

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUAGHI  
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE**

**DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES**

**MEMOIRE**

**En vue de l'obtention**

**DU DIPLOME DE MAGISTER EN GENIE DES PROCEDES**

**OPTION : CATALYSE ET COMBUSTION**

**Préparation et caractérisation des  
charbons actifs à partir d'un bitume  
d'origine pétrolière. Activation par les  
hydroxydes.**

**Présenté par :**

**M<sup>elle</sup> MECHERI GHANIA**

**DEVANT LE JURY**

<b>Pr. Bouhenguel Mustapha</b>	<b>Université Larbi Ben M'Hidi OEB</b>	<b>Président</b>
<b>Pr. Hafsi Said</b>	<b>Université Larbi Ben M'Hidi OEB</b>	<b>Directeur de mémoire</b>
<b>Pr. Belloum Mohamed</b>	<b>Université Hadj Lakhder BATNA</b>	<b>Examinateur</b>
<b>Dr. Benbouzid Mohamed</b>	<b>Université Larbi Ben M'Hidi OEB</b>	<b>Examinateur</b>

**Promotion 2010- 2011**

# *Remerciements*

«Dieu» merci pour m'avoir donné la patience, le courage l'espoir pendant le long d'étude.

Je remercie sincèrement Monsieur **Hafsi Said**, professeur à l'université d'oum el bouaghie **LARBI BEN M'HIDI** pour accepté la charge de réalisée ce travail, et pour m'avoir fait bénéficier de leurs connaissances scientifiques et de leurs précieux conseils, à mieux comprendre certains problèmes rencontrés au cours de ce travail.

J'adresse mes respectueux remerciements à tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de notre travail. Je suis certaine de pouvoir compter sur leurs vastes connaissances pour m'aider, par leurs commentaires et leurs discussions.

Sans oublier de remercier le professeur Y. Malek Rassoul, le Dr. M. Benbouzid et H. Labidi (LMSSEF) pour l'orientation et pour l'aide.

Je remercie le personnel du laboratoire de chimie appliquée et technologie des matériaux pour leur accueil et leur aide. Ainsi que tous mes collègues qui ont partagé les années d'étude.

# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail ;*

*A la fleur de mes espérances, la source de confiance de tendresse  
et de sacrifice, a la plus noble personne, à ma mère je dis tu resteras  
toujours la personne la plus adorable dans ma vie.*

*A la mémoire de mon père je prie Dieu pour qu'il accueille en  
son vaste paradis.*

*A mes chères frères et sœurs.*

*A toute les membres de ma famille.*

*A toutes mes amies*

*A chaque personne qui à été gentil avec moi durant toute ma vie.*

*A mes collègues de la promotion génie des procédés 2010.*

*Ghania Mecheri*

## **Résumé**

Ce travail concerne la préparation et la caractérisation des charbons actifs à partir d'un bitume routier 40/50 de fabrication algérienne. Les charbons actifs sont préparés dans différentes conditions opératoires: rapport KOH/solide, temps d'imprégnation et température d'activation. L'adsorption du bleu de méthylène sur ces matériaux est bien vérifiée par l'isotherme de Langmuir 1. La variation du coefficient de distribution  $K_d$  en fonction de  $q_e$  montre que isotherme d'adsorption est de type L. L'étude cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs préparés obéit à un processus du pseudo deuxième ordre. L'étude par spectroscopie de vibration infrarouge montre bien un développement d'une surface acide.

**Mots clés:** Bitume routier, charbon actif, activation chimique, adsorption, cinétique, spectroscopie IR.

---

## ملخص

يتعلق هذا العمل بتحضير وتوصيف فحم نشيط انطلاقا من قار (إسفلت) يستعمل في تعبيد الطرقات من تصنيع جزائري. حضر الفحم النشط في ظروف تجريبية مختلفة: النسبة KOH/الصلب، مدة النقع ودرجة حرارة التنشيط. تم التحقق من امتزاز أزرق الميثيلين على هذه المواد من قبل متساوي درجة حرارة لنغيمير 1. من خلال تغيرات معامل التوزيع  $K_d$  بدلالة  $q_e$  يظهر أن متساوي درجة حرارة الامتزاز هو من نوع L. الدراسة الحركية لامتزاز أزرق الميثيلين على الفحم النشط المحضر تبين أن الحركية من الرتبة الشبة 2. بينت مطيافية الاهتزاز في مجال الأشعة تحت الحمراء نمو سطح حمضي.

الكلمات المفتاحية: إسفلت الطريق، الفحم النشط، التفعيل الكمياني، الامتزاز، الحركية، مطيافية IR.

---

## Liste des tableaux

### Chapitre I: phénomène d'adsorption

<b>Tableau I.1</b> : Différentes expressions mathématiques du modèle de Langmuir .....	11
--	----

### Chapitre II : préparation et caractérisation des charbons actifs

<b>Tableau II.1</b> : Spécifications des bitumes purs .....	30
---	----

### Chapitre III : Partie expérimentale et discussions des résultats

<b>Tableau III.1</b> : Effet du temps de l'imprégnation et du rapport KOH/solide sur le rendement (%) en charbon actif .....	43
<b>Tableau III.2</b> : L'effet de la température de carbonisation sur le rendement du charbon .....	44
<b>Tableau III.3</b> : courbe d'étalonnage du bleu de méthylène ( $C_0 = 6,25 \cdot 10^{-5}$ mol/l) .....	46
<b>Tableau III.4</b> : Résultats pour le rapport 1/1 .....	47
<b>Tableau III.5</b> : Résultats pour le rapport 2/1 .....	48
<b>Tableau III.6</b> : Résultats pour le rapport 5/1 .....	48
<b>Tableau III.7</b> : Calculs des isothermes pour le rapport 1/1 .....	50
<b>Tableau III.8</b> : Calculs des isothermes pour le rapport 2/1 .....	51
<b>Tableau III.9</b> : Calculs des isothermes pour le rapport 5/1 .....	52
<b>Tableau III.10</b> : Valeur des paramètres d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif pour le rapport 1/1 .....	54
<b>Tableau III.11</b> : Valeur des paramètres d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif pour le rapport 2/1 .....	55
<b>Tableau III.12</b> : Valeur des paramètres d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif pour le rapport 5/1 .....	55
<b>Tableau III.13</b> : Valeurs de la surface spécifique pour les différents rapports du charbon actif préparé calculé à partir du modèle de Langmuir 1 .....	60
<b>Tableau III.14</b> : Constantes de vitesse du modèle de pseudo premier ordre et de pseudo deuxième ordre pour les différents rapports .....	64
<b>Tableau III.15</b> : fréquences caractéristiques des charbons actifs préparés .....	68

---

## Liste des figures

### Chapitre I : phénomène d'adsorption

<b>Figure I.1:</b> Schéma de l'adsorption physique .....	5
<b>Figure I.2:</b> Les différents types d'isothermes selon la classification d'IUPAC .....	7
<b>Figure I.3:</b> Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al .....	8
<b>Figure I.4:</b> Représentation d'un site d'adsorption .....	10

### Chapitre II : la préparation et la caractérisation des charbons actifs

<b>Figure II.1:</b> Colonne de distillation d'une raffinerie .....	22
<b>Figure II.2:</b> Principe de fabrication des bitumes .....	24
<b>Figure II.3:</b> Fractionnement des bitume (g/mol) .....	26
<b>Figure II.4:</b> schématisation de la séparation du bitume .....	27
<b>Figure II.5:</b> Vue (très) schématique d'un grain de charbon actif illustrant le réseau de pores et la surface interne développée .....	36

### Chapitre III : Partie expérimentale et discussions des résultats

<b>Figure III.1 :</b> Variation du rendement en charbon actif de la température d'activation ...	44
<b>Figure III.2 :</b> Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène dans l'eau distillée .....	46
<b>Figure III.3:</b> Variation du $q_t$ en fonction du temps de contact pour les différents rapports KOH/ Solide .....	48
<b>Figure III.4:</b> Variation de $q_e$ en fonction de $C_e$ dans le cas du rapport 1/1.....	53
<b>Figure III.5:</b> Variation de $q_e$ en fonction de $C_e$ dans le cas du rapport 2/1 .....	53
<b>Figure III.6 :</b> Variation de $q_e$ en fonction de $C_e$ dans le cas du rapport 5/1.....	54
<b>Figure III.7:</b> Variation de $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ pour le rapport 1/1.....	56
<b>Figure III.8:</b> Transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich pour le rapport 1/1.....	56
<b>Figure III.9:</b> Variation de $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ pour le rapport 2/1.....	57
<b>Figure III.10:</b> Transformé linéaire de l'isotherme de Freundlich pour le rapport 2/1 .....	57
<b>Figure III.11:</b> Variation de $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ pour le rapport 5/1.....	58
<b>Figure III.12:</b> Transformé linéaire de l'isotherme de Freundlich pour le rapport 5/1 .....	58
<b>Figure III.13:</b> Variation de $K_d$ en fonction de $q_e$ pour le rapport 1/1.....	59

<b>Figure III.14:</b> Variation de $K_d$ en fonction de $q_e$ pour le rapport 2/1 .....	59
<b>Figure III.15:</b> Variation de $K_d$ en fonction de $q_e$ pour le rapport 5/1 .....	60
<b>Figure III.16:</b> Détermination de la constant de vitesse du modèle de pseudo premier ordre pour le rapport 1/1 .....	61
<b>Figure III.17:</b> Détermination de la constant de vitesse du modèle de pseudo deuxième ordre pour le rapport 1/1 .....	62
<b>Figure III.18:</b> Détermination de la constant de vitesse du modèle de pseudo premier ordre pour le rapport 2/1 .....	62
<b>Figure III.19:</b> Détermination de la constant de vitesse du modèle de pseudo deuxième ordre pour le rapport 2/1 .....	63
<b>Figure III.20:</b> Détermination de la constant de vitesse du modèle de pseudo premier ordre pour le rapport 5/1 .....	63
<b>Figure III.21:</b> Détermination de la constant de vitesse du modèle de pseudo deuxième ordre pour le rapport 5/1 .....	64
<b>Figure III.22:</b> Spectre infrarouge du charbon actif 1/1 .....	66
<b>Figure III.23:</b> Spectre infrarouge du charbon actif 2/1 .....	67
<b>Figure III.24:</b> Spectre infrarouge du charbon actif 5/1 .....	68

---

**Liste des symboles**

T : température ( $^{\circ}\text{C}$ ).

$V_{\text{BM}}$  : volume de la solution mère du bleu de méthylène (ml).

$C_{\text{BM}}$  : concentration du bleu de méthylène (mol/l)

$V_{\text{T}}$  : le volume total (ml).

$q_t$ : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t (mg/g).

$C_0$ : concentration initial de l'adsorbat (mg/l).

$C_t$ : concentration du bleu de méthylène (mg/l) à l'instant t du processus de l'adsorption.

m: masse de l'adsorbant (g).

V: volume de la solution (substrat) (l).

A : absorbance.

$C_e$ : la concentration résiduelle du bleu de méthylène à l'équilibre de la phase liquide (mg/l).

$q_e$ : la quantité du bleu de méthylène adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g).

$q_m$ : la capacité maximal de l'adsorbant pour former une monocouche complète sur la surface (mg/g).

$K_L$  : la constante de Langmuir (l/mg).

$R^2$ : le coefficient de corrélation.

$K_F$  : constante de Freundlich correspond à la capacité d'adsorption de l'adsorbant (l/mg).

n : l'intensité de l'adsorption.

$S_p$ : surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

$a_{\text{BM}}$  : le secteur occupé par une molécule adsorbée ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

$N_A$  : le nombre d'Avogadro (mol).

$M_{\text{BM}}$  : la masse moléculaire de la solution (g/mol).

$k_1$  : constante de vitesse du modèle de pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

$k_2$  : constante de vitesse du modèle de pseudo deuxième ordre ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

---

## SOMMAIRE

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

### Chapitre I : phénomène d'adsorption

I.1. Introduction .....	2
I.2. Les adsorbants .....	2
I.2.1. Les grands types d'adsorbants .....	2
I.2.1.1. Les charbons actifs .....	2
I.2.1.2. Les zéolithes .....	3
I.2.1.3. Les alumines activées .....	3
I.2.1.4. Les gels de silice .....	3
I.2.1.5. Les argiles activées .....	3
I.3. Physisorption et chimisorption .....	4
I.3.1. L'adsorption physique .....	4
I.3.2. L'adsorption chimique .....	6
I.4. Les paramètres influents sur l'adsorption .....	6
I.5. Les formes des isothermes .....	6
I.5.1. Classe L.....	8
I.5.2. Classe S.....	8
I.5.3. Classe H.....	8
I.5.4. Classe C.....	9
I.6. Les isothermes d'adsorption .....	9
I.6.1. Modèle de Langmuir .....	9
I.6.2. Modèle B.E.T (BRUNAUER, EMMET et TELLER) .....	12
I.6.3. Modèle de Freundlich .....	13
I.7. Cinétique d'adsorption .....	14
I.7.1. Modèle de pseudo premier ordre .....	14
I.7.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre .....	14
I.8. La technologie de séparation .....	15
I.9. Principales applications de l'adsorption .....	15
I.9.1. Purification de gaz par procédé à variation de température .....	15
I.9.2. Purification de liquides par adsorption .....	16

---

---

I.9.3. Récupération du gaz carbonique des fumées industrielles .....	16
I.10. Avantages du procédé .....	16
I.11. Limitations du procédé .....	16

## **Chapitre II: Préparation et caractérisation des charbons actifs**

II.1.Introduction .....	17
II.2. Histoire du charbon actif .....	17
II.3. Définition .....	18
II.4. Les différentes formes du charbon actif .....	19
II.5. La préparation du charbon actif .....	19
II.6. Types de charbon actif .....	20
II.6.1. La biomasse .....	20
II.6.1.1. La biomasse végétale .....	20
II.6.1.2. Les résidus pétroliers (les bitumes) .....	21
II.7. L'origine du bitume .....	21
II.7.1. La fabrication du bitume .....	21
II.7.1.1. Une distillation spécifique .....	21
II.7.2. La chimie des bitumes .....	24
II.7.2.1. Analyse de la structure des bitumes .....	25
II.7.3. Caractérisation des fractions de bitume .....	25
II.7.3.1. Les asphaltènes .....	25
II.7.3.2. Les maltènes .....	26
II.7.4. Caractéristiques des bitumes .....	27
II.7.4.1 Essai de caractérisations et spécifications des bitumes .....	27
II.7.5. Types de bitumes .....	31
II.7.6. Les effets du bitume .....	31
II.7.7. Les applications industrielles des bitumes .....	32
II.7.8. Les propriétés des bitumes .....	32
II.8. Les procédés d'activation .....	32
II.8.1. Activation physique .....	33
II.8.2. Activation chimique .....	33
II.9. Méthode de préparation des charbons actifs par voie chimique .....	34
II.10. Les propriétés d'un charbon actif .....	35

---

---

II.10.1. Le volume poreux et la taille des pores .....	35
II.10.2. La surface spécifique .....	36
II.10.3. Le degré d'activation .....	36
II.10.4. La surface externe .....	37
II.10.5. L'indice de bleu de méthylène .....	37
II.11. La régénération du charbon actif .....	37
II.11.1. Régénération à la vapeur .....	37
II.11.2. Régénération thermique .....	38
II.11.3. Régénération biologique .....	38
II.11.4. Régénération chimique .....	38
II.12. Précautions sur la qualité du charbon actif et ses effets .....	38
II.13. Applications du charbon actif .....	39
II.13.1. Purifications des liquides .....	39
II.13.2. Traitement des gaz et biogaz .....	39
II.13.3. Traitement des odeurs.....	39

### **Chapitre III: Partie expérimentale et discussions des résultats**

III.1. Introduction .....	40
III.2. Partie expérimentale .....	40
III.2.1. Les étapes de préparation .....	40
III.2.1.2. La carbonisation du bitume .....	40
III.2.1.2. L'imprégnation .....	41
III.2.1.3. Séchage .....	41
III.2.1.4. Activation .....	41
III.2.1.5. Neutralisation .....	42
III.2.1.6. Lavage .....	42
III.3. Résultats et discussions .....	42
III.3.1. Les différents variables qui affectent le processus d'activation .....	42
III.3.1.1. Effet du temps d'imprégnation et du rapport KOH/solide .....	42

---

III.3.1.2. Effet de la température d'activation.....	43
III.3.2. Détermination de la surface spécifique des charbons actifs préparés .....	44
III.3.2.1. Courbe d'étalonnage .....	45
III.3.2.2. Détermination de l'équilibre .....	46
III.3.2.3. Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs préparés ....	48
III.3.2.4. Calcul de la surface spécifique .....	60
III.3.2.5. Cinétique d'adsorption .....	61
III.3.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier de la surface des charbons actifs préparés.....	65
Conclusion générale .....	70
Bibliographies	

---

# **ITRODUCTION GENERALE**

## **Introduction générale**

La recherche de nouveaux matériaux poreux dans le domaine de traitement des polluants provenant des effluents liquides et gazeux par les phénomènes d'adsorption connaît un essor considérable. La biomasse végétale, les polymères organiques, les vieux papiers, les argiles...etc. sont longtemps employés comme matières premières dans la préparation de ce type de matériaux. Une haute capacité d'adsorption, un large spectre d'adsorption, une grande efficacité pour l'adsorption des substances à faibles concentrations, une sélectivité élevée, une régénération facile et un prix peu élevé sont les qualités requises pour un bon adsorbant.

Des études récentes [47-50, 62, 63,65, 69, 70] ont montré qu'il est possible de préparer des charbons actifs d'un haut pouvoir d'adsorption à partir de la pyrolyse des résidus bitumineux et anthracite. Pour apporter un plus aux travaux déjà réalisés, nous avons entamé une étude théorique et expérimentale dans le but de préparer des charbons actifs à partir un bitume routier de grade de pénétrabilité 40/50 de fabrication algérienne. L'activation chimique par la potasse est retenue dans cette étude.

Ce travail est composé de trois chapitres :

Le premier chapitre traite d'une façon générale les phénomènes d'adsorption et les modèles les plus couramment utilisés pour décrire les phénomènes d'adsorption à l'interface liquide/solide. Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté la méthode de préparation et la caractérisation des charbons actifs. Le troisième chapitre est consacré à la préparation et la caractérisation des charbons actifs d'un bitume routier de grade de pénétrabilité 40/50. Des études cinétiques et spectroscopiques ont été réalisées dans ce sens.

Le bleu de méthylène est choisi comme molécule modèle pour évaluer le pouvoir d'adsorption des charbons préparés. Son adsorption donne une bonne indication sur l'existence de mésopores à la surface du charbon actif. En plus, le bleu de méthylène indique aussi la capacité d'un charbon actif à adsorber les composés organiques.

CHAPITRE I  
PHENOMENE D'ADSORPTION

## **I.1. Introduction**

L'adsorption peut être considérée comme l'opération fondamentale de l'analyse de la surface de l'adsorbant. C'est un phénomène physico-chimique exothermique dû à l'existence de force d'interaction moléculaire entre les deux composés. L'adsorption se fait par le déplacement des molécules d'une phase gazeuse ou liquide vers la surface du solide. Le solide qui retient les molécules est appelé adsorbant et le composé gazeux ou liquide fixé à sa surface est appelé adsorbat [1].

## **I.2. Les adsorbants**

La quantité adsorbée est fixée à la surface développée, en contact avec le milieu fluide (gaz ou liquide). Pour certains adsorbants, la surface des pores qui est en plus fonctionnalisée par des groupements hydroxyles permettant la formation de liaisons hydrogène, tandis que d'autres adsorbants possèdent une structure ionique qui conduit à la présence de champ électrique intense dans les pores [2].

### **I.2.1. Les grands types d'adsorbants**

On distingue cinq grands types d'adsorbants industriels: les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice, les argiles activées. La fabrication de ce type de matériaux environ  $150\ 000\ \text{t.an}^{-1}$  de zéolithes pour adsorption,  $400\ 000\ \text{t.an}^{-1}$  de charbons actifs,  $75\ 000\ \text{t.an}^{-1}$  d'alumines activées,  $400\ 000\ \text{t.an}^{-1}$  d'argiles et  $25\ 000\ \text{t.an}^{-1}$  de gels de silice [3].

#### **I.2.1.1. Les charbons actifs**

Les charbons actifs sont préparés à partir des matériaux organiques riches en carbone tels que le bois, le charbon, le coke, les coques de noix de coco, les noyaux de fruits et l'antracite [4].

La composition élémentaire d'un charbon actif type est : 88% C, 0.5% H, 0.5% N, 1% S, et 6 à 7 % O, le reste représente la matière minérale [5]. Grâce à sa surface spécifique, le charbon actif peut adsorber des molécules organiques se trouvant dans les substances liquides et les gaz. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement [4].

### **I.2.1.2. Les zéolithes**

Les zéolithes sont des aluminosilicates parfaitement cristallisés de formule générale  $M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] zH_2O$  où  $n$  est la valence du cation  $M$  [6]. La présence de cations dans les micropores génère des champs électriques, ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaires.

### **I.2.1.3. Les alumines activées**

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse du trihydroxyde d'aluminium  $Al(OH)_3$  qui conduit à un produit de composition approximative ( $Al_2O_3 \cdot 0,5 H_2O$ ), possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements  $(Al-OH)$ , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles [7].

### **I.2.1.4. Les gels de silice**

Les gels de silice sont obtenus par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules (20 à 100 nm) appelées micelles, stables car elles sont trop petites pour décanter), ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane. Les groupements  $Si-OH$  conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux assez hydrophiles et les macroporeux, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique [7].

### **I.2.1.5. Les argiles activées**

Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage [7].

Les critères de performance d'un adsorbant sont :

- La capacité d'adsorption pour les composants à retenir.
- La sélectivité entre les composants à adsorber et les constituants à laisser passer.
- La désorbabilité (capacité à la désorption dans des conditions de température et de pressions acceptables) des composants retenus qu'il est nécessaire de récupérer lorsque l'adsorbant est saturé.

Les adsorbants « chimiques » peuvent être soit éliminés, soit plutôt régénérés par action d'un traitement chimique qui rend à l'adsorbant ses propriétés initiales. Par exemple, un adsorbant contenant du cuivre métallique peut être employé pour éliminer des traces de dioxygène qu'il captera en formant de l'oxyde CuO, lui-même régénéré par action du dihydrogène dilué dans le diazote avec formation d'eau [3,7].

### **I.3. Physisorption et chimisorption**

Deux types d'adsorption sont définis selon la nature des forces responsables de la formation de la couche interfaciale: l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption) [8].

