

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUAGHI
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE**

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

MÉMOIRE

En vue de l'obtention

**DU DIPLOME DE MAGISTER EN GÉNIE DES PROCÉDÉS
OPTION : CATALYSE ET COMBUSTION**

**Préparation d'un charbon actif à partir
d'un bitume routier issu du raffinage du
pétrole par activation acide**

Présenté par :

BARANI DJAMEL

DEVANT LE JURY

Pr. Bouchemma Ahcene	Université Larbi Ben M'Hidi OEB	Président
Dr. Ben Bouzid Mohamed	Université Larbi Ben M'Hidi OEB	Directeur de mémoire
Pr. Belloum Mohamed	Université HADJ LAKHDER BATNA	Examinateur
Pr. Guemini Miloud	Université Larbi Ben M'Hidi OEB	Examinateur

Promotion 2011

SOMMAIRE

SOMMAIRE	I
LISTE DES FIGURES	V
LISTE DES TABLEAUX	VII
Introduction générale.....	1
CHAPITRE I : CHARBON ACTIF ET BITUME	
I.1 Aspect historique	2
I.2 Le Charbon actif	2
I.3 Les Différentes formes du charbon actif	3
Le charbon actif en grain (GAC).....	3
Le charbon actif en poudre (PAC).....	3
Le charbon actif Extrudé	3
I.4 Procèdes de fabrication du charbon actif	3
Carbonisation.....	3
Activation.....	3
I.5 Conditions d'activation	4
I.6 Propriétés texturales	4
I.7 Propriétés chimiques	6
I.7.1 Composition globale du charbon actif	6
I.7.2 Fonctions de surface du charbon actif	7
I.8 Propriétés adsorbantes des charbons naturels	8
I.9 Applications du charbon actif	8
- En milieu aqueux	8
- En milieu gazeux	9
I.9.1 Adsorbant	9
I.9.2 Support catalytique	11
I.10 Surface spécifique d'un adsorbant	11
I.11 Propriétés superficielles du charbon actif	12
I.12 Nature chimique de la surface d'un charbon actif	13
I.12.1 Peroxydation	13
I.12.2 Oxydation	14
I.13 Propriétés et caractéristiques du charbon actif	14

I.14 Les bitumes.....	16
I.14.1 Le bitume hier, aujourd’hui et demain.....	16
I.14.2 Définition.....	16
I.14.3 Origine.....	16
I.14.4 Principaux liants utilisés en Algérie et domaine d'application.....	17
I.14.5 Composition chimique.....	19
I.14.6 Bitume 40/50 – éléphant –.....	19
I.14.6.1 Caractéristiques.....	19
I.14.6.2 Utilisations recommandées.....	19
CHAPITRE II : LE PHENOMENE D’ADSORPTION	
II.1 Définition de l’adsorption.....	20
II.2 Les types d’adsorption.....	20
II.2.1 L’adsorption physique.....	20
II.2.2 L’adsorption chimique.....	21
II.3 La désorption.....	21
II.4 Les modèles d’adsorption.....	22
II.4.1 Modèle de Freundlich.....	22
II.4.2 Modèle de Langmuir.....	22
II.5 L’équilibre adsorption/désorption.....	22
II.5.1 Approche thermodynamique.....	22
II.5.2 Approche expérimentale (isothermes de sorption).....	24
II.6 Modélisation des isothermes d’équilibre mono-soluté à deux paramètres....	26
II.6.1 Modèle de Freundlich.....	26
II.6.2 Modèle de Langmuir.....	27
II.7 Facteurs influençant l’équilibre d'adsorption.....	28
II.7.1 Nature du soluté.....	28
II.7.2 Caractéristiques de l'adsorbant.....	28
II.7.3 Caractéristiques physico-chimiques de la solution.....	29
II.7.4 Présence de co-adsorbats.....	29
II.8 Spectrophotométrie UV - visible et infra rouge.....	30
II.9 Conclusion	32

CHAPITRE III : PREPARATION ET EVALUATION DES PERFORMANCES DU CHARBON ACTIF

III.1 Introduction.....	33
III.2 Préparation du charbon actif.....	33
III.2.1 carbonisation.....	33
III.2.2 Imprégnation.....	34
III.2.3 l'activation.....	34
III.2.4 lavages.....	35
III.2.5 Séchages.....	35
III.3 Analyse par spectroscopie Infrarouge	35
III.4 Préparation des solutions.....	37
III.4.1 Solution du Bleu de Méthylène.....	37
III.4.2 Solution de Phénol.....	38
III.4.3 Solution du Rouge Congo.....	38
III.4.4 Préparation des solutions utilisées dans la détermination du nombre d'iode pour le charbon actif.....	39
III.4.4.1 Définition et Objectif.....	39
III. 4.4.2 Préparation des solutions.....	40
III. 4.4.2.1 Acide hydrochlorique HCl (5%).....	40
III. 4.4.2.2 Thiosulfate de sodium (Na₂ S₂ O₃) (0.1 N).....	40
III. 4.4.2.3 Solution de l'Iode standard I₂ (0.1 ± 0.001 N)....	40
III. 4.4.2.4 Solution d'Iodate de Potassium KIO₃ (0.1N).....	40
III. 4.4.2.5 Solution d'Amidon.....	41
III. 4.4.3 Standardisation des solutions.....	41
III.4.4.3.1 Solution de thiosulfate de Sodium (0,1 N).....	41
III. 4.4.3.2 Solution d'iode 0.1 N.....	42
III. 4.4.4 Procédure.....	42
III. 4.4.5 Calculs.....	43
III.5 Cinétique d'adsorption.....	44
III.5.1 Bleu de méthylène.....	44
III.5.1.1 Adsorption du bleu de méthylène.....	44
III.5.1.2 Evaluation des performances du charbon actif élaboré	47
III.5.2 Phénol.....	50
III.5.2.1 Adsorption du phénol.....	50

III.5.2.2 Evaluation des performances du charbon actif élaboré.....	53
III.5.3 Rouge Congo.....	56
III.5.3.1 Adsorption du Rouge Congo.....	56
III.5.3.2 Evaluation des performances du charbon actif élaboré.....	59
III.6 Résultats et discussions.....	62
III.7 Détermination du nombre d'iode à partir des isothermes de l'adsorption de l'iode sur le charbon.....	65
Conclusion générale.....	68
Références bibliographiques.....	70
Résumé	

LISTE DES FIGURES
CHAPITRE I : CHARBON ACTIF ET BITUME

Figure I.1 :	Représentation schématique de la structure cristalline du graphite (a) et de la structure "graphitique" d'un charbon actif (b) [11], [12].....	5
Figure I.2 :	Représentation de la structure poreuse de charbon actif [14].....	6
Figure I.3 :	Influence des groupements fonctionnels présents en surface du charbon sur sa charge électrique [1].....	7
Figure I.4 :	Principaux groupements fonctionnels oxygénés de la surface du charbon actif [12], [49].....	13

CHAPITRE II : LE PHENOMENE D'ADSORPTION

Figure II.1 :	Les quatre types d'isothermes [68], [69].....	26
----------------------	---	-----------

CHAPITRE III : PREPARATION DU CHARBON ACTIF

Figure III.1 :	Spectre Infra Rouge du charbon brut	36
Figure III.2 :	Spectre Infra Rouge du Charbon activé avec de l'acide phosphorique..	36
Figure III.3 :	La courbe d'étalonnage pour le Rouge Gongo.....	37
Figure III.4 :	La courbe d'étalonnage pour le phénol.....	38
Figure III.5 :	La courbe d'étalonnage pour le rouge Congo.....	39
Figure III.6 :	Evolution de la quantité de bleu de méthylène adsorbée sur charbon actif en fonction du temps	46
Figure III.7 :	Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif, temps d'imprégnation : 1 heure.....	48
Figure III.8 :	Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif, temps d'imprégnation : 2 heures.....	49
Figure III.9 :	Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif, temps d'imprégnation : 3 heures.....	50
Figure III.10 :	L'Evolution de la quantité de phénol adsorbée sur charbon actif en fonction du temps.....	53
Figure III.11 :	Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Phénol sur charbon actif, (temps d'imprégnation 1 heure).....	54
Figure III.12 :	Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Phénol sur charbon actif (temps d'imprégnation 2 heures).....	55

Figure III.13 :	Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption Phénol sur charbon actif, (temps d'imprégnation 3 heures).....	56
Figure III.14 :	Evolution de la quantité de Rouge Congo adsorbée sur charbon actif en fonction du temps.....	59
Figure III.15 :	Isotherme de l'adsorption du Rouge Congo sur charbon actif pendant 1 heure d'imprégnation et application des modèles de Langmuir et Freundlich....	60
Figure III.16 :	Isotherme de l'adsorption du Rouge Congo sur charbon actif pendant 2 heures d'imprégnation et application des modèles de Langmuir et Freundlich.....	61
Figure III.17 :	Isotherme de l'adsorption du Rouge Congo sur charbon actif pendant 3 heures d'imprégnation et application des modèles de Langmuir et Freundlich.....	62
Figure III.18 :	Evolution de la quantité d'iode adsorbée sur le charbon actif imprégné pour 1 heure en fonction du filtrat résiduel	65
Figure III.19 :	Evolution de la quantité d'iode adsorbée sur le charbon actif imprégné pour 2 heures en fonction du filtrat résiduel.....	66
Figure III.20 :	Evolution de la quantité d'iode adsorbée sur le charbon actif imprégné pour 3 heures en fonction du filtrat résiduel	67

LISTE DES TABLEAUX
CHAPITRE I : CHARBON ACTIF ET BITUME

Tableau I.1 :	Chronologie des procédés utilisant le charbon actif	2
Tableau I.2 :	Surface spécifique de quelques matériaux adsorbants	14
Tableau I.3 :	Caractéristiques poreuses des charbons actifs	15
Tableau I.4 :	Quelques indices conventionnels caractérisant les charbons actifs ...	15
Tableau I.5 :	Spécifications des bitumes purs	17

CHAPITRE III : PREPARATION DU CHARBON ACTIF

Tableau III.1 :	Les principales bandes présentes dans les spectres Infrarouge.....	35
Tableau III.2 :	Variation de l'absorption en fonction de la concentration du Bleu de Méthylène.....	37
Tableau III.3 :	Variation de l'absorption en fonction de la concentration du Phénol...	38
Tableau III.4 :	Variation de l'absorption en fonction de la concentration du Rouge Congo	39
Tableau III.5 :	Etude cinétique de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur charbon actif (temps d'imprégnation 1 heure).....	45
Tableau III.6 :	Etude cinétique de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur charbon actif (temps d'imprégnation 2 heures).....	45
Tableau III.7:	Etude cinétique de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur charbon actif (temps d'imprégnation 3 heures).....	46
Tableau III.8 :	Les paramètres nécessaire aux isothermes d'adsorptions de Langmuir et Freundlich (temps d'imprégnation 1 heure).....	47
Tableaux III.9:	Les paramètres nécessaire aux isothermes d'adsorptions de Langmuir et Freundlich (temps d'imprégnation 2 heures).....	48
Tableaux III.10:	Les paramètres nécessaire aux isothermes d'adsorptions de Langmuir et Freundlich (temps d'imprégnation 3 heures).....	49
Tableaux III.11:	Paramètres d'adsorption du Bleu de Méthylène par les modèles de Langmuir et Freundlich.....	50

Tableaux III.12:	Etude cinétique de l'adsorption de Phénol sur charbon (temps d'imprégnation 1 heure).....	51
Tableaux III.13:	Etude cinétique de l'adsorption de Phénol sur charbon (temps d'imprégnation 2 heures).....	52
Tableaux III.14:	Etude cinétique de l'adsorption de Phénol sur charbon (temps d'imprégnation 3 heures).....	52
Tableaux III.15:	Les paramètres nécessaire aux isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Phénol sur le charbon (temps d'imprégnation 1 heure).....	54
Tableaux III.16:	Les paramètres nécessaire aux isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Phénol sur le charbon (temps d'imprégnation 2 heures).....	55
Tableaux III.17:	Les paramètres nécessaire aux isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Phénol sur charbon (temps d'imprégnation 3 heures).....	56
Tableaux III.18:	Paramètres d'adsorption du Phénol par les modèles de Langmuir et Freundlich.....	56
Tableaux III.19:	Etude cinétique de l'adsorption de Rouge Congo sur charbon (temps d'imprégnation 1 heure).....	57
Tableaux III.20:	Etude cinétique de l'adsorption de Rouge Congo sur charbon (temps d'imprégnation 2heures).....	58
Tableaux III.21:	Etude cinétique de l'adsorption de Rouge Congo sur charbon (temps d'imprégnation 3heures).....	58
Tableaux III.22:	Les paramètres nécessaire aux isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Rouge Congo sur le charbon (temps d'imprégnation 1 heure).....	60
Tableaux III.23:	Les paramètres nécessaire aux isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Rouge Congo sur le charbon (temps d'imprégnation 2 heures).....	61

Tableaux III.24:	Les paramètres nécessaires aux isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Rouge Congo sur le charbon (temps d'imprégnation 3 heures.....	62
Tableaux III.25:	Paramètres d'adsorption de Rouge Congo par les modèles de Langmuir et Freundlich.....	62
Tableaux III.26:	Les paramètres nécessaires pour l'isotherme d'adsorption sur charbon actif imprégné pour 1 heure de l'indice d'iode.....	65
Tableaux III.27:	Les paramètres nécessaires pour l'isotherme d'adsorption sur charbon actif imprégné pour 2 heures de l'indice d'iode.....	66
Tableaux III.28:	Les paramètres nécessaires pour l'isotherme d'adsorption sur charbon actif imprégné pour 3 heures de l'indice d'iode.....	67



Dédicace

Je dédie ce travail à :

*Mes parents, à qui revient tout le mérite
Pour leurs sacrifices, leur affection et leur
amour*

A tous les membres de ma famille

*Pour leur bienveillante attention, leurs
encouragements, leurs aides et leur amour*

*A tous mes amis et à tous ceux qui ont contribué
de près ou de loin pour la réalisation de ce
travail.*

Remerciement

*Au terme de ce modeste mémoire, je tiens à remercier notre Dieu, qui
ma donné le courage pour arriver a ce niveau de mes études ;*

*le présent travail a été réalisé au Laboratoire de la chimie
appliquée et technologie des matériaux de la faculté des Sciences d'Oum
El Bouaghi ;*

*je tiens à remercier Monsieur M. Benbouzid, Je lui suis très
reconnaisant pour la confiance qu'il m'a accordée et pour le
bienveillant encadrement qu'il m'a apporté. Je le remercie sincèrement
pour m'avoir aidé, conseillé, soutenu et encouragé pendant les deux
années de recherche. Ses qualités humaines et ses compétences
scientifiques et techniques ainsi que sa grande expérience universitaire
ont été pour moi une source d'inspiration et m'ont été d'une grande
aide ;*

*je remercie également l'ensemble des enseignants qui ont participés
à notre formation ;*

*en fin, mon profonde gratitude aux membres du jury qui ont
accepté de juger ce travail.*

Introduction générale

Avec l'industrialisation la pollution des eaux commence à prendre des dimensions inquiétantes. L'élaboration de nouvelles techniques de purification de l'eau fait l'objet de plusieurs recherches. Parmi les techniques de traitement des eaux les plus importantes, on rencontre l'utilisation des matériaux adsorbants qui font l'objet de nombreuses recherches pour améliorer leurs performances et leurs sélectivités.

Le charbon actif comme matériau adsorbant est largement utilisé dans l'industrie pour l'élimination des matières indésirables, et ce, aussi bien en milieu liquide qu'en milieu gazeux. Ce matériau est sollicité pour différentes fins, en l'occurrence, la décoloration, la désodorisation, l'élimination des métaux lourds, l'élimination des matières organiques...etc.

Dans le présent travail, nous nous sommes consacrés à préparer un charbon actif à partir d'un bitume routier issu du raffinage de pétrole par activation chimique par l'acide phosphorique, et par la suite, étudier son adsorption sur trois molécules différentes : le phénol, le bleu de méthylène et le rouge congo et aussi déterminer l'indice d'iode. Cette étude nous permet de évaluer les performances du charbon actif.

Le choix du bitume comme matière première repose sur deux objectifs importants, le premier c'est la grande disponibilité du bitume et à prix bas, et le deuxième objectif, l'importance de la valorisation de bitume comme un résidu de raffinage.

Ce travail est divisé en trois chapitres qui sont développés comme suit :

- Le premier chapitre est une synthèse bibliographique fait le point des connaissances scientifiques dans le domaine des matériaux adsorbants. On a présenté une synthèse détaillée concernant les différentes formes du charbon actif, ses procédés de fabrication ainsi que les différentes propriétés, texturales, chimiques adsorbantes et superficielle du charbon actif, ainsi que le type de bitume utilisé dans la préparation du charbon.
- Le second chapitre décrit le phénomène de l'adsorption sur le charbon actif. On a donné un aperçu de ce phénomène, ses types physique et chimique, et ses modèles de Freundlich et Langmuir, ainsi que les facteurs influençant l'équilibre d'adsorption.
- Le troisième chapitre est consacré à l'optimisation des conditions opératoires pour la préparation du charbon actif du bitume routier par la méthode chimique utilisant l'acide phosphorique, ainsi qu'à la caractérisation du charbon actif élaboré et l'évaluation de ses performances à éliminer les matières indésirables en milieu aqueux.

A la fin de ce mémoire, une conclusion générale récapitule les principaux résultats de ce travail.

I.1 Aspect historique [1]

Le charbon est, historiquement parlant, le premier matériau adsorbant. Il a été utilisé depuis des milliers d'années pour améliorer le goût de l'eau et pour en enlever les odeurs désagréables. Mais les premières applications industrielles ont vu le jour à la fin du dix-huitième siècle dans l'industrie de la canne à sucre. Ainsi, l'usage du charbon dans l'industrie du sucre se développa donnant naissance à une industrie nouvelle, celle du charbon actif. On avait remarqué également dans les tanneries que le noir animal avait une propriété décolorante très marquée.

la deuxième grande utilisation du charbon actif fut la déchloration. En 1910, le premier filtre fut utilisé par la municipalité.

Vers les années 20 et 30, le charbon actif en tant que matériau carboné distinct des autres charbons tels le lignite ou la houille fut utilisé en Allemagne également pour la déchloration. Aux Etats Unis, le charbon actif fut utilisé dès 1928, pour la déchloration de l'eau de Chicago.

Quelques années après, l'utilisation du charbon actif a connu une grande extension pour toucher plusieurs domaines (tableau I.1).

Tableau I.1 : Chronologie des procédés utilisant le charbon actif [1].

Déchloration	Depuis 1930
Elimination des goûts et odeurs désagréables	Depuis 1955
Elimination des matières organiques	Depuis 1970
Filtration biologique.	Depuis 1976

I.2 Le Charbon Actif

Le Charbon Actif (CA) peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique [2].

Ces matières premières peuvent être le bois, le charbon de bois, la noix de coco, le lignite, la tourbe ainsi que des polymères synthétiques ou résidus de procédés pétroliers. On peut également citer comme exemples de précurseurs, encore à l'étude, les bitumes. Le CA (charbon actif) est donc un matériau peu coûteux. De plus, l'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets [3].

Ces matières premières sont transformées en CA au moyen de deux étapes : La carbonisation et l'activation. La littérature sur le domaine fournit de plus amples informations [4] - [7].

I.3 Les différentes formes du charbon actif

Il existe trois formes principales de charbon actif :

Le Charbon actif en grain (GAC)

Ce sont des particules de formes irrégulières parmi une gamme de tailles allant de 0.2 à 5 mm. Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse.

Le Charbon actif en poudre (PAC)

Pulvérisé avec une taille de moins de 0.18mm (US Mesh 80). 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 0.8 à 5 mm. 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 [8].

I.4 Procédés de fabrication du charbon actif

Carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées où les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 600 et 800°C en présence d'un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ $10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation [9].

Activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique.

L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800 °C et 1000 °C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO₂, ou encore d'un mélange de ces gaz.

L'activation chimique est consistée à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 60°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape, C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale.

Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly disperse : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques d'un charbon actif peuvent donc varier pour un même précurseur.

❖ **Propriétés physico-chimiques et caractérisations:**

De par ses origines variées, ses procédés de fabrications divers, le charbon actif est connu pour être un matériau de structure et de composition hétérogènes. Afin de mieux définir ses propriétés, différentes techniques analytiques ont été développés les paragraphes suivants en font une revue non exhaustive.

I.5 Conditions d'activation

L'efficacité, le rendement, la pureté ainsi que le domaine d'application du charbon actif sont des facteurs qui dépendent des conditions d'activation. En effet, le choix de la matière première joue un rôle très important, puisque dans des applications agroalimentaires, il est presque impératif d'utiliser un charbon actif d'origine végétale. Le choix de l'agent activant est très important aussi puisqu'il y a un risque de contamination, même après un lavage abondant. D'autre part, le rendement et l'efficacité du charbon actif dépendent de la concentration de l'élément d'activation, de la température d'activation ainsi que de la durée d'activation [10]. Tous ces paramètres doivent être étudiés et pris en considération pour avoir un compromis entre le coût et la qualité du charbon actif utilisé.

I.6 Propriétés texturales

La structure du charbon peut être vue comme un assemblage aléatoire de feuillets plans constitués par des polycycles aromatiques (encore appelés feuillets de graphène). L'espace libre entre ces feuillets constitue la porosité du charbon (figure I.1).

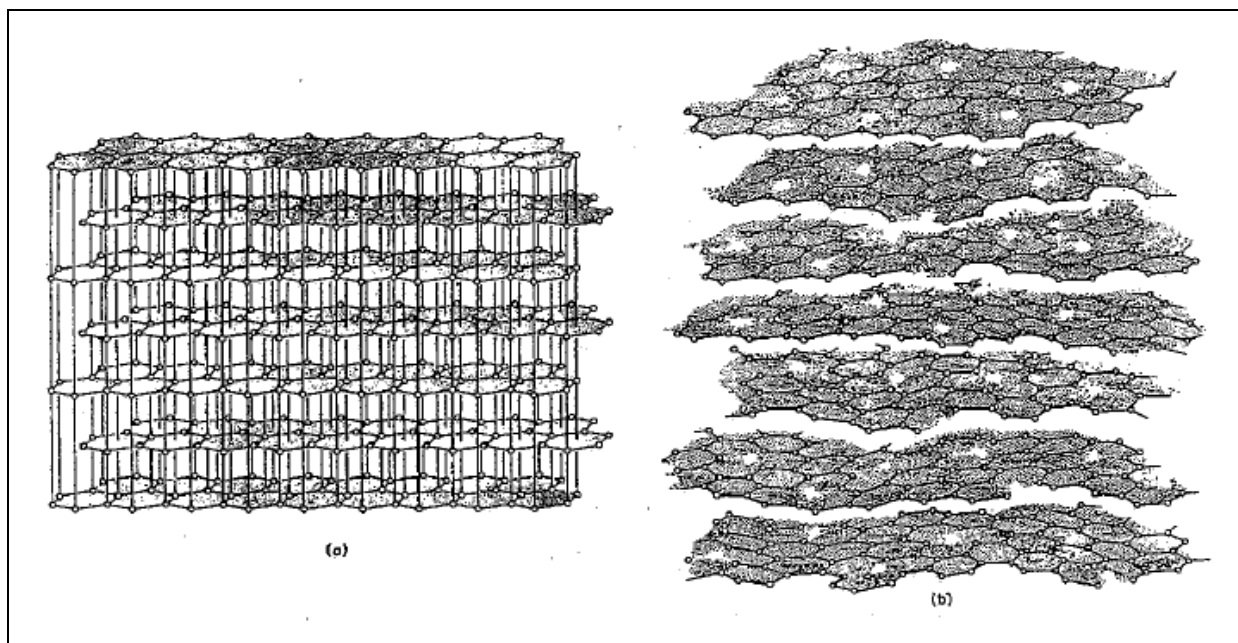


Figure I.1 : Représentation schématique de la structure cristalline du graphite (a) et de la structure "graphitique" d'un charbon actif (b) [11], [12].

La structure d'un charbon est donc caractérisée par son volume poreux, la taille et la forme de ses pores. C'est ce qui est à l'origine de sa surface spécifique, c'est-à-dire de la surface développée accessible aux molécules par unité de masse de charbon.

Ces propriétés sont principalement développées lors de l'étape d'activation du CA.

Le charbon actif est connu pour avoir une grande surface spécifique, généralement comprise entre 800 et 2500 m²/g. Il présente également une distribution de taille de pores très variée, incluant à la fois des micropores (de diamètre $\varphi < 2$ nm), des méso pores ($2 < \varphi < 50$ nm) et des macropores ($\varphi > 50$ nm) [9].

Ce sont ces propriétés texturales qui confèrent au charbon ses capacités d'adsorbant de multiples espèces chimiques. Généralement ce sont les micropores qui constituent les sites d'adsorption, tandis que les macropores interviennent dans le transport des molécules jusqu'à la structure interne.

Le volume poreux et la taille des pores sont déterminés à partir d'isothermes d'adsorption désorption d'azote à 77 K pour la micro et méso porosité et porosimétrie au mercure pour les pores les plus gros [13].

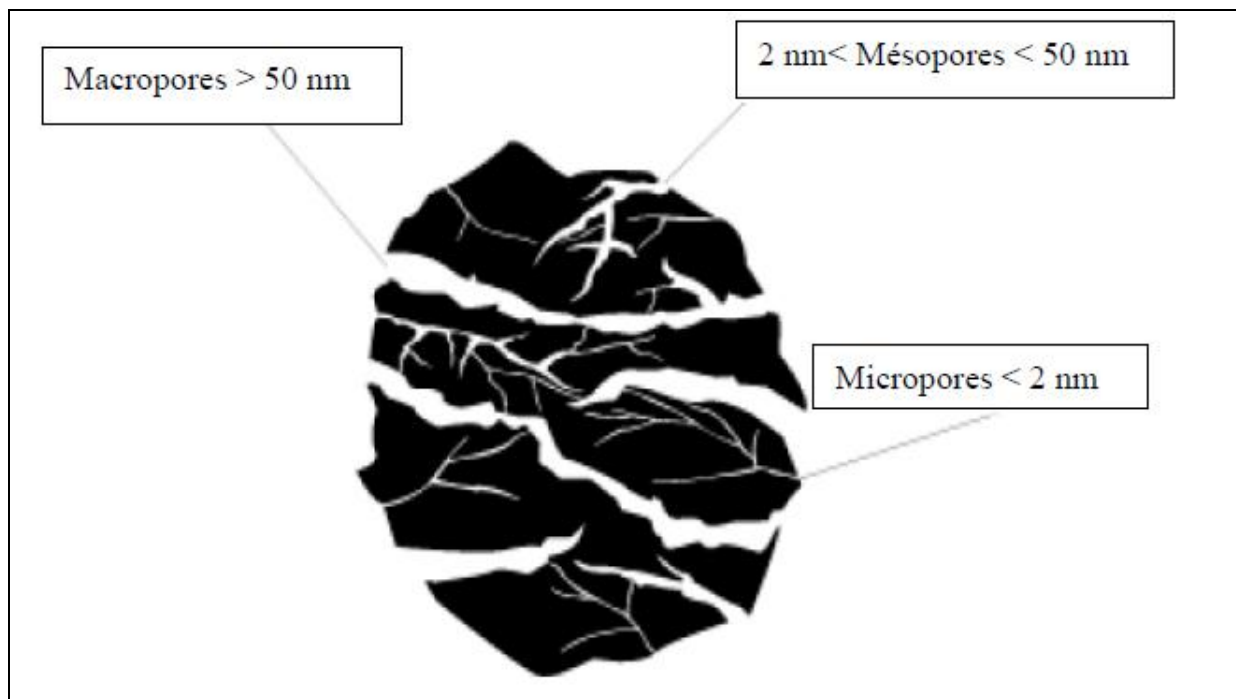


Figure I.2 : Représentation de la structure poreuse de charbon actif [14].

I.7 Propriétés chimiques

I.7.1 Composition globale du charbon actif

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif (CA), d'autres composés (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, ...) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption et de catalyse du CA.

D'abord, le taux de cendres, qui représente la partie inorganique du charbon, est un paramètre important qui affecte ses performances, et qui varie énormément en fonction de la matière première employée. La proportion de cendres peut aller de 1% massique pour un CA préparé à partir d'une matière première pure jusqu'à plus de 10 % massique dans le cas d'un CA à base de bois ou de houille. Les composés susceptibles d'être présents dans les cendres (silicates, aluminosilicates, oxydes de calcium, magnésium, fer, potassium et sodium) sont importants dans les procédés d'adsorption puisqu'ils modifient les interactions entre la surface du CA et l'adsorbat. Par ailleurs cette matière minérale peut avoir un effet catalytique sur la réaction de gazéification intervenant au cours de l'activation et être aussi à l'origine des propriétés catalytiques du charbon. Le taux de cendres est obtenu par mesure de la masse de résidu solide après combustion du charbon entre 600 et 800°C. La composition de ces cendres peut être déterminée après lixiviation des éléments du charbon brut ou dissolution du résidu de combustion (le carbone étant

difficile à mettre en solution), puis analyse chimique de la solution correspondante (torche à plasma couplée à la spectrométrie de masse ou spectrométrie d'émission optique, spectrométrie d'absorption atomique...). D'autres techniques existent qui analysent directement le solide, comme la spectrométrie de fluorescence X.

L'hydrogène et les hétéro atomes présents (O, N, S...) sont à l'origine de groupes fonctionnels (acides carboxyliques, cétones, amines...) situés aux extrémités des unités poly aromatiques constituant le charbon. Ces groupes fonctionnels déterminent les propriétés chimiques de surface du CA et donc son affinité avec le solvant et les molécules en solution. La teneur en éléments C, H, N, S, O est le plus souvent mesurée par analyse des gaz émis lors de la combustion ou pyrolyse du charbon [15].

I.7.2 Fonctions de surface du charbon actif

La nature chimique hétérogène du CA est donc principalement associée aux différentes fonctions de surface, surtout les groupements oxygènes, qui lui confèrent son caractère acido-basique et déterminent, selon l'environnement (pH de la solution) sa charge électrique (Figure I.3). On associe le caractère acide d'un charbon à la présence de groupements carboxyliques (Ar- COOH), phénoliques (Ar-OH), lactoniques et anhydrides. Ces fonctions (en particulier les groupements carboxyliques) rendent la surface du charbon plus polaire et augmentent son affinité pour l'eau par formation de liaisons d'hydrogène.

La basicité du charbon est parfois également associée à des groupements oxygènes de surface (certains éthers et carbonyles), mais plutôt en général à la présence de régions riches en électrons π à l'intérieur des couches de graphène [16]. Ces sites riches en électrons joueraient le rôle de bases de Lewis en acceptant des protons [1].

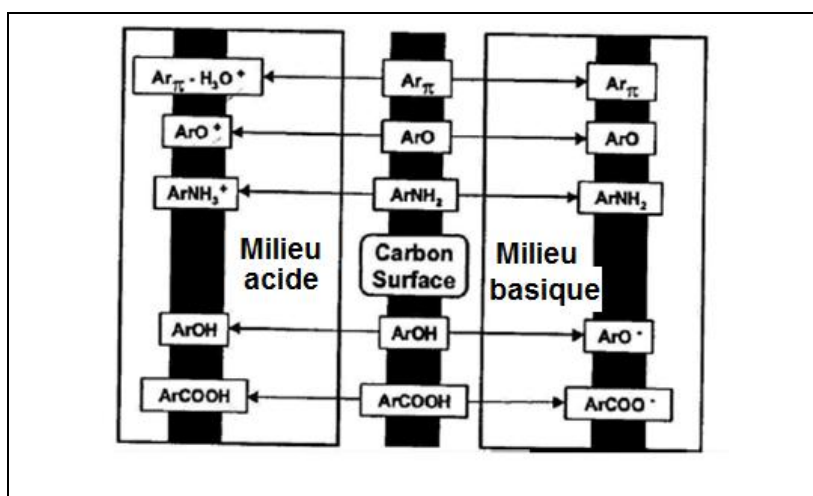


Figure I.3 : Influence des groupements fonctionnels présents en surface du charbon sur sa charge électrique [1].

I.8 Propriétés adsorbantes des charbons naturels

Les propriétés adsorbantes d'un solide microporeux sont créées par la résultante des forces existantes entre deux molécules qui sont les forces de Van der Waals. Ce phénomène, qui se produit spontanément pour réduire l'énergie de surface à la surface d'un solide, est l'adsorption.

On distingue deux types de phénomènes, selon la nature de la fixation. Si l'adsorption conduit à la création d'une véritable liaison chimique entre le fluide et le solide, ce phénomène est nommé chimisorption. Si la fixation est purement la résultante de forces d'interaction physique, on emploie le terme de physisorption. Les énergies mises en jeu lors dans la physisorption sont généralement beaucoup plus faibles que celles de la chimisorption et les interactions sont plus facilement réversibles. Par ailleurs, les principales méthodes de mesure de surface spécifique des solides, sont fondées sur la détermination expérimentale de l'isotherme d'adsorption physique, c'est-à-dire sur la détermination de la capacité d'adsorption en fonction de la pression à l'équilibre. Les différentes théories permettent d'interpréter les isothermes d'adsorption [17].

I.9 Applications du charbon actif

Le charbon actif est d'un très grand intérêt en industrie. En effet, son utilisation pour la gestion et le contrôle des déchets polluants aqueux et gazeux est un procédé très efficace par rapport à d'autres.

❖ En milieu aqueux:

Le charbon actif est très utilisé dans les stations d'épuration et de traitement de l'eau [18]. C'est un très bon adsorbant qui peut stabiliser le pH [19], capter plusieurs types de polluants tels les matières organiques [20], [21], les métaux lourds [22], les pesticides [23], les entités biologiques, les colorants [24], [25] et d'autres matières minérales, le chlore et les nitrates en l'occurrence [26].

L'élimination par adsorption sur le charbon actif est destinée à traiter les polluants qui se trouvent à de faibles concentrations ou à l'état de traces, car dans le cas contraire, de fortes concentrations en polluants entraînent rapidement la saturation de la surface adsorbante. Ce qui nécessite des réactivations fréquentes qui peuvent s'avérer coûteuses.

Le charbon actif est un matériau noble qui n'intervient qu'au niveau tertiaire dans les chaînes de traitement des eaux et de raffinage ou pour extraire et récupérer les métaux lourds des eaux résiduaires industrielles.

❖ En milieu gazeux:

A l'instar de la large utilisation du charbon actif en milieu aqueux, ce dernier a aussi une très large utilisation en milieu gazeux. Le but est de purifier les gaz émis dans certaines industries comme celle de l'agroalimentaire qui dégage des odeurs désagréables, tout comme dans les manufactures du cuir et du textile ou encore dans les installations pétrochimiques, de gaz naturel et de gaz de combustion [27].

L'utilisation du charbon actif dans le traitement des gaz vise l'élimination de certains gaz nocifs comme les gaz soufrés (H_2S , SO_2) [28], les gaz nitrés (NH_3 , NO_2) [29], [30], les gaz chlorés ainsi que certains solvants organiques volatiles. On en fabrique des monolithes qu'on place dans les cheminés afin de filtrer les gaz dégagés par les industries polluantes. Il sert aussi comme garniture des masques à gaz, des hottes et dans les réfrigérateurs industriels.

Il existe d'autres applications du charbon actif, pour usage médical et agroalimentaire [31], ou encore comme support de catalyseur hétérogène en milieu liquide [32] et en milieu gazeux [33]. Mais ces applications restent relativement peu utilisées par rapport au traitement de l'eau ou de l'air.

Les différentes caractéristiques du CA peuvent expliquer son large spectre d'applications incluant les traitements d'eau et d'air. D'abord reconnu pour son efficacité en tant qu'adsorbant de multiples molécules, il a été également utilisé dans de nombreuses applications en tant que support catalytique du fait de sa surface spécifique élevée permettant une bonne dispersion du métal, et aussi comme catalyseur direct de nombreuses réactions incluant l'hydrogénation, l'oxydation, l'halogénéation, l'hydratation, l'isomérisation et la polymérisation [2], [34].

I.9.1 Adsorbant

Grâce à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le CA est capable d'adsorber toute sorte de composés organiques et inorganiques.

Cependant, l'adsorption est un phénomène qui dépend non seulement de la nature physique et chimique de l'adsorbant, mais aussi de la nature de l'adsorbat (pK_a , groupes fonctionnels présents, polarité, poids moléculaire, taille) et de la solution (pH, force ionique, concentration en adsorbat) [35]. Même si depuis de nombreuses années l'adsorption des composés phénoliques en phase aqueuse a été largement étudiée, des interrogations subsistent quant au(x) phénomène(s) prépondérant(s) qui expliquent les

performances de certains charbons par rapport à d'autres. Plusieurs mécanismes possibles ont pourtant été mis en évidence [35].

Par exemple, dans les années 60, on a conclu que l'adsorption du phénol était gouvernée par une interaction de type donneur - accepteur entre le noyau aromatique de la molécule et la surface [36]. Ce mécanisme implique que les groupements carbonyles jouent le rôle de donneurs d'électrons et le noyau aromatique du phénol le rôle d'accepteur. Cette contribution était en fait minoritaire car les capacités d'adsorption de nitrophénol sont bien supérieures à la quantité de groupes carbonyles présents sur le charbon [37].

Par ailleurs, d'autres travaux ont montré que les autres groupements oxygènes tels que les groupements carboxyliques et hydroxyles inhibent l'adsorption du phénol en augmentant l'affinité du charbon pour l'eau [35], [38], [39]. Ces groupements ont en effet tendance à former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau favorisant leur adsorption compétitive et conduisant à la formation de véritables agrégats qui bloquent l'accès des micropores aux molécules de polluants. Cet « effet solvant » a notamment été mis en évidence par des mesures faites dans d'autres milieux, comme le cyclohexane, où il apparaît que les groupements carboxyliques du charbon peuvent avoir au contraire un effet positif sur l'adsorption des molécules aromatiques [40].

D'autres interactions ont encore pu être mises en évidence lors de l'adsorption de molécules aromatiques sur le CA : interactions dispersives entre les électrons π du noyau aromatique et les électrons π du graphène (« interactions $\pi - \pi$ ») et interactions électrostatiques (répulsives ou attractives) lorsque la molécule est chargée ($\text{pH} > \text{pKa}$). Avec « l'effet solvant », ce sont généralement ces derniers mécanismes qui sont mis en avant pour expliquer l'adsorption des polluants phénoliques sur le charbon [35], [1].

Il ne faut cependant pas oublier que la structure du charbon joue un rôle non négligeable lors de l'adsorption du phénol. En effet, les pores les plus étroits sont des sites de plus grande énergie et sont donc ceux qui adsorbent préférentiellement le phénol aux plus basses concentrations. Cependant si la capacité d'adsorption du phénol est largement influencée par le volume microporeux aux basses concentrations, la présence de groupements basiques dans les pores plus larges a un effet important aux concentrations plus élevées [38], [41], [42]. C'est plus précisément le ratio du nombre de groupes acides par rapport aux groupes basiques qui est souvent mentionné : plus ce ratio est important, plus l'adsorption est faible [43]. Enfin, d'autres études [44], [45], [46] ont montré que la

capacité d'adsorption des composés phénoliques sur le CA peut augmenter significativement en présence d'oxygène moléculaire. Ces composés subissent des réactions de couplage oxydant en présence d'oxygène dissous et les oligomères formées sont chimisorbés à la surface du charbon. Cette adsorption « irréversible » semble être favorisée par la présence de groupements basiques sur le charbon, et inhibée par les groupements acides [47].

I.9.2 Support catalytique

Le CA dispose de plusieurs avantages permettant de l'utiliser comme support catalytique : surface spécifique élevée, résistance à l'attrition, stabilité chimique à la fois en milieu acide et basique, stabilité thermique relativement importante (même si le CA ne peut être employé en présence de H₂ au dessus de 700 K, ni en présence d'O₂ au-delà de 500 K), variété de formes (poudre, granules, extrudés, tissus, fibres, ...) et de propriétés physico-chimiques (distribution de taille de pores, polarité de surface ...), faible coût de production. De plus, après réaction, le CA peut être brûlé pour récupérer les métaux qui s'accumulent dans les cendres [2], [13].

La grande surface spécifique et la large distribution des pores du CA favorisent une bonne dispersion du métal qui est généralement associée à une activité catalytique élevée. En ce qui concerne ses propriétés chimiques, même si le CA est considéré comme un matériau inerte par rapport aux autres supports catalytiques tels que la silice et l'alumine [2], sa surface possède des sites actifs qui le rendent moins neutre qu'il n'y paraît. Ils sont situés au niveau des défauts ou des extrémités de la structure graphitique ou sont constitués par les groupes fonctionnels résultant de la présence d'hétéro atomes (principalement oxygène et azote).

Les CA sont utilisés comme supports de métaux nobles (Pd, Pt, Ru, Rh, Ir, Au), d'oxydes métalliques (oxydes de Cu, Fe, Mo, Ni, Ce) ou bimétalliques. Il existe de nombreux exemples d'applications de ces catalyseurs supportés sur charbons [9].

I.10 Surface spécifique d'un adsorbant

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse (en m².g⁻¹). Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption en monocouche « Q_0 » de l'adsorbant pour un adsorbat donné de surface connue et acceptable. Il est nécessaire de distinguer la surface externe (non microporeuse) et la surface interne ou microporeuse d'un adsorbant (Figure I.2). La surface microporeuse

S, représentée par les parois des micropores, peut atteindre plusieurs centaines de mètres carrés par gramme [48].

$$S \left(m^2 / g \right) = N_{av} \times A_m \times \frac{Q_0}{M \times 1000}$$

Où S est la surface spécifique du solide poreux, N_{av} est le nombre d'Avogadro, A_m est la surface d'une molécule adsorbée, Q_0 la monocouche qui représente la quantité maximale adsorbée (mg/g) et M la masse molaire.

La surface externe, qui comprend les parois des méso pores et des macro pores, ainsi que la surface des feuillet aromatiques, varie entre 10 et 200 $m^2 \cdot g^{-1}$ environ.

I.11 Propriétés superficielles du charbon actif

Les irrégularités de la structure microcristalline du charbon actif et la présence d'hétéro atomes (oxygène, hydrogène, métaux...) permettent la formation de groupements fonctionnels à la surface du matériau dont la nature dépend essentiellement du matériau initial et des procédés d'activation [49]. Les groupements fonctionnels confèrent au charbon actif des propriétés acido-basiques. Alors que la nature des fonctions chimiques basiques reste encore très hypothétique, différentes techniques (titrimétriques, polarographiques, spectrométriques) ont permis de caractériser un certain nombre de groupements fonctionnels (Figure I.4) [67].

Les groupements carboxyliques, phénoliques, carbonyles (de type quinoniques) et lactones sont les plus courants. Ces groupements de surface interviennent en particulier sur le caractère hydrophile du charbon actif et sur son potentiel électrocinétique.

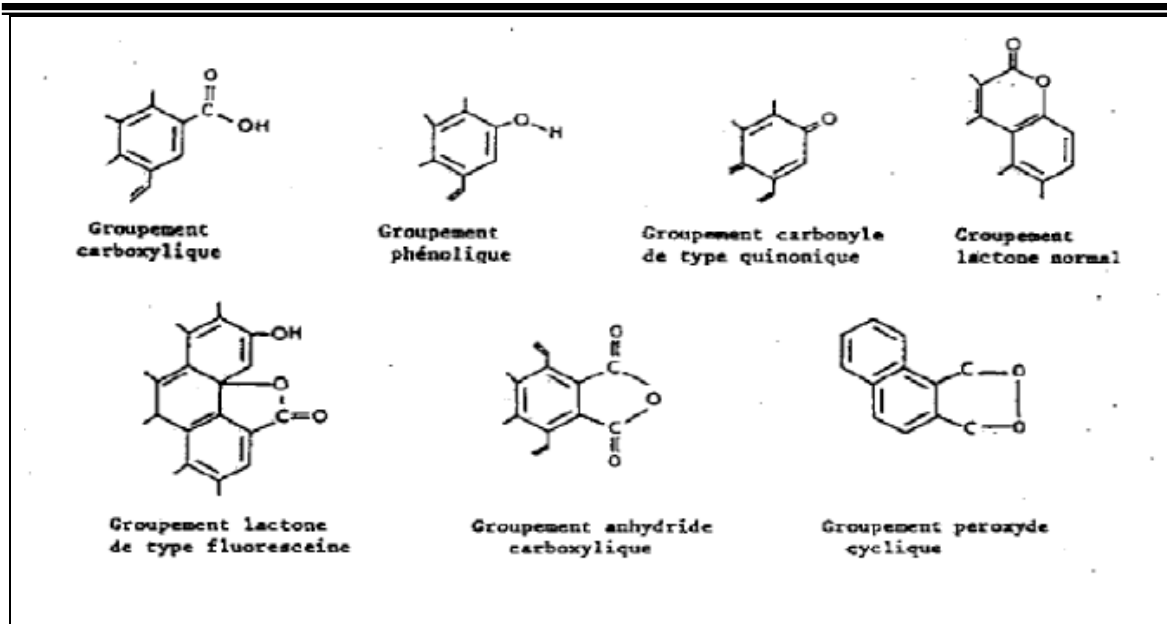


Figure I.4 : Principaux groupements fonctionnels oxygénés de la surface du charbon actif [12], [49].

I.12 Nature chimique de la surface d'un charbon actif

La surface d'un charbon actif contient principalement des sites oxygénés et éventuellement quelques sites aminés. Cependant, il est possible de créer spécifiquement des sites d'autres natures grâce à des traitements chimiques.

Quand l'opération d'activation se fait avec des agents oxydants, qu'ils soient aqueux ou gazeux, on a tendance à créer des complexes oxygénés qui peuvent aboutir à trois types de sites à savoir: des sites acides, des sites basiques et des sites neutres. Il faut noter que les complexes carbone-oxygène sont très différents de leurs homologues en chimie organique. En effet, les sites de type acide sont des groupes carboxyliques, phénoliques, carbonyliques, anhydrides, éther, quinone et lactoniques. Les sites acides rendent le charbon activé plus hydrophile. D'autre part, les sites basiques sont de type base de Lewis. La nature chimique d'un charbon activé peut être modifiée par une peroxydation avant la pyrolyse, ainsi que par l'oxydation du charbon activé [50], [51].

I.12.1 Peroxydation

La peroxydation est un processus d'oxydation du matériau de départ à température relativement élevée (entre 100 et 400°C). La réaction principale de la peroxydation est la combustion à la surface externe. Cette réaction est contrôlée par la diffusion de l'oxygène. Il existe encore peu de travaux relatifs à cette technique [52], [53].

I.12.2 Oxydation

L'oxydation des charbons activés est réalisée après le processus d'activation. Cette oxydation a lieu avec des agents oxydants par traitement gazeux ou en solution. Dans le cas des oxydations en solution, le peroxydisulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈) [54], l'acide nitrique (HNO₃) ou l'eau oxygénée (H₂O₂) sont très utilisés. Le processus d'oxydation conduit principalement à la formation des sites carboxyliques, où il y a transformation des sites oxygènes en sites carboxyliques [55].

I.13 Propriétés et caractéristiques du charbon actif

L'action du charbon actif sur les milieux contaminés se fait par adsorption des éléments polluants sur la surface du charbon actif. C'est pourquoi, une grande surface spécifique et un grand volume poreux constituent les caractéristiques essentielles d'un bon adsorbant. Cette surface peut atteindre plusieurs centaines de m² par gramme d'adsorbant.

Le tableau I.2 indique les ordres de grandeurs des surfaces spécifiques de quelques matériaux adsorbants.

Tableau I.2 : Surface spécifique de quelques matériaux adsorbants [56].

Matériau adsorbant	Surface spécifique (m ² /g)
Charbon activé de noix de coco	1200 – 1700
Charbons décolorants	600 – 1300
Gel de silice	400 – 800
Alumine activée	300
Terre activée	250 – 300
Noir animal	120
Noir de fumée	100

La majeure partie de la surface adsorbante est constituée par celle des pores. Il est important donc de connaître la taille de ces pores pour mieux cibler les entités à éliminer, vu que les molécules ayant des tailles plus grandes que celles des pores ne sont pas captées par le charbon actif.

Le mot « pore » désigne l'espace dont la forme et la dimension peuvent être très différentes. Dans le cas des charbons actifs, il s'agit de failles de plusieurs microns et/ou des interstices d'une dizaine d'Angströms. Une classification conventionnelle les divise en trois catégories, les micropores, les pores de transition (mésopores) et les macropores [56]. Les limites correspondantes sont très arbitraires ; les micropores sont de l'ordre de

quelques dizaines d'Angströms de diamètre, tandis que les macro pores peuvent atteindre 1000 Å. Le tableau I.3 renseigne sur les caractéristiques poreuses des charbons actifs.

Tableau I.3 : Caractéristiques poreuses des charbons actifs [56].

Nature des pores	Diamètre (Å)	Volume poreux (cm ³ /g)
Micropores	20 – 200	0.2 – 0.6
Méso pores	100 – 1000	0.02 – 0.1
Macro pores	≥1000	0.2 – 0.8

Plus la surface spécifique est grande, plus le volume poreux est petit. Cependant, ce n'est pas un critère satisfaisant pour juger l'efficacité d'un charbon actif. Par exemple, des tubes de charbon à surface interne élevée risquent d'être bouchés par de grosses molécules, ce qui les rend inactifs sans être saturés. La nature des éléments à éliminer influe aussi sur le choix du charbon actif utilisé. En effet, les charbons actifs sont dotés d'une certaine sélectivité vis-à-vis des différentes molécules et ions, vu leurs tailles et la nature de la surface du matériau adsorbant. De ce fait, il existe plusieurs indices conventionnels pour caractériser les charbons actifs (tableau I.4).

Tableau I.4 : Quelques indices conventionnels caractérisant les charbons actifs [56].

Indice	Description
Indice d'iode	Associé à la capacité du charbon actif à adsorber les impuretés à faible masse moléculaire.
Indice de bleu de méthylène	Associé à la capacité du charbon actif à adsorber les impuretés organiques acides et les colorants organiques.
Indice de phénol	Associé à la capacité du charbon actif à adsorber les impuretés phénoliques.
Indices de mélasse	Associé à la capacité du charbon actif à adsorber les impuretés à masse moléculaire élevée.

Les procédés d'utilisation du charbon actif sont d'une très grande importance. Si ce dernier consiste à mettre en suspension le charbon actif dans le liquide, mieux vaut utiliser un charbon actif en poudre pour augmenter la surface de contact et faciliter l'agitation. Aussi, il a été montré que plus les particules sont fines, plus la cinétique et le rendement d'adsorption sont rapides [57]. Par contre, si le charbon actif est utilisé sous forme de

cartouches, il vaut mieux l'utiliser sous la forme granulée pour éviter les problèmes de colmatage [58]. La mise en œuvre de granulation du charbon actif est un procédé très délicat qui consiste à granuler le charbon actif moyennant un liant sans réduire ni modifier la qualité et la nature de la surface adsorbante [59], [60].

