

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUGHI
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA 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 PAR
PYROLYSE DE LA BIOMASSE : CAS DU
NOYAU DU FRUIT DU NÉFLIER**

Présenté par : TOUATI Amina

Devant le jury:

Pr. HAFSI Saïd	Université Larbi Ben M'Hidi OEB	Président
Dr. BEN BOUZID Mohamed	Université Larbi Ben M'Hidi OEB	Directeur de mémoire
Pr. DIBI Ammar	Université HADJ LAKHDER BATNA	Examineur
MCA. Rezgui Yacine	Université Larbi Ben M'Hidi OEB	Examineur

Promotion 2010

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUGHI
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA 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 PAR
PYROLYSE DE LA BIOMASSE : CAS DU
NOYAU DU FRUIT DU NÉFLIER**

Présenté par : TOUATI Amina

Devant le jury:

Pr. HAFSI Saïd	Université Larbi Ben M'Hidi OEB	Président
Dr. BEN BOUZID Mohamed	Université Larbi Ben M'Hidi OEB	Directeur de mémoire
Pr. DIBI Ammar	Université HADJ LAKHDER BATNA	Examineur
MCA. Rezgui Yacine	Université Larbi Ben M'Hidi OEB	Examineur

Promotion 2010

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier notre DIEU, notre créateur pour m'avoir donné la force pour accomplir ce travail.

Cette étude a été réalisée au Laboratoire de Chimie Appliquée et technologie des Matériaux.

Ce travail a été mené sous la direction de Monsieur le **Dr M.BENBOUZID**.

Je tiens à remercier beaucoup Monsieur le **Dr M.BENBOUZID**.

Je remercie les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail et qui m'ont fait part de leurs remarques constructives.

Je remercie Monsieur le Professeur **S.HAFSI**.

Je remercie Monsieur le Dr **Y.REZGUI**.

Je remercie particulièrement le Professeur **M. RASSOULE** pour ses conseils tout le temps de mon mémoire.

Je remercie également l'ensemble du personnel de laboratoire de Chimie Appliquée et technologie des Matériaux.

Je tiens à remercier également l'Université **Larbi Ben M'hidi Oum-El-Bouaghi** pour le soutien financier toute la durée de l'étude de Magister.

Je remercie particulièrement le **Dr. HAZOURLY** pour ses conseils

Je remercie Monsieur **L. LAHRISSY** pour ses aides et conseils tout le temps de mon mémoire.

Je remercie également Monsieur **T. SELAMMY** pour ses aides.

Enfin, je remercie toute ma famille.



Dedicace

J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail

À :

*Mon très chère père : MOHAMMED et j'ai dit : merci
beaucoup mon père.*

*La lumière de mes yeux, ma très chère mère, que DIEU me la
garde et la protège.*

*À mon très cher frère IBRAHIM, qui grâce à lui je suis
arrivée à ce stade.*

*À mes frères: EL AID, BELGASSEM, GHANI, ABU
BAKRE.*

À mes sœurs : DJAMILA, DJAMAA, NOURA, NAIMA.

À tous mes camarades de magistère.

À toutes mes amies : wahiba.w, nassira.k, khalissa, abla,

*Enfin à toute personne qui a aimé AMINA de près ou de
loin.*

À toute la famille TOUATI

TOUATI AMINA



TABLE DE MATIÈRES

	Page
PAGE DE TITRE.....	I
DÉDICACE.....	II
REMERCIEMENTS.....	III
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	IV
LISTE DES FIGURES.....	VII
LISTE DES TABLEAUX.....	XII
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
I. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
I.1. Introduction.....	3
I.2. Préparation du charbon actif à partir d'un précurseur d'origine lignocellulosique.....	3
I.3. Structure et nature chimique de la surface des charbons actifs.....	12
I.4. Propriétés chimiques.....	16
I.5. Précurseur d'origine lignocellulosique.....	19
I.6. Applications du charbon actif.....	23
I.7. Régénération du charbon actif	26
I.8. Calcul du pourcentage d'humidité du charbon actif.....	28
I.9. Étude de l'adsorption du charbon actif.	28
I.10. Conclusion.....	41
II. PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	43
II.1. Préparation des solutions.....	43
II.2. Matériaux adsorbants.....	44
II.3. Caractérisations.....	45
II.4. Indice d'iode.....	51
II.5. Instrumentation.....	57
III. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.....	58
III.1. Préparation du charbon actif.....	58
III.2. Adsorption.....	63
III.3. Détermination de la surface mésoporeuse des charbons actifs.....	83

III.4. Indice d'iode.....	85
III.5. Spectroscopie IRTF.....	88
CONCLUSION GÉNÉRALE	93
RÉFÉRENCES.....	94
ملخص.....	108
ABSTRACT.....	109
RÉSUMÉ.....	110

RÉSUMÉ

**INTRODUCTION
GÉNÉRALE**

CHAPITRE -I-
ÉTUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE -II-
PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE -III-
RÉSULTATS
ET DISCUSSIONS

RÉFÉRENCES

**CONCLUSION
GÉNÉRALE**

**TABLE DE
MATIÈRES**

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ملخص

ABSTRACT

LISTE DES ABRÉVIATIONS

CA : Charbon Actif.

BM : Bleu de méthylène.

RC : Rouge congo.

s_m : Surface des parois des micropores.

W_0 : Volume du pore.

L : Largeur du pore, longueur de la cellule.

q_m : Capacité d'adsorption monocouche de l'adsorbant.

K_0 : Constantes de vitesse d'adsorption (k_{ads} ou k_1) et de désorption ($k_{dés}$ ou k_{-1}).

ΔG : Variation d'enthalpie libre.