#### **I.3.1. L'adsorption physique**

L'adsorption physique est le type d'adsorption le plus courant, comme la plupart des procédés d'adsorption séparative basée sur la physisorption. Les molécules physisorbées sont relativement libres de se déplacer autour de la surface. Contrairement à la chimisorption, la physisorption peut conduire à une couverture de la surface par plus d'une couche. Donc les pores peuvent être empilés par l'adsorbat, ce qui permet la mesure du volume poreux. À mesure de l'introduction de molécules gazeuses dans le système, l'adsorbat tend à former une fine couche qui couvre toute la surface de l'adsorbant.

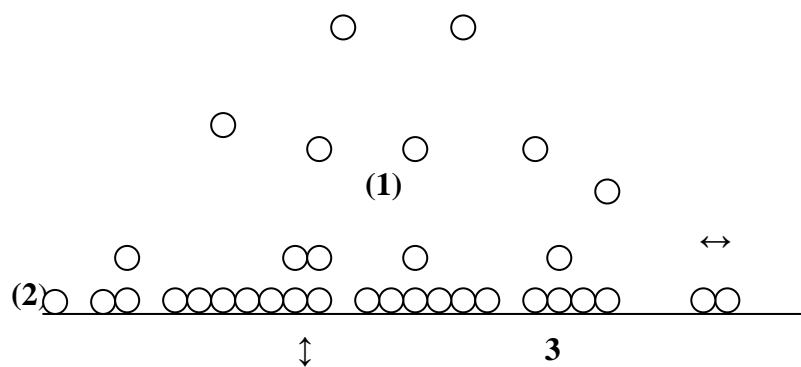
La physisorption a généralement lieu à basse température et ne nécessite aucune énergie d'activation. Elle est par ailleurs renversable: une augmentation de la température ou une diminution de la pression provoque la désorption des molécules physisorbées et leur retour dans la phase gazeuse. Ce processus d'adsorption physique ne modifie pas la nature chimique des molécules adsorbées et fait intervenir des forces intermoléculaires relativement faibles ( $< 100$  KJ/mol). Ces forces se divisent en deux catégories :

- les interactions non spécifiques qui existent quelles que soient la nature des molécules adsorbables et celle du solide (du type des forces de dispersion: forces de VAN der WAALS et forces de polarisation),
- les interactions spécifiques dues à une répartition particulière des charges de l'adsorbant et des espèces adsorbables (de type électrostatique comme les interactions entre sites chargés de l'adsorbant et le nuage électronique de l'adsorbat).

Donc les forces de physisorption sont de trois types :

- Les forces de dispersion (Van der Waals) toujours présentes.
- Les forces polaires résultant de la présence de champ électrique dans les micropores.
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyles ou amines.

Ce phénomène entraîne la séparation d'une substance contenu dans un fluide accompagnée par son accumulation ou sa concentration à la surface d'un solide. La physisorption est entièrement réversible, ce qui permet d'étudier à la fois l'adsorption et la désorption [9]. La figure I.1 schématise le phénomène d'adsorption sur une surface solide.



**Figure I.1:** Schéma de l'adsorption physique.

- (1) molécules adsorbables
- (2) molécules adsorbées (adsorbat)
- (3) solide (adsorbant)
- ↔ Interaction adsorbat/adsorbat
- ↕ Interaction adsorbat/adsorbant

### **I.3.2. L'adsorption chimique**

L'adsorption chimique s'effectue avec formation d'une liaison chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant. Par conséquent, ce processus met en jeu de fortes énergies d'interaction (entre 100 et 400 KJ/mol). Comme une seule couche au plus d'adsorbat peut se lier chimiquement à la surface de l'adsorbant, la chimisorption est nécessairement restreinte à une monocouche. De plus, ce phénomène est spécifique car la formation de liens chimiques (pouvant modifier la nature de l'adsorbat puisque des ruptures de liaison peuvent se produire) a lieu entre une molécule adsorbée et une position spécifique de l'adsorbant (site chimiquement actif).

A cause de la formation d'une liaison chimique entre la molécule d'adsorbat et un site spécifique sur la surface, ceci permet de déterminer le nombre de sites actifs sur la surface d'un catalyseur uniquement en mesurant la quantité de gaz chimisorbé [9].

### **I.4. Les paramètres influents sur l'adsorption**

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour favoriser le processus d'adsorption. Il est important de rappeler que la capacité d'adsorption d'une molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. De plus, il faut que le diamètre des pores soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement et atteindre le site d'adsorption.

L'adsorption est fortement influencée par la structure du composé à piéger: surface, volume, groupement fonctionnel induisant des effets de polarisabilité, solubilité... [10].

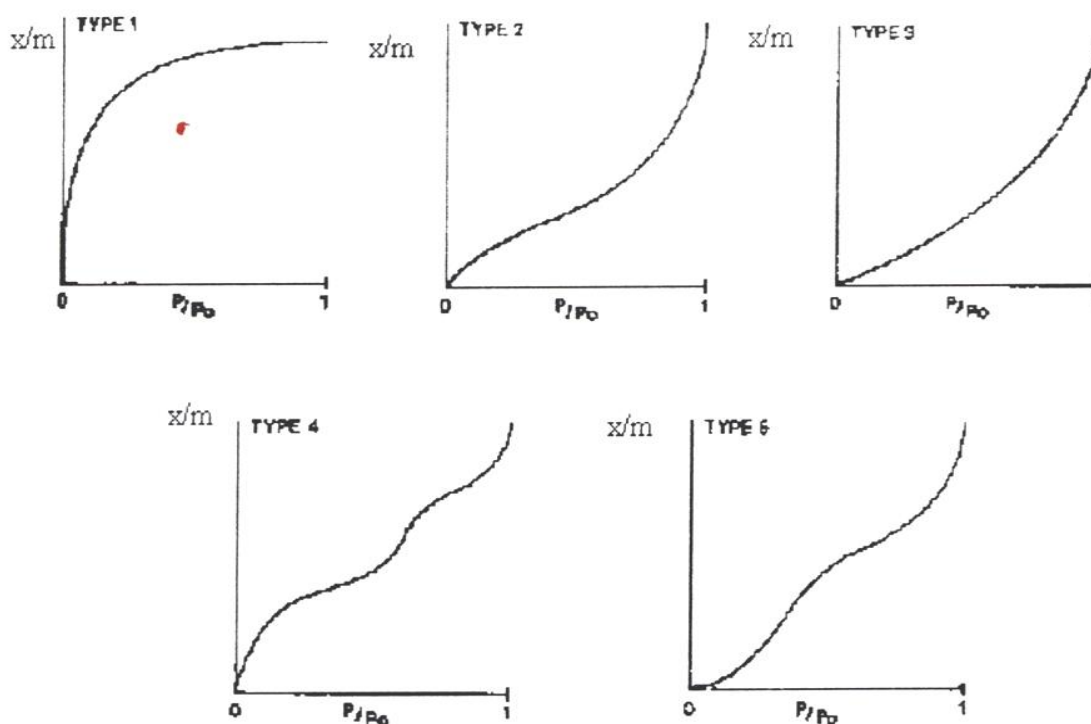
Un mélange de composés à traiter va impliquer une compétition d'adsorption (sélectivité) entre les différents constituants. L'humidité de l'air joue un rôle dans le cas du traitement de gaz. En effet, il y a compétition entre l'eau et le composé à adsorber préférentiellement, aussi les capacités d'adsorption diminuent quand la température augmente [11,12].

### **I.5. Les formes des isothermes**

Les formes des isothermes dans le cas de l'adsorption d'un gaz sur une surface solide ont été proposées initialement par BRUNAUER et reprise par IUPAC. Cette classification entre les formes c'est d'après le rayon moyen des pores et l'intensité des interactions adsorbat- adsorbant. Parmi les six types d'isothermes proposées par IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), cinq entre elles sont généralement rencontrées (figure I.2).

Si l'isotherme correspond à des solides qui présentent une caractéristique textural particulière:

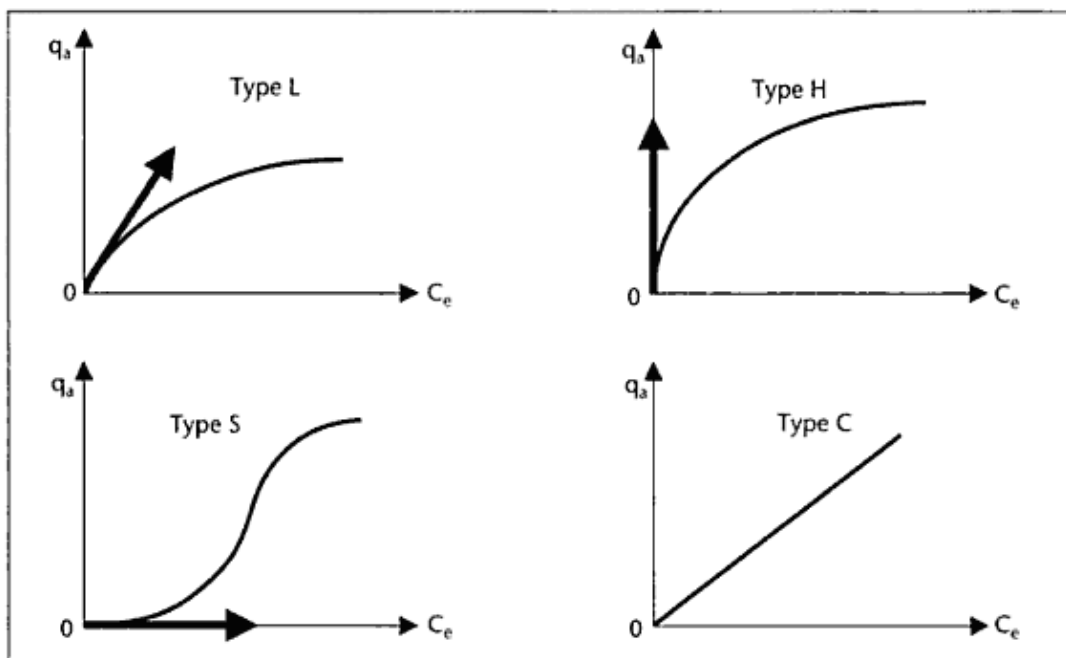
- L'isotherme de type 1 est observée pour les solides présentant des micropores (taille des pores  $< 2\text{nm}$ ) tel que les charbons actifs et les zéolites.
- L'isotherme de type 2 est associée à des solides représentant des macropores (taille des pores  $> 50\text{nm}$ ).
- L'isotherme de type 3 cet isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couches polymoléculaires dès le début de l'adsorption et avant que la couche ne soit recouverte complètement d'une couche monomoléculaire, l'interaction de l'adsorbat avec la couche est plus importante que l'interaction de l'adsorbat avec la surface adsorbante un tel comportement indique que la surface du solide n'est pas homogène.
- L'isotherme de type 4 est caractéristique des solides présentant des mésopores (taille des pores entre 2 à 50nm).
- En fin, l'isotherme de type 5 caractéristique que l'adsorption est homogène c'est-à dire la surface du solide est homogène et que l'adsorption s'effectue sur des sites non préférentiels [12].



**Figure I.2:** Les différents types d'isothermes selon la classification d'IUPAC

Pour l'adsorption à l'interface liquide-solide, Giles et al ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale [13]. Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent (figure I.3) :

- la forme H, dite de « haute affinité »,
- la forme L, dite de « Langmuir »,
- la forme C, dite de « partition constante »,
- la forme S, dite « sigmoïdale ».



**Figure I.3 :** Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.

### I.5.1. Classe L

Les isothermes de classe L présentent à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

### I.5.2. Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

### I.5.3. Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se

[14]. Plusieurs modèles relatifs à l'adsorption à l'interface gaz/solide et liquide/solide sont produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

#### **I.5.4. Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

#### **I.6. Les isothermes d'adsorption**

L'adsorption d'une substance par un solide est la fixation des molécules du soluté en contact avec la surface du corps sans qu'il y a une réaction chimique entre eux. C'est un phénomène qui se fait assez rapidement et on aboutit à un équilibre entre la substance adsorbée et celle restante en solution. L'équilibre dépend de la concentration du soluté et de la surface du corps adsorbant mentionnés dans la littérature.

##### **I.6.1. Modèle de Langmuir**

L'établissement de ce modèle est fait à partir de certaines hypothèses appelées hypothèse de Langmuir:

- la surface du solide est uniforme.
- Le nombre de sites d'adsorption à la surface du solide est fixe et le recouvrement du solide s'effectue en couche monomoléculaire.
- L'enthalpie d'adsorption est identique pour chaque site d'adsorption.
- A l'équilibre, la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption [14].

Soient  $S$  la surface du solide et  $\theta$  la fraction de ce solide recouverte par des molécules (figure I.4). La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la surface du solide inoccupé et à la pression du gaz. La vitesse de désorption est proportionnelle à la surface occupée. Puisqu'il y a l'équilibre entre les molécules en phase gazeuse et celles qui sont sorbées, on peut écrire :

$$\text{vitesse d'adsorption} = \text{vitesse de désorption}$$

et:

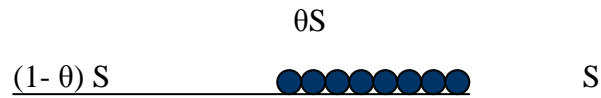
$$K_a P S (1 - \theta) = k_d S \theta \quad (I.1)$$

$k_a$  et  $k_d$  représentent les constantes de vitesse de l'adsorption et de désorption. Comme dans le cas des constantes de vitesse de réaction, ils comprennent le facteur température. L'équation précédente se réarrange:

$$K_a P - K_a P \theta = k_d \theta \quad (I.2)$$

$$\theta = \frac{K_L \cdot P}{1 + K_L \cdot P} \quad (I.3)$$

où  $K_L$  est le coefficient d'adsorption ( $K_L = k_a / k_d$ ) ou constante de Langmuir



**Figure I.4:** Représentation d'un site d'adsorption.

La quantité de gaz  $q_e$  adsorbée à l'équilibre à une pression  $P$  et la quantité  $q_m$  nécessaire pour couvrir une monocouche sont reliées par l'expression:

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} \quad (I.4)$$

Donc d'après l'équation (I.3) et (I.4) on trouve:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot P}{1 + K_L \cdot P} \quad (I.5)$$

La transformation linéaire de l'équation (I.5):

$$\frac{P}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \cdot P \quad (I.6)$$

L'équation de Langmuir peut être utilisée pour décrire l'adsorption dans le cas des liquides, dans ce cas, il suffit de remplacer la pression par la concentration à l'équilibre  $C_e$ .

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (I.7)$$

Avec :

$q_e$ : quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g),

$q_m$ : quantité d'adsorbat nécessaire couvrir la première couche de l'adsorbant (mg/g),  
 $K_L$ : constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (l/mg).  
 $C_e$  : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

La linéarisation de l'équation (I.7) donne les expressions mathématiques rassemblées dans le tableau I.1 [15].

**Tableau I.1** : Différentes expressions mathématiques du modèle de Langmuir

Isotherme	Expression non linéaire	Expression linéaire	Tracé
Langmuir 1	$q_e / q_m = \theta = K_L C_e / 1 + K_L C_e$	$1/q_e = (1/C_e) (1/q_m K_L) + 1/q_m$	$1/q_e$ vs $1/C_e$
Langmuir 2	$q_e/q_m = \theta = K_L C_e/1 + K_L C_e$	$C_e/q_e = C_e 1/q_m + 1/ q_m K_L$	$C_e/q_e$ vs $C_e$
Langmuir 3	$q_e/q_m = \theta = K_L C_e / 1 + K_L C_e$	$q_e = (- 1/K_L) (q_e/C_e) + q_m$	$q_e$ vs $q_e/C_e$

Une autre interprétation possible des données expérimentales est de tracer le coefficient de distribution défini par  $K_d = q_e/ C_e$  en fonction de  $q_e$ . Le tracé de  $K_d$  en fonction de  $q_e$  [15]:

- une pente négative presque constante (sauf pour les fortes valeurs de  $q_e$ ) pour les isothermes de type « L »,
- une pente négative décroissante pour le type « H »,
- une horizontale pour le type « C »,
- une pente positive pour le type « S » à faibles concentrations.

La quantité d'adsorbat adsorbé à l'équilibre par un gramme d'adsorbant ( $q_e$ ) est calculée à partir d'équation (I.8)

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \tag{I.8}$$

Où :

$q_e$  : quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre par un gramme d'adsorbant (mg/g)

$V$  : volume de solution (l),

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

$C_0$  : concentration initiale en adsorbat en phase liquide (mg/l),

$C_e$  : concentration à l'équilibre en adsorbat en phase liquide (mg/l),

### I.6.2. Modèle B.E.T (BRUNAUER, EMMET et TELLER)

L'hypothèse de B. E. T. repose sur la formation de multicouches. Les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interfaciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées. Dans la pratique la méthode la plus courante pour la détermination de la surface spécifique du solide est la méthode B.E.T basé sur l'adsorption physique d'un gaz inerte à température constante, généralement l'azote à  $T=77K$ . Le principe de la mesure consiste à repérer le moment où une monocouche de gaz couvre la surface du solide. Si cette monocouche correspondant à la quantité  $V_m$ , pour un gaz dont le volume molaire est  $V_M$ , la surface de l'échantillon étudié s'écrit [16] :

$$S = a \cdot N_A V_m / V_M \quad (I.9)$$

$a$ : l'aire occupée pour une molécule d'azote à 77 K;  $a = 16,2 (\text{Å})^2$ .

$N_A V_m / V_M$ : le nombre de molécules constituant la monocouche.

L'équation de B.E.T est sous la forme :

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1) P}{V_m \cdot C \cdot P_0} \quad (I.10)$$

Où :

$P_0$ : pression de la vapeur saturante.

$P$ : pression d'équilibre.

$C$ : constante B.E.T caractéristique de la chaleur d'adsorption des couples adsorbat-adsorbant.

L'équation de B.E.T dans le cas de l'adsorption d'un liquide sur une surface solide est sous la forme [17, 18]:

$$q_e = \frac{q_m \cdot C \cdot C_e}{(C_0 - C_e) [1 + (C - 1)(C_e / C_0)]} \quad (I.11)$$

Avec :

$q_m$ : quantité d'adsorbat nécessaire couvrir la première couche de l'adsorbant (mg/g),

$q_e$ : quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g),

$C_e$  : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L).

$C_0$  : concentration initiale de l'adsorbat dans la phase liquide (mg/L).

$C$  : constante de B.E.T.

L'équation de BET peut être mise sous forme linéaire :

$$\frac{C_e}{(C_0 - C_e)(q_e)} = \frac{1}{C \cdot q_m} + \left( \frac{C-1}{C \cdot q_m} \right) \left( \frac{C_e}{C_0} \right) \quad (I.12)$$

En portant  $\frac{C_e}{(C_0 - C_e)(q_e)}$  en fonction de  $\left( \frac{C_e}{C_0} \right)$ , on obtient une droite de pente  $\left( \frac{C-1}{C \cdot q_m} \right)$  et

d'ordonnée à l'origine égale à  $\frac{1}{C \cdot q_m}$ , d'où on tire les valeurs de  $C$  et  $q_m$ .

### I.6.3. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est le modèle empirique le plus couramment utilisé. Il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption des liquides à la surface d'un solide. Ce modèle peut dans plusieurs cas expliquer la formation de multicouches. L'expression mathématique du modèle de Freundlich dans le cas de l'adsorption d'un gaz est sous la forme :

$$q_e = K_F P^{1/n} \quad (I.13)$$

Avec :

$q_e$ : la masse de produit adsorbé par unité de masse adsorbante.

$P$ : pression du gaz à l'équilibre.

$K_F, n$ : constantes de Freundlich, avec  $n$  généralement supérieur à 1.

Dans le cas de l'adsorption d'un liquide sur un solide, il suffit de remplacer la pression par la concentration à l'équilibre (I.13) :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (I.14)$$

Où:

$q_e$  : quantité d'adsorbat adsorbée par gramme de solide à l'équilibre (mg/g)

$C_e$  : concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L)

La linéarisation du modèle de Freundlich donne :

$$\log (q_e) = \log k_F + \frac{1}{n} \log (C_e) \quad (I.15)$$

En portant  $\log(q_e)$  en fonction de  $\log(C_e)$ , on obtient une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\log K_F$ , d'où on tire les constantes de Freundlich  $K_F$  et  $n$ .

### I.7. Cinétique d'adsorption

Deux modèles simplifiés de cinétique d'adsorption ont été réalisés pour examiner le mécanisme du processus d'adsorption d'un liquide sur la surface d'un solide, parmi ces modèles, on retient :

#### I.7.1. Modèle de pseudo premier ordre

Le modèle de pseudo premier ordre a été décrit par Lagergren [19] :

$$dq_t/dt = k_1 (q_e - q_t) \quad (I.16)$$

où :

$q_e$  : quantité de colorant adsorbée par un gramme de solide à l'équilibre (mg/g)

$q_t$  : quantité de colorant adsorbée par un gramme de solide à temps  $t$  (mg/g)

$k_1$  : constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

L'intégration de l'équation (I.16) pour les conditions aux limites  $t=0$  à  $t$  et de  $0$  à  $q_t$  donne :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - k_1/2,303 t \quad (I.17)$$

#### I.7.2 Modèle du pseudo-deuxième ordre

L'expression du pseudo-deuxième ordre, également très souvent utilisée, est la suivante [20] :

$$dq_t/dt = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (I.18)$$

Où :  $k_2$  est la constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation (I.18) conduit à :

$$1/(q_e - q_t) = 1/q_e + k_2 t \quad (I.19)$$

Des réarrangements conduisent à plusieurs autres formes linéaires suivantes [15] :

$$\left(\frac{t}{q_t}\right) = \left(\frac{t}{q_e}\right) + \left[\frac{1}{k_2 \cdot (q_e)^2}\right] \quad (I.20)$$

$$\left(\frac{t}{q_t}\right) = \left(\frac{1}{k_2 \cdot (q_e)^2}\right) \cdot \frac{1}{t} + \left(\frac{1}{q_e}\right) \quad (I.21)$$

$$\left(\frac{1}{t}\right) = \left(\frac{k_2 \cdot (q_e)^2}{q_t}\right) - (k_2 \cdot q_e) \quad (I.22)$$

$$\left(\frac{q_t}{t}\right) = k_2 \cdot (q_e)^2 - (k_2 \cdot q_e \cdot q_t) \quad (I.23)$$

## **I.8. La technologie de séparation**

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes, en particulier parmi les technologies qui ne sont pas basées sur l'équilibre vapeur-liquide. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Les applications industrielles typiques sont la production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène), la séparation des hydrocarbures (paraffines linéaires et ramifiées), les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour élimination de polluants (composés soufrés, odeurs, COV...), le séchage, la production de médicament, etc.

