représentés dans les figures (V-2, V-3, V-4, V-5, V-6 et V-7)

Nos courbes commencent après 20 min, en éliminant les deux premiers points pour éviter les erreurs systématiques faites et l'instabilité du système dans ce laps du temps.

Les courbes de percée ne sont pas de forme S, la partie du temps de percée dont la concentration de sortie est nulle n'existe pas. Cela signifie que la quantité du charbon actif est insuffisante pour traiter cette concentration d'adsorbat. Alors nous n'avons pas obtenu une différence avant les premiers 60 min.

Pour le pH, Nous observons que la tendance de toutes les courbes est la même, tel que notre solution de sortie sort au début avec un pH environs 6 qui décroît jusqu'à un pH(4). Ce résultat signifie qu'il y a une acidification de la solution de la Rhodamine B.

Calcul du taux d'abattement du charbon actif pour chaque courbe

Afin d'estimer l'efficacité de l'électrosorption, nous avons calculé le taux d'abattement obtenu pour chaque potentiel électrochimique appliqué par le biais de la relation (1). Les résultats sont représentés dans un graphe représenté dans la figure V-8.

$$\zeta = \int_{t_i}^{t_f} \frac{(C_i - C) dt}{C_i(t_i - t_f)} \quad (1)$$

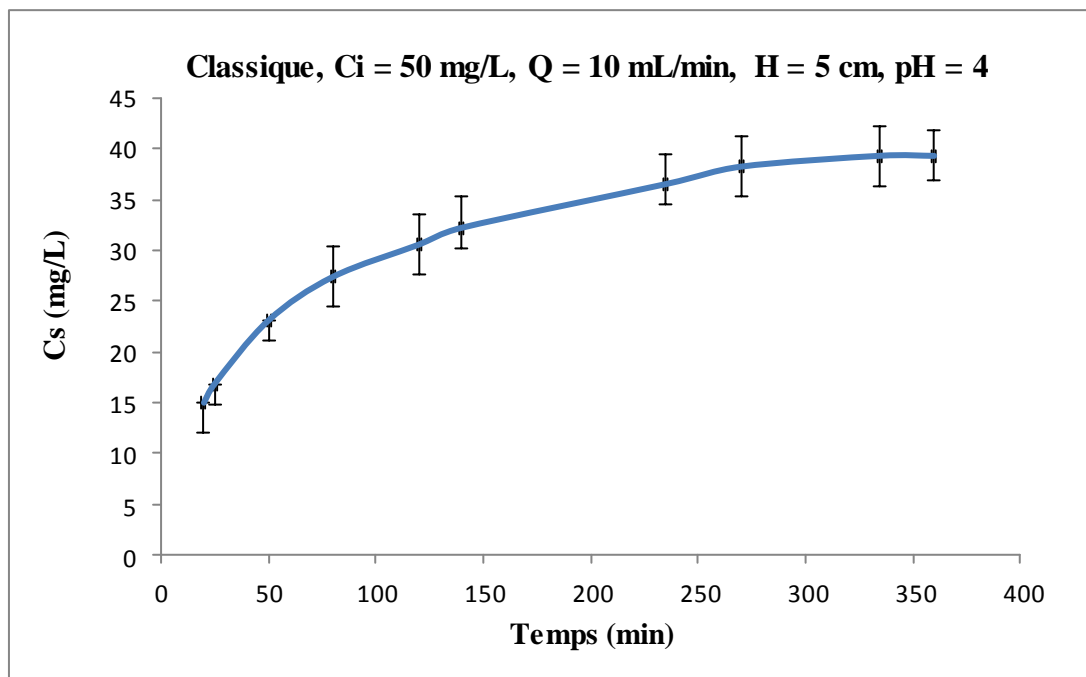


Figure V 1: La variation de la concentration de sortie en fonction du temps pour une adsorption classique

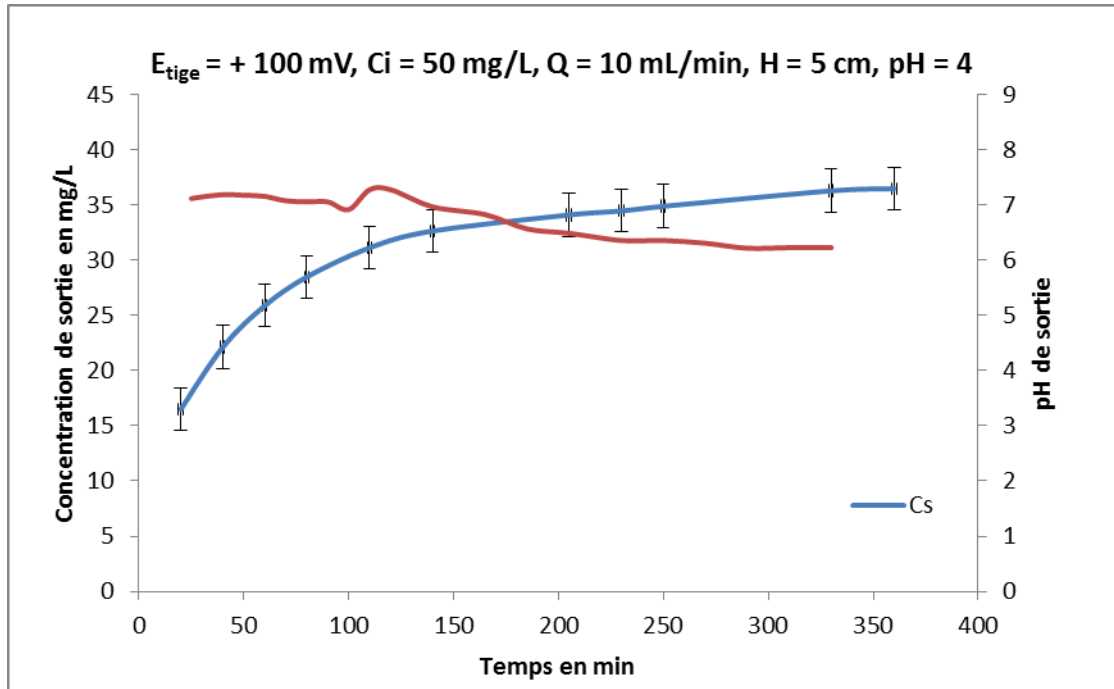


Figure V-1: La variation de la concentration de sortie de RB en fonction du temps à un potentiel électrochimique $E_{tige}/E_{AgAgCl} = +100$ mV