ΔG^\ominus : Variation d'enthalpie libre standard.

V : Volume de solution.

m : Masse de solide adsorbant.

C_0 : Concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse.

q_0 , Na_0 : Concentration(quantité)en soluté initialement présente sur le solide.

A : Absorbance.

I_0^λ : Intensité lumineuse incidente à la longueur d'onde λ .

I_S^λ : Intensité lumineuse en sortie à la longueur d'onde λ .

ϵ_M^λ : Coefficient d'extinction molaire de la molécule M à la longueur d'onde λ .

C_M : Concentration de la molécule M.

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre.

q_m : Quantité maximale adsorbable.

C_e : Concentration en phase liquide à l'équilibre.

K_L : Constante d'équilibre de Langmuir.

θ : Taux de recouvrement.

K_F : Constante d'équilibre de Freundlich.

K_d : Coefficient de distribution.

D_p : Diffusion poreuse.

D_m : Diffusion moléculaire.

τ_p : Facteur de tortuosité.

D_S : Diffusion de surface.

D_e : Diffusion effective.

ε : Porosité de l'adsorbant.

ρ □ :Masse volumique apparente de l'adsorbant.

q : Quantité adsorbée.

C_p : Concentration en phase liquide dans les pores.

FTIR: Fourier Transformed Infrared Spectroscopy.

λ_{\max} : Longueur d'onde maximale.

B : Poids de la capsule avec bouchon en grammes.

C : Poids de la capsule avec bouchon plus de l'échantillon initial en grammes.

D : Poids de la capsule avec bouchon plus échantillon séché en grammes.

C_{BM} : Concentration de bleu de méthylène à l'équilibre.

C_{RC} : Concentration du rouge congo à l'équilibre.

R : Le rendement.

C_0 : Concentration initiale du BM ou du RC.

VIS : visible.

X / M : Quantité d'iode absorbée par gramme de charbon.

C_e : Concentration à l'équilibre du BM ou du RC en solution.

H %: Tenure d'humidité.

C1- 450°C : Charbon actif préparé à 450°C, temps de contact (temps d'imprégnation) de 1 heure.

C1-500°C : Charbon actif préparé à 500°C, temps de contact (temps d'imprégnation) de 1 heure.

C1-550°C : Charbon actif préparé à 550°C, temps de contact (temps d'imprégnation) de 1 heure.

C1-600°C : Charbon actif préparé à 600°C, temps de contact (temps d'imprégnation) de 1 heure.

C1-650°C : Charbon actif préparé à 650°C, temps de contact (temps d'imprégnation) de 1 heure.

C2-500°C : Charbon actif préparé à 500°C, temps de contact (temps d'imprégnation) 2 heures.

C3-600°C : charbon actif préparé à 600°C, temps de contact (temps d'imprégnation) 3 heures.

Rapport : (précurseur(g)/agent actif(g)).

S_g : Surface occupée pour mésopores.

N_A : Nombre d'Avogadro.

M_{MB} : est la masse moléculaire du bleu de méthylène.

σ_{MB} : Surfaces occupée par une molécule du bleu méthylène adsorbée.

Ar : Aromatique.

IR: Infra – Rouge.

S_{BET} : Surface spécifique calculée par la méthode BET.

UV : Ultra-violet.

BET: Brunauer – Emmett – Teller.

tpm: tour par minute

LISTE DES FIGURES

Page

I. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1: Représentation schématique de la structure cristalline du graphite (a) et de la structure "graphitique" d'un charbon actif (b) [74 ,75].....	13
Figure I.2: Représentation schématique des catégories des pores [5].....	14
Figure I.3: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif [17].	15
Figure I.4: Influence des groupes fonctionnels présents en surface du charbon sur sa charge électrique [87, 83].	17
Figure I.5: Principaux groupes fonctionnels oxygénés de la surface du charbon actif [75, 71].....	18
Figure I.6: Groupes fonctionnels oxygénés à caractère basique [87].....	18
Figure I.7: Structures des groupes fonctionnels oxygénés sur la surface de charbon actif [87].	19
Figure I.8: Représentation schématique d'une liaison β (1 \rightarrow 4) de glucose (cellulose) [90].....	20
Figure I.9: Structure de la cellulose dans la paroi cellulaire des plantes [91].....	20
Figure I.10: Structure de l'hémicellulose [91].....	21
Figure I.11: Structure et interconnexions des polymères majoritaires dans la paroi des cellules végétales [91].....	21
Figure I.12 : Structure d'une paroi cellulaire végétale [91].....	22

Figure I.13: Structure d'une molécule de lignine avec les liaisons covalentes formées entre différents groupes phénoliques [91].....	22
Figure I.14: Structure chimique du bleu de méthylène [130, 128].....	25
Figure I.15: Structure chimique du rouge congo [129].....	25
Figure I.16: Synthèse des techniques de régénération du charbon actif [142].....	27
Figure I.17: Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption pour des systèmes gazeux [5].....	32
Figure I.18: Représentation schématique des trois types de l'isotherme du type I [1].....	33
Figure I.19: Etape de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon actif [12].....	37
 II. PARTIE EXPÉRIMENTALE	
Figure II.1: Spectre d'adsorption UV-visible du BM.	46
Figure II.2: Droite d'étalonnage pour le dosage du BM par spectrophotométrie UV avec $\lambda_{\text{max}} = 663 \text{ nm}$, $C_0(\text{BM}) = 10 \text{ mg.l}^{-1}$	47
Figure II.3 : Droite d'étalonnage pour le dosage du BM par spectrophotométrie UV.....	48
Figure II.4 : Droite d'étalonnage pour le dosage du RC par spectrophotométrie UV ($\lambda_{\text{MAX}} = 497 \text{ nm}$, $C_0(\text{RC}) = 50 \text{ mg.l}^{-1}$).....	49
Figure II.5: Isotherme d'adsorption de l'iode sur le charbon actif [122].....	56
 III. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	
Figure III.1: Effet de la température de carbonisation sur le rendement du CA, (temps de contact:1 heure).....	60