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (soit thermodynamique soit cinétique) des différents constituants gazeux ou liquides par des adsorbants, grâce à des interactions spécifiques entre les surfaces des adsorbants et les molécules adsorbées. Une des caractéristiques essentielles de la technologie d'adsorption réside dans son fonctionnement transitoire est généralement cyclique puisque, après une phase d'adsorption, les adsorbants doivent être régénérés partiellement ou complètement pour une prochaine utilisation. Ce fonctionnement dynamique conduit souvent à une certaine complexité des procédés d'adsorption en termes d'équipements, du contrôle des procédés, du dimensionnement et de l'optimisation des procédés [21-23].

## **I.9. Principales applications de l'adsorption**

### **I.9.1. Purification de gaz par procédé à variation de température**

L'adsorption permet de purifier les gaz jusqu'à des niveaux inférieurs à la partie par millions (ppm). L'adsorbant et les conditions de sa mise en œuvre dépendent du gaz et des impuretés à traiter. Par exemple, on élimine les vapeurs organiques présentes dans l'air par adsorption sur du charbon actif ou des zéolithes hydrophobes dans le cadre des procédés mettant en jeu des solvants organiques (teinturerie, cabines de peinture, synthèse

organique). On purifie aussi le gaz carbonique utilisé dans les boissons gazeuses pour éliminer toutes les impuretés présentes dans les sources naturelles.

Les procédés très exigeants en pureté, par exemple l'industrie électronique ou la catalyse qui permet d'améliorer le rendement ou la productivité des procédés chimiques ou pétrochimiques, font largement appel à l'adsorption qui reste un des meilleurs moyens de purifier les gaz. Dans ces cas, la chimisorption peut être employée [24,25].

### **I.9.2. Purification de liquides par adsorption**

Les applications sont multiples. On trouve par exemple :

- Le traitement des eaux potables sur lit de charbon actif granulaire pour enlever les goûts et odeurs résiduelles.
- La décoloration des liqueurs de sucrerie pour obtenir un sucre blanc.
- L'élimination de polluants dans les eaux résiduaires industrielles ou alimentaires [26].

### **I.9.3. Récupération du gaz carbonique des fumées industrielles**

Certains adsorbants, tels que les zéolithes ou les charbons actifs, peuvent être employés pour adsorber le CO<sub>2</sub> issu de la combustion des hydrocarbures, et le désorber sous une forme pure facilitant son stockage [26].

### **I.10. Avantages du procédé**

- Procédé très efficace du fait de la surface d'échange élevée entre l'adsorbant et le fluide (élimination des solvants et désodorisation).
- Plage d'application assez vaste (débit, concentration et type de produit).
- Accepte les variations de flux.
- Permet le traitement des solvants chlorés [27].

### **I.11. Limitations du procédé**

- Certains composés engendrent des réactions de polymérisation (styrène, butène, formol, phénol, acrylonitrile ...) durant les phases de régénération, blocage de la

- Certains composés engendrent des réactions très exothermiques avec risques de points chauds (cétones) [27].

**CHAPITRE II**  
**LA PREPARATION ET LA**  
**CARACTERISATION DES CHARBONS**  
**ACTIFS**

## **II.1. Introduction**

Tout matériau peu coûteux, contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique, peut servir à fabriquer des charbons actifs. Ils sont généralement obtenus à partir de bois, charbon, noix de coco, lignite... . La valorisation de différents déchets, tels que ceux issus de l'industrie du pétrole et des huiles lubrifiantes, connaît actuellement un départ important. Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés industriellement. Ils sont préparés à partir de matériaux carbonés de nature minérale ou organique, carbonisés puis activés par des méthodes physique ou chimique.

## **II.2. Histoire du charbon actif**

L'adsorption sur les charbons poreux a été décrite en 1550 avant Jésus- christ sur un ancien Papyrus égyptien et plus tard par Hippocrate et Pline l'ancien, principalement pour des fins médicales.

Au 18<sup>e</sup> siècle, les charbons fabriqués à partir de sang, de bois et d'os étaient utilisés pour la purification des liquides. Tous ces matériaux, qui peuvent être considérés comme précurseur du charbon actif, étaient seulement disponibles en poudre. La méthode d'utilisation typique était le travail par batch, où une quantité mesurée de charbon et de liquide à traiter étaient mélangés et après un certain temps de contact, séparés par filtration ou sédimentation.

Au début du 19<sup>e</sup> siècle, la capacité de décoloration des os calcinés a été découverte et rapidement mise en application dans l'industrie du raffinage du sucre en Angleterre. Ce produit calciné provenant de la pyrolyse d'os était disponible sous forme de grains qui permettent son utilisation en colonne, par percolation de la solution à traiter à travers ce qu'on appelait «noir animal». Cependant, la calcination des os produit principalement du phosphate de calcium et un pourcentage de carbone; ce qui limitera son utilisation au raffinage du sucre.

Au début du 20<sup>e</sup> siècle, les premiers procédés industriels pour fabriquer des charbons actifs aux propriétés bien définies, ont été développés. Cependant, l'activation à la vapeur et les processus d'activation chimique ne pouvaient à cette époque produire que du charbon actif en poudre.

Pendant la première guerre mondiale, l'activation à la vapeur des coques de noix de coco a été développé aux Etats- Units pour une utilisation dans les masques à gaz. Ce type de charbon a la capacité de développer une microporosité importante qui convient particulièrement à l'application en phase gazeuse.

Après la seconde guerre- mondiale, CALGON CARBON corporation (USA), la société mère de CHEMVIRON CARBON, est parvenue à développer des charbons actifs agglomérés en grain à base de houille avec une structure de pores de transport et une bonne résistance mécanique.

Cette combinaison a permis d'imposer le charbon actif dans les processus de décoloration continus. De plus, CALGAN CARBON et CHEMVIRON CARBON ont été les premiers à travailler sur l'optimisation de la réactivation du charbon en grain.

Aujourd'hui, beaucoup d'utilisations sont équipés de colonnes d'adsorption en continu utilisant du charbon actif en grain, souvent en combinaison avec la réactivation du produit. Grace à cette évolution technologique, les utilisateurs s'inscrivent dans une démarche qui favorise le recyclage et la réduction des déchets et réduisant ainsi l'utilisation des ressources mondiales [28].

### **II.3. Définition**

Le charbon actif est un matériau poreux c'est- à-dire qu'il possède des cavités ou des canaux appelés pores, pouvant piéger des ions, des atomes et des molécules... . Les charbons actifs sont des matériaux de porosité élevée qui sont largement utilisés pour la séparation des gaz, la récupération des solvants, le déplacement des polluants organiques des eaux et comme support de catalyseur.

L'étendue de l'interface existant entre un solide poreux et une phase fluide doit tenir compte de l'aire latérale de tous les pores appelé surface interne par opposition à la surface externe qui est l'enveloppe des particules. La somme de la surface externe et la surface interne c'est la surface totale.

Les cinétiques et les isothermes d'adsorption sont importantes pour mieux comprendre l'influence de la structure et les caractéristiques physico-chimiques des charbons sur les mécanismes d'adsorption.

Plusieurs paramètres permettent de caractériser un charbon actif:

- Le volume poreux et la taille des pores sont déterminés par manométrie d'adsorption- désorption (sous azote à 77 K).
- La surface spécifique d'un adsorbant qui est une surface par unité de masse ( $m^2/g$ ), représentant l'aire disponible pour adsorber une monocouche de molécules. Ce paramètre est obtenu en appliquant la théorie de BRUNAUER-EMMET et TELLER (BET).

Le matériau est calciné en absence d'oxygène pour obtenir un solide amorphe riche en carbone. Il ne possède qu'une porosité primaire (pores trop petits) et ne peut être employé comme un adsorbant sans un traitement complémentaire. Le pouvoir adsorbant du charbon est créé ou augmenté par un procédé d'activation [29].

#### **II.4. Les différentes formes du charbon actif**

Il existe trois formes principales de charbon actif:

- Le charbon actif en grain (CAG) : ce sont des particules de formes irrégulières parmi une gamme de tailles allant de 0,2mm à 0,5mm. Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse.
- Le charbon actif en poudre (CAP) : pulvérisé avec une taille de moins de 0,18mm. Ce charbon est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux.
- Le charbon actif extrudé : de formes cylindriques avec des diamètres allant de 0,8mm à 5mm. Le charbon actif extrudé est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [29].

#### **II.5. La préparation du charbon actif**

Le charbon actif est obtenu par la pyrolyse de différents composés organiques: bois, coques de fruits (noix de coco), noyaux de fruits, os et résidus pétroliers. La structure et la nature chimique d'un charbon actif évoluent tout au long des processus de fabrication. Sa structure est formée de feuillets de carbone arrangés de manière irrégulière. Ainsi, le matériau ne possède qu'une porosité rudimentaire dite primaire (pores trop petits ou en

nombre restreint). En conséquence, le pouvoir adsorbant du charbon est créé ou augmenté en éliminant par un procédé d'activation, les goudrons et autres matières carbonées désorganisées issues de décomposition du composé organique qui obstruent les pores.

La structure interne du composé activé est constituée d'un assemblage aléatoire de cristallites polyaromatiques appelés unités structurales de base (UBS). Comme l'ordre dans lequel les feuillets sont empilés est moins parfaits que dans le cas du graphite, l'espace libre entre ces feuillets constitue la microporosité du matériau [30].

## **II.6. Types de charbon actif**

### **II.6.1. La biomasse**

La biomasse est le terme utilisé pour décrire l'ensemble des êtres vivants (végétal ou animal). Elle peut être employée comme combustible solide, ou être convertie en formes liquides ou gazeuses pour la production de l'électricité, de la chaleur, des produits chimiques ou des carburants. La biomasse lignocellulosique représente une des ressources renouvelables les plus abondantes sur terre. L'homme, pendant des milliers d'années, à exploité la biomasse pour extraire de l'énergie [31]

#### **II.6.1.1. La biomasse végétale**

Le charbon actif végétal est obtenu par pyrolyse de différents composés: noix de coco, noyaux de fruits, bois. Par le processus de carbonisation qui se réalise à température élevé en absence de l'oxygène et la présence d'un flux de gaz inerte, ce processus est suivi d'une activation en présence d'un agent actif pour que la surface d'adsorption du charbon soit augmentée [32]. Les chercheurs caractérisent les divers types de biomasse de différentes manières, on constate alors quelques types principaux:

- plantes de type bois.
- plantes herbacées.
- plantes aquatiques.

La catégorie des plantes herbacées peut encore être divisée en deux types (sèche et humide) [33].

### **II.6.1.2. Les résidus pétroliers (les bitumes)**

Le bitume est une gamme d'un mélange d'hydrocarbures lourds, c'est un matériau très visqueux à la température ambiante, de couleur noire ou brune foncée, provenant généralement de la distillation du pétrole. Les bitumes sont solubles dans la plupart des solvants habituels, et entièrement dans le sulfure de carbone (CS<sub>2</sub>), liquide à température élevée, résistant à l'action des acides, des sels et à l'oxygène de l'air, insoluble dans l'eau [34].

## **II.7. L'origine du bitume**

Les bitumes utilisés en technique routière sont les résidus des distillations des produits pétroliers. En effet, les bitumes sont constitués par les hydrocarbures lourds considérés généralement comme des résidus d'anciens gisements de pétrole dont les éléments les plus légers ont été éliminés pendant le procédé de raffinage. On peut trouver le bitume à l'état naturel mais les bitumes utilisés de nos jours pour le revêtement des routes et certains usages industriels sont fabriqués en raffinerie à partir de qualités particulières de pétrole brut [35].

### **II.7.1. La fabrication du bitume**

#### **II.7.1.1. Une distillation spécifique**

Le bitume s'obtient essentiellement par distillation d'un mélange de bruts contenant au moins un brut à bitume. Les autres, plus légers, satisfont les besoins en carburants et en combustibles.

Une première distillation sous pression atmosphérique entre 70°C et 375°C permet de recueillir des gaz associés dissous (butane, propane, méthane, éthane), des naphthas destinés à l'industrie pétrochimique, du kérosène (transformé en carburéacteur et solvant), du gazole (transformé en carburant gazole et fioul domestique). On récupère en fond de colonne les fractions les plus lourdes qui ne peuvent être traitées par ce processus, les résidus dits "atmosphérique". Ces résidus sont ensuite distillés sous pression réduite à une température de 410°C environ pour donner du gazole sous vide destiné à satisfaire les besoins en gazoles ou du fioul domestique, des fiouls lourds destinés aux transports maritimes et aux utilités électriques, des distillats pour la chaîne des huiles et des bitumes de différentes qualités (figure II.1) [36].

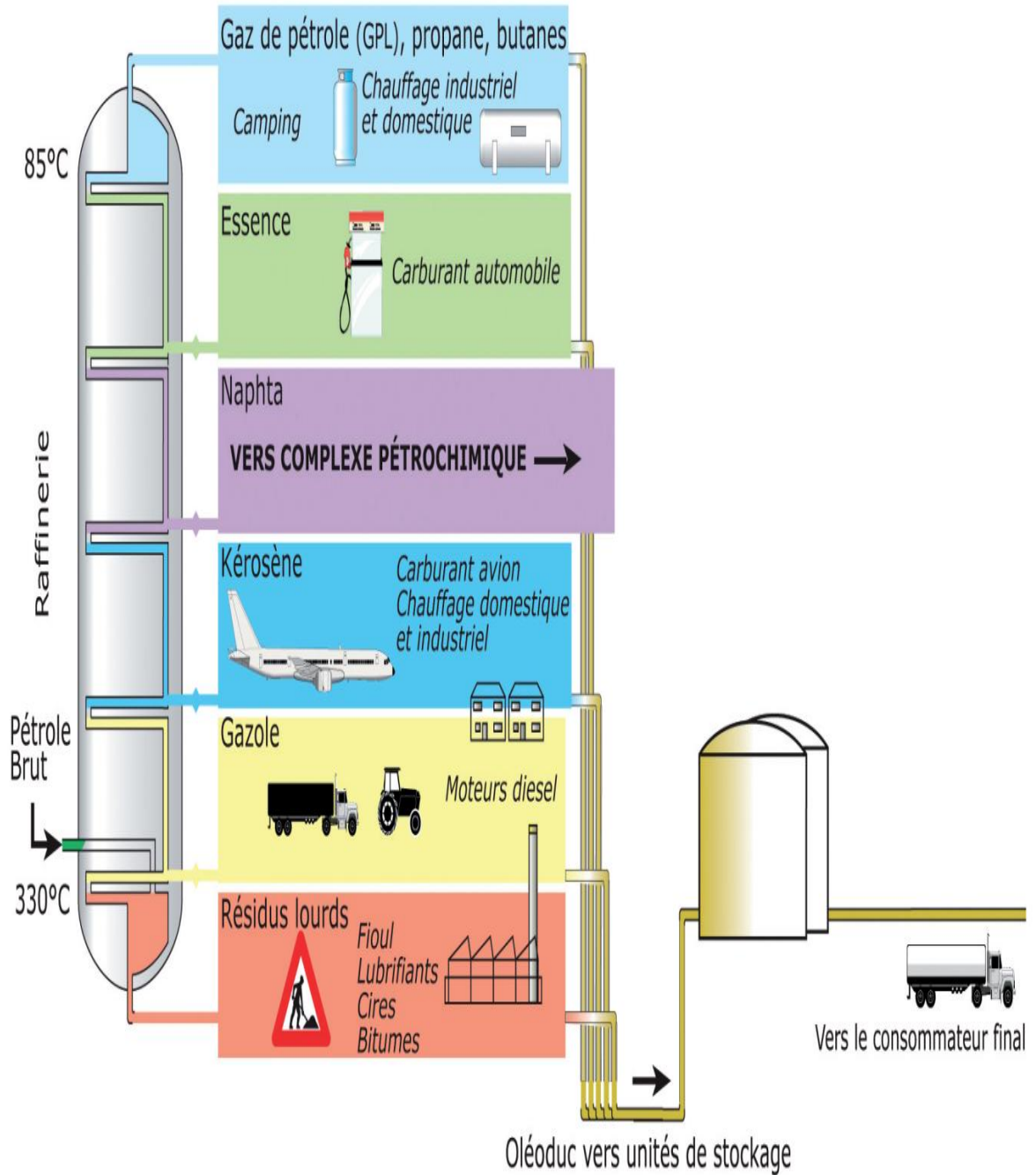
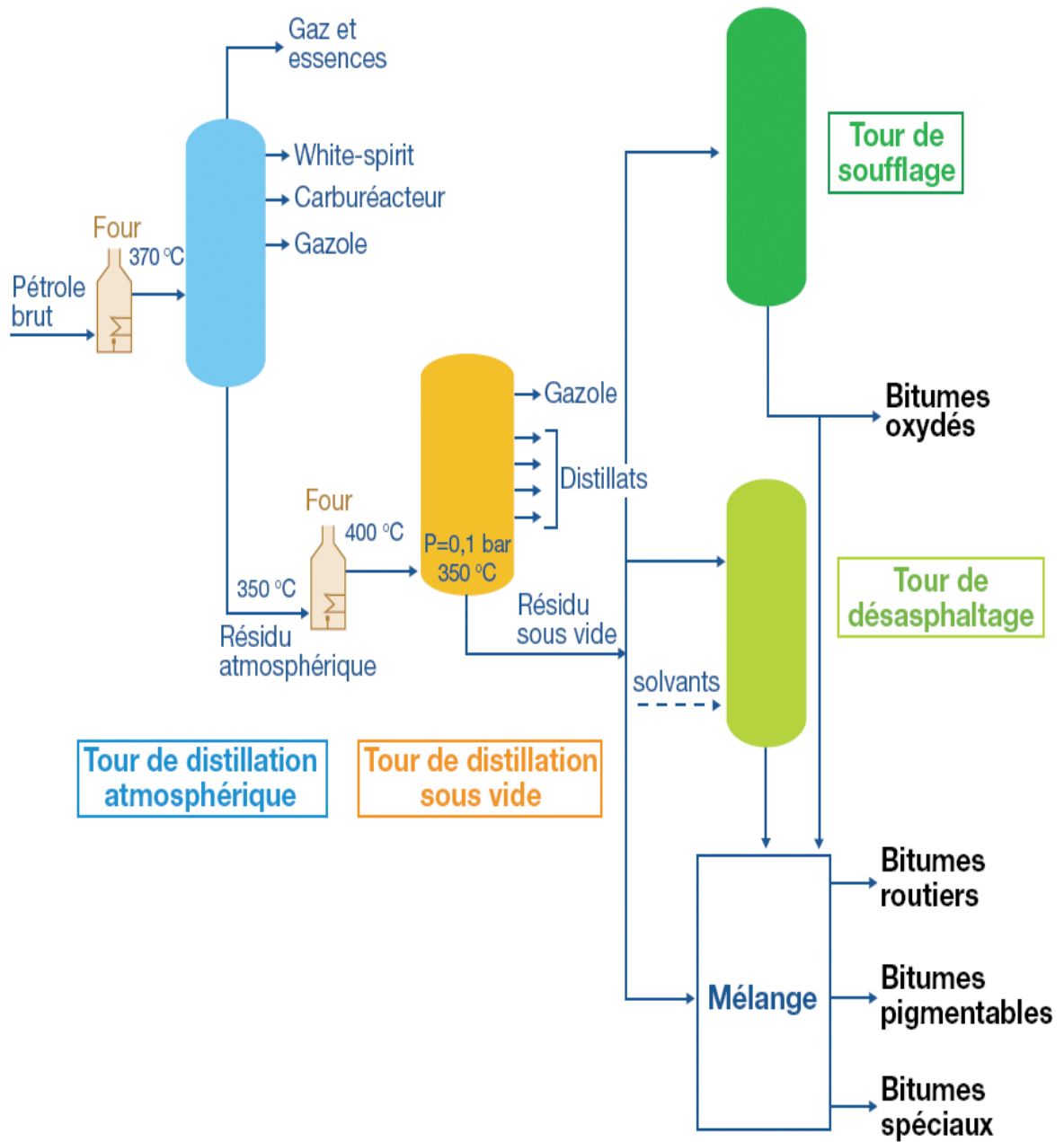


Figure II.1: Colonne de distillation d'une raffinerie.

La production industrielle du bitume ne fait que reproduire un processus naturel: en effet, les bitumes proviennent d'une séparation physique des différentes fractions qui composent le pétrole et notamment de ses fractions les plus lourdes. Aucune transformation chimique n'est nécessaire à ce processus. Il en résulte que le bitume est une substance parfaitement stable dans le temps, aux qualités intrinsèques de durabilité exceptionnelles.

Le processus industriel de production du bitume est un processus court, assez simple si on le compare à la production des différentes substances de base de l'industrie pétrochimique.

La production de bitume dans les raffineries diminue leur facteur énergétique: en effet, une raffinerie peut ne pas produire de bitume. Mais cela implique qu'elle "craque" les molécules les plus lourdes à très haute température pour en obtenir des carburants (figure II.2) [36].



**Figure II.2:** Principe de fabrication des bitumes.

### II.7.2. La chimie des bitumes

Les bitumes routiers sont essentiellement des mélanges de composés d'hydrocarbures de masse molaire importante et de structures chimiques variées [35].

### **II.7.2.1. Analyse de la structure des bitumes**

Le bitume est fractionné en deux parties:

- la partie dissoute- les maltènes- à l'aspect d'une huile visqueuse de couleur foncée.
- la fraction précipitée- les asphaltènes- est constituée par des corps de poids moléculaire très élevé se présentant sous la forme d'une substance solide et noirâtre [37].

Les bitumes contiennent en moyenne 80 à 85 % de carbone, 10 à 15 % d'hydrogène, 2 à 3 % d'oxygène et en moindre quantité du soufre et de l'azote ainsi que divers métaux (fer, vanadium, nickel, aluminium, silicium). La composition élémentaire d'un bitume dépend essentiellement de l'origine de son brut. Les techniques de raffinage (soufflage, désasphaltage) permettent d'obtenir des bitumes dits spéciaux, ainsi que des bitumes (ou asphaltés) naturels, qui correspondent plutôt à des applications spécifiques[38].

### **II.7.3. Caractérisation des fractions de bitume**

Des méthodes de séparations successives ont permis de regrouper les molécules en différentes familles (figure II.3). Les bitumes sont ainsi fractionnés en asphaltènes et en maltènes [39].