Après utilisation du charbon actif, il en résulte le charbon saturé de matières indésirables. Ce qui pose un sérieux problème pour gérer de grandes quantités de ce déchet.

De ce fait, et dès ces premières utilisations, plusieurs études ont été menées pour régénérer le charbon actif [61], [62]. Ceci se fait surtout par des traitements thermiques mais aussi par des traitements chimiques.

I.14 Les Bitumes

I.14.1 Le bitume hier, aujourd'hui et demain

Utilisé depuis des millénaires sous sa forme naturelle, le bitume est aujourd'hui un matériau industriel à forte valeur technologique, indispensable à la construction routière comme à l'industrie de l'étanchéité.

Le choix de bitume comme un sous produit de raffinage de pétrole entre dans le cadre de la gestion des déchets, en terme de réduction et de nocivité.

Notre travail est basé sur l'importance de la valorisation de bitume comme un déchet de raffinage, qui est utilisé comme une matière premier pour la préparation de charbon actif.

I.14.2 Définition

Le bitume d'une manière générale, est un produit organique, naturel, extrait du pétrole. C'est un ciment viscoélastique, de couleur sombre, durable, imperméable qui résiste à la plupart des acides, des alcalis et des sels. Sa fabrication et sa mise en œuvre ont un très faible impact sur l'environnement.

I.14.3 Origine

Les bitumes utilisés en technique routière sont les résidus des distillations des produits pétroliers. En effet, les bitumes sont constitués par des hydrocarbures lourds considérés généralement comme des résidus d'anciens gisements de pétrole dont les éléments les plus légers ont été éliminés en raffinerie [63].

Si l'on pouvait distiller le pétrole brut à pression atmosphérique sans le dégrader par une température de chauffe excessive, le résidu atmosphérique serait soutiré à une température supérieure à 350 °C [64].

I.14.4 Principaux liants utilisés en Algérie et domaine d'application

La consommation des bitumes en Algérie connu actuellement un accroissement considérable, notamment avec les projets de renforcements, d'entretien du réseau routier et de constructions nouvelles. Les bitumes utilisés en Algérie sont totalement importés parce que les pétroles algériens ne sont pas assez denses pour extraire du bitume.

Les classes de bitumes purs commercialisés par NAFTAL pour l'emploi en techniques routières sont généralement le 40/50 et le 80/100. Ils sont importés soit sous forme de matière première : brut réduit, raffiné au niveau des raffineries d'Arzew et de Skikda, soit sous forme de produits finis : bitumes purs.

En effet, le bitume 40/50 est fabriqué à la raffinerie d'Arzew. Ce bitume est destiné aux enrobés à chaud. Il constitue environ 53 à 55 % de la consommation nationale en bitume.

Tableau I.5 : Spécifications des bitumes purs [65].

BITUMES PURS. SPECIFICATIONS					
CARACTERISTIQUE	CLASSES				
	180 - 220	80 - 100	60-70	40-50	20-30
- Pénétrabilité à 25°C, 100 g, 5 s, 1/10 mm.	180 à 220	80 à 100	60 à 70	40 à 50	20 à 30
- Point de ramollissement bille et anneau (°C).	34 à 43	41a51	43 à 56	47 à 60	52 à 68
- Densité relative à 25°C (au pycnomètre)	1.00 à 1.07	1.00 à 1.07	1.00 à 1.10	1.00 à 1.10	1.00 à 1,0
- Perte de masse au chauffage % (163°C pendant 5 h).	<2	<2	<1	<1	<1
- Pourcentage de pénétrabilité restante après perte de masse au chauffage par rapport à la pénétrabilité initiale.	>70	>70	>70	>70	>70

- Point d'éclair (vase ouvert), (°C).	>230	>230	>230	>250	>250
-Ductilité à 25°C (cm).	>100	>100	>80	>60	>25
-Solubilité dans le tétrachloroéthylène (C2C14) %	>99.5	>99.5	>99.5	>99.5	>99.5
-Teneur en paraffine (méthode en préparation) %	<4.5	<4.5	<4.5	<4.5	<4.5

I.14.5 Composition chimique

Les bitumes sont en fait des mélanges de composés hydrocarbonés de masses molaires et de structures chimiques variées. Ils 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) à état de traces.

Des méthodes de séparations successives ont permis de regrouper les molécules en différentes familles. Les bitumes sont ainsi fractionnés en asphaltènes, résines, huiles ... [65].

I.14.6 Bitume 40/50 – éléphant –

Le plus dur des bitumes de la gamme, grâce à ses qualités spécifiques il offre :

- une meilleure résistance à l'orniérage et au fluage des chaussées,
- une résistance accrue face aux intempéries,
- une souplesse d'utilisation,
- une immobilisation réduite pour une remise en circulation immédiate de la chaussée,
- une longue durée de vie de la chaussée.

Éléphant est le bitume le plus approprié pour les trafics très denses et les poids lourds dans les pays chauds. Sa pénétrabilité mesurée en 10ème de millimètre est comprise entre 40 et 50.

I.14.6.1 Caractéristiques

- Point de ramollissement élevé,
- Degré de résistance très élevé,
- Se déforme très peu,
- Nécessite un peu plus d'énergie au réchauffage,
- Naturellement émulsionnable.

I.14.6.2 Utilisations recommandées

Le Bitume 40/50 sert en majorité à la fabrication d'enrobés à chaud pour :

- la construction de routes neuves en béton bitumineux pour les trafics très denses et poids lourds,
- les renforcements de chaussées,
- l'application spéciale des pistes aéroportuaires ou tout emplacement devant supporter de lourdes charges,
- les routes et autoroutes à grande circulation.

II.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. C'est un phénomène spontané qui se produit pour diminuer la tension superficielle d'une surface. Il a une très grande importance dans l'évolution de nombreuses réactions hétérogènes. Il est exploité pour piéger les molécules indésirables existant dans un fluide (gaz ou liquide) ou encore pour récupérer les éléments précieux tel les petites particules de l'or qui se trouvent dans un liquide. Les phénomènes d'adsorption sont présents en catalyse, en électrochimie et en beaucoup d'autres domaines. L'adsorption joue un rôle très important dans les phénomènes d'adhésion entre les surfaces de solides. Elle intervient inévitablement dans le mécanisme de la croissance cristalline. Elle ne se limite pas aux surfaces solides, mais elle peut se produire aussi sur les surfaces des liquides. Ce phénomène joue un rôle très important dans la stabilité des états de dispersion d'autres phases (mousses, émulsions, colloïdes...). La surface d'un liquide est homogène par nature, mais sa forme est facilement modifiable. La présence d'un film adsorbé provoque une modification de cette tension superficielle [66].

Plusieurs facteurs sont pris en compte dans le phénomène d'adsorptions tels que la nature du milieu environnant, le type d'adsorbant, le temps de contact, la nature et la concentration de l'adsorbat ainsi que la température. De ce fait, on distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

II.2 Les types d'adsorption

II.2.1 L'adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons faibles (de l'ordre de 20 kJ/mol du type : forces de Van der Waals et électrostatiques). Elle se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante. Elle se produit aussi à des températures assez basses. Elle est en général réversible et on peut la comparer au dépôt de buée sur une paroi froide. L'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales. En physisorption, la structure des molécules adsorbées ne subit aucune modification notable (par rapport à l'état liquide ou gazeux). Sur les solides, elle est fréquemment mise en œuvre pour la purification des gaz ou la séparation entre solutés et solvants. C'est enfin la seule méthode dont on dispose pour mesurer avec exactitude la surface d'un solide poreux ou pulvérulent, en l'occurrence les catalyseurs et les pigments [66].

II.2.2 L'adsorption chimique

Dans d'autres cas, l'adsorption met en jeu des énergies de liaison importantes (plus de 100 kJ/mol). On parle alors d'adsorption chimique ou chimisorption. L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Les forces mises en jeu sont de même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et engendre une couche mono moléculaire. La chimisorption est responsable de la présence permanente de couches adsorbées (oxygène, eau, dioxyde de carbone...) sur la surface des solides. Cela provoque de grandes difficultés pour les études expérimentales nécessitant des surfaces propres. Mais l'intérêt essentiel de la chimisorption est de mieux comprendre le rôle des intermédiaires réactionnels responsables de l'activité catalytique des solides qui jouent un rôle considérable dans l'industrie chimique [66].

II.3 La désorption

La désorption représente le processus inverse de l'adsorption par lequel les molécules adsorbées se détachent du substrat. C'est un phénomène très complexe. On peut envisager plusieurs modes de désorption [66] :

- La désorption par élévation de température : en conséquence du caractère exothermique de l'adsorption, l'apport peut être direct par circulation d'un gaz chaud, ou indirect par l'intermédiaire d'échangeur,
- La désorption par diminution de pression : celle-ci provoque un vide qui est compensé par les gaz adsorbés sur la surface du solide,
- La désorption par déplacement : le solide est balayé par un fluide fortement adsorbé sur la surface de l'adsorbant. Ceci entraîne un changement de molécules sur la surface du solide. L'avantage de cette méthode est qu'elle ne présente aucun risque de destruction de l'adsorbant.

II.4 Les modèles d'adsorption

Le phénomène d'adsorption a été modélisé par plusieurs modèles mathématiques et empiriques dont chacun repose sur des hypothèses et des approximations. Parmi les modèles largement utilisés, on cite :

II.4.1 Modèle de Freundlich : Il relie le model empirique à la surface du solide à la concentration dans la phase poreuse fluide. Ce modèle est facilement applicable ; il permet de calculer de façon satisfaisante la capacité d'adsorption des corps poreux [66].

II.4.2 Modèle de Langmuir: Il s'applique de façon simple et satisfaisante dans de nombreuses situations expérimentales et repose sur plusieurs hypothèses:

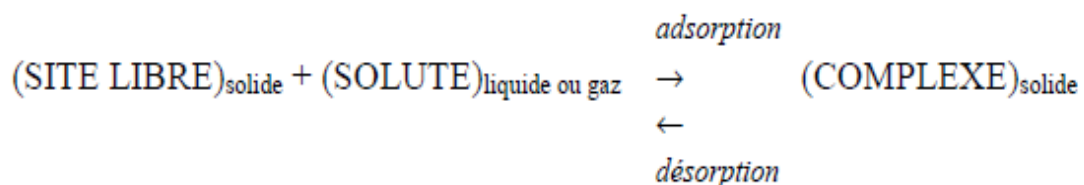
- tous les sites d'adsorption sont identiques, c'est-à-dire que les sites ont la même activité,
- il n'y a pas d'interactions entre deux molécules adsorbées sur deux sites voisins,
- l'adsorption progressive des molécules ne modifie pas les interactions adsorbat - adsorbant mises en jeu dans les fixations ultérieures,
- l'adsorption se fait en monocouche seulement.

Le modèle de Langmuir permet de calculer la surface spécifique des matériaux adsorbants ainsi que leurs capacités d'adsorption [66].

II.5 L'équilibre adsorption/désorption

II.5.1 Approche thermodynamique

La sorption d'un composé chimique (organique ou minéral) à la surface d'un solide (sol, charbon actif, zéolithe, oxyde métallique, résidus divers) est un équilibre entre une phénomène d'adsorption et l'interaction inverse de désorption, qui peut être schématisé par [67]:



Par suite, la sorption peut être caractérisée par une constante d'équilibre standard (K^0) et par des constantes de vitesse d'adsorption (k_{ads} ou k^1) et de désorption ($k_{\text{dés}}$ ou k^{-1}). La variation d'enthalpie libre (ΔG) en cours de processus est la différence entre l'enthalpie libre des produits (G_{complexe}) diminuée de la somme des enthalpies libres des réactifs ($G_{\text{site libre}} + G_{\text{soluté}}$), aux coefficients stœchiométriques près.

Elle peut être exprimée par la relation suivante :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln (a_{\text{complexe}} / a_{\text{site libre}} \cdot a_{\text{soluté}})$$

ΔG^0 = variation d'enthalpie libre standard.

$R = 8,314 \text{ J.mol.K}^{-1}$.

T = température absolue (K).

a = activité (mol.L⁻¹).

Négative en début de réaction, ΔG devient nulle quand l'équilibre est atteint et ΔG^0 peut être alors exprimé par l'équation 1.

$$\Delta G = - RT \cdot \ln K \dots\dots\dots 1$$

Quand $\Delta G^0 < 0$ (ce qui implique $K^0 > 1$), la réaction est spontanée.

A l'équilibre, la variation d'enthalpie libre standard ΔG^0 est encore la différence (équation 2) entre les énergies d'activation des réactions d'adsorption (E^1) et de désorption (E^{-1}).

$$\Delta G = E_1 - E_2 \dots\dots\dots 2$$

L'énergie d'activation est elle-même reliée à la constante de vitesse (k) de la réaction par la loi d'Arrhenius (équation 3).

$$K = D_e^{-E/RT} \dots\dots\dots 3$$

D : coefficient de fréquence de collision

Les équations (1), (2) et (3) permettent d'établir que :

$$\Delta G = - RT \ln \left(\frac{K_1}{K_{-1}} \right) \dots\dots\dots 4$$

Et par suite,

$$K^0 = \frac{K_1}{K_{-1}} \dots\dots\dots 5$$

II.5.2 Approche expérimentale (isothermes de sorption)

Au plan expérimental, il est d'usage dans les études de processus de sorption, de relier la concentration en complexes de surface formés à l'équilibre (quantité de soluté retenue par le solide, Q_e , en mol.kg⁻¹ ou kg.kg⁻¹ ou unités dérivés) à la concentration en équilibre en soluté dans la phase liquide ou gazeuse (C_e , en mol.L⁻¹ ou kg.kg⁻¹ ou unités dérivées).

La relation obtenue est appelée « isotherme d'équilibre » à condition que l'expérience soit effectuée à température constante.

$$q_e = \left(\frac{V}{m}\right) \cdot (C_0 - C_e) + q_0 \quad \dots\dots\dots 6$$

q_e : quantité adsorbé à l'équilibre.

C_e : concentration à l'équilibre.

V : volume de solution,

m : masse de solide adsorbant,

C_0 : concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse,

q_0 : concentration en soluté initialement présente sur le solide (généralement nul ou négligeable).

Une classification des isothermes est basée sur leur forme et sur leur pente initiale [68], d'autres études présentent une synthèse plus ou moins détaillée sur cette classification [69] [70].

Parmi les formes d'isothermes on distingue (Figure II.1) :

- 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 ».

Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs. La forme « H » est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide. La forme « L » correspond plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. L'isotherme est de forme convexe,

ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante. La forme « S » présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée. La forme « C » est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles.

Une autre interprétation possible des données expérimentales est de tracer le coefficient de distribution $K_d = q_e/C_e$ en fonction de q_e , en échelle linéaire ou logarithmique, notamment quand les expérimentations ont été effectuées sur plusieurs ordres de grandeur de concentration [70].

Le tracé de K_d vs q_e exhibe :

- 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.

Les modélisations dites de « Langmuir », «Langmuir – 2 sites», sont celles qui décrivent le mieux les données de l'isotherme de type « L », alors que le type « H » serait mieux décrit par les modélisations dites de « Freundlich », « Langmuir- Freundlich » et « Freundlich généralisé » [70].

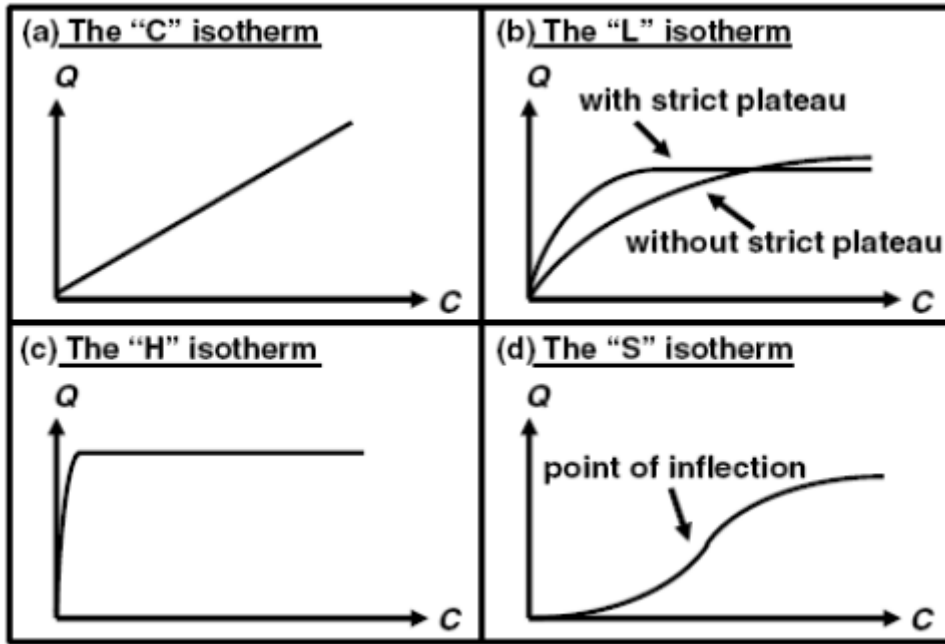


Figure II.1 : Les quatre types d'isothermes [68], [69].

II.6 Modélisation des isothermes d'équilibre mono- soluté à deux paramètres

II.6.1 Modèle de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich est le plus communément utilisé avec celui de Langmuir [67]. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possibles interactions entre les molécules adsorbées.

$$q_e = K_f \cdot C_e^n \dots\dots\dots 7$$

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e :

$$\log q_e = \log K_f + n \log C_e \dots\dots\dots 8$$

Une autre exploitation possible des résultats par l'isotherme de Freundlich consiste à tracer en échelle logarithmique les variations du coefficient de distribution K_d en fonction de q_e :

$$\log K_d = \left(\frac{1}{n}\right) \log K_f + \left[\frac{(n-1)}{n}\right] (\log q_e) \dots\dots\dots 9$$

K_F est une constante qui est relative à la capacité d'adsorption. C_e est souvent exprimé en mg.L^{-1} et q_e en mg.g^{-1} . La relation entre K_F et la capacité maximum d'adsorption (q_m) est :

$$K_f = \frac{q_m}{C_0^n} \dots\dots\dots 10$$

Le constant n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis [71] que de faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante « n » est très souvent remplacé par « $1/n$ » ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C.

II.6.2 Modèle de Langmuir

Les hypothèses initiales sont que le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_m), que tous les sites actifs sont identiques, qu'ils ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Il s'agit dans ce cas d'une simple application de la loi d'action de masse conduisant à la constante thermodynamique d'équilibre K^0 définie ci-dessus (équation 11).

$K^0 = (a \text{ complexes}) \text{ éq} / (a \text{ sites libres}) \text{ éq. } (a \text{ soluté}) \text{ éq.}$

En remplaçant les activités par des concentrations et K^0 par K_L , l'équation devient :

$$K_L = \frac{q_e}{C_e \cdot (q_m - q_e)}$$

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \dots\dots\dots 11$$

K_L : constante d'équilibre de Langmuir.

θ : taux de recouvrement.

Des développements de l'équation 11 conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature [71], deux d'entre elles sont très couramment utilisées :

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m} \right) + \frac{1}{K_L \cdot C_e \cdot q_m} \quad \text{langmuir I} \dots\dots\dots 12$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L \cdot q_m} \right) + \left(\frac{C_e}{q_m} \right) \quad \text{langmuir II} \dots\dots\dots 13$$

Quand q_e et q_m sont exprimées en mg. g⁻¹ et C_e en mg.L⁻¹, la constante K_L est exprimée en L.mg⁻¹. Notons que K_L est souvent appelée « b » ou encore « L » et que certains auteurs définissent le rapport R_L (équation 14) comme une grandeur sans unité indiquant si l'adsorption est d'autant plus favorable lorsque R_L tend vers zéro ($R_L \rightarrow 0$) et d'autant plus défavorable lorsque R_L tend vers 1 ($R_L \rightarrow 1$), [72].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \dots\dots\dots 14$$

II.7 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'adsorption correspond à l'accumulation d'un soluté présent dans une phase liquide ou gazeuse à la surface d'un matériau adsorbant. Ce transfert de matière peut être décrit par deux modes d'adsorption :

- l'adsorption physique réversible (ou physisorption) mettant en jeu des forces intermoléculaires de faible énergie (Forces de Van Der Waals ou électrostatiques) entre la surface de l'adsorbant et les molécules de soluté, gouvernée par la distribution de la taille des pores.
- l'adsorption chimique irréversible (ou chimisorption) qui se traduit par la formation de liaisons chimiques (ou ioniques) entre les molécules de soluté et les groupements fonctionnels de la surface de l'adsorbant. La chimisorption correspond à une adsorption sur sites spécifiques et dépend de la nature chimique de la surface de l'adsorbant, de l'adsorbat et du solvant.

L'importance relative de ces interactions est fonction de plusieurs facteurs, comme la nature du soluté, les caractéristiques de l'adsorbant, la physico-chimie de la solution (pH, température, force ionique) et la présence d'autres composés organiques.

II.7.1 Nature du soluté

L'adsorption d'un soluté sur charbon actif est fortement liée à la nature du soluté (taille de la molécule, polarité, nature et position de ses groupements fonctionnels, présence d'insaturation, solubilité). La solubilité joue un rôle important, puisque plus elle est forte plus l'adsorption est faible. La taille de la molécule (ou la masse molaire) est également à prendre en compte, puisque l'encombrement de la molécule peut l'empêcher d'atteindre des sites d'adsorption situés dans les plus petits pores. Pour une même famille de composés, plus la masse molaire est grande plus l'adsorption du composé est facile [73], [74].

II.7.2 Caractéristiques de l'adsorbant

Les caractéristiques de l'adsorbant ont des effets sur l'adsorption physique (distribution de la taille des pores, surface accessible) mais aussi sur l'adsorption chimique à cause des groupements fonctionnels à la surface du charbon. Par traitement chimique des charbons, l'acidité de la surface augmente, ce qui se traduit par une augmentation de la polarité de la surface et donc par une diminution de l'adsorption des composés hydrophobes [75].

Toute fois, pour les composés pour lesquels les interactions soluté charbon sont principalement de nature physique, le volume poreux, la surface spécifique et la taille des pores ont plus d'effet sur l'adsorption du soluté que la nature chimique de la surface du charbon [75], [76].

Enfin, de nombreux auteurs ont montré que la granulométrie du charbon n'avait pas d'effet sur les équilibres d'adsorption [77], [78], [79]. Le broyage du charbon ne joue pas sur le volume poreux et le diamètre moyen des pores [77], [80]. Par contre, la taille des particules de charbon a un effet majeur sur la cinétique d'adsorption d'où l'importance du choix du temps de contact pour atteindre l'équilibre d'adsorption [47], [79], [80].

II.7.3 Caractéristiques physico-chimiques de la solution

La diminution des capacités d'adsorption des composés organiques lorsque la température augmente [77], [82], [83], [84]. L'augmentation de la température conduit, en effet, d'une part à une augmentation des vitesses (notamment pour les étapes de diffusion), mais aussi à une désorption plus importante. Ce qui se traduit globalement par une diminution des capacités d'adsorption.

Le pH de la solution a un effet à la fois sur l'adsorbant et sur l'adsorbé (groupements fonctionnels). Pour les solutés qui ne se trouvent pas sous formes ionisées aux pH étudiés,

l'effet du pH sera négligeable. Par contre, pour les composés dont le pK_a est voisin des pH étudiés, ce paramètre aura un effet sur la capacité d'adsorption de ces solutés [85], [86], [87], [88]. L'adsorption de composés organiques n'est pas modifiée par la présence de tampon dans le milieu [80], [89].

II.7.4 Présence de co-adsorbats

Deux solutés en présence peuvent s'adsorber avec une cinétique propre à chacun soit sur des sites communs aux deux solutés (sites non spécifiques) ou encore sur des sites spécifiques à chacun d'eux, voire selon un mode mixte avec une pondération variable.

Généralement, l'adsorption du composé le plus adsorbable est favorisée, toute fois la présence de co-adsorbats organiques peut modifier l'adsorption du composé cible suivant deux mécanismes:

- la compétition directe au niveau des sites de l'adsorbant,
- le blocage physique qui empêche le composé cible de s'adsorber sur des sites situés en profondeur de la structure [90].

II.8 Spectrophotométrie UV - Visible et Infra Rouge

L'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine qui s'étend du proche ultraviolet au très proche infrarouge (entre 180 et 1100 nm) a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Cette partie du spectre désignée par l'UV Visible parce qu'elle englobe les radiations visibles pour l'œil humain, apporte peu d'informations structurales. Par contre, elle a beaucoup d'importance en analyse quantitative.

La spectroscopie Ultraviolet - visible ou spectrométrie Ultraviolet - visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine des ultraviolet (200 nm – 900 nm), du visible, et jusqu'au proche infrarouge (750 nm - 1 400 nm). Soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules subissent une transition électronique. Cette technique est complémentaire de la spectroscopie de fluorescence en ce sens que la fluorescence met en jeu des transitions depuis l'état excité jusqu'à l'état fondamental alors que la spectroscopie d'absorption traite des transitions entre état fondamental et état excité [91].

L'absorption des radiations lumineuses dans le domaine 400-4000 cm^{-1} fournit des informations complémentaires structurales. La spectroscopie infrarouge est une méthode très utilisée pour mettre en évidence l'existence de fonctions chimiques.

Pour observer les vibrations du réseau, les échantillons solides sont dilués dans un matériau transparent aux infrarouges tel le KBr. Le mélange est broyé suivi d'une compression sous une pression de 10 atm [92]. On place un petit échantillon d'un composé devant la lumière de (IR). Le spectrophotomètre mesure automatiquement, dans un domaine de fréquences données, l'énergie lumineuse arrivant sur l'échantillon et enregistre sur un graphique le pourcentage de cette énergie qui est transmise. Toute radiation absorbée par la molécule apparaît comme une bande dans le spectre.

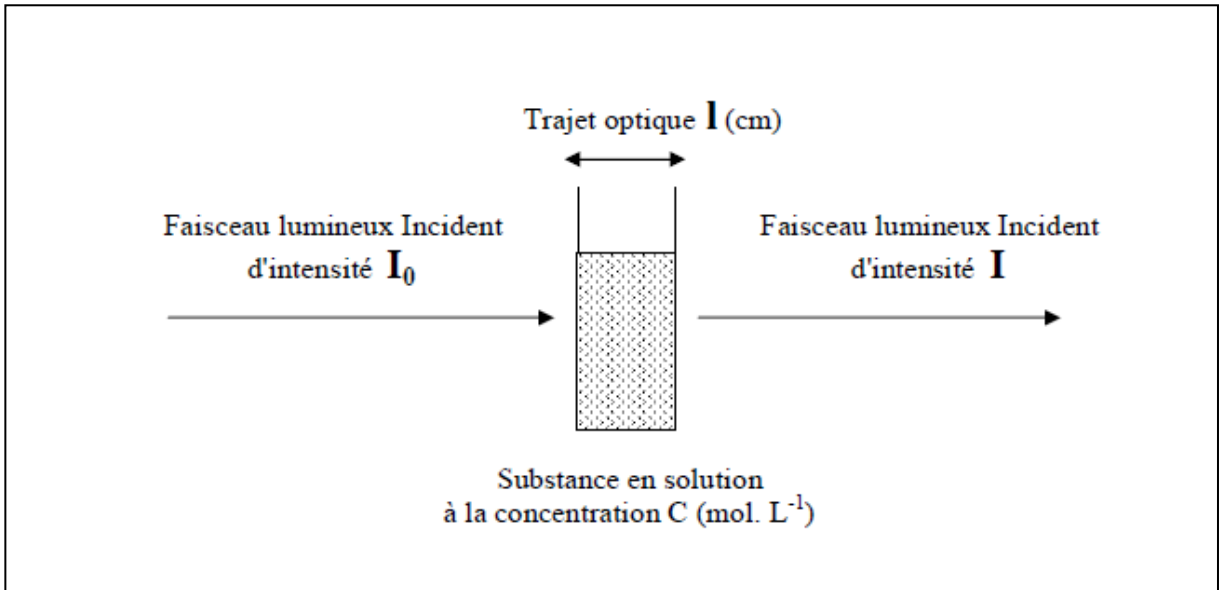
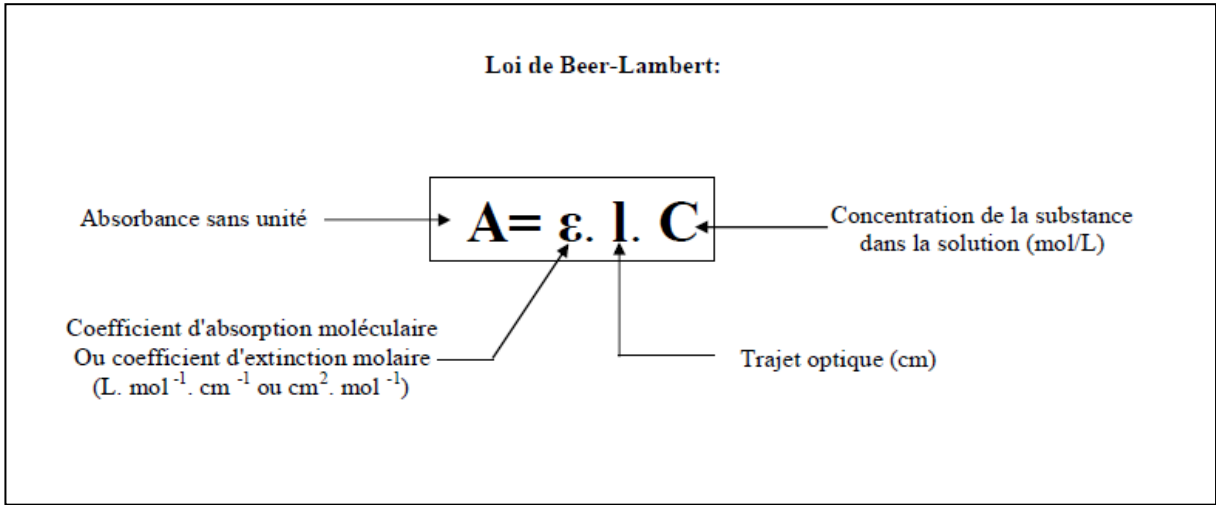
Les atomes dans une molécule n'occupent pas des positions fixes mais sont en perpétuelle vibration autour d'une position moyenne. Ce mouvement de vibration est quantifié.

L'absorption de lumière (IR) par la molécule, fait passer celui-ci à un état excité, dans lequel l'amplitude de vibration est plus grande. En général une absorption d'une quantité de lumière (IR) ne peut se produire que lorsque le moment dipolaire de la molécule varie en passant d'un état à l'autre. L'absorption de la lumière traduira donc la variation des modes de vibration de la molécule. Chaque fréquence étant spécifique d'un type de liaison et d'environnement [93].

Le calcul d'absorbances des composés dans le domaine de l'infrarouge ainsi que dans celui du proche UV Visible se fait par l'application de la loi de Beer Lambert qui constitue la base de la méthode [92].

❖ **Loi de Beer Lambert :**

Beer a établi une loi qui permet de calculer la quantité de lumière transmise après passage à travers une épaisseur donnée d'un composé en solution dans une matrice non absorbante. On associe à ses travaux ceux de Lambert qui avait posé les bases de la photométrie. Il en résulte la loi de Beer Lambert présentée sous la forme actuelle:



II.9 Conclusion

Cette synthèse bibliographique a permis de comprendre le phénomène d'adsorption, les méthodes d'élaboration des charbons actifs et leurs utilisations dans l'industrie. Ceci a permis de conclure que l'efficacité du système utilisé dépend fortement des caractéristiques du support et des paramètres physico-chimiques du milieu.

Actuellement, la préparation des charbons actifs à base de bitume dotés d'un grand pouvoir adsorbant est d'un grand intérêt environnemental et industriel [66]. Dans ce sens, ce travail consiste à étudier les meilleures conditions nécessaires à la préparation d'un charbon actif à base de bitume. La procédure proposée est la suivante : après la carbonisation sous atmosphère inerte, le charbon brut du bitume est activé chimiquement avec de l'acide phosphorique on se propose ensuite d'étudier les trois principales conditions opératoires qui agissent sur le rendement et la qualité du charbon actif obtenu, à savoir, la température d'activation, le temps d'imprégnation (tems de séjour) et la quantité d'acide polyphosphorique nécessaire à l'activation pour arriver aux conditions optimales du processus d'activation.

Les différents charbons actifs préparés sont caractérisés en utilisant différentes molécules polluantes (phénol, bleu de méthylène et rouge Congo) pour déterminer leurs efficacités et leurs capacités d'adsorption et déterminer en fin l'indice d'iode. La présence de groupes fonctionnels sur leurs surfaces est déterminée par spectroscopie FTIR.

III.1 Introduction

Les hautes capacités d'adsorption d'un charbon actif sont associées à sa porosité interne et à son rapport avec les propriétés tel que la région de surface, le volume de pores et la distribution des tailles de pores. Le type de porosité est dicté par le type de matière première employé. Cependant, la méthode d'activation est un autre paramètre qui peut influencer la distribution de la dimension du pore.

La préparation de charbon actif par activation chimique de H_3PO_4 consiste principalement en deux étapes consécutives: la carbonisation et l'activation. Il a été rapporté d'après la synthèse bibliographique précédente, que le ratio de réactif / précurseur et les conditions de l'imprégnation et la carbonisation sont des facteurs importants dans la détermination des propriétés du charbon actif résultant. Ces facteurs ont été largement examinés dans l'étude présente.

III.2 Préparation du charbon actif

III.2.1 Carbonisation

L'objectif de cette opération est la décomposition thermique de la matière, de telle manière que toutes les autres espèces sont éliminées sauf le carbone. La carbonisation est effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Le bitume routier 40 /50 issu du raffinage de pétrole a été employé dans cette opération comme matière première pour la préparation de charbon actif.

On prend le bitume (134,70 g) dans un creusé et on le met dans un four électrique à une température de $600^\circ C$ pendant 2 heures sous un flux d'azote avec un débit de 750 ml.min^{-1} .

La masse du bitume carbonisé après cette opération est égale à 18,14 gr, cette masse est broyée et tamisée [0,3-0.5mm].

❖ **Le Rendement de la carbonisation et calcul de la perte de masse :** [66]

Masse initiale de Bitume \longrightarrow 100 %

Masse de Bitume carbonisé \longrightarrow R

$$R (\text{rendement}) = \frac{\text{masse de Bitume carbonisé}}{\text{masse initial de Bitume}} \times 100$$

$$R = \frac{18.14}{134.70} \times 100 \implies \boxed{R = 13.46 \%}$$

Il existe plusieurs manières de suivre l'évolution de la masse ; on a choisi le pourcentage en perte de masse, vu que c'est un rapport sans dimension qui est défini comme suit :

$$\text{perte de masse (\%)} = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \times 100$$

Avec m_0 et m_f qui représentent respectivement la masse initiale et la masse final.

$$\text{Perte de masse (\%)} = 86.54 \%$$

III.2.2 Imprégnation

Elle consiste à imprégner le bitume carbonisé avec une solution d'acide phosphorique concentrée (H_3PO_4) qui est un agent très oxydant dans un rotavapeur à la température de 60°C . La concentration de l'acide et le temps d'imprégnation sont changés pour voir leur effet sur la préparation du charbon et sur ses propriétés.

- Imprégnation 1:

10 ml H_3PO_4 85 % avec 1g bitume carbonisé pendant 01 heure,
 10 ml H_3PO_4 85 % avec 1g bitume carbonisé pendant 02 heures,
 10 ml H_3PO_4 85 % avec 1g bitume carbonisé pendant 03 heures.

- Imprégnation 2 :

10 ml H_3PO_4 40 % avec 1g bitume carbonisé pendant 01 heure,
 10 ml H_3PO_4 40 % avec 1g bitume carbonisé pendant 02 heures,
 10 ml H_3PO_4 40 % avec 1g bitume carbonisé pendant 03 heures.

- Imprégnation 3 :

10 ml H_3PO_4 20 % avec 1g bitume carbonisé pendant 01 heure,
 10 ml H_3PO_4 20 % avec 1g bitume carbonisé pendant 02 heures,
 10 ml H_3PO_4 20 % avec 1g bitume carbonisé pendant 03 heures.

III.2.3 Activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse du charbon en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface capable de réagir avec d'autres espèces. Le charbon imprégné avec l'acide poly phosphorique est transféré dans un four électrique sous une température de 600°C pendant 02 heures.

III.2.4 Lavages

Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, les échantillons sont lavés à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'au pH 6 puis filtré.

III.2.5 Séchages

On introduit les échantillons dans une étuve à 110° C pendant 24 heures pour l'élimination de l'eau. Le charbon est activé et prêt pour les opérations de caractérisation.

III.3 Analyse par spectroscopie Infrarouge

Afin d'étudier les fonctions chimiques présentes à la surface du charbon actif préparé, on fait appel à la spectroscopie Infrarouge. On fait une comparaison entre le spectre du charbon brut et celui du charbon activé en vue de comprendre l'action de l'acide phosphorique lors de la réaction d'activation.

La comparaison des deux spectres IR représentés dans les figures III.16 et III.17 montre la disparition ou la diminution de l'intensité de certaines bandes et l'apparition d'autres.

Tableau III.1: Les principales bandes présentes dans les spectres Infrarouge.

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution
3200 – 3600	Fréquence de vibration des groupements O-H des fonctions alcool libre et lié.
2850 – 2970	Fréquence de vibration des groupements Csp ₃ -H.
1450-1650	C-H (-CH ₃ ; -CH ₂) et C=C oléfines

L'analyse par FTIR a montré la présence de groupes aliphatiques, d'anneaux aromatiques et de groupes phénoliques ou lactoniques sur la surface des charbons actifs préparés.

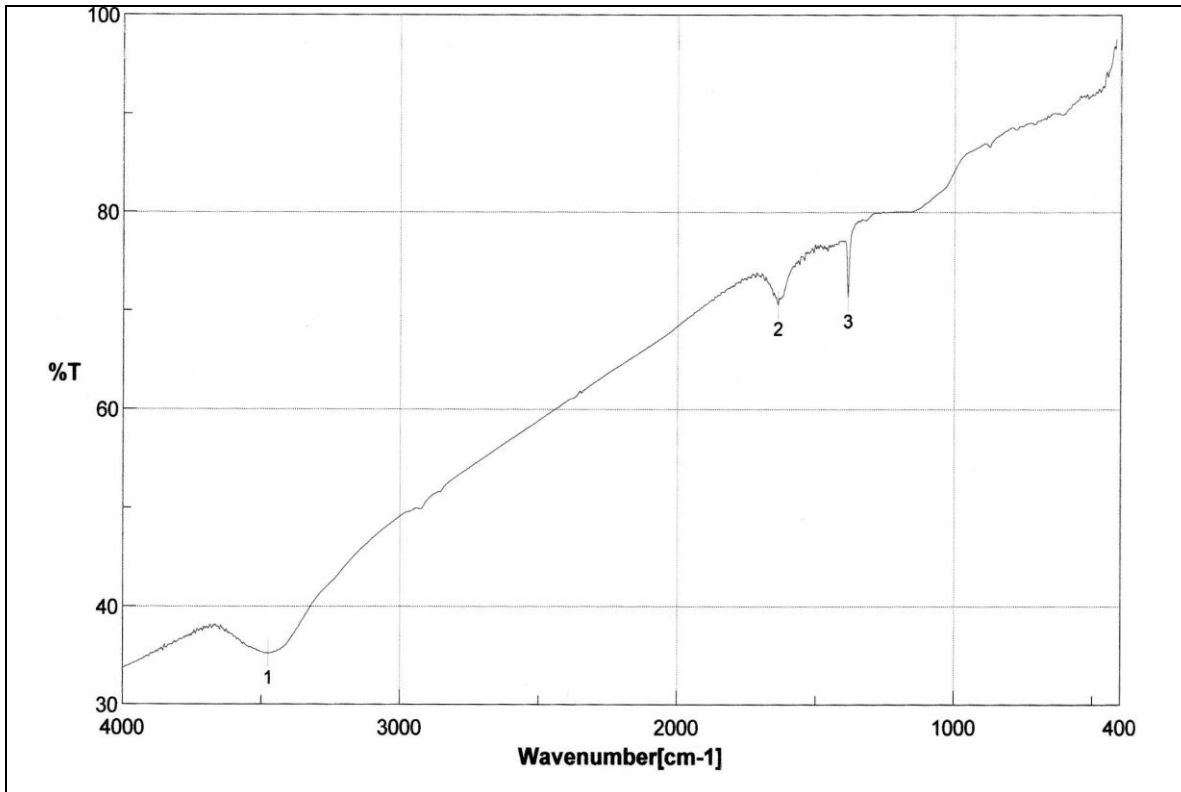


Figure III.1 : Spectre Infra Rouge du charbon brut.

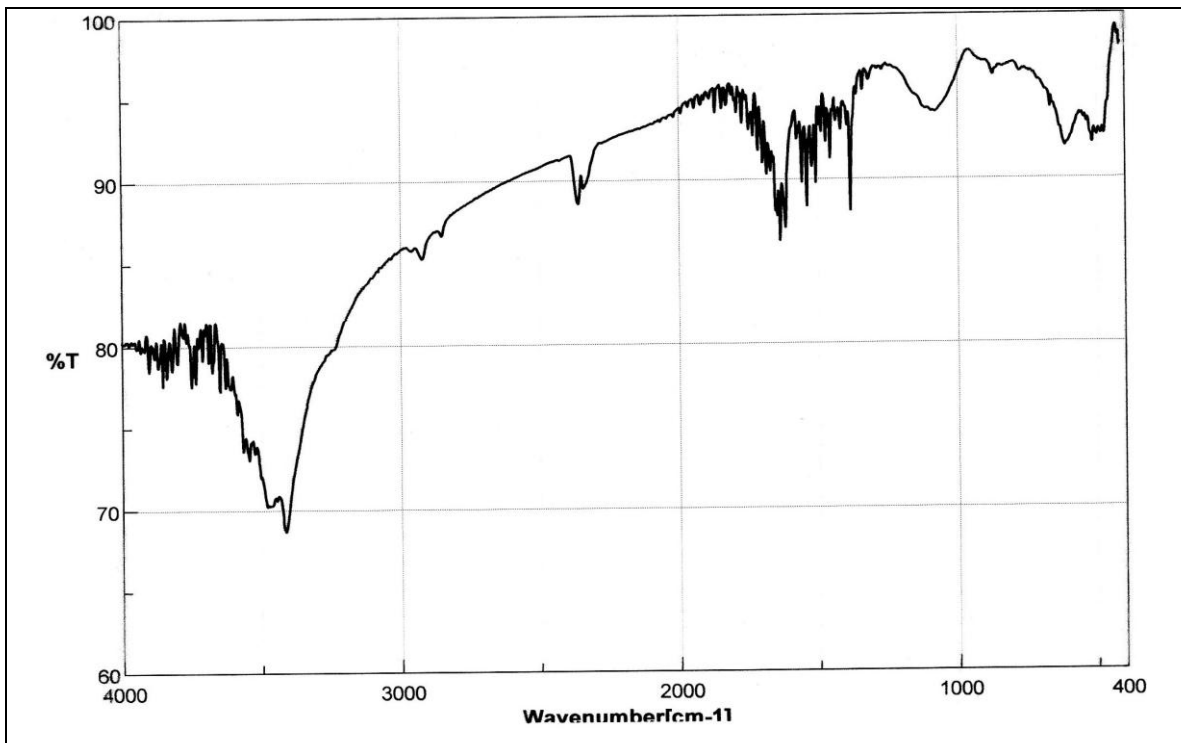


Figure III.2 : Spectre Infra Rouge du Charbon activé avec de l'acide phosphorique.

III.4 Préparation des solutions

III.4.1 Solution du bleu de méthylène

On pèse le bleu de méthylène (25 mg) dans une fiole de 1 L. On ajoute l'eau distillée jusqu'à la marque tout en agitant sous une température ambiante.

❖ Courbe d'étalonnage:

Masse de bleu de méthylène est 25 mg dans un 1 L d'eau distillé.

Tableau III.2: Variation de l'absorption en fonction de la concentration du Bleu de méthylène.

V BM (ml)	V eau (ml)	Concentration (mol/l)	Absorbance
0	100	0.0	0,000
10	90	7,82E-06	0,085
20	80	1,57E-05	0,173
30	70	2,35E-05	0,258
40	60	3,14E-05	0,351
50	50	3,92E-05	0,437
60	40	4,70E-05	0,525
70	30	5,49E-05	0,615
80	20	6,27E-05	0,701
90	10	7,06E-05	0,793
100	00	7,84E-05	0,875

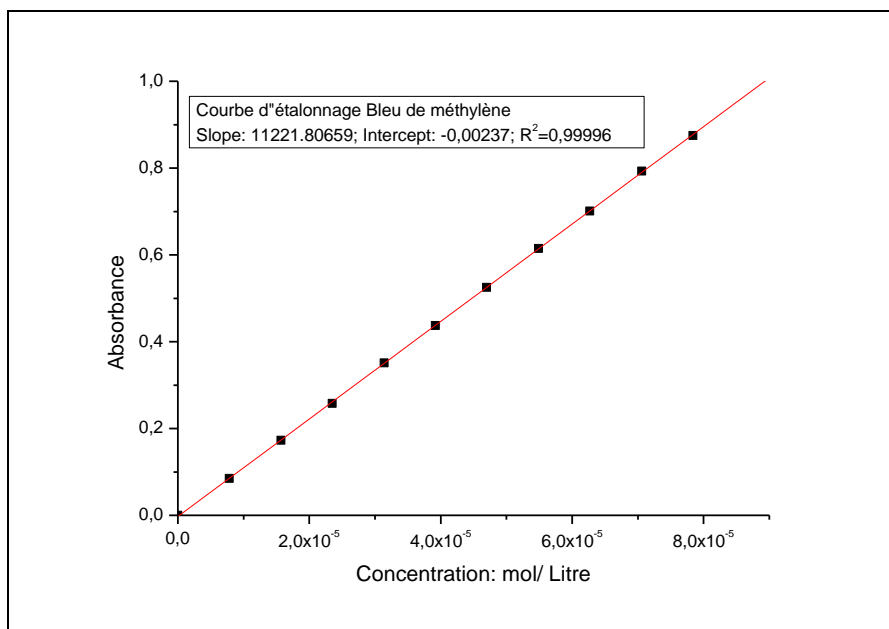


Figure III.3: La courbe d'étalonnage pour le bleu de méthylène.

III.4.2 Solution de phénol

On pèse le phénol (25 mg) dans une fiole de 1 L. On ajoute l'eau distillée jusqu'à la marque tout en agitant sous une température ambiante.

❖ La courbe d'étalonnage:

25 mg du phénol dans un 1L d'eau distillé.

Tableau III.3: Variation de l'absorption en fonction de la concentration du Phénol.

V (ml) phénol	V (ml) eau	C (mol/l)	A _{269,5}
0	100	0	0,000
10	90	2,66E-05	0,043
20	80	5,32E-05	0,091
30	70	7,98E-05	0,134
40	60	1,06E-04	0,18
50	50	1,33E-04	0,226
60	40	1,60E-04	0,27
70	30	1,86E-04	0,313
80	20	2,13E-04	0,36
90	10	2,39E-04	0,404
100	00	2,66E-04	0,447

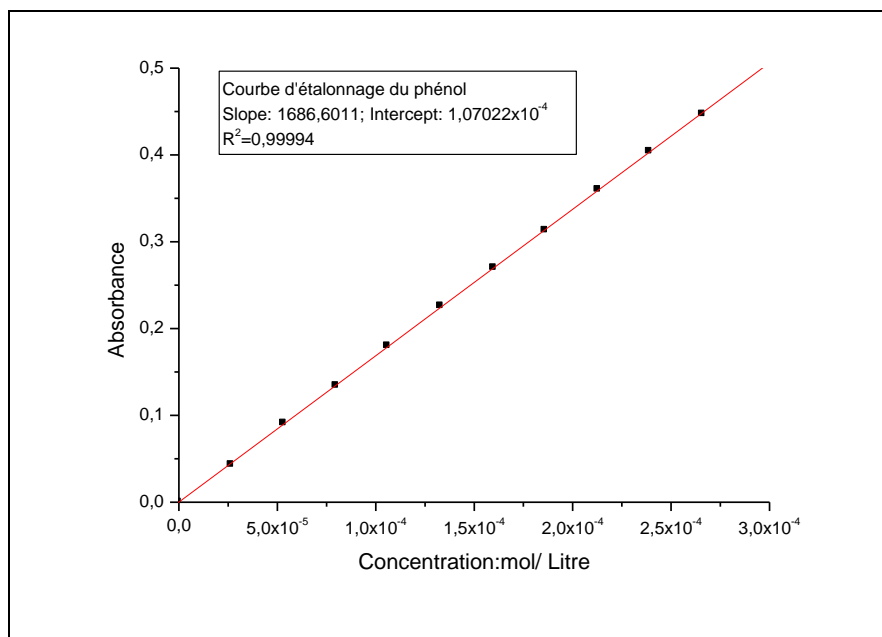


Figure III.4: La courbe d'étalonnage pour le phénol.

III.4.3 Solution du Rouge Congo

On pèse le Rouge Congo (25 mg) dans une fiole de 1 L. On ajoute l'eau distillée jusqu'à la marque tout en agitant sous une température ambiante.

❖ La courbe d'étalonnage:

25 mg de Rouge Congo dans une fiole de 1 litre eau distillé.

Tableau III.4: Variation de l'absorption en fonction de la concentration du Rouge Congo.

V _{RC} (ml)	Veau (ml)	C (mol/l)	A (nm)
0	100	0.0	0,000
10	90	3,59E-06	0,064
20	80	7,18E-06	0,125
30	70	1,08E-05	0,186
40	60	1,44E-05	0,25
50	50	1,79E-05	0,31
60	40	2,15E-05	0,369
70	30	2,51E-05	0,434
80	20	2,87E-05	0,496
90	10	3,23E-05	0,558
100	00	3,59E-05	0,62

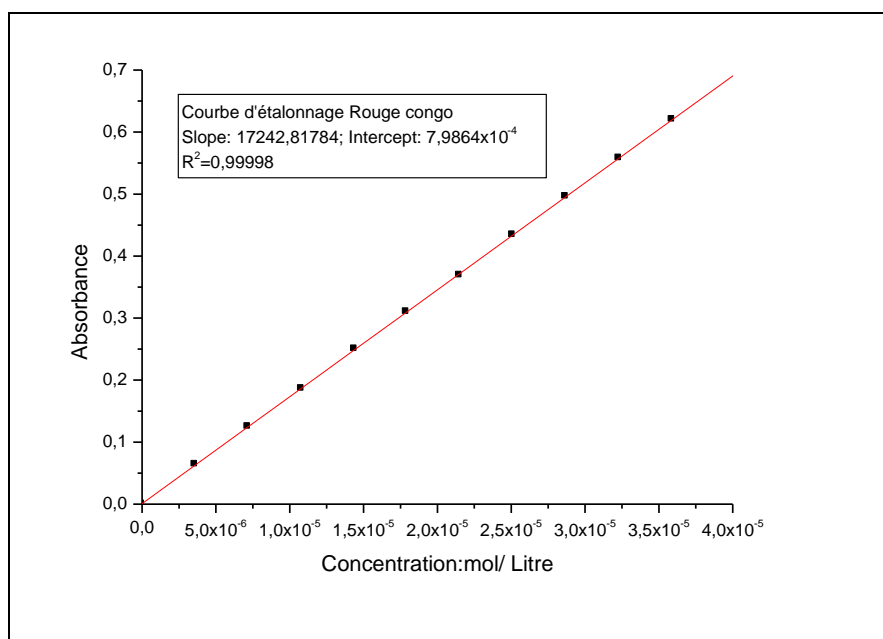


Figure III.5: La courbe d'étalonnage pour le rouge Congo.