Figure III.2 : Effet de la température de carbonisation sur le rendement du CA, (temps de contact:2 heures).....	60
Figure III.3: Effet de la température de carbonisation sur le rendement du CA, (temps de contact:3 heures).....	61
Figure III.4: Effet du temps d'imprégnation sur le rendement du charbon actif (rapport 2/1).....	61
Figure III.5: Effet du temps d'imprégnation sur le rendement du charbon actif (rapport 1/1).....	62
Figure III.6: Effet du temps d'imprégnation sur le rendement du charbon actif (rapport 1/2).....	62
Figure III.7: Cinétique de l'adsorption et effet de la température de carbonisation sur la quantité de BM adsorbée (C_0 : 15mg /l, rapport 1/1).....	67
Figure III.8: Effet du temps de contact sur la quantité adsorbée à la température de carbonisation de 500°C, rapport 1/1.....	68
Figure III.9: Effet du temps de contact sur la quantité adsorbée à la température de carbonisation de 600°C, rapport 1/1.....	69
Figure III.10: Effet du temps d'imprégnation sur la quantité adsorbée à la température de carbonisation de 600°C (rapport 1/1, sans agitation).....	70
Figure III.11: Effet de la variation du rapport sur la quantité adsorbée à la température de 650°C (sans agitation).....	71
Figure III.12: Effet de la température de carbonisation sur la quantité adsorbée (rapport 1/1, temps de contact 1heure, sans agitation).....	72

Figure III.13 : Effet du rapport et du temps de contact sur la quantité adsorbée de BM sur le CA (sans agitation).....	72
Figure III.14 : Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir pour le BM sur le CA à la température de carbonisation de 450°C.....	74
Figure III.15: Modèle de l'isotherme d'adsorption de Freundlich pour le BM sur le CA à la température de carbonisation de 450°C.....	75
Figure III.16: Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir pour le BM sur le CA à la température de carbonisation 500°C.....	76
Figure III.17 : Modèle de l'isotherme d'adsorption de Freundlich du BM sur le CA à la température de carbonisation 500°C.....	76
Figure III.18: Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir du BM sur le CA à la température de carbonisation 550°C.....	77
Figure III.19: Modèle de l'isotherme d'adsorption de Freundlich du BM sur le CA à la température de carbonisation 550°C.....	78
Figure III.20: Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir du BM sur le CA à la température de carbonisation 600°C.....	79
Figure III.21: Modèle de l'isotherme d'adsorption de Freundlich du BM sur le CA à la température de carbonisation 600°C.....	79
Figure III.22: Cinétiques d'adsorption du RC sur charbon actif C1- 600°C.....	81
Figure III.23: Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir du RC sur le CA à la température de carbonisation de 600°C.....	82
Figure III.24: Modèle de l'isotherme d'adsorption de Freundlich du RC sur le CA à la température de carbonisation de 600°C.....	83

Figure III.25: Isotherme d'adsorption de l'iode sur le CA : C1-600°C..... 88

Figure III.26: Superposition des spectres IR pour les CA obtenus
à différentes températures de carbonisation..... 89

Figure III.27: Effet du temps de contact dans l'analyse par FTIR des CA carbonisés à
500°C (rapport 1/1)..... 91

Figure III.28: Effet du temps de contact dans l'analyse par FTIR des CA carbonisés à
600°C (rapport 1/1)..... 92

LISTE DES TABLEAUX

	Page
I. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
Tableau I.1 : Facteurs ayant une influence sur le processus de pyrolyse [1].....	4
Tableau I.2: Tailles des pores et surfaces spécifiques des charbons actifs [9].....	15
II. PARTIE EXPÉRIMENTALE	
Tableau II.1 : Absorbances des solutions du BM en fonction de la concentration, $C_0(\text{BM})= 10 \text{ mg.l}^{-1}$	47
Tableau II.2: Absorbances des solutions du BM en fonction de la concentration, $C_0(\text{BM})= 15 \text{ mg.l}^{-1}$	48
Tableau II.3 : Absorbances des solutions du RC en fonction de la concentration, $C_0 (\text{RC}) = 50 \text{ mg.l}^{-1}$	49
III. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	
Tableau III.1 : Effets de la température de carbonisation et du temps de contact sur le rendement en charbon pour le rapport 2/1.....	58
Tableau III.2: Effets de la température de carbonisation et du temps de contact sur le rendement en charbon pour le rapport 1/1	58
Tableau III.3: Effets de la température de carbonisation et du temps de contact sur le rendement en charbon pour le rapport 1/2.	59
Tableau III.4: Effets de la température de carbonisation et du rapport sur le rendement pour le temps de contact d'une heure.....	59
Tableau III.5: Teneurs en humidité du charbon actif.....	63