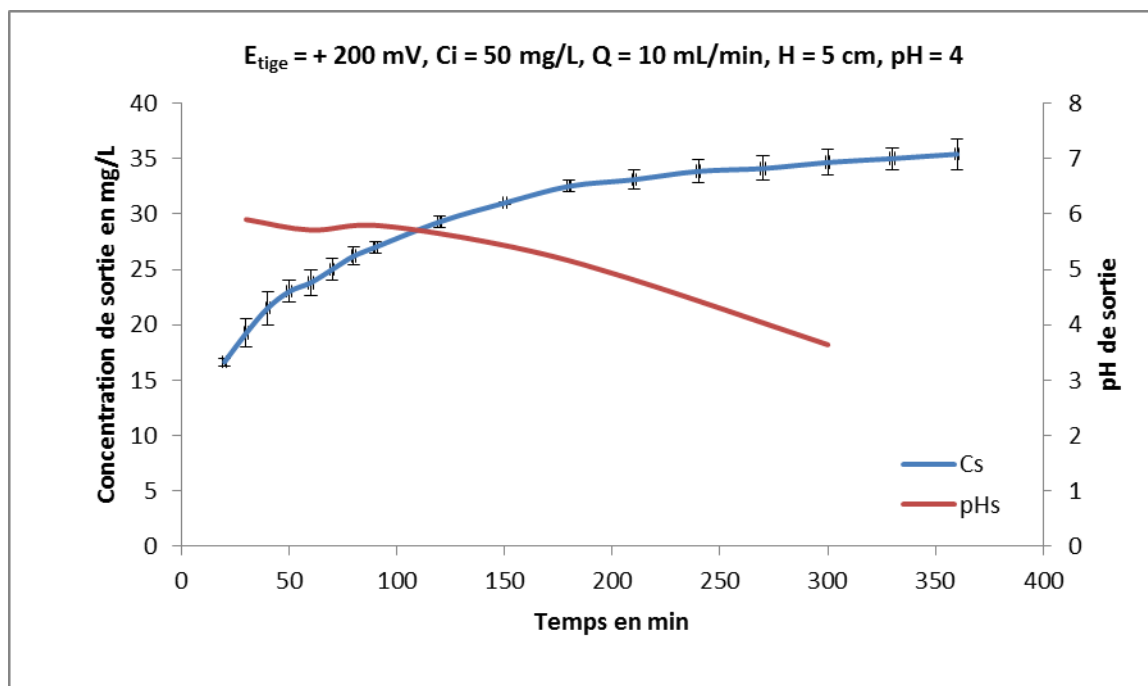


Figure V-3: La variation de la concentration de sortie de RB en fonction du temps à un potentiel électrochimique $E_{tige}/E_{AgAgCl} = +200$ mV

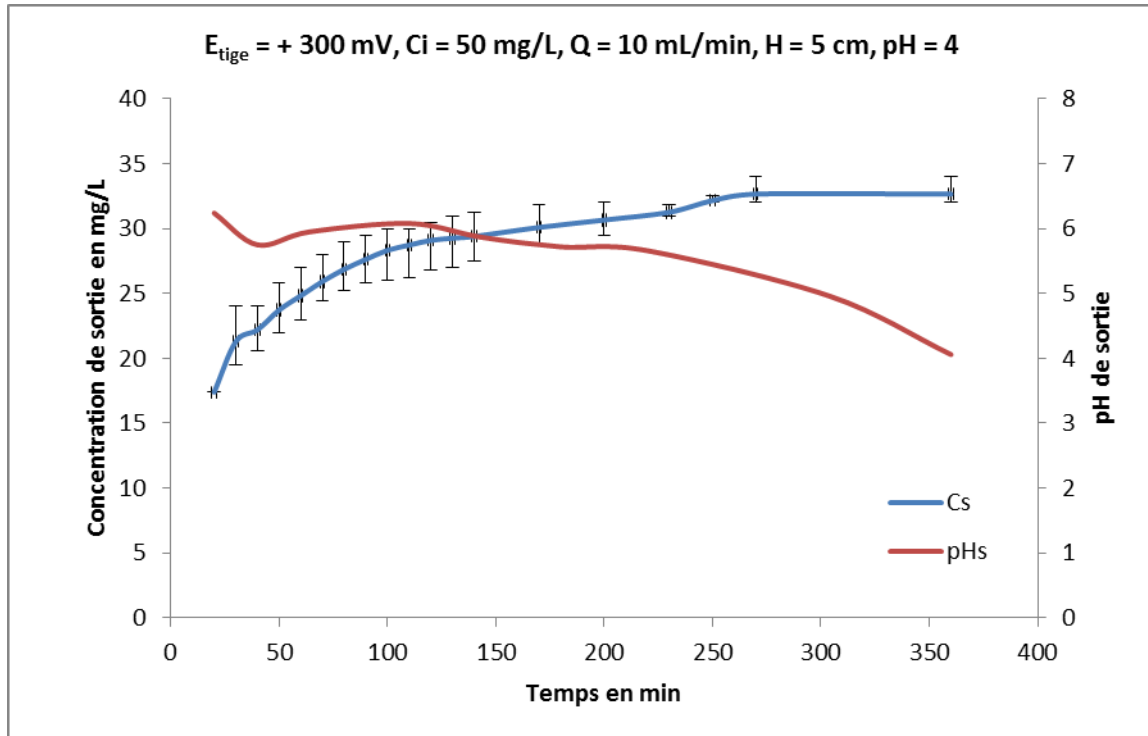


Figure V-2: La variation de la concentration de sortie de RB en fonction du temps à un potentiel électrochimique $E_{tige}/E_{AgAgCl} = +300 \text{ mV}$