III.4.4 Préparation des solutions utilisées dans la détermination du nombre d'iode pour le charbon actif

III.4.4.1 Définition et Objectif

Le nombre d'iode est un indicateur relatif de porosité dans un charbon actif. Il ne fournit pas nécessairement une mesure de la capacité du charbon d'adsorber une autre espèce. Le nombre d'iode peut être utilisé comme une approximation de région de la surface pour quelques types de charbon actif.

Cependant, il doit être se rendu compte que tout rapport entre région de la surface et nombre d'iode ne peut pas être généralisé. Il varie avec les changements de la matière primitive du charbon, les conditions du traitement, et la distribution du volume du pore [95].

III. 4.4.2 Préparation des solutions

III. 4.4.2.1 Acide hydrochlorique HCl (5%)

On ajoute d'acide hydrochlorique concentré (37 %) (70 ml) à de l'eau distillée (550 ml) et on mélange bien. Une éprouvette graduée peut être utilisé pour mesurer le volume [95].

III. 4.4.2.2 Thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) (0.1 N)

On dissolv le thiosulfate du sodium (24.820 g) approximativement dans de l'eau distillée (75 ml) fraîchement bouillie. On ajoute Na_2CO_3 ($0.10 \pm 0.01\text{g}$) pour minimiser la décomposition bactérienne de la solution du thiosulfate.

On transfère le mélange dans une fiole et on le dilue jusqu'à 1 litre, puis on le laisse supporter au moins 4 jours avant standardisation. La solution devrait être entreposée dans une bouteille ambrée [95].

III. 4.4.2.3 Solution de l'Iode standard I_2 (0.1 N)

On pèse de l'iode (12.700 g) et de l'iodure du potassium (KI) (19.100 g) dans un vase à bec puis on les mélange. On ajoute 2 à 5 ml d'eau au vase à bec tout en agitant, en même temps on ajoute à chaque fois de l'eau distillé (5 ml) ,en remuant jusqu'à ce que le volume total soit 50 à 60 ml. On laisse la solution se reposer au minimum 4 h pour assurer que tous les cristaux sont entièrement dissous. Le remuement occasionnel pendant cette période de 4 h aidera à la dissolution. Ensuite on transfère le mélange dans un flacon de 1 L volumétrique et on en remplit avec de l'eau distillée jusqu' à la marque. Enfin on met la solution dans une bouteille ambrée [95].

III. 4.4.2.4 Solution d'Iodate de Potassium KIO_3 (0.1N)

On pèse de l'iodate de potassium fondamental (KIO_3) (4g) et on le met dans une étuve à 110 ± 5 °C pendant 2 h le refroidir dans un dessiccateur.

On dissout de l'iodate du potassium sec (3.5667 ± 0.1 mg) dans de l'eau distillée (100 ml). Ensuite on transfère le tout dans un flacon de 1L volumétrique et on remplit avec de l'eau distillée jusqu'à la marque, après une agitation on met la solution dans une bouteille ambrée bien fermée [95].

III. 4.4.2.5 Solution d'Amidon

On mélange de l'amidon (1.0 ± 0.5 g) avec de l'eau distillée froide (5 à 10 ml) en faisant une pâte. Puis on ajoute de l'eau distillée (25 ± 5 ml) supplémentaire à la pâte de l'amidon tout en agitant. On continue d'ajouter tout en agitant jusqu'à qu'on atteint le volume de 1 litre [95].

III. 4.4.3 Standardisation des solutions**III. 4.4.3.1 Solution de thiosulfate de Sodium (0,1 N)**

On met 25 ml d'iodate de potassium (KIO_3) dans un flacon de 250 ml et on ajoute 2 ± 0.01 g d'iodure de potassium (KI) tout en secouant le flacon pour dissoudre les cristaux d'iodure de potassium. On met par une pipette 5.0 ml d'acide hydrochlorique concentré dans le flacon. Ensuite on fait une titration d'iode libre avec la solution du thiosulfate de sodium jusqu'à ce qu'une couleur jaune légère soit observée dans le flacon. Enfin on ajoute quelques gouttes d'indicateur d'amidon et on continue le titrage jusqu'à ce qu'une goutte produise une solution incolore [95].

On détermine la normalité de la solution de thiosulfate de sodium comme suite :

$$N_I = (P \times R) / S \quad \dots\dots (1)$$

N_I : normalité de thiosulfate de potassium N.

P : volume d'iodate de potassium ml.

R : normalité d'iodate de potassium N.

S : volume de thiosulfate de sodium ml.

Le pas du titrage devrait être fait en triple exemplaire pour faire la moyenne des résultats de la normalité. Les reproductions supplémentaires devraient être faites si la gamme de valeurs est 0.1 ± 0.003 N.

▪ **Le calcul :** $N_I = (P \times R) / S \quad \dots\dots (1)$

$P = 25$ ml

$R = 0.1$ N

$S = 25.8$ ml (d'après le titrage)

$N_I = (25 \times 0.1) / 25.8$

$$N_I = 0.0968 \text{ N}$$

III. 4.4.3.2 Solution d'iode 0.1 N

On met 25 ml de solution d'iode dans un flacon de 250 ml puis on fait le titrage avec la solution de thiosulfate de sodium (voir III.3.4.2.3) standardisé jusqu'à ce que la solution de l'iode soit une couleur jaune légère, on ajoute quelques gouttes d'indicateur de l'amidon et on continue le titrage jusqu'à ce qu'une goutte produise une solution incolore.

La détermination de la normalité de la solution d'iode est comme suite :

$$N_2 = (S \times N_1) / I \dots\dots (2)$$

N_2 : normalité d'iode N.

S : volume de thiosulfate de sodium ml.

N_1 : normalité de la solution de thiosulfate de sodium N.

I : volume de solution d'iode ml.

Le pas du titrage devrait être fait en triple exemplaire pour faire la moyenne des résultats de la normalité. Les reproductions supplémentaires devraient être faites si la gamme de valeurs est 0.1 ± 0.003 N.

▪ **Le Calcule:** $N_2 = (S \times N_1) / I \dots\dots (2)$

$S = 25.2$ ml (d'après le titrage).

$N_1 = 0.0968$ N.

$I = 25$ ml.

$N_2 = (25.2 \times 0.0968) / 25$

$$N_2 = 0.0967 \text{ N}$$

III. 4.4.4 Procédure [95]

On pèse trois masses différentes de charbon actif et on transfère chaque échantillon pesé de charbon à un propre flacon de 250 ml équipé par un bouchon de verre.

On ajoute 10 ml de la solution d'acide hydrochlorique dans chaque flacon qui contient le carbone. On ferme les flacons et on lance l'agitation jusqu'à ce que le carbone soit complètement imprégné.

On place les flacons sur plaque chauffante après avoir enlever les bouchons pendant 30 s pour dégager tout le soufre qui peut perturber les résultats de l'opération, puis on refroidit les flacons à la température ambiante.

On ajoute 100.0 ml de solution d'iode I_2 (0.1 N) dans chaque flacon, on ferme les flacons immédiatement puis on lance l'agitation pendant 30 s, Rapidement on filtre chaque mélange dans un autre flacon par gravité à travers un drap de papier du filtre plissé.

Pour chaque filtrat, on utilise les premiers 20 à 30 ml pour rincer la pipette, on abandonne les portions du rinçage. Avec une pipette on mesure 50 ml de chaque filtrat dans un flacon propre de 250 ml.

On fait le titrage de chaque filtrat avec la solution de thiosulfate du sodium standardisé (0.100 N) jusqu'à ce que la solution soit jaune pâle, on ajoute 2 ml de la solution de l'indicateur d'amidon et on continue le titrage avec thiosulfate du sodium jusqu'à ce qu'une goutte produise une solution incolore.

La quantité du carbone utilisé dans la détermination est gouvernée par l'activité du carbone. Si les normalités du filtrat (C) ne sont pas dans la gamme de 0.008 N à 0.040 N, on répète la procédure en utilisant des poids de carbone différents.

III. 4.4.5 Calculs

Deux calculs sont exigés pour chaque dosage du charbon X/m et C.

1 - calculer la valeur de X/M

$$A = (N_2) \times (12693.0) \dots\dots\dots (3)$$

N_2 : normalité d'iode I_2 .

$$A = 1.22 \cdot 10^3$$

$$B = (N_1) \times (126.93) \dots\dots\dots (4)$$

N_1 : normalité de thiosulfate du sodium.

$$B = 12.28$$

$$DF = (I+H) / F \dots\dots\dots (5)$$

DF: facteur de dilution.

I: volume d'iode ml.

H : volume d'HCl 5 % ml.

F : volume de filtrat ml.

$$DF = 2.2$$

$$X/m = [A - (DF) (B) (S)] / m \dots\dots (6)$$

X/m : adsorption d'iode mg/g.

S : volume de thiosulfate ml.

m : masse du charbon g.

2 – calcule la valeur de C :

$$C = (N_1 \times S) / F \dots\dots\dots (7)$$

C : filtrat résiduel N.

N_1 : normalité de thiosulfate du sodium N.

F : volume de filtrat ml.

3 - Dosage du carbone : peuvent être estimé comme suit:

$$m = [A - (DF) (C) (126.93) (50)] / E \dots\dots (8)$$

m : masse du charbon g.

$A = (N_2) \times (12693.0)$

DF : facteur de la dilution.

C : filtrat résiduel N.

E : Nombre de l'iode estimé du carbone.

III.5 Cinétique d'adsorption

III.5.1 Bleu de méthylène

III.5.1.1 Adsorption du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant organique; il est souvent utilisé pour caractériser les adsorbants et pour évaluer leur performance. Le choix de ce colorant vient du fait qu'il est à la fois de nature organique, cationique, basique et de taille moyenne. Sa surface spécifique est égal a $130 (A^\circ)^2$ et possède une masse molaire égale a 319.852 g/mol [96].

La figure III.4 représente l'évolution de la quantité de bleu de méthylène adsorbée sur le charbon en fonction du temps. Ce facteur est défini comme suit :

$$Q = \frac{(C_i - C_f)}{m} \times V$$

Avec :

C_i : la concentration initiale

C_f : la concentration finale

m : la masse de charbon

V : le volume de la solution

10 mg charbon actif avec 25 ml de solution mère de bleu de méthylène sa concentration est 25 mg/l sous une agitation continue.

❖ **Charbon imprégné pendant 01 heure:**

Tableau III.5: Etude cinétique de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur charbon actif
(temps d'imprégnation 1 heure).

Absorbance	Ce (mg/l)	Q (mg/g)	Temps (min)
0,522	14,9	25,2	10
0,486	13,9	27,7	20
0,460	13,2	29,6	30
0,437	12,5	31,2	40
0,398	11,4	34,0	50
0,385	11,0	34,9	60
0,287	8,2	41,9	120
0,261	7,5	43,7	180
0,258	7,4	43,9	240
0,261	7,5	43,7	300
0,261	7,5	43,7	360

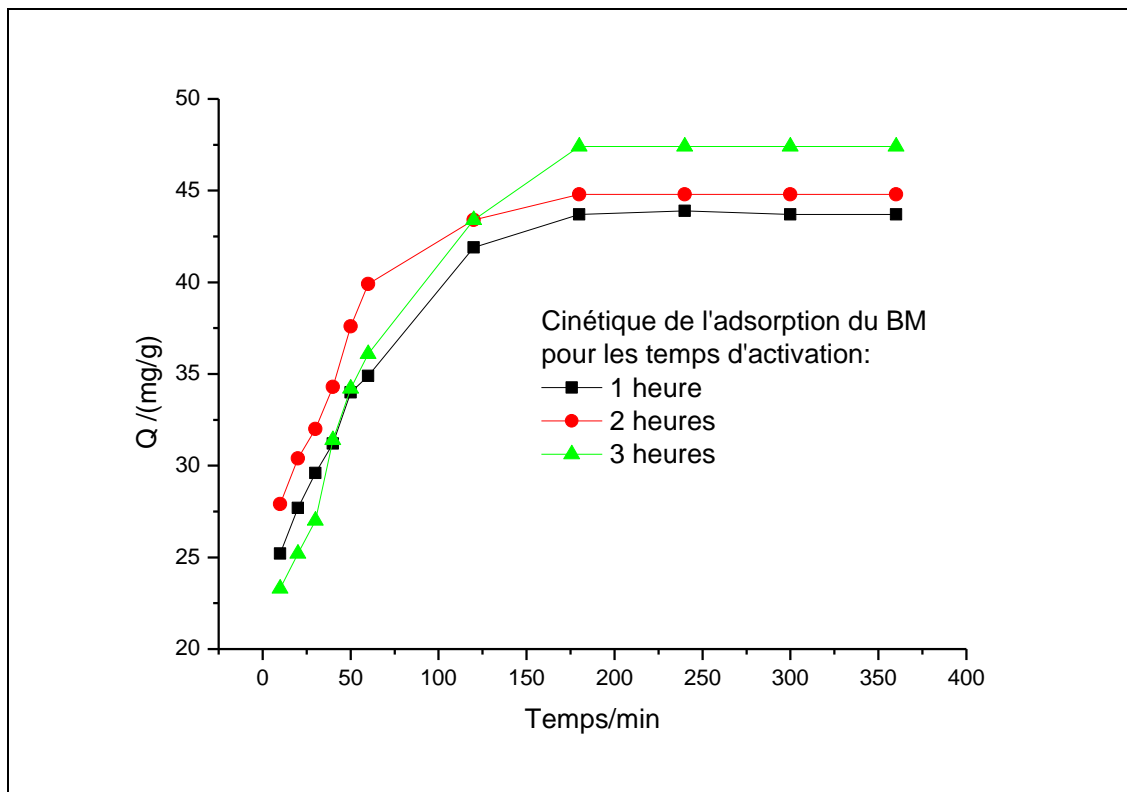
❖ **Charbon imprégné pendant 02 heures:**

Tableau III.6: Etude cinétique de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur charbon actif
(temps d'imprégnation 2 heures).

Absorbance	Ce (mg/l)	Q (mg/g)	Temps (min)
0,484	13,9	27,9	10
0,448	12,8	30,4	20
0,426	12,2	32,0	30
0,393	11,3	34,3	40
0,347	10,0	37,6	50
0,315	9,0	39,9	60
0,266	7,6	43,4	120
0,246	7,1	44,8	180
0,246	7,1	44,8	240
0,246	7,1	44,8	300
0,246	7,1	44,8	360

❖ **Charbon imprégné pendant 03 heures:****Tableau III.7:** Etude cinétique de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur charbon actif
(temps d'imprégnation 3 heures).

Absorbance	Ce (mg/l)	Q (mg/g)	Temps (min)
0,548	15,7	23,3	10
0,522	14,9	25,2	20
0,496	14,2	27,0	30
0,434	12,4	31,4	40
0,395	11,3	34,2	50
0,369	10,6	36,1	60
0,265	7,6	43,4	120
0,209	6,0	47,4	180
0,209	6,0	47,4	240
0,209	6,0	47,4	300
0,209	6,0	47,4	360

**Figure III.6 :** Evolution de la quantité de bleu de méthylène adsorbée sur charbon actif en fonction du temps.

Ces résultats ont été obtenus par introduction d'une quantité de 10 mg de charbon actif dans 25 ml d'une solution de bleu de méthylène de concentration massique : 25 mg/l. L'ensemble est maintenu sous agitation mécanique constante et à température ambiante. A l'instant voulu, 10 ml de la solution sont prélevés et dosés par spectrophotométrie UV - Visible.

On remarque que la rétention des molécules du bleu de méthylène se fait dès les premiers instants de contact entre la solution et le charbon actif. La présente réaction d'adsorption se fait en trois parties :

- $t < 60$ min : durant cet intervalle, le processus de rétention est extrêmement rapide, d'où une augmentation très rapide de la quantité adsorbée.
- $60 < t < 180$ min : cette étape marque une régression progressive de la quantité adsorbée.
- $t > 180$ min : le phénomène de rétention n'est plus significatif. La cinétique devient très lente et n'évolue presque plus. On conclue que, dans ces conditions, l'équilibre est atteint après un temps de contact d'approximativement trois heures et que le charbon actif utilisé tend vers la saturation.

III.5.1.2 Evaluation des performances du charbon actif élaboré

Pour réaliser cette étude, on utilise les isothermes d'adsorption et on applique les modèles mathématiques de Langmuir et de Freundlich.

D'une manière générale, les isothermes d'adsorption traitent le partage de l'adsorbant entre la solution et la surface du matériau adsorbant. Ce partage obéit à des relations précises qui représentent la quantité adsorbée en fonction de la concentration d'équilibre.

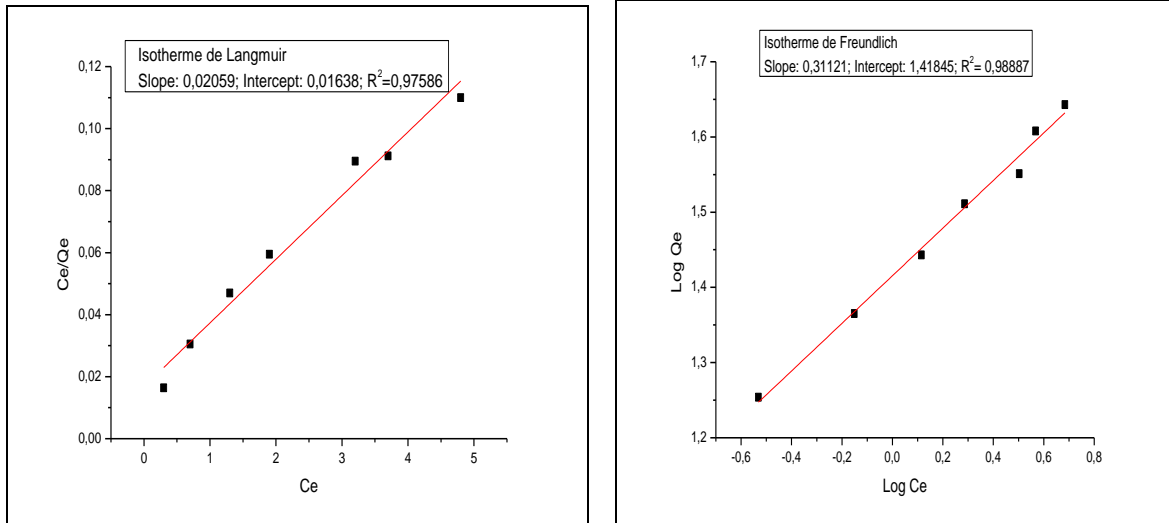
Les figures III.5 à III.7 illustrent les représentations des isothermes d'adsorption et les tracés des droites issues de l'application des modèles d'adsorption selon Langmuir et Freundlich.

❖ Charbon imprégné pendant 1heure:

10 mg charbon actif avec 25 ml d'une solution de bleu de méthylène avec différentes concentrations et sous agitation pendant 180 minutes.

Tableau III.8: Les paramètres nécessaire aux isothermes d'adsorptions de Langmuir et Freundlich (temps d'imprégnation 1 heure).

A	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce/Qe	Log Ce	Log Qe
0,0075	7,48	0,3	18,0	0,016	-0,551	1,255
0,022	9,97	0,7	23,2	0,030	-0,158	1,365
0,043	12,4	1,3	27,8	0,047	0,112	1,444
0,065	14,9	1,9	32,4	0,059	0,283	1,511
0,109	17,4	3,2	35,6	0,089	0,502	1,551
0,127	19,9	3,7	40,5	0,091	0,567	1,608
0,167	22,4	4,8	43,9	0,110	0,684	1,643



Isotherme de Langmuir

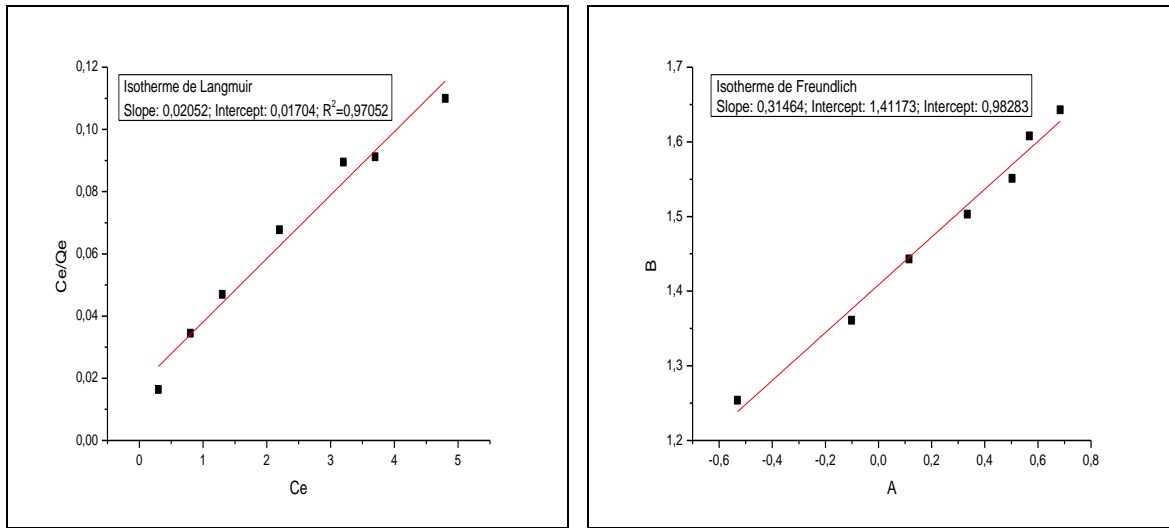
Isotherme de Freundlich

Figure III.7: Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l’adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif, temps d’imprégnation : 1 heure.

❖ **Charbon imprégné pendant 02 heures:**

Tableau III.9: Les paramètres nécessaire aux isothermes d’adsorptions de Langmuir et Freundlich (temps d’imprégnation 2 heures).

A	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce/Qe	Log Ce	Log Qe
0,0075	7,48	0,3	18,0	0,0156	-0,551	1,255
0,025	9,97	0,8	23,0	0,0340	-0,108	1,361
0,043	12,4	1,3	27,8	0,0466	0,112	1,444
0,073	14,9	2,2	31,9	0,0674	0,332	1,504
0,109	17,4	3,2	35,6	0,0893	0,502	1,551
0,127	19,9	3,7	40,5	0,0910	0,567	1,608
0,167	22,4	4,8	43,9	0,1099	0,684	1,643



Isotherme de Langmuir

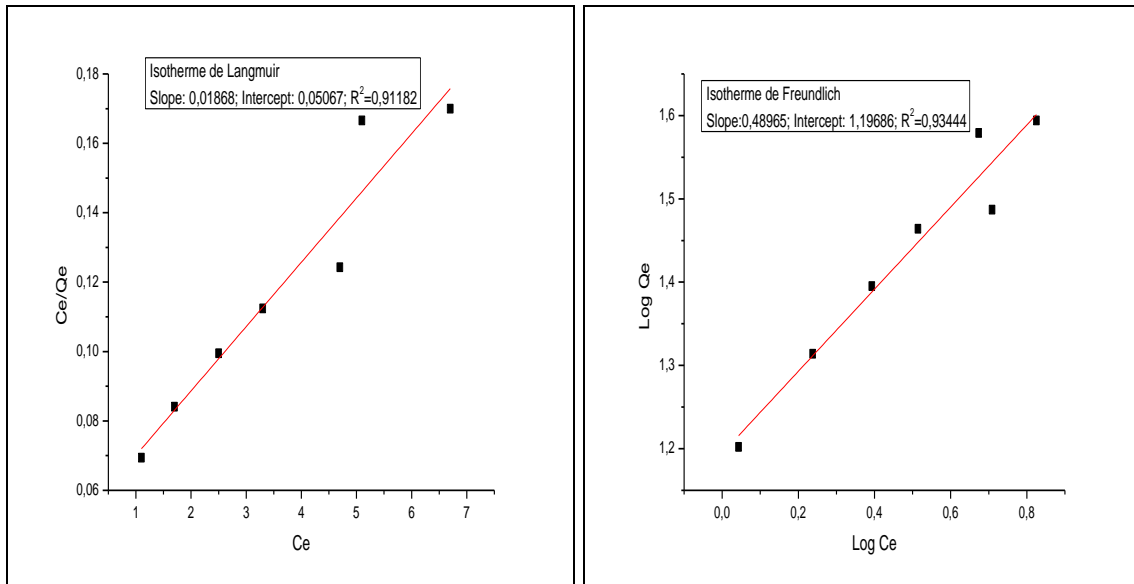
Isotherme de Freundlich

Figure III.8: Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l’adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif, temps d’imprégnation : 2 heures.

❖ **Charbon imprégné pendant 03 heures:**

Tableau III.10: Les paramètres nécessaire aux isothermes d’adsorptions de Langmuir et Freundlich (temps d’imprégnation 3 heures).

A	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce/Qe	Log Ce	Log Qe
0,036	7,48	1,1	16,0	0,0685	0,039	1,203
0,058	9,97	1,7	20,6	0,0834	0,236	1,314
0,084	12,4	2,5	24,8	0,0991	0,391	1,395
0,112	14,9	3,3	29,1	0,1120	0,513	1,464
0,177	17,4	5,1	30,7	0,1664	0,709	1,487
0,163	19,9	4,7	38,0	0,1241	0,673	1,579
0,232	22,4	6,7	39,3	0,1700	0,825	1,594



Isotherme de Langmuir

Isotherme de Freundlich

Figure III.9 : Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l’adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif, temps d’imprégnation : 3 heures.

L’exploitation des données obtenues grâce aux isothermes d’adsorption nous conduit aux résultats suivants (tableau III.10) :

Tableau III.11: Paramètres d’adsorption du Bleu de Méthylène par les modèles de Langmuir et Freundlich.

Imprégnation	Modèle	R^2	Q_M	R_L	Surface (m ² /g)	n	K_F
1 heure	Langmuir	0,97586	61,05	0,0311	149,45		
	Freundlich	0,98887				3,21	4,13
2 heures	Langmuir	0,97052	58,69	0,0323	143,66		
	Freundlich	0,98283				3,18	4,10
3 heures	Langmuir	0,91182	19,74	0,0816	48,31		
	Freundlich	0,93444				2,04	3,31

III.5.2 Phénol

III.5.2.1 Adsorption du phénol

Le phénol est un composé chimique aromatique porte une dérivé mono hydroxyde du benzène de formule C_6H_5-OH . C'est le plus simple des composés phénoliques.

Le phénol est utilisé principalement dans l'industrie des matières plastique (résines phénolique), et dans la fabrication des plastifiants, d'adhésifs, des solvants, des cosmétiques et des médicaments, et aussi dans la fabrication des alkyl phénols, caprolactame, de l'acide salicylique, des chlorophénol, des nitrophénol, de l'acide picrique, de l'acide adipique [97].

Le choix de ce polluant vient du fait qu'il est à la fois de nature organique, neutre et de petite taille. Sa surface spécifique est égal a $20,23 (A^\circ)^2$ et possède une masse molaire égale a 94.11 g/mol [98].

10 mg charbon actif avec 25 ml d'une solution mère de phénol sa concentration est 25 mg/l sous une agitation continue.

❖ Charbon imprégné pendant 01 heure:

Tableau III.12: Etude cinétique de l'adsorption de Phénol sur charbon
(temps d'imprégnation 1 heure).

T _(min)	A	C (mg/l)	Q (mg/g)
10	0,437	24,4	1,5
20	0,401	22,4	6,6
30	0,358	20,0	12,6
40	0,301	16,8	20,5
50	0,245	13,7	28,3
60	0,193	10,8	35,6
120	0,144	8,0	42,4
180	0,126	7,0	44,9
240	0,126	7,0	44,9
300	0,126	7,0	44,9
360	0,126	7,0	44,9

❖ **Charbon imprégné pendant 02 heures:**

Tableau III.13: Etude cinétique de l'adsorption de Phénol sur charbon
(temps d'imprégnation 2 heures).

T _(min)	A	C (mg/l)	Q (mg/g)
10	0,442	24,7	0,8
20	0,429	23,9	2,7
30	0,373	20,8	10,5
40	0,341	19,0	14,9
50	0,261	14,6	26,1
60	0,201	11,2	34,5
120	0,134	7,5	43,8
180	0,113	6,3	46,7
240	0,113	6,3	46,7
300	0,113	6,3	46,7
360	0,113	6,3	46,7

❖ **Charbon imprégné pendant 03 heures:**

Tableau III.14: Etude cinétique de l'adsorption de Phénol sur charbon
(temps d'imprégnation 3 heures).

T _(min)	A	C (mg/l)	Q (mg/g)
10	0,435	24,3	1,8
20	0,396	22,1	7,3
30	0,358	20,0	12,6
40	0,306	17,1	19,8
50	0,249	13,9	27,8
60	0,201	11,2	34,5
120	0,143	8,0	42,6
180	0,122	6,8	45,5
240	0,112	6,2	46,9
300	0,109	6,1	47,3
360	0,112	6,2	46,9

La figure III.8 représente l'évolution de la quantité de phénol adsorbée sur le charbon en fonction du temps. Ce facteur est défini comme suit :

$$Q = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m}$$

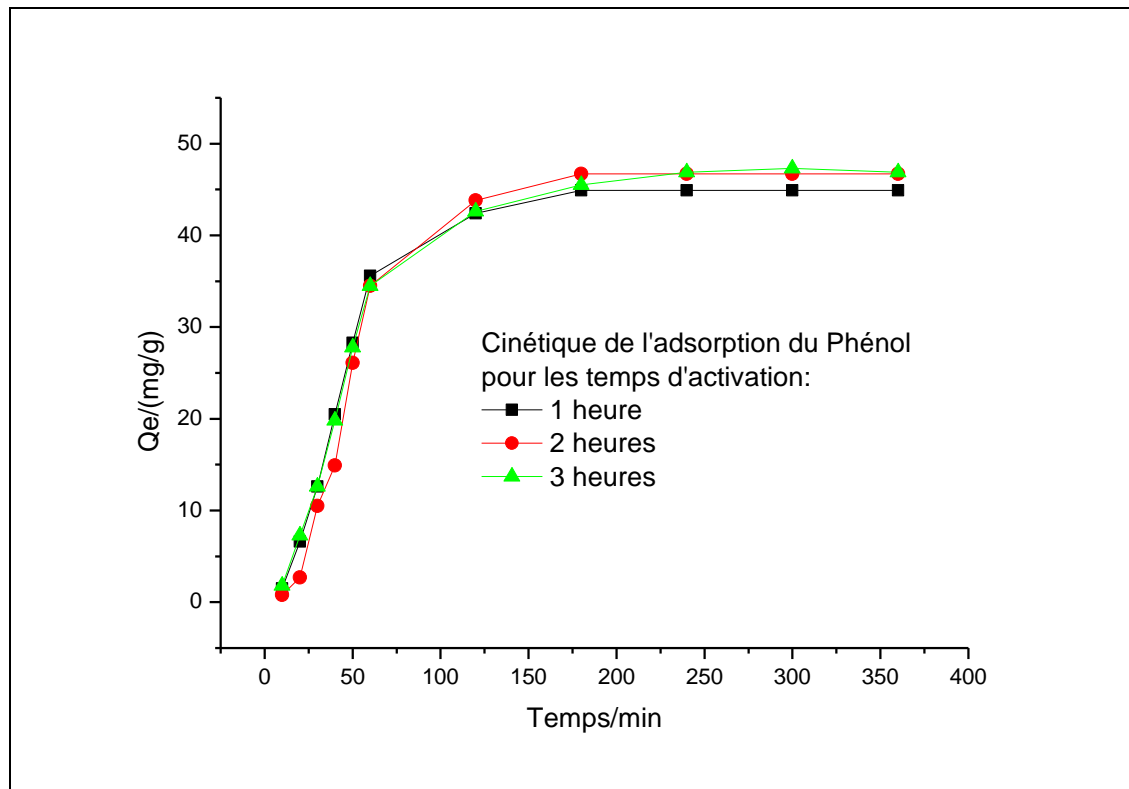


Figure III.10 : Evolution de la quantité de phénol adsorbée sur charbon actif en fonction du temps.

Ces résultats ont été obtenus par introduction d'une quantité de 10 mg de charbon actif dans 25 ml d'une solution de phénol de concentration massique de 25 mg/l. L'ensemble est maintenu sous une agitation mécanique constante et à température ambiante. A l'instant voulu, nous prélevons 10 ml de solution et nous la dosons par spectrophotométrie UV - Visible.

Nous remarquons que la rétention des molécules du phénol se fait dès les premiers instants de contact entre la solution et le charbon actif. La présente réaction d'adsorption se fait en trois parties :

- $t < 60$ min : durant cet intervalle, le processus de rétention est extrêmement rapide, d'où une augmentation très rapide de la quantité adsorbée.
- $60 < t < 120$ min : cette étape marque une régression progressive de la quantité adsorbée.
- $t > 120$ min : le phénomène de rétention n'est plus significatif. La cinétique devient très lente et n'évolue presque plus. Nous en concluons que, dans ces conditions, l'équilibre est atteint après un temps de contact de deux heures et que le charbon actif utilisé tend vers la saturation.

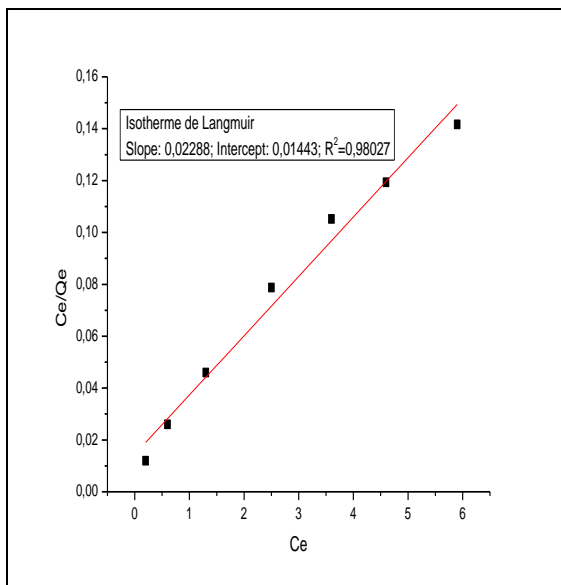
III.5.2.2 Evaluation des performances du charbon actif élaboré

10 mg charbon actif avec 25 ml d'une solution de phénol avec différentes concentrations et sous agitation pendant 120 minutes.

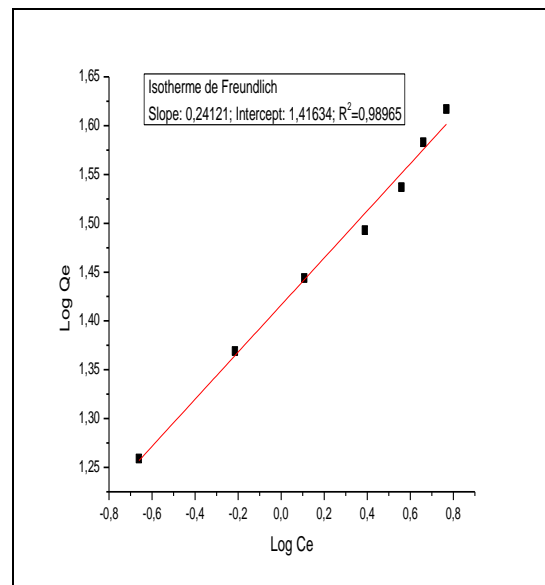
❖ **Charbon imprégné pendant 01 heure:**

Tableau III.15: Les paramètres nécessaire aux isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Phénol sur charbon (temps d'imprégnation 1 heure).

A	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce/Qe	Log Ce	Log Qe
0,004	7,48	0,2	18,2	0,0120	-0,661	1,259
0,011	9,97	0,6	23,4	0,0260	-0,215	1,369
0,023	12,4	1,3	27,8	0,0460	0,107	1,444
0,044	14,9	2,5	31,1	0,0787	0,389	1,493
0,065	17,4	3,6	34,4	0,1052	0,559	1,537
0,082	19,9	4,6	38,3	0,1193	0,660	1,583
0,105	22,4	5,9	41,4	0,1416	0,768	1,617



Isotherme de Langmuir



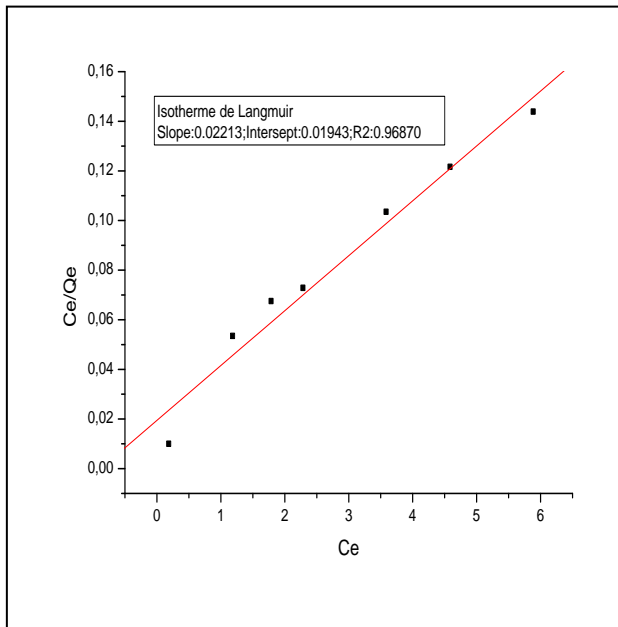
Isotherme de Freundlich

Figure III.11: Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Phénol sur charbon actif, (temps d'imprégnation 1 heure).

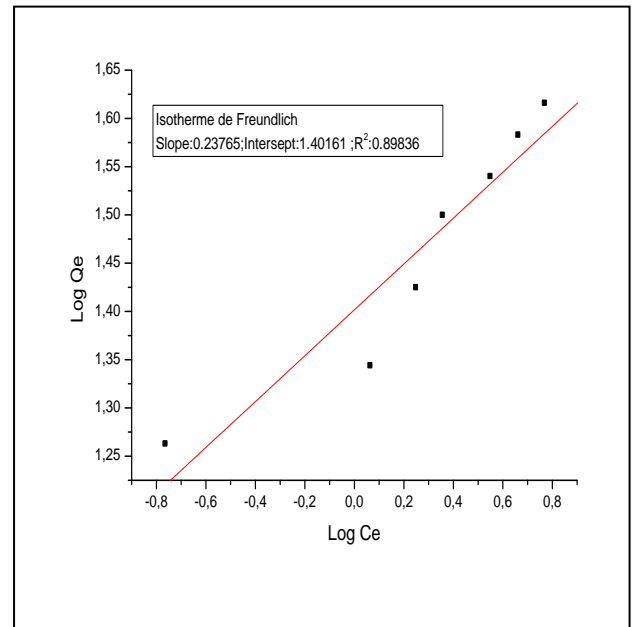
❖ **Charbon imprégné pendant 02 heures:**

Tableau III.16: Les paramètres nécessaire aux isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Phénol sur le charbon (temps d'imprégnation 2 heures).

A	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce/Qe	Log Ce	Log Qe
0,0032	7,48	0,2	18,3	0,0095	-0,761	1,262
0,021	9,97	1,2	22,0	0,0530	0,067	1,343
0,032	12,4	1,8	26,5	0,0671	0,251	1,424
0,041	14,9	2,3	31,5	0,0724	0,359	1,499
0,064	17,4	3,6	34,6	0,1031	0,552	1,539
0,083	19,9	4,6	38,2	0,1212	0,665	1,582
0,106	22,4	5,9	41,2	0,1434	0,772	1,615



Isotherme de Langmuir



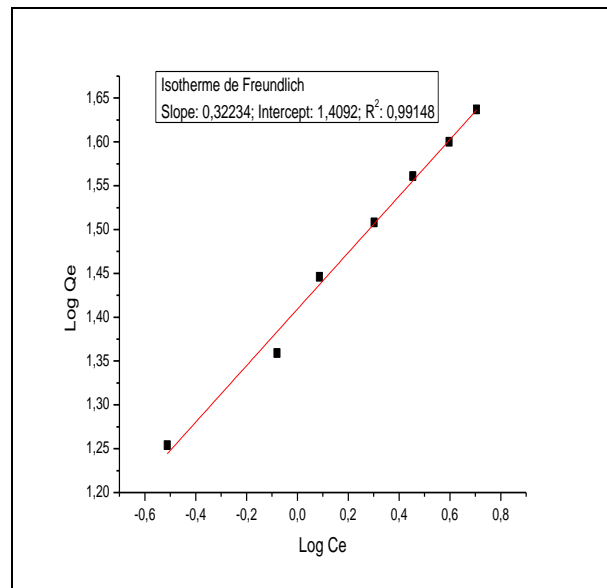
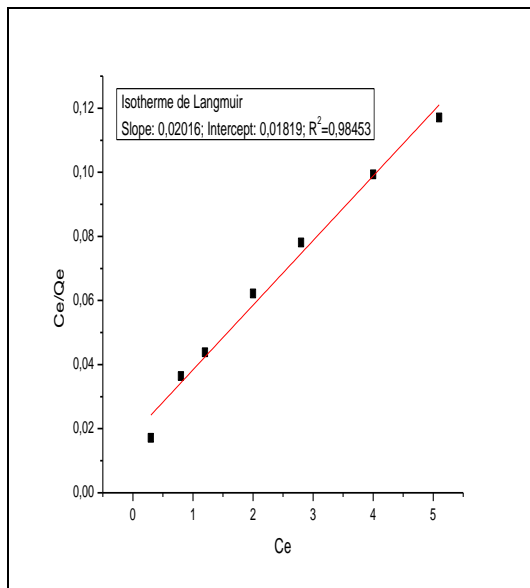
Isotherme de Freundlich

Figure III.12: Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Phénol sur charbon actif (temps d'imprégnation 2 heures).

❖ **Charbon imprégné pendant 03 heures:**

Tableau III.17: Les paramètres nécessaire aux isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Phénol sur le charbon (temps d'imprégnation 3 heures).

A	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce/Qe	Log Ce	Log Qe
0,0056	7,48	0,3	17,9	0,0171	-0,512	1,254
0,015	9,97	0,8	22,8	0,0364	-0,080	1,359
0,022	12,4	1,2	27,9	0,0438	0,087	1,446
0,036	14,9	2,0	32,2	0,0622	0,302	1,508
0,051	17,4	2,8	36,4	0,0781	0,454	1,561
0,071	19,9	4,0	39,9	0,0993	0,597	1,600
0,091	22,4	5,1	43,3	0,1171	0,705	1,637



Isotherme de Langmuir

Isotherme de Freundlich

Figure III.13: Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption Phénol sur charbon actif, (temps d'imprégnation 3 heures).

L'exploitation des données obtenues grâce aux isothermes d'adsorption nous conduit aux résultats suivants (tableau III.17) :

Tableau III.18: Paramètres d'adsorption du Phénol par les modèles de Langmuir et Freundlich.

Imprégnation	Modèle	R ²	Q _M	R _L	Surface (m ² /g)	n	K _F
1 heure	Langmuir	0,98027	69,30	0,0260	169,64		
	Freundlich	0,98965				2,24	1,33
2 heures	Langmuir	0,96245	51,47	0,0345	125,99		
	Freundlich	0,87803				4,21	4,06
3 heures	Langmuir	0,98453	54,98	0,0340	134,58		
	Freundlich	0,99148				3,10	4,09

III.5.3 Rouge Congo

III.5.3.1 Adsorption du Rouge Congo

Le Rouge Congo est un colorant qui fait partie de la catégorie des poly azoïques parce qu'il possède deux chromophores (région de la molécule qui est principalement responsable de la teinte) de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitués. C'est un colorant acide, c'est-à-dire qu'il a tendance à se fixer préférentiellement sur les structures basiques. Il colore particulièrement bien les parois des cellules de champignons ; c'est pour cela qu'il est un des colorants les plus utilisés en mycologie générale. Sa formule brute est : $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$. Le choix de ce colorant vient du fait qu'il est à la fois de nature organique, anionique, acide et de grande taille. Sa surface spécifique est égale à $1,73nm^2$ et possède une masse molaire égale à $696,68 g/mol$ [99].

20 mg de charbon actif avec 25 ml d'une solution mère de rouge Congo sa concentration est 25 mg/l sous une agitation continue.

❖ Charbon imprégné pendant 01 heures:

Tableau III.19: Etude cinétique de l'adsorption de Rouge Congo sur charbon (temps d'imprégnation 1 heure).

A	C (mg/l)	Q (mg/g)	T (min)
0,523	21,1	4,9	5
0,494	19,9	6,3	10
0,473	19,1	7,4	15
0,441	17,8	9,0	20
0,414	16,7	10,4	25
0,395	15,9	11,3	30
0,376	15,2	12,3	40
0,374	15,1	12,4	50
0,374	15,1	12,4	60
0,374	15,1	12,4	120
0,374	15,1	12,4	180

❖ **Charbon imprégné pendant 02 heures:****Tableau III.20:** Etude cinétique de l'adsorption de Rouge Congo sur charbon (temps d'imprégnation 2 heures).

A	C (mg/l)	Q (mg/g)	T (min)
0,525	21,2	4,8	5
0,502	20,3	5,9	10
0,482	19,4	6,9	15
0,46	18,6	8,1	20
0,422	17,0	10,0	25
0,379	15,3	12,1	30
0,368	14,8	12,7	40
0,367	14,8	12,8	50
0,367	14,8	12,8	60
0,367	14,8	12,8	120
0,367	14,8	12,8	180

❖ **Charbon imprégné pendant 03 heures:****Tableau III.21:** Etude cinétique de l'adsorption de Rouge Congo sur charbon (temps d'imprégnation 3 heures).

A	C (mg/l)	Q (mg/g)	T (min)
0,513	20,7	5,4	5
0,506	20,4	5,7	10
0,475	19,2	7,3	15
0,443	17,9	8,9	20
0,403	16,3	10,9	25
0,366	14,8	12,8	30
0,348	14,0	13,7	40
0,349	14,1	13,7	50
0,348	14,0	13,7	60
0,348	14,0	13,7	120
0,348	14,0	13,7	180

La figure III.12 représente l'évolution de la quantité de Rouge Congo adsorbée sur le charbon en fonction du temps.

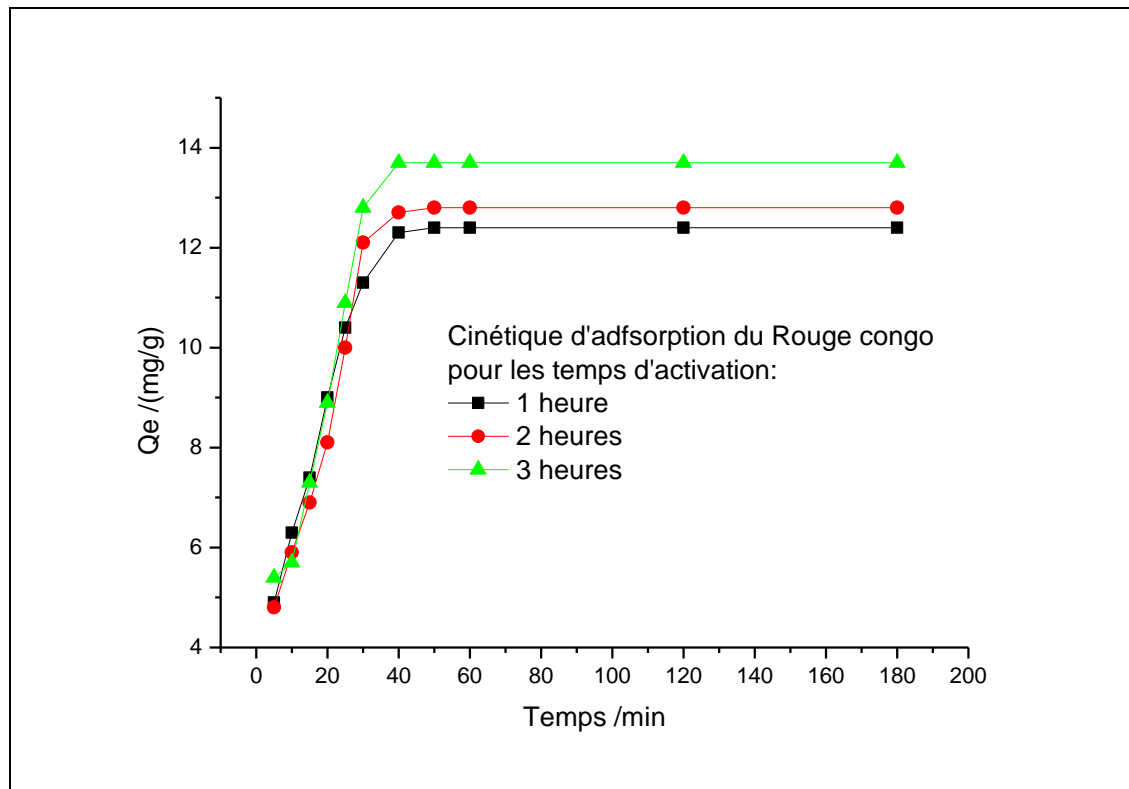


Figure III.14: Evolution de la quantité de Rouge Congo adsorbée sur charbon actif en fonction du temps.

Ces résultats ont été obtenus par introduction d'une quantité de 20 mg de charbon actif dans 25 ml d'une solution de Rouge Congo de concentration massique de 25 mg/l. L'ensemble est maintenu sous une agitation mécanique constante et à température ambiante. A l'instant voulu, nous prélevons 10 ml de solution et nous la dosons par spectrophotométrie UV - Visible.