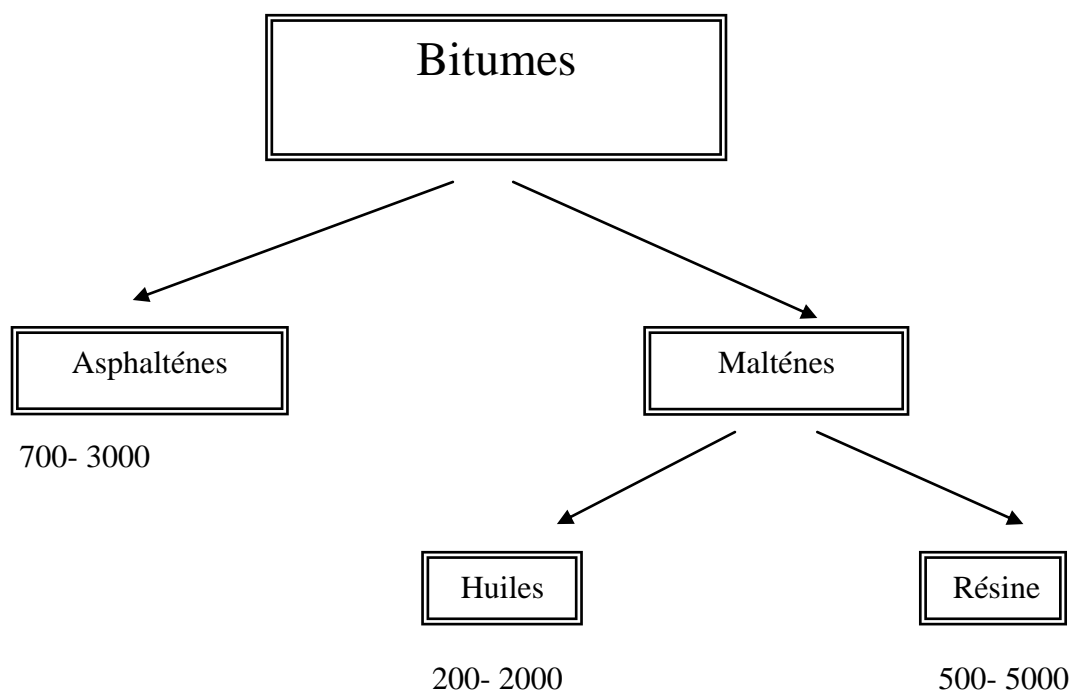
#### **II.7.3.1. Les asphaltènes**

Les asphaltènes représentent généralement moins de 20 % d'un bitume routier, ils se présentent sous forme d'un solide dur, brun, noir dont la masse molaire peut varier de 800 et 4000g/mol [40]. Leur composition élémentaire est stable d'un bitume à l'autre et ils sont concentrés en hétéroéléments soufre, azote, nickel, fer et vanadium. Ils sont constitués d'une accumulation des feuilles aromatiques condensés reliées par des chaînes saturées, un repliement de la construction placé les feuillet aromatiques en empilements dont la cohésion est assurée par les électrons  $\pi$  des doubles liaisons du cycle benzénique [41].

### II.7.3.2. Les maltènes

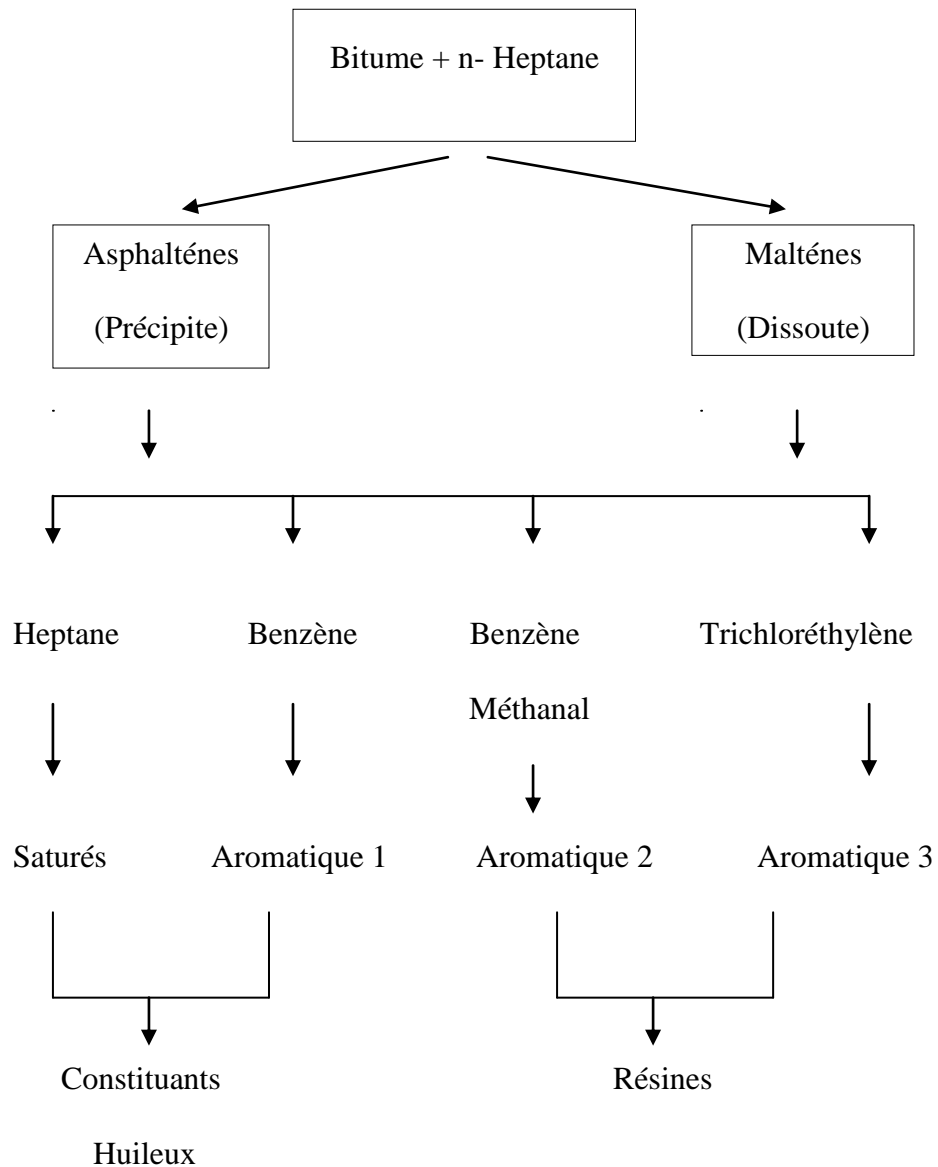
C'est la partie soluble à l'aspect d'une huile visqueuse qui correspond à l'association des huiles et des résines [41].

- **les huiles:** Il s'agit de liquide visqueux dont la couleur varie de l'incolore au brun sombre, leur comportement est similaire à celui d'une graisse, ils contiennent essentiellement des hydrocarbures saturés (paraffiniques) et aromatiques qu'on connaît sous le nom d'huiles saturées et d'huiles aromatiques [41].
- **les résines:** Parfois, les résines appelées composés aromatiques qui présentent une plus grande proportion que les huiles et augmentent la viscosité des maltènes. Ils renferment des hétéroéléments (N, O, S et parfois Ni et V) [42].



**Figure II.3:** Fractionnement des bitumes (g/mol).

La figure II.4 décrit la méthode de séparation des différents constituants d'un bitume.



**Figure II.4:** Schématisation de la séparation du bitume.

## II.7.4. Caractéristiques des bitumes

### II.7.4.1 Essai de caractérisations et spécifications des bitumes [43]

#### 1. Essais normalisés

##### 1.1 Point de ramollissement bille et anneaux (NFT66-008)

Cet essai détermine la température à laquelle un produit bitumineux atteint un certain degré de ramollissement dans des conditions normalisées.

Une bille d'acier d'une masse déterminée est placée sur une prise d'essai du produit contenu dans un anneau de métal de dimensions normalisées. L'ensemble est chauffé à une vitesse constante pour que la bille ayant pénétré le produit bitumineux, elle tombe enveloppée de celui-ci d'une hauteur déterminée est prise comme le point de ramollissement du produit étudiée.

### **1.2 Pénétrabilité (NFT66-004)**

L'essai de pénétrabilité permet de mesurer à l'aide d'un appareil appelé pénétromètre, la profondeur de pénétration en dixième de millimètres d'une aiguille normalisée, surmontée d'un poids de 100g qui pénètre dans du bitume, après un temps déterminé (5 secondes) et à une température donnée (25°C). Le coefficient de pénétrabilité donne une idée de la dureté du bitume qui permet leur classement.

### **1.3 Densité (NFT66-007)**

La densité des bitumes est mesurée au pycnomètre généralement à 25°C quelque fois à 15°C, elle est définie par le rapport de la masse d'un volume de bitume donnée à une température donnée sur celle d'un égal volume d'eau à la même température. Elle est un peu supérieure à 1 pour tous les bitumes à 25°C.

### **1.4 Perte de masse au chauffage (NFT66-011)**

L'essai consiste à placer un échantillon de bitume dans un récipient normalisé dans une étuve pendant 5 heures à 163°C et mesurer :

- La variation du poids de l'échantillon qui est en général inférieur à 1%.
- La chute de pénétrabilité qui est toujours inférieure à 30%.

### **1.5 Point d'éclair (NFT60-018)**

L'essai point d'éclair détermine la température minimale à laquelle une quantité de bitume placée dans une coupe ouverte, spécifiée dégage, des vapeurs qui s'enflamment.

Le point de feu est la température à partir de laquelle le bitume prend feu et brûle pendant au moins 5 secondes.

### **1.6 Point de fragilité Frass (T66-026)**

Le point Frass donne une indication des propriétés à froid d'un bitume, c'est la température pour laquelle une pellicule de bitume, déposée sur une lamelle d'acier se fissure lorsque celle-ci est soumise à des flexions répétées.

### **1.7 Solubilité (NFT66-015)**

La solubilité d'un bitume est définie comme étant le pourcentage de matières solubles dans certains solvants (sulfure de charbon, trichloréthylène, tétrachlorure de carbone et tétrachloroé- thylène).

### **1.8 Ductilité (NFT66-006)**

L'appareil utilisé pour cet essai est le ductilimètre. Il consiste à déterminer la distance en cm dont peuvent être éloignées l'un de l'autre à une vitesse spécifiée (5 cm/min) deux extrémités d'une éprouvette de bitume de dimensions normalisées, et plongée dans un bain d'eau (25°C) avant rupture du filament ainsi formé.

### **1.9 Teneur en paraffine (NFT66-015)**

La détermination du taux de paraffine dans un mélange à volumes égaux d'alcool et d'éther. La teneur en paraffine est exprimée en pourcentage par rapport au poids du bitume total.

### **1.10 Essaie de vieillissement**

Le vieillissement du bitume à la construction de la route (enrobage, épandage, compactage, refroidissement) est simulé par les tests suivants :

- Le thin film over test (TFOT) selon la méthode ASTM D 1754 qui consiste à étuver pendant 5 heures à 163 °C, un film de liant de 3,2 mm d'épaisseur.
- Le roeling thin film over test (RTFOT) selon la méthode à étuver 35g de bitume contenus dans une fiole cylindrique. Celle-ci est animée d'un mouvement de rotation autour de son axe horizontal pendant 75mn à 163°C en présence d'oxygène.

- Le RTFOT permet de simuler l'évolution d'un bitume pendant la fabrication et la mise en place d'un enrobé routier.

## 2. Spécifications des bitumes purs

Les spécifications utilisées par l'Algérie sont rassemblées dans le tableau II.1 [43] :

**Tableau II.1** : Spécifications des bitumes purs.

<b>BITUMES PURS. SPECIFICATIONS</b>					
<b>Qualités du bitume</b>	<b>180/220</b>	<b>80/100</b>	<b>60/70</b>	<b>40/50</b>	<b>20/30</b>
<b>Pénétrabilité à 25°C, 100g ; 5s (méthode ASTM)</b>	180 - 220	80 - 100	60 - 70	40 - 50	20 - 30
<b>Point de ramollissement bille et anneau (°C)</b>	34 - 43	41 - 51	43- 56	47 - 60	52 - 68
<b>Densité relative à 25°C (méthode au pycnomètre)</b>	1,00-1,07	1,00-1,07	1,00-1,10	1,00-1,10	1,00-1,0
<b>Perte de masse au chauffage (163°C pendant 5h) (%)</b>	<2	<2	<1	<1	<1
<b>Pourcentage de pénétrabilité restante après perte de masse au chauffage par rapport à la pénétrabilité initiale (%)</b>	<70	<70	<70	<70	<70
<b>Point d'éclair (vase ouvert) (C°)</b>	<230	<230	<230	<250	<250
<b>Ductilité à 25°C (cm)</b>	<100	<100	<80	<60	<25
<b>Solubilité dans le tétrachloroéthylène (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) (%)</b>	<99,5	<99,5	<99,5	<99,5	<99,5
<b>Teneur en paraffine (méthode en préparation) (%)</b>	<4,5	<4,5	<4,5	<4,5	<4,5

## **II.7.5. Types de bitumes**

### **1. Les bitumes naturels**

Il existe à l'état naturel sous forme de résidu d'anciens gisements de pétrole dont les éléments les plus légers ont été éliminés au cours du temps par une sorte de distillation naturelle [44].

### **2. les bitumes bruts**

Ces bitumes comprennent les bitumes purs qui sont obtenus par la distillation sous vide du pétrole brut suivi d'un soufflage à l'air. Ils existent sous deux grades : 80/100 et 40/50 utilisés dans les domaines routiers pour la construction et pour la formulation des enrobés. Les bitumes purs sont également utilisés comme matière première de base pour la formulation des bitumes fluidifiés (cut-backs), des bitumes oxydés et des émulsions de bitumes [45].

### **3. les bitumes fluidifiés**

Un bitume fluidifié, ou cut-back est un bitume dont on a réduit la viscosité en lui ajoutant un diluant assez volatil (du pétrole ou du kérosène) [45].

### **4. les bitumes fluxés**

Un bitume fluxé est un bitume dont la viscosité a été réduite par l'ajout d'une huile de fluxage [44,45].

## **II.7.6. Les effets du bitume**

Le bitume est composé principalement de carbone et de l'hydrogène, c'est l'un des hydrocarbures issus de la distillation du pétrole qui n'est pas destiné à être brûlé. La combustion produit nécessairement des rejets gazeux dans l'atmosphère, notamment du CO<sub>2</sub> responsable de l'effet de serre.

Le bitume n'est pas classé dans les substances dangereuses, il n'est pas classé cancérigène et il ne contient pas de COV (composés organiques volatils). Le bitume est totalement insoluble dans l'eau, ce qui en fait le matériau idéal pour recueillir toutes les eaux, quelle que soit leur origine [46].

### **II.7.7. Les applications industrielles des bitumes**

Le bitume est utilisé à 90 % pour la construction des routes et à 10 % pour les usages industriels. Les applications industrielles constituent donc le second domaine d'application des bitumes. Son étanchéité à l'eau et à l'air, son pouvoir liant et sa souplesse en font un excellent matériau d'étanchéité. Ses propriétés isolantes et sa capacité d'absorption des vibrations lui permettent de contribuer à l'isolation thermique et acoustique des bâtiments. Le bitume peut entrer dans la composition de peintures et de vernis pour assurer la protection contre l'humidité ou la corrosion. Le bitume peut entrer dans de nombreuses autres applications [46]:

- Mastic pour joint sur les ouvrages d'art ;
- Isolant dans les piles électriques ;
- Revêtement de protection sur des tuyaux et de câblages électriques ;
- La fabrication des complexes d'étanchéité multicouches préfabriqués qu'il s'agisse de protéger des ouvrages d'art ou des toitures et terrasses.
- Le bitume est utilisé comme plastifiant dans la fabrication des pneumatiques.
- Préparation des charbons actifs [47-50].

### **II.7.8. Les propriétés des bitumes**

Chaque bitume a ses propres caractéristiques : les bitumes capables d'évacuer l'eau et d'amortir les bruits, les bitumes à haute cohésion résistants à de fortes contraintes mécaniques (comme le passage des poids lourds) ou encore les bitumes de synthèse.

Deux propriétés permettent de définir un bitume :

- la pénétrabilité : mesure de dureté ;
- la température de ramollissement : température maximale d'usage de bitume sur la route [51].

### **II.8. Les procédés d'activation**

La préparation du charbon actif se fait par deux méthodes différentes: Activation physique et Activation chimique. La différence entre les deux c'est la procédure et l'agent actif utilisé [52- 58]:

### **II.8.1. Activation physique**

L'activation physique implique la carbonisation de la matière carbonée dans une atmosphère inerte, suivit d'une activation à haute température du matériau obtenue en présence de gaz oxydants appropriés tels que le dioxyde de carbone, vapeur d'eau, ou leurs mélanges. La température de carbonisation est comprise entre 400 et 850°C, parfois elle atteint 1000°C. Par contre, la température d'activation varie entre 600 et 900°C. L'activation physique donne un charbon actif à pores étroits.

### **II.8.2. Activation chimique**

L'agent activant dans ce cas peut être : l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, chlorure de zinc, les hydroxydes (NaOH et KOH), carbonates alcalin. Ces agents chimiques favorisent la déshydratation. Généralement la température d'activation est comprise entre 400 et 600 °C. Ce procédé donne des charbons actifs, avec une structure à pores plus larges idéale pour l'adsorption de grosses molécules.

Le diamètre des pores dépend également de la matière première utilisée. Les coques de noix de coco donnent des micropores (< 2 nm), le bois des mésopores (entre 2 et 50 nm) et des olives stones donnent des macropores (>50 nm).

Le matériau brut est imprégné dans ces agents puis ce mélange est chauffé. La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mesoporosité par élargissement du diamètre des pores. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation: plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand.

Le degré d'activation (ou taux d'activation) est un facteur important. Il est souvent appelé burn-off, il caractérise la qualité de la porosité. En effet, la réaction d'activation produit un matériau poreux de masse inférieure à sa masse initiale. Le degré d'activation ou le burn-off augmente avec la durée de l'activation.

$$\text{BURN-OFF\%} = (\text{masse initial} - \text{masse finale}) * 100 / \text{masse initial}$$

La fabrication des charbons actifs s'achève par un lavage à l'eau pur ou des acides minéraux pour éliminer les cendres. En suite ont lieu des opérations de granulations, de tamisage et de conditionnement. Leurs caractéristiques et performances sont déterminées ou vérifiées par des tests en laboratoire.

L'activation chimique a des avantages comme elle a des inconvénients. Ses avantages résident dans:

1. opérer à des températures faibles.
2. temps de séjours (activation) courts
3. le rendement en charbon actif est plus élevé que celui obtenu par activation physique.

L'inconvénient de ce processus d'activation réside dans l'étape de lavage. L'utilisation par exemple de l'agent activant  $ZnCl_2$  peut émettre au cours de cette étape le zinc. Cet élément chimique pose de sérieux problèmes pour l'environnement [52].

## **II.9. Méthode de préparation des charbons actifs par voie chimique**

Plusieurs variables sont impliquées dans le processus d'activation chimique du précurseur :

1. la nature du précurseur utilisé
2. la nature chimique de l'agent actif
3. temps et température d'imprégnation
4. temps et température d'activation
5. nature et flux du gaz inerte

Parmi tous les agents chimiques d'activation cités dans la littérature, les hydroxydes des éléments alcalins (KOH ou NaOH) s'annoncent être fortement intéressants de point de vue performance. Ces agents d'activation permettent d'activer différents matériaux carbonés [59-69]. Des résultats expérimentaux confirment que la potasse produit une porosité plus développée que la soude.

La réaction dépend de la réactivité du solide primaire utilisé [70].

Lignite < Anthracite



Réactivité

Dans ce travail, nous avons utilisé comme précurseur un bitume routier de grade de pénétrabilité 40/50 qui nous été fourni par NAFTEC (Skikda).

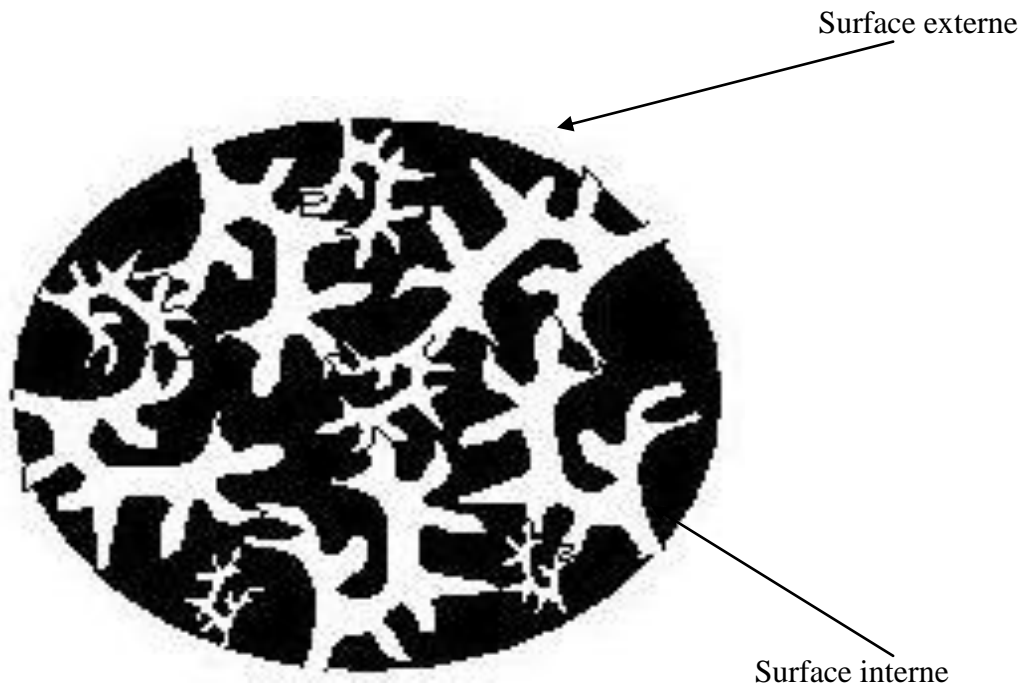
## **II.10. Les propriétés d'un charbon actif**

Plusieurs paramètres permettent de caractériser un charbon actif:

### **II.10.1. Le volume poreux et la taille des pores**

Un solide poreux peut être défini à partir d'un volume de substance adsorbée, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'une gamme de ce solide. Un pore ouvert débouche à la surface du grain et est donc accessible au fluide. Ce volume poreux est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte. Il est habituellement exprimé en  $\text{cm}^3/\text{g}$  d'adsorbant. Selon la classification IUPAC (international union of pure and Applied chemistry), les tailles de pores sont réparties en trois groupes (figure II.5) [71] :

- (a) les pores de largeur excédant 50 nm appelés macropores;
- (b) les pores de largeur comprise entre 2 et 50nm appelés mésopores;
- (c) les pores de largeur inférieure à 2nm appelé micropores (ou nanopores).



**Figure II.5:** Vue (très) schématique d'un grain de charbon actif illustrant le réseau de pores et la surface interne développée.

Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif, les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. La présence des macropores crée une résistance au transfert de matière [71].