Tableau III.6 : Résultats des cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène sur le CA aux températures de carbonisation de 450°C, 500°C, 550°C, 600°C, et 650°C pour un temps de contact d'une heure, rapport:1/1.....	64
Tableau III.7 : Rendements maximaux d'élimination du BM et temps d'équilibre (sans agitation) ; $C_0 = 15$ mg/l, masse du charbon = 0,005g.....	65
Tableau III.8 : Résultats des cinétiques d'adsorption du BM sur le CA aux températures de carbonisation de 500°C et de 600°C pour un temps de contact de 1 et 2 heures, rapport:1/1.....	66
Tableau III.9 : Rendements maximaux d'élimination du BM de concentration : 10 mg/l; masse du charbon : 0,005g.....	73
Tableau III.10 : Résultats de l'isotherme d'adsorption du BM sur le CA à la température de carbonisation de 450°C (Activation : 1heure ; rapport : 1/1).....	74
Tableau III.11: Résultats de l'isotherme d'adsorption du BM sur le CA à la température de carbonisation 500°C (Activation : 1heure ; rapport : 1/1).....	75
Tableau III.12 : Résultats de l'isotherme d'adsorption du BM sur le CA à la température de carbonisation 550°C (Activation : 1heure ; rapport : 1/1).....	77
Tableau III.13 : Résultats de l'isotherme d'adsorption du BM sur le CA à la température de carbonisation de 600°C (Activation : 1heure ; rapport : 1/1).....	78
Tableau III.14 : Résultats de la cinétique d'adsorption du rouge congo sur le CA préparé à la température de carbonisation de 600°C (Activation : 1heure ; rapport : 1/1).....	80
Tableau III.15: Rendements maximaux d'élimination du RC et temps d'équilibre $C_0 = 50$ mg/l, masse du charbon = 0,005g.....	81

Tableau III.16 : Résultats de l'isotherme d'adsorption du rouge congo sur le CA à la température de carbonisation de 600°C (Activation : 1heure ; rapport : 1/1.....	82
Tableau III.17 : Les constantes de Langmuir et Freundlich pour le BM et RC, et les valeurs des surfaces mésoporeuses occupées.....	85
Tableau III.18 : Les résultats obtenus pour le calcul d'indice d'iode.....	87

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Ce travail prend son origine dans une étude plus générale sur la préparation d'un charbon actif par la pyrolyse de la biomasse. Ce sujet entre dans le cadre d'une formation dans le domaine des applications environnementales des matériaux carbonés.

Le charbon, classiquement utilisé comme combustible, est utilisé aussi dans la fabrication des électrodes, des fibres de carbone, des catalyseurs et comme matière première pour l'élaboration des adsorbants sous forme de charbon actif à cause de son haut contenu en carbone et de ses propriétés spécifiques. Le charbon actif est un matériau solide résistant aux hautes températures avec une capacité d'adsorption qui est définie par le volume poreux et les groupes fonctionnels, principalement oxygénés, qui se trouvent à la surface. Les applications principales du charbon actif sont entre autres la purification, la décoloration, la désodorisation et en général la désintoxication des eaux potables ainsi que la purification de l'air et des produits chimiques et alimentaires [1]. La demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons actifs à partir de dérivés qui ne sont pas classiques comme les déchets végétaux. Ces applications environnementales des matériaux carbonés sont très intéressantes du point de vue économique.

Différentes études ont montré la production et la caractérisation de charbons actifs provenant d'une vaste variété de matériaux de différentes origines végétales [2- 4].

Le plan de ce travail est défini comme suit :

- La préparation et différenciation des charbons actifs provenant d'un matériau de déchet végétal (noyaux de nèfle) par la pyrolyse. La caractérisation de leur porosité et de leurs groupes fonctionnels à la surface.
- Arriver à mieux comprendre la relation qui existe entre leur structure microporeuse et les différents paramètres utilisés dans leur préparation.

Ceci peut être réalisé en fixant les objectifs suivants :

- Etudier en profondeur la transformation de la matière végétale en charbon sous atmosphère inerte, utilisant différentes températures de carbonisation.
- Etudier comment les différents paramètres influencent la structure poreuse dans le but d'obtenir un charbon prédéfini.

Le travail réalisé est présenté comme suit :

- le premier chapitre est une synthèse bibliographique présentant une étude générale sur le charbon actif dans la partie I, puis une partie II qui est consacré une étude générale sur les modèles d'équilibre et de cinétique d'adsorption.
- le second chapitre présente le matériel et méthodes d'analyses employés durant l'étude.
- le troisième chapitre présent, un double aspect environnemental, d'une part une valorisation de sous produits naturels en l'occurrence les noyaux de nèfle, et d'autre part, l'étude de l'efficacité d'adsorbance du charbon actif issu de ces noyaux. A l'aide des résultats de cinétique d'adsorption et des isothermes seront abordés les mécanismes de l'adsorption des solutés seuls sur le charbon actif.

La première partie des études confiées au laboratoire porte sur la préparation du charbon actif par pyrolyse des noyaux de nèfle. Les conditions opératoires tel que la température de carbonisation, le rapport, le temps d'imprégnation sont variés dans le but de connaitre leurs influences sur la structure et la texture du matériau préparé à savoir son humidité, taux de cendre, pH, surface spécifique, volume poreux etc. La caractérisation des charbons obtenus est réalisée dans une seconde étape, en étudiant l'adsorption du bleu de méthylène et le rouge congo en milieu aqueux. Enfin, la spectroscopie de FTIR a été utilisée pour analyser la nature des groupes fonctionnels présents sur la surface des échantillons des charbons actifs préparés.

I. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.Introduction

De puis très long temps, les solides poreux sont connus pour leur capacité à retenir des quantités plus au moins importante du gaz condensable. En 1777, il a été remarqué que le charbon fraîchement calciné puis refroidi était capable d'adsorber plusieurs fois son propre volume de différents gaz. La même année il a été noté que l'air qui ce dégage du même charbon lorsqu'il le chauffe, pouvait être piégé à nouveau en refroidissant le solide. Les charbons actifs sont les premiers matériaux adsorbants utilisés à l'échelle industrielle. Ils ont été utilisés en Angleterre dès 1794 pour la décoloration du sirop de sucre. En 1814 puis 1843 il a été introduit respectivement les notions de surface spécifique exposé et les notions de volume poreux, qui sont de nos jours couramment employer [5]. Le terme 'adsorption' a été employé la première fois en 1881 pour décrire le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface [6]. Suite à la première guerre mondiale (usage du masque à gaz) et à l'évolution industrielle du XX^{ème} siècle, les charbons actifs ont fait l'objet de nombreuses recherches leurs permettant de devenir un produit industriel conventionnel, mais aussi de haute technologie [7].