Nous remarquons que la rétention des molécules du Rouge Congo se fait dès les premiers instants de contact entre la solution et le charbon actif. La présente réaction d'adsorption se fait en trois parties :

- $t < 20$ min : durant cet intervalle, le processus de rétention est extrêmement rapide, d'où une augmentation très rapide de la quantité adsorbée.
- $20 < t < 40$ min : cette étape marque une régression progressive de la quantité adsorbée.
- $t > 40$ min : le phénomène de rétention n'est plus significatif. La cinétique devient très lente et n'évolue presque plus. Nous en concluons que, dans ces conditions, l'équilibre est atteint après un temps de contact de 40 minutes et que le charbon actif utilisé tend vers la saturation.

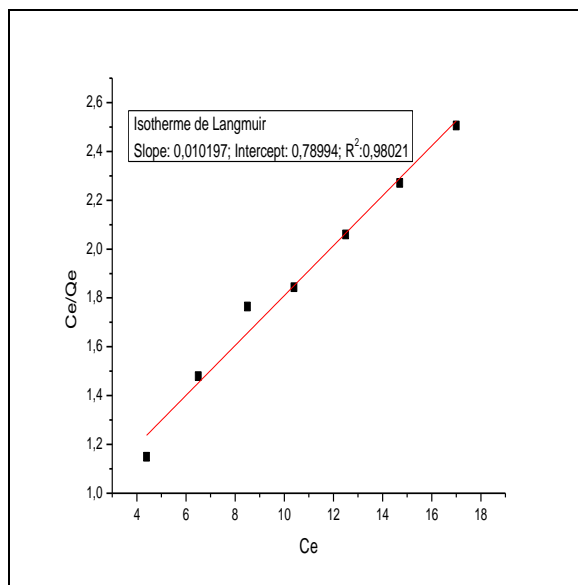
III.5.3.2 Evaluation des performances du charbon actif élaboré

20 mg de charbon actif avec une solution de 25 ml de Rouge Congo avec différentes concentrations et sous agitation pendant 40 minutes.

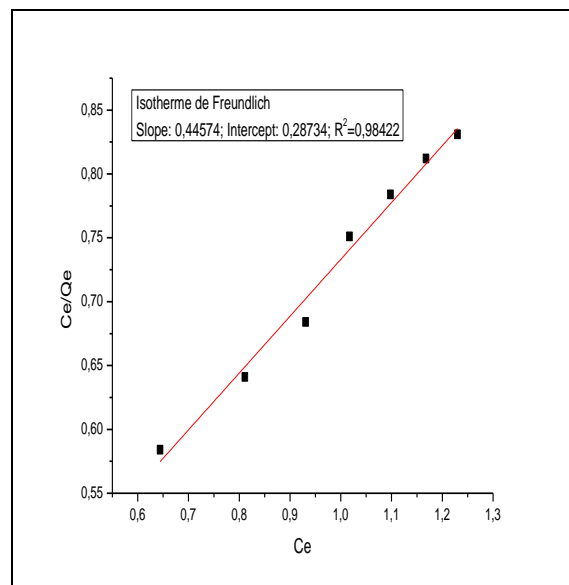
❖ **Charbon imprégné pendant 01 heure:**

Tableau III.22: Les paramètres nécessaire aux isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Rouge Congo sur le charbon (temps d'imprégnation 1 heure).

A	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce/Qe	Log Qe	Log Ce
0,11	7,48	4,4	3,8	1,1505	0,645	0,584
0,161	9,97	6,5	4,4	1,4806	0,811	0,641
0,212	12,4	8,5	4,8	1,7654	0,931	0,684
0,258	14,9	10,4	5,6	1,8440	1,017	0,751
0,311	17,4	12,5	6,1	2,0601	1,098	0,784
0,365	19,9	14,7	6,5	2,2703	1,168	0,812
0,421	22,4	17,0	6,8	2,5047	1,230	0,831



Isotherme de Langmuir



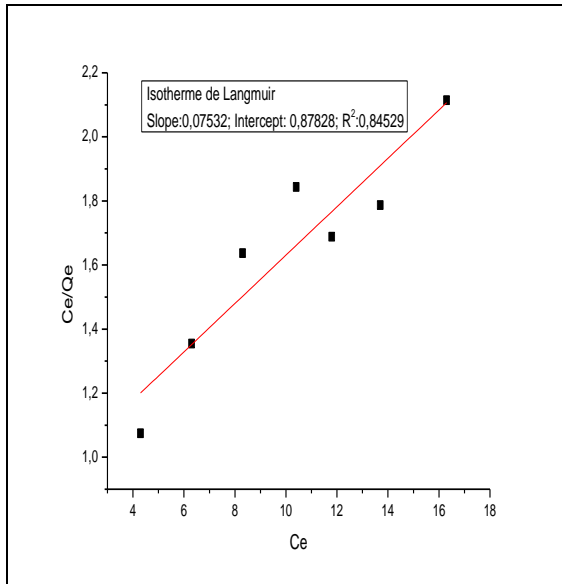
Isotherme de Freundlich

Figure III.15: Isotherme de l'adsorption du Rouge Congo sur charbon actif pendant 1 heure d'imprégnation et application des modèles de Langmuir et Freundlich.

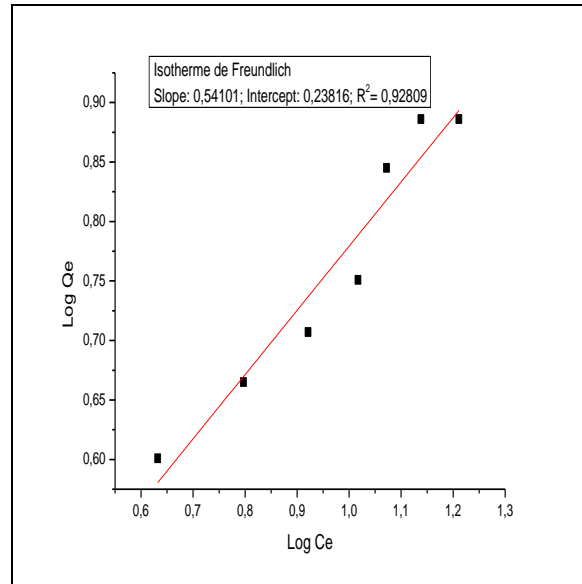
❖ Charbon imprégné pendant 02 heures:

Tableau III.23: Les paramètres nécessaires aux isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Rouge Congo sur le charbon (temps d'imprégnation 2 heures).

A	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce/Qe	Log Ce	Log Qe
0,107	7,48	4,3	4,0	1,0764	0,633	0,601
0,156	9,97	6,3	4,6	1,3560	0,797	0,665
0,207	12,4	8,3	5,1	1,6380	0,921	0,706
0,258	14,9	10,4	5,6	1,8440	1,017	0,751
0,293	17,4	11,8	7,0	1,6883	1,072	0,845
0,341	19,9	13,7	7,7	1,7866	1,138	0,886
0,403	22,4	16,3	7,7	2,1139	1,211	0,886



Isotherme de Langmuir



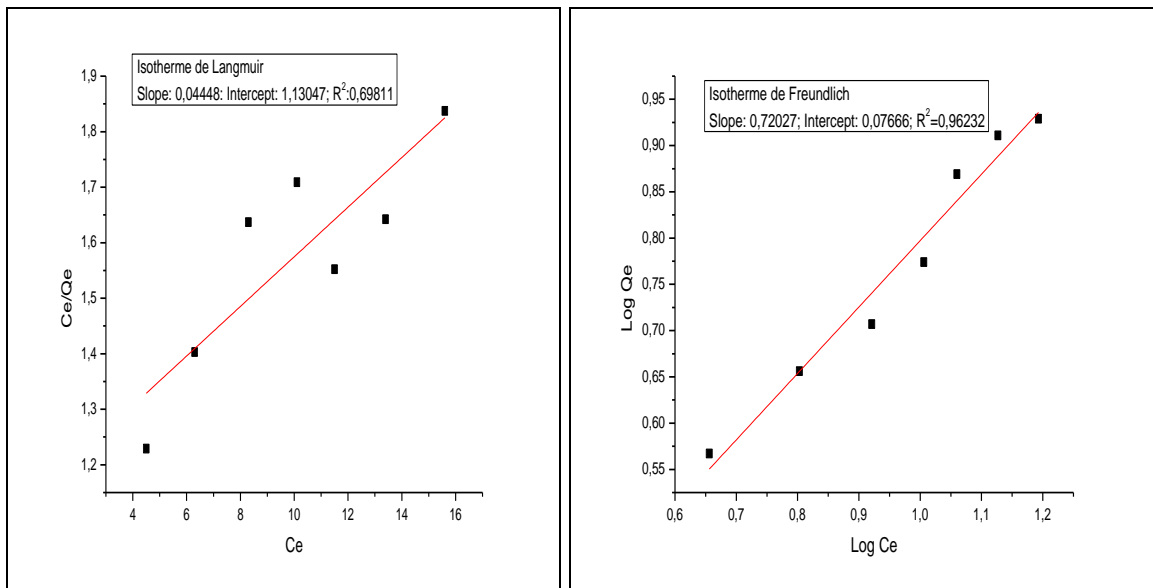
Isotherme de Freundlich

Figure III.16: Isotherme de l'adsorption du Rouge Congo sur charbon actif pendant 2 heures d'imprégnation et application des modèles de Langmuir et Freundlich.

❖ **Charbon imprégné pendant 03 heures:**

Tableau III.24: Les paramètres nécessaire aux isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Rouge Congo sur le charbon (temps d'imprégnation 3 heures).

A	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce/Qe	Log Ce	Log Qe
0,113	7,48	4,5	3,7	1,2307	0,656	0,566
0,158	9,97	6,3	4,5	1,4042	0,803	0,655
0,207	12,4	8,3	5,1	1,6380	0,921	0,706
0,252	14,9	10,1	5,9	1,7091	1,006	0,774
0,285	17,4	11,5	7,4	1,5524	1,060	0,869
0,332	19,9	13,4	8,1	1,6423	1,127	0,911
0,387	22,4	15,6	8,5	1,8367	1,193	0,929



Isotherme de Langmuir

Isotherme de Freundlich

Figure III.17: Isotherme de l'adsorption du Rouge Congo sur charbon actif pendant 3 heures d'imprégnation et application des modèles de Langmuir et Freundlich.

L'exploitation des données obtenues grâce aux isothermes d'adsorption nous conduit aux résultats suivants (tableau III.24) :

Tableau III.25: Paramètres d'adsorption de Rouge Congo par les modèles de Langmuir et Freundlich.

Imprégnation	Modèle	R ²	Q _M	R _L	Surface (m ² /g)	n	K _F
1 heure	Langmuir	0,98021	1,27	0,1934	3,10		
	Freundlich	0,98422				2,24	1,33
2 heures	Langmuir	0,84529	1,14	0,2319	2,79		
	Freundlich	0,92809				1,85	1,27
3 heures	Langmuir	0,69811	0,88	0,3002	2,17		
	Freundlich	0,96232				1,39	1,08

III.6 Résultats et discussions

❖ Comportement de la carbonisation:

Dans le processus de la carbonisation du bitume sous atmosphère d'azote, on observe un dégagement d'humidité et volatilité de goudron à partir de 200°C. La composition de la matière volatile peut être de l'eau et des oxydes du carbone et plusieurs hydrocarbures volatils.

❖ Comportement de l'activation:

Pendant l'activation l'évolution de goudron qui se produit principalement entre 200°C et 600°C, a été supprimée par le H_3PO_4 , ce qui est en accord avec les autres conclusions publiées [100], [101].

On a observé à la fin de l'activation que les échantillons traités avec l' H_3PO_4 (85 %) ont fournis la quantité la plus intéressante en charbon actif alors que dans les échantillons traités avec H_3PO_4 (20%) et H_3PO_4 (40%) ont donné des quantités de charbon très faibles pour être considérés.

❖ Effet du temps d'imprégnation:

D'après les résultats obtenus, on remarque que les surfaces spécifiques du charbon actif préparé diffèrent selon le temps d'imprégnation du charbon actif dans l'acide phosphorique (Tableaux : III.10 ; III.17 ; III.24).

Les trois molécules utilisées ont donné des interactions différentes avec le charbon actif préparé. Pour le phénol, (Tableau III.17), le temps d'imprégnation n'a pas trop affecté la surface spécifique déterminée. Il n'y avait pas une grande différence entre les quantités adsorbées par gramme de charbon pour les trois cas et la surface spécifique était la plus importante pour le cas d'une heure d'activation. Le phénol a aussi enregistré la plus grande quantité de colorant adsorbé par gramme de charbon dans ce cas.

Pour le bleu de méthylène, (Tableau III.10), les surfaces spécifiques étaient les mêmes pour les cas d'une et deux heures d'activation et elle était comparativement très faible pour le cas de trois heures d'activation. Les quantités adsorbées par gramme de charbon étaient presque comparables pour le cas d'une heure et deux heures d'activation. Pour le cas du Rouge Congo, (Tableau III.24), on peut dire qu'il y avait comparativement une adsorption faible pour cette molécule qui a enregistré la quantité adsorbée par gramme de charbon la plus faible pour le cas de trois heures d'activation.

En général et dans ce cas on observe que la quantité adsorbée par gramme de charbon diminue avec le temps d'imprégnation avec l'acide phosphorique. Aussi la préférence

d'adsorption du phénol et du bleu de méthylène peut être du à la fois à la taille des pores présents sur le charbon actif qui sélectionne les petites molécules et aussi au caractère acide des fonctions présentes sur la surface du charbon actif qui attirent beaucoup plus les molécules cationiques comme le bleu de méthylène.

❖ **Etude des isothermes d'adsorption**

- L'isotherme de Langmuir est donné par :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{ob}} + \frac{C_e}{Q_o}$$

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes d'un facteur de séparation sans dimension (R_L) [102] qui est défini par:

$$R_L = 1 / (1 + bC_0)$$

Où b est la constante de Langmuir et C_0 est la plus forte concentration de phénol (mg/L). La valeur de R_L indique si le type d'isotherme est défavorable ($R_L > 1$), linéaire ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$) ou irréversibles ($R_L = 0$). Les valeurs de R_L étaient dans tous les cas $0 < R_L < 1$ (Tableaux : III.10 ; III.17 ; III.24) et ceci de nouveau confirme que l'isotherme de Langmuir était favorable pour l'adsorption de ces trois molécules sur le charbon actif dans les conditions utilisées dans cette étude.

- L'isotherme de Freundlich est donnée par [103] :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Ou la forme linéaire:

$$\ln Q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e$$

Où K_F est un indicateur de l'adsorption capacité et $(1/n)$ de l'intensité de l'adsorption. Une valeur de $n > 1$ représente une condition favorable d'adsorption [104]. Les valeurs de n étaient dans tous les cas (Tableaux : III.10 ; III.17 ; III.24) supérieures à 1.5, indiquant que les conditions d'adsorption étaient favorables.

Les figures (III.13, III.14 et III.15) représentent la linéarisation des modèles de Langmuir et Freundlich. Les tableaux (III.10 ; III.17 ; III.24) montrent que les valeurs du coefficient de linéarité, R^2 , sont pour la plus part des très proche pour les deux modèles mais ils donnent une légère préférence pour le modèle de Freundlich.

III.7 Détermination du nombre d'iode à partir des isothermes de l'adsorption de l'iode sur le charbon [95]

❖ **Charbon actif imprégné pour 1 heure:** $Y = 706.25 + 70 X$

Tableau III.26: Les paramètres nécessaires pour l'isotherme d'adsorption sur charbon actif imprégné pour 1 heure de l'indice d'iode.

m (g)	C (N)	S (ml)	X/M (mg/g)	X/M_{moy} (mg/g)	R^2	E
1,45	0,014	7,2	707,23	749,24	0,9912	706,57
1,2	0,026	13,7	708,02			714,15
1	0,036	19	708,77			717,35

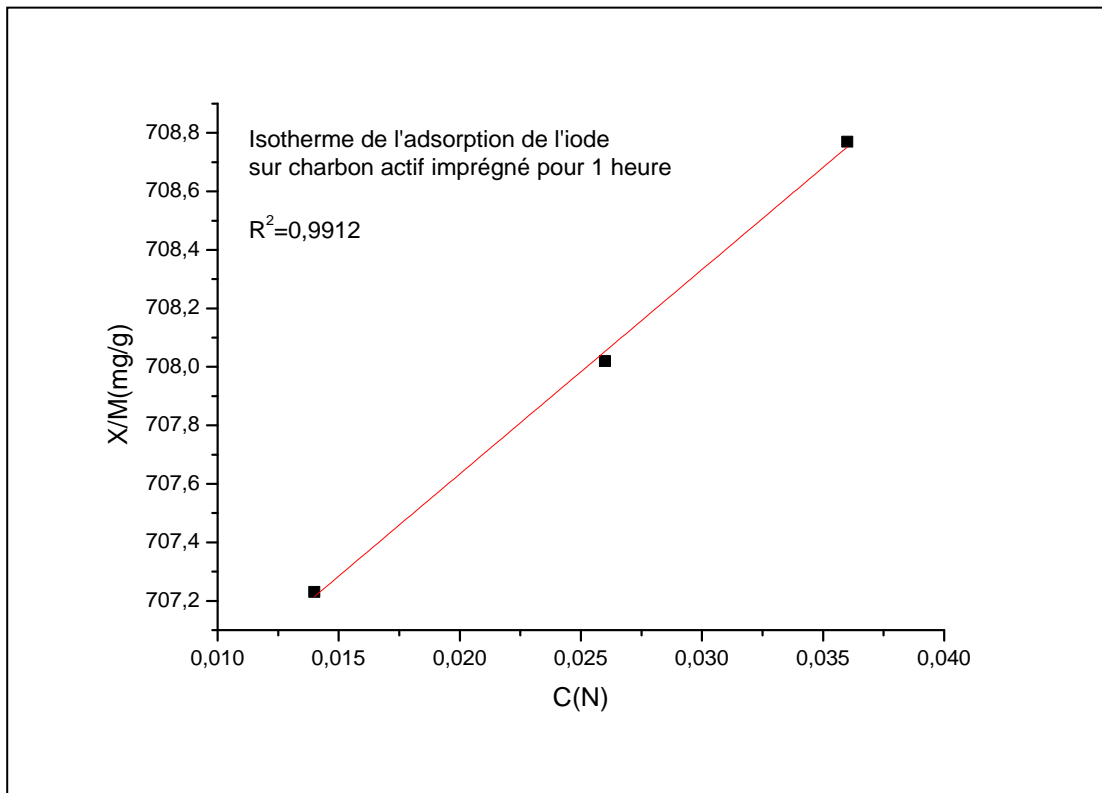


Figure III.18: Evolution de la quantité d'iode adsorbée sur le charbon actif imprégné pour 1 heure en fonction du filtrat résiduel.

Le nombre d'indice d'iode est de 708,02 (mg/g). Si on suppose que 1 mg d'iode adsorbé correspond approximativement à un 1 m^2 de surface déterminé par la méthode BET [105], et que le nombre d'indice d'iode représente la superficie totale disponible comme micropores, alors la contribution relative de cette surface de charbon actif peut être évaluée.

$$S_{\text{micropores(BET)}} = 708,02 \text{ (m}^2\text{/g)}.$$

❖ **Charbon actif imprégné pour 2 heures : $Y = 718.49 + 1397.25 X$**

Tableau III.27: Les paramètres nécessaires pour l'isotherme d'adsorption sur charbon actif imprégné pour 2 heures de l'indice d'iode.

<i>m</i> (g)	<i>C</i> (N)	<i>S</i> (ml)	<i>X/M</i> (mg/g)	<i>X/M_{moy}</i> (mg/g)	<i>R</i> ²	<i>E</i>
1,45	0,011	5,7	733,71	749,24	0,989	735,45
1,2	0,023	11,8	751.00			749,05
1	0,032	16,9	763.00			773,2

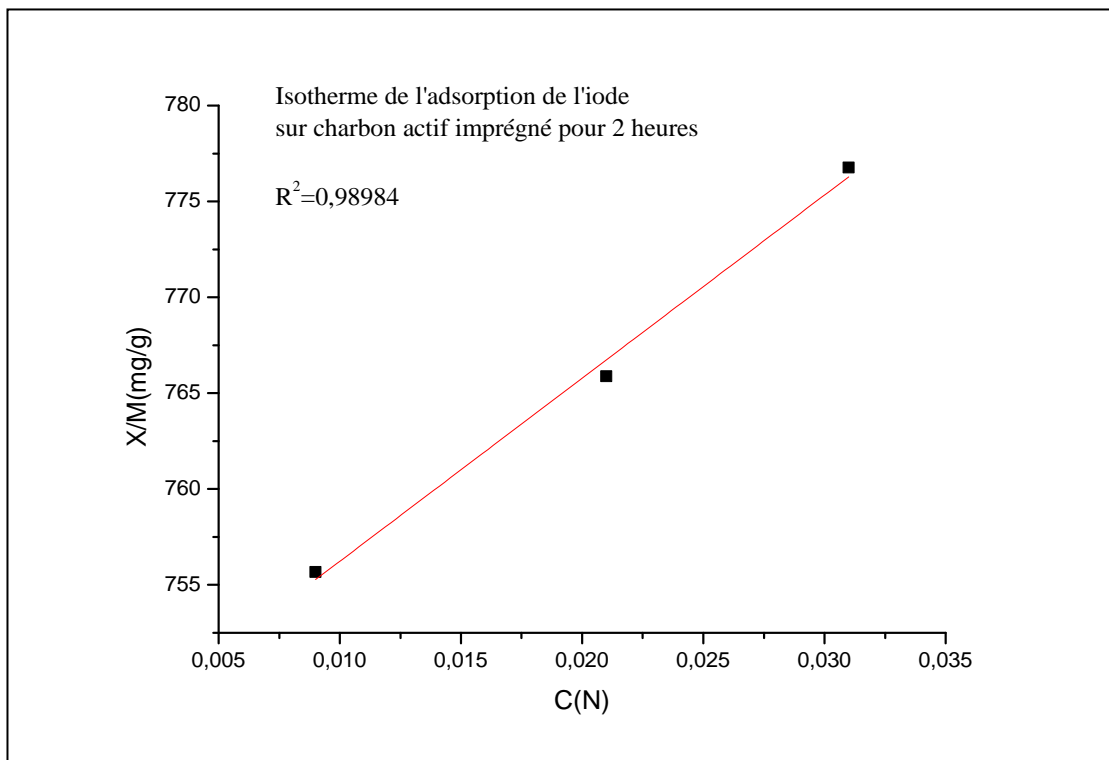


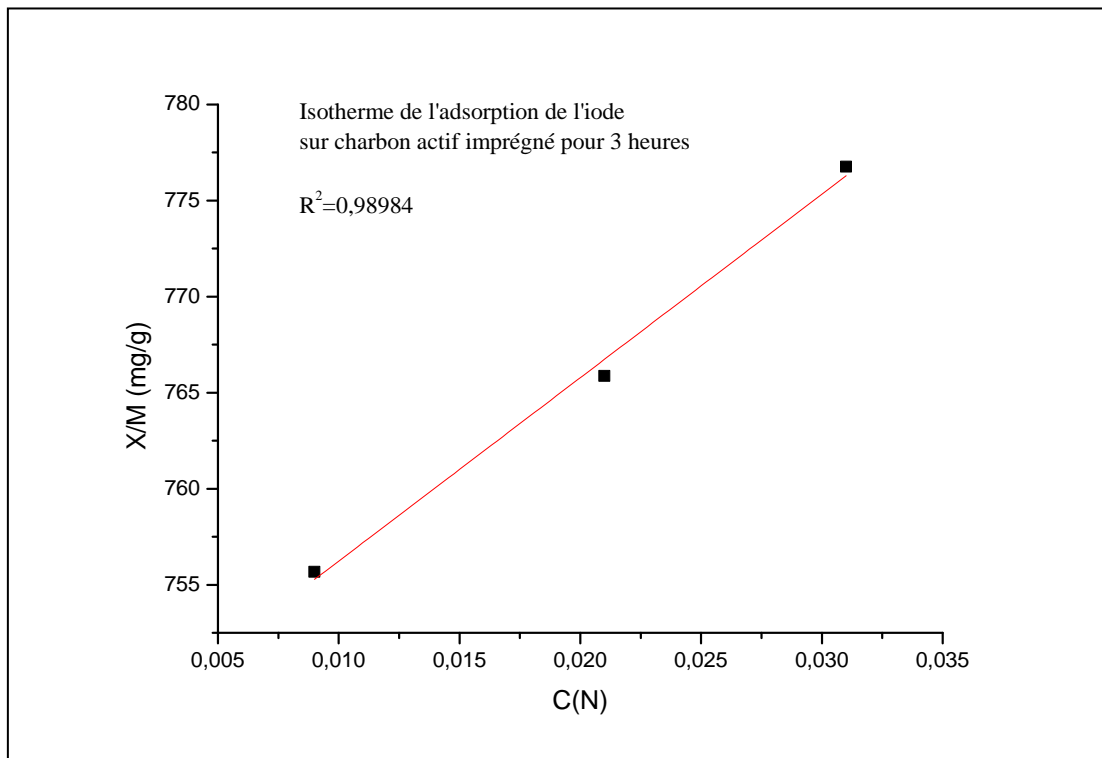
Figure III.19: Evolution de la quantité d'iode adsorbée sur le charbon actif imprégné pour 2 heures en fonction du filtrat résiduel.

Le nombre d'indice d'iode est de 751.00 (mg/g). Si on suppose que 1 mg d'iode adsorbé correspond approximativement à un 1 m² de surface déterminé par la méthode BET [105], et que le nombre d'indice d'iode représente la superficie totale disponible comme micropores, alors la contribution relative de cette surface de charbon actif peut être évaluée.

$$S_{\text{micropores(BET)}} = 751.00 \text{ (m}^2\text{/g).}$$

❖ **Charbon actif imprégné pour 3 heures: $Y = 746.18 + 995.94 X$** **Tableau III.28:** Les paramètres nécessaires pour l'isotherme d'adsorption sur charbon actif imprégné pour 3 heures de l'indice d'iode.

m (g)	C (N)	S (ml)	X/M (mg/g)	X/M_{moy} (mg/g)	R^2	E
1,45	0,009	4,6	755,67	766,10	0,990	754,71
1,2	0,021	11,2	765,87			772,32
1	0,031	16,4	776,76			787,16

**Figure III.20:** Evolution de la quantité d'iode adsorbée sur le charbon actif imprégné pour 3 heures en fonction du filtrat résiduel.

Le nombre d'indice d'iode est de 765,87 (mg/g). Si on suppose que 1 mg d'iode adsorbé correspond approximativement à un 1 m^2 de surface déterminé par la méthode BET [105], et que le nombre d'indice d'iode représente la superficie totale disponible comme micropores, alors la contribution relative de cette surface de charbon actif peut être évaluée.

$$S_{\text{micropores(BET)}} = 765,87 \text{ (m}^2\text{/g)}.$$

Conclusion générale

Ce travail nous a permis de comprendre le phénomène d'adsorption, les méthodes d'élaboration de ces charbons actifs et leurs utilisations dans l'industrie.

La connaissance du matériau utilisé est d'une grande importance pour les études expérimentales. Dans ce sens, on a élaboré une synthèse bibliographique approfondie qui a permis de bien mener cette investigation.

D'autre part, pour mener à bien ce travail on a eu recours à :

- ❖ La Spectroscopie Infra Rouge. Elle a permis de reconnaître les fonctions chimiques à la surface du charbon actif élaboré,
- ❖ La Spectroscopie UV – Visible. Elle a été utilisée pour le dosage des substances en solution pour la réalisation des isothermes d'adsorption qui ont permis d'évaluer les performances du charbon actif et de calculer approximativement sa surface spécifique relative aux macro et aux méso pores.

Les conditions optimales pour préparer le charbon actif à partir du bitume se résument comme suit :

- un temps d'imprégnation optimal de 01 heure.
- une température d'activation de 600°C,
- une durée d'activation de 120 min,
- une quantité d'acide phosphorique de 85 %.

Le charbon actif, préparé à partir du bitume peut servir efficacement comme adsorbant pour l'élimination surtout du bleu de méthylène et du phénol des solutions aqueuses. Le temps d'imprégnation a joué un rôle important pour influencer sur la capacité d'adsorption du charbon actif. Le temps d'imprégnation d'une heure a donné dans la plupart des cas la surface d'adsorption la plus importante pour le bleu de méthylène et le phénol et le rouge congo. Les résultats obtenus montrent que le charbon actif préparé possède une capacité d'adsorption élevée pour supprimer le phénol et le bleu de méthylène. Les modèles de l'isotherme de Langmuir, Freundlich, ont été utilisés pour exprimer les phénomènes de sorption des trois molécules pour le charbon préparé. Par conséquent, l'analyse par régression linéaire des résultats expérimentales a montré que les équations Freundlich et Langmuir peuvent toutes les deux représenter l'adsorption de ces trois molécules sur ce charbon actif avec une légère préférence pour le modèle de Freundlich. La capacité d'adsorption de ce charbon actif pour le phénol est de 69.30 mg/g et celle pour

le bleu de méthylène elle est de 61.05 mg/g. Les résultats expérimentaux ont indiqué que ce charbon actif à base de bitume est doté d'un grand pouvoir adsorbant et serait ainsi d'un grand intérêt environnemental et industriel, vu l'importance de la valorisation de ce bitume comme sous produit du raffinage de pétrole. Le charbon préparé est économiquement prometteur et il pourrait être utilisé pour le traitement des eaux.

Pour l'adsorption des petits composés, le teste d'indice d'iode montre que le charbon actif élaboré possède une surface importantes supplémentaire et que la microporosité contribue considérablement à la surface totale du matériau préparé, qui peut être un très bon adsorbant pour les composés de petites tailles. Ceci nous mène à conclure que le charbon préparé à partir d'un bitume routier et activé chimiquement avec de l'acide phosphorique pourrait bien être utilisé pour l'élimination des polluants organiques de petites tailles en milieu aqueux.

Par ailleurs, on s'attaches d'un travail futur à montrer que le charbon actif élaboré fera aussi l'objet d'autres caractérisations et sera testé sur des solutions polluées pour la détermination de son efficacité et de sa capacité d'adsorption.

Références bibliographiques

- [1]: E. W. Taylor, 1^{er} conférence de l'IWSA sur l'utilisation du charbon actif dans le traitement de l'eau, Bruxelles, (1979), Pergamon Press. D. G. Gager, R. D. Fulker, *Water Treat. Exam.* 1: 41 (1968).
- [2]: F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio Textural and chemical characterization of micro porous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science*, (1998), 271-294.
- [3]: A.Colín-Cruz, M. C. Jiménez-Moleón, C. Barrera-Díaz, C. Fall, (2003). Activated carbon from sewage sludge, 4th European Congress of Chemical Engineering, Granada, Spain, 21–25; 2003.
- [4]: O. Wohler, F. von Sturm, E. Wege, H. von Kienle, M. Voll, P. Kleinschmit, in: W. Gerhartz (Ed.), *Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry*, vol. A5, VCH, Weinheim, 1986, p. 95
- [5]: Feng-Chin Wu a, Ru-Ling Tseng b, «High adsorption capacity NaOH-activated carbon for dye removal from aqueous solution» *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152: 1256–1267.
- [6]: D. C. Bansal, J. B. Donnet, and H. F. Stoeckli. In *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York (1988).
- [7]: Rodriguez-Reinoso et Molina-Sabio, Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon*, 1992, **30**: 1111-1118.
- [8]: www.chemvironcarbon.com
- [9]: C. Ayrat ; Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif ; Thèse doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, France, présentée le 23 avril 2009.
- [10]: B. F. M. Alvarez, P. R. Bonelli, *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, ISSN 0329 – 5184, (2003).
- [11]: M.Smisek, S. Cerny, *Active Carbone; Manufacture, properties and applications*. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1970.
- [12]: J.T Cookson, Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in *carbon adsorption Handbook*. Edited by P.N. Cheremisinoff and F. Ellerbush, Ann Arbor Science-USA, 1978, **7**, 241-279.

- [13]: F. Stuber, J. Font, A. Fortuny, C. Bengoa, A. Eftaxias, A. Fabregat Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater. *Topics in Catalysis*, 2005, **33**: 3-50.
- [14]: Thermya, Société d'ingénierie bordelaise experte dans la conversion de biomasse en Carbone Villenave d'Ornon –France. www.thermya.com
- [15]: M.Baricot-Mendoza, Tailoring activated carbon as catalyst for catalytic wet air oxidation of phenol. These de l'Universitat Rovira i Virgili. Escola Tecnica Superior d'Enginyeria Quimica (Espagne), 2008.
- [16]: M. V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla and F. Carrasco-Marin, On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, 1999, **37**: 1215-1221.
- [17]: Delphine Charrière ; Thèse doctorat de l'université de Toulouse présentée le 06 octobre 2009.
- [18]: T. Otowa, Y. Nojima, T. Miyazaki, *Carbon*, 1997, **35**: 9, 1315 - 1319.
- [19]: P. N. Wadhawa, M. T. Matviya, L. S. Kovacic, W. R. Farmer, B. L. Pinker, Demande de Brevet d'invention international, publication n° : 1997/029045 .
- [20]: C. M. Castilla, *Carbon*, 2004, **42**: 83 - 94.
- [21]: Q. Zhang, K. T. Chuang, *Advances in Environmental Research*, 2001, **3**: 251 - 258 .
- [22]: S. I. Lyubchik, A. I. Lyubchik, O. L. Galushko, L. P. Tikhonova, J. Vital, I. M. Fonseca, S. B. Lyubchik, *Colloids and Surfaces*, 2004, **242**: 151 - 158.
- [23]: I. M. Gullón, R. Font, *Water Research*, 2001, **35**: 2, 516 - 520.
- [24]: V. K. Garg, M. Amita, R. Kumar, R. Gupta, *Dyes and Pigments*, 2004, **63**: 243.
- [25]: C. Pelekani, V. L. Snoeyink, *Carbon*, 2000, **38**: 1423 - 1436.
- [26]: Rajeshwarisivaraj, V. Subburam, *Bioresource Technology*, 2002, **85**: 205 - 206.
- [27]: D. Van De Kleut, W. Adrianus, Demande de Brevet d'invention international, 2001, publication n° : WO 01/085307.
- [28]: J. Guo, A. C. Lua, *Materials Letters*, 2002, **55**: 334 - 339.
- [29]: J. Guo, A. C. Lua, *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **80**: 114 - 119.
- [30]: J. Guo, A. C. Lua, *Separation and Purification Technology*, 2000, **18**: 47 - 55.
- [31]: « The used of powder activated carbon in the chemical, pharmaceutical and agro-food industries », Technical Document, Activated Carbon Department, CECA SA. (1996).
- [32]: C. Aguilar, M. R.Sun Kou, H. Zapata, O. Carmona, L. Valderrama, *TECNIA*, : 2, 8,17-22, (1998).
- [33]: S. Trnetschek, G. Busse, E. Sachmann, Demande de Brevet d'invention international, publication n° : WO 2001/094261 (2001).

- [34]: R.W. Coughlin; Carbon as Adsorbent and Catalyst, 8, 12–23, (1969).
- [35]: A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M.Barczak. Adsorption of phenol compounds by activated carbon- A critical review. Chemosphere, 2005, **58**: 1049-1070.
- [36]: J.A. Mattson, H.B. Mark, M.D. Malbin, W.J. Weber, J.C. Crittenden. Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols. Journal of Colloid and Interface Science, 1969, **31**: 116-130.
- [37]: S. Haydar, M.A. Ferro Garcia, J. Rivera Utrilla, Joly JP. 2003. Adsorption of p-nitrophenol on an activated carbon with different oxidations. Carbon 41: 387-395.
- [38]: A.P. Terzyk. Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, **268**: 301-329.
- [39]: R. W. Coughlin and F. S. Ezra, Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the Surface of charbon. Environmental Science & Technology, 1968, **2**: 291-297.
- [40]: M .Franz, H.A. Arafat, N.G. Pinto. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. Carbon, 2000, **38**: 1807-1819.
- [41]: P. Podkoscielny; A. Dabrowski, O.V. Marijuk, Heterogeneity of active carbons in adsorption of phenol aqueous solutions. Applied Surface Science, 2003, **205**: 297-303.
- [42]: V. Fierro, V. Torné-Fernández, D. Montané and A. Celzard, Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, **111**: 276-284.
- [43]: A.M. Koganovski, A. Zaidel, K.H. Radeke, (1987) *Khim. Tekhnol. Vody.* **6**, 500.
- [44]: R.D. Vidic, M.T. Suidan, R.C. Brenner. Oxidative coupling of phenols on activated carbon: impact on adsorption equilibrium. Environmental Science & Technology, 1993, **27**: 2079-2085.
- [45]: C.H. Tessmer, R.D. Vidic, L.J. Uranowski.. Impact of Oxygen-Containing Surface Functional Groups on Activated Carbon Adsorption of Phenols. Environmental Science & Technology, 1997, **31**: 1872-1878.

- [46]: Q. Lu, G.A. Sorial. Adsorption of phenolics on activated carbon--impact of pore size and molecular oxygen. *Chemosphere*, 2004, **55**: 671-679.
- [47]: D. R. U. Knappe; Predicting the removal of atrazine by powdered activated carbon and granular activated carbon. Doctoral Thesis. Department of Environmental Engineering, University of Illinois, Urbana, IL, USA (1996).
- [48]: R.C Bansal., J.B Donnet., F.Stoeckli; Active carbon, New York, Marcel Dekker, 1988.
- [49]: H.P. Boehm., Chemical identification of surface groups, in *Advances in Catalysis*. D.D. Eleys, H. Pines, Weisz Eds. Academic press News-York, **16**, 179-274,(1966).
- [50]: R. C. Bansal, J. B. Donnet, H. F. Stoeckli. « Active Carbon », New York: Dekker, 1988.
- [51]: B. R. Puri. « Chemistry and Physics of Carbon », Edited by Philip L. Walker Jr., **6**, chapter 3, 1978.
- [52]: T. Alvarez, A. B. Fuentes, J. J. Pis, J .B. Parra, J. Pajares, R. Menendez. *Fuel*, 1994, **73** : 8 1358 - 1364.
- [53]: J. B. Parra, J. J. Pis, J. C. de Sousa, J. A. Pajares, R .C. Bansal, *Carbon*, 1996, 34: 6, 783 - 787.
- [54]: C. Moreno Castilla, M. A. Ferro Garcia, J. P. Joly, I. Bautista Toledo, F. Carrasco Marin, J. Rivera Utrilla, *Langmuir*, 1143 : 86 – 92,(1995).
- [55]: R. Papin, Adsorption, *Encyclopédie Techniques de l'Ingénieur*, 1977, P. 2730.
- [56]: M. M. Dubinin, *Chemistry and physics of carbon*, Ed. P. L. Jr Walker, New York, 1966.
- [57]: F. Ben Tahar, R. Ben Cheikh, J. F. Blais, *Journal of Environmental Engineering Science*, 2004, **3**: 4, 269 - 277.
- [58]: H. Von Blücher, E. De Ruiter, Brevet d'invention international, 2001, N°: WO 2001/083 368.
- [59]: H. Von Blücher, E. De Ruiter, G. Voth, Brevet d'invention canadien, 1996, Réf : CA2 244 820 C.
- [60]: J. L. Reymonet, C. Treuil, Brevet d'invention européen, 2003, Réf : EP 0 967 176 B1.
- [61]: J. N. A. Sauer, US Patent, 1925, Serial N°: 182 881.
- [62]: R. Cheng, Demande de Brevet d'invention international, 2004, N°: WO 2004/096706.

- [63]: Y. Brion ; B. Brule : « Etude des mélanges bitume - polymères, composition structure propriétés. » LCPC Paris 1986.
- [64]: Bitume info, le groupement professionnel des bitumes (GPB), 1er février 2007.
- [65]: Bitume actualités, N° 91, groupement professionnel des bitumes, Paris ; Dossier bitume 1990, p 45.
- [66]: A. Elabed, thèse de doctorat université Rabat, Maroc, 2007.
- [67]: F. Al Mardini, thèse de doctorat université Poitiers, 2006.
- [68]: C.H.Giles, D.Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, *Colloid Interface Science*, 1974, **47**, 755–765.
- [69]: G. Limousin, J. P. Gaudet, L.Charlet, S.Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement - *Applied Geochemistry*, 2007, **22**: 249-275.
- [70]: C. Hinz, Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma*, 2001, **99**: 225-243.
- [71]: O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophénol onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *Hazardous Materials*, 2007, **147**: 381-394.
- [72]: K.R. Hall, L.C. Eagleton., A. Acrivos, T. Vermeulen, Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant patterns conditions, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* , 1966, **5** (2): 212-223.
- [73]: W.B. Arbuckle, "Estimating equilibrium adsorption of organic compounds on activated carbon from aqueous solution" - *Environmental Science & Technology*, 1981, **15** (7): 812-819.
- [74]: A. Yaacoubi, M. Mazet, Dusart O, "Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif : cas du dodecyl sulfate de sodium, des alcools, des phénols"- *Water Research*, 1991, **25** (8): 929-937.
- [75]: T. Karanfil, J.E Kilduff, "Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 1 Priority pollutants, *Environmental Science and Technology*, 1999,**33** (18): 3217-3224.
- [76]: K. Ebie, F. Li, T. Hagishita, "Effect of pore size distribution of activated carbon on the adsorption of humic substances and trace organic compounds" *Water Supply*, 1995, **13** (3): 6570.

- [77]: J.C. Crittenden., P.Luft , D.W. Hand, J.L. Oravitz, S.W. Loper, M. Arim, "Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibrium Using Ideal Adsorbed Solution Theory" *Environmental Science & Technology*, 1985, **29**-n° 11: 1037-1043.
- [78]: I.N. Najm, V.L.Snoeyink , M.T. Suidan, C.H. Lee, Y.Richard , "Effect of Particle Size and Background Natural Organics on the Adsorption Efficiency of PAC, *Journal of American Water Works Association*, 1990, **82**(1): 65-72.
- [79]: C.L. Warta, S.P. Papadimas, G.A. Sorial, M.T. Suidan, T.F. Speth, "The effect of molecular oxygen on the activated carbon adsorption of natural organic matter in Ohio River Water" - *Water Research*, 1995, **29** (2): 551-562.
- [80]: R.G. Peel, A. Benedek, "Attainment of equilibrium in activated carbon isotherm studies", *Environmental Science & Technology*, 1980, **14** (1): 66-71.
- [81]: W.J. Weber, G.S. Lian, "A dual Particle-diffusion model for porous adsorbents in fixed beds" - *Environmental Progress*, 1983, **2** (3): 167-175.
- [82]: A.H. Mollah et C.W. Robinson, "Pentachlorophenol adsorption and desorption characteristics of granular activated carbon - I. Isotherms" - *Water Research*, 1996, **30** (12): 2901-2906.
- [83]: C.Brasquet, "Procédés d'adsorption sur tissus de carbone activé – application au traitement des eaux" - Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1998.
- [84]: D.O.Cooney, "Adsorption design for wastewater treatment" Ed. by Lewis Publishers, 1999, p 190.
- [85]: L. Jossens, J.M. Prausnitz, W. Fritz, E.U. Schlünder and A.L. Myers, "Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute aqueous solutions" *Chemical Engineering Science*, 1978: **33**, 1097-1106.
- [86]: G. Newcombe and M. Drikas, Chemical regeneration of granular activated carbon from an operating water treatment plant, *Water Research*, 1993, **27**(1): 161-165.
- [87]: R. Le bec, F.Mandon, L.J.Sorrento, L.Labouyrie, N.Merlet , "Comparaison de l'activité biologique de différents charbons actifs en grains" - *Gruttee, Poitiers*, **2**(62) ,1-13.
- [88]: L. Gicquel, "Elimination par adsorption sur charbon actif de l'atrazine contenue dans les eaux à potabilité : étude la compétition avec les matières organiques et minérales dissoutes et modélisation" - Thèse de l'Université de Rennes, 1996, n° d'ordre 1641.
- [89]: J. Hu, T. Aizawa, Y. Ookubo, T. Morita and Y. Magara. "Adsorptive characteristics of inorganic aromatic pesticides in water on powdered activated carbon" - *Water Research*, 1998,**32** (9): 2593-2600.

- [90]: A. Yaacoubi, J. Ayele, "Sorption de l'atrazine et du diuron sur charbon actif en poudre en présence de tensioactifs, ion calcium et bichromate - Essai de modélisation" - Sciences de l'eau, 1999, **12** (2): 389-406.
- [91]: V.P. Delhumeau, "Elimination de pesticides sur charbon actif en grain (CAG) : adsorption compétitive et évaluation des tests de sélection des CAG" - Thèse de l'université de Poitiers, 2000.
- [92]: D.A. Skoog, F.J.Holler, S.R.Crouch . Principles of Instrumental Analysis. 6th ed. Thomson Brooks/Cole 2007,169-173.
- [93]: A. Zeriuoh, Thèse de Doctorat d'Etat, Faculté des Sciences, Rabat, 2000.
- [94]: Rossetto ; pharmacotechnie industrielle .Glipic édition, Mai1998 page.323.
- [95]: Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon , Reapproved (ASTM)1999, D 4607– 94.
- [96]: B. Bestani a, N. Benderdouche a, B. Benstaali b, M.Belhakem a, A. Addou a «Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant» Bioresource Technology, 2008, **99**: 8441–8444.
- [97]: <http://www.inrs.fr/fchetoxe/ft15.html>.
- [98]: Ru-Ling Tseng, Feng-Chin Wub, Ruey-Shin Juang, "Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons", Carbon **41**, 2003, 487–495.
- [99]: Jacob D. Goodrich and William T. Winter Bio macro molecules, 2007, **8** (1), pp 252–257.
- [100]: M. Jagtoyen, , M. Thwaites, , J. Stencel, , B. Mc Enaney, F. Derbyshire, , Carbon, 1992, **30**: 1089.
- [101]: M. Jagtoyen, F. Derbyshire, Carbon, 1993, 32: 1185.
- [102]: K.R. Hall, L.C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen, Pore-and solid-diffusion inetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, Ind. Eng. Chem. Fundam. **5** (1996) 212–223.
- [103]: H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, J. Phys. Chem. **57** (1906) 385–470.
- [104]: G. McKay, H.S. Blair, J.R. Gardner, Adsorption of dyes on chitin-1: equilibrium studies, J. Appl. Polym. Sci. **27** (1982) 3043–3057.
- [105]: L. Noszko, A. Bota, A. Simay and L. Nagy, Preparation of activated carbon from the by-products of agricultural industry, Periodica Polytechnica. Chemical Engineering, 1984, **28**: p. 293–297.

Résumé

Le charbon actif venant du bitume issu du raffinage du pétrole a été préparé dans un four électrique sous une température de 600° C et un flux d'azote de 750 ml.min⁻¹. Les diamètres des particules de charbon utilisées étaient entre 0.3 et 0.5 mm. L'activation chimique a été réalisée avec de l'acide poly phosphorique H₃PO₄ (85%) et des temps d'imprégnation de 1, 2 et 3 heures.

Le charbon actif a été examiné pour l'élimination du bleu de Méthylène, du Phénol et du Rouge Congo des solutions aqueuses. La variation du temps d'imprégnation a eu un effet significatif sur sa capacité d'adsorption. Les études cinétiques ont montré que le temps d'équilibre est atteint après deux heures dans le cas du Phénol et après trois heures dans le cas du Bleu de Méthylène et quarante minutes dans le cas du Rouge Congo. Les données expérimentales ont été analysées par les modèles de l'isotherme de Langmuir et de Freundlich qui ont montré la nature favorable de ces isothermes aux systèmes utilisés. Dans le modèle de Langmuir le facteur de séparation sans dimension R_L a révélé aussi la nature favorable de l'isotherme. Le charbon actif a été caractérisé par la détermination de la surface et le nombre d'iode. L'analyse par spectroscopie FTIR a montré la présence de groupes aliphatiques, d'anneaux aromatiques et de groupes phénoliques ou lactoniques sur la surface du charbon actif préparé. Les résultats ont montré que le charbon actif préparé est un adsorbant efficace pour l'élimination du Bleu de Méthylène et du Phénol des solutions aqueuses.

Mots clés : Charbon actif, Bitume, cinétique, adsorption, phénol, bleu de méthylène, Rouge Congo, acide phosphorique, nombre d'iode, Langmuir, Freundlich.

Abstract

Activated carbon coming from bitumen of oil refining has been prepared in an electric furnace under a temperature of 600°C and a stream of nitrogen of 750 ml.min⁻¹. The diameters of the activated carbon particles used were between 0.3 and 0.5 mm. Chemical activation was achieved with poly phosphoric acid H₃PO₄ (85%) and impregnation times of 1, 2 and 3 hours.

The activated charcoal was examined for the elimination of Methylene Blue Phenol and Congo Red in aqueous solutions. Variation in the impregnation time has had a significant effect on its adsorption capacity. Kinetic studies have shown that the equilibrium time is reached after two hours in the case of phenol, after three hours in the case of Methylene Blue and forty minutes in the case of Congo Red. Experimental data were analyzed by the Langmuir and Freundlich isotherm models which showed the positive nature of these isotherms for the systems used. Langmuir model separation dimensionless factor R_L also revealed the favorable nature of the isotherm for the system. Activated carbon has been characterized by the determination of the surface and the number of iodine. Spectroscopic analysis by FTIR showed the presence of aliphatic groups, aromatic rings and phenolic or lactonic groups on the surface of the prepared activated carbon. The results showed that the prepared activated carbon is an effective adsorbent for the elimination of Methylene Blue and Phenol from aqueous solutions.

ملخص:

الكربون المنشط أعد انطلاقاً من الإسفلت الناتج من تكرير البترول، في فرن كهربائي تحت درجة حرارة 600 درجة مئوية وتيار من النيتروجين قيمته 750 ملل/الدقيقة. و قطر جسيمات الكربون المنشط محصور بين 0,3 و 0,5 ملم. وقد تم التفعيل الكيميائي بحمض الفوسفوريك المتعدد H₃PO₄ (85%)، مع عمر الكربون في الحمض بأزمنة مختلفة (1، 2 و 3 ساعات)

تم فحص الفحم المنشط للقضاء على الفينول، أزرق الميثيلين وأحمر الكونغو في المحاليل المائية. التباين في وقت الغمر كان له أثر كبير على قدرة الامتصاص لها. وقد أظهرت الدراسات الحركية أنه تم التوصل إلى زمن التوازن بعد ساعتين في حالة من الفينول، وبعد ثلاث ساعات في حالة أزرق الميثيلين وأربعين دقيقة في حالة أحمر الكونغو. وقد تم تحليل البيانات التجريبية لنماذج أيزوتارم لنجميور و فروندلتيش و التي تبين الطبيعة الإيجابية لهذه النماذج للأنظمة المستخدمة. في نموذج لنجميور، عامل الفصل R_L كشف أيضاً عن طبيعة مواتية للأيزوتارم النظام. وقد تم تمييز خصائص الكربون المنشط من تحديد السطح وعدد من اليود. وأظهر التحليل الطيفي بواسطة FTIR وجود مجموعة أليفاتية، خواتم العطرية ومجموعة فينولية أو لكتونية على سطح الكربون المنشط المعد. وأظهرت النتائج أن الكربون المنشط المعد هو ممتاز فعال للقضاء على أزرق الميثيلين والفينول من المحاليل المائية.