### II.10.2. La surface spécifique

La surface spécifique est la surface des pores ou la surface par unité de masse, généralement exprimé en  $\text{m}^2/\text{g}$ , représentant l'aire disponible pour adsorber une monocouche de molécules. Pour un charbon actif, cette aire est comprise entre 500 et 1500  $\text{m}^2/\text{g}$ . Notons que ce, sont essentiellement les micros et mésopores qui créent de la surface. La surface spécifique est obtenue en appliquant la théorie de BRUNAUER EMETTE et TELLER, dite méthode B.E.T [71].

### II.10.3. Le degré d'activation

Le degré d'activation Ou burn- off est un facteur important. Des burn off inférieur à 50% sont synonymes de production de micro et mésopores tandis qu'un degré d'activation supérieur conduit à la formation des macropores. Il est important de connaître la distribution de la taille des pores, c'est-à-dire leur répartition en fonction de leur largeur, pour établir les applications possibles du matériau [71].

#### **II.10.4. La surface externe**

La surface externe est non microporeuse et comprend les mésopores, les macropores et la surface des feuillets aromatiques. Il est donc intéressant de comparer la valeur de la surface spécifique B.E.T à celle de l'aire externe. En effet une adsorption multicouche peut se produire sur la surface externe du matériau poreux. En général, la surface externe varie de 10 à 200 m<sup>2</sup>/g pour un charbon actif [72].

#### **II.10.5. L'indice de bleu de méthylène**

Il peut aussi être mesuré pour chiffrer les mésopores et les macropores. Il est synonyme d'une capacité d'adsorption forte pour de grosses molécules [73].

#### **II.11. La régénération du charbon actif**

Le charbon actif est un produit relativement coûteux. Une fois tous les sites d'adsorptions saturés, le charbon actif est dit saturé ou sursaturé, c'est pourquoi il est très souvent régénéré.

La régénération appelée aussi réactivation consiste à désorber les molécules captées par le charbon actif. Le charbon actif saturé est considéré comme un déchet dangereux et doit être traité par des services spécialisés en interne ou en faisant appel à des entreprises compétentes. Il existe trois méthodes de régénération [74] :

##### **II.11.1. Régénération à la vapeur**

Cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement adsorbés des produits très volatiles. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbon. Le chauffage du charbon actif est très rapide. Les molécules d'eau s'adsorbent et chassent les molécules présentes. Un refroidissement à température ambiante du flux sortant provoque la condensation de la vapeur et des composés désorbés [74].

### **II.11.2. Régénération thermique**

Cette opération est réalisée par pyrolyse ou en brûlant les matières organiques adsorbées par les charbons actifs. Le charbon actif est chauffé à environ 800°C sous atmosphère contrôlée.

Cette opération se fait dans des fours verticaux à plateaux où le temps de séjour est de 90 minutes. C'est la méthode de régénération la plus largement utilisée et régénère parfaitement les charbons actifs. Cependant, elle a quelques désavantages : très coûteuse avec l'achat de plusieurs fours, il y a une perte de charbon de l'ordre de 7 - 10%. L'utilisation de fours électriques réduit ces pertes [75].

### **II.11.3. Régénération biologique**

Elle consiste à utiliser des bactéries. Cette méthode de régénération n'a pas encore été appliquée à l'échelle industrielle [75].

### **II.11.4. Régénération chimique**

Ce procédé fait appel à un solvant utilisé à une température de 100°C. Cette méthode est utilisée pour minimiser les pertes de charbon actif (1%). Les polluants sont ensuite détruits par incinération [75,76].

## **II.12. Précautions sur la qualité du charbon actif et ses effets**

On trouve aujourd'hui de nombreuses marques de charbon actif sur le marché. Malheureusement, leurs fabrications ne sont pas identiques et leurs degrés d'efficacité comme leurs qualités varient grandement. Les grains doivent être petits, noir et le moins poussiéreux possible, la présence de poussière soit considéré comme un inconvénient.

Certains types de charbons actifs contiennent des phosphates. Au cours de leur fabrication, ils sont soumis à l'action corrosive de l'acide phosphorique, qui augmente leur porosité. Ces charbons suractivés sont destinés à la purification de l'air et non de l'eau.

Les fabricants affirment que les quantités de phosphates libérés sont insignifiantes et que l'essentiel est éliminé par quelques rinçages à l'eau. Certains charbons non traités à l'acide peuvent aussi contenir des phosphates ou beaucoup de cendre, l'un comme l'autre susceptible de favoriser le développement des molécules indésirables. Le meilleur moyen

de déterminer si un charbon actif libère des phosphates est d'utiliser un test chimique. Mélanger le réactif à un échantillon d'eau distillée ou osmose, puis ajoutez quelques grains de charbon. S'il y a apparition d'une coloration bleue, c'est qu'ils libèrent de phosphates. Le dernier reproche que l'on puisse faire au charbon actif est que comme d'autres types de techniques de séparation, il ne peut être totalement contrôlé dans son action et qu'il extrait aussi de l'eau des produits utiles tels que les oligo-éléments.

Toutes fois, une utilisation permanente n'a rien de nuisible. Mais dès que l'on a recours à un filtre chimique, il est essentiel de compenser les pertes par changements d'eau réguliers ou des ajouts d'oligo-éléments. Apparemment, l'élément le plus susceptible d'être retenu par ces filtres est l'iode [75].

## **II.13. Applications du charbon actif**

### **II.13.1. Purifications des liquides**

#### **1. Traitement de l'eau potable**

Elimination de :

- Mauvais goût provenant de la décomposition de matériel organiques et de développements bactériens.
- Molécules organiques tels que les résidus de pesticides ...

### **II.13.2. Traitement des gaz et biogaz**

Elimination de :

- H<sub>2</sub>S et mercaptans.
- COV (aromatiques, hydrocarbures, halogènes, alcanes, alcènes, alcools, amines...).

### **II.13.3. Traitement des odeurs**

Elimination des odeurs de :

- Composés soufrés tels que les mercaptans.
- Provenant de la décomposition de matériel organiques et de développement bactérien [77,78].

## CHAPITRE III

### PARTIE EXPERIMENTALE ET DISCUSSIONS DES RESULTATS

### **III.1. Introduction**

Les résidus bitumineux sont un mélange très complexe d'hydrocarbures lourds (asphaltènes et maltènes), donc très riche en carbone. Des études ont montré qu'il est possible de transformer ces résidus en charbon actif [79-81]. Dans le but de porter un plus à ces travaux de recherche, nous avons préparé des charbons actifs à partir d'un bitume routier de grade de pénétrabilité 40/50. Parmi les agents d'activation utilisés pour la préparation des charbons actifs à partir des matières carbonées, nous avons choisi la potasse. Il a été prouvé que KOH est l'un des activateurs chimiques les plus efficaces [82-84]. Quelques propriétés de ces charbons actifs ont été déterminées.

### **III.2. Partie expérimentale**

#### **III.2.1. Les étapes de préparation**

La préparation des charbons actifs à partir du bitume 40/50 suit les étapes suivantes :

1. Carbonisation à haut température ;
2. Imprégnation du carbonisat obtenu dans l'étape 1 avec une solution aqueuse de l'agent d'activation KOH ;
3. Séchage ;
4. Activation à haute température du matériau obtenu dans l'étape 3 et ceci afin d'augmenter son pouvoir adsorbant ;
5. Neutralisation avec une solution de HCl 5M.
6. Lavage avec l'eau distillée.

##### **III.2.1.1. La carbonisation du bitume**

On introduit dans un four à moufle des creusets en porcelaine contenant chacun 30 grammes de bitume routier de grade de pénétrabilité 40/50. Les échantillons ont été chauffés de la température ambiante à la température de carbonisation finale 600 °C (12°C/min). Les échantillons ont été gardés à la température finale pendant deux heures sous un courant d'azote avec un débit de 750 ml.mn<sup>-1</sup>. Le matériau est pesé, broyé et tamisé. Les diamètres des particules sont  $\leq 0.5$  mm.

Cette étape de carbonisation permet de dégrader la presque totalité de la matière organique et l'élimination d'une grande partie des hétéro-éléments en particulier l'oxygène, l'hydrogène et l'azote sous forme de gaz, avec formation préliminaire d'un solide riche en carbone et de structure poreuse. La masse du solide obtenue est de 4.2 g. Le rendement R en charbon et calculé comme suit :

$$\begin{array}{rcl} 30 \text{ g} & \text{de bitume} & \longrightarrow 100 \% \\ 4,2 \text{ g} & \text{Charbon} & \longrightarrow R \% \end{array}$$

Ce qui donne un rendement R=14%

### III.2.1.2. L'imprégnation

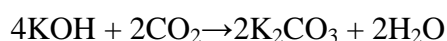
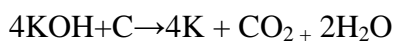
L'imprégnation permet d'améliorer la capacité d'adsorption du charbon actif. Plusieurs variables sont impliquées dans le processus d'activation chimique du charbon par les hydroxydes. Parmi ces variables, le rapport agent activant/solide, le temps d'imprégnation et la température d'imprégnation. Dans ce travail, nous avons préparé des rapports en masse agent activant/solide sont : 1/1, 2/1 et 5/1. Ces rapports sont portés à une température de 85°C dans un évaporateur rotatif à des durées de 1, 2 et 3 heures.

### III.2.1.3. Séchage

Les mélanges obtenus dans l'étape 2 sont introduits dans une étuve puis portés à la température de 110°C jusqu'à évaporation totale. Après refroidissement, on récupère les matériaux destinés à l'activation.

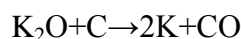
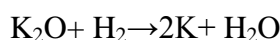
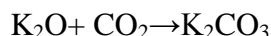
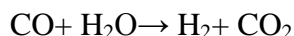
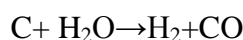
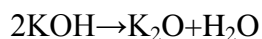
### III.2.1.4. Activation

Le matériau brut obtenu après le séchage est chauffé à la T= 600°C pendant un temps de 1 heures sous un flux du gaz d'azote avec un débit de 750ml/min. L'activation chimique par l'hydroxyde de potassium est une réaction liquide-solide, impliquant la réduction de l'hydroxyde et oxydation du carbone pour généré les pores [56,59, 60]. Au cours de cette réaction, les molécules de CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> ont été décelées et un mécanisme réactionnel a été proposé [84] :





Des réactions supplémentaires entre les intermédiaires actives produites à la surface et les constituants de la phase gazeuse sont possibles. Ottawa et al [85], ont suggéré un mécanisme d'activation composé de six réactions:



### **III.2.1.5. Neutralisation**

Le produit issu de l'activation est neutralisé sous agitation pendant 30 min avec une solution de HCl 5M et ceci afin d'éliminer le reste de KOH et les matières minérales formées.

### **III.2.1.6. Lavage**

Le charbon actif obtenu dans l'étape précédente est lavé plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à pH constant (pH=6). Ce lavage permet l'élimination des ions chlorures. Le produit obtenu est décanté, centrifugé et finalement séché dans l'étuve à la température de 110°C pendant 24h.

## **III.3. Résultats et discussions**

### **III.3.1. Les différents variables qui affectent le processus d'activation**

#### **III.3.1.1. Effet du temps d'imprégnation et du rapport KOH/solide**

Le temps d'imprégnation joue un rôle très important dans la fabrication des charbons actifs [47,59]. Pour illustrer ce point, nous avons préparé des charbons actifs (température d'activation T=600°C) avec des temps d'imprégnation variables pour des

différents rapports KOH/ solide et nous avons ensuite calculé le rendement (%) en charbon actif pour chaque cas (tableau III.1).

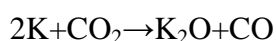
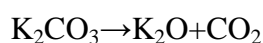
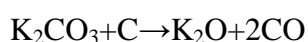
**Tableau III.1:** Effet du temps de l'imprégnation et du rapport KOH/ solide sur le rendement (%) en charbon actif

Temps d'imprégnation (h)	1h	2h	3h
	rendement (%)		
Rapport KOH/ solide (g/g)			
1/1	63	74	64
2/1	62	72	70
5/1	50	54	36

Les résultats du tableau III.1 montrent que le rendement en charbon actif décroît d'une façon générale avec l'accroissement de la concentration de l'agent activant (KOH) et ceci quelque soit le temps d'imprégnation. Ce constat peut être expliqué par le mécanisme réactionnel de l'étape activation. Nous constatons que, pour les trois cas étudiés, le rendement en charbon actif prend sa valeur maximale pour le rapport KOH/solide égal à 1/1, avec un temps d'imprégnation de 2 heures.

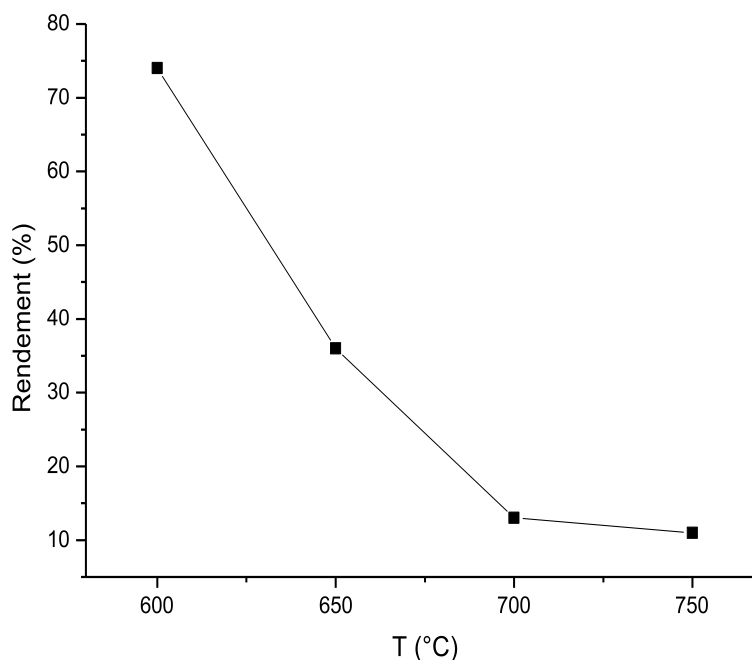
### III.3.1.2. Effet de la température d'activation

Pour montrer l'effet de la température d'activation sur le rendement en charbon actif, nous avons soumis le matériau de départ qui a donné le rendement le plus élevé en charbon actif (1/1, temps d'imprégnation égal à 2h) à des différentes températures d'activation. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.2. Ces résultats sont portés sur le graphe de la figure III.1. On constate que, le rendement en charbon actif décroît avec l'accroissement de la température. Des études réalisées sur l'antracite, ont montré qu'à des températures d'activation très élevées, de nouvelles réactions de consommation de carbone apparaissent [84]:



**Tableau III.2:** L'effet de la température d'activation sur le rendement du charbon

Température (°C)	600	650	700	750
Rendement (%)	74	36	13	11

**Figure III.1 :** Variation du rendement en charbon actif de la température d'activation.

### III.3.2. Détermination de la surface spécifique des charbons actifs préparés

L'estimation de la surface spécifique d'un adsorbant est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de cet adsorbant pour un soluté donné, la molécule de ce soluté devant avoir une surface acceptable. Il suffit à cet effet de déterminer la valeur de la capacité d'adsorption de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [86]. Dans notre cas nous avons utilisé le bleu de méthylène pour la détermination de la surface spécifique des charbons actifs préparés. Son adsorption donne une bonne indication de l'existence de mésopores à la surface du charbon actif [87]. En plus, le bleu de méthylène indique aussi la capacité d'un charbon actif à adsorber les composés organiques [88].

Le bleu de méthylène est de formule brute  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  (selon IUPAC : chlorure de bis-(diméthylamino)- 3,7 phénazathionium). Sa masse molaire est 319.86 g/mol. Il est

soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool. Dans ce travail, nous avons utilisé le bleu de méthylène de fabrication E.Merck, Darmstadt (Nr.S. 1038).

### III.3.2.1. Courbe d'étalonnage

Pour déterminer la quantité de bleu de méthylène (B.M) adsorbée par les charbons actifs préparés, nous avons utilisé la spectrophotométrie UV/visible. Le maximum d'absorption pour B.M est situé à 660 nm. L'absorption est régit par la loi de Beer-Lambert :

$$A_{\lambda} = \epsilon \cdot C \cdot l$$

Où :

$A_{\lambda}$  : absorbance de la solution pour une longueur d'onde  $\lambda$  ;

$\epsilon_{\lambda}$ : coefficient d'absorption molaire ( $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) à la longueur d'onde  $\lambda$ ;

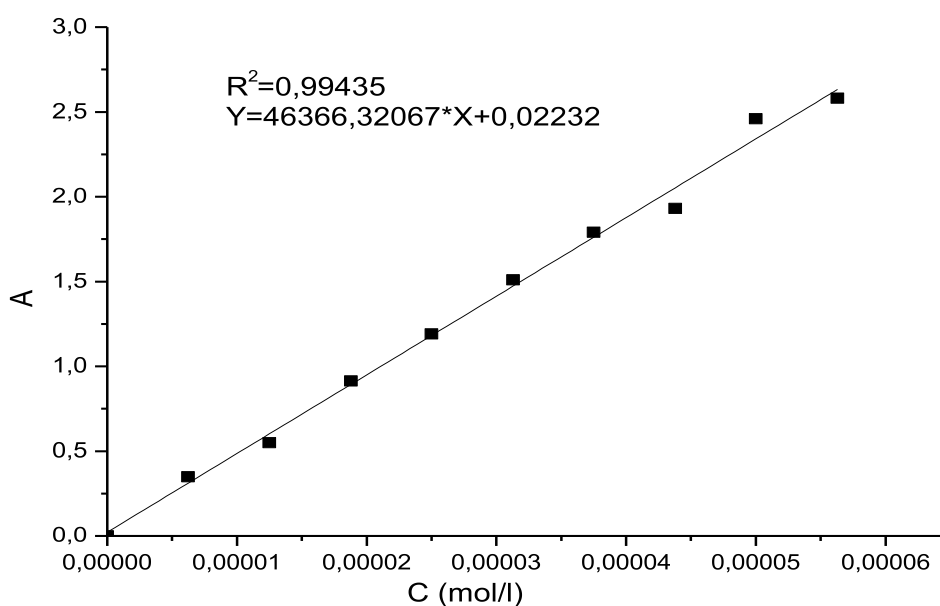
C : concentration molaire de l'espèce absorbante ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) ;

l : longueur du trajet optique (cm).

Connaissant le spectre d'absorption de la molécule étudiée (bleu de méthylène), on peut mesurer, à l'une de ses longueurs d'onde les variations de l'intensité I d'un faisceau lumineux traversant une même épaisseur l de solutions de concentrations diverses. Ceci permet d'établir expérimentalement la courbe  $A=f(C)$  reliant l'absorbance et la concentration de la substance étudiée, en réalisant les mesures de l'absorbance pour diverses concentrations. Cette courbe est une courbe d'étalonnage. La courbe expérimentale d'étalonnage permet ensuite de déterminer la concentration inconnue d'une solution de cette substance par simple mesure de son absorbance et report sur le graphe [89]. Pour la réalisation de la courbe d'étalonnage, nous avons préparé à partir d'une solution mère de B.M de concentration  $C_0=20 \text{ mg/l}$  ( $6,25\text{E}-05 \text{ mol/l}$ ) une série de solutions de concentrations connues. Les mesures de l'absorbance ont été effectuées sur un spectrophotomètre UV/vis de marque Shimadzu UV-1650 PC. Les résultats des analyses sont rassemblés dans le tableau III.3. Les valeurs de A en fonction de la concentration sont portées sur la figure III.2.

**Tableau III.3:** courbe d'étalonnage du bleu de méthylène ( $C_0 = 6,25 \cdot 10^{-5}$  mol/l)

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$V_{BM}$ (ml)	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$V_{eau}$ (ml)	90	80	70	60	50	40	30	20	10
$C_{BM} \cdot 10^5$ (mol/l)	0,625	1,25	1,88	2,50	3,13	3,75	4,38	5,00	5,63
Absorbance	0.349	0.550	0.914	1.19	1.51	1.79	1.93	2.46	2.58

**Figure III.2 :** Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène dans l'eau distillée.

### III.3.2.2. Détermination de l'équilibre

Pour déterminer la concentration et le temps d'équilibre, l'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs préparés a été étudiée en fonction du temps de contact. Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbé est d'une importance significative dans le traitement des eaux usées par adsorption [90]. Des mesures ont été réalisées dans le but d'estimer le temps de contact pour atteindre l'équilibre nécessaire pour chaque système adsorbant/adsorbé. Pour déterminer cet équilibre, on a préparé des erlenmeyers contenant chacune 50 ml d'une solution de bleu de méthylène à une concentration de 20mg/l ( $6,25 \cdot 10^{-5}$  mol/l). Ces solutions sont mises en contact, au temps  $t=0$ , avec 5 mg de charbon actif et le surnageant est immédiatement dosé par spectrophotométrie UV/visible à la

longueur d'onde  $\lambda_{\max}=660\text{nm}$ . La quantité  $q_t$  de colorant fixée par gramme de charbon actif à des temps variés est calculée à partir de l'expression :

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (\text{III.1})$$

Où :

$q_t$  : quantité d'adsorbat adsorbée à l'instant  $t$  par un gramme d'adsorbant (mg/g)

$V$  : volume de solution (l),

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

$C_0$  : concentration initiale en adsorbat en phase liquide (mg/l),

$C_t$  : concentration en adsorbat en phase liquide à l'instant  $t$  (mg/l),

Les résultats des calculs sont rassemblés dans les tableaux III.4-III.6, puis portés sur la figure III.3. L'examen des tableaux (III.4-III.6) montre que le temps d'équilibre pour les trois rapports est de 240 min.

A partir des courbes de la figure III.3, on remarque qu'au début, l'adsorption est rapide, puis elle tend vers l'équilibre, ce qui explique que les sites actifs libres à la surface du charbon actif sont plus importants que ceux des sites restants.