I.2. Préparation du charbon actif à partir d'un précurseur d'origine lignocellulosique

Les charbons actifs sont les adsorbants les plus fabriqués et les plus employés dans l'industrie. Ils sont obtenus par des processus de carbonisation suivi d'une activation à partir de nombreux matériaux carbonés tels que le bois, le charbon, la noix de coco ... Plus récemment, les résidus des industries ont également été employés dans un souci de développement durable. Ces traitements donnent naissance à un matériau dont la structure poreuse est très développée, le volume des pores représentant 40 à 80% du volume total.

Les charbons actifs sont généralement employés sous forme de poudre ou de grains selon l'application. Ils sont composés de microcristaux élémentaires de graphite (graphènes) assemblés selon une orientation aléatoire. Les espaces entre ces cristallites forment des pores dont la distribution de taille, est généralement assez large [8]. Il est cependant possible de préparer des charbons actifs ayant une distribution de pores très étroite par des processus d'activation spécifiques. La structure poreuse très développée des charbons actifs leur confère une surface spécifique très importante pouvant dépasser 1000 m².g⁻¹[9].

I.2.1. Procédés de préparation du 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 [10].

Ces matières premières peuvent être du bois, du charbon de bois, la noix de coco, du lignite, de 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 résidus de la fabrication du café [11] ou les boues activées [12,13]. Le CA 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 [14]. 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 [15-18].

I.2.1.1. Carbonisation (pyrolyse)

La pyrolyse est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte, de manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils (liquides et gazeux). Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné, avec une microporosité rudimentaire qui peut être ensuite développée dans le processus d'activation. Dans l'étude de la pyrolyse, il existe une série de facteurs externes (Tableau I.1) qui vont influencer le processus de pyrolyse ainsi que d'autres qui dépendent uniquement de la nature du matériau de départ.

Tableau I.1 : Facteurs ayant une influence sur le processus de pyrolyse [1].

Variables externes (propres à toutes les pyrolyses)	Variables internes (propres au matériau)
<ul style="list-style-type: none"> • Vitesse de chauffage ($^{\circ}C/min$) • Température finale ($^{\circ}C$) • Temps de résidence (h ou min) 	<ul style="list-style-type: none"> • Décomposition thermique des composants chimiques ($^{\circ}C$) • Conductivité thermique ($J m^{-1} s^{-1} C^{-1}$) : taille de particule • Traitements préalables réalisés dans le matériau original.

Le produit d'une pyrolyse est fortement influencé par la vitesse de chauffage et par la température finale. Pour des vitesses de chauffage douces on obtient, en général, peu de composés volatils et on retient, dans une certaine mesure, la structure originale [19]. Le contraire est observé au fur et à mesure que la vitesse de chauffage augmente.

La température finale détermine la perte de masse [20] et l'aspect de la surface du charbon. Pour déterminer la température finale idéale, on tient compte des trois paramètres suivants :

1. Il existe une température de pyrolyse pour chaque matériau à partir de laquelle le rendement (ci-dessous) reste constant.

$$\text{rendement (\%)} = \frac{\text{masse finale}}{\text{masse initiale}} \times 100 \quad (\text{Équation I.1})$$

2. La température finale minimale pour des matériaux végétaux est donnée par la température à laquelle se forment les couches polyaromatiques.
3. Le volume du produit présente une microporosité maximale à une température fixe, mais différente pour chaque matériau [20,21].

La carbonisation (ou pyrolyse) transforme le produit de départ en matériau carboné par décomposition thermique à haute température (1000°C) et sous atmosphère inerte [22]. Au cours de cette étape, plusieurs réactions sont observées au niveau du précurseur :

- une réaction de déshydratation intramoléculaire pour des températures inférieures à 260°C. Au cours de cette réaction, il y a formation de liaisons carbonyle (C=O) et de liaisons insaturées (C=C),

- une réaction de dépolymérisation du précurseur pour des températures comprises entre 240°C et 300°C. Il se produit alors des réactions de coupures du réseau polymérique avec formation de composés volatils tels que le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone [23 ,24],

- une réaction d'aromatisation de type Diels-Alder pour des températures supérieures à 400°C. Cette étape permet d'aboutir aux couches de types graphitiques. Il y a contraction du polymère avec formation de la structure poreuse qui sera développée lors de l'étape d'activation.

Au cours de la carbonisation, les atomes de carbone se réarrangent de façon aléatoire pour former des cycles aromatiques. Cet arrangement entraîne la formation entre les feuillets d'interstices appelés également pores [17]. Les propriétés du résidu carboné obtenu après carbonisation diffèrent selon divers paramètres tels que la nature et les propriétés physiques du précurseur, la vitesse de chauffage et la température finale. 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 m².g⁻¹) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation [25].

Le matériau carboné issu de la carbonisation n'est que faiblement poreux. Il subit alors une étape d'activation qui va développer sa structure poreuse et rendre sa surface plus réactive. Les rendements de carbonisation sont en général peu élevés pour des précurseurs cellulosiques car la perte de masse est importante. Néanmoins, une étape de préoxydation avec l'air du précurseur peut permettre d'augmenter ces rendements.