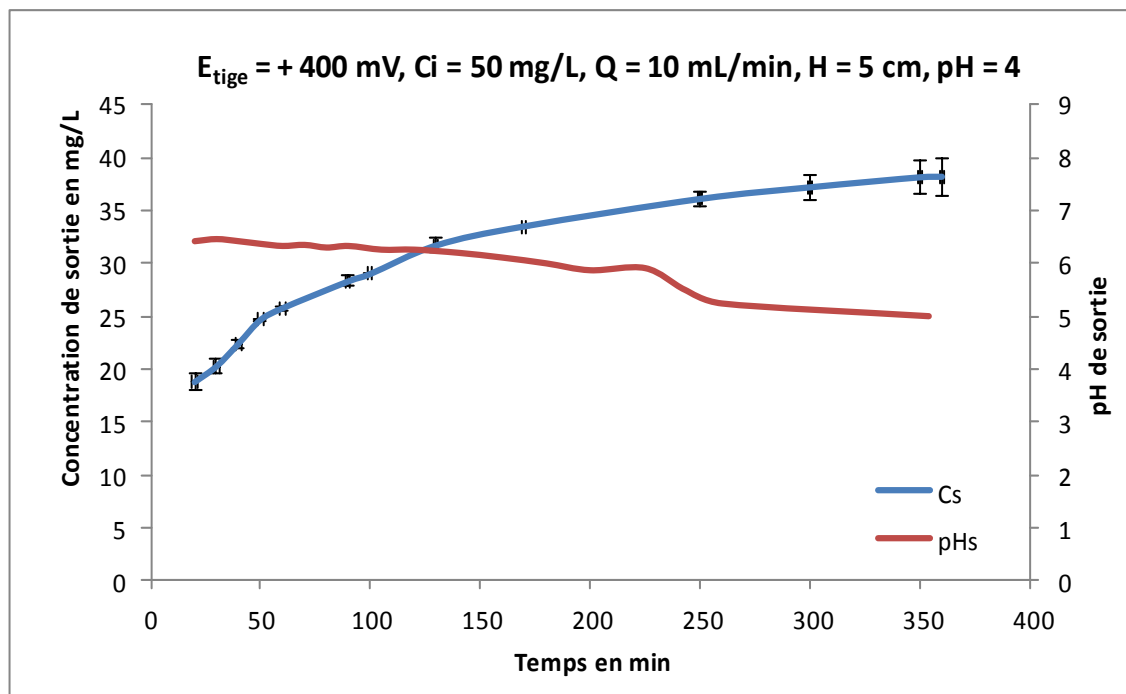


Figure V 5 : La variation de la concentration de sortie de RB en fonction du temps à un potentiel électrochimique $E_{tige}/E_{AgAgCl} = +400 \text{ mV}$

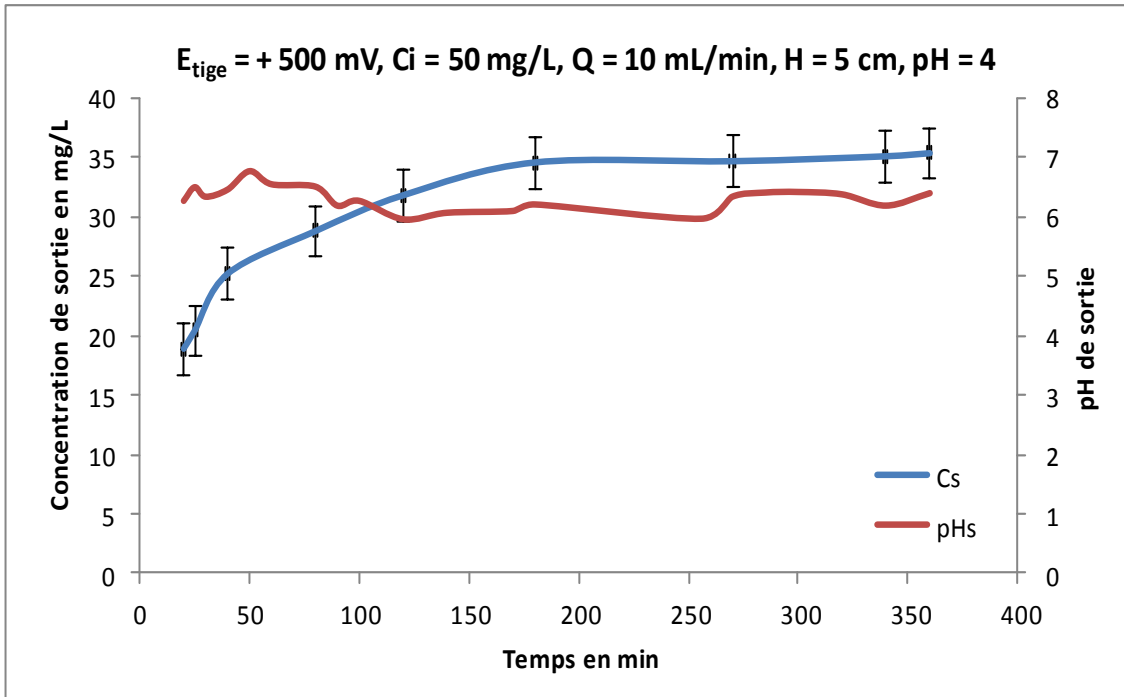


Figure V-3: La variation de la concentration de sortie de RB en fonction du temps à un potentiel électrochimique $E_{t\grave{e}ge}/E_{\text{AgAgCl}} = +500 \text{ mV}$

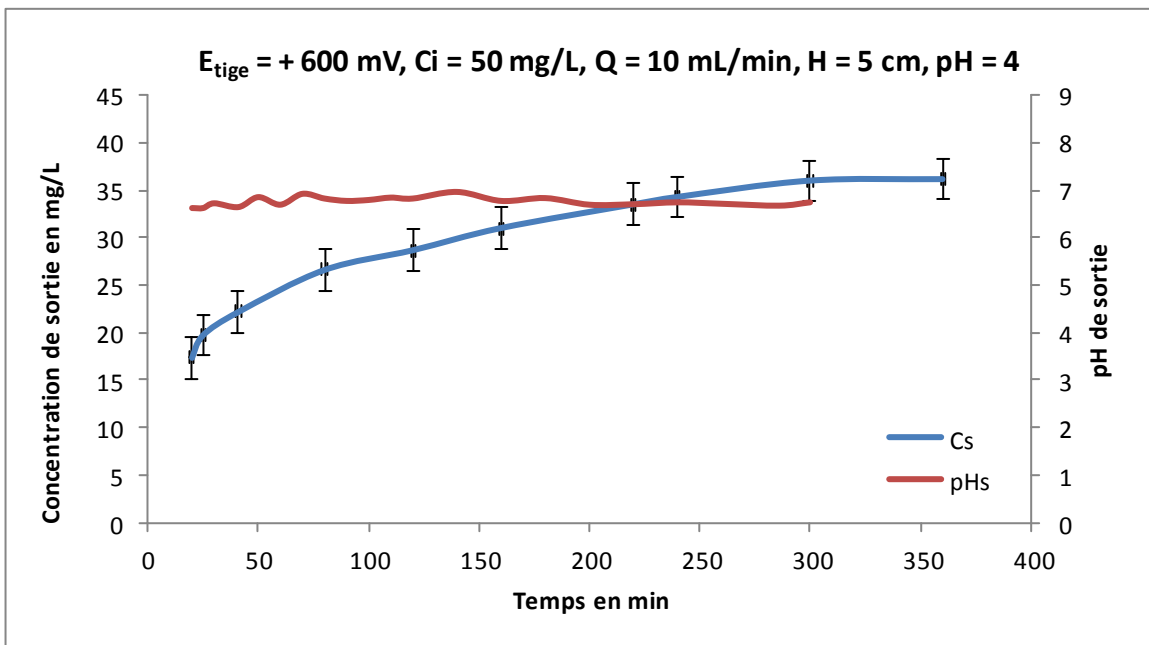


Figure V-4: La variation de la concentration de sortie de RB en fonction du temps à un potentiel électrochimique $E_{t\grave{e}ge}/E_{\text{AgAgCl}} = +600 \text{ mV}$