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUAGHI
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE**

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

MÉMOIRE

En vue de l'obtention

**DU DIPLOME DE MAGISTER EN GÉNIE DES PROCÉDÉS
OPTION : CATALYSE ET COMBUSTION**

**Préparation d'un charbon actif à partir
d'un bitume routier issu du raffinage du
pétrole par activation acide**

Présenté par :

BARANI DJAMEL

DEVANT LE JURY

Pr. Bouchemma Ahcene	Université Larbi Ben M'Hidi OEB	Président
Dr. Ben Bouzid Mohamed	Université Larbi Ben M'Hidi OEB	Directeur de mémoire
Pr. Belloum Mohamed	Université HADJ LAKHDER BATNA	Examinateur
Pr. Guemini Miloud	Université Larbi Ben M'Hidi OEB	Examinateur

Promotion 2011

SOMMAIRE

SOMMAIRE	I
LISTE DES FIGURES	V
LISTE DES TABLEAUX	VII
Introduction générale.....	1
CHAPITRE I : CHARBON ACTIF ET BITUME	
I.1 Aspect historique	2
I.2 Le Charbon actif	2
I.3 Les Différentes formes du charbon actif	3
Le charbon actif en grain (GAC).....	3
Le charbon actif en poudre (PAC).....	3
Le charbon actif Extrudé	3
I.4 Procèdes de fabrication du charbon actif	3
Carbonisation.....	3
Activation.....	3
I.5 Conditions d'activation	4
I.6 Propriétés texturales	4
I.7 Propriétés chimiques	6
I.7.1 Composition globale du charbon actif	6
I.7.2 Fonctions de surface du charbon actif	7
I.8 Propriétés adsorbantes des charbons naturels	8
I.9 Applications du charbon actif	8
- En milieu aqueux	8
- En milieu gazeux	9
I.9.1 Adsorbant	9
I.9.2 Support catalytique	11
I.10 Surface spécifique d'un adsorbant	11
I.11 Propriétés superficielles du charbon actif	12
I.12 Nature chimique de la surface d'un charbon actif	13
I.12.1 Peroxydation	13
I.12.2 Oxydation	14
I.13 Propriétés et caractéristiques du charbon actif	14

I.14 Les bitumes.....	16
I.14.1 Le bitume hier, aujourd’hui et demain.....	16
I.14.2 Définition.....	16
I.14.3 Origine.....	16
I.14.4 Principaux liants utilisés en Algérie et domaine d'application.....	17
I.14.5 Composition chimique.....	19
I.14.6 Bitume 40/50 – éléphant –.....	19
I.14.6.1 Caractéristiques.....	19
I.14.6.2 Utilisations recommandées.....	19
CHAPITRE II : LE PHENOMENE D’ADSORPTION	
II.1 Définition de l’adsorption.....	20
II.2 Les types d’adsorption.....	20
II.2.1 L’adsorption physique.....	20
II.2.2 L’adsorption chimique.....	21
II.3 La désorption.....	21
II.4 Les modèles d’adsorption.....	22
II.4.1 Modèle de Freundlich.....	22
II.4.2 Modèle de Langmuir.....	22
II.5 L’équilibre adsorption/désorption.....	22
II.5.1 Approche thermodynamique.....	22
II.5.2 Approche expérimentale (isothermes de sorption).....	24
II.6 Modélisation des isothermes d’équilibre mono-soluté à deux paramètres....	26
II.6.1 Modèle de Freundlich.....	26
II.6.2 Modèle de Langmuir.....	27
II.7 Facteurs influençant l’équilibre d'adsorption.....	28
II.7.1 Nature du soluté.....	28
II.7.2 Caractéristiques de l'adsorbant.....	28
II.7.3 Caractéristiques physico-chimiques de la solution.....	29
II.7.4 Présence de co-adsorbats.....	29
II.8 Spectrophotométrie UV - visible et infra rouge.....	30
II.9 Conclusion	32

CHAPITRE III : PREPARATION ET EVALUATION DES PERFORMANCES DU CHARBON ACTIF

III.1 Introduction.....	33
III.2 Préparation du charbon actif.....	33
III.2.1 carbonisation.....	33
III.2.2 Imprégnation.....	34
III.2.3 l'activation.....	34
III.2.4 lavages.....	35
III.2.5 Séchages.....	35
III.3 Analyse par spectroscopie Infrarouge	35
III.4 Préparation des solutions.....	37
III.4.1 Solution du Bleu de Méthylène.....	37
III.4.2 Solution de Phénol.....	38
III.4.3 Solution du Rouge Congo.....	38
III.4.4 Préparation des solutions utilisées dans la détermination du nombre d'iode pour le charbon actif.....	39
III.4.4.1 Définition et Objectif.....	39
III. 4.4.2 Préparation des solutions.....	40
III. 4.4.2.1 Acide hydrochlorique HCl (5%).....	40
III. 4.4.2.2 Thiosulfate de sodium (Na₂ S₂ O₃) (0.1 N).....	40
III. 4.4.2.3 Solution de l'Iode standard I₂ (0.1 ± 0.001 N)....	40
III. 4.4.2.4 Solution d'Iodate de Potassium KIO₃ (0.1N).....	40
III. 4.4.2.5 Solution d'Amidon.....	41
III. 4.4.3 Standardisation des solutions.....	41
III.4.4.3.1 Solution de thiosulfate de Sodium (0,1 N).....	41
III. 4.4.3.2 Solution d'iode 0.1 N.....	42
III. 4.4.4 Procédure.....	42
III. 4.4.5 Calculs.....	43
III.5 Cinétique d'adsorption.....	44
III.5.1 Bleu de méthylène.....	44
III.5.1.1 Adsorption du bleu de méthylène.....	44
III.5.1.2 Evaluation des performances du charbon actif élaboré	47
III.5.2 Phénol.....	50
III.5.2.1 Adsorption du phénol.....	50

III.5.2.2 Evaluation des performances du charbon actif élaboré.....	53
III.5.3 Rouge Congo.....	56
III.5.3.1 Adsorption du Rouge Congo.....	56
III.5.3.2 Evaluation des performances du charbon actif élaboré.....	59
III.6 Résultats et discussions.....	62
III.7 Détermination du nombre d'iode à partir des isothermes de l'adsorption de l'iode sur le charbon.....	65
Conclusion générale.....	68
Références bibliographiques.....	70
Résumé	

LISTE DES FIGURES
CHAPITRE I : CHARBON ACTIF ET BITUME

Figure I.1 :	Représentation schématique de la structure cristalline du graphite (a) et de la structure "graphitique" d'un charbon actif (b) [11], [12].....	5
Figure I.2 :	Représentation de la structure poreuse de charbon actif [14].....	6
Figure I.3 :	Influence des groupements fonctionnels présents en surface du charbon sur sa charge électrique [1].....	7
Figure I.4 :	Principaux groupements fonctionnels oxygénés de la surface du charbon actif [12], [49].....	13

CHAPITRE II : LE PHENOMENE D'ADSORPTION

Figure II.1 :	Les quatre types d'isothermes [68], [69].....	26
----------------------	---	-----------

CHAPITRE III : PREPARATION DU CHARBON ACTIF

Figure III.1 :	Spectre Infra Rouge du charbon brut	36
Figure III.2 :	Spectre Infra Rouge du Charbon activé avec de l'acide phosphorique..	36
Figure III.3 :	La courbe d'étalonnage pour le Rouge Gongo.....	37
Figure III.4 :	La courbe d'étalonnage pour le phénol.....	38
Figure III.5 :	La courbe d'étalonnage pour le rouge Congo.....	39
Figure III.6 :	Evolution de la quantité de bleu de méthylène adsorbée sur charbon actif en fonction du temps	46
Figure III.7 :	Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif, temps d'imprégnation : 1 heure.....	48
Figure III.8 :	Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif, temps d'imprégnation : 2 heures.....	49
Figure III.9 :	Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif, temps d'imprégnation : 3 heures.....	50
Figure III.10 :	L'Evolution de la quantité de phénol adsorbée sur charbon actif en fonction du temps.....	53
Figure III.11 :	Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Phénol sur charbon actif, (temps d'imprégnation 1 heure).....	54
Figure III.12 :	Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Phénol sur charbon actif (temps d'imprégnation 2 heures).....	55

Figure III.13 :	Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption Phénol sur charbon actif, (temps d'imprégnation 3 heures).....	56
Figure III.14 :	Evolution de la quantité de Rouge Congo adsorbée sur charbon actif en fonction du temps.....	59
Figure III.15 :	Isotherme de l'adsorption du Rouge Congo sur charbon actif pendant 1 heure d'imprégnation et application des modèles de Langmuir et Freundlich....	60
Figure III.16 :	Isotherme de l'adsorption du Rouge Congo sur charbon actif pendant 2 heures d'imprégnation et application des modèles de Langmuir et Freundlich.....	61
Figure III.17 :	Isotherme de l'adsorption du Rouge Congo sur charbon actif pendant 3 heures d'imprégnation et application des modèles de Langmuir et Freundlich.....	62
Figure III.18 :	Evolution de la quantité d'iode adsorbée sur le charbon actif imprégné pour 1 heure en fonction du filtrat résiduel	65
Figure III.19 :	Evolution de la quantité d'iode adsorbée sur le charbon actif imprégné pour 2 heures en fonction du filtrat résiduel.....	66
Figure III.20 :	Evolution de la quantité d'iode adsorbée sur le charbon actif imprégné pour 3 heures en fonction du filtrat résiduel	67

LISTE DES TABLEAUX
CHAPITRE I : CHARBON ACTIF ET BITUME

Tableau I.1 :	Chronologie des procédés utilisant le charbon actif	2
Tableau I.2 :	Surface spécifique de quelques matériaux adsorbants	14
Tableau I.3 :	Caractéristiques poreuses des charbons actifs	15
Tableau I.4 :	Quelques indices conventionnels caractérisant les charbons actifs ...	15
Tableau I.5 :	Spécifications des bitumes purs	17

CHAPITRE III : PREPARATION DU CHARBON ACTIF

Tableau III.1 :	Les principales bandes présentes dans les spectres Infrarouge.....	35
Tableau III.2 :	Variation de l'absorption en fonction de la concentration du Bleu de Méthylène.....	37
Tableau III.3 :	Variation de l'absorption en fonction de la concentration du Phénol...	38
Tableau III.4 :	Variation de l'absorption en fonction de la concentration du Rouge Congo	39
Tableau III.5 :	Etude cinétique de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur charbon actif (temps d'imprégnation 1 heure).....	45
Tableau III.6 :	Etude cinétique de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur charbon actif (temps d'imprégnation 2 heures).....	45
Tableau III.7:	Etude cinétique de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur charbon actif (temps d'imprégnation 3 heures).....	46
Tableau III.8 :	Les paramètres nécessaire aux isothermes d'adsorptions de Langmuir et Freundlich (temps d'imprégnation 1 heure).....	47
Tableaux III.9:	Les paramètres nécessaire aux isothermes d'adsorptions de Langmuir et Freundlich (temps d'imprégnation 2 heures).....	48
Tableaux III.10:	Les paramètres nécessaire aux isothermes d'adsorptions de Langmuir et Freundlich (temps d'imprégnation 3 heures).....	49
Tableaux III.11:	Paramètres d'adsorption du Bleu de Méthylène par les modèles de Langmuir et Freundlich.....	50

Tableaux III.12:	Etude cinétique de l'adsorption de Phénol sur charbon (temps d'imprégnation 1 heure).....	51
Tableaux III.13:	Etude cinétique de l'adsorption de Phénol sur charbon (temps d'imprégnation 2 heures).....	52
Tableaux III.14:	Etude cinétique de l'adsorption de Phénol sur charbon (temps d'imprégnation 3 heures).....	52
Tableaux III.15:	Les paramètres nécessaire aux isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Phénol sur le charbon (temps d'imprégnation 1 heure).....	54
Tableaux III.16:	Les paramètres nécessaire aux isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Phénol sur le charbon (temps d'imprégnation 2 heures).....	55
Tableaux III.17:	Les paramètres nécessaire aux isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Phénol sur charbon (temps d'imprégnation 3 heures).....	56
Tableaux III.18:	Paramètres d'adsorption du Phénol par les modèles de Langmuir et Freundlich.....	56
Tableaux III.19:	Etude cinétique de l'adsorption de Rouge Congo sur charbon (temps d'imprégnation 1 heure).....	57
Tableaux III.20:	Etude cinétique de l'adsorption de Rouge Congo sur charbon (temps d'imprégnation 2heures).....	58
Tableaux III.21:	Etude cinétique de l'adsorption de Rouge Congo sur charbon (temps d'imprégnation 3heures).....	58
Tableaux III.22:	Les paramètres nécessaire aux isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Rouge Congo sur le charbon (temps d'imprégnation 1 heure).....	60
Tableaux III.23:	Les paramètres nécessaire aux isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Rouge Congo sur le charbon (temps d'imprégnation 2 heures).....	61

Tableaux III.24:	Les paramètres nécessaires aux isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Rouge Congo sur le charbon (temps d'imprégnation 3 heures.....	62
Tableaux III.25:	Paramètres d'adsorption de Rouge Congo par les modèles de Langmuir et Freundlich.....	62
Tableaux III.26:	Les paramètres nécessaires pour l'isotherme d'adsorption sur charbon actif imprégné pour 1 heure de l'indice d'iode.....	65
Tableaux III.27:	Les paramètres nécessaires pour l'isotherme d'adsorption sur charbon actif imprégné pour 2 heures de l'indice d'iode.....	66
Tableaux III.28:	Les paramètres nécessaires pour l'isotherme d'adsorption sur charbon actif imprégné pour 3 heures de l'indice d'iode.....	67

Dédicace

Je dédie ce travail à :

*Mes parents, à qui revient tout le mérite
Pour leurs sacrifices, leur affection et leur
amour*

A tous les membres de ma famille

*Pour leur bienveillante attention, leurs
encouragements, leurs aides et leur amour*

*A tous mes amis et à tous ceux qui ont contribué
de près ou de loin pour la réalisation de ce
travail.*

Remerciement

Au terme de ce modeste mémoire, je tiens à remercier notre Dieu, qui ma donné le courage pour arriver a ce niveau de mes études ;

le présent travail a été réalisé au Laboratoire de la chimie appliquée et technologie des matériaux de la faculté des Sciences d'Oum El Bouaghi ;

je tiens à remercier Monsieur M. Benbouzid, Je lui suis très reconnaissant pour la confiance qu'il m'a accordée et pour le bienveillant encadrement qu'il m'a apporté. Je le remercie sincèrement pour m'avoir aidé, conseillé, soutenu et encouragé pendant les deux années de recherche. Ses qualités humaines et ses compétences scientifiques et techniques ainsi que sa grande expérience universitaire ont été pour moi une source d'inspiration et m'ont été d'une grande aide ;

je remercie également l'ensemble des enseignants qui ont participés à notre formation ;

en fin, mon profonde gratitude aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail.

Introduction générale

Avec l'industrialisation la pollution des eaux commence à prendre des dimensions inquiétantes. L'élaboration de nouvelles techniques de purification de l'eau fait l'objet de plusieurs recherches. Parmi les techniques de traitement des eaux les plus importantes, on rencontre l'utilisation des matériaux adsorbants qui font l'objet de nombreuses recherches pour améliorer leurs performances et leurs sélectivités.

Le charbon actif comme matériau adsorbant est largement utilisé dans l'industrie pour l'élimination des matières indésirables, et ce, aussi bien en milieu liquide qu'en milieu gazeux. Ce matériau est sollicité pour différentes fins, en l'occurrence, la décoloration, la désodorisation, l'élimination des métaux lourds, l'élimination des matières organiques...etc.

Dans le présent travail, nous nous sommes consacrés à préparer un charbon actif à partir d'un bitume routier issu du raffinage de pétrole par activation chimique par l'acide phosphorique, et par la suite, étudier son adsorption sur trois molécules différentes : le phénol, le bleu de méthylène et le rouge congo et aussi déterminer l'indice d'iode. Cette étude nous permet de évaluer les performances du charbon actif.

Le choix du bitume comme matière première repose sur deux objectifs importants, le premier c'est la grande disponibilité du bitume et à prix bas, et le deuxième objectif, l'importance de la valorisation de bitume comme un résidu de raffinage.

Ce travail est divisé en trois chapitres qui sont développés comme suit :

- Le premier chapitre est une synthèse bibliographique fait le point des connaissances scientifiques dans le domaine des matériaux adsorbants. On a présenté une synthèse détaillée concernant les différentes formes du charbon actif, ses procédés de fabrication ainsi que les différentes propriétés, texturales, chimiques adsorbantes et superficielle du charbon actif, ainsi que le type de bitume utilisé dans la préparation du charbon.
- Le second chapitre décrit le phénomène de l'adsorption sur le charbon actif. On a donné un aperçu de ce phénomène, ses types physique et chimique, et ses modèles de Freundlich et Langmuir, ainsi que les facteurs influençant l'équilibre d'adsorption.
- Le troisième chapitre est consacré à l'optimisation des conditions opératoires pour la préparation du charbon actif du bitume routier par la méthode chimique utilisant l'acide phosphorique, ainsi qu'à la caractérisation du charbon actif élaboré et l'évaluation de ses performances à éliminer les matières indésirables en milieu aqueux.

A la fin de ce mémoire, une conclusion générale récapitule les principaux résultats de ce travail.

I.1 Aspect historique [1]

Le charbon est, historiquement parlant, le premier matériau adsorbant. Il a été utilisé depuis des milliers d'années pour améliorer le goût de l'eau et pour en enlever les odeurs désagréables. Mais les premières applications industrielles ont vu le jour à la fin du dix-huitième siècle dans l'industrie de la canne à sucre. Ainsi, l'usage du charbon dans l'industrie du sucre se développa donnant naissance à une industrie nouvelle, celle du charbon actif. On avait remarqué également dans les tanneries que le noir animal avait une propriété décolorante très marquée.

la deuxième grande utilisation du charbon actif fut la déchloration. En 1910, le premier filtre fut utilisé par la municipalité.

Vers les années 20 et 30, le charbon actif en tant que matériau carboné distinct des autres charbons tels le lignite ou la houille fut utilisé en Allemagne également pour la déchloration. Aux Etats Unis, le charbon actif fut utilisé dès 1928, pour la déchloration de l'eau de Chicago.

Quelques années après, l'utilisation du charbon actif a connu une grande extension pour toucher plusieurs domaines (tableau I.1).

Tableau I.1 : Chronologie des procédés utilisant le charbon actif [1].

Déchloration	Depuis 1930
Elimination des goûts et odeurs désagréables	Depuis 1955
Elimination des matières organiques	Depuis 1970
Filtration biologique.	Depuis 1976

I.2 Le Charbon Actif

Le Charbon Actif (CA) peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique [2].

Ces matières premières peuvent être le bois, le charbon de bois, la noix de coco, le lignite, la tourbe ainsi que des polymères synthétiques ou résidus de procédés pétroliers. On peut également citer comme exemples de précurseurs, encore à l'étude, les bitumes. Le CA (charbon actif) est donc un matériau peu coûteux. De plus, l'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets [3].

Ces matières premières sont transformées en CA au moyen de deux étapes : La carbonisation et l'activation. La littérature sur le domaine fournit de plus amples informations [4] - [7].

I.3 Les différentes formes du charbon actif

Il existe trois formes principales de charbon actif :

Le Charbon actif en grain (GAC)

Ce sont des particules de formes irrégulières parmi une gamme de tailles allant de 0.2 à 5 mm. Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse.

Le Charbon actif en poudre (PAC)

Pulvérisé avec une taille de moins de 0.18mm (US Mesh 80). 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 0.8 à 5 mm. 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 [8].

I.4 Procédés de fabrication du charbon actif

Carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées où les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 600 et 800°C en présence d'un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ $10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation [9].

Activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique.

L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800 °C et 1000 °C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO_2 , ou encore d'un mélange de ces gaz.

L'activation chimique est consistée à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 60°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape, C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale.

Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly disperse : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques d'un charbon actif peuvent donc varier pour un même précurseur.

❖ **Propriétés physico-chimiques et caractérisations:**

De par ses origines variées, ses procédés de fabrications divers, le charbon actif est connu pour être un matériau de structure et de composition hétérogènes. Afin de mieux définir ses propriétés, différentes techniques analytiques ont été développés les paragraphes suivants en font une revue non exhaustive.

I.5 Conditions d'activation

L'efficacité, le rendement, la pureté ainsi que le domaine d'application du charbon actif sont des facteurs qui dépendent des conditions d'activation. En effet, le choix de la matière première joue un rôle très important, puisque dans des applications agroalimentaires, il est presque impératif d'utiliser un charbon actif d'origine végétale. Le choix de l'agent activant est très important aussi puisqu'il y a un risque de contamination, même après un lavage abondant. D'autre part, le rendement et l'efficacité du charbon actif dépendent de la concentration de l'élément d'activation, de la température d'activation ainsi que de la durée d'activation [10]. Tous ces paramètres doivent être étudiés et pris en considération pour avoir un compromis entre le coût et la qualité du charbon actif utilisé.

I.6 Propriétés texturales

La structure du charbon peut être vue comme un assemblage aléatoire de feuillets plans constitués par des polycycles aromatiques (encore appelés feuillets de graphène). L'espace libre entre ces feuillets constitue la porosité du charbon (figure I.1).

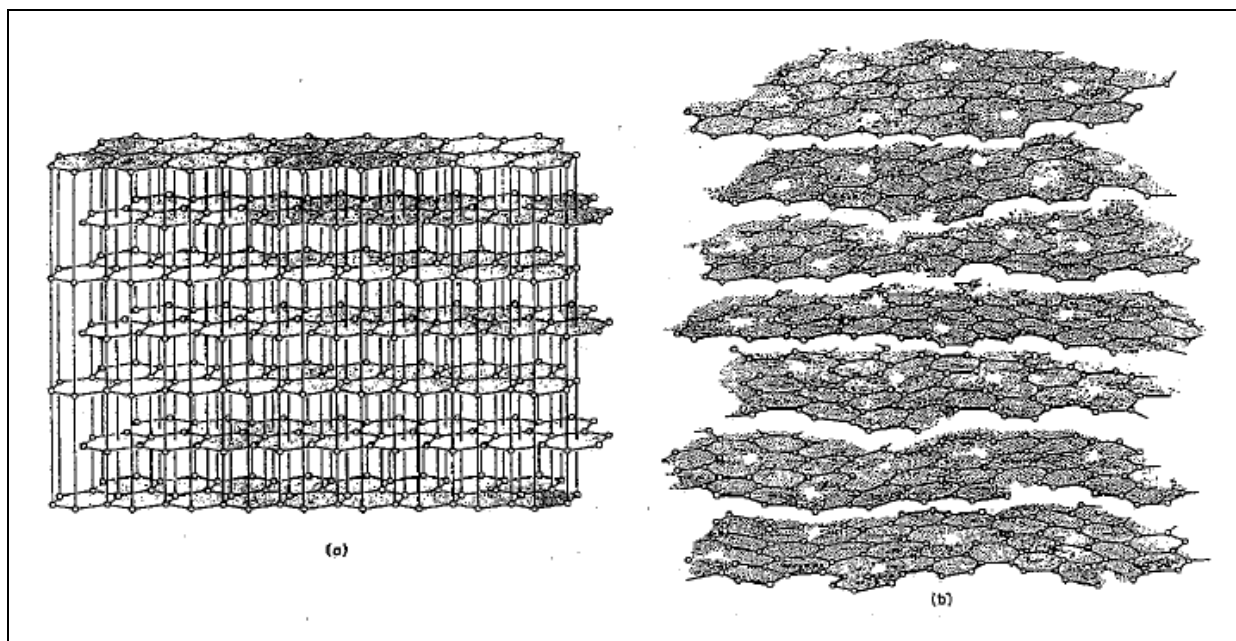


Figure I.1 : Représentation schématique de la structure cristalline du graphite (a) et de la structure "graphitique" d'un charbon actif (b) [11], [12].

La structure d'un charbon est donc caractérisée par son volume poreux, la taille et la forme de ses pores. C'est ce qui est à l'origine de sa surface spécifique, c'est-à-dire de la surface développée accessible aux molécules par unité de masse de charbon.

Ces propriétés sont principalement développées lors de l'étape d'activation du CA.

Le charbon actif est connu pour avoir une grande surface spécifique, généralement comprise entre 800 et 2500 m²/g. Il présente également une distribution de taille de pores très variée, incluant à la fois des micropores (de diamètre $\varphi < 2$ nm), des méso pores ($2 < \varphi < 50$ nm) et des macropores ($\varphi > 50$ nm) [9].

Ce sont ces propriétés texturales qui confèrent au charbon ses capacités d'adsorbant de multiples espèces chimiques. Généralement ce sont les micropores qui constituent les sites d'adsorption, tandis que les macropores interviennent dans le transport des molécules jusqu'à la structure interne.

Le volume poreux et la taille des pores sont déterminés à partir d'isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K pour la micro et méso porosité et porosimétrie au mercure pour les pores les plus gros [13].

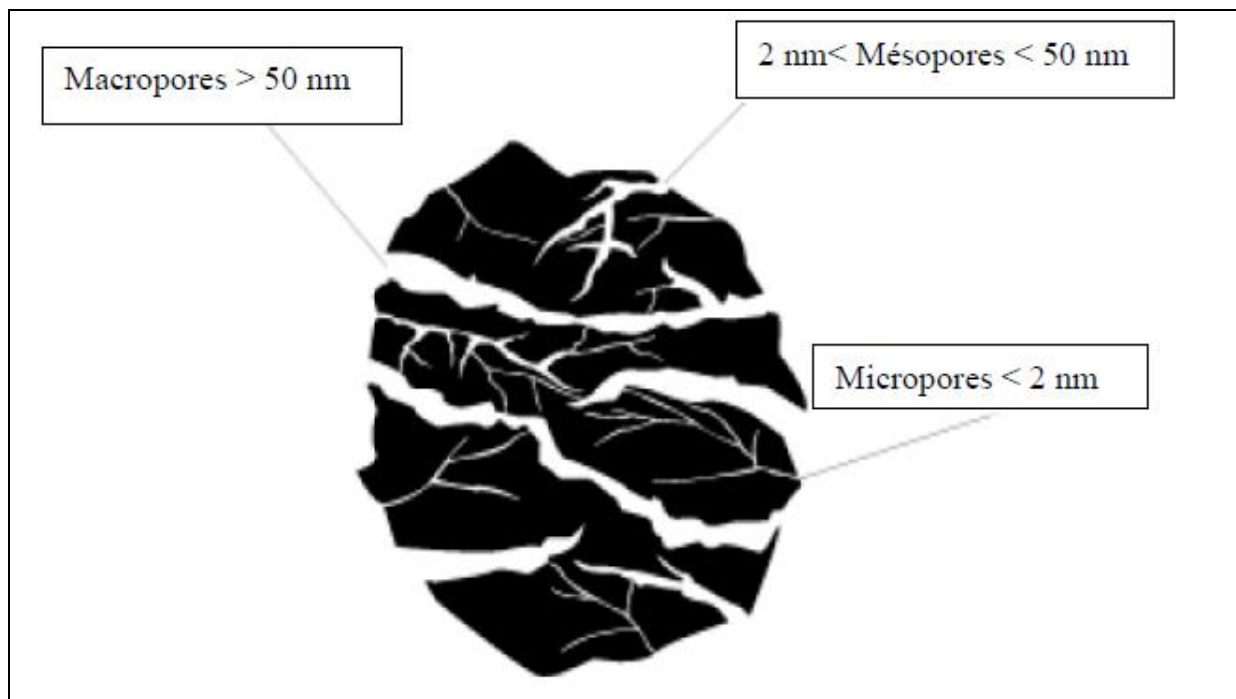


Figure I.2 : Représentation de la structure poreuse de charbon actif [14].

I.7 Propriétés chimiques

I.7.1 Composition globale du charbon actif

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif (CA), d'autres composés (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, ...) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption et de catalyse du CA.

D'abord, le taux de cendres, qui représente la partie inorganique du charbon, est un paramètre important qui affecte ses performances, et qui varie énormément en fonction de la matière première employée. La proportion de cendres peut aller de 1% massique pour un CA préparé à partir d'une matière première pure jusqu'à plus de 10 % massique dans le cas d'un CA à base de bois ou de houille. Les composés susceptibles d'être présents dans les cendres (silicates, aluminosilicates, oxydes de calcium, magnésium, fer, potassium et sodium) sont importants dans les procédés d'adsorption puisqu'ils modifient les interactions entre la surface du CA et l'adsorbat. Par ailleurs cette matière minérale peut avoir un effet catalytique sur la réaction de gazéification intervenant au cours de l'activation et être aussi à l'origine des propriétés catalytiques du charbon. Le taux de cendres est obtenu par mesure de la masse de résidu solide après combustion du charbon entre 600 et 800°C. La composition de ces cendres peut être déterminée après lixiviation des éléments du charbon brut ou dissolution du résidu de combustion (le carbone étant

difficile à mettre en solution), puis analyse chimique de la solution correspondante (torche à plasma couplée à la spectrométrie de masse ou spectrométrie d'émission optique, spectrométrie d'absorption atomique...). D'autres techniques existent qui analysent directement le solide, comme la spectrométrie de fluorescence X.

L'hydrogène et les hétéro atomes présents (O, N, S...) sont à l'origine de groupes fonctionnels (acides carboxyliques, cétones, amines...) situés aux extrémités des unités poly aromatiques constituant le charbon. Ces groupes fonctionnels déterminent les propriétés chimiques de surface du CA et donc son affinité avec le solvant et les molécules en solution. La teneur en éléments C, H, N, S, O est le plus souvent mesurée par analyse des gaz émis lors de la combustion ou pyrolyse du charbon [15].

I.7.2 Fonctions de surface du charbon actif

La nature chimique hétérogène du CA est donc principalement associée aux différentes fonctions de surface, surtout les groupements oxygènes, qui lui confèrent son caractère acido-basique et déterminent, selon l'environnement (pH de la solution) sa charge électrique (Figure I.3). On associe le caractère acide d'un charbon à la présence de groupements carboxyliques (Ar- COOH), phénoliques (Ar-OH), lactoniques et anhydrides. Ces fonctions (en particulier les groupements carboxyliques) rendent la surface du charbon plus polaire et augmentent son affinité pour l'eau par formation de liaisons d'hydrogène.

La basicité du charbon est parfois également associée à des groupements oxygènes de surface (certains éthers et carbonyles), mais plutôt en général à la présence de régions riches en électrons π à l'intérieur des couches de graphène [16]. Ces sites riches en électrons joueraient le rôle de bases de Lewis en acceptant des protons [1].

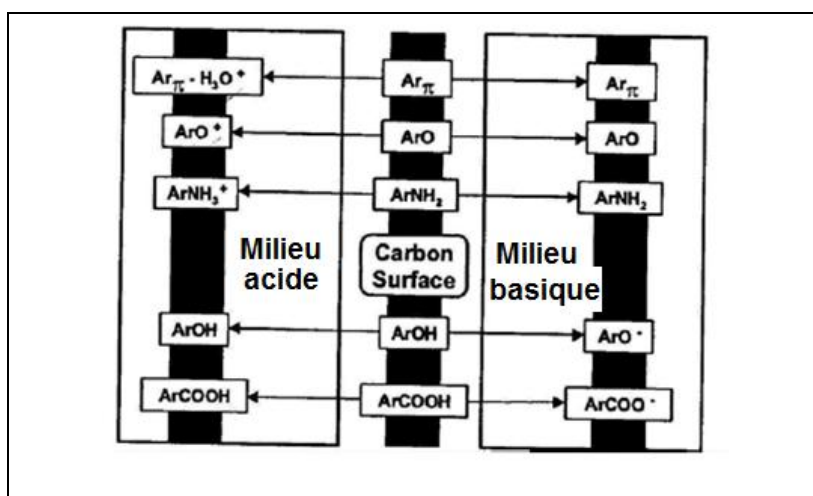


Figure I.3 : Influence des groupements fonctionnels présents en surface du charbon sur sa charge électrique [1].

I.8 Propriétés adsorbantes des charbons naturels

Les propriétés adsorbantes d'un solide microporeux sont créées par la résultante des forces existantes entre deux molécules qui sont les forces de Van der Waals. Ce phénomène, qui se produit spontanément pour réduire l'énergie de surface à la surface d'un solide, est l'adsorption.

On distingue deux types de phénomènes, selon la nature de la fixation. Si l'adsorption conduit à la création d'une véritable liaison chimique entre le fluide et le solide, ce phénomène est nommé chimisorption. Si la fixation est purement la résultante de forces d'interaction physique, on emploie le terme de physisorption. Les énergies mises en jeu lors dans la physisorption sont généralement beaucoup plus faibles que celles de la chimisorption et les interactions sont plus facilement réversibles. Par ailleurs, les principales méthodes de mesure de surface spécifique des solides, sont fondées sur la détermination expérimentale de l'isotherme d'adsorption physique, c'est-à-dire sur la détermination de la capacité d'adsorption en fonction de la pression à l'équilibre. Les différentes théories permettent d'interpréter les isothermes d'adsorption [17].

I.9 Applications du charbon actif

Le charbon actif est d'un très grand intérêt en industrie. En effet, son utilisation pour la gestion et le contrôle des déchets polluants aqueux et gazeux est un procédé très efficace par rapport à d'autres.

❖ En milieu aqueux:

Le charbon actif est très utilisé dans les stations d'épuration et de traitement de l'eau [18]. C'est un très bon adsorbant qui peut stabiliser le pH [19], capter plusieurs types de polluants tels les matières organiques [20], [21], les métaux lourds [22], les pesticides [23], les entités biologiques, les colorants [24], [25] et d'autres matières minérales, le chlore et les nitrates en l'occurrence [26].

L'élimination par adsorption sur le charbon actif est destinée à traiter les polluants qui se trouvent à de faibles concentrations ou à l'état de traces, car dans le cas contraire, de fortes concentrations en polluants entraînent rapidement la saturation de la surface adsorbante. Ce qui nécessite des réactivations fréquentes qui peuvent s'avérer coûteuses.

Le charbon actif est un matériau noble qui n'intervient qu'au niveau tertiaire dans les chaînes de traitement des eaux et de raffinage ou pour extraire et récupérer les métaux lourds des eaux résiduaires industrielles.

❖ En milieu gazeux:

A l'instar de la large utilisation du charbon actif en milieu aqueux, ce dernier a aussi une très large utilisation en milieu gazeux. Le but est de purifier les gaz émis dans certaines industries comme celle de l'agroalimentaire qui dégage des odeurs désagréables, tout comme dans les manufactures du cuir et du textile ou encore dans les installations pétrochimiques, de gaz naturel et de gaz de combustion [27].

L'utilisation du charbon actif dans le traitement des gaz vise l'élimination de certains gaz nocifs comme les gaz soufrés (H_2S , SO_2) [28], les gaz nitrés (NH_3 , NO_2) [29], [30], les gaz chlorés ainsi que certains solvants organiques volatiles. On en fabrique des monolithes qu'on place dans les cheminés afin de filtrer les gaz dégagés par les industries polluantes. Il sert aussi comme garniture des masques à gaz, des hottes et dans les réfrigérateurs industriels.

Il existe d'autres applications du charbon actif, pour usage médical et agroalimentaire [31], ou encore comme support de catalyseur hétérogène en milieu liquide [32] et en milieu gazeux [33]. Mais ces applications restent relativement peu utilisées par rapport au traitement de l'eau ou de l'air.

Les différentes caractéristiques du CA peuvent expliquer son large spectre d'applications incluant les traitements d'eau et d'air. D'abord reconnu pour son efficacité en tant qu'adsorbant de multiples molécules, il a été également utilisé dans de nombreuses applications en tant que support catalytique du fait de sa surface spécifique élevée permettant une bonne dispersion du métal, et aussi comme catalyseur direct de nombreuses réactions incluant l'hydrogénation, l'oxydation, l'halogénéation, l'hydratation, l'isomérisation et la polymérisation [2], [34].

I.9.1 Adsorbant

Grâce à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le CA est capable d'adsorber toute sorte de composés organiques et inorganiques.

Cependant, l'adsorption est un phénomène qui dépend non seulement de la nature physique et chimique de l'adsorbant, mais aussi de la nature de l'adsorbat (pK_a , groupes fonctionnels présents, polarité, poids moléculaire, taille) et de la solution (pH, force ionique, concentration en adsorbat) [35]. Même si depuis de nombreuses années l'adsorption des composés phénoliques en phase aqueuse a été largement étudiée, des interrogations subsistent quant au(x) phénomène(s) prépondérant(s) qui expliquent les

performances de certains charbons par rapport à d'autres. Plusieurs mécanismes possibles ont pourtant été mis en évidence [35].

Par exemple, dans les années 60, on a conclu que l'adsorption du phénol était gouvernée par une interaction de type donneur - accepteur entre le noyau aromatique de la molécule et la surface [36]. Ce mécanisme implique que les groupements carbonyles jouent le rôle de donneurs d'électrons et le noyau aromatique du phénol le rôle d'accepteur. Cette contribution était en fait minoritaire car les capacités d'adsorption de nitrophénol sont bien supérieures à la quantité de groupes carbonyles présents sur le charbon [37].

Par ailleurs, d'autres travaux ont montré que les autres groupements oxygènes tels que les groupements carboxyliques et hydroxyles inhibent l'adsorption du phénol en augmentant l'affinité du charbon pour l'eau [35], [38], [39]. Ces groupements ont en effet tendance à former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau favorisant leur adsorption compétitive et conduisant à la formation de véritables agrégats qui bloquent l'accès des micropores aux molécules de polluants. Cet « effet solvant » a notamment été mis en évidence par des mesures faites dans d'autres milieux, comme le cyclohexane, où il apparaît que les groupements carboxyliques du charbon peuvent avoir au contraire un effet positif sur l'adsorption des molécules aromatiques [40].

D'autres interactions ont encore pu être mises en évidence lors de l'adsorption de molécules aromatiques sur le CA : interactions dispersives entre les électrons π du noyau aromatique et les électrons π du graphène (« interactions $\pi - \pi$ ») et interactions électrostatiques (répulsives ou attractives) lorsque la molécule est chargée ($\text{pH} > \text{pKa}$). Avec « l'effet solvant », ce sont généralement ces derniers mécanismes qui sont mis en avant pour expliquer l'adsorption des polluants phénoliques sur le charbon [35], [1].

Il ne faut cependant pas oublier que la structure du charbon joue un rôle non négligeable lors de l'adsorption du phénol. En effet, les pores les plus étroits sont des sites de plus grande énergie et sont donc ceux qui adsorbent préférentiellement le phénol aux plus basses concentrations. Cependant si la capacité d'adsorption du phénol est largement influencée par le volume microporeux aux basses concentrations, la présence de groupements basiques dans les pores plus larges a un effet important aux concentrations plus élevées [38], [41], [42]. C'est plus précisément le ratio du nombre de groupes acides par rapport aux groupes basiques qui est souvent mentionné : plus ce ratio est important, plus l'adsorption est faible [43]. Enfin, d'autres études [44], [45], [46] ont montré que la

capacité d'adsorption des composés phénoliques sur le CA peut augmenter significativement en présence d'oxygène moléculaire. Ces composés subissent des réactions de couplage oxydant en présence d'oxygène dissous et les oligomères formées sont chimisorbés à la surface du charbon. Cette adsorption « irréversible » semble être favorisée par la présence de groupements basiques sur le charbon, et inhibée par les groupements acides [47].

I.9.2 Support catalytique

Le CA dispose de plusieurs avantages permettant de l'utiliser comme support catalytique : surface spécifique élevée, résistance à l'attrition, stabilité chimique à la fois en milieu acide et basique, stabilité thermique relativement importante (même si le CA ne peut être employé en présence de H₂ au dessus de 700 K, ni en présence d'O₂ au-delà de 500 K), variété de formes (poudre, granules, extrudés, tissus, fibres, ...) et de propriétés physico-chimiques (distribution de taille de pores, polarité de surface ...), faible coût de production. De plus, après réaction, le CA peut être brûlé pour récupérer les métaux qui s'accumulent dans les cendres [2], [13].

La grande surface spécifique et la large distribution des pores du CA favorisent une bonne dispersion du métal qui est généralement associée à une activité catalytique élevée. En ce qui concerne ses propriétés chimiques, même si le CA est considéré comme un matériau inerte par rapport aux autres supports catalytiques tels que la silice et l'alumine [2], sa surface possède des sites actifs qui le rendent moins neutre qu'il n'y paraît. Ils sont situés au niveau des défauts ou des extrémités de la structure graphitique ou sont constitués par les groupes fonctionnels résultant de la présence d'hétéro atomes (principalement oxygène et azote).

Les CA sont utilisés comme supports de métaux nobles (Pd, Pt, Ru, Rh, Ir, Au), d'oxydes métalliques (oxydes de Cu, Fe, Mo, Ni, Ce) ou bimétalliques. Il existe de nombreux exemples d'applications de ces catalyseurs supportés sur charbons [9].

I.10 Surface spécifique d'un adsorbant

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse (en m².g⁻¹). Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption en monocouche « Q_0 » de l'adsorbant pour un adsorbat donné de surface connue et acceptable. Il est nécessaire de distinguer la surface externe (non microporeuse) et la surface interne ou microporeuse d'un adsorbant (Figure I.2). La surface microporeuse

S, représentée par les parois des micropores, peut atteindre plusieurs centaines de mètres carrés par gramme [48].

$$S \left(m^2 / g \right) = N_{av} \times A_m \times \frac{Q_0}{M \times 1000}$$

Où S est la surface spécifique du solide poreux, N_{av} est le nombre d'Avogadro, A_m est la surface d'une molécule adsorbée, Q_0 la monocouche qui représente la quantité maximale adsorbée (mg/g) et M la masse molaire.

La surface externe, qui comprend les parois des méso pores et des macro pores, ainsi que la surface des feuillet aromatiques, varie entre 10 et 200 $m^2 \cdot g^{-1}$ environ.

I.11 Propriétés superficielles du charbon actif

Les irrégularités de la structure microcristalline du charbon actif et la présence d'hétéro atomes (oxygène, hydrogène, métaux...) permettent la formation de groupements fonctionnels à la surface du matériau dont la nature dépend essentiellement du matériau initial et des procédés d'activation [49]. Les groupements fonctionnels confèrent au charbon actif des propriétés acido-basiques. Alors que la nature des fonctions chimiques basiques reste encore très hypothétique, différentes techniques (titrimétriques, polarographiques, spectrométriques) ont permis de caractériser un certain nombre de groupements fonctionnels (Figure I.4) [67].

Les groupements carboxyliques, phénoliques, carbonyles (de type quinoniques) et lactones sont les plus courants. Ces groupements de surface interviennent en particulier sur le caractère hydrophile du charbon actif et sur son potentiel électrocinétique.

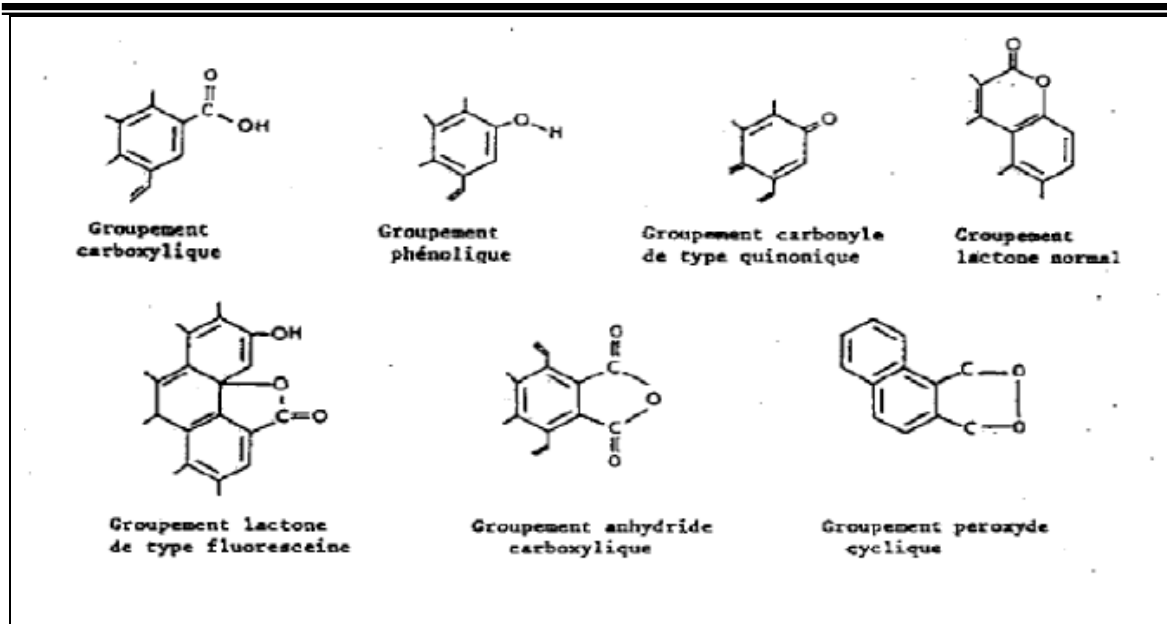


Figure I.4 : Principaux groupements fonctionnels oxygénés de la surface du charbon actif [12], [49].

I.12 Nature chimique de la surface d'un charbon actif

La surface d'un charbon actif contient principalement des sites oxygénés et éventuellement quelques sites aminés. Cependant, il est possible de créer spécifiquement des sites d'autres natures grâce à des traitements chimiques.

Quand l'opération d'activation se fait avec des agents oxydants, qu'ils soient aqueux ou gazeux, on a tendance à créer des complexes oxygénés qui peuvent aboutir à trois types de sites à savoir: des sites acides, des sites basiques et des sites neutres. Il faut noter que les complexes carbone-oxygène sont très différents de leurs homologues en chimie organique. En effet, les sites de type acide sont des groupes carboxyliques, phénoliques, carbonyliques, anhydrides, éther, quinone et lactoniques. Les sites acides rendent le charbon activé plus hydrophile. D'autre part, les sites basiques sont de type base de Lewis. La nature chimique d'un charbon activé peut être modifiée par une peroxydation avant la pyrolyse, ainsi que par l'oxydation du charbon activé [50], [51].

I.12.1 Peroxydation

La peroxydation est un processus d'oxydation du matériau de départ à température relativement élevée (entre 100 et 400°C). La réaction principale de la peroxydation est la combustion à la surface externe. Cette réaction est contrôlée par la diffusion de l'oxygène. Il existe encore peu de travaux relatifs à cette technique [52], [53].

I.12.2 Oxydation

L'oxydation des charbons activés est réalisée après le processus d'activation. Cette oxydation a lieu avec des agents oxydants par traitement gazeux ou en solution. Dans le cas des oxydations en solution, le peroxydisulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈) [54], l'acide nitrique (HNO₃) ou l'eau oxygénée (H₂O₂) sont très utilisés. Le processus d'oxydation conduit principalement à la formation des sites carboxyliques, où il y a transformation des sites oxygènes en sites carboxyliques [55].

I.13 Propriétés et caractéristiques du charbon actif

L'action du charbon actif sur les milieux contaminés se fait par adsorption des éléments polluants sur la surface du charbon actif. C'est pourquoi, une grande surface spécifique et un grand volume poreux constituent les caractéristiques essentielles d'un bon adsorbant. Cette surface peut atteindre plusieurs centaines de m² par gramme d'adsorbant.

Le tableau I.2 indique les ordres de grandeurs des surfaces spécifiques de quelques matériaux adsorbants.

Tableau I.2 : Surface spécifique de quelques matériaux adsorbants [56].

Matériau adsorbant	Surface spécifique (m ² /g)
Charbon activé de noix de coco	1200 – 1700
Charbons décolorants	600 – 1300
Gel de silice	400 – 800
Alumine activée	300
Terre activée	250 – 300
Noir animal	120
Noir de fumée	100

La majeure partie de la surface adsorbante est constituée par celle des pores. Il est important donc de connaître la taille de ces pores pour mieux cibler les entités à éliminer, vu que les molécules ayant des tailles plus grandes que celles des pores ne sont pas captées par le charbon actif.

Le mot « pore » désigne l'espace dont la forme et la dimension peuvent être très différentes. Dans le cas des charbons actifs, il s'agit de failles de plusieurs microns et/ou des interstices d'une dizaine d'Angströms. Une classification conventionnelle les divise en trois catégories, les micropores, les pores de transition (méso pores) et les macro pores [56]. Les limites correspondantes sont très arbitraires ; les micropores sont de l'ordre de

quelques dizaines d'Angströms de diamètre, tandis que les macro pores peuvent atteindre 1000 Å. Le tableau I.3 renseigne sur les caractéristiques poreuses des charbons actifs.

Tableau I.3 : Caractéristiques poreuses des charbons actifs [56].

Nature des pores	Diamètre (Å)	Volume poreux (cm ³ /g)
Micropores	20 – 200	0.2 – 0.6
Méso pores	100 – 1000	0.02 – 0.1
Macro pores	≥1000	0.2 – 0.8

Plus la surface spécifique est grande, plus le volume poreux est petit. Cependant, ce n'est pas un critère satisfaisant pour juger l'efficacité d'un charbon actif. Par exemple, des tubes de charbon à surface interne élevée risquent d'être bouchés par de grosses molécules, ce qui les rend inactifs sans être saturés. La nature des éléments à éliminer influe aussi sur le choix du charbon actif utilisé. En effet, les charbons actifs sont dotés d'une certaine sélectivité vis-à-vis des différentes molécules et ions, vu leurs tailles et la nature de la surface du matériau adsorbant. De ce fait, il existe plusieurs indices conventionnels pour caractériser les charbons actifs (tableau I.4).

Tableau I.4 : Quelques indices conventionnels caractérisant les charbons actifs [56].

Indice	Description
Indice d'iode	Associé à la capacité du charbon actif à adsorber les impuretés à faible masse moléculaire.
Indice de bleu de méthylène	Associé à la capacité du charbon actif à adsorber les impuretés organiques acides et les colorants organiques.
Indice de phénol	Associé à la capacité du charbon actif à adsorber les impuretés phénoliques.
Indices de mélasse	Associé à la capacité du charbon actif à adsorber les impuretés à masse moléculaire élevée.

Les procédés d'utilisation du charbon actif sont d'une très grande importance. Si ce dernier consiste à mettre en suspension le charbon actif dans le liquide, mieux vaut utiliser un charbon actif en poudre pour augmenter la surface de contact et faciliter l'agitation. Aussi, il a été montré que plus les particules sont fines, plus la cinétique et le rendement d'adsorption sont rapides [57]. Par contre, si le charbon actif est utilisé sous forme de

cartouches, il vaut mieux l'utiliser sous la forme granulée pour éviter les problèmes de colmatage [58]. La mise en œuvre de granulation du charbon actif est un procédé très délicat qui consiste à granuler le charbon actif moyennant un liant sans réduire ni modifier la qualité et la nature de la surface adsorbante [59], [60].