I.2.1.2. Activation

L'étape d'activation permet de générer une microstructure poreuse, et d'augmenter l'accessibilité à la structure interne, ainsi que de créer de nouveaux pores et d'élargir le diamètre de ceux déjà créés lors de la carbonisation [26 - 28]. Donc 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 [25]. L'oxydation des atomes de carbone des cycles aromatiques produit des sites actifs (fonctions oxydées en surface) [29] et des pores de diamètre important. Il existe deux modes d'activation : l'activation physique (voie I) et l'activation chimique (voie II).

Avant d'étudier les deux modes, on peut encore signaler le traitement préalable du matériel de départ. Le but d'un traitement préalable du matériau est d'obtenir un carbone avec des caractéristiques thermiques différentes, des groupes fonctionnels différents sur la surface, ou un contenu en cendres plus faible. Il s'agit du changement de la composition de la surface initiale par une solution aqueuse, d'un réactif chimique (traitement en solution) ou par un traitement gazeux en chauffant à des températures pas trop élevées (traitement sec). Ces traitements se font dans le but de modifier la composition superficielle. Par cette manipulation, les paramètres qui vont jouer un rôle dans la pyrolyse seront également modifiés [30]. L'efficacité du prétraitement chimique développe généralement les micropores tandis que la gazéification permet d'élargir les pores [31].

La carbonisation est un processus durant lequel les matériaux de départ sont modifiés comme suit [20]:

- Enrichissement en carbone et perte des composés volatils.
- Développement de la porosité interne ou de l'espace, résultant de la perte des volatils.
- Association croisée progressive du matériau enrichi en carbone et de cette manière créer un solide rigide.
- Une tendance vers la graphitisation en deux dimensions avec l'incrément de la température et logiquement vers la fermeture de la porosité initiale.

I.2.1.2.1. Activation physique (voie I)

L'activation physique s'effectue entre 800°C et 1100 °C, sous atmosphère oxydante (dioxyde de carbone, vapeur d'eau [32], ou un mélange des deux [33]). En fonction du gaz oxydant utilisé, la structure poreuse du charbon actif obtenue peut différer [34]. Par exemple, l'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges [35].

La température de gazéification influence le développement de la porosité. En effet, à basse température le développement de la microporosité sera favorisé au détriment de celui de la mésoporosité, tandis que pour de hautes températures on obtient une proportion plus grande de larges pores (mésopores). Plusieurs facteurs influencent cette étape de gazéification, et donc les caractéristiques finales des charbons actifs, comme la présence d'impuretés inorganiques, la concentration en sites actifs de surface, la cristallinité et la structure du résidu carboné obtenu après pyrolyse seront affectées.

Dans certains cas la carbonisation du précurseur entraîne une importante perte de masse (plus de 80% par rapport au poids originel pour la viscosose rayonne) et une perte considérable de flexibilité et de résistance [36]. Par l'activation physique une capacité d'adsorption haute et étroite des distributions de taille des micropores ne peut être établie. C'est l'un des principaux inconvénients de l'activation physique. Les distributions de taille des micropores étroites sont nécessaires pour certaines applications (par exemple, stockage d'hydrogène ou de méthane) [32].

Il est alors possible d'utiliser une méthode alternative, l'activation chimique, afin de limiter ces effets négatifs.

I.2.1.2.2. Activation chimique (voie II)

Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique s'effectue en même temps que la carbonisation sous atmosphère inerte entre 400°C et 600°C, après imprégnation du précurseur par un agent activant tel que l'acide phosphorique [37–40], le chlorure de zinc [18,41-44], les carbonates alcalins [45,46], l'hydroxyde de potassium [48-54], et plus récemment l'hydroxyde de sodium [44,47,49,53,54]. L'activation chimique est suivie par l'étape de traitement thermique, et enfin par une étape de lavage pour éliminer les agents chimiques et les produits des réactions inorganiques [17, 55, 56]. L'activation chimique offre des avantages bien connus [52, 53, 57- 59] sur l'activation physique, qui peuvent être résumées comme suit:

- Elle utilise des températures plus basses et les temps de traitement thermique sont courts.

- Elle est généralement composée d'une seule étape et les rendements de charbon obtenus sont généralement plus élevés.

D'autre part, l'activation chimique présente certains inconvénients [52, 53, 55, 56, 59], tels que la nécessité d'une étape de lavage après traitement thermique et le comportement plus corrosive des agents chimiques utilisés dans la comparaison avec le CO₂ ou la vapeur [32].

I.2.1.2.3. Comparaison des mécanismes d'activation des agents chimiques

Lorsque l'activation chimique est considérée comme une réaction entre un précurseur solide et un réactif, dans ce cas la concentration, le degré de mélange, la température et le temps d'activation déterminent l'ampleur de la réaction. Pour les trois agents de l'activation, ZnCl₂, H₃PO₄ et KOH, les conditions optimisées mènent à des charbons activés avec des volumes de micropore de 0,5, 0,6 et 0,4 cm³g⁻¹ respectivement. L'imprégnation peut conduire à la fragmentation de la cellulose et des autres composants précurseurs de la botanique comme l'hémicellulose et la lignine. Bien que les trois produits chimiques réagissent avec le précurseur, certaines différences claires peuvent être observées à la fin de l'étape d'imprégnation. Les particules imprégnés avec de l'acide phosphorique deviennent élastiques et ceci est expliqué comme suit. L'acide sépare les fibres de cellulose et produit une dépolymérisation partielle de l'hémicellulose et la lignine (les principaux composants de la matrice) conduisant à une diminution de la résistance mécanique. Ces deux facteurs entraînent le gonflement de la particule. L'imprégnation débute également la conversion au carbone car une quantité importante de goudron est observée sur la surface des particules. Les goudrons sont le résultat de la dépolymérisation de la cellulose catalysée par l'acide phosphorique, suivie de la déshydratation et de la condensation (également catalysée par l'acide), conduisant à beaucoup plus de produits aromatiques avec certaines réticulations [60].