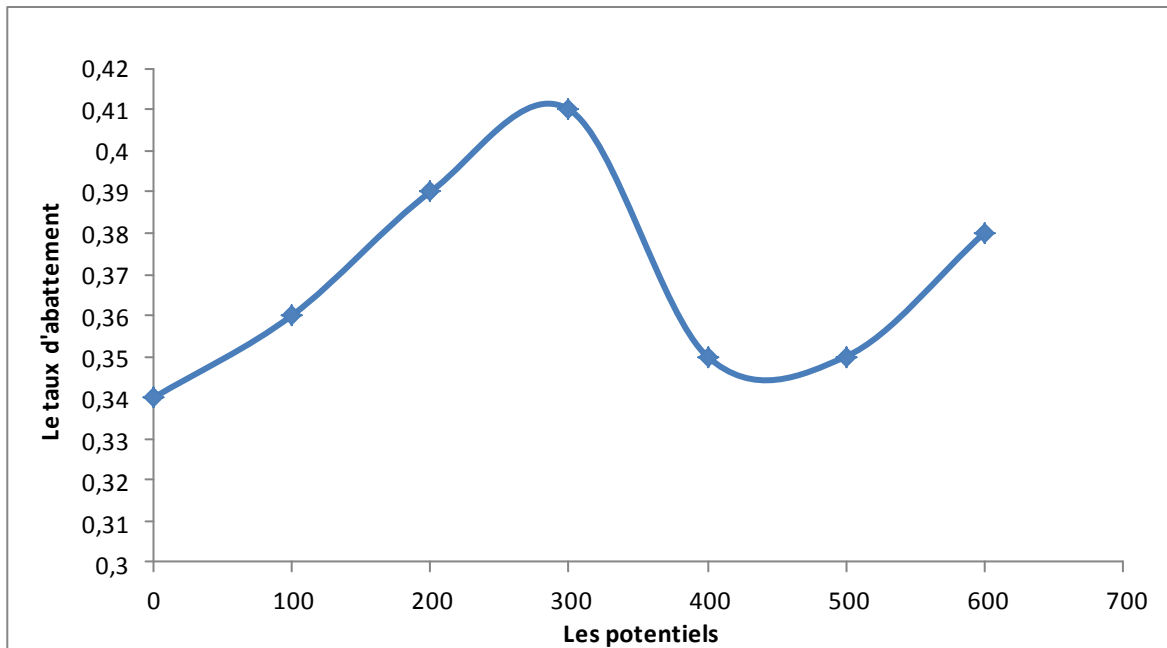


Figure V-5: La variation du taux d'abattement en fonction du potentiel

L'évolution du pH en fonction du temps indique une acidification de la solution durant l'expérience. Nous remarquons clairement qu'il y a un relargage des protons au début, cela indique que les groupements fonctionnels acides qui se trouvent sur la surface du charbon actif sont responsables sur l'adsorption de la Rhodamine B par échange d'ions.

S.Hazourli [104] a travaillé sur l'influence de divers traitements sur les groupements d'oxygènes superficiels. Parmi ces traitements est l'application d'un champ électrique sur le charbon actif en grain (électrosorption). Il a trouvé que l'application d'un potentiel électrique modifie les groupements du charbon fonctionnels superficiels. Certains potentiels augmentent la quantité des groupements basiques d'autres augmentent la quantité des groupements acides.

D'après ce résultat nous pouvons déduire qu'il y a eu une augmentation dans les groupements acides du charbon actif. Ce qui a permis d'augmenter la capacité d'adsorption de la RhB.

De l'ensemble de ces résultats, nous pouvons affirmer que le taux d'abattement de la Rhodamine B sur le charbon actif varie en fonction du potentiel électrochimique appliqué. Il est intéressant de constater que les performances du charbon actif sont nettement meilleures pour la majorité des potentiels électrochimiques appliqués comparativement à l'adsorption

classique. En effet à un potentiel de 300 mV, une amélioration de 20% est atteinte où le taux d'abattement 0.41 est obtenu, comparé au taux 0.34 de l'adsorption classique.

A ce potentiel optimal de 300 mV/ENA, nous avons poursuivi notre étude pour déterminer l'influence du pH sur les performances d'électrosorption.

V.2 Influence du pH sur la capacité d'adsorption de la Rhodamine B sur le charbon actif

Les résultats de l'effet du pH sur les capacités de l'électrosorption (Fig.V.6) ont été obtenus en opérant dans la gamme du pH de 2 à 11

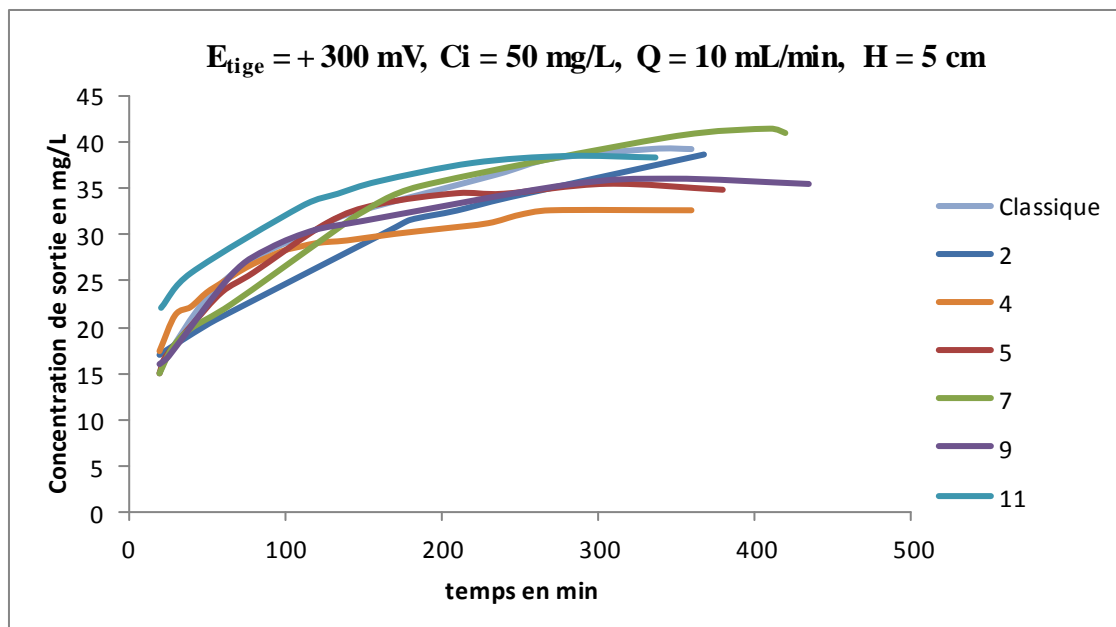


Figure V-6: La cinétique de l'électrosorption à $E=300\text{mV/ECA}$ pour différents pH

D'une manière générale, les résultats indiquent une influence relativement faible du pH et cela malgré la large gamme de ce paramètre allant de 2 à 11. Toutefois des petites remarques peuvent être apportées.