**Tableau III.4 :** Résultats pour le rapport 1/1

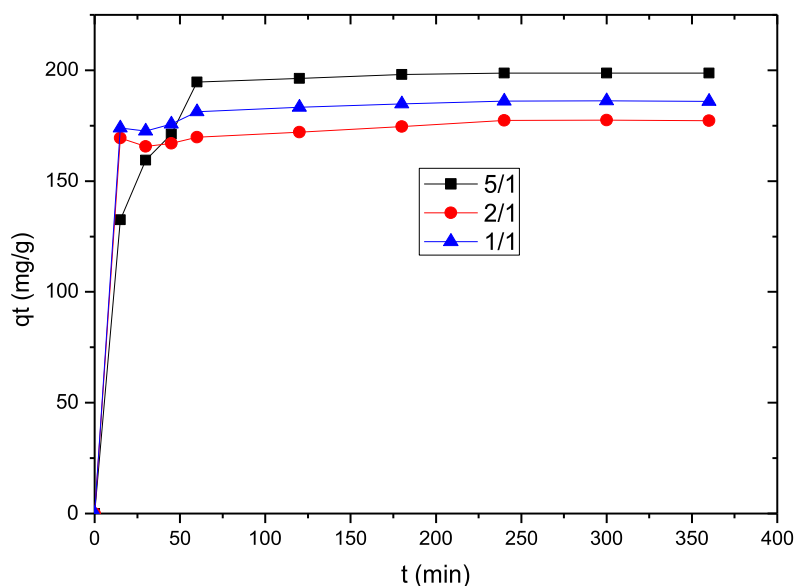
<b>t (min)</b>	<b>15</b>	<b>30</b>	<b>45</b>	<b>60</b>	<b>120</b>	<b>180</b>	<b>240</b>	<b>300</b>	<b>360</b>
<b>A</b>	<b>0,400</b>	<b>0,420</b>	<b>0,375</b>	<b>0,294</b>	<b>0,265</b>	<b>0,243</b>	<b>0,224</b>	<b>0,222</b>	<b>0,225</b>
<b><math>C_t</math> (mg/l)</b>	<b>2,61</b>	<b>2,74</b>	<b>2,43</b>	<b>1,87</b>	<b>1,67</b>	<b>1,52</b>	<b>1,39</b>	<b>1,38</b>	<b>1,40</b>
<b><math>q_t</math> (mg/g)</b>	<b>174</b>	<b>173</b>	<b>176</b>	<b>181</b>	<b>183</b>	<b>185</b>	<b>186</b>	<b>186</b>	<b>186</b>

**Tableau III.5 :** Résultats pour le rapport 2/1

t (min)	15	30	45	60	120	180	240	300	360
A	0,465	0,520	0,500	0,460	0,427	0,391	0,351	0,349	0,352
C <sub>t</sub> (mg/l)	3,05	3,43	3,30	3,02	2,79	2,54	2,27	2,25	2,27
q <sub>t</sub> (mg/g)	169	166	167	170	172	175	177	177	177

**Tableau III.6 :** Résultats pour le rapport 5/1

t (min)	15	30	45	60	120	180	240	300	360
A	1,00	0,610	0,440	0,100	0,075	0,0500	0,0410	0,0400	0,0410
C <sub>t</sub> (mg/l)	6,74	4,05	2,88	0,536	0,363	0,191	0,129	0,122	0,129
q <sub>t</sub> (mg/g)	133	159	171	195	196	198	199	199	199



**Figure III.3:** Variation du q<sub>t</sub> en fonction du temps de contact pour les différents rapports KOH/Solide.

### III.3.2.3. Étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs préparés

Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption sont proposés dans la littérature pour exprimer les équilibres d'adsorption d'un soluté à la surface d'un solide.

Les modèles les plus largement utilisés sont le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich et le modèle de B.E.T. Les expressions mathématiques de ces modèles ont été présentées dans le premier chapitre I. Les expériences d'adsorption ont été réalisées à la température ambiante ( $20^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ ).

On introduit dans des erlenmeyers 5 mg de charbon actif et 50 ml d'une solution de bleu de méthylène de différentes concentrations initiales. Les mélanges sont soumis à une agitation magnétique pendant 240 minutes. Le dosage du bleu de méthylène dans la solution à l'équilibre a été opéré par spectrophotométrie UV/visible à  $\lambda_{\text{max}}=660\text{nm}$ . La quantité de colorant adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) par le charbon actif a été calculée en utilisant l'équation I.8.

Les résultats des calculs sont rassemblés dans les tableaux III.7-III.9.

**Tableau III.7:** Calculs des isothermes pour le rapport 1/1

N°	01	02	03	04	05	06	07
$C_0$ (mg/l)	4,00	6,01	8,00	10,0	12,0	14,0	16,0
A	0,0490	0,0560	0,125	0,123	0,170	0,200	0,217
$C_e$ (mg/l)	0,184	0,232	0,708	0,695	1,02	1,23	1,34
$q_e$ (mg/g)	38,2	57,8	72,9	93,1	110	128	147
<b>Isotherme de Langmuir 1</b>							
$Y=1/q_e$	0,0262	0,0173	0,0137	0,0107	0,00911	0,00783	0,00682
$X=1/C_e$	5,43	4,30	1,41	1,44	0,982	0,816	0,745
<b>Isotherme de Langmuir 2</b>							
$Y=C_e/q_e$	0,00482	0,00402	0,00971	0,00746	0,00928	0,00960	0,00916
$X=C_e$	0,184	0,232	0,708	0,695	1,02	1,23	1,34
<b>Isotherme de Langmuir 3</b>							
$Y=q_e$	38,2	57,8	72,9	93,1	110	128	147
$X=q_e/C_e$	207	249	103	134	108	104	109
<b>Isotherme de Freundlich</b>							
$X=\text{Log}(C_e)$	-0,735	-0,634	-0,150	-0,158	0,00808	0,0884	0,128
$Y=\text{Log}(q_e)$	1,58	1,76	1,86	1,97	2,04	2,11	2,17
<b>Isotherme de B.E.T</b>							
$X=C_e/C_0$	0,0460	0,0387	0,0885	0,0695	0,0849	0,0876	0,0839
$Y=C_e/((C_0-C_e)*q_e)$	0,00126	6,96E-4	0,00133	8,02E-4	8,45E-4	7,51E-4	6,25E-4

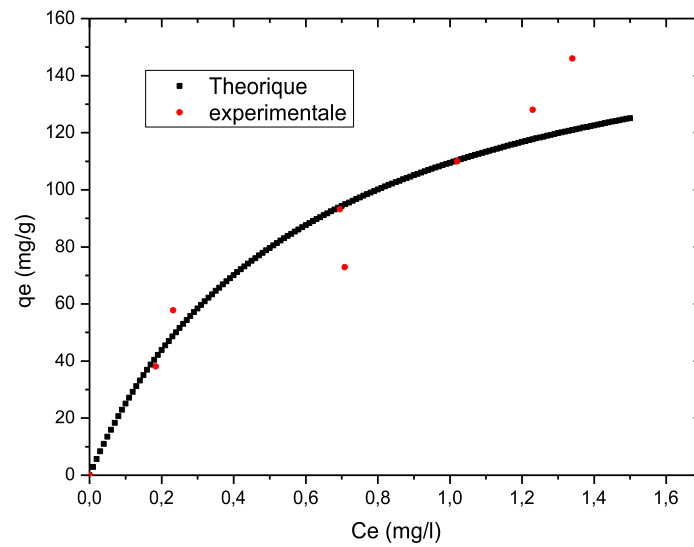
**Tableau III.8:** Calculs des isothermes pour le rapport 2/1

N°	01	02	03	04	05	06	07
$C_0$ (mg/l)	4,00	6,01	8,00	10,0	12,0	14,0	16,0
A	0,0390	0,0400	0,0460	0,0630	0,0740	0,0920	0,120
$C_e$ (mg/l)	0,115	0,122	0,163	0,281	0,357	0,481	0,674
$q_e$ (mg/g)	38,8	58,9	78,4	97,2	116	135	153
<b>Isotherme de Langmuir 1</b>							
$Y=1/q_e$	0,0257	0,0170	0,0128	0,0103	0,00859	0,00740	0,00652
$X=1/C_e$	8,69	8,20	6,12	3,56	2,80	2,08	1,48
<b>Isotherme de Langmuir 2</b>							
$Y=C_e/q_e$	0,00296	0,00207	0,00208	0,00289	0,00306	0,00356	0,00440
$X=C_e$	0,115	0,122	0,163	0,281	0,357	0,481	0,674
<b>Isotherme de Langmuir 3</b>							
$Y=q_e$	38,8	58,9	78,4	97,2	116	135	153
$X=q_e/C_e$	338	483	480	346	327	281	227
<b>Isotherme de Freundlich</b>							
$X=\text{Log}(C_e)$	-0,939	-0,914	-0,787	-0,552	-0,448	-0,318	-0,171
$Y=\text{Log}(q_e)$	1,59	1,77	1,89	1,99	2,07	2,13	2,19
<b>Isotherme de B.E.T</b>							
$X=C_e/C_0$	0,0288	0,0203	0,0204	0,0281	0,0297	0,0343	0,0421
$Y=C_e/((C_0-C_e)*q_e)$	7,62E-4	3,52E-4	2,66E-4	2,97E-4	2,63E-4	2,63E-4	2,87E-4

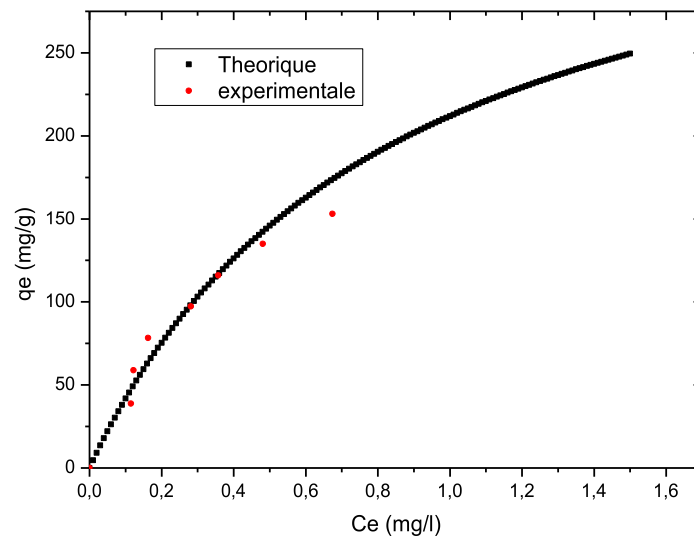
**Tableau III.9:** Calculs des isothermes pour le rapport 5/1

N°	01	02	03	04	05	06	07
$C_0$ (mg/l)	4,00	6,01	8,00	10,0	12,0	14,0	16,0
A	0,038	0,042	0,049	0,061	0,07	0,11	0,11
$C_e$ (mg/l)	0,108	0,136	0,184	0,267	0,329	0,605	0,605
$q_e$ (mg/g)	38,9	58,7	78,2	97,3	117	134	154
<b>Isotherme de Langmuir 1</b>							
$Y=1/q_e$	0,0257	0,0170	0,0128	0,0103	0,00857	0,00747	0,00650
$X=1/C_e$	9,24	7,37	5,43	3,75	3,04	1,65	1,65
<b>Isotherme de Langmuir 2</b>							
$Y=C_e/q_e$	0,00278	0,00231	0,00235	0,00274	0,00282	0,00452	0,00393
$X=C_e$	0,108	0,136	0,184	0,267	0,329	0,605	0,605
<b>Isotherme de Langmuir 3</b>							
$Y=q_e$	38,9	58,7	78,2	97,3	117	134	154
$X=q_e/C_e$	360	433	425	365	355	221	255
<b>Isotherme de Freundlich</b>							
$X=\text{Log}(C_e)$	-0,966	-0,867	-0,735	-0,574	-0,483	-0,218	-0,218
$Y=\text{Log}(q_e)$	1,59	1,77	1,89	1,99	2,07	2,13	2,19
<b>Isotherme de B.E.T</b>							
$X=C_e/C_0$	0,0270	0,0226	0,0230	0,0267	0,0274	0,0432	0,0378
$Y=C_e/((C_0-C_e)*q_e)$	7,14E-4	3,93E-4	3,01E-4	2,82E-4	2,41E-4	3,37E-4	2,55E-4

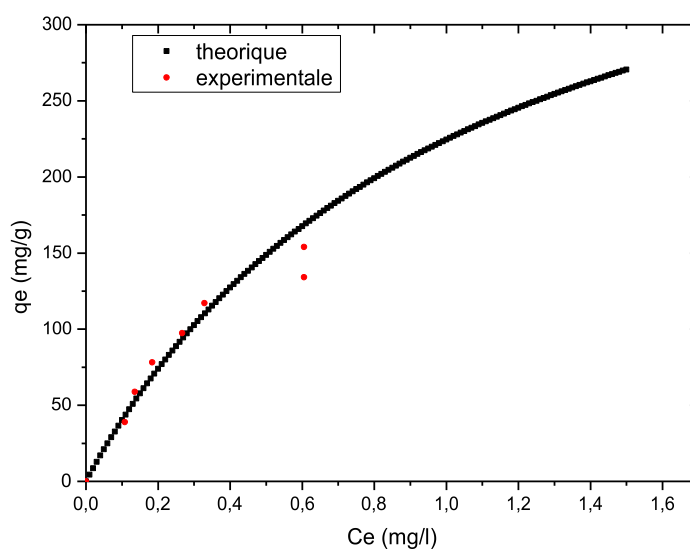
Les isothermes d'adsorption sont portées sur les figures suivantes (III.4-III.6).



**Figure III.4:** Variation de  $q_e$  en fonction de  $C_e$  dans le cas du rapport 1/1.



**Figure III.5:** Variation de  $q_e$  en fonction de  $C_e$  dans le cas du rapport 2/1.



**Figure III.6 :** Variation de  $q_e$  en fonction de  $C_e$  dans le cas du rapport 5/1.

Les principaux paramètres de chaque modèle, sont déterminés à partir des valeurs des pentes et des intersections des droites des différents modèles. Les résultats des calculs sont rassemblés dans les tableaux III.10-III-12.

**Tableau III.10 :** Valeur des paramètres d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif pour le rapport 1/1

	Type d'isotherme							
	Langmuir				Freundlich			BET
Rapport	Modèles	$R^2$	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (l/mg)	$R^2$	$K_F$ (l/mg)	n	$R^2$
1/1	Langmuir 1	0,906	175	1,67	0,921	110	1,74	0,00181
	Langmuir 2	0,754	220	1,08				
	Langmuir 3	0,552	163	2,05				

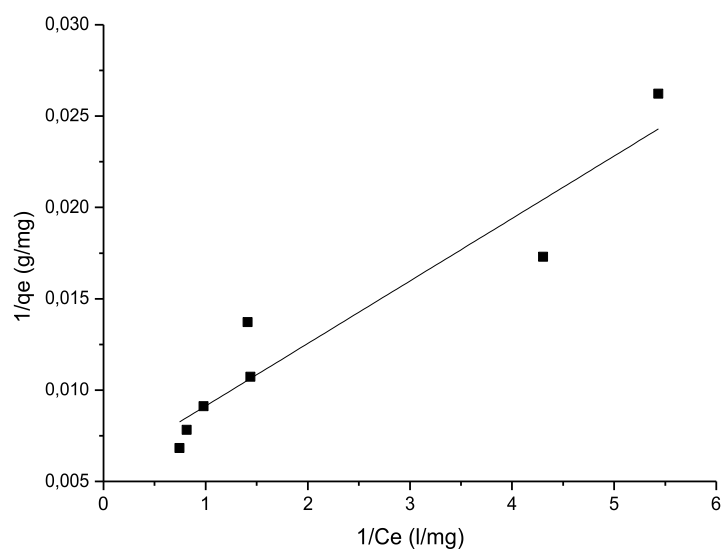
**Tableau III.11 :** Valeur des paramètres d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif pour le rapport 2/1

	Type d'isotherme							
	Langmuir				Freundlich			BET
Rapport	Modèles	R <sup>2</sup>	q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (l/mg)	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> (l/mg)	n	R <sup>2</sup>
2/1	Langmuir 1	0,855	387	1,21	0,904	218	1,48	0,00680
	Langmuir 2	0,829	280	1,90				
	Langmuir 3	0,502	205	3,30				

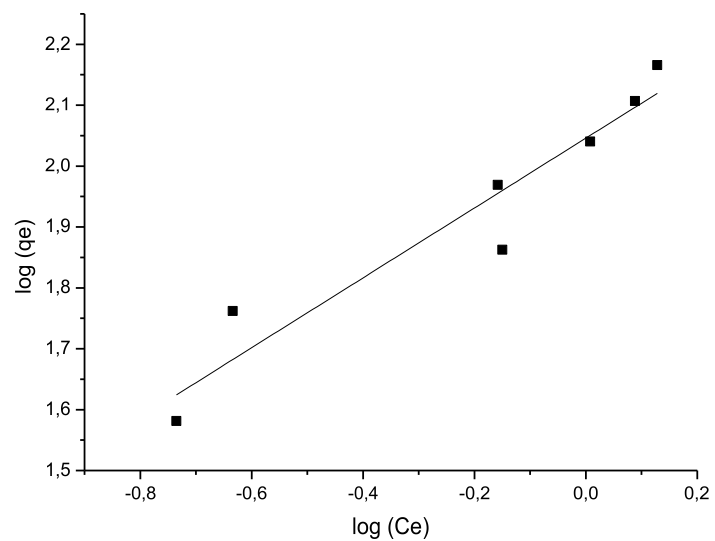
**Tableau III.12:** Valeur des paramètres d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif pour le rapport 5/1

	Type d'isotherme							
	Langmuir				Freundlich			BET
Rapport	Modèles	R <sup>2</sup>	q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (l/mg)	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> (l/mg)	n	R <sup>2</sup>
5/1	Langmuir 1	0,942	458	0,962	0,923	218	1,46	0,035
	Langmuir 2	0,860	271	1,95				
	Langmuir 3	0,597	234	2,51				

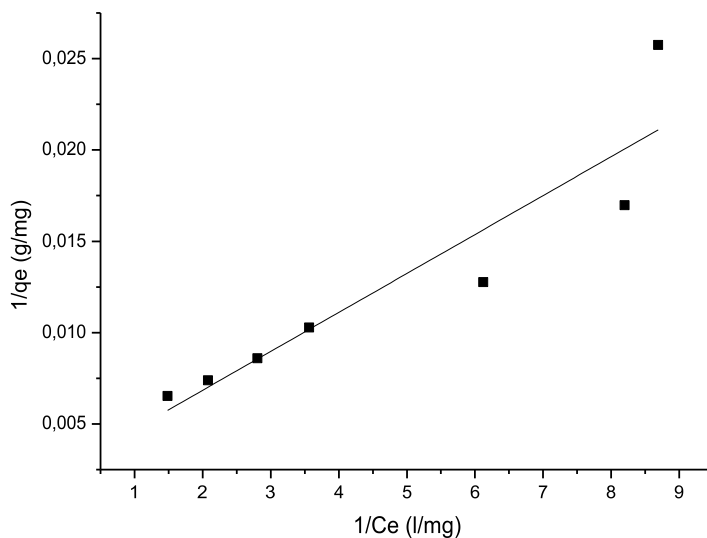
La comparaison des coefficients de régression (R<sup>2</sup>) montre que, parmi les expressions mathématiques du modèle de Langmuir, le modèle 1 décrit mieux l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs préparés (figures III.7, III.9, III.11). Pour le modèle de Freundlich (figures III.8, III.10, III.12), les valeurs de n>1 indiquent que l'adsorption est favorable [91], la capacité d'adsorption augmente et que de nouveaux sites d'adsorption apparaissent. Le modèle de BET n'est pas retenu pour cette application, les coefficients de corrélation ne sont pas acceptables.



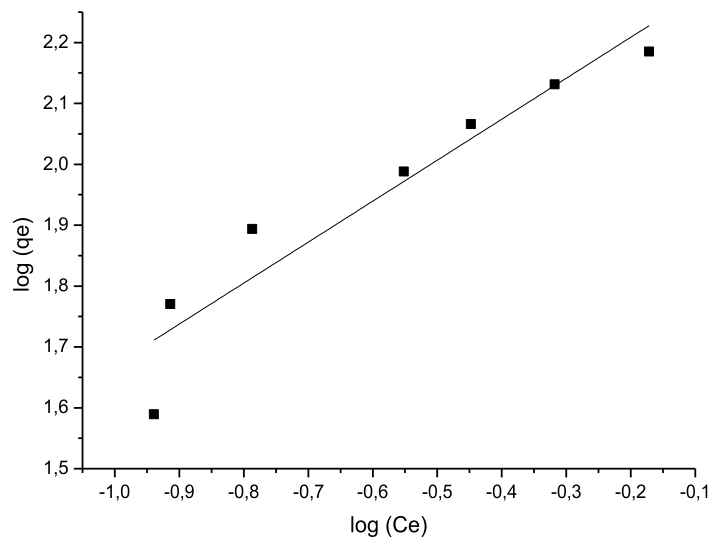
**Figure III.7:** Variation de  $1/q_e$  en fonction de  $1/C_e$  pour le rapport 1/1.



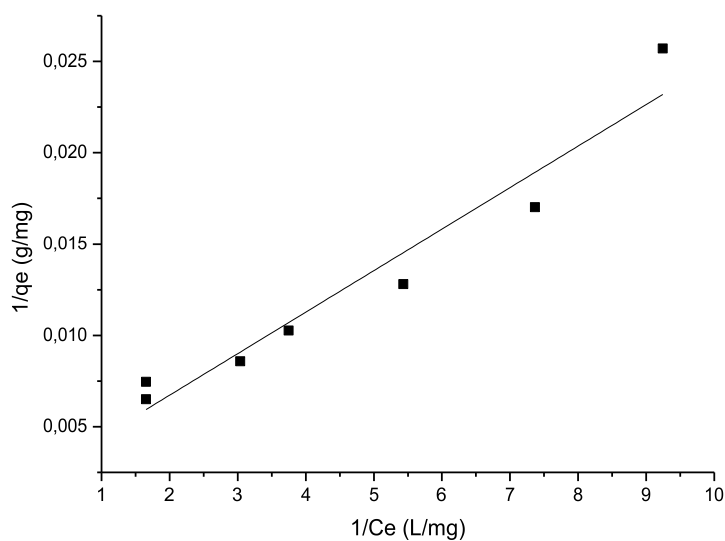
**Figure III.8:** Transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich pour le rapport 1/1.



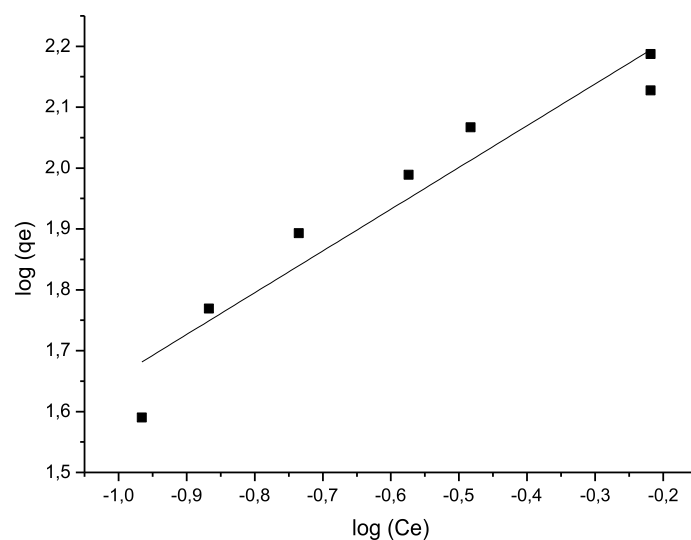
**Figure III.9:** Variation de  $1/q_e$  en fonction de  $1/C_e$  pour le rapport 2/1.