Une réticulation supplémentaire peut-être induite par la présence des phosphates. Cette transformation produit une dépolymérisation puis après une polymérisation. La polymérisation et puis re-polymérisation de la cellulose produite par l'acide phosphorique peut être observée [61].

La morphologie du carbone imprégné avec de faibles rapports est presque identique à celle du résidu, mais l'augmentation des concentrations de l'acide montre une surface plus clairement attaqué. À de fortes concentrations, la morphologie cellulaire d'origine du précurseur est perdue, car une grande partie de la structure cellulosique a été dégradée et extraite de l'intérieur à l'extérieur de la particule. La réorganisation intensive modifie les

caractéristiques initiales du précurseur et ceci modifie la structure mésoporeuse et macroporeuse.

Les protons du chlorure de zinc à des concentrations élevées donnent une acidité à la solution qui dissout la cellulose. Lors de l'imprégnation ce dernier doit agir de façon similaire lorsqu'il catalyse la dégradation de la lignine et de la cellulose. Toutefois, les changements visuels lors de l'imprégnation sont observés uniquement à des concentrations élevées, en raison de la diminution de leur acidité par rapport à l'acide phosphorique et l'absence de phosphates. Les changements sont similaires à celles décrites ci-dessus pour l'acide phosphorique notamment un gonflement de la particule, diminution de la résistance mécanique et la présence de goudrons sur la surface.

Aucun changement significatif visuel n'est observé au cours de l'imprégnation avec le KOH. Seule une légère déshydratation est considérée à faible concentration, sans formation de goudron, mais à des rapports plus élevés d'imprégnation des particules se désintègrent en poudre. La présence d'ions hydroxyles fortement nucleophiliques produit une certaine fragmentation et la solubilisation de la lignine et de l'hémicellulose parce qu'ils sont plus amorphes et moins polymérisés que la composante de la cellulose.

$ZnCl_2$ et H_3PO_4 , à l'intérieur des particules, produisent un effet déshydratant sur la cellulose, l'hémicellulose et la lignine pendant le traitement thermique. La déshydratation est possible parce que le produit chimique est un liquide à la température du traitement, facilitant ainsi la liaison avec le précurseur qui est dégradé thermiquement. Le précurseur est en mesure de transférer l'eau au réactif dans la masse en réaction pour former un composé hydratée, qui par la suite perd de l'eau avec l'augmentation de la température. La déshydratation produite par le chlorure de zinc et d'acide phosphorique est forte, alors que celle de KOH ne semble pas affecter la carbonisation. Le rendement atteint des valeurs allant jusqu'à 44 % en poids pour $ZnCl_2$, et une plus grande concentration du produit chimique est requise. Les valeurs pour H_3PO_4 sont similaires même à faibles concentrations. Pour KOH, le rendement maximal était de 25 % en poids, semblable à celle du précurseur non imprégné.

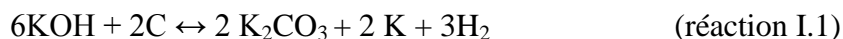
La déshydratation du précurseur génère une réduction dans les dimensions de la particule, bien que cette réduction soit inhibée partiellement car la substance réactive reste à l'intérieur pendant le traitement thermique, donc agissant comme modèle pour la création de microporosité. La petite taille de la molécule $ZnCl_2$ ou de ses hydrates explique la petite et uniforme taille des micropores créés. Ceci ne se produit pas avec les molécules de H_3PO_4 mais un mélange des molécules de H_3PO_4 et $H_4P_2O_5$ à $H_{13}P_{11}O_{34}$, conduit à une hétérogénéité dans la microporosité qui est presque indépendante de la fraction de

phosphore présents [61]. Puisque KOH n'agit pas comme un agent déshydratant sur le précurseur, il ne réagit pas au cours de la pyrolyse et il n'interfère pas dans la contraction des particules lors du traitement thermique. Il commence à réagir au-dessus de 700°C, après la formation du résidu et dans ce sens, les modes d'activation pour le précurseur d'origine et son résidu sont très similaires. On croit que l'activation se compose initialement d'une réaction d'oxydoréduction où le carbone est oxydé en CO ou CO₂, en créant ainsi une porosité et K₂CO₃ comme sous-produit [62]. Par conséquent, KOH est réduit au potassium métallique [63]. Comme le potassium est intercalé entre les couches de graphène de la structure, les particules de carbone se décomposent. Dans les cas extrêmes, les particules de carbone se désintègrent en poudres. Une étude comparable de l'activation des fibres de goudron de houille, utilisant CO₂, NaOH et KOH comme agents activants a été réalisée [64]. NaOH a développé la valeur la plus élevée de la porosité et KOH a développé des charbons avec des micropores ayant une distribution de taille étroite. Les différences dans le comportement de NaOH et KOH peuvent être liées à des différences dans la façon dont les atomes métalliques de sodium et de potassium sont désintercalés du carbone. Afin de comparer les résultats avec ceux obtenus par l'activation physique, les fibres sont réagies avec du CO₂ entre 820 et 900°C avec un débit de 100 cm³min⁻¹ de gaz dans un four horizontal, pour une durée de 2.5-26 heures. La conclusion principale est que l'activation chimique produit une porosité similaire ou supérieure à celle de l'activation physique. Il y a deux avantages à l'utilisation de la méthode d'activation chimique à savoir (i) des rendements supérieurs, 27-47 % en poids comparé à 6 % en poids pour l'activation physique et (ii) les surfaces des fibres activées préparées par l'activation chimique sont moins endommagées [61].