Après utilisation du charbon actif, il en résulte le charbon saturé de matières indésirables. Ce qui pose un sérieux problème pour gérer de grandes quantités de ce déchet.

De ce fait, et dès ces premières utilisations, plusieurs études ont été menées pour régénérer le charbon actif [61], [62]. Ceci se fait surtout par des traitements thermiques mais aussi par des traitements chimiques.

I.14 Les Bitumes

I.14.1 Le bitume hier, aujourd'hui et demain

Utilisé depuis des millénaires sous sa forme naturelle, le bitume est aujourd'hui un matériau industriel à forte valeur technologique, indispensable à la construction routière comme à l'industrie de l'étanchéité.

Le choix de bitume comme un sous produit de raffinage de pétrole entre dans le cadre de la gestion des déchets, en terme de réduction et de nocivité.

Notre travail est basé sur l'importance de la valorisation de bitume comme un déchet de raffinage, qui est utilisé comme une matière premier pour la préparation de charbon actif.

I.14.2 Définition

Le bitume d'une manière générale, est un produit organique, naturel, extrait du pétrole. C'est un ciment viscoélastique, de couleur sombre, durable, imperméable qui résiste à la plupart des acides, des alcalis et des sels. Sa fabrication et sa mise en œuvre ont un très faible impact sur l'environnement.

I.14.3 Origine

Les bitumes utilisés en technique routière sont les résidus des distillations des produits pétroliers. En effet, les bitumes sont constitués par des hydrocarbures lourds considérés généralement comme des résidus d'anciens gisements de pétrole dont les éléments les plus légers ont été éliminés en raffinerie [63].

Si l'on pouvait distiller le pétrole brut à pression atmosphérique sans le dégrader par une température de chauffe excessive, le résidu atmosphérique serait soutiré à une température supérieure à 350 °C [64].

I.14.4 Principaux liants utilisés en Algérie et domaine d'application

La consommation des bitumes en Algérie connu actuellement un accroissement considérable, notamment avec les projets de renforcements, d'entretien du réseau routier et de constructions nouvelles. Les bitumes utilisés en Algérie sont totalement importés parce que les pétroles algériens ne sont pas assez denses pour extraire du bitume.

Les classes de bitumes purs commercialisés par NAFTAL pour l'emploi en techniques routières sont généralement le 40/50 et le 80/100. Ils sont importés soit sous forme de matière première : brut réduit, raffiné au niveau des raffineries d'Arzew et de Skikda, soit sous forme de produits finis : bitumes purs.

En effet, le bitume 40/50 est fabriqué à la raffinerie d'Arzew. Ce bitume est destiné aux enrobés à chaud. Il constitue environ 53 à 55 % de la consommation nationale en bitume.

Tableau I.5 : Spécifications des bitumes purs [65].

BITUMES PURS. SPECIFICATIONS					
CARACTERISTIQUE	CLASSES				
	180 - 220	80 - 100	60-70	40-50	20-30
- Pénétrabilité à 25°C, 100 g, 5 s, 1/10 mm.	180 à 220	80 à 100	60 à 70	40 à 50	20 à 30
- Point de ramollissement bille et anneau (°C).	34 à 43	41a51	43 à 56	47 à 60	52 à 68
- Densité relative à 25°C (au pycnomètre)	1.00 à 1.07	1.00 à 1.07	1.00 à 1.10	1.00 à 1.10	1.00 à 1,0
- Perte de masse au chauffage % (163°C pendant 5 h).	<2	<2	<1	<1	<1
- Pourcentage de pénétrabilité restante après perte de masse au chauffage par rapport à la pénétrabilité initiale.	>70	>70	>70	>70	>70

- Point d'éclair (vase ouvert), (°C).	>230	>230	>230	>250	>250
-Ductilité à 25°C (cm).	>100	>100	>80	>60	>25
-Solubilité dans le tétrachloroéthylène (C2C14) %	>99.5	>99.5	>99.5	>99.5	>99.5
-Teneur en paraffine (méthode en préparation) %	<4.5	<4.5	<4.5	<4.5	<4.5

I.14.5 Composition chimique

Les bitumes sont en fait des mélanges de composés hydrocarbonés de masses molaires et de structures chimiques variées. Ils 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) à état de traces.

Des méthodes de séparations successives ont permis de regrouper les molécules en différentes familles. Les bitumes sont ainsi fractionnés en asphaltènes, résines, huiles ... [65].

I.14.6 Bitume 40/50 – éléphant –

Le plus dur des bitumes de la gamme, grâce à ses qualités spécifiques il offre :

- une meilleure résistance à l'orniérage et au fluage des chaussées,
- une résistance accrue face aux intempéries,
- une souplesse d'utilisation,
- une immobilisation réduite pour une remise en circulation immédiate de la chaussée,
- une longue durée de vie de la chaussée.

Éléphant est le bitume le plus approprié pour les trafics très denses et les poids lourds dans les pays chauds. Sa pénétrabilité mesurée en 10ème de millimètre est comprise entre 40 et 50.

I.14.6.1 Caractéristiques

- Point de ramollissement élevé,
- Degré de résistance très élevé,
- Se déforme très peu,
- Nécessite un peu plus d'énergie au réchauffage,
- Naturellement émulsionnable.

I.14.6.2 Utilisations recommandées

Le Bitume 40/50 sert en majorité à la fabrication d'enrobés à chaud pour :

- la construction de routes neuves en béton bitumineux pour les trafics très denses et poids lourds,
- les renforcements de chaussées,
- l'application spéciale des pistes aéroportuaires ou tout emplacement devant supporter de lourdes charges,
- les routes et autoroutes à grande circulation.

II.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. C'est un phénomène spontané qui se produit pour diminuer la tension superficielle d'une surface. Il a une très grande importance dans l'évolution de nombreuses réactions hétérogènes. Il est exploité pour piéger les molécules indésirables existant dans un fluide (gaz ou liquide) ou encore pour récupérer les éléments précieux tel les petites particules de l'or qui se trouvent dans un liquide. Les phénomènes d'adsorption sont présents en catalyse, en électrochimie et en beaucoup d'autres domaines. L'adsorption joue un rôle très important dans les phénomènes d'adhésion entre les surfaces de solides. Elle intervient inévitablement dans le mécanisme de la croissance cristalline. Elle ne se limite pas aux surfaces solides, mais elle peut se produire aussi sur les surfaces des liquides. Ce phénomène joue un rôle très important dans la stabilité des états de dispersion d'autres phases (mousses, émulsions, colloïdes...). La surface d'un liquide est homogène par nature, mais sa forme est facilement modifiable. La présence d'un film adsorbé provoque une modification de cette tension superficielle [66].

Plusieurs facteurs sont pris en compte dans le phénomène d'adsorptions tels que la nature du milieu environnant, le type d'adsorbant, le temps de contact, la nature et la concentration de l'adsorbat ainsi que la température. De ce fait, on distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

II.2 Les types d'adsorption

II.2.1 L'adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons faibles (de l'ordre de 20 kJ/mol du type : forces de Van der Waals et électrostatiques). Elle se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante. Elle se produit aussi à des températures assez basses. Elle est en général réversible et on peut la comparer au dépôt de buée sur une paroi froide. L'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales. En physisorption, la structure des molécules adsorbées ne subit aucune modification notable (par rapport à l'état liquide ou gazeux). Sur les solides, elle est fréquemment mise en œuvre pour la purification des gaz ou la séparation entre solutés et solvants. C'est enfin la seule méthode dont on dispose pour mesurer avec exactitude la surface d'un solide poreux ou pulvérulent, en l'occurrence les catalyseurs et les pigments [66].

II.2.2 L'adsorption chimique

Dans d'autres cas, l'adsorption met en jeu des énergies de liaison importantes (plus de 100 kJ/mol). On parle alors d'adsorption chimique ou chimisorption. L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Les forces mises en jeu sont de même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et engendre une couche mono moléculaire. La chimisorption est responsable de la présence permanente de couches adsorbées (oxygène, eau, dioxyde de carbone...) sur la surface des solides. Cela provoque de grandes difficultés pour les études expérimentales nécessitant des surfaces propres. Mais l'intérêt essentiel de la chimisorption est de mieux comprendre le rôle des intermédiaires réactionnels responsables de l'activité catalytique des solides qui jouent un rôle considérable dans l'industrie chimique [66].

II.3 La désorption

La désorption représente le processus inverse de l'adsorption par lequel les molécules adsorbées se détachent du substrat. C'est un phénomène très complexe. On peut envisager plusieurs modes de désorption [66] :

- La désorption par élévation de température : en conséquence du caractère exothermique de l'adsorption, l'apport peut être direct par circulation d'un gaz chaud, ou indirect par l'intermédiaire d'échangeur,
- La désorption par diminution de pression : celle-ci provoque un vide qui est compensé par les gaz adsorbés sur la surface du solide,
- La désorption par déplacement : le solide est balayé par un fluide fortement adsorbé sur la surface de l'adsorbant. Ceci entraîne un changement de molécules sur la surface du solide. L'avantage de cette méthode est qu'elle ne présente aucun risque de destruction de l'adsorbant.

II.4 Les modèles d'adsorption

Le phénomène d'adsorption a été modélisé par plusieurs modèles mathématiques et empiriques dont chacun repose sur des hypothèses et des approximations. Parmi les modèles largement utilisés, on cite :

II.4.1 Modèle de Freundlich : Il relie le model empirique à la surface du solide à la concentration dans la phase poreuse fluide. Ce modèle est facilement applicable ; il permet de calculer de façon satisfaisante la capacité d'adsorption des corps poreux [66].

II.4.2 Modèle de Langmuir: Il s'applique de façon simple et satisfaisante dans de nombreuses situations expérimentales et repose sur plusieurs hypothèses:

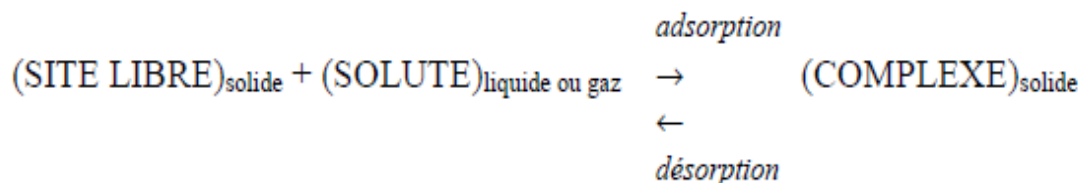
- tous les sites d'adsorption sont identiques, c'est-à-dire que les sites ont la même activité,
- il n'y a pas d'interactions entre deux molécules adsorbées sur deux sites voisins,
- l'adsorption progressive des molécules ne modifie pas les interactions adsorbat - adsorbant mises en jeu dans les fixations ultérieures,
- l'adsorption se fait en monocouche seulement.

Le modèle de Langmuir permet de calculer la surface spécifique des matériaux adsorbants ainsi que leurs capacités d'adsorption [66].

II.5 L'équilibre adsorption/désorption

II.5.1 Approche thermodynamique

La sorption d'un composé chimique (organique ou minéral) à la surface d'un solide (sol, charbon actif, zéolithe, oxyde métallique, résidus divers) est un équilibre entre une phénomène d'adsorption et l'interaction inverse de désorption, qui peut être schématisé par [67]:



Par suite, la sorption peut être caractérisée par une constante d'équilibre standard (K^0) et par des constantes de vitesse d'adsorption (k_{ads} ou k^1) et de désorption ($k_{\text{dés}}$ ou k^{-1}). La variation d'enthalpie libre (ΔG) en cours de processus est la différence entre l'enthalpie libre des produits (G_{complexe}) diminuée de la somme des enthalpies libres des réactifs ($G_{\text{site libre}} + G_{\text{soluté}}$), aux coefficients stœchiométriques près.

Elle peut être exprimée par la relation suivante :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln (a_{\text{complexe}} / a_{\text{site libre}} \cdot a_{\text{soluté}})$$

ΔG^0 = variation d'enthalpie libre standard.

$R = 8,314 \text{ J.mol.K}^{-1}$.

T = température absolue (K).

a = activité (mol.L⁻¹).

Négative en début de réaction, ΔG devient nulle quand l'équilibre est atteint et ΔG^0 peut être alors exprimé par l'équation 1.

$$\Delta G = - RT \cdot \ln K \dots\dots\dots 1$$

Quand $\Delta G^0 < 0$ (ce qui implique $K^0 > 1$), la réaction est spontanée.

A l'équilibre, la variation d'enthalpie libre standard ΔG^0 est encore la différence (équation 2) entre les énergies d'activation des réactions d'adsorption (E^1) et de désorption (E^{-1}).

$$\Delta G = E_1 - E_2 \dots\dots\dots 2$$

L'énergie d'activation est elle-même reliée à la constante de vitesse (k) de la réaction par la loi d'Arrhenius (équation 3).

$$K = D_e^{-E/RT} \dots\dots\dots 3$$

D : coefficient de fréquence de collision

Les équations (1), (2) et (3) permettent d'établir que :

$$\Delta G = - RT \ln \left(\frac{K_1}{K_{-1}} \right) \dots\dots\dots 4$$

Et par suite,

$$K^0 = \frac{K_1}{K_{-1}} \dots\dots\dots 5$$

II.5.2 Approche expérimentale (isothermes de sorption)

Au plan expérimental, il est d'usage dans les études de processus de sorption, de relier la concentration en complexes de surface formés à l'équilibre (quantité de soluté retenue par le solide, Q_e , en mol.kg⁻¹ ou kg.kg⁻¹ ou unités dérivés) à la concentration en équilibre en soluté dans la phase liquide ou gazeuse (C_e , en mol.L⁻¹ ou kg.kg⁻¹ ou unités dérivées).

La relation obtenue est appelée « isotherme d'équilibre » à condition que l'expérience soit effectuée à température constante.

$$q_e = \left(\frac{V}{m}\right) \cdot (C_0 - C_e) + q_0 \quad \dots\dots\dots 6$$

q_e : quantité adsorbé à l'équilibre.

C_e : concentration à l'équilibre.

V : volume de solution,

m : masse de solide adsorbant,

C_0 : concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse,

q_0 : concentration en soluté initialement présente sur le solide (généralement nul ou négligeable).

Une classification des isothermes est basée sur leur forme et sur leur pente initiale [68], d'autres études présentent une synthèse plus ou moins détaillée sur cette classification [69] [70].

Parmi les formes d'isothermes on distingue (Figure II.1) :

- 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 ».

Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs. La forme « H » est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide. La forme « L » correspond plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. L'isotherme est de forme convexe,

ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante. La forme « S » présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée. La forme « C » est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles.

Une autre interprétation possible des données expérimentales est de tracer le coefficient de distribution $K_d = q_e/C_e$ en fonction de q_e , en échelle linéaire ou logarithmique, notamment quand les expérimentations ont été effectuées sur plusieurs ordres de grandeur de concentration [70].

Le tracé de K_d vs q_e exhibe :

- 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.

Les modélisations dites de « Langmuir », «Langmuir – 2 sites», sont celles qui décrivent le mieux les données de l'isotherme de type « L », alors que le type « H » serait mieux décrit par les modélisations dites de « Freundlich », « Langmuir- Freundlich » et « Freundlich généralisé » [70].

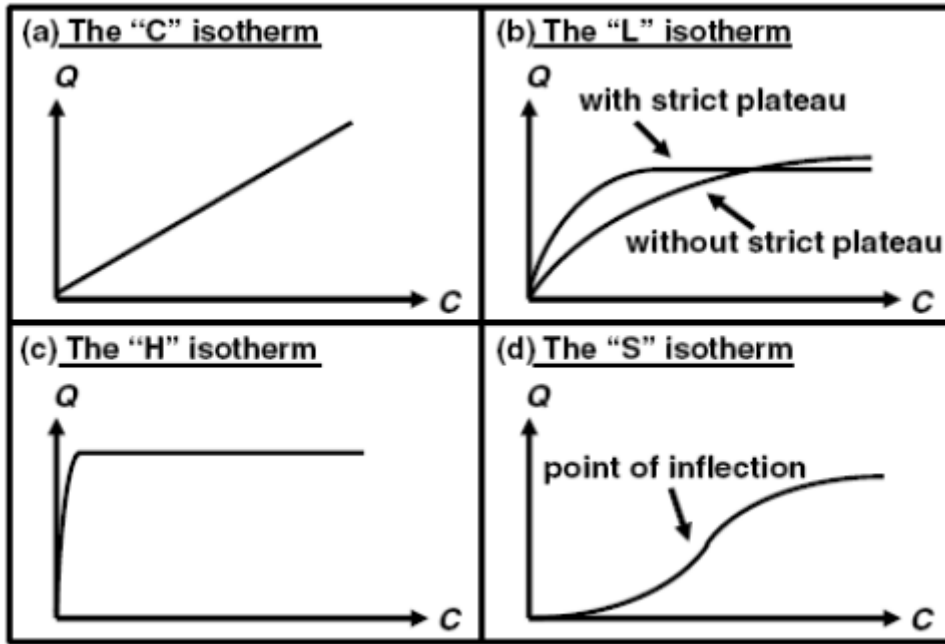


Figure II.1 : Les quatre types d'isothermes [68], [69].

II.6 Modélisation des isothermes d'équilibre mono- soluté à deux paramètres

II.6.1 Modèle de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich est le plus communément utilisé avec celui de Langmuir [67]. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possibles interactions entre les molécules adsorbées.

$$q_e = K_f \cdot C_e^n \dots\dots\dots 7$$

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e :

$$\log q_e = \log K_f + n \log C_e \dots\dots\dots 8$$

Une autre exploitation possible des résultats par l'isotherme de Freundlich consiste à tracer en échelle logarithmique les variations du coefficient de distribution K_d en fonction de q_e :

$$\log K_d = \left(\frac{1}{n}\right) \log K_f + \left[\frac{(n-1)}{n}\right] (\log q_e) \dots\dots\dots 9$$

K_F est une constante qui est relative à la capacité d'adsorption. C_e est souvent exprimé en mg.L^{-1} et q_e en mg.g^{-1} . La relation entre K_F et la capacité maximum d'adsorption (q_m) est :

$$K_f = \frac{q_m}{C_0^n} \dots\dots\dots 10$$

Le constant n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis [71] que de faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante « n » est très souvent remplacé par « $1/n$ » ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C.

II.6.2 Modèle de Langmuir

Les hypothèses initiales sont que le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_m), que tous les sites actifs sont identiques, qu'ils ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Il s'agit dans ce cas d'une simple application de la loi d'action de masse conduisant à la constante thermodynamique d'équilibre K^0 définie ci-dessus (équation 11).

$K^0 = (a \text{ complexes}) \text{ éq} / (a \text{ sites libres}) \text{ éq. } (a \text{ soluté}) \text{ éq.}$

En remplaçant les activités par des concentrations et K^0 par K_L , l'équation devient :

$$K_L = \frac{q_e}{C_e \cdot (q_m - q_e)}$$

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \dots\dots\dots 11$$

K_L : constante d'équilibre de Langmuir.

θ : taux de recouvrement.

Des développements de l'équation 11 conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature [71], deux d'entre elles sont très couramment utilisées :

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m} \right) + \frac{1}{K_L \cdot C_e \cdot q_m} \quad \text{langmuir I12}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L \cdot q_m} \right) + \left(\frac{C_e}{q_m} \right) \quad \text{langmuir II 13}$$

Quand q_e et q_m sont exprimées en mg. g⁻¹ et C_e en mg.L⁻¹, la constante K_L est exprimée en L.mg⁻¹. Notons que K_L est souvent appelée « b » ou encore « L » et que certains auteurs définissent le rapport R_L (équation 14) comme une grandeur sans unité indiquant si l'adsorption est d'autant plus favorable lorsque R_L tend vers zéro ($R_L \rightarrow 0$) et d'autant plus défavorable lorsque R_L tend vers 1 ($R_L \rightarrow 1$), [72].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad \text{..... 14}$$

II.7 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'adsorption correspond à l'accumulation d'un soluté présent dans une phase liquide ou gazeuse à la surface d'un matériau adsorbant. Ce transfert de matière peut être décrit par deux modes d'adsorption :

- l'adsorption physique réversible (ou physisorption) mettant en jeu des forces intermoléculaires de faible énergie (Forces de Van Der Waals ou électrostatiques) entre la surface de l'adsorbant et les molécules de soluté, gouvernée par la distribution de la taille des pores.
- l'adsorption chimique irréversible (ou chimisorption) qui se traduit par la formation de liaisons chimiques (ou ioniques) entre les molécules de soluté et les groupements fonctionnels de la surface de l'adsorbant. La chimisorption correspond à une adsorption sur sites spécifiques et dépend de la nature chimique de la surface de l'adsorbant, de l'adsorbat et du solvant.

L'importance relative de ces interactions est fonction de plusieurs facteurs, comme la nature du soluté, les caractéristiques de l'adsorbant, la physico-chimie de la solution (pH, température, force ionique) et la présence d'autres composés organiques.

II.7.1 Nature du soluté

L'adsorption d'un soluté sur charbon actif est fortement liée à la nature du soluté (taille de la molécule, polarité, nature et position de ses groupements fonctionnels, présence d'insaturation, solubilité). La solubilité joue un rôle important, puisque plus elle est forte plus l'adsorption est faible. La taille de la molécule (ou la masse molaire) est également à prendre en compte, puisque l'encombrement de la molécule peut l'empêcher d'atteindre des sites d'adsorption situés dans les plus petits pores. Pour une même famille de composés, plus la masse molaire est grande plus l'adsorption du composé est facile [73], [74].

II.7.2 Caractéristiques de l'adsorbant

Les caractéristiques de l'adsorbant ont des effets sur l'adsorption physique (distribution de la taille des pores, surface accessible) mais aussi sur l'adsorption chimique à cause des groupements fonctionnels à la surface du charbon. Par traitement chimique des charbons, l'acidité de la surface augmente, ce qui se traduit par une augmentation de la polarité de la surface et donc par une diminution de l'adsorption des composés hydrophobes [75].

Toute fois, pour les composés pour lesquels les interactions soluté charbon sont principalement de nature physique, le volume poreux, la surface spécifique et la taille des pores ont plus d'effet sur l'adsorption du soluté que la nature chimique de la surface du charbon [75], [76].

Enfin, de nombreux auteurs ont montré que la granulométrie du charbon n'avait pas d'effet sur les équilibres d'adsorption [77], [78], [79]. Le broyage du charbon ne joue pas sur le volume poreux et le diamètre moyen des pores [77], [80]. Par contre, la taille des particules de charbon a un effet majeur sur la cinétique d'adsorption d'où l'importance du choix du temps de contact pour atteindre l'équilibre d'adsorption [47], [79], [80].

II.7.3 Caractéristiques physico-chimiques de la solution

La diminution des capacités d'adsorption des composés organiques lorsque la température augmente [77], [82], [83], [84]. L'augmentation de la température conduit, en effet, d'une part à une augmentation des vitesses (notamment pour les étapes de diffusion), mais aussi à une désorption plus importante. Ce qui se traduit globalement par une diminution des capacités d'adsorption.

Le pH de la solution a un effet à la fois sur l'adsorbat et sur l'adsorbant (groupements fonctionnels). Pour les solutés qui ne se trouvent pas sous formes ionisées aux pH étudiés,

l'effet du pH sera négligeable. Par contre, pour les composés dont le pK_a est voisin des pH étudiés, ce paramètre aura un effet sur la capacité d'adsorption de ces solutés [85], [86], [87], [88]. L'adsorption de composés organiques n'est pas modifiée par la présence de tampon dans le milieu [80], [89].

II.7.4 Présence de co-adsorbats

Deux solutés en présence peuvent s'adsorber avec une cinétique propre à chacun soit sur des sites communs aux deux solutés (sites non spécifiques) ou encore sur des sites spécifiques à chacun d'eux, voire selon un mode mixte avec une pondération variable.

Généralement, l'adsorption du composé le plus adsorbable est favorisée, toute fois la présence de co-adsorbats organiques peut modifier l'adsorption du composé cible suivant deux mécanismes:

- la compétition directe au niveau des sites de l'adsorbant,
- le blocage physique qui empêche le composé cible de s'adsorber sur des sites situés en profondeur de la structure [90].

II.8 Spectrophotométrie UV - Visible et Infra Rouge

L'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine qui s'étend du proche ultraviolet au très proche infrarouge (entre 180 et 1100 nm) a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Cette partie du spectre désignée par l'UV Visible parce qu'elle englobe les radiations visibles pour l'œil humain, apporte peu d'informations structurales. Par contre, elle a beaucoup d'importance en analyse quantitative.

La spectroscopie Ultraviolet - visible ou spectrométrie Ultraviolet - visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine des ultraviolet (200 nm – 900 nm), du visible, et jusqu'au proche infrarouge (750 nm - 1 400 nm). Soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules subissent une transition électronique. Cette technique est complémentaire de la spectroscopie de fluorescence en ce sens que la fluorescence met en jeu des transitions depuis l'état excité jusqu'à l'état fondamental alors que la spectroscopie d'absorption traite des transitions entre état fondamental et état excité [91].

L'absorption des radiations lumineuses dans le domaine 400-4000 cm^{-1} fournit des informations complémentaires structurales. La spectroscopie infrarouge est une méthode très utilisée pour mettre en évidence l'existence de fonctions chimiques.

Pour observer les vibrations du réseau, les échantillons solides sont dilués dans un matériau transparent aux infrarouges tel le KBr. Le mélange est broyé suivi d'une compression sous une pression de 10 atm [92]. On place un petit échantillon d'un composé devant la lumière de (IR). Le spectrophotomètre mesure automatiquement, dans un domaine de fréquences données, l'énergie lumineuse arrivant sur l'échantillon et enregistre sur un graphique le pourcentage de cette énergie qui est transmise. Toute radiation absorbée par la molécule apparaît comme une bande dans le spectre.

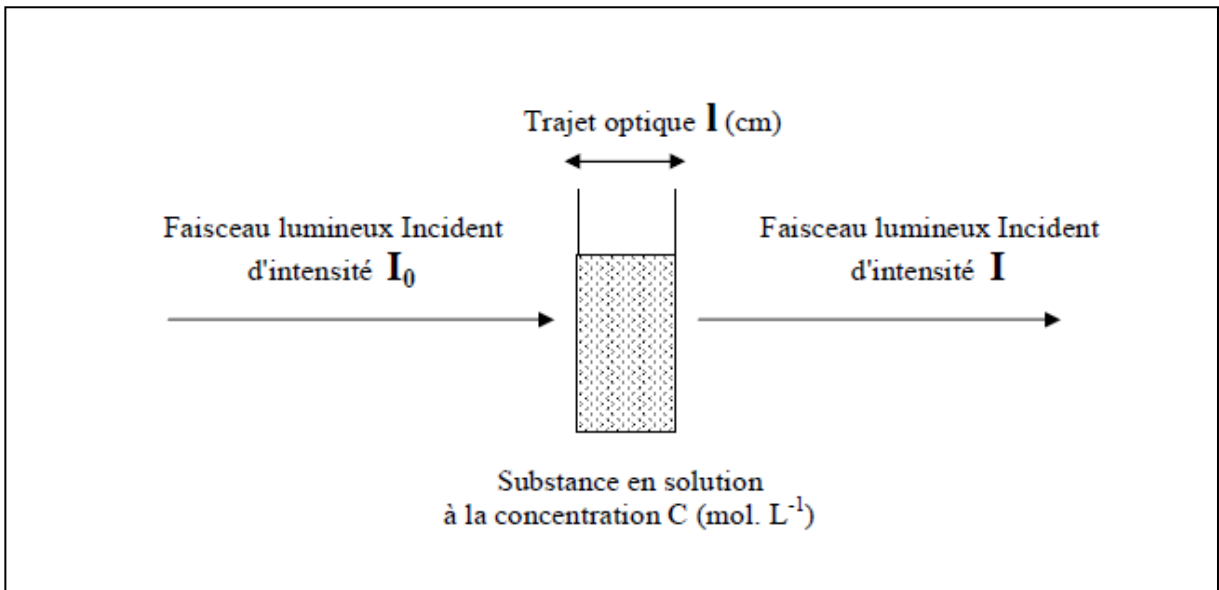
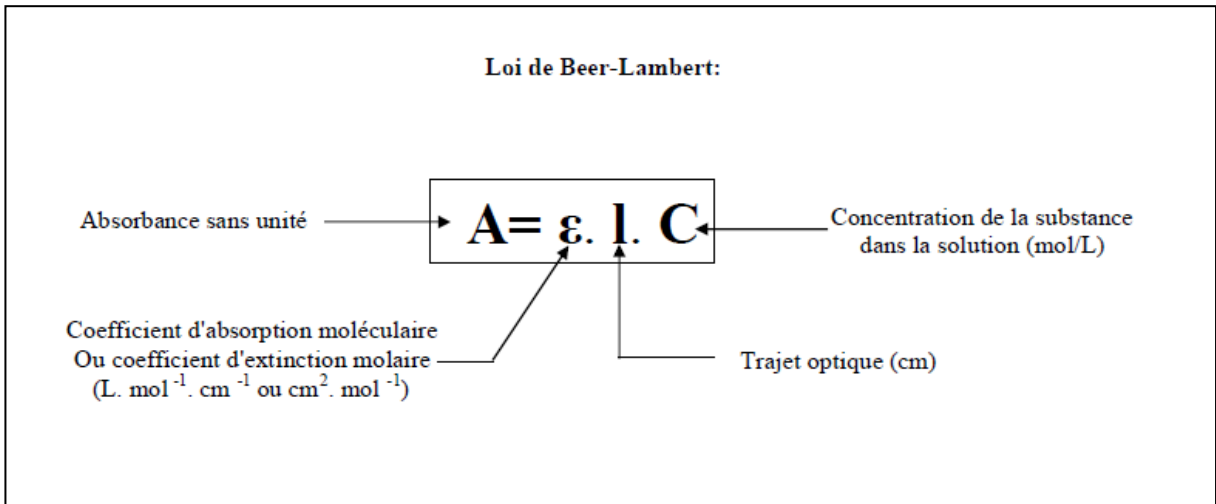
Les atomes dans une molécule n'occupent pas des positions fixes mais sont en perpétuelle vibration autour d'une position moyenne. Ce mouvement de vibration est quantifié.

L'absorption de lumière (IR) par la molécule, fait passer celui-ci à un état excité, dans lequel l'amplitude de vibration est plus grande. En général une absorption d'une quantité de lumière (IR) ne peut se produire que lorsque le moment dipolaire de la molécule varie en passant d'un état à l'autre. L'absorption de la lumière traduira donc la variation des modes de vibration de la molécule. Chaque fréquence étant spécifique d'un type de liaison et d'environnement [93].

Le calcul d'absorbances des composés dans le domaine de l'infrarouge ainsi que dans celui du proche UV Visible se fait par l'application de la loi de Beer Lambert qui constitue la base de la méthode [92].

❖ **Loi de Beer Lambert :**

Beer a établi une loi qui permet de calculer la quantité de lumière transmise après passage à travers une épaisseur donnée d'un composé en solution dans une matrice non absorbante. On associe à ses travaux ceux de Lambert qui avait posé les bases de la photométrie. Il en résulte la loi de Beer Lambert présentée sous la forme actuelle:



II.9 Conclusion

Cette synthèse bibliographique a permis de comprendre le phénomène d'adsorption, les méthodes d'élaboration des charbons actifs et leurs utilisations dans l'industrie. Ceci a permis de conclure que l'efficacité du système utilisé dépend fortement des caractéristiques du support et des paramètres physico-chimiques du milieu.

Actuellement, la préparation des charbons actifs à base de bitume dotés d'un grand pouvoir adsorbant est d'un grand intérêt environnemental et industriel [66]. Dans ce sens, ce travail consiste à étudier les meilleures conditions nécessaires à la préparation d'un charbon actif à base de bitume. La procédure proposée est la suivante : après la carbonisation sous atmosphère inerte, le charbon brut du bitume est activé chimiquement avec de l'acide phosphorique on se propose ensuite d'étudier les trois principales conditions opératoires qui agissent sur le rendement et la qualité du charbon actif obtenu, à savoir, la température d'activation, le temps d'imprégnation (temps de séjour) et la quantité d'acide polyphosphorique nécessaire à l'activation pour arriver aux conditions optimales du processus d'activation.

Les différents charbons actifs préparés sont caractérisés en utilisant différentes molécules polluantes (phénol, bleu de méthylène et rouge Congo) pour déterminer leurs efficacités et leurs capacités d'adsorption et déterminer en fin l'indice d'iode. La présence de groupes fonctionnels sur leurs surfaces est déterminée par spectroscopie FTIR.

III.1 Introduction

Les hautes capacités d'adsorption d'un charbon actif sont associées à sa porosité interne et à son rapport avec les propriétés tel que la région de surface, le volume de pores et la distribution des tailles de pores. Le type de porosité est dicté par le type de matière première employé. Cependant, la méthode d'activation est un autre paramètre qui peut influencer la distribution de la dimension du pore.

La préparation de charbon actif par activation chimique de H_3PO_4 consiste principalement en deux étapes consécutives: la carbonisation et l'activation. Il a été rapporté d'après la synthèse bibliographique précédente, que le ratio de réactif / précurseur et les conditions de l'imprégnation et la carbonisation sont des facteurs importants dans la détermination des propriétés du charbon actif résultant. Ces facteurs ont été largement examinés dans l'étude présente.

III.2 Préparation du charbon actif

III.2.1 Carbonisation

L'objectif de cette opération est la décomposition thermique de la matière, de telle manière que toutes les autres espèces sont éliminées sauf le carbone. La carbonisation est effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Le bitume routier 40 /50 issu du raffinage de pétrole a été employé dans cette opération comme matière première pour la préparation de charbon actif.

On prend le bitume (134,70 g) dans un creusé et on le met dans un four électrique à une température de $600^\circ C$ pendant 2 heures sous un flux d'azote avec un débit de 750 ml.min^{-1} .

La masse du bitume carbonisé après cette opération est égale à 18,14 gr, cette masse est broyée et tamisée [0,3-0.5mm].

❖ **Le Rendement de la carbonisation et calcul de la perte de masse :** [66]

Masse initiale de Bitume \longrightarrow 100 %

Masse de Bitume carbonisé \longrightarrow R

$$R (\text{rendement}) = \frac{\text{masse de Bitume carbonisé}}{\text{masse initial de Bitume}} \times 100$$

$$R = \frac{18.14}{134.70} \times 100 \implies \boxed{R = 13.46 \%}$$

Il existe plusieurs manières de suivre l'évolution de la masse ; on a choisi le pourcentage en perte de masse, vu que c'est un rapport sans dimension qui est défini comme suit :

$$\text{perte de masse (\%)} = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \times 100$$

Avec m_0 et m_f qui représentent respectivement la masse initiale et la masse final.

$$\text{Perte de masse (\%)} = 86.54 \%$$

III.2.2 Imprégnation

Elle consiste à imprégner le bitume carbonisé avec une solution d'acide phosphorique concentrée (H_3PO_4) qui est un agent très oxydant dans un rotavapeur à la température de 60°C . La concentration de l'acide et le temps d'imprégnation sont changés pour voir leur effet sur la préparation du charbon et sur ses propriétés.

- Imprégnation 1:

10 ml H_3PO_4 85 % avec 1g bitume carbonisé pendant 01 heure,
10 ml H_3PO_4 85 % avec 1g bitume carbonisé pendant 02 heures,
10 ml H_3PO_4 85 % avec 1g bitume carbonisé pendant 03 heures.

- Imprégnation 2 :

10 ml H_3PO_4 40 % avec 1g bitume carbonisé pendant 01 heure,
10 ml H_3PO_4 40 % avec 1g bitume carbonisé pendant 02 heures,
10 ml H_3PO_4 40 % avec 1g bitume carbonisé pendant 03 heures.

- Imprégnation 3 :

10 ml H_3PO_4 20 % avec 1g bitume carbonisé pendant 01 heure,
10 ml H_3PO_4 20 % avec 1g bitume carbonisé pendant 02 heures,
10 ml H_3PO_4 20 % avec 1g bitume carbonisé pendant 03 heures.

III.2.3 Activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse du charbon en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface capable de réagir avec d'autres espèces. Le charbon imprégné avec l'acide poly phosphorique est transféré dans un four électrique sous une température de 600°C pendant 02 heures.

III.2.4 Lavages

Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, les échantillons sont lavés à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'au pH 6 puis filtré.

III.2.5 Séchages

On introduit les échantillons dans une étuve à 110° C pendant 24 heures pour l'élimination de l'eau. Le charbon est activé et prêt pour les opérations de caractérisation.

III.3 Analyse par spectroscopie Infrarouge

Afin d'étudier les fonctions chimiques présentes à la surface du charbon actif préparé, on fait appel à la spectroscopie Infrarouge. On fait une comparaison entre le spectre du charbon brut et celui du charbon activé en vue de comprendre l'action de l'acide phosphorique lors de la réaction d'activation.

La comparaison des deux spectres IR représentés dans les figures III.16 et III.17 montre la disparition ou la diminution de l'intensité de certaines bandes et l'apparition d'autres.

Tableau III.1: Les principales bandes présentes dans les spectres Infrarouge.

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution
3200 – 3600	Fréquence de vibration des groupements O-H des fonctions alcool libre et lié.
2850 – 2970	Fréquence de vibration des groupements Csp ₃ -H.
1450-1650	C-H (-CH ₃ ; -CH ₂) et C=C oléfines

L'analyse par FTIR a montré la présence de groupes aliphatiques, d'anneaux aromatiques et de groupes phénoliques ou lactoniques sur la surface des charbons actifs préparés.

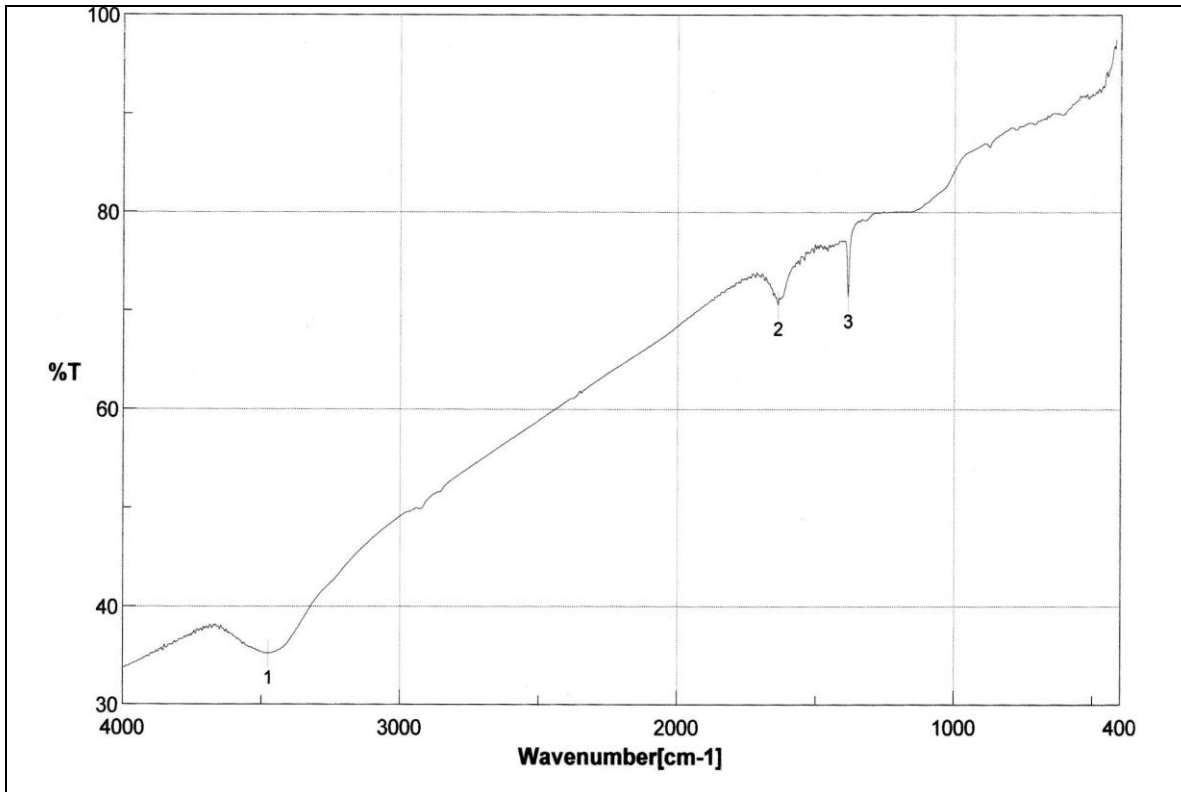


Figure III.1 : Spectre Infra Rouge du charbon brut.

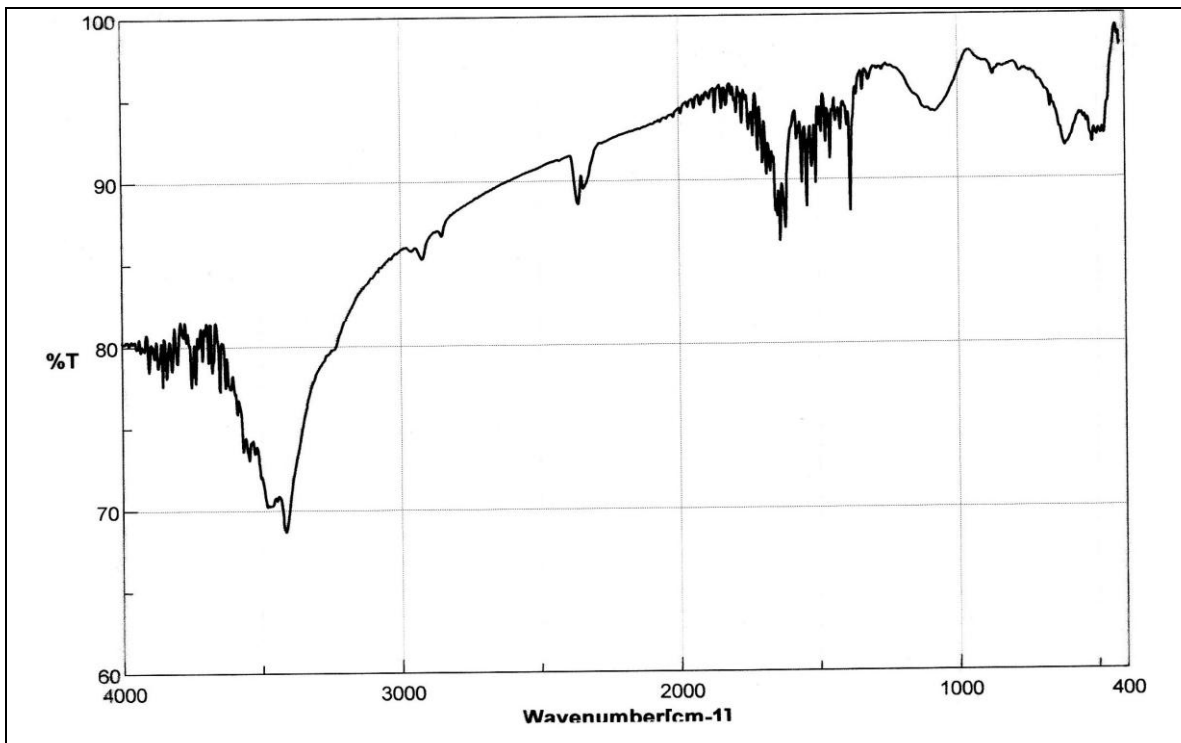


Figure III.2 : Spectre Infra Rouge du Charbon activé avec de l'acide phosphorique.

III.4 Préparation des solutions

III.4.1 Solution du bleu de méthylène

On pèse le bleu de méthylène (25 mg) dans une fiole de 1 L. On ajoute l'eau distillée jusqu'à la marque tout en agitant sous une température ambiante.

❖ Courbe d'étalonnage:

Masse de bleu de méthylène est 25 mg dans un 1 L d'eau distillé.

Tableau III.2: Variation de l'absorption en fonction de la concentration du Bleu de méthylène.

V BM (ml)	V eau (ml)	Concentration (mol/l)	Absorbance
0	100	0.0	0,000
10	90	7,82E-06	0,085
20	80	1,57E-05	0,173
30	70	2,35E-05	0,258
40	60	3,14E-05	0,351
50	50	3,92E-05	0,437
60	40	4,70E-05	0,525
70	30	5,49E-05	0,615
80	20	6,27E-05	0,701
90	10	7,06E-05	0,793
100	00	7,84E-05	0,875

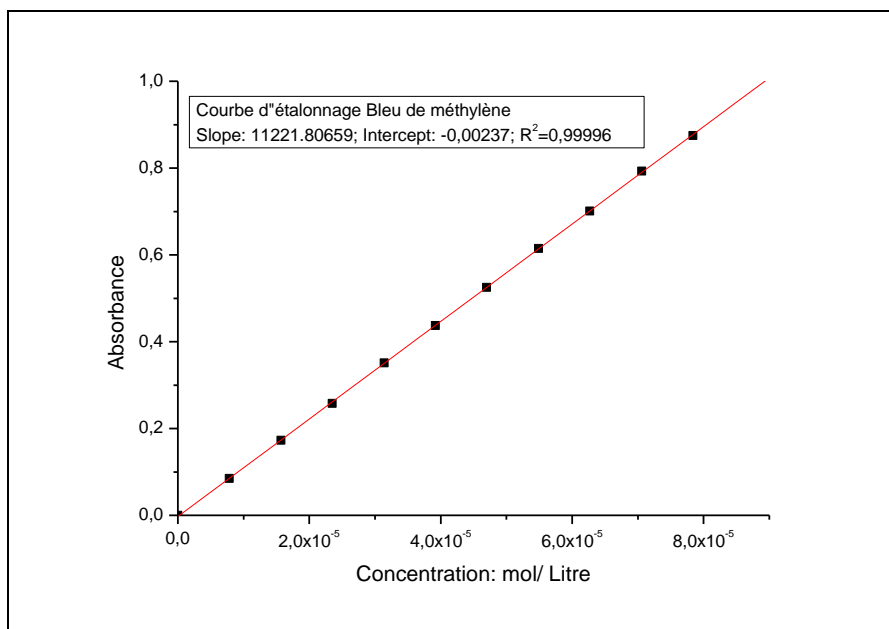


Figure III.3: La courbe d'étalonnage pour le bleu de méthylène.

III.4.2 Solution de phénol

On pèse le phénol (25 mg) dans une fiole de 1 L. On ajoute l'eau distillée jusqu'à la marque tout en agitant sous une température ambiante.

❖ La courbe d'étalonnage:

25 mg du phénol dans un 1L d'eau distillé.

Tableau III.3: Variation de l'absorption en fonction de la concentration du Phénol.

V (ml) phénol	V (ml) eau	C (mol/l)	A _{269,5}
0	100	0	0,000
10	90	2,66E-05	0,043
20	80	5,32E-05	0,091
30	70	7,98E-05	0,134
40	60	1,06E-04	0,18
50	50	1,33E-04	0,226
60	40	1,60E-04	0,27
70	30	1,86E-04	0,313
80	20	2,13E-04	0,36
90	10	2,39E-04	0,404
100	00	2,66E-04	0,447

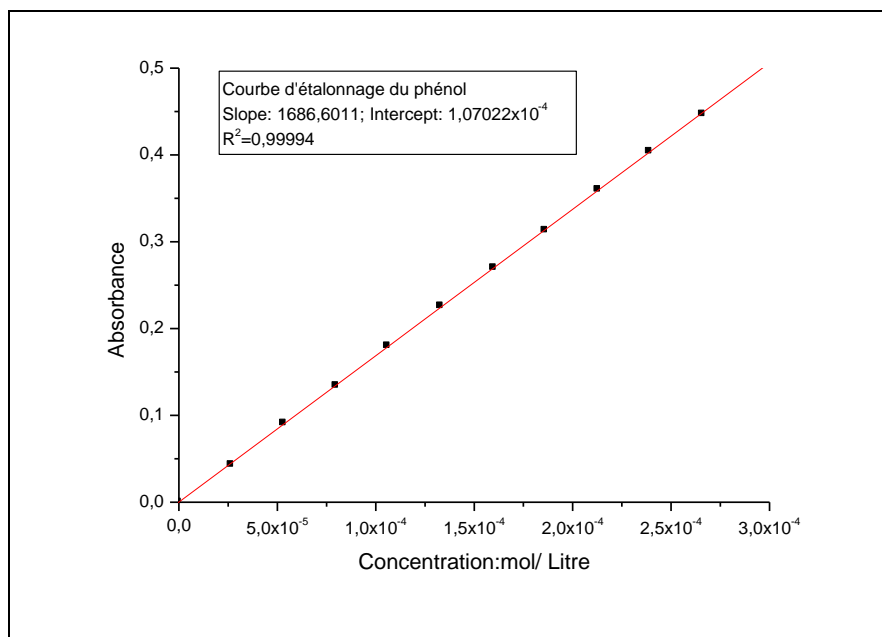


Figure III.4: La courbe d'étalonnage pour le phénol.

III.4.3 Solution du Rouge Congo

On pèse le Rouge Congo (25 mg) dans une fiole de 1 L. On ajoute l'eau distillée jusqu'à la marque tout en agitant sous une température ambiante.

❖ La courbe d'étalonnage:

25 mg de Rouge Congo dans une fiole de 1 litre eau distillé.

Tableau III.4: Variation de l'absorption en fonction de la concentration du Rouge Congo.

V _{RC} (ml)	Veau (ml)	C (mol/l)	A (nm)
0	100	0.0	0,000
10	90	3,59E-06	0,064
20	80	7,18E-06	0,125
30	70	1,08E-05	0,186
40	60	1,44E-05	0,25
50	50	1,79E-05	0,31
60	40	2,15E-05	0,369
70	30	2,51E-05	0,434
80	20	2,87E-05	0,496
90	10	3,23E-05	0,558
100	00	3,59E-05	0,62

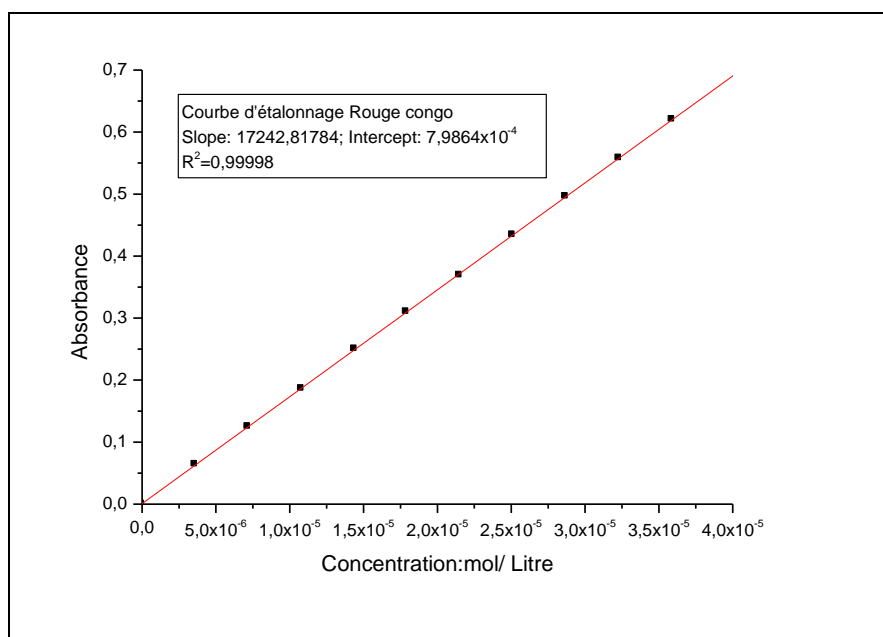


Figure III.5: La courbe d'étalonnage pour le rouge Congo.