A titre d'exemple, le pH 4 (c à d. le pH naturel de la Rhodamine B) donne la meilleure adsorption après 160 min. Par contre, le pH égal 2 donne la meilleure adsorption avant 160 min.

De même, les courbes correspondantes au pH 5 et pH 9 sont pratiquement identiques et représentent des électrosorptions légèrement faibles par rapport à la courbe du pH 4.

Enfin, la courbe qui correspond à un pH 7 et la courbe de l'adsorption classique sont pratiquement identiques. Les capacités les plus faibles de l'électrosorption sont obtenues pour le pH le plus basique de valeur 11.

Ces résultats sont confirmés par ceux obtenus par A.A.Inyinbor et al, [105] lors de l'adsorption de la Rhodamine B sur un charbon préparé à partir des fruits *Raphia hookeri* et par Meriem ZEMOUCHE et Oualid HAMDAOUI [106] qui ont travaillé sur l'élimination de la Rhodamine B par un charbon préparé à partir des céréales. En effet, il a été constaté une meilleure adsorption à pH 3, plus faible à pH 2 et très faible à pH 12.

Les résultats obtenus peuvent être expliqués comme il suit :

- pH 2, inférieur à un pH 3.2 (pKa de la Rhodamine B), Richard Christ [96] mentionne dans “solvent and solvent effect in organic chemistry” que la Rhodamine B est sous forme cationique (RBH^+) que ce soit dans un solvant protique ou aprotique, d'où les groupements carboxyliques du charbon actif peuvent fortement fixer les molécules de la Rhodamine B par échange d'ions comme le confirme l'évolution du pH durant la cinétique.
- pH 5, inférieur au pH_{PZC} le charbon actif est positif. Aussi la Rhodamine B est sous forme zwitterionique et en équilibre avec la forme lactonique (neutre), Alors les zwitterions de la Rhodamine B s'attire de la surface positive du côté carboxylique négatif. Cette force électrostatique s'applique sur les zwitterions seulement et non pas sur les lactones cela qui signifie la faible décroissance de l'électrosorption de la RhB par rapport au cas où la Rhodamine est cationique. La même explication pour le pH 9 sauf que dans ce cas, la RhB est fixée par son groupe positif d'amine quand les groupements acides du charbon actif adsorbent les OH^- .
- pH 7, le charbon est dans son point isoélectrique, dans ce cas les forces électrostatiques sont très faibles. Ce qui explique la mauvaise capacité d'adsorption à ce pH.
- pH très basique, la lactone est absente dans la solution de la Rhodamine B comme nous l'avons déjà mentionné dans la partie bibliographique. Cela conduit à

l'agrégation de la RhB à cause des interactions électrostatiques attractives entre les groupes carboxyliques et les groupes xanthènes de la molécule de la RhB comme Lopez Arbeloa et Ruiz Ojeda [110] l'ont indiqué. Les dimères produits empêchent l'adsorption de la RhB sur le charbon actif.

Conclusion générale

La mise en œuvre du procédé de l'électrosorption a prouvé que les conditions optimales obtenues permettaient de croître la capacité du CA de l'ordre de 20%. Ce qui est considérable lors du traitement des effluents industriels.

De même, l'application de potentiels défavorables à l'adsorption de la RhB pourrait s'avérer un atout majeur pour la génération du charbon actif et la réduction de l'éluât en termes de quantité et volume.

Nos résultats, bien que réalisés en électrosorption à un potentiel de 300 mV/EA, concordent en termes d'interprétation des mécanismes avec ceux de l'adsorption classique cités par divers auteurs.