**Figure III.10:** Transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich pour le rapport 2/1.



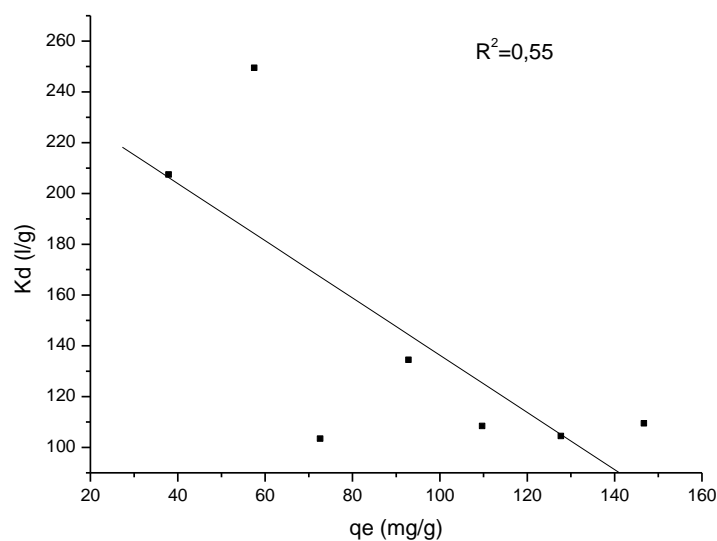
**Figure III.11:** Variation de  $1/q_e$  en fonction de  $1/C_e$  pour le rapport 5/1.



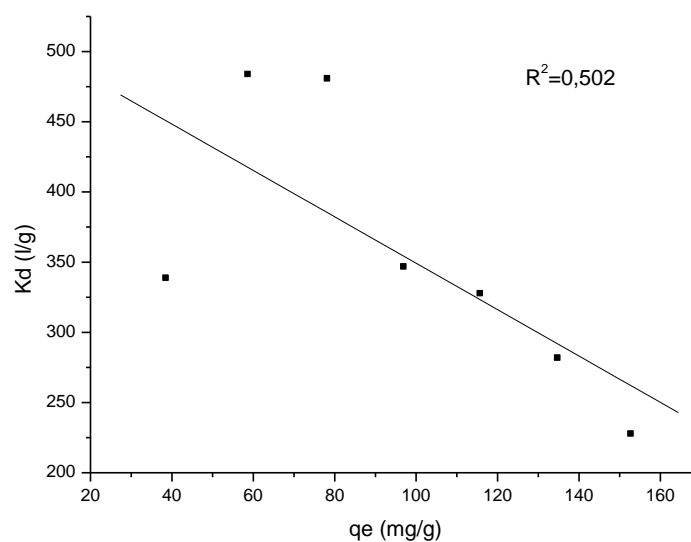
**Figure III.12:** Transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich pour le rapport 5/1.

Une autre manière pour déterminer la forme de l'isotherme la mieux adaptée pour cette étude est de tracer la variation de  $K_d$  en fonction de  $q_e$  (chapitre I). Le coefficient  $K_d$  traduit le partage du bleu de méthylène entre la phase solide (charbon actif) et la phase aqueuse. Plus la valeur du  $K_d$  est élevée, plus l'affinité du bleu de méthylène pour le charbon actif est grande.

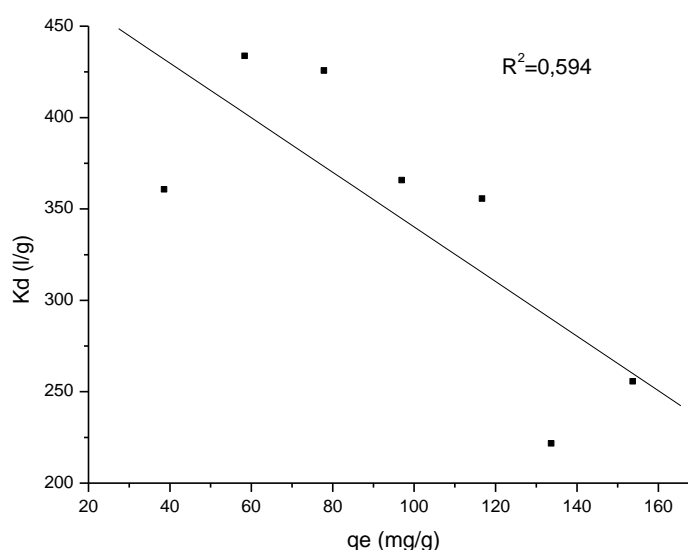
A partir des données des tableaux III-7 à III-9, on obtient les graphes illustrés sur les figures III.13-III.15. Les valeurs négatives presque constantes de la pente est une preuve que de l'isotherme d'adsorption est de type L.



**Figure III.13:** Variation de  $K_d$  en fonction de  $q_e$  pour le rapport 1/1.



**Figure III.14:** Variation de  $K_d$  en fonction de  $q_e$  pour le rapport 2/1.



**Figure III.15:** Variation de  $K_d$  en fonction de  $q_e$  pour le rapport 5/1.

### III.3.2.4. Calcul de la surface spécifique

La détermination de la surface spécifique des solides employant l'adsorption de bleu de méthylène a été largement appliquée aux charbons actifs. Puisque le processus d'adsorption du bleu de méthylène a été bien décrit par les modèles de Langmuir. La capacité d'adsorption peut être employée pour évaluer l'aire disponible pour des mésopores et macropores. La surface spécifique ( $S_p$ ) des charbons actifs préparés est calculée à partir de l'expression (III.1) [87]:

$$S_p = q_m(N_A / M_{BM}) * a_{BM} \quad (m^2/g) \quad (III.1)$$

Où  $q_m$  est la capacité d'adsorption obtenue à partir des courbes des isothermes,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $M_{BM}$  est la masse moléculaire du bleu de méthylène et  $a_{BM}$  est la l'aire occupée par une molécule de bleu de méthylène. Les résultats des calculs obtenus à partir du modèle de Langmuir 1 sont rassemblés dans le tableau III.13.

**Tableau III.13 :** Valeurs de la surface spécifique pour les différents rapports du charbon actif préparé calculé à partir du modèle de Langmuir 1

Rapport (g/g)	$q_m$ (mg/g)	$S_p$ (m <sup>2</sup> /g)
1/1	175	428
2/1	387	947
5/1	458	1121

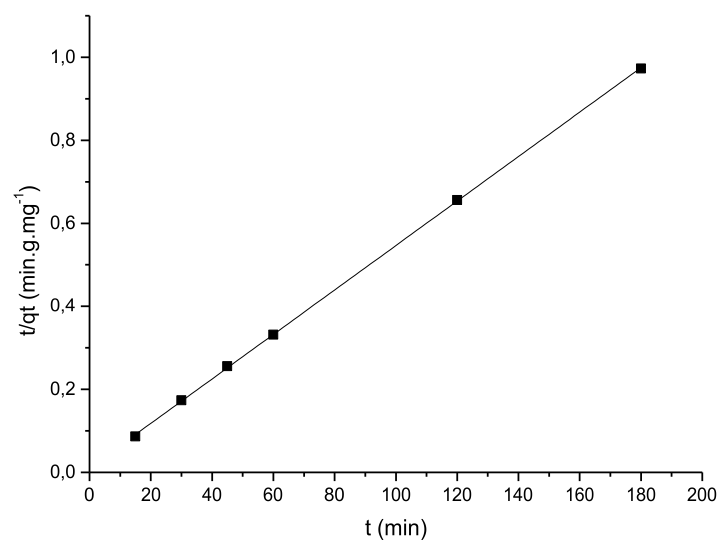
Les résultats du tableau III.13 montre que la surface spécifique augmente avec l'accroissement du rapport KOH/solide. Donc, il se produit un développement plus étendu de porosité. Ce constat est confirmé par la valeur élevée de la capacité d'adsorption du charbon actif préparé dans les proportions 5/1.

### III.3.2.5. Cinétique d'adsorption

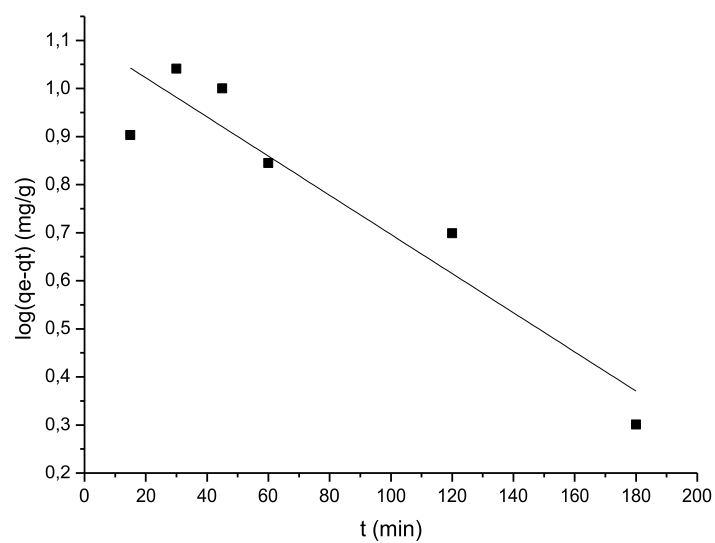
La compréhension du mécanisme cinétique dans des opérations fondées sur les phénomènes d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible. Le processus d'adsorption se produit selon une succession d'étapes qui déterminent la vitesse globale du processus. Deux modèles simplifiés de cinétique ont été utilisés d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption, le modèle du pseudo premier ordre et le modèle du pseudo deuxième ordre (chapitre I). A partir des courbes des figures (III.16-III.21) on calcule les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$ . Les résultats des calculs sont rassemblés dans le tableau (III.14) :



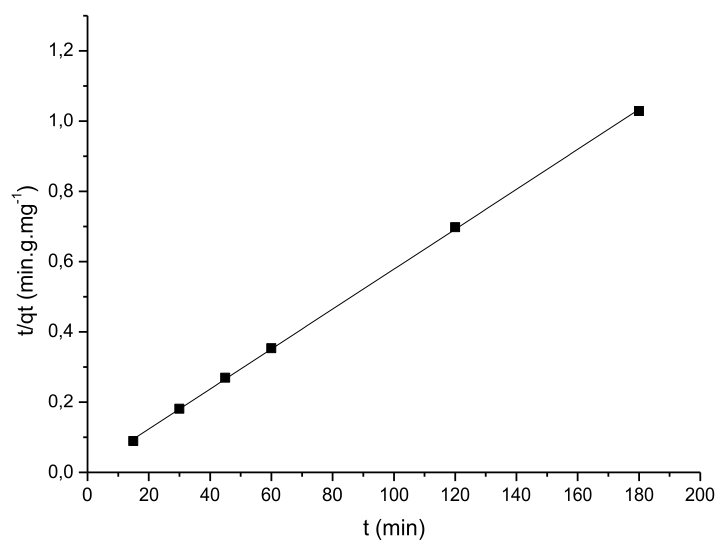
**Figure III.16:** Détermination de la constant de vitesse du modèle de pseudo premier ordre pour le rapport 1/1.



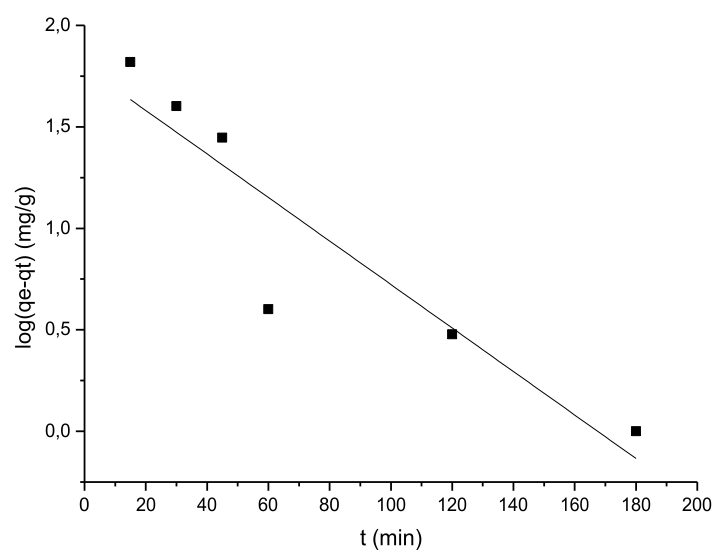
**Figure III.17:** Détermination de la constant de vitesse du modèle de pseudo deuxième ordre pour le rapport 1/1.



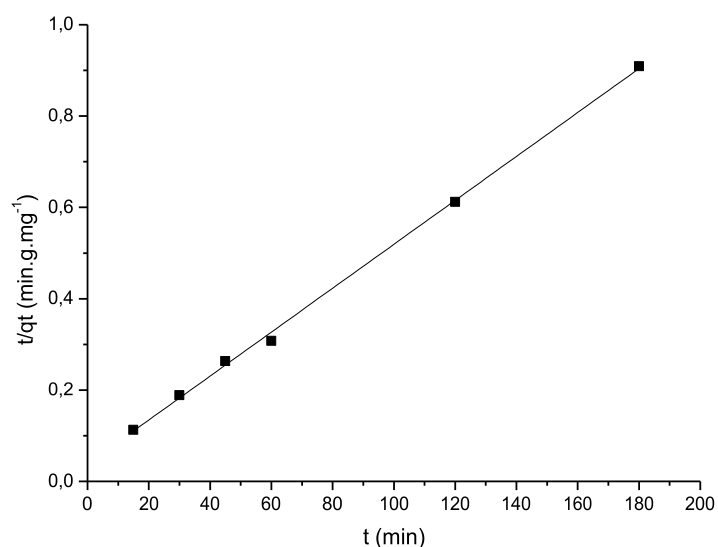
**Figure III.18:** Détermination de la constant de vitesse du modèle de pseudo premier ordre pour le rapport 2/1.



**Figure III.19:** Détermination de la constant de vitesse du modèle de pseudo deuxième ordre pour le rapport 2/1.



**Figure III.20:** Détermination de la constant de vitesse du modèle de pseudo premier ordre pour le rapport 5/1.



**Figure III.21:** Détermination de la constante de vitesse du modèle de pseudo deuxième ordre pour le rapport 5/1.

**Tableau III.14 :** Constantes de vitesse du modèle de pseudo premier ordre et de pseudo deuxième ordre pour les différents rapports

Rapport KOH/Solide	Modèle P1O				Modèle P2O			
	$k_1(\text{min}^{-1})$	$R^2$	$q_e$ (mg/g)		$k_2(\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	
			$q_e$ (théo)	$q_e$ (exp)			$q_e$ (théo)	$q_e$ (exp)
1/1	0,0156	0,963	17,2	186	0,00266	0,999	186	186
2/1	0,00937	0,888	12,7	177	0,00323	0,999	176	177
5/1	0,0247	0,854	62,4	199	6,05E-4	0,998	208	199

**P1O :** pseudo 1<sup>er</sup> ordre

**P2O :** pseudo 2<sup>ème</sup> ordre

D'après les valeurs de  $R^2$ , on remarque que le modèle du pseudo deuxième ordre est le plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène. C'est-à-dire un ordre partiel égal à 2 par rapport aux sites libres du charbon actif et un ordre partiel égal à 0 par rapport au bleu de méthylène, en négligeant la réaction de désorption. Cette

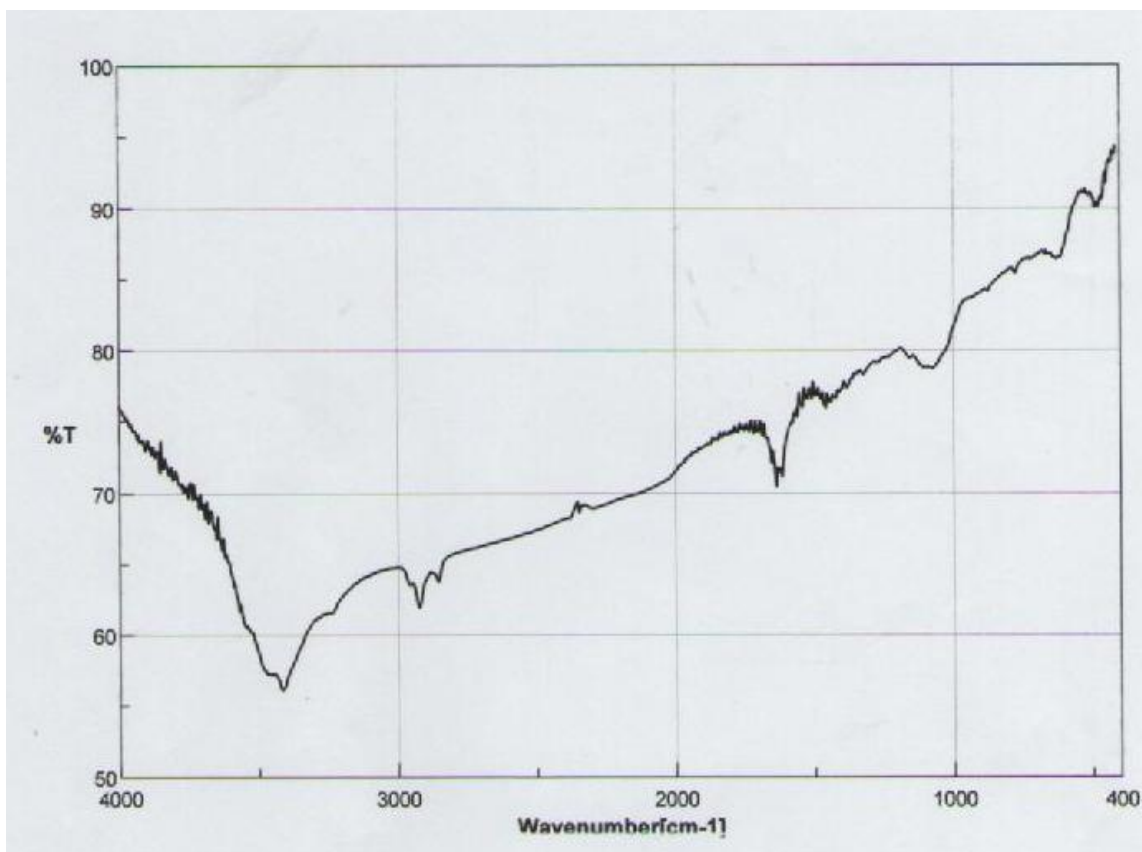
observation a été confirmée dans le cas de l'adsorption du bleu de méthylène par différents matériaux poreux [92-94].

### **III.3.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier de la surface des charbons actifs préparés**

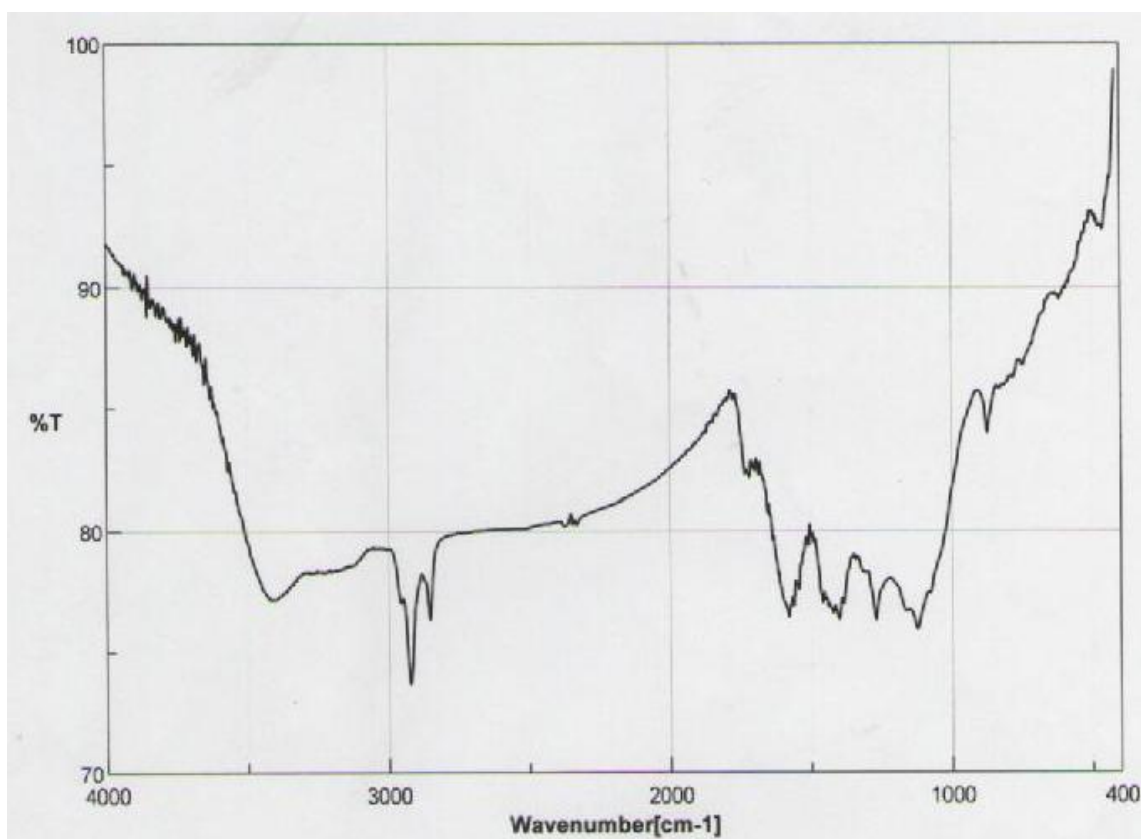
La nature de la surface des matériaux joue un rôle très important dans la détermination de leurs propriétés physico-chimiques. Un grand nombre de travaux scientifiques sont orientés actuellement vers l'étude des propriétés acido-basiques de la surface en raison de son importance dans la détermination des propriétés catalytiques et adsorbantes de ces matériaux [95].

La spectroscopie infrarouge est la méthode traditionnelle la plus utilisée pour l'identification des différents groupements fonctionnels d'une molécule ou de la surface d'un matériau. Parmi les groupements chimiques les plus importants situés à la surface des charbons actifs, on trouve, carbone-oxygène, carbone-azote, carbone-soufre, carbone-hydrogène et carbone-halogène. Ces groupements influent sur les propriétés des surfaces tels que, la mouillabilité, la polarité et l'acidité, et les propriétés physicochimiques tels que la réactivité catalytique, électrique et chimique de ces matériaux [95]. Des études réalisées sur l'adsorption de colorants cationiques sur des matériaux carbonés (charbon de bois et noir de carbone) ont montré que la présence des groupements carbone-oxygène à la surface de ces matériaux tend à augmenter l'adsorption [96-100].