III.4.4 Préparation des solutions utilisées dans la détermination du nombre d'iode pour le charbon actif

III.4.4.1 Définition et Objectif

Le nombre d'iode est un indicateur relatif de porosité dans un charbon actif. Il ne fournit pas nécessairement une mesure de la capacité du charbon d'adsorber une autre espèce. Le nombre d'iode peut être utilisé comme une approximation de région de la surface pour quelques types de charbon actif.

Cependant, il doit être se rendu compte que tout rapport entre région de la surface et nombre d'iode ne peut pas être généralisé. Il varie avec les changements de la matière primitive du charbon, les conditions du traitement, et la distribution du volume du pore [95].

III. 4.4.2 Préparation des solutions

III. 4.4.2.1 Acide hydrochlorique HCl (5%)

On ajoute d'acide hydrochlorique concentré (37 %) (70 ml) à de l'eau distillée (550 ml) et on mélange bien. Une éprouvette graduée peut être utilisé pour mesurer le volume [95].

III. 4.4.2.2 Thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) (0.1 N)

On dissolv le thiosulfate du sodium (24.820 g) approximativement dans de l'eau distillée (75 ml) fraîchement bouillie. On ajoute Na_2CO_3 ($0.10 \pm 0.01\text{g}$) pour minimiser la décomposition bactérienne de la solution du thiosulfate.

On transfère le mélange dans une fiole et on le dilue jusqu'à 1 litre, puis on le laisse supporter au moins 4 jours avant standardisation. La solution devrait être entreposée dans une bouteille ambrée [95].

III. 4.4.2.3 Solution de l'Iode standard I_2 (0.1 N)

On pèse de l'iode (12.700 g) et de l'iodure du potassium (KI) (19.100 g) dans un vase à bec puis on les mélange. On ajoute 2 à 5 ml d'eau au vase à bec tout en agitant, en même temps on ajoute à chaque fois de l'eau distillé (5 ml) ,en remuant jusqu'à ce que le volume total soit 50 à 60 ml. On laisse la solution se reposer au minimum 4 h pour assurer que tous les cristaux sont entièrement dissous. Le remuement occasionnel pendant cette période de 4 h aidera à la dissolution. Ensuite on transfère le mélange dans un flacon de 1 L volumétrique et on en remplit avec de l'eau distillée jusqu' à la marque. Enfin on met la solution dans une bouteille ambrée [95].

III. 4.4.2.4 Solution d'Iodate de Potassium KIO_3 (0.1N)

On pèse de l'iodate de potassium fondamental (KIO_3) (4g) et on le met dans une étuve à 110 ± 5 °C pendant 2 h le refroidir dans un dessiccateur.

On dissout de l'iodate du potassium sec (3.5667 ± 0.1 mg) dans de l'eau distillée (100 ml). Ensuite on transfère le tout dans un flacon de 1L volumétrique et on remplit avec de l'eau distillée jusqu'à la marque, après une agitation on met la solution dans une bouteille ambrée bien fermée [95].

III. 4.4.2.5 Solution d'Amidon

On mélange de l'amidon (1.0 ± 0.5 g) avec de l'eau distillée froide (5 à 10 ml) en faisant une pâte. Puis on ajoute de l'eau distillée (25 ± 5 ml) supplémentaire à la pâte de l'amidon tout en agitant. On continue d'ajouter tout en agitant jusqu'à qu'on atteigne le volume de 1 litre [95].

III. 4.4.3 Standardisation des solutions**III. 4.4.3.1 Solution de thiosulfate de Sodium (0,1 N)**

On met 25 ml d'iodate de potassium (KIO_3) dans un flacon de 250 ml et on ajoute 2 ± 0.01 g d'iodure de potassium (KI) tout en secouant le flacon pour dissoudre les cristaux d'iodure de potassium. On met par une pipette 5.0 ml d'acide hydrochlorique concentré dans le flacon. Ensuite on fait une titration d'iode libre avec la solution du thiosulfate de sodium jusqu'à ce qu'une couleur jaune légère soit observée dans le flacon. Enfin on ajoute quelques gouttes d'indicateur d'amidon et on continue le titrage jusqu'à ce qu'une goutte produise une solution incolore [95].

On détermine la normalité de la solution de thiosulfate de sodium comme suite :

$$N_I = (P \times R) / S \quad \dots\dots (1)$$

N_I : normalité de thiosulfate de potassium N.

P : volume d'iodate de potassium ml.

R : normalité d'iodate de potassium N.

S : volume de thiosulfate de sodium ml.

Le pas du titrage devrait être fait en triple exemplaire pour faire la moyenne des résultats de la normalité. Les reproductions supplémentaires devraient être faites si la gamme de valeurs est 0.1 ± 0.003 N.

▪ **Le calcul :** $N_I = (P \times R) / S \quad \dots\dots (1)$

$P = 25$ ml

$R = 0.1$ N

$S = 25.8$ ml (d'après le titrage)

$N_I = (25 \times 0.1) / 25.8$

$$N_I = 0.0968 \text{ N}$$

III. 4.4.3.2 Solution d'iode 0.1 N

On met 25 ml de solution d'iode dans un flacon de 250 ml puis on fait le titrage avec la solution de thiosulfate de sodium (voir III.3.4.2.3) standardisé jusqu'à ce que la solution de l'iode soit une couleur jaune légère, on ajoute quelques gouttes d'indicateur de l'amidon et on continue le titrage jusqu'à ce qu'une goutte produise une solution incolore.

La détermination de la normalité de la solution d'iode est comme suite :

$$N_2 = (S \times N_1) / I \dots\dots (2)$$

N_2 : normalité d'iode N.

S : volume de thiosulfate de sodium ml.

N_1 : normalité de la solution de thiosulfate de sodium N.

I : volume de solution d'iode ml.

Le pas du titrage devrait être fait en triple exemplaire pour faire la moyenne des résultats de la normalité. Les reproductions supplémentaires devraient être faites si la gamme de valeurs est 0.1 ± 0.003 N.

▪ **Le Calcule:** $N_2 = (S \times N_1) / I \dots\dots (2)$

$S = 25.2$ ml (d'après le titrage).

$N_1 = 0.0968$ N.

$I = 25$ ml.

$N_2 = (25.2 \times 0.0968) / 25$

$$N_2 = 0.0967 \text{ N}$$

III. 4.4.4 Procédure [95]

On pèse trois masses différentes de charbon actif et on transfère chaque échantillon pesé de charbon à un propre flacon de 250 ml équipé par un bouchon de verre.

On ajoute 10 ml de la solution d'acide hydrochlorique dans chaque flacon qui contient le carbone. On ferme les flacons et on lance l'agitation jusqu'à ce que le carbone soit complètement imprégné.

On place les flacons sur plaque chauffante après avoir enlever les bouchons pendant 30 s pour dégager tout le soufre qui peut perturber les résultats de l'opération, puis on refroidit les flacons à la température ambiante.

On ajoute 100.0 ml de solution d'iode I_2 (0.1 N) dans chaque flacon, on ferme les flacons immédiatement puis on lance l'agitation pendant 30 s, Rapidement on filtre chaque mélange dans un autre flacon par gravité à travers un drap de papier du filtre plissé.

Pour chaque filtrat, on utilise les premiers 20 à 30 ml pour rincer la pipette, on abandonne les portions du rinçage. Avec une pipette on mesure 50 ml de chaque filtrat dans un flacon propre de 250 ml.

On fait le titrage de chaque filtrat avec la solution de thiosulfate du sodium standardisé (0.100 N) jusqu'à ce que la solution soit jaune pâle, on ajoute 2 ml de la solution de l'indicateur d'amidon et on continue le titrage avec thiosulfate du sodium jusqu'à ce qu'une goutte produise une solution incolore.

La quantité du carbone utilisé dans la détermination est gouvernée par l'activité du carbone. Si les normalités du filtrat (C) ne sont pas dans la gamme de 0.008 N à 0.040 N, on répète la procédure en utilisant des poids de carbone différents.

III. 4.4.5 Calculs

Deux calculs sont exigés pour chaque dosage du charbon X/m et C.

1 - calculer la valeur de X/M

$$A = (N_2) \times (12693.0) \dots\dots\dots (3)$$

N_2 : normalité d'iode I_2 .

$$A = 1.22 \cdot 10^3$$

$$B = (N_1) \times (126.93) \dots\dots\dots (4)$$

N_1 : normalité de thiosulfate du sodium.

$$B = 12.28$$

$$DF = (I+H) / F \dots\dots\dots (5)$$

DF: facteur de dilution.

I: volume d'iode ml.

H : volume d'HCl 5 % ml.

F : volume de filtrat ml.

$$DF = 2.2$$

$$X/m = [A - (DF) (B) (S)] / m \dots\dots (6)$$

X/m : adsorption d'iode mg/g.

S : volume de thiosulfate ml.

m : masse du charbon g.

2 – calcule la valeur de C :

$$C = (N_1 \times S) / F \dots\dots\dots (7)$$

C : filtrat résiduel N.

N_1 : normalité de thiosulfate du sodium N.

F : volume de filtrat ml.

3 - Dosage du carbone : peuvent être estimé comme suit:

$$m = [A - (DF) (C) (126.93) (50)] / E \dots\dots (8)$$

m : masse du charbon g.

$A = (N_2) \times (12693.0)$

DF : facteur de la dilution.

C : filtrat résiduel N.

E : Nombre de l'iode estimé du carbone.

III.5 Cinétique d'adsorption

III.5.1 Bleu de méthylène

III.5.1.1 Adsorption du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant organique; il est souvent utilisé pour caractériser les adsorbants et pour évaluer leur performance. Le choix de ce colorant vient du fait qu'il est à la fois de nature organique, cationique, basique et de taille moyenne. Sa surface spécifique est égal a $130 (A^\circ)^2$ et possède une masse molaire égale a 319.852 g/mol [96].

La figure III.4 représente l'évolution de la quantité de bleu de méthylène adsorbée sur le charbon en fonction du temps. Ce facteur est défini comme suit :

$$Q = \frac{(C_i - C_f)}{m} \times V$$

Avec :

C_i : la concentration initiale

C_f : la concentration finale

m : la masse de charbon

V : le volume de la solution

10 mg charbon actif avec 25 ml de solution mère de bleu de méthylène sa concentration est 25 mg/l sous une agitation continue.

❖ **Charbon imprégné pendant 01 heure:**

Tableau III.5: Etude cinétique de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur charbon actif
(temps d'imprégnation 1 heure).

Absorbance	Ce (mg/l)	Q (mg/g)	Temps (min)
0,522	14,9	25,2	10
0,486	13,9	27,7	20
0,460	13,2	29,6	30
0,437	12,5	31,2	40
0,398	11,4	34,0	50
0,385	11,0	34,9	60
0,287	8,2	41,9	120
0,261	7,5	43,7	180
0,258	7,4	43,9	240
0,261	7,5	43,7	300
0,261	7,5	43,7	360

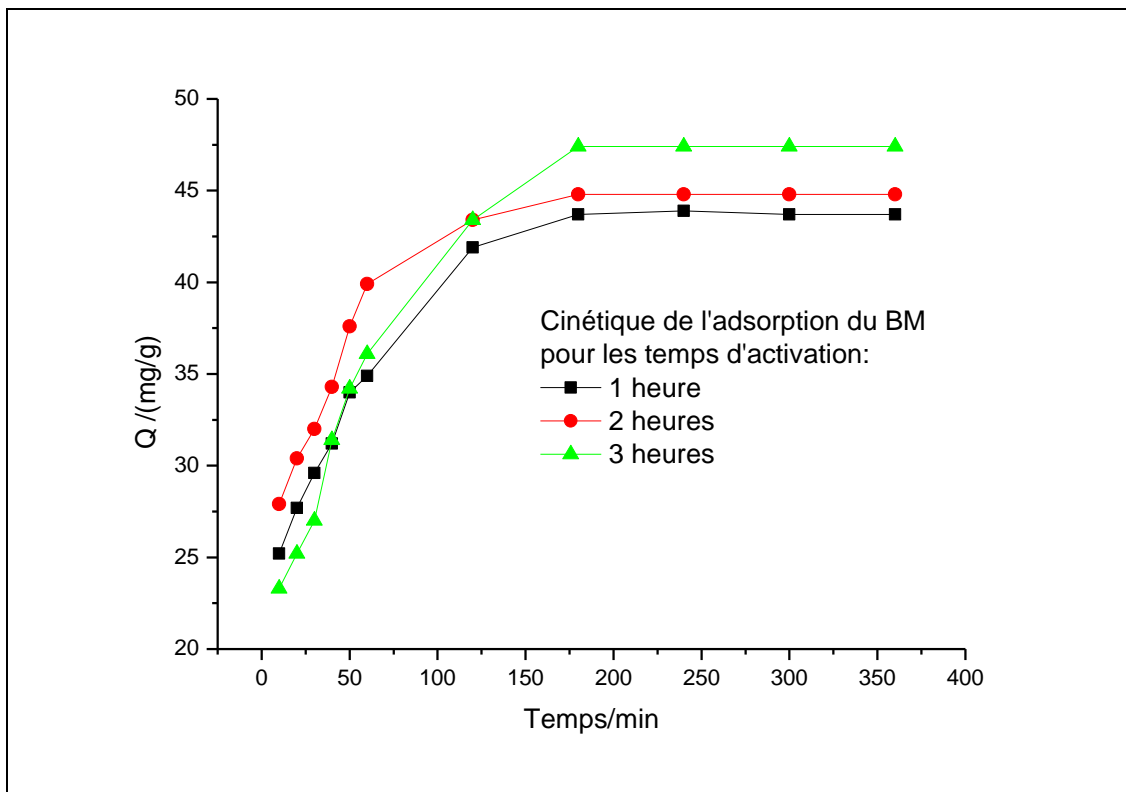
❖ **Charbon imprégné pendant 02 heures:**

Tableau III.6: Etude cinétique de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur charbon actif
(temps d'imprégnation 2 heures).

Absorbance	Ce (mg/l)	Q (mg/g)	Temps (min)
0,484	13,9	27,9	10
0,448	12,8	30,4	20
0,426	12,2	32,0	30
0,393	11,3	34,3	40
0,347	10,0	37,6	50
0,315	9,0	39,9	60
0,266	7,6	43,4	120
0,246	7,1	44,8	180
0,246	7,1	44,8	240
0,246	7,1	44,8	300
0,246	7,1	44,8	360

❖ **Charbon imprégné pendant 03 heures:****Tableau III.7:** Etude cinétique de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur charbon actif
(temps d'imprégnation 3 heures).

Absorbance	Ce (mg/l)	Q (mg/g)	Temps (min)
0,548	15,7	23,3	10
0,522	14,9	25,2	20
0,496	14,2	27,0	30
0,434	12,4	31,4	40
0,395	11,3	34,2	50
0,369	10,6	36,1	60
0,265	7,6	43,4	120
0,209	6,0	47,4	180
0,209	6,0	47,4	240
0,209	6,0	47,4	300
0,209	6,0	47,4	360

**Figure III.6 :** Evolution de la quantité de bleu de méthylène adsorbée sur charbon actif en fonction du temps.

Ces résultats ont été obtenus par introduction d'une quantité de 10 mg de charbon actif dans 25 ml d'une solution de bleu de méthylène de concentration massique : 25 mg/l. L'ensemble est maintenu sous agitation mécanique constante et à température ambiante. A l'instant voulu, 10 ml de la solution sont prélevés et dosés par spectrophotométrie UV - Visible.

On remarque que la rétention des molécules du bleu de méthylène se fait dès les premiers instants de contact entre la solution et le charbon actif. La présente réaction d'adsorption se fait en trois parties :

- $t < 60$ min : durant cet intervalle, le processus de rétention est extrêmement rapide, d'où une augmentation très rapide de la quantité adsorbée.
- $60 < t < 180$ min : cette étape marque une régression progressive de la quantité adsorbée.
- $t > 180$ min : le phénomène de rétention n'est plus significatif. La cinétique devient très lente et n'évolue presque plus. On conclue que, dans ces conditions, l'équilibre est atteint après un temps de contact d'approximativement trois heures et que le charbon actif utilisé tend vers la saturation.

III.5.1.2 Evaluation des performances du charbon actif élaboré

Pour réaliser cette étude, on utilise les isothermes d'adsorption et on applique les modèles mathématiques de Langmuir et de Freundlich.

D'une manière générale, les isothermes d'adsorption traitent le partage de l'adsorbat entre la solution et la surface du matériau adsorbant. Ce partage obéit à des relations précises qui représentent la quantité adsorbée en fonction de la concentration d'équilibre.

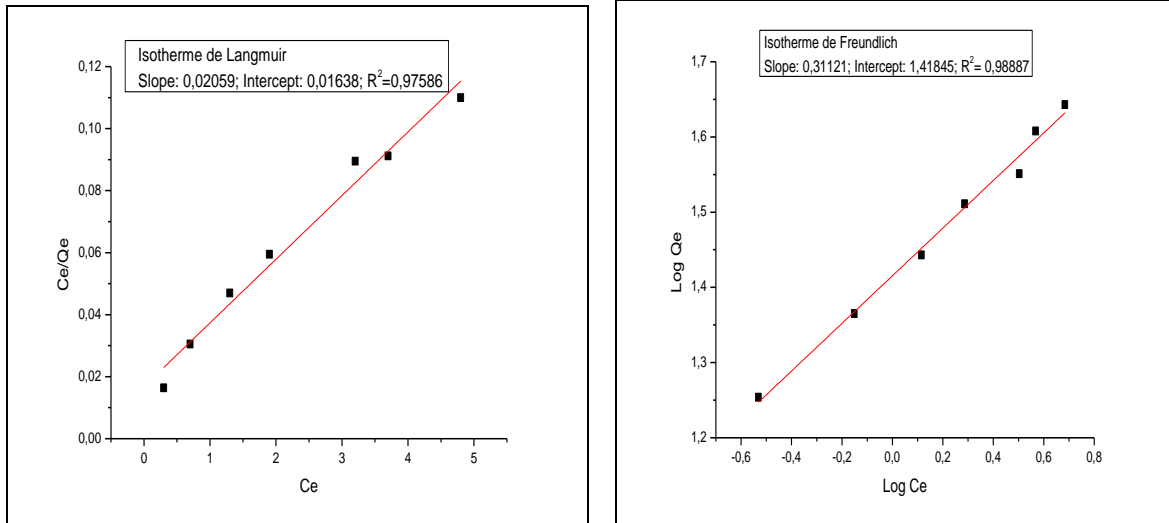
Les figures III.5 à III.7 illustrent les représentations des isothermes d'adsorption et les tracés des droites issues de l'application des modèles d'adsorption selon Langmuir et Freundlich.

❖ Charbon imprégné pendant 1heure:

10 mg charbon actif avec 25 ml d'une solution de bleu de méthylène avec différentes concentrations et sous agitation pendant 180 minutes.

Tableau III.8: Les paramètres nécessaire aux isothermes d'adsorptions de Langmuir et Freundlich (temps d'imprégnation 1 heure).

A	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce/Qe	Log Ce	Log Qe
0,0075	7,48	0,3	18,0	0,016	-0,551	1,255
0,022	9,97	0,7	23,2	0,030	-0,158	1,365
0,043	12,4	1,3	27,8	0,047	0,112	1,444
0,065	14,9	1,9	32,4	0,059	0,283	1,511
0,109	17,4	3,2	35,6	0,089	0,502	1,551
0,127	19,9	3,7	40,5	0,091	0,567	1,608
0,167	22,4	4,8	43,9	0,110	0,684	1,643



Isotherme de Langmuir

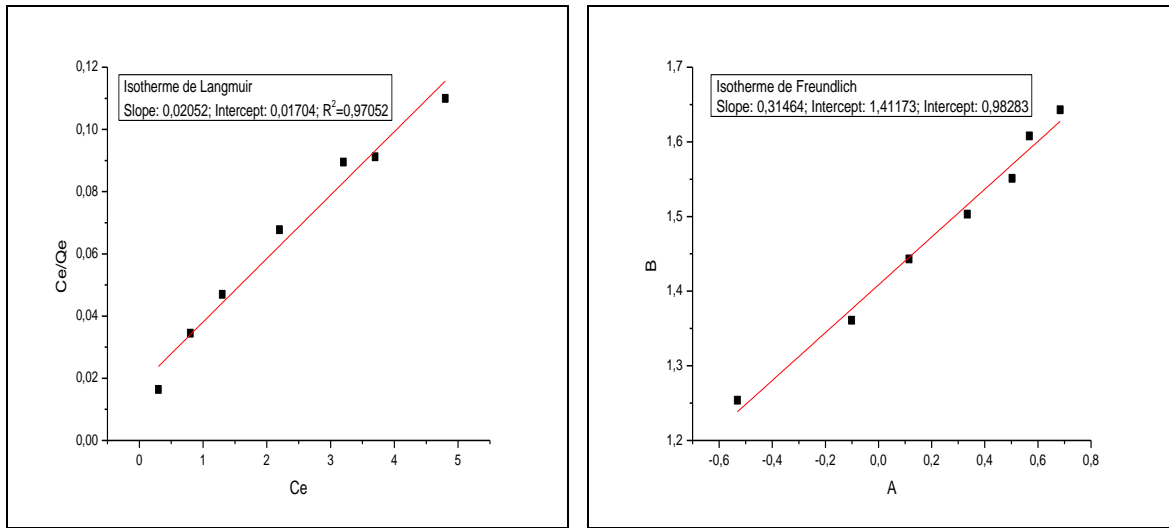
Isotherme de Freundlich

Figure III.7: Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l’adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif, temps d’imprégnation : 1 heure.

❖ **Charbon imprégné pendant 02 heures:**

Tableau III.9: Les paramètres nécessaire aux isothermes d’adsorptions de Langmuir et Freundlich (temps d’imprégnation 2 heures).

A	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce/Qe	Log Ce	Log Qe
0,0075	7,48	0,3	18,0	0,0156	-0,551	1,255
0,025	9,97	0,8	23,0	0,0340	-0,108	1,361
0,043	12,4	1,3	27,8	0,0466	0,112	1,444
0,073	14,9	2,2	31,9	0,0674	0,332	1,504
0,109	17,4	3,2	35,6	0,0893	0,502	1,551
0,127	19,9	3,7	40,5	0,0910	0,567	1,608
0,167	22,4	4,8	43,9	0,1099	0,684	1,643



Isotherme de Langmuir

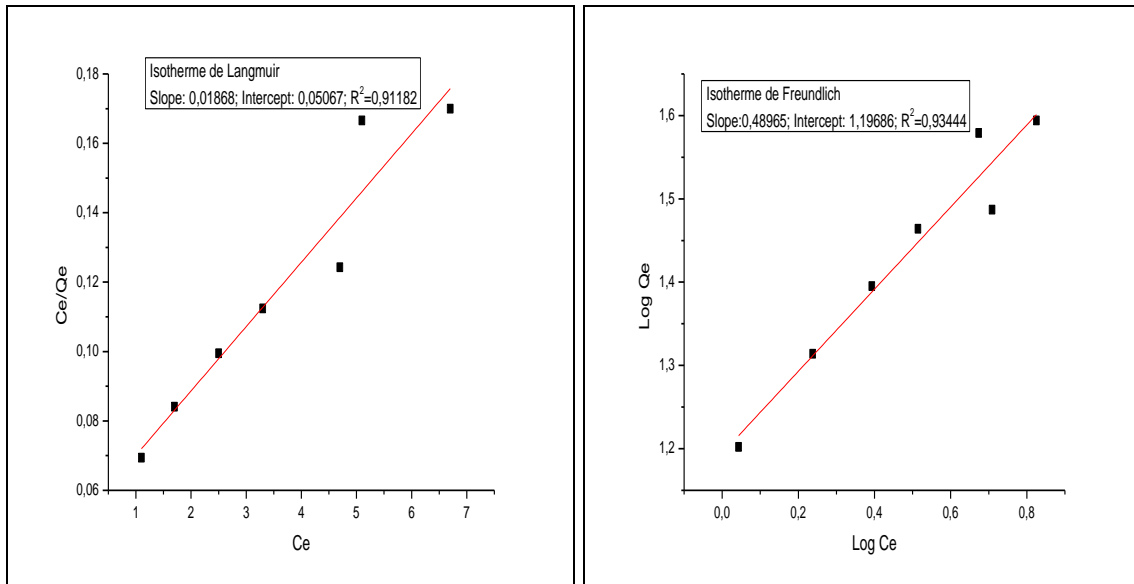
Isotherme de Freundlich

Figure III.8: Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l’adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif, temps d’imprégnation : 2 heures.

❖ **Charbon imprégné pendant 03 heures:**

Tableau III.10: Les paramètres nécessaire aux isothermes d’adsorptions de Langmuir et Freundlich (temps d’imprégnation 3 heures).

A	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce/Qe	Log Ce	Log Qe
0,036	7,48	1,1	16,0	0,0685	0,039	1,203
0,058	9,97	1,7	20,6	0,0834	0,236	1,314
0,084	12,4	2,5	24,8	0,0991	0,391	1,395
0,112	14,9	3,3	29,1	0,1120	0,513	1,464
0,177	17,4	5,1	30,7	0,1664	0,709	1,487
0,163	19,9	4,7	38,0	0,1241	0,673	1,579
0,232	22,4	6,7	39,3	0,1700	0,825	1,594



Isotherme de Langmuir

Isotherme de Freundlich

Figure III.9 : Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l’adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif, temps d’imprégnation : 3 heures.

L’exploitation des données obtenues grâce aux isothermes d’adsorption nous conduit aux résultats suivants (tableau III.10) :

Tableau III.11: Paramètres d’adsorption du Bleu de Méthylène par les modèles de Langmuir et Freundlich.

Imprégnation	Modèle	R^2	Q_M	R_L	Surface (m ² /g)	n	K_F
1 heure	Langmuir	0,97586	61,05	0,0311	149,45		
	Freundlich	0,98887				3,21	4,13
2 heures	Langmuir	0,97052	58,69	0,0323	143,66		
	Freundlich	0,98283				3,18	4,10
3 heures	Langmuir	0,91182	19,74	0,0816	48,31		
	Freundlich	0,93444				2,04	3,31

III.5.2 Phénol

III.5.2.1 Adsorption du phénol

Le phénol est un composé chimique aromatique porte une dérivé mono hydroxyde du benzène de formule C_6H_5-OH . C'est le plus simple des composés phénoliques.

Le phénol est utilisé principalement dans l'industrie des matières plastique (résines phénolique), et dans la fabrication des plastifiants, d'adhésifs, des solvants, des cosmétiques et des médicaments, et aussi dans la fabrication des alkyl phénols, caprolactame, de l'acide salicylique, des chlorophénol, des nitrophénol, de l'acide picrique, de l'acide adipique [97].

Le choix de ce polluant vient du fait qu'il est à la fois de nature organique, neutre et de petite taille. Sa surface spécifique est égal a $20,23 (A^\circ)^2$ et possède une masse molaire égale a 94.11 g/mol [98].

10 mg charbon actif avec 25 ml d'une solution mère de phénol sa concentration est 25 mg/l sous une agitation continue.

❖ Charbon imprégné pendant 01 heure:

Tableau III.12: Etude cinétique de l'adsorption de Phénol sur charbon
(temps d'imprégnation 1 heure).

T _(min)	A	C (mg/l)	Q (mg/g)
10	0,437	24,4	1,5
20	0,401	22,4	6,6
30	0,358	20,0	12,6
40	0,301	16,8	20,5
50	0,245	13,7	28,3
60	0,193	10,8	35,6
120	0,144	8,0	42,4
180	0,126	7,0	44,9
240	0,126	7,0	44,9
300	0,126	7,0	44,9
360	0,126	7,0	44,9

❖ **Charbon imprégné pendant 02 heures:**

Tableau III.13: Etude cinétique de l'adsorption de Phénol sur charbon
(temps d'imprégnation 2 heures).

T _(min)	A	C (mg/l)	Q (mg/g)
10	0,442	24,7	0,8
20	0,429	23,9	2,7
30	0,373	20,8	10,5
40	0,341	19,0	14,9
50	0,261	14,6	26,1
60	0,201	11,2	34,5
120	0,134	7,5	43,8
180	0,113	6,3	46,7
240	0,113	6,3	46,7
300	0,113	6,3	46,7
360	0,113	6,3	46,7

❖ **Charbon imprégné pendant 03 heures:**

Tableau III.14: Etude cinétique de l'adsorption de Phénol sur charbon
(temps d'imprégnation 3 heures).

T _(min)	A	C (mg/l)	Q (mg/g)
10	0,435	24,3	1,8
20	0,396	22,1	7,3
30	0,358	20,0	12,6
40	0,306	17,1	19,8
50	0,249	13,9	27,8
60	0,201	11,2	34,5
120	0,143	8,0	42,6
180	0,122	6,8	45,5
240	0,112	6,2	46,9
300	0,109	6,1	47,3
360	0,112	6,2	46,9

La figure III.8 représente l'évolution de la quantité de phénol adsorbée sur le charbon en fonction du temps. Ce facteur est défini comme suit :

$$Q = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m}$$

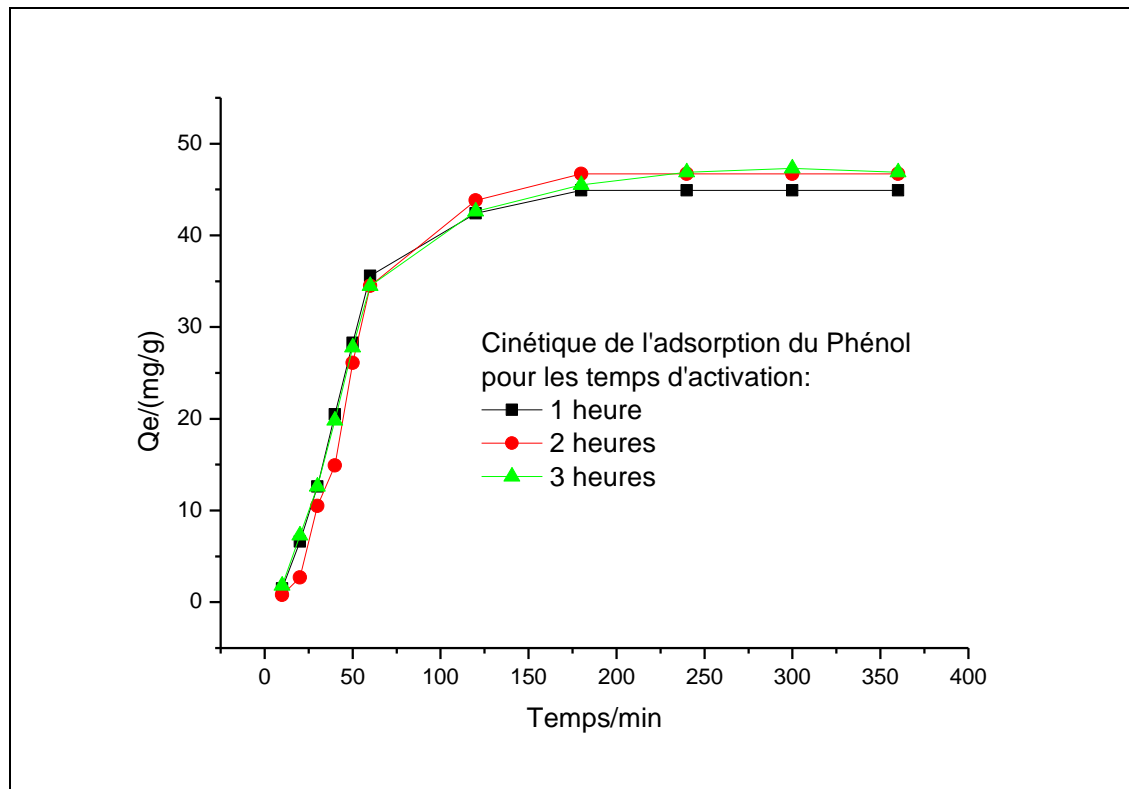


Figure III.10 : Evolution de la quantité de phénol adsorbée sur charbon actif en fonction du temps.

Ces résultats ont été obtenus par introduction d'une quantité de 10 mg de charbon actif dans 25 ml d'une solution de phénol de concentration massique de 25 mg/l. L'ensemble est maintenu sous une agitation mécanique constante et à température ambiante. A l'instant voulu, nous prélevons 10 ml de solution et nous la dosons par spectrophotométrie UV - Visible.

Nous remarquons que la rétention des molécules du phénol se fait dès les premiers instants de contact entre la solution et le charbon actif. La présente réaction d'adsorption se fait en trois parties :

- $t < 60$ min : durant cet intervalle, le processus de rétention est extrêmement rapide, d'où une augmentation très rapide de la quantité adsorbée.
- $60 < t < 120$ min : cette étape marque une régression progressive de la quantité adsorbée.
- $t > 120$ min : le phénomène de rétention n'est plus significatif. La cinétique devient très lente et n'évolue presque plus. Nous en concluons que, dans ces conditions, l'équilibre est atteint après un temps de contact de deux heures et que le charbon actif utilisé tend vers la saturation.

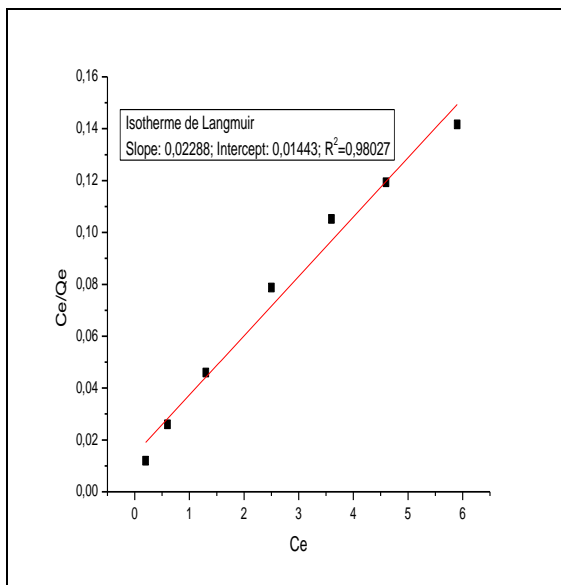
III.5.2.2 Evaluation des performances du charbon actif élaboré

10 mg charbon actif avec 25 ml d'une solution de phénol avec différentes concentrations et sous agitation pendant 120 minutes.

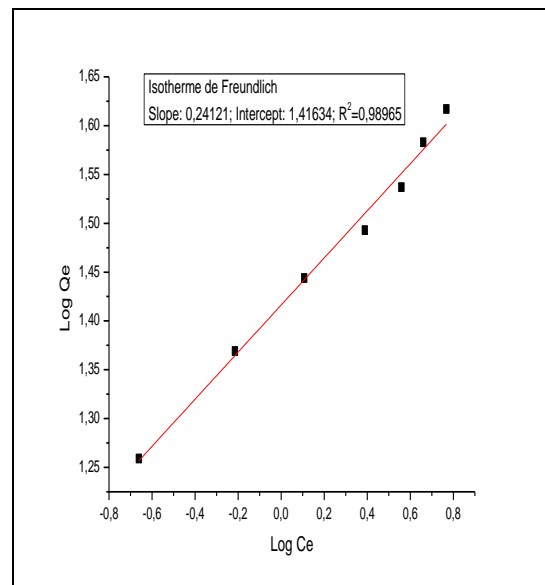
❖ **Charbon imprégné pendant 01 heure:**

Tableau III.15: Les paramètres nécessaire aux isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Phénol sur charbon (temps d'imprégnation 1 heure).

A	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce/Qe	Log Ce	Log Qe
0,004	7,48	0,2	18,2	0,0120	-0,661	1,259
0,011	9,97	0,6	23,4	0,0260	-0,215	1,369
0,023	12,4	1,3	27,8	0,0460	0,107	1,444
0,044	14,9	2,5	31,1	0,0787	0,389	1,493
0,065	17,4	3,6	34,4	0,1052	0,559	1,537
0,082	19,9	4,6	38,3	0,1193	0,660	1,583
0,105	22,4	5,9	41,4	0,1416	0,768	1,617



Isotherme de Langmuir



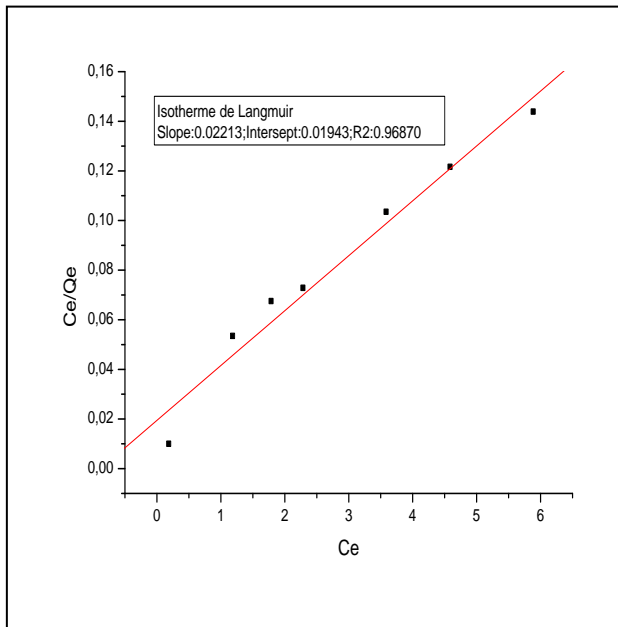
Isotherme de Freundlich

Figure III.11: Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Phénol sur charbon actif, (temps d'imprégnation 1 heure).

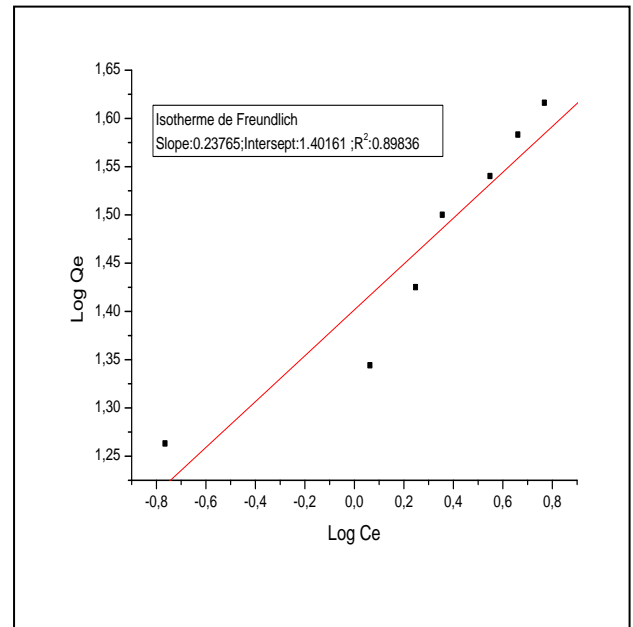
❖ **Charbon imprégné pendant 02 heures:**

Tableau III.16: Les paramètres nécessaire aux isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Phénol sur le charbon (temps d'imprégnation 2 heures).

A	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce/Qe	Log Ce	Log Qe
0,0032	7,48	0,2	18,3	0,0095	-0,761	1,262
0,021	9,97	1,2	22,0	0,0530	0,067	1,343
0,032	12,4	1,8	26,5	0,0671	0,251	1,424
0,041	14,9	2,3	31,5	0,0724	0,359	1,499
0,064	17,4	3,6	34,6	0,1031	0,552	1,539
0,083	19,9	4,6	38,2	0,1212	0,665	1,582
0,106	22,4	5,9	41,2	0,1434	0,772	1,615



Isotherme de Langmuir



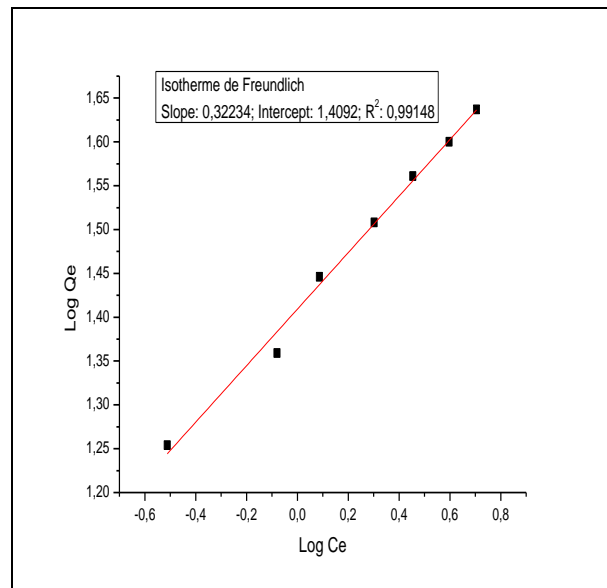
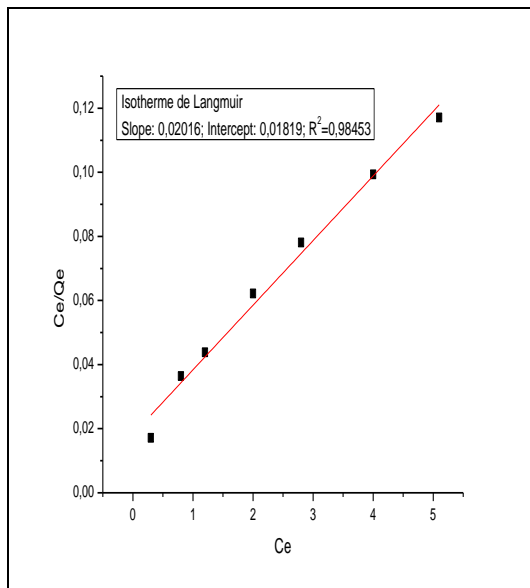
Isotherme de Freundlich

Figure III.12: Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Phénol sur charbon actif (temps d'imprégnation 2 heures).

❖ **Charbon imprégné pendant 03 heures:**

Tableau III.17: Les paramètres nécessaire aux isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Phénol sur le charbon (temps d'imprégnation 3 heures).

A	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce/Qe	Log Ce	Log Qe
0,0056	7,48	0,3	17,9	0,0171	-0,512	1,254
0,015	9,97	0,8	22,8	0,0364	-0,080	1,359
0,022	12,4	1,2	27,9	0,0438	0,087	1,446
0,036	14,9	2,0	32,2	0,0622	0,302	1,508
0,051	17,4	2,8	36,4	0,0781	0,454	1,561
0,071	19,9	4,0	39,9	0,0993	0,597	1,600
0,091	22,4	5,1	43,3	0,1171	0,705	1,637



Isotherme de Langmuir

Isotherme de Freundlich

Figure III.13: Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption Phénol sur charbon actif, (temps d'imprégnation 3 heures).

L'exploitation des données obtenues grâce aux isothermes d'adsorption nous conduit aux résultats suivants (tableau III.17) :

Tableau III.18: Paramètres d'adsorption du Phénol par les modèles de Langmuir et Freundlich.

Imprégnation	Modèle	R^2	Q_M	R_L	Surface (m^2/g)	n	K_F
1 heure	Langmuir	0,98027	69,30	0,0260	169,64		
	Freundlich	0,98965				2,24	1,33
2 heures	Langmuir	0,96245	51,47	0,0345	125,99		
	Freundlich	0,87803				4,21	4,06
3 heures	Langmuir	0,98453	54,98	0,0340	134,58		
	Freundlich	0,99148				3,10	4,09

III.5.3 Rouge Congo

III.5.3.1 Adsorption du Rouge Congo

Le Rouge Congo est un colorant qui fait partie de la catégorie des poly azoïques parce qu'il possède deux chromophores (région de la molécule qui est principalement responsable de la teinte) de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitués. C'est un colorant acide, c'est-à-dire qu'il a tendance à se fixer préférentiellement sur les structures basiques. Il colore particulièrement bien les parois des cellules de champignons ; c'est pour cela qu'il est un des colorants les plus utilisés en mycologie générale. Sa formule brute est : $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$. Le choix de ce colorant vient du fait qu'il est à la fois de nature organique, anionique, acide et de grande taille. Sa surface spécifique est égale à $1,73nm^2$ et possède une masse molaire égale à $696.68 g/mol$ [99].

20 mg de charbon actif avec 25 ml d'une solution mère de rouge Congo sa concentration est 25 mg/l sous une agitation continue.

❖ Charbon imprégné pendant 01 heures:

Tableau III.19: Etude cinétique de l'adsorption de Rouge Congo sur charbon (temps d'imprégnation 1 heure).

A	C (mg/l)	Q (mg/g)	T (min)
0,523	21,1	4,9	5
0,494	19,9	6,3	10
0,473	19,1	7,4	15
0,441	17,8	9,0	20
0,414	16,7	10,4	25
0,395	15,9	11,3	30
0,376	15,2	12,3	40
0,374	15,1	12,4	50
0,374	15,1	12,4	60
0,374	15,1	12,4	120
0,374	15,1	12,4	180

❖ **Charbon imprégné pendant 02 heures:****Tableau III.20:** Etude cinétique de l'adsorption de Rouge Congo sur charbon (temps d'imprégnation 2 heures).

A	C (mg/l)	Q (mg/g)	T (min)
0,525	21,2	4,8	5
0,502	20,3	5,9	10
0,482	19,4	6,9	15
0,46	18,6	8,1	20
0,422	17,0	10,0	25
0,379	15,3	12,1	30
0,368	14,8	12,7	40
0,367	14,8	12,8	50
0,367	14,8	12,8	60
0,367	14,8	12,8	120
0,367	14,8	12,8	180

❖ **Charbon imprégné pendant 03 heures:****Tableau III.21:** Etude cinétique de l'adsorption de Rouge Congo sur charbon (temps d'imprégnation 3 heures).

A	C (mg/l)	Q (mg/g)	T (min)
0,513	20,7	5,4	5
0,506	20,4	5,7	10
0,475	19,2	7,3	15
0,443	17,9	8,9	20
0,403	16,3	10,9	25
0,366	14,8	12,8	30
0,348	14,0	13,7	40
0,349	14,1	13,7	50
0,348	14,0	13,7	60
0,348	14,0	13,7	120
0,348	14,0	13,7	180

La figure III.12 représente l'évolution de la quantité de Rouge Congo adsorbée sur le charbon en fonction du temps.

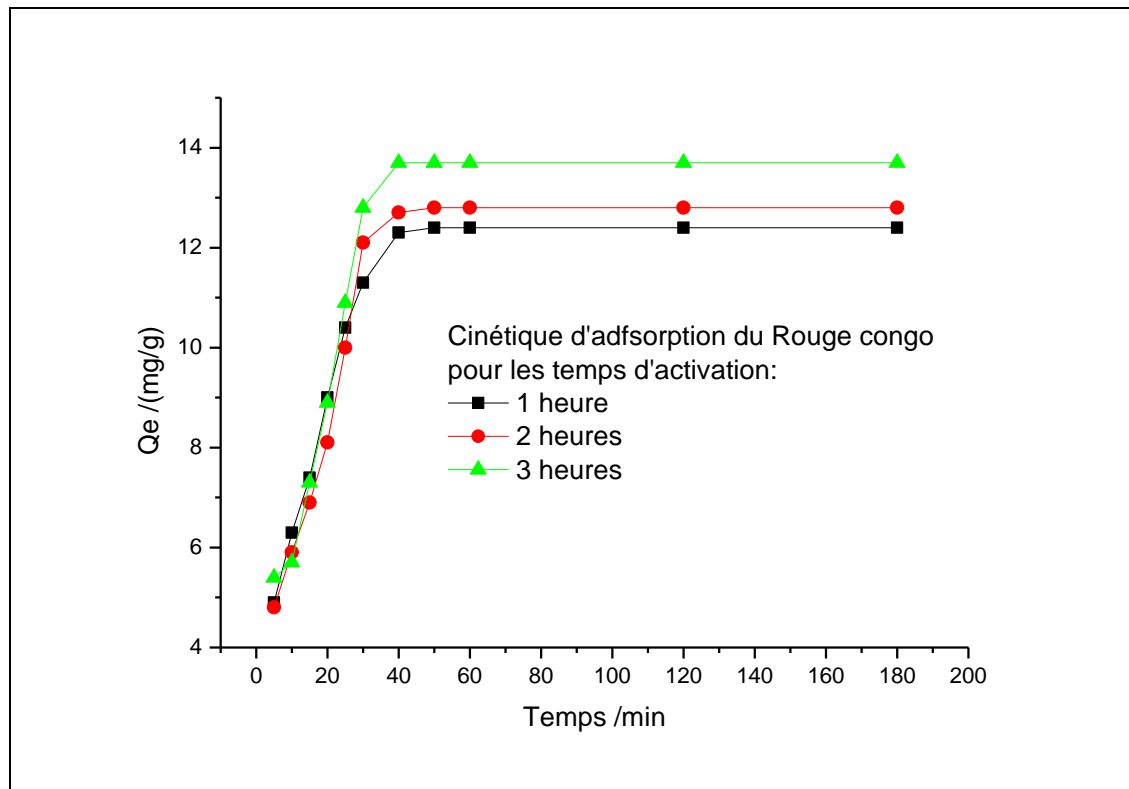


Figure III.14: Evolution de la quantité de Rouge Congo adsorbée sur charbon actif en fonction du temps.

Ces résultats ont été obtenus par introduction d'une quantité de 20 mg de charbon actif dans 25 ml d'une solution de Rouge Congo de concentration massique de 25 mg/l. L'ensemble est maintenu sous une agitation mécanique constante et à température ambiante. A l'instant voulu, nous prélevons 10 ml de solution et nous la dosons par spectrophotométrie UV - Visible.

Nous remarquons que la rétention des molécules du Rouge Congo se fait dès les premiers instants de contact entre la solution et le charbon actif. La présente réaction d'adsorption se fait en trois parties :

- $t < 20$ min : durant cet intervalle, le processus de rétention est extrêmement rapide, d'où une augmentation très rapide de la quantité adsorbée.
- $20 < t < 40$ min : cette étape marque une régression progressive de la quantité adsorbée.
- $t > 40$ min : le phénomène de rétention n'est plus significatif. La cinétique devient très lente et n'évolue presque plus. Nous en concluons que, dans ces conditions, l'équilibre est atteint après un temps de contact de 40 minutes et que le charbon actif utilisé tend vers la saturation.