Annexe

Diagramme de POURBAIX

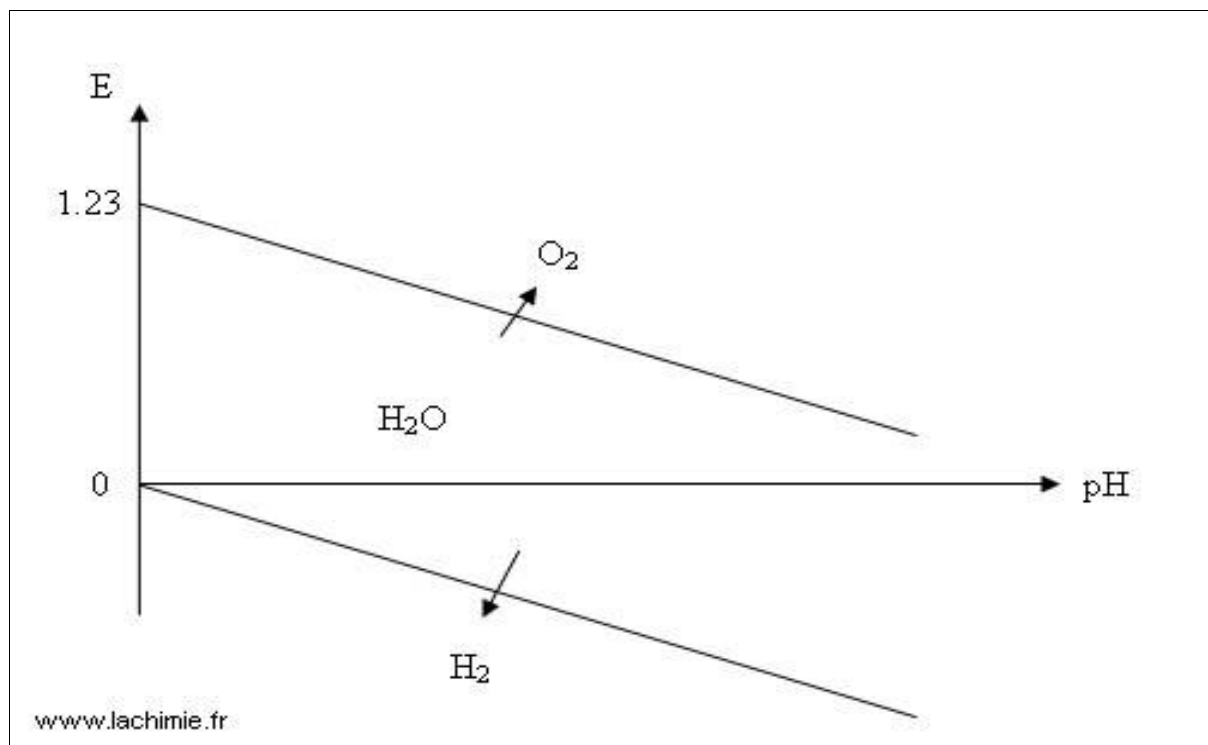


Figure V-7: Diagramme de POURBAIX de H₂O

Références

- [1] T.J. Bandoz, C.O. Ania, «Surface Chemistry of Activated Carbons and its Characterization,» *Elsevier Ltd*, p. 160, 2006.
- [2] H.Sontheimer, J. Crittenden, R.S.Summers, , Activated Carbon, for Water Treatment, 2nd edn, Karlsruhe, Germany: Forschungstelle Engler – Bunte Institute, Universita`t Karlsruhe, 1988.
- [3] Aktas, Ferhan Çeçen et Özgür, Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment., Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
- [4] W. H. M. M. S. Amit Bhatnagar, «An overview of the modification methods of activated carbon for its,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 219, p. 499–511, 2013.
- [5] T.J. Bandoz, M.J. Biggs, K.E. Gubbins, Y. Hattori, Y. Liyama, K. Kaneko, J. Pikunic, K.T.Thomson, *Chemistry and Physics of Carbon* , vol. 28, p. 41, 2001.
- [6] R. T. Yang, *Chemistry and Physics of Carbons*, vol. 19, p. 163, 1984.
- [7] J.A. Menendez, L.R. Radovic, B. Xia, J. Phillips, *J. Phys. Chem*, vol. 100, p. 17243, 1996.
- [8] J.A. Menendez, J. Phillips, B. Xia et L. R. Radovic, *Langmuir*, vol. 12, p. 4404, 1996.
- [9] C.A. Leon-Leon, J.M. Solar, V. Calemma and L.R. Radovic, *Carbon*, vol. 30, p. 797, 1992.
- [10] J. M. E. F. a. D. S. M.A. Montes-Moran, *J. Phys. Chem. B*, vol. 102 , n° %15595, 1998.
- [11] V.A. Garten, D.E. Weiss and J.B. Willis, Aust, *J. Chem*, vol. 10, p. 295, 1957.
- [12] E. Papirer, S. Li et J.B. Donnet, *Carbon*, vol. 25, p. 243, 1987.
- [13] J. D. S. L. a. J. D. E. Papirer, *Carbon*, vol. 29, n° %1 69, 1991.
- [14] E. Fuente, J.A. Menendez, D. Suarez, M.A. Montes-Moran, *Langmuir*, vol. 19, p. 3505, 2003.
- [15] R. M. H. Boehm, *Carbon*, vol. 36, p. 1697, 1998.
- [16] A. Bagreev, J.A. Menendez, I. Dukhno, Y. Tarasenko and T.J. Bandoz, *Carbon*, vol. 42, p. 469, 2004.
- [17] A. Stohr, H.P. Boehm et R. Schlogl, *Carbon*, vol. 29, p. 707, 1991.
- [18] S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski , A. Swiatkowski, *Carbon*, vol. 35, p. 1799, 1997.
- [19] J. Lahaye, G. Nanse, A. Bagreev et V. Strelko, *Carbon*, vol. 37, p. 585, 1999.
- [20] Y. Tomastubara, S. Ida, H. Fujitsu et H. Mochida, *Fuel*, vol. 63, p. 1738, 1984.
- [21] R.C. Bansal, F.J. Vastola , P.L. Walker, *Carbon*, vol. 12, p. 355, 1974.
- [22] Barrer, R.M., *J. Chem. Soc*, vol. 2, p. 1256, 1936.
- [23] Walker, P. Redmon et P.L., *J. Phys. Chem*, vol. 64, p. 355, 1974.
- [24] M.L. Studebaker, *Rubber ChemTechnol*, vol. 30, p. 1401, 1957.
- [25] Walker, J.P. Redmond et P.L., *J. Phys. Chem.*, vol. 64, p. 1093, 1960.
- [26] B.R. Puri, C.M. Jain and R.S. Hazra, *J. Indian Chem. Soc*, vol. 43, p. 554, 1966.
- [27] C. Chang, *Carbon*, vol. 19, p. 175, 1081.
- [28] B.R. Puri, A.K. Balwar, R.S. Hazra, *J. Indian Chem. Soc*, vol. 44, p. 975, 1967.
- [29] B.R. Puri, C.M. Jain and R.S. Hazra, *J. Indian Chem. Soc*, vol. 43, p. 67, 1966.
- [30] T. DohI, M. Asano et S. Margari, *Tanso*, vol. 57, p. 192, 1969.
- [31] Derbyshire, M. Jagtoyen et F., *Carbon*, vol. 36, p. 1085, 1998.
- [32] S. Bourginot, M. Le Bras, R. Delobel, P. Breant , J.M. Tremillon, *Carbon*, vol. 33, p. 283, 1995.
- [33] Bourginot, M. Le Bras, R. Delobel, P. Breant et J.M. Tremillon S, *Carbon*, vol. 33, p. 283, 1995.
- [34] L. Monser, N. Adhoum, «Modified activated carbon for the removal of copper,zinc, chromium and

cyanide from wastewater,» *Separ. Purif. Technol*, vol. 26, p. 137–146, 2002.