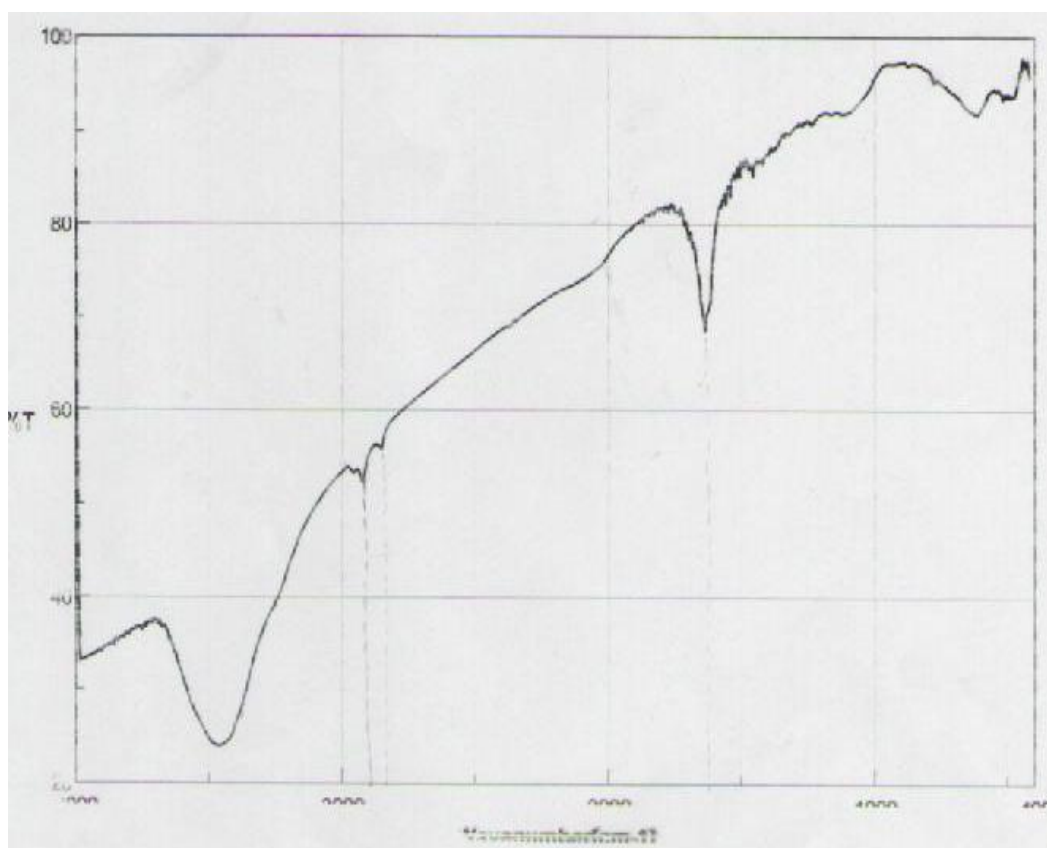
Les spectres IR des charbons actifs préparés sont obtenus de la manière suivante : On mélange 5 mg de charbon actif avec 95mg du bromure de potassium en poudre parfaitement sèche et l'ensemble est ensuite placé dans un moule cylindrique entre deux pistons et soumis à une pression d'environ 5 tonnes/cm<sup>2</sup>. On obtient une pastille pratiquement transparente, d'environ 1,5 à 2 millimètres d'épaisseur, qui sera placée sur le faisceau du spectrophotomètre de marque Jasco 460 plus. Comme le bromure de potassium étant transparent dans le domaine infrarouge moyen (4000 à 600 cm<sup>-1</sup>) on obtient uniquement les bandes d'absorption du matériau analysé. Les spectres IR sont portés sur les figures III.22-III.24. Les fréquences de vibration des bandes d'absorption caractéristiques des matériaux préparés sont rassemblées dans le tableau III.15.



**Figure III.22:** Spectre infrarouge du charbon actif 1/1.



**Figure III.23:** Spectre infrarouge du charbon actif 2/1.



**Figure III.24:** Spectre infrarouge du charbon actif 5/1.

**Tableau III.15:** fréquences caractéristiques des charbons actifs préparés

N°	Fréquence de vibration (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
01	3450-3400	Élongation O-H alcool ou phénol
02	2960-2860	Élongation CH <sub>3</sub> et CH <sub>2</sub> aliphatique
03	1625-1540	Élongation C=O
04	1480-1400	Déformation CH <sub>3</sub> et CH <sub>2</sub>
05	1300	Balancement CH <sub>2</sub>
06	1100-1120	Élongation C-O alcool ou phénol

La présence des groupes carbone-oxygène à la surface des charbons actifs préparés leur confère un caractère acido-basique [52]. Ces groupes influent considérablement sur l'adsorption des molécules polaires ou polarisables [95]. L'acidité des surfaces est due à la présence des fonctions carboxyles et phénols, par contre le caractère basique revient à la présence des structures pyrones [95]. Dans notre cas c'est plus tôt des surfaces acides. Cette constatation est vérifiée par la valeur du pH légèrement acide (=6) des charbons actifs préparés.

## CONCLUSION GENERALE

## Conclusion générale

L'objectif de ce travail était la préparation et la caractérisation des charbons actifs à partir d'un bitume routier de grade de pénétrabilité 40/50 de fabrication algérienne. Le mode d'activation chimique par la potasse a été choisi dans cette étude.

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

1. Un rendement élevé en charbon (14%).
2. Le rendement en charbon actif dépend du rapport KOH/solide, du temps d'imprégnation et de la température d'activation. Pour les expériences réalisées, ce rendement prend sa valeur maximale (74%) pour un rapport 1/1, un temps d'imprégnation de 2 heures et une température d'activation égale à 600°C.
3. Pour mettre en valeur les charbons actifs préparés, on a calculé leurs surfaces spécifiques en utilisant le bleu de méthylène comme molécule modèle. L'adsorption de ce colorant donne une bonne indication de l'existence de mésopores à la surface du charbon actif. Les calculs montrent que la surface spécifique augmente avec le rapport KOH/solide. Elle atteint la valeur de 1121 m<sup>2</sup>/g pour le rapport 5/1.
4. A partir des coefficients de régression linéaire R<sup>2</sup>, on remarque que le modèle de Langmuir 1 décrit mieux l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs préparés. Les valeurs de n>1 dans le cas de l'isotherme de Freundlich indiquent que l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et que de nouveaux sites d'adsorption apparaissent. Par contre le modèle de BET donne des coefficients de corrélation inacceptables.
5. L'évolution du coefficient de partage K<sub>d</sub> en fonction de q<sub>e</sub> montre que les isothermes d'adsorption sont de type L.
6. L'étude cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs montre que le modèle du pseudo deuxième ordre est le plus adéquat. Les valeurs de q<sub>e</sub> calculées à partir de ce modèle sont proches de celles trouvées expérimentalement.
7. Les analyses par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier montrent que les charbons actifs préparés ont développé une surface acide. Ce constat est vérifié par la valeur du pH (=6) de ces matériaux. Cette propriété leur confère une qualité d'adsorption élevée surtout vis-à-vis des molécules à caractère basique comme c'est le cas du bleu de méthylène.

## ***BIBLIOGRAPHIE***

## ***BIBLIOGRAPHIE***

- [1] Opération unitaire. Génie de la réaction chimique. Introduction aux traitements de l'air ; technique d'ingénieur J1700, 10 avril 2008.
  - [2] M.Suzuki. adsorption engineering; Elsevier 1990.
  - [3] R.M. Barrer. Zéolithes and clay minerals as sorbents and molecular sieves. Academic press 1978.
  - [4] T. Ralph. Yang; Adsorbents: Fundamentals and applications; 2003 by John Wiley & Sons, Inc.
  - [5] R. Chand Bansal, G .Meenakshi. Activated Carbon Adsorption; 2005 by Taylor & Francis Group.
  - [6] M. Guisnet et F.Ramôa Ribeiro. Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse. EDP Sciences 2006.
  - [7] D.W.Breck. Zéolithe molecular sieves. John wiley and sons; 1974.
  - [8] D.Charrière. Caractérisation de la sorption de gaz sur les charbons. Application au stockage géologique du dioxyde de carbone dans les veines de charbon; Thèse de doctorat de l'université de Toulouse (2009), pp 48-50.
  - [9] P. Le Cloître. Adsorption en traitement de l'air; technique de l'ingénieur J1770, 10 Janv 2003.
  - [10] L.M.Sun, F.Meunier. Adsorption –Aspects théoriques ; technique de l'ingénieur J2730, 10 Déc 2005.
  - [11] P. Gilles. Lutte contre la pollution des eaux – finition à haute performance; technique de l'ingénieur J 1330, 10 Janv 1989.
  - [12] E.Fernaudez Ibanez. Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous ; thèse de doctorat, univ de Neuchâtel 2002.
  - [13] C.H.Giles, D.Smith, Huitson. A general treatment and classification, 1974
  - [14] B. Delmon. Introduction à la cinétique hétérogène; édition TECHIP, Paris 1969.
  - [15] Fadi Al Mardini. Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Université de Poitiers (France) 2008.
  - [16] T.C. Weng, H. Teng, J. Electrochem. Soc. A 148 (2001) A368.
-

- [17] W.S. Wan Ngah, A. Kamari, Y.J. Koay. Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on chitosan and chitosan/PVA beads. *International Journal of Biological Macromolecules* 34 (2004) 155–161.
- [18] U.John. Z.V.P.Kennedy Oubagaranadin, Murthy and P.S. Rao. Applicability of Three-parameter Isotherm Models for the Adsorption of Mercury on Fuller's Earth and Activated Carbon. *Indian Chemical Engineer* Vol. 49 No. 3 July-September 2007, pp. 196-204.
- [19] Yuh-Shan Ho. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, Vol. 59, No. 1 (2004) 171-177.
- [20] G.McKay , Ho YS. Pseudo-second-order model for sorption processes. *Process Biochem* 1999; pp 34-45.
- [21] R.Perrin et J.P.Scharff. *Chimie industrielle*; 2<sup>ème</sup> édition, Masson, paris 1997.
- [22] R.T. Yang. *Gas separation by adsorption processes*. Butterworth's. 1987.
- [23] Nicolas Boudesocque. *Application à la décontamination et à la gazéification d'effluents organique aqueux*; thèse de doctorat de l'Université de Limoges, N° 21-2007, pp 24-29.
- [24] H.Jankouska. A. Swiatkowski. J.Choma. *Active carbon*, Ellis Harwood limited (1991).
- [25] C. Misra. *Industrial alumina chemicals*. ACS Monograph; p184 (1986).
- [26] R.C. Bensal. J-B. Donnet. F.Stoeckly. *Active carbon*. Marcel Dekker Inc (1988).
- [27] D.M.Ruthven. *Principals of adsorption and adsorption processes*. John wiley and sons (1984).
- [28] K.D.Henning, J.Degel. Purification of air, water and off gas- solvent recovery. Activated carbon for solvent recovery; Meeting of the European Rotogravure Association Engineers group a Mulhouse (France), 20et 21 mars 1990.
- [29] S.M.Manocha, Sadhana. *Porous carbons*; vol (28), partd 1&2, Feb/ April 2003, pp 335-348.
- [30] C.T.Hsieh, H.Teng, 2000, Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated in aqueous solutions; *Carbon* (38), p 863.
- [31] J.Bergans, J. Cornet (faculté de Gembloux).chimie verte, étude réalisée à la demande de monsieur guy lutgen ; Belgique (1993), p 185.
- [32] K. Gergova, S. Eser. Effets of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones; *carbon* 34 (7) (1996), pp 879- 888.
- [33] T.H.Pépin. *Energies Renouvelables et cogénération pour le développement durable en Afrique*, pp 2-17.
- [34] Y.Brion, B.Brulé. *Etude des mélanges bitumes, polymères LCPC Paris* (1986).
-

- [35] D. Lesueur. La rhéologie des bitumes : principe et modification rhéologie vol (2); (2002), PP 1-30.
- [36] [Http:// www.soprema.fr/](http://www.soprema.fr/) (2010).
- [37] G.Rammande, C.Such. Bitume et bitume modifié, relations structures, propriétés composition LCPC Paris (2001).
- [38] B. Brulé et F. Migliori. Application de la chromatographie sur gel perméable à la caractérisation de bitumes routiers et de leur susceptibilité au vieillissement artificiel Bull ; Laison lab, ponts chaussées, N° 128, (1983), pp 107-120.
- [39] Bitume actualités, N° 91. Groupement professionnel des bitumes, paris dossier bitume (1990), pp 45.
- [40] J.F. Masson, L.Pelletier, P.Collins. Rapid FTIR method for quantification of styrene-butadiene type copolymers in bitumen; Journal of Applied polymer science, vol (79), (2001), pp 1034-1041.
- [41] J-P Wanquier. Le pétrole, raffinage et génie chimie, science et technique du pétrole (1972).
- [42] Sing.Tenier, C. Etude de procédés de stabilisation, solidification à base de liants, hydraulique ou de liants bitumineux LCPC Paris 1998.
- [43] Manuelle opératoire de l'unité 70 de SKIKDA.
- [44] I.M. Grouchko, I.V.Korolev, I.M.Borch. "Matériaux de construction routière"; édition (1991), p 357.
- [45] H.C.A Brand. Aqueous leading of polycyclic aromatic hydrocarbons from bitumen and asphalt, shell research and technology center Amsterdam; 2001.
- [46] Bruno Fabvier. Détecteur du développement technique, Siplat-Icopal ; le groupe total de bitume (juillet 2002).
- [47] Hsisheng teng, Tien- Sheng yeh and Li-Yeh Hsu. Préparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation; carbon vol (39)N°9, 1998, pp 1387-1395.
- [48] Yakar Elbeyli, Sabriye Piskin. Pyrolysis kinetics of Turkish bituminous coals by thermal analysis; Turkish J. Eng. Env. Sci. 28 (2004), pp 233-239.
- [49] Munther Issa Kandah, Reyad Shawabkeh, Mahmoud Ar'ef Al- Zboon. Synthesis and characterization of activated carbon from asphalt; applied surface science (253) 2006, pp 821-826.
- [50] Hsisheng Teng, Tien- Sheng yeh. Preparation of activated carbons from bituminous coals with zinc chloride activation; ind. Eng. Chem. Res. 1998, 37, pp 58-65.
- [51] [Http:// www. Veoliaeaust. Com](http://www.Veoliaeaust.Com) (2010).
-

- [52] Harry Marsh, Francisco Rodriguez Reinozo. Activated carbon; Elsevier science & Technology books 2006, pp 166-168.
- [53] T. Budinova, E. Ekinici, F. Yardim b, A. Grimm, E. Björnbom, V. Minkova, M. Goranova. Characterization and application of activated carbon produced by  $H_3PO_4$  and water vapor activation; Fuel Processing Technology 87 (2006) 899–905.
- [54] O. Ioannidou, A. Zabaniotou. Agricultural residues as precursors for activated carbon production; Renewable and Sustainable Energy Reviews 11 (2007) 1966–200.
- [55] R.Ljubisa . Radovic. Chemistry and Physics of carbon; vol (30) 2008, pp 2-4.
- [56] M.A. Lillo-Rodénas, D.Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH, An insight into the chemical activation mechanism; carbon (41) 2003, pp 267-275.
- [57] J. Alcaniz-Monge, M.J. Illan-Gomez. Insight into hydroxides-activated coals: Chemical or physical activation? Journal of Colloid and Interface Science 318 (2008), pp 35–41.
- [58] E.Fardet Lemaire. Adsorption sélective et diffusion de paraffines linéaires et branches en C6 sur la zéolithe ZSM-5, thèse de doctorat; université de Bourgogne, 2004.
- [59] M.A. Lillo Rodénas, J.Juan-Juan, D.Cazorla-Amoros, A.Linares-Solano.About réaction occurring during chemical activation with hydroxides; carbon (42)2004, pp 1371-1375.
- [60] M.A.Lillo-Rodénas,J.P.Marco-Lozar, D.Cazorla-Amoros, A.Linares-Solano.Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor\Alkaline hydroxide; J.Anal. Appl.pyrolysis (80)2007, pp 166-174.
- [61] I. Gomez MJ, Garcia-Garcia A, Salinas- Martinez de Lecca C, Linares- Solano A. Activated carbons from spanish coals. 2. Chemical activation. Energy Fuels 1996 ; 10 (5), pp 1108- 1114.
- [62] M.A.Lillo-Rodénas, D.Lozano-Castello, D.Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite. I. Activation by KOH; carbon 2001; 39 (5), pp 741-749.
- [63] M.A.Lillo-Rodénas, D.Lozano-Castello, D.Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite. I. Activation by NaOH; carbon 2001; 39 (5), pp 751-759.
- [64] H.Teng, L.Hsu. High porosity carbons prepared from bituminous coal with potassium hydroxide activation. Ind Eng Chem Res 1999; 38 (8), pp 2947-2953.
- [65] MJB.Evans, E.Hallio, Mac Donald JAF. The preparation of chemically- Activated carbon. Carbon 1999; 37 (2), pp269-274.
-

- [66] SH.Loe, CS.Choi. Chemical activation of high sulfur petroleum alkali metal compounds. *Fuel process technol* 2000; 64 (1), pp 141-153.
- [67] T.Otawa, R.Tanibata, I.Masao. Production and adsorption characteristics of MAXSORB: High surface area active carbon. *Gas separation purification* 1993; 7 (4), pp 241-245.
- [68] T.Otawa, Y. Nojima, T.Miyazaki. Developpement of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification, *carbon* 1997; 35 (9), pp 1315-1319.
- [69] J.Hayashi, AP.Watkinson, KC.Teo, S.Takemoto, K.Muroyama. Production of activated carbon from Canadian coal by chemical activation. *Coal Sci* 1995; (1), pp 1121-1124.
- [70] J.Ganan, C.M.Gonzalez-Garcia, J.F Gonzalez, E. Sabio, A.Macias-Garcia, M6A.Diaz-Diez. Préparation of activated carbons from bituminous coal pitches; *applied surface science* (238) 2004,347-354.
- [71] T.G Lamond, H. Marsh., 1964. The surface properties of carbon II, III. *Carbon* (1), pp 281-307.
- [72] H.Stoeckli. Microporous carbons and their characterization: the present state of the art; *carbon* (28), 1990, pp 1-6.
- [73] Riaz Qadeer. Abdul Hameed Rehan. A study of the adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solutions; *Turk J chem.*, 26 (2002), pp 357-361.
- [74] François Versini. *Le charbon de bois activé, rouge et vert* édition 1991.
- [75] Nîmes. *Epuration digestive lors des intoxications digestives*, le 27 novembre 1992.
- [76] *Water treatment handbook de dégréemont* (2009).
- [77] WCI, Coal&Steel Facts fact card. *Le charbon comme ressource*, world coal institute, 2005([Http: //www.worldcoal.org](http://www.worldcoal.org)).
- [78] Jose Givron. About the use of active carbon in environmental problematic; *CPL Carbon Link Eurodeur – ECGP’6* 2007, pp 3-4.
- [79] Md .Azhar Uddin, Yosuke Shinozaki, Naoya Furusawa, Toru Yamada, Yuki Yamaji, Eiji Sasaoka. Préparation of activated carbon from asphalt and heavy oil fly ash and coal fly ash by pyrolysis; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol (78), Issue 2, Marsh 2007, pp 337-342.
- [80] S. Parkash, N Berkowitz. Preparation and properties of granular activated carbons from oil sands bitumen and petroleum residues; *Carbon*, Vol (13), Issue 6, 1975, p 554.
-

- [81] S. Koutcheiko, T. Mccracken, J. Kung, L. Kotlyar. Production of activated carbon from athabasca oil sands bitumen; *Petroleum science and technology* 2007, vol (25), n°9-10, pp 1215-1224.
- [82] Z. Hu and M. P. Srinivasan. Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell, *Microporous and Mesoporous Materials*; 27, 11 (1999).
- [83] Otowa, T., Yamada, M., Tanibata, R. and Kawakami, M., Gas separation technology, *Proceeding of the International Symposium on Gas Separation Technology* (E. F. Vansant and R. Dewolfs, Eds.), Elsevier, Amsterdam/New York, 293 (1990), p 263.
- [84] E. Raymundo-Pinero, P. Azais, T. Cacciaguerra, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, F. Beguin. KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organization; *Carbon* 43 (2005), pp 786–795.
- [85] T. Otowa, Y. Nojima, M. Itoh. Activation Mechanism, Surface Properties and Adsorption Characteristics of KOH Activated High Surface Area. *Fundamentals of Adsorption*. Kluwer, Boston (1996).
- [86] J. Avom, J. Ketcha Mbadcam, M.R.L. Matip, P. Germain. Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale; *science and Engineering Séries Vol (2), No. 2* (2001), pp 1-7.
- [87] B. Bestani, N. Benderdouche, B. Benstaali, M. Belhakem, A. Addou. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant; *Bioresource Technology* 99 (2008), pp 8441–8444.
- [88] Hwa-Young Kang, Sang-Sook Park and Yu-Sup Rim. Preparation of activated carbon from paper mill sludge by KOH-activation; *Korean J. Chem. Eng.*, 23(6), (2006), pp 948-953.
- [89] *Techniques spectroscopiques*. Université Pierre et Marie Curie - UFR de Biologie.
- [90] Mehmet Dogan, Yasemin Ozdemir, Mahir Alkan. Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite; *Dyes and Pigments* 75 (2007), pp 701-713.
- [91] Vipasiri Vimonses, Shaomin Lei, Bo Jin, Chris W.K. Chow, Chris Saint. Adsorption of Congo red by three Australian kaol ; *Applied Clay Science* 43 (2009), pp 465–472.
- [92] M.M. Abd El-Latif, M. Amal. Ibrahim, M.F. El-Kady. Adsorption Equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using biopolymer oak sawdust composite; *Journal of American Science* 2010; 6(6), pp 267-283
- [93] Araceli Rodriguez, Juan Garcia, Gabriel Ovejero, Maria Mestanza. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics; *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009), pp 1311–1320.
-

- [94] B.H. Hameed, A.L. Ahmad, K.N.A. Latiff. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated Carbon prepared from rattan sawdust; *Dyes and Pigments* 75 (2007), pp 143-149.
- [95] Taylor & Francis Group, LLC. *Activated Carbon Adsorption*; CRC Press 2005, pp 25-26.
- [96] D.Graham; *J. Phys. Chem*, (59), 1955, pp 896.
- [97] B.R.Puri, I.H. Suffet and M.J. Mc Guire. *Activated Carbon Adsorption*; Eds, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor MI, 1981, p 353.
- [98] M.Goyal, D.Ph. dissertation, Panjab University, Chandigarh, 1997.
- [99] M.Goyal and R.C. Bansal. *Symposium on Porous Carbons*; National Physical Lab, New Delhi, India, 1997.
- [100] D.Aggarwal, D.Ph. dissertation, Panjab University, 1998.
-