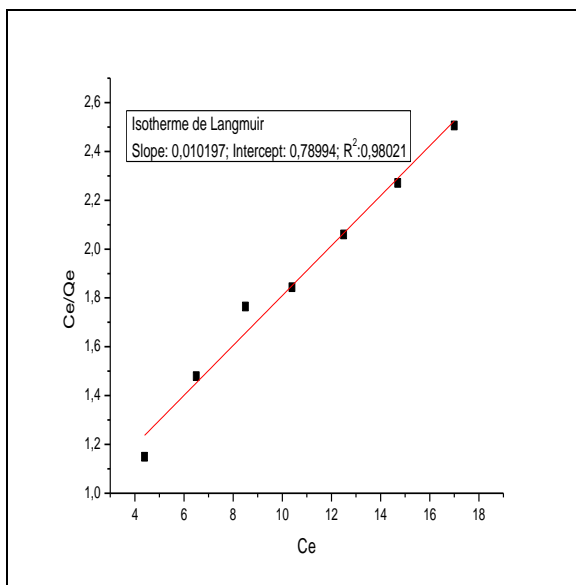
III.5.3.2 Evaluation des performances du charbon actif élaboré

20 mg de charbon actif avec une solution de 25 ml de Rouge Congo avec différentes concentrations et sous agitation pendant 40 minutes.

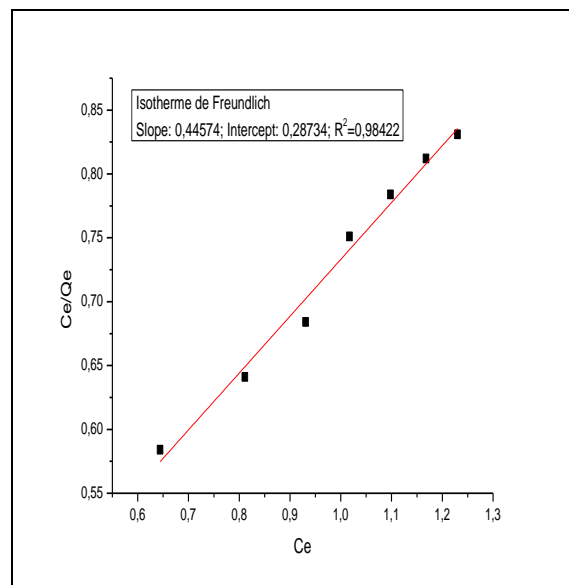
❖ **Charbon imprégné pendant 01 heure:**

Tableau III.22: Les paramètres nécessaires aux isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Rouge Congo sur le charbon (temps d'imprégnation 1 heure).

A	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce/Qe	Log Qe	Log Ce
0,11	7,48	4,4	3,8	1,1505	0,645	0,584
0,161	9,97	6,5	4,4	1,4806	0,811	0,641
0,212	12,4	8,5	4,8	1,7654	0,931	0,684
0,258	14,9	10,4	5,6	1,8440	1,017	0,751
0,311	17,4	12,5	6,1	2,0601	1,098	0,784
0,365	19,9	14,7	6,5	2,2703	1,168	0,812
0,421	22,4	17,0	6,8	2,5047	1,230	0,831



Isotherme de Langmuir



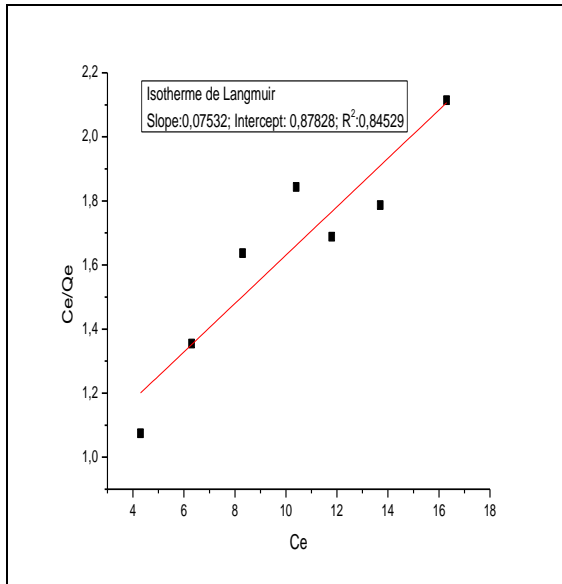
Isotherme de Freundlich

Figure III.15: Isotherme de l'adsorption du Rouge Congo sur charbon actif pendant 1 heure d'imprégnation et application des modèles de Langmuir et Freundlich.

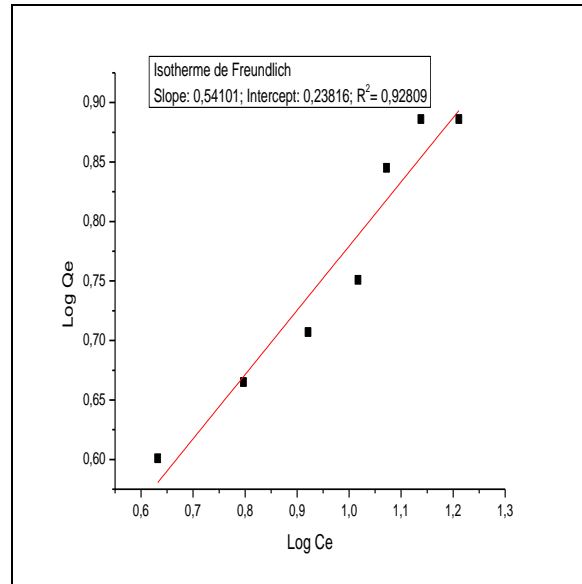
❖ **Charbon imprégné pendant 02 heures:**

Tableau III.23: Les paramètres nécessaires aux isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Rouge Congo sur le charbon (temps d'imprégnation 2 heures).

A	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce/Qe	Log Ce	Log Qe
0,107	7,48	4,3	4,0	1,0764	0,633	0,601
0,156	9,97	6,3	4,6	1,3560	0,797	0,665
0,207	12,4	8,3	5,1	1,6380	0,921	0,706
0,258	14,9	10,4	5,6	1,8440	1,017	0,751
0,293	17,4	11,8	7,0	1,6883	1,072	0,845
0,341	19,9	13,7	7,7	1,7866	1,138	0,886
0,403	22,4	16,3	7,7	2,1139	1,211	0,886



Isotherme de Langmuir



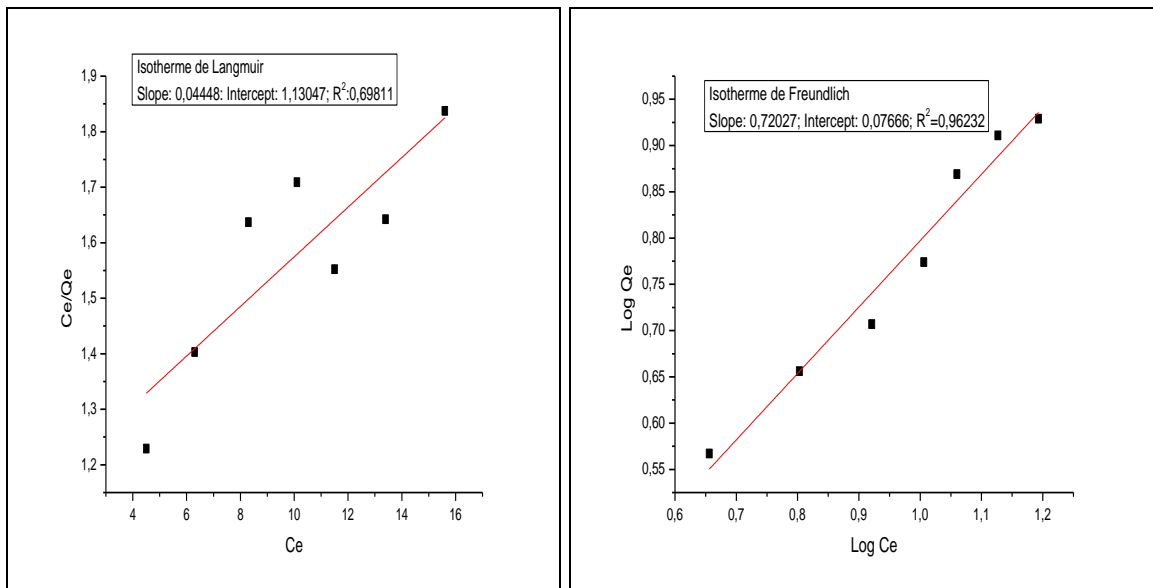
Isotherme de Freundlich

Figure III.16: Isotherme de l'adsorption du Rouge Congo sur charbon actif pendant 2 heures d'imprégnation et application des modèles de Langmuir et Freundlich.

❖ **Charbon imprégné pendant 03 heures:**

Tableau III.24: Les paramètres nécessaire aux isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Rouge Congo sur le charbon (temps d'imprégnation 3 heures).

A	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce/Qe	Log Ce	Log Qe
0,113	7,48	4,5	3,7	1,2307	0,656	0,566
0,158	9,97	6,3	4,5	1,4042	0,803	0,655
0,207	12,4	8,3	5,1	1,6380	0,921	0,706
0,252	14,9	10,1	5,9	1,7091	1,006	0,774
0,285	17,4	11,5	7,4	1,5524	1,060	0,869
0,332	19,9	13,4	8,1	1,6423	1,127	0,911
0,387	22,4	15,6	8,5	1,8367	1,193	0,929



Isotherme de Langmuir

Isotherme de Freundlich

Figure III.17: Isotherme de l'adsorption du Rouge Congo sur charbon actif pendant 3 heures d'imprégnation et application des modèles de Langmuir et Freundlich.

L'exploitation des données obtenues grâce aux isothermes d'adsorption nous conduit aux résultats suivants (tableau III.24) :

Tableau III.25: Paramètres d'adsorption de Rouge Congo par les modèles de Langmuir et Freundlich.

Imprégnation	Modèle	R ²	Q _M	R _L	Surface (m ² /g)	n	K _F
1 heure	Langmuir	0,98021	1,27	0,1934	3,10		
	Freundlich	0,98422				2,24	1,33
2 heures	Langmuir	0,84529	1,14	0,2319	2,79		
	Freundlich	0,92809				1,85	1,27
3 heures	Langmuir	0,69811	0,88	0,3002	2,17		
	Freundlich	0,96232				1,39	1,08

III.6 Résultats et discussions

❖ Comportement de la carbonisation:

Dans le processus de la carbonisation du bitume sous atmosphère d'azote, on observe un dégagement d'humidité et volatilité de goudron à partir de 200°C. La composition de la matière volatile peut être de l'eau et des oxydes du carbone et plusieurs hydrocarbures volatils.

❖ Comportement de l'activation:

Pendant l'activation l'évolution de goudron qui se produit principalement entre 200°C et 600°C, a été supprimée par le H_3PO_4 , ce qui est en accord avec les autres conclusions publiées [100], [101].

On a observé à la fin de l'activation que les échantillons traités avec l' H_3PO_4 (85 %) ont fournis la quantité la plus intéressante en charbon actif alors que dans les échantillons traités avec H_3PO_4 (20%) et H_3PO_4 (40%) ont donné des quantités de charbon très faibles pour être considérés.

❖ Effet du temps d'imprégnation:

D'après les résultats obtenus, on remarque que les surfaces spécifiques du charbon actif préparé diffèrent selon le temps d'imprégnation du charbon actif dans l'acide phosphorique (Tableaux : III.10 ; III.17 ; III.24).

Les trois molécules utilisées ont donné des interactions différentes avec le charbon actif préparé. Pour le phénol, (Tableau III.17), le temps d'imprégnation n'a pas trop affecté la surface spécifique déterminée. Il n'y avait pas une grande différence entre les quantités adsorbées par gramme de charbon pour les trois cas et la surface spécifique était la plus importante pour le cas d'une heure d'activation. Le phénol a aussi enregistré la plus grande quantité de colorant adsorbé par gramme de charbon dans ce cas.

Pour le bleu de méthylène, (Tableau III.10), les surfaces spécifiques étaient les mêmes pour les cas d'une et deux heures d'activation et elle était comparativement très faible pour le cas de trois heures d'activation. Les quantités adsorbées par gramme de charbon étaient presque comparables pour le cas d'une heure et deux heures d'activation. Pour le cas du Rouge Congo, (Tableau III.24), on peut dire qu'il y avait comparativement une adsorption faible pour cette molécule qui a enregistré la quantité adsorbée par gramme de charbon la plus faible pour le cas de trois heures d'activation.

En général et dans ce cas on observe que la quantité adsorbée par gramme de charbon diminue avec le temps d'imprégnation avec l'acide phosphorique. Aussi la préférence

d'adsorption du phénol et du bleu de méthylène peut être du à la fois à la taille des pores présents sur le charbon actif qui sélectionne les petites molécules et aussi au caractère acide des fonctions présentes sur la surface du charbon actif qui attirent beaucoup plus les molécules cationiques comme le bleu de méthylène.

❖ Etude des isothermes d'adsorption

- L'isotherme de Langmuir est donné par :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{ob}} + \frac{C_e}{Q_o}$$

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes d'un facteur de séparation sans dimension (R_L) [102] qui est défini par:

$$R_L = 1 / (1 + bC_0)$$

Où b est la constante de Langmuir et C_0 est la plus forte concentration de phénol (mg/L). La valeur de R_L indique si le type d'isotherme est défavorable ($R_L > 1$), linéaire ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$) ou irréversibles ($R_L = 0$). Les valeurs de R_L étaient dans tous les cas $0 < R_L < 1$ (Tableaux : III.10 ; III.17 ; III.24) et ceci de nouveau confirme que l'isotherme de Langmuir était favorable pour l'adsorption de ces trois molécules sur le charbon actif dans les conditions utilisées dans cette étude.

- L'isotherme de Freundlich est donnée par [103] :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Ou la forme linéaire:

$$\ln Q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e$$

Où K_F est un indicateur de l'adsorption capacité et $(1/n)$ de l'intensité de l'adsorption. Une valeur de $n > 1$ représente une condition favorable d'adsorption [104]. Les valeurs de n étaient dans tous les cas (Tableaux : III.10 ; III.17 ; III.24) supérieures à 1.5, indiquant que les conditions d'adsorption étaient favorables.

Les figures (III.13, III.14 et III.15) représentent la linéarisation des modèles de Langmuir et Freundlich. Les tableaux (III.10 ; III.17 ; III.24) montrent que les valeurs du coefficient de linéarité, R^2 , sont pour la plus part des très proche pour les deux modèles mais ils donnent une légère préférence pour le modèle de Freundlich.

III.7 Détermination du nombre d'iode à partir des isothermes de l'adsorption de l'iode sur le charbon [95]

❖ **Charbon actif imprégné pour 1 heure: $Y = 706.25 + 70 X$**

Tableau III.26: Les paramètres nécessaires pour l'isotherme d'adsorption sur charbon actif imprégné pour 1 heure de l'indice d'iode.

m (g)	C (N)	S (ml)	X/M (mg/g)	X/M_{moy} (mg/g)	R^2	E
1,45	0,014	7,2	707,23	749,24	0,9912	706,57
1,2	0,026	13,7	708,02			714,15
1	0,036	19	708,77			717,35

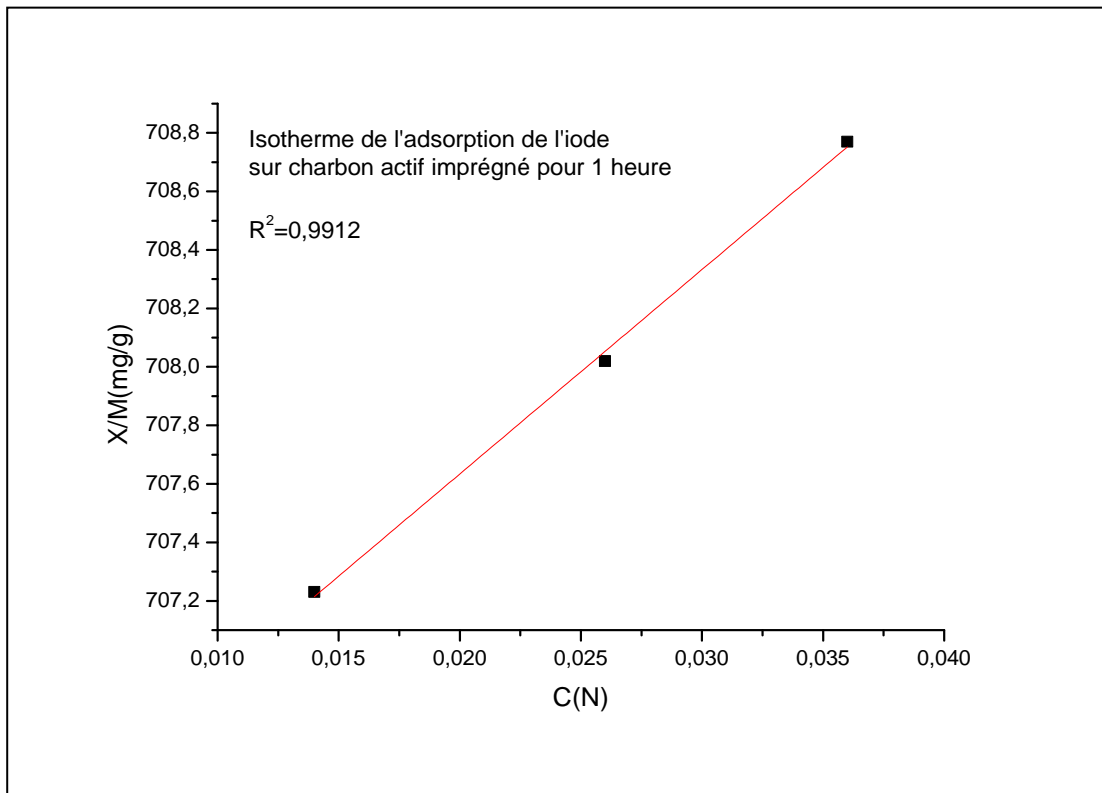


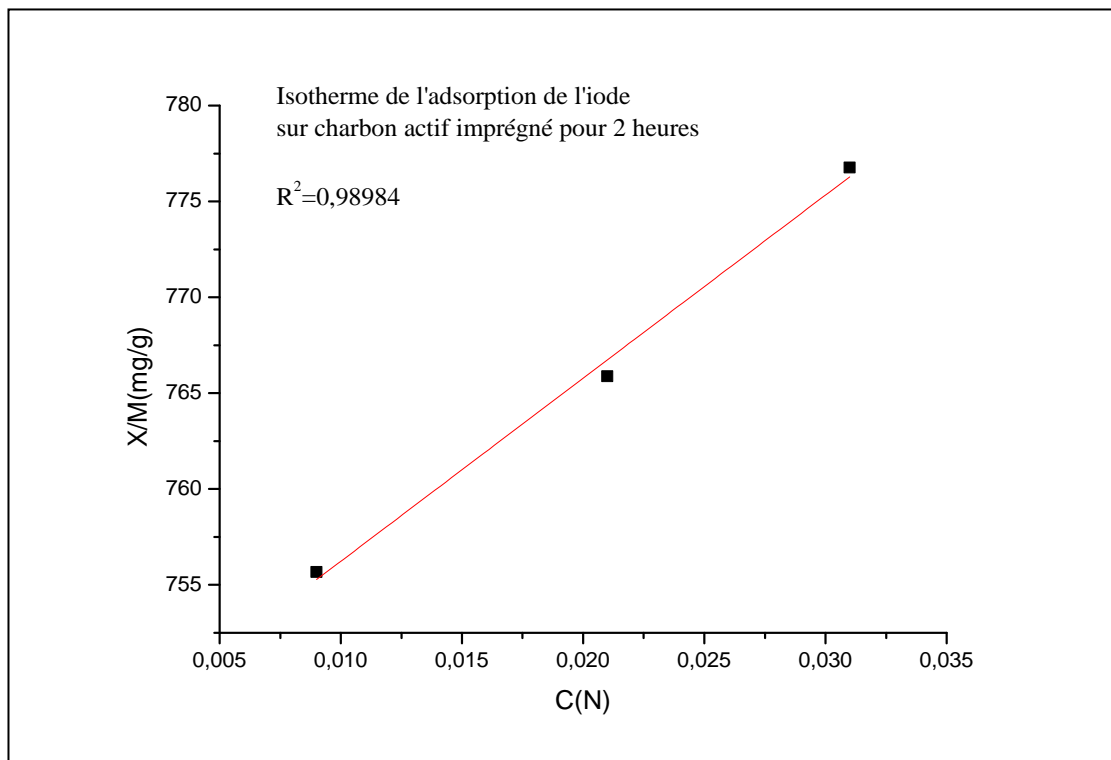
Figure III.18: Evolution de la quantité d'iode adsorbée sur le charbon actif imprégné pour 1 heure en fonction du filtrat résiduel.

Le nombre d'indice d'iode est de 708,02 (mg/g). Si on suppose que 1 mg d'iode adsorbé correspond approximativement à un 1 m^2 de surface déterminé par la méthode BET [105], et que le nombre d'indice d'iode représente la superficie totale disponible comme micropores, alors la contribution relative de cette surface de charbon actif peut être évaluée.

$$S_{\text{micropores(BET)}} = 708,02 \text{ (m}^2\text{/g)}.$$

❖ **Charbon actif imprégné pour 2 heures : $Y = 718.49 + 1397.25 X$** **Tableau III.27:** Les paramètres nécessaires pour l'isotherme d'adsorption sur charbon actif imprégné pour 2 heures de l'indice d'iode.

m (g)	C (N)	S (ml)	X/M (mg/g)	X/M_{moy} (mg/g)	R^2	E
1,45	0,011	5,7	733,71	749,24	0,989	735,45
1,2	0,023	11,8	751.00			749,05
1	0,032	16,9	763.00			773,2

**Figure III.19:** Evolution de la quantité d'iode adsorbée sur le charbon actif imprégné pour 2 heures en fonction du filtrat résiduel.

Le nombre d'indice d'iode est de 751.00 (mg/g). Si on suppose que 1 mg d'iode adsorbé correspond approximativement à un 1 m^2 de surface déterminé par la méthode BET [105], et que le nombre d'indice d'iode représente la superficie totale disponible comme micropores, alors la contribution relative de cette surface de charbon actif peut être évaluée.

$$S_{\text{micropores(BET)}} = 751.00 \text{ (m}^2\text{/g)}.$$

❖ **Charbon actif imprégné pour 3 heures: $Y = 746.18 + 995.94 X$**

Tableau III.28: Les paramètres nécessaires pour l'isotherme d'adsorption sur charbon actif imprégné pour 3 heures de l'indice d'iode.

<i>m</i> (g)	<i>C</i> (N)	<i>S</i> (ml)	<i>X/M</i> (mg/g)	<i>X/M_{moy}</i> (mg/g)	<i>R</i> ²	<i>E</i>
1,45	0,009	4,6	755,67	766,10	0,990	754,71
1,2	0,021	11,2	765,87			772,32
1	0,031	16,4	776,76			787,16

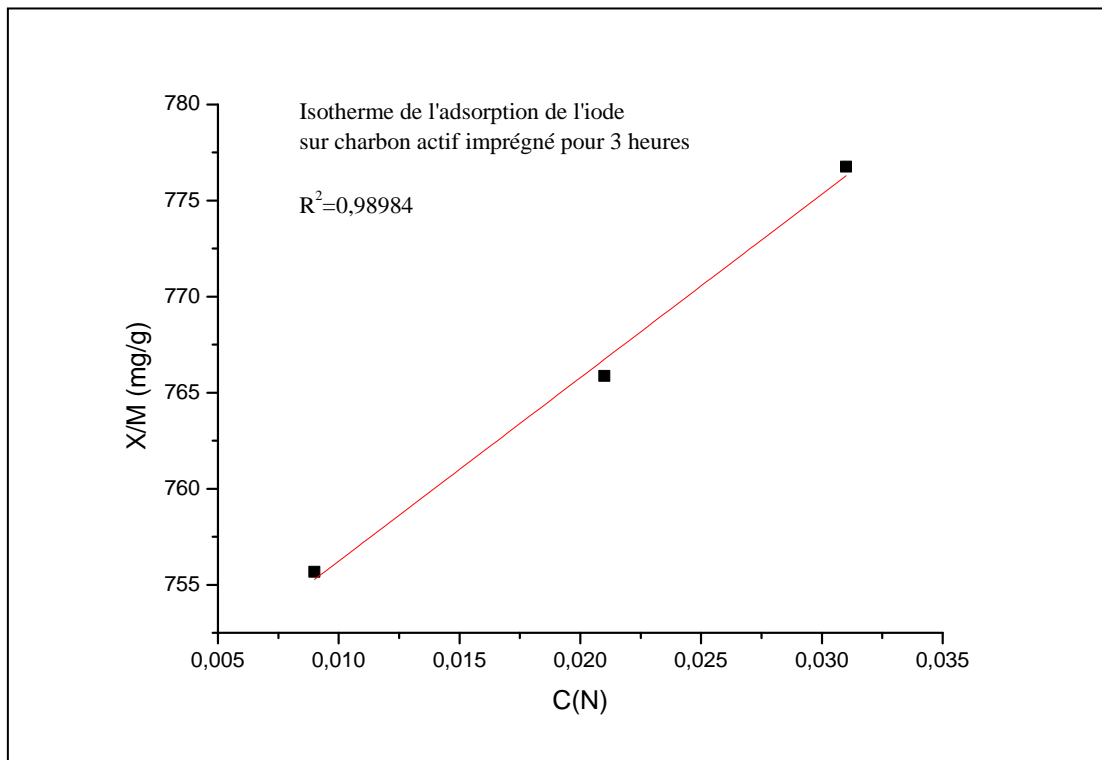


Figure III.20: Evolution de la quantité d'iode adsorbée sur le charbon actif imprégné pour 3 heures en fonction du filtrat résiduel.

Le nombre d'indice d'iode est de 765,87 (mg/g). Si on suppose que 1 mg d'iode adsorbé correspond approximativement à un 1 m² de surface déterminé par la méthode BET [105], et que le nombre d'indice d'iode représente la superficie totale disponible comme micropores, alors la contribution relative de cette surface de charbon actif peut être évaluée.

$$S_{\text{micropores(BET)}} = 765,87 \text{ (m}^2\text{/g)}.$$

Conclusion générale

Ce travail nous a permis de comprendre le phénomène d'adsorption, les méthodes d'élaboration de ces charbons actifs et leurs utilisations dans l'industrie.

La connaissance du matériau utilisé est d'une grande importance pour les études expérimentales. Dans ce sens, on a élaboré une synthèse bibliographique approfondie qui a permis de bien mener cette investigation.

D'autre part, pour mener à bien ce travail on a eu recours à :

- ❖ La Spectroscopie Infra Rouge. Elle a permis de reconnaître les fonctions chimiques à la surface du charbon actif élaboré,
- ❖ La Spectroscopie UV – Visible. Elle a été utilisée pour le dosage des substances en solution pour la réalisation des isothermes d'adsorption qui ont permis d'évaluer les performances du charbon actif et de calculer approximativement sa surface spécifique relative aux macro et aux méso pores.

Les conditions optimales pour préparer le charbon actif à partir du bitume se résument comme suit :

- un temps d'imprégnation optimal de 01 heure.
- une température d'activation de 600°C,
- une durée d'activation de 120 min,
- une quantité d'acide phosphorique de 85 %.

Le charbon actif, préparé à partir du bitume peut servir efficacement comme adsorbant pour l'élimination surtout du bleu de méthylène et du phénol des solutions aqueuses. Le temps d'imprégnation a joué un rôle important pour influencer sur la capacité d'adsorption du charbon actif. Le temps d'imprégnation d'une heure a donné dans la plupart des cas la surface d'adsorption la plus importante pour le bleu de méthylène et le phénol et le rouge congo. Les résultats obtenus montrent que le charbon actif préparé possède une capacité d'adsorption élevée pour supprimer le phénol et le bleu de méthylène. Les modèles de l'isotherme de Langmuir, Freundlich, ont été utilisés pour exprimer les phénomènes de sorption des trois molécules pour le charbon préparé. Par conséquent, l'analyse par régression linéaire des résultats expérimentales a montré que les équations Freundlich et Langmuir peuvent toutes les deux représenter l'adsorption de ces trois molécules sur ce charbon actif avec une légère préférence pour le modèle de Freundlich. La capacité d'adsorption de ce charbon actif pour le phénol est de 69.30 mg/g et celle pour

le bleu de méthylène elle est de 61.05 mg/g. Les résultats expérimentaux ont indiqué que ce charbon actif à base de bitume est doté d'un grand pouvoir adsorbant et serait ainsi d'un grand intérêt environnemental et industriel, vu l'importance de la valorisation de ce bitume comme sous produit du raffinage de pétrole. Le charbon préparé est économiquement prometteur et il pourrait être utilisé pour le traitement des eaux.

Pour l'adsorption des petits composés, le teste d'indice d'iode montre que le charbon actif élaboré possède une surface importantes supplémentaire et que la microporosité contribue considérablement à la surface totale du matériau préparé, qui peut être un très bon adsorbant pour les composés de petites tailles. Ceci nous mène à conclure que le charbon préparé à partir d'un bitume routier et activé chimiquement avec de l'acide phosphorique pourrait bien être utilisé pour l'élimination des polluants organiques de petites tailles en milieu aqueux.

Par ailleurs, on s'attaches d'un travail futur à montrer que le charbon actif élaboré fera aussi l'objet d'autres caractérisations et sera testé sur des solutions polluées pour la détermination de son efficacité et de sa capacité d'adsorption.

Références bibliographiques

- [1]: E. W. Taylor, 1^{er} conférence de l'IWSA sur l'utilisation du charbon actif dans le traitement de l'eau, Bruxelles, (1979), Pergamon Press. D. G. Gager, R. D. Fulker, *Water Treat. Exam.* 1: 41 (1968).
- [2]: F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio Textural and chemical characterization of micro porous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science*, (1998), 271-294.
- [3]: A.Colín-Cruz, M. C. Jiménez-Moleón, C. Barrera-Díaz, C. Fall, (2003). Activated carbon from sewage sludge, 4th European Congress of Chemical Engineering, Granada, Spain, 21–25; 2003.
- [4]: O. Wohler, F. von Sturm, E. Wege, H. von Kienle, M. Voll, P. Kleinschmit, in: W. Gerhartz (Ed.), *Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry*, vol. A5, VCH, Weinheim, 1986, p. 95
- [5]: Feng-Chin Wu a, Ru-Ling Tseng b, «High adsorption capacity NaOH-activated carbon for dye removal from aqueous solution» *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152: 1256–1267.
- [6]: D. C. Bansal, J. B. Donnet, and H. F. Stoeckli. In *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York (1988).
- [7]: Rodriguez-Reinoso et Molina-Sabio, Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon*, 1992, **30**: 1111-1118.
- [8]: www.chemvironcarbon.com
- [9]: C. Ayral ; Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif ; Thèse doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, France, présentée le 23 avril 2009.
- [10]: B. F. M. Alvarez, P. R. Bonelli, *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, ISSN 0329 – 5184, (2003).
- [11]: M.Smisek, S. Cerny, *Active Carbone; Manufacture, properties and applications*. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1970.
- [12]: J.T Cookson, Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in *carbon adsorption Handbook*. Edited by P.N. Cheremisinoff and F. Ellerbush, Ann Arbor Science-USA, 1978, **7**, 241-279.

- [13]: F. Stuber, J. Font, A. Fortuny, C. Bengoa, A. Eftaxias, A. Fabregat Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater. *Topics in Catalysis*, 2005, **33**: 3-50.
- [14]: Thermya, Société d'ingénierie bordelaise experte dans la conversion de biomasse en Carbone Villenave d'Ornon –France. www.thermya.com
- [15]: M.Baricot-Mendoza, Tailoring activated carbon as catalyst for catalytic wet air oxidation of phenol. These de l'Universitat Rovira i Virgili. Escola Tecnica Superior d'Enginyeria Quimica (Espagne), 2008.
- [16]: M. V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla and F. Carrasco-Marin, On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, 1999, **37**: 1215-1221.
- [17]: Delphine Charrière ; Thèse doctorat de l'université de Toulouse présentée le 06 octobre 2009.
- [18]: T. Otowa, Y. Nojima, T. Miyazaki, *Carbon*, 1997, **35**: 9, 1315 - 1319.
- [19]: P. N. Wadhawa, M. T. Matviya, L. S. Kovacic, W. R. Farmer, B. L. Pinker, Demande de Brevet d'invention international, publication n° : 1997/029045 .
- [20]: C. M. Castilla, *Carbon*, 2004, **42**: 83 - 94.
- [21]: Q. Zhang, K. T. Chuang, *Advances in Environmental Research*, 2001, **3**: 251 - 258 .
- [22]: S. I. Lyubchik, A. I. Lyubchik, O. L. Galushko, L. P. Tikhonova, J. Vital, I. M. Fonseca, S. B. Lyubchik, *Colloids and Surfaces*, 2004, **242**: 151 - 158.
- [23]: I. M. Gullón, R. Font, *Water Research*, 2001, **35**: 2, 516 - 520.
- [24]: V. K. Garg, M. Amita, R. Kumar, R. Gupta, *Dyes and Pigments*, 2004, **63**: 243.
- [25]: C. Pelekani, V. L. Snoeyink, *Carbon*, 2000, **38**: 1423 - 1436.
- [26]: Rajeshwarisivaraj, V. Subburam, *Bioresource Technology*, 2002, **85**: 205 - 206.
- [27]: D. Van De Kleut, W. Adrianus, Demande de Brevet d'invention international, 2001, publication n° : WO 01/085307.
- [28]: J. Guo, A. C. Lua, *Materials Letters*, 2002, **55**: 334 - 339.
- [29]: J. Guo, A. C. Lua, *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **80**: 114 - 119.
- [30]: J. Guo, A. C. Lua, *Separation and Purification Technology*, 2000, **18**: 47 - 55.
- [31]: « The used of powder activated carbon in the chemical, pharmaceutical and agro-food industries », Technical Document, Activated Carbon Department, CECA SA. (1996).
- [32]: C. Aguilar, M. R.Sun Kou, H. Zapata, O. Carmona, L. Valderrama, *TECNIA*, : 2, 8,17-22, (1998).
- [33]: S. Trnetschek, G. Busse, E. Sachmann, Demande de Brevet d'invention international, publication n° : WO 2001/094261 (2001).

- [34]: R.W. Coughlin; Carbon as Adsorbent and Catalyst, 8, 12–23, (1969).
- [35]: A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak. Adsorption of phenol compounds by activated carbon- A critical review. Chemosphere, 2005, **58**: 1049-1070.
- [36]: J.A. Mattson, H.B. Mark, M.D. Malbin, W.J. Weber, J.C. Crittenden. Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols. Journal of Colloid and Interface Science, 1969, **31**: 116-130.
- [37]: S. Haydar, M.A. Ferro Garcia, J. Rivera Utrilla, Joly JP. 2003. Adsorption of p-nitrophenol on an activated carbon with different oxidations. Carbon 41: 387-395.
- [38]: A.P. Terzyk. Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, **268**: 301-329.
- [39]: R. W. Coughlin and F. S. Ezra, Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the Surface of charbon. Environmental Science & Technology, 1968, **2**: 291-297.
- [40]: M. Franz, H.A. Arafat, N.G. Pinto. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. Carbon, 2000, **38**: 1807-1819.
- [41]: P. Podkoscielny; A. Dabrowski, O.V. Marijuk, Heterogeneity of active carbons in adsorption of phenol aqueous solutions. Applied Surface Science, 2003, **205**: 297-303.
- [42]: V. Fierro, V. Torné-Fernández, D. Montané and A. Celzard, Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, **111**: 276-284.
- [43]: A.M. Koganovski, A. Zaidel, K.H. Radeke, (1987) *Khim. Tekhnol. Vody.* **6**, 500.
- [44]: R.D. Vidic, M.T. Suidan, R.C. Brenner. Oxidative coupling of phenols on activated carbon: impact on adsorption equilibrium. Environmental Science & Technology, 1993, **27**: 2079-2085.
- [45]: C.H. Tessmer, R.D. Vidic, L.J. Uranowski.. Impact of Oxygen-Containing Surface Functional Groups on Activated Carbon Adsorption of Phenols. Environmental Science & Technology, 1997, **31**: 1872-1878.

- [46]: Q. Lu, G.A. Sorial. Adsorption of phenolics on activated carbon--impact of pore size and molecular oxygen. *Chemosphere*, 2004, **55**: 671-679.
- [47]: D. R. U. Knappe; Predicting the removal of atrazine by powdered activated carbon and granular activated carbon. Doctoral Thesis. Department of Environmental Engineering, University of Illinois, Urbana, IL, USA (1996).
- [48]: R.C Bansal., J.B Donnet., F.Stoeckli; Active carbon, New York, Marcel Dekker, 1988.
- [49]: H.P. Boehm., Chemical identification of surface groups, in *Advances in Catalysis*. D.D. Eleys, H. Pines, Weisz Eds. Academic press News-York, **16**, 179-274,(1966).
- [50]: R. C. Bansal, J. B. Donnet, H. F. Stoeckli. « Active Carbon », New York: Dekker, 1988.
- [51]: B. R. Puri. « Chemistry and Physics of Carbon », Edited by Philip L. Walker Jr., **6**, chapter 3, 1978.
- [52]: T. Alvarez, A. B. Fuentes, J. J. Pis, J .B. Parra, J. Pajares, R. Menendez. *Fuel*, 1994, **73** : 8 1358 - 1364.
- [53]: J. B. Parra, J. J. Pis, J. C. de Sousa, J. A. Pajares, R .C. Bansal, *Carbon*, 1996, 34: 6, 783 - 787.
- [54]: C. Moreno Castilla, M. A. Ferro Garcia, J. P. Joly, I. Bautista Toledo, F. Carrasco Marin, J. Rivera Utrilla, *Langmuir*, 1143 : 86 – 92,(1995).
- [55]: R. Papin, Adsorption, *Encyclopédie Techniques de l'Ingénieur*, 1977, P. 2730.
- [56]: M. M. Dubinin, *Chemistry and physics of carbon*, Ed. P. L. Jr Walker, New York, 1966.
- [57]: F. Ben Tahar, R. Ben Cheikh, J. F. Blais, *Journal of Environmental Engineering Science*, 2004, **3**: 4, 269 - 277.
- [58]: H. Von Blücher, E. De Ruiter, Brevet d'invention international, 2001, N°: WO 2001/083 368.
- [59]: H. Von Blücher, E. De Ruiter, G. Voth, Brevet d'invention canadien, 1996, Réf : CA2 244 820 C.
- [60]: J. L. Reymonet, C. Treuil, Brevet d'invention européen, 2003, Réf : EP 0 967 176 B1.
- [61]: J. N. A. Sauer, US Patent, 1925, Serial N°: 182 881.
- [62]: R. Cheng, Demande de Brevet d'invention international, 2004, N°: WO 2004/096706.

- [63]: Y. Brion ; B. Brule : « Etude des mélanges bitume - polymères, composition structure propriétés. » LCPC Paris 1986.
- [64]: Bitume info, le groupement professionnel des bitumes (GPB), 1er février 2007.
- [65]: Bitume actualités, N° 91, groupement professionnel des bitumes, Paris ; Dossier bitume 1990, p 45.
- [66]: A. Elabed, thèse de doctorat université Rabat, Maroc, 2007.
- [67]: F. Al Mardini, thèse de doctorat université Poitiers, 2006.
- [68]: C.H.Giles, D.Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, *Colloid Interface Science*, 1974, **47**, 755–765.
- [69]: G. Limousin, J. P. Gaudet, L.Charlet, S.Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement - *Applied Geochemistry*, 2007, **22**: 249-275.
- [70]: C. Hinz, Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma*, 2001, **99**: 225-243.
- [71]: O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophénol onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *Hazardous Materials*, 2007, **147**: 381-394.
- [72]: K.R. Hall, L.C. Eagleton., A. Acrivos, T. Vermeulen, Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant patterns conditions, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* , 1966, **5** (2): 212-223.
- [73]: W.B. Arbuckle, "Estimating equilibrium adsorption of organic compounds on activated carbon from aqueous solution" - *Environmental Science & Technology*, 1981, **15** (7): 812-819.
- [74]: A. Yaacoubi, M. Mazet, Dusart O, "Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif : cas du dodecyl sulfate de sodium, des alcools, des phénols"- *Water Research*, 1991, **25** (8): 929-937.
- [75]: T. Karanfil, J.E Kilduff, "Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 1 Priority pollutants, *Environmental Science and Technology*, 1999,**33** (18): 3217-3224.
- [76]: K. Ebie, F. Li, T. Hagishita, "Effect of pore size distribution of activated carbon on the adsorption of humic substances and trace organic compounds" *Water Supply*, 1995, **13** (3): 6570.

- [77]: J.C. Crittenden., P.Luft , D.W. Hand, J.L. Oravitz, S.W. Loper, M. **Arim**, "Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibrium Using Ideal Adsorbed Solution Theory" *Environmental Science & Technology*, 1985, **29**-n° 11: 1037-1043.
- [78]: I.N. Najm, V.L.Snoeyink , M.T. Suidan, C.H. Lee, Y.Richard , "Effect of Particle Size and Background Natural Organics on the Adsorption Efficiency of PAC, *Journal of American Water Works Association*, 1990, **82**(1): 65-72.
- [79]: C.L. Warta, S.P. Papadimas, G.A. Sorial, M.T. Suidan, T.F. Speth, "The effect of molecular oxygen on the activated carbon adsorption of natural organic matter in Ohio River Water" - *Water Research*, 1995, **29** (2): 551-562.
- [80]: R.G. Peel, A. Benedek, "Attainment of equilibrium in activated carbon isotherm studies", *Environmental Science & Technology*, 1980, **14** (1): 66-71.
- [81]: W.J. Weber, G.S. Lian, "A dual Particle-diffusion model for porous adsorbents in fixed beds" - *Environmental Progress*, 1983, **2** (3): 167-175.
- [82]: A.H. Mollah et C.W. Robinson, "Pentachlorophenol adsorption and desorption characteristics of granular activated carbon - I. Isotherms" - *Water Research*, 1996, **30** (12): 2901-2906.
- [83]: C.Brasquet, "Procédés d'adsorption sur tissus de carbone activé – application au traitement des eaux" - Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1998.
- [84]: D.O.Cooney, "Adsorption design for wastewater treatment" Ed. by Lewis Publishers, 1999, p 190.
- [85]: L. Jossens, J.M. Prausnitz, W. Fritz, E.U. Schlünder and A.L. Myers, "Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute aqueous solutions" *Chemical Engineering Science*, 1978: **33**, 1097-1106.
- [86]: G. Newcombe and M. Drikas, Chemical regeneration of granular activated carbon from an operating water treatment plant, *Water Research*, 1993, **27**(1): 161-165.
- [87]: R. Le bec, F.Mandon, L.J.Sorrento, L.Labouyrie, N.Merlet , "Comparaison de l'activité biologique de différents charbons actifs en grains" - *Gruttee, Poitiers*, **2**(62), 1-13.
- [88]: L. Gicquel, "Elimination par adsorption sur charbon actif de l'atrazine contenue dans les eaux à potabilité : étude la compétition avec les matières organiques et minérales dissoutes et modélisation" - Thèse de l'Université de Rennes, 1996, n° d'ordre 1641.
- [89]: J. Hu, T. Aizawa, Y. Ookubo, T. Morita and Y. Magara. "Adsorptive characteristics of inorganic aromatic pesticides in water on powdered activated carbon" - *Water Research*, 1998,**32** (9): 2593-2600.

- [90]: A. Yaacoubi, J. Ayele, "Sorption de l'atrazine et du diuron sur charbon actif en poudre en présence de tensioactifs, ion calcium et bichromate - Essai de modélisation" - Sciences de l'eau, 1999, **12** (2): 389-406.
- [91]: V.P. Delhumeau, "Elimination de pesticides sur charbon actif en grain (CAG) : adsorption compétitive et évaluation des tests de sélection des CAG" - Thèse de l'université de Poitiers, 2000.
- [92]: D.A. Skoog, F.J.Holler, S.R.Crouch . Principles of Instrumental Analysis. 6th ed. Thomson Brooks/Cole 2007,169-173.
- [93]: A. Zeriuoh, Thèse de Doctorat d'Etat, Faculté des Sciences, Rabat, 2000.
- [94]: Rossetto ; pharmacotechnie industrielle .Glipic édition, Mai1998 page.323.
- [95]: Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon , Reapproved (ASTM)1999, D 4607– 94.
- [96]: B. Bestani a, N. Benderdouche a, B. Benstaali b, M.Belhakem a, A. Addou a «Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant» Bioresource Technology, 2008, **99**: 8441–8444.
- [97]: <http://www.inrs.fr/fchetoxe/ft15.html>.
- [98]: Ru-Ling Tseng, Feng-Chin Wub, Ruey-Shin Juang, "Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons", Carbon **41**, 2003, 487–495.
- [99]: Jacob D. Goodrich and William T. Winter Bio macro molecules, 2007, **8** (1), pp 252–257.
- [100]: M. Jagtoyen, , M. Thwaites, , J. Stencel, , B. Mc Enaney, F. Derbyshire, , Carbon, 1992, **30**: 1089.
- [101]: M. Jagtoyen, F. Derbyshire, Carbon, 1993, 32: 1185.
- [102]: K.R. Hall, L.C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen, Pore-and solid-diffusion inetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, Ind. Eng. Chem. Fundam. **5** (1996) 212–223.
- [103]: H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, J. Phys. Chem. **57** (1906) 385–470.
- [104]: G. McKay, H.S. Blair, J.R. Gardner, Adsorption of dyes on chitin-1: equilibrium studies, J. Appl. Polym. Sci. **27** (1982) 3043–3057.
- [105]: L. Noszko, A. Bota, A. Simay and L. Nagy, Preparation of activated carbon from the by-products of agricultural industry, Periodica Polytechnica. Chemical Engineering, 1984, **28**: p. 293–297.

Résumé

Le charbon actif venant du bitume issu du raffinage du pétrole a été préparé dans un four électrique sous une température de 600° C et un flux d'azote de 750 ml.min⁻¹. Les diamètres des particules de charbon utilisées étaient entre 0.3 et 0.5 mm. L'activation chimique a été réalisée avec de l'acide poly phosphorique H₃PO₄ (85%) et des temps d'imprégnation de 1, 2 et 3 heures.

Le charbon actif a été examiné pour l'élimination du bleu de Méthylène, du Phénol et du Rouge Congo des solutions aqueuses. La variation du temps d'imprégnation a eu un effet significatif sur sa capacité d'adsorption. Les études cinétiques ont montré que le temps d'équilibre est atteint après deux heures dans le cas du Phénol et après trois heures dans le cas du Bleu de Méthylène et quarante minutes dans le cas du Rouge Congo. Les données expérimentales ont été analysées par les modèles de l'isotherme de Langmuir et de Freundlich qui ont montré la nature favorable de ces isothermes aux systèmes utilisés. Dans le modèle de Langmuir le facteur de séparation sans dimension R_L a révélé aussi la nature favorable de l'isotherme. Le charbon actif a été caractérisé par la détermination de la surface et le nombre d'iode. L'analyse par spectroscopie FTIR a montré la présence de groupes aliphatiques, d'anneaux aromatiques et de groupes phénoliques ou lactoniques sur la surface du charbon actif préparé. Les résultats ont montré que le charbon actif préparé est un adsorbant efficace pour l'élimination du Bleu de Méthylène et du Phénol des solutions aqueuses.

Mots clés : Charbon actif, Bitume, cinétique, adsorption, phénol, bleu de méthylène, Rouge Congo, acide phosphorique, nombre d'iode, Langmuir, Freundlich.

Abstract

Activated carbon coming from bitumen of oil refining has been prepared in an electric furnace under a temperature of 600°C and a stream of nitrogen of 750 ml.min⁻¹. The diameters of the activated carbon particles used were between 0.3 and 0.5 mm. Chemical activation was achieved with poly phosphoric acid H₃PO₄ (85%) and impregnation times of 1, 2 and 3 hours.

The activated charcoal was examined for the elimination of Methylene Blue Phenol and Congo Red in aqueous solutions. Variation in the impregnation time has had a significant effect on its adsorption capacity. Kinetic studies have shown that the equilibrium time is reached after two hours in the case of phenol, after three hours in the case of Methylene Blue and forty minutes in the case of Congo Red. Experimental data were analyzed by the Langmuir and Freundlich isotherm models which showed the positive nature of these isotherms for the systems used. Langmuir model separation dimensionless factor R_L also revealed the favorable nature of the isotherm for the system. Activated carbon has been characterized by the determination of the surface and the number of iodine. Spectroscopic analysis by FTIR showed the presence of aliphatic groups, aromatic rings and phenolic or lactonic groups on the surface of the prepared activated carbon. The results showed that the prepared activated carbon is an effective adsorbent for the elimination of Methylene Blue and Phenol from aqueous solutions.

ملخص:

الكربون المنشط أعد انطلاقاً من الإسفلت الناتج من تكرير البترول، في فرن كهربائي تحت درجة حرارة 600 درجة مئوية وتيار من النيتروجين قيمته 750 ملل/الدقيقة. و قطر جسيمات الكربون المنشط محصور بين 0,3 و 0,5 ملم. وقد تم التفعيل الكيميائي بحمض الفوسفوريك المتعدد H₃PO₄ (85%)، مع عمر الكربون في الحمض بأزمنة مختلفة (1، 2 و 3 ساعات)

تم فحص الفحم المنشط للقضاء على الفينول، أزرق الميثيلين وأحمر الكونغو في المحاليل المائية. التباين في وقت الغمر كان له أثر كبير على قدرة الامتصاص لها. وقد أظهرت الدراسات الحركية أنه تم التوصل إلى زمن التوازن بعد ساعتين في حالة من الفينول، وبعد ثلاث ساعات في حالة أزرق الميثيلين وأربعين دقيقة في حالة أحمر الكونغو. وقد تم تحليل البيانات التجريبية لنماذج أيزوتارم لنجميور و فروندلتيش و التي تبين الطبيعة الإيجابية لهذه النماذج للأنظمة المستخدمة. في نموذج لنجميور، عامل الفصل R_L كشف أيضاً عن طبيعة مواتية للأيزوتارم النظام. وقد تم تمييز خصائص الكربون المنشط من تحديد السطح وعدد من اليود. وأظهر التحليل الطيفي بواسطة FTIR وجود مجموعة أليفاتية، خواتم العطرية ومجموعة فينولية أو لكتونية على سطح الكربون المنشط المعد. وأظهرت النتائج أن الكربون المنشط المعد هو ممتاز فعال للقضاء على أزرق الميثيلين والفينول من المحاليل المائية.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