- [35] P. Pietrowski, I. Ludwiczak, J. Tyczkowski, «Activated carbons modified by Ar and CO₂ plasmas – acetone and cyclohexane adsorption,» *Mater. Sci.MEDZ`IAGOTYRA*, vol. 18, p. 158–162, 2012.
- [36] W. Shen, Z. Li, Y. Liu, «Surface chemical functional groups modification of porous carbon,» *Rec. Patents Chem. Eng*, vol. 1, p. 27–40, 2008.
- [37] D. Aggarwal, M. Goyal, R.C. Bansal, «Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution,» *Carbon*, vol. 37, p. 1989–1997, 1999.
- [38] M.A. Alvarez-Merino, V. Lopez-Ramon, C. Moreno-Castilla, «A study of the static and dynamic adsorption of Zn(II) ions on carbon materials from aqueous solutions,» *J. Colloid Interface Sci*, vol. 288, p. 335–341, 2005.
- [39] Y.F. Jia, K.M. Thomas, «Adsorption of cadmium ions on oxygen surface sites in activated carbon,» *Langmuir*, vol. 16, p. 1114–1122, 2000.
- [40] J.A. Menendez, J. Phillips, B. Xia, L.R. Radovic, «On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: In the search of carbons with stable basic properties,» *Langmuir*, vol. 12, p. 4404–4410, 1996.
- [41] K. Jurewicz, K. Babel, A. Ziolkowski, H. Wachowska, «Amoxidation of active carbons for improvement of supercapacitor characteristics,» *Electrochim. Acta*, vol. 48, p. 1491–1498, 2003.
- [42] C.L. Mangun, K.R. Benak, J. Economy, K.L. Foster, «Surface chemistry, pore sizes and adsorption properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia,» *Carbon*, vol. 39, p. 1809–1820, 2001.
- [43] R.J.J. Jansen, H.v. Bekkum, «XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon,» *Carbon*, vol. 33, p. 1021–1027, 1995.
- [44] E. Raymundo-Pinero, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, «The role of different nitrogen functional groups on the removal of SO₂ from flue gases by N-doped activated carbon powders and fibres,» *Carbon*, vol. 41, pp. 1925–1932, 2003.
- [45] S. Miyanaga, A. Hiwara, H. Yasuda, «Preparation and high bacteriostatic action of the activated carbons possessing ultrafine silver particles,» *Sci. Technol.Adv. Mat*, vol. 3, p. 103–109, 2002.
- [46] A.R. Yeddou, S. Chergui, A. Chergui, F. Halet, A. Hamza, B. Nadjemi, A. Ould Dris, J. Belkouch, «Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide in presence of copper-impregnated activated carbon,» *Minerals Eng*, vol. 24, p. 788–793, 2011.
- [47] E. Tchomgui-Kamga, V. Alonzo, C.P. Nansu-Njiki, N. Audebrand, E. Ngameni, A. Darchen, «Preparation and characterization of charcoals that contain dispersed aluminum oxide as adsorbents for removal of fluoride from drinking water,» *Carbon*, vol. 48, p. 333–343, 2010.
- [48] R.L. Vaughan Jr., B.E. Reed, «Modeling As(V) removal by a iron oxide impregnated activated carbon using the surface complexation approach,» *Water Res*, vol. 39, p. 1005–1014, 2005.
- [49] Jae-Kyu Yang, Heung Jai Park, Seung-Mok Lee, «Removal of Cu(II) by activated carbon,» *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 337, pp. 1–3, 2009.
- [50] C.O. Ania, J.B. Parra, J.A. Menéndez, J.J. Pis, «Effect of microwave and conventional regeneration on the microporous and mesoporous network and on the adsorptive capacity of activated carbons,» *Micropor. Mesopor Mater*, vol. 85, p. 7–15, 2005.
- [51] A. Dehdashti, A. Khavanin, A. Rezaee, H. Assilian, M. Motalebi, «Application of microwave irradiation for the treatment of adsorbed volatile organic compounds on granular activated carbon,» *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng*, vol. 8, p. 85–94, 2011.
- [52] Q.-S. Liu, T. Zheng, N. Li, P. Wang, G. Abulikemu, «Modification of bamboo based activated carbon using microwave radiation and its effects on the adsorption of methylene blue,» *i. Appl. Surf. Sc*, vol.

256, p. 3309–3315, 2010.

- [53] C. Zaror, «Enhanced oxidation of toxic effluents using simultaneous ozonation and activated carbon treatment,» *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 70, p. 21–28, 1997.
- [54] U. Jans, J. Hoigné, «Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals,» *Ozone, Sci. Eng.*, vol. 20, p. 67–90, 1998.
- [55] J. Rivera-Utrilla, M. Sanchez-Polo, «Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase,» *Appl. Catal. B: Environ.*, vol. 39, p. 319–329, 2002.
- [56] Buchwald, Grzegorz Lota, «The application of activated carbon modified by ozone treatment for energy storage,» *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 20, n° 110, pp. 2857–2864, 2016.
- [57] D. Lee, S.H. Hong, K.-H. Paek, W.-T. Ju, «Adsorbability enhancement of activated carbon by dielectric barrier discharge plasma treatment,» *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, p. 2277–2282, 2005.
- [58] D.P. Wilcox, E. Chang, K.L. Dickson, K.R. Johansson, «Microbial growth associated with granular activated carbon in a pilot water treatment facility,» *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 46, p. 406–416, 1983.
- [59] Z. Li, B. Dvorak, X. Li, «Removing 17 β -estradiol from drinking water in a biologically active carbon (BAC) reactor modified from a granular activated carbon (GAC) reactor,» *Water Res.*, vol. 46, p. 2828–2836, 2012.
- [60] B.-J. Li, J. Hu, L.-Y. Huang, Y. Lv, J. Zuo, W. Zhang, W.-C. Ying, M.R. Matsumoto, «Removal of MTBE in biological activated carbon adsorbers,» *Environ. Prog. Sustain. Energy*, in press.
- [61] S.R. Ha, S. Vinitnantharat, «Competitive removal of phenol and 2,4-dichlorophenol in biological activated carbon system,» *Environ. Technol.*, vol. 21, p. 387–396, 2000.
- [62] J.P. van der Hoek, J.A.M.H. Hofman, A. Graveland, «The use of biological activated carbon filtration for the removal of natural organic matter and inorganic micropollutants from water,» *Water Sci. Technol.*, vol. 40, p. 257–264, 1999.
- [63] L.T.J.v.d. Aa, R.J. Kolpa, L.C. Rietveld, J.C.v. Dijk, «Improved removal of pesticides in biological granular activated carbon filters by pre-oxidation of natural organic matter,» *J. Water Supply: Res. Technol.-AQUA*, vol. 61, p. 153–163, 2012.
- [64] J. Liu, J. Yu, D. Li, Y. Zhang, M. Yang, «Reduction of bromate in a biological activated carbon filter under high bulk dissolved oxygen conditions and characterization of bromate-reducing isolates,» *Biochem. Eng. J.*, vol. 65, pp. 44–52, 2012.
- [65] Y.S. Matros, G.A. Bunimovich, , *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol.3.first ed, vol. 3, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1997..
- [66] D.D. Caudle, J.H. Tucker, J.L. Cooper, B.B. Arnold, A. Papastamataki, «Electrochemical demineralization of water with carbon electrodes,» research and development progress Report 188, , U.S. Department of the Interior, May 1966.
- [67] B.B. Arnold, G.W. Murphy, «Studies on the electrochemistry of carbon and chemically-modified carbon surfaces,» *J. Phys. Chem.*, vol. 65 , n° 11, p. 135–138, 1961.
- [68] A.M. Johnson, A.W. Venolia, J.Newman, R.G. Wilbourne, C.M.Wong, W.S. Gillam, S. Johnson, R.H. Horowitz, «The electrosorb process for desalting water, R&D,» Progress Report 516 (USDI Publication 200 056), Office of Saline Water, Washington, 1970.
- [69] A.M. Johnson, J. Newman, «Desalting by means of porous carbon electrodes,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 118, p. 510–517, 1971.
- [70] Y. Oren, A. Soffer, «Water desalination by means of electrochemical parametric pumping: the equilibrium properties of a batch unit cell,» *J. Appl. Electrochem.*, vol. 13, p. 473–487, 1983.
- [71] A. S. Y. Oren, «Water desalination by means of electrochemical parametric pumping: separation

- properties of a multistage column,» *J. Appl. Electrochem*, vol. 13, p. 484–494, 1983.
- [72] K.Y. Foo, B.H. Hameed, «A short review of activated carbon assisted electrosorption process: An overview, current stage and future prospects,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 170, p. 552–559, 2009.
- [73] H.Teng, Y.R. Nian, *J. Electroanal. Chem*, vol. 540, p. 119, 2003.
- [74] R.L. McCreery, K.K. Cline, C.A. McDermott, M.T. McDermott, *J. Colloids Surface*, vol. 93, p. 211, 1994.
- [75] A. Yoshida, I. Tanahashi et A. Nishimo, *Carbon*, vol. 28, p. 611, 1990.
- [76] Y.H. Han, X. Quan, S. Chen, H.M. Zhao, C.Y. Cui, Y.Z. Zhao, «Electrochemically enhanced adsorption of phenol on activated carbon fibers in basic aqueous solution,» *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 299, p. 766–771, 2006.
- [77] H.B. Li, Y. Gao, L.K. Pan, Y.P. Zhang, Y.W. Chen, Z. Sun, «Electrosorptive desalination by carbon nanotubes and nanofibres electrodes and ion-exchange membranes,» *Water Res*, vol. 42, p. 4923–4928, 2008.
- [78] L.R. Radovic, C.A. Leon y Leon, *Chemistry and Physics of Carbon*, 24, Marcel Dekker, New York: P.A. Thrower, 1990.
- [79] M.A. Montes-Moran, D. Suarez, J.A. Menendez et E. Fuente, *Carbon*, vol. 42, p. 1219, 2004.
- [80] J. M. E. F. a. D. S. M.A. Montes-Moran, *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, n° 15595, 1998.
- [81] E. Gurr, *synthetic dyes in biology, medicine and chemistry*, London and new york: Academic Press INC, 1971.
- [82] Demirbas, «Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from,» *J. Hazard. Mater.*, vol. 167, p. 1–9., 2009.
- [83] E. Forgacs, T. Cserháti, G. Oros, «Removal of synthetic dyes from wastewaters,» *review, Environ. Int.*, vol. 30, p. 953–971, 2004.
- [84] Mohamad Amran Mohd Salleh, Dalia Khalid Mahmoud, Wan Azlina Wan Abdul Karim, Azni Idris, «Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes,» *Desalination*, vol. 280, pp. 1-13, 2011.
- [85] «dyes colours,» [En ligne]. Available: www.dyescolours.com/reactive-dyes.html.
- [86] H.J. Conn, *A handbook on the nature and uses of the dyes employed in the biological laboratory*, Baltimore 2, maryland: The Williams and Wilkins Company, 1953.
- [87] O.D. Tyagi, M.S. Yadav, M. Yadav, *A Textbook of Synthetic Dyes.*, New Delhi, DELHI, India: ANMOL Publications PVT. LTD., 2002.
- [88] E. Eren, «Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite 88–93,» *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, 2009.
- [89] G. Mishra, M. Tripathy, *A critical review of the treatment for decolorization of textile effluent*, 35–38., Colourage 40, 1993.
- [90] P.D. McQueen, S. Sagoo, H. Yao, R.A. Jockusch, *Angew. Chem. Int.*, vol. 49, n° 148, p. 9193, 2010.
- [91] Sandeep K. Sagoo, «Intrinsic Properties of Rhodamine B and Fluorescein Gas-phase Ions Studied using Laser-Induced Fluorescence and Photodissociation in a Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometer.,» Toronto, 2011.
- [92] «Pubchem,» [En ligne]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.
- [93] M. Ceresole, *D.R. Patent 44002*, 1887.
- [94] W.C. Holmes, *Ind. Eng. Chem*, vol. 16, n° 11, p. 35, 1924.
- [95] I. A. a. P. Ojeda, *Chem. Phys. Lett*, vol. 79, n° 12, p. 347, 1981.

- [96] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Third Edition, KGaA, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2003.
- [97] I., Rorenthal.; Peretz, P.; Musrksf, K, A. *J. Phys. Chem*, vol. 83, p. 350, 1979.
- [98] Hinckley.D. A.; Seybold, P. G.; Borria, D.P, *Spectrochim.Acto*, vol. 42A, p. 747, 1986.
- [99] M. S.E, *Environmental chemistry*, Atlanta, GA, USA: Lewis publishing, 1994.
- [100] Pagga , U. et D. Brown , «The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests,» *Chemosphere*, vol. 15, pp. 479-491, 1986.
- [101] Mansour, Hedi Boughzala, OualidDridi, dorraBarillier, DanielChekir-Ghedira,LeilaMosrati, Ridha, «Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement,» *Revue des sciences de l'eau*, vol. 24, p. 3, 2011.
- [102] S. Canada, 1999.
- [103] Mills C., R.J. Bull et K.P. Cantor, «Risques pour la santé liés à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable : rapport d'un groupe d'experts,» *Maladie Chron. Canada*, vol. 19, p. 3, 1998.
- [104] S. Hazourli, g. Bonnezeze,m. Astruc, «influence de divers traitements sur les groupements oxygenes superficiels et le potentiel d'un charbon actif en grains,» *Carbon*, vol. 32, n° % 13, pp. 523-535, 1994.
- [105] A.A.Inyinbor, F.A.Adekola, G.A.Olatunji, «Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto *Raphia hookerie*,» *Water Resources and Industry*, vol. 15, p. 14–27, 2016.
- [106] Meriem Zamouche, Oualid Hamdaoui, «Sorption of Rhodamine B by cedar cone: effect of pH and ionic strength,» *Energy Procedia*, vol. 18, p. 1228 – 1239, 2012.
- [107] R. Lillie, *Conn's Biological Stains*, Baltimore: Williams & Wilkins, 1991.
- [108] D. A. H. a. P. G. Seybold, «Thermodynamics of the Rhodamine B Lactone Zwitterion Equilibrium,» *Journal of Chemical Education*, p. 362.
- [109] Arne S Kristoffersen, Svein R Erga, Børge Hamre, Oyvind Frette, «Testing Fluorescence Lifetime Standards using Two-Photon Excitation and Time-Domain Instrumentation: Rhodamine B, Coumarin 6 and Lucifer Yellow,» *Journal of Fluorescence*, 2014.
- [110] Hinckley. D. A; G, Seybold. P., *to be published*.
- [111] R.W.Ramette.; E.B. Sandell, *Am. Chem. Soc*, vol. 78, p. 4872, 1956.
- [112] V. Vithayaveroj, «Atomic Force Microscopy for Sorption Studies, Doctor of Philosophy, Thesis in Environmental Engineering, School of Civil and Environmental Engineering,» Georgia Institute of Technology, Thailand, 2004.
- [113] Daniel a. Hinckley et Paul g.Seybold, «A spectroscopic/thermodynamic study of the rhodamine B lactone = zwitterion equilibrium,» *Spectrochimica Acta*, vol. 44A, n° % 110, pp. 1053-1059, 1988.
- [114] I. Lopez Arbeloa, P. Ruiz, Ojeda, «Dimeric states of Rhodamine B,» *Chem. Phys*, vol. 87, n° % 16, p. 556–560, 1982.