L'activation par KOH est habituellement effectuée dans une atmosphère inerte. Il est impossible d'utiliser l'air car ceci brûle le précurseur et il réagit avec le potassium métallique formé. Dans une atmosphère de vapeur la porosité développée est beaucoup plus faible que celle formée avec de l'azote, bien que le charbon reste toujours de bonne qualité. D'autre part, une atmosphère de dioxyde de carbone produit un carbone avec aucune porosité [65], même si le processus est mené à la température finale lorsque la gazéification du dioxyde de carbone non catalysée a lieu [5].

L'activation par les hydroxydes alcalines sous le gaz de dioxyde de carbone ne peut pas être utilisée à la température de 750 ° C, car cette température n'est pas suffisante pour décomposer le carbonate de CO ou CO₂ et, par conséquent, pas d'activation possible en phase gazeuse [62]. Dans les produits de réaction observés au-dessous de 750 ° C et par le

calcul des énergies libres de Gibbs [62], la réaction principale se produisant pendant le traitement thermique d'un matériau de carbone avec l'hydroxyde a été proposée [62].



La réaction (I.1) est une réaction d'oxydo-réduction dans laquelle le carbone est oxydé au carbonate et l'hydroxyde est réduit, ce qui donne du potassium métallique et de l'hydrogène[32]. Le carbonate de potassium se décompose par la suite pour former du K_2O et du CO_2 . Cette réaction est thermodynamiquement possible (en termes d'enthalpie libre) au dessus de 873 K.

Le gaz inerte, dans le réacteur où la carbonisation a lieu, a une forte influence sur les propriétés du carbone qui en résulte. Un débit de gaz élevé entraîne le développement de micropores. C'est notamment le cas à basses températures (environ 973 K) et de faibles rapports KOH/précurseur, en raison de la dilution des produits de la réaction, qui favorise la réaction chimique [54].

Après l'activation, le produit est lavé abondamment avec de l'eau (ou HCL et de l'eau) pour enlever toutes les sels solubles et pour récupérer le carbone [5]. Les agents chimiques et les produits inorganiques de réaction sont aussi éliminés [17, 55,56]. Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse polydispense : 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 peuvent donc varier pour un même précurseur.

I.2.2. Oxydation

Une étape d'oxydation peut avoir lieu après l'étape d'activation, et mène à la modification de la porosité ou des fonctions de surface des CA. Elle peut se faire soit par des agents oxydants en solution (eau oxygénée, acide nitrique, ou peroxydisulfate d'ammonium,...) ou sous forme gazeuse (air, vapeur d'eau, ou dioxyde de carbone) [66]. Cette étape permet d'introduire des fonctions acides de surface (acides carboxyliques, quinones, lactone et hydroxyphénol), mais aussi des fonctions basiques ou neutres, et même de modifier la structure poreuse du charbon actif tout en retenant sa microporosité. L'oxydation du charbon actif en phase gazeuse s'effectue sous flux oxydant à 400°C environ et permet de développer le volume poreux du charbon actif, tandis que l'oxydation en phase aqueuse s'effectue à la température ambiante en imprégnant du charbon actif par l'agent oxydant pendant différents temps et développe plutôt l'acidité de surface. Les processus d'oxydation permettent d'augmenter le contenu en oxygène en diminuant la densité électronique, ce qui décroît la basicité à la surface du charbon actif [67].

Plusieurs auteurs ont montré que l'oxydation des charbons actifs par des agents forts tels que l'acide nitrique à des températures modérées entraîne une légère diminution de la surface spécifique et un élargissement du diamètre des pores [68-72].

L'eau est préférentiellement adsorbée sur les sites oxygénés à la surface du charbon [73]. L'adsorption de l'eau réduit la surface et/ou le volume microporeux du charbon accessible au phénol, ce qui explique qualitativement la diminution du maximum remplissage des adsorbats sur les charbons actifs qui ont suivi un traitement d'oxydation [1].

I.3. Structure et nature chimique de la surface des charbons actifs.

I.3.1. Structure du charbon actif

La structure et la nature chimique d'un charbon actif évoluent au long des processus de carbonisation et d'activation. Les processus de polymérisation et de polycondensation débutent vers 400°C, avec une augmentation de la teneur en carbone sous la forme de cycles aromatiques condensés.

La montée de température facilite le réarrangement de la matière organique et conduit à une structure poreuse. En continuant à chauffer, la structure devient de plus en plus poreuse, ce qui provoque une compression sur les parois des différents pores et par conséquent diminue leur volume. Au-delà de 1000°C, on aboutit à une structure cristalline de type graphitique. En revanche l'ordre dans lequel les feuillets sont arrangés est moins parfait que dans le cas du graphite (Figure I.1). Cette structure finale, turbostratique, est appelée « noir de carbone » [1]. Le cristal de graphite est formé de couches planes d'atomes de carbone ordonnés en hexagones réguliers similaires aux cycles aromatiques [74, 75]. Au niveau de chaque couche, chaque atome de carbone est lié à trois autres par des liaisons σ (hybridation sp^2) et possède un électron π délocalisé (liaison inter atomique C-C de 1,42 Å et elles sont disposées suivant la séquence ABAB. Les analyses de diffraction aux rayons X ont permis de montrer qu'un charbon actif est constitué par un agencement désordonné de microcristaux de taille variable (5 à 150 Å) et possédant une structure graphitique [75]. Chaque microcristal est constitué par un empilement irrégulier de 5 à 20 feuillets distants de 3,6 Å. La présence d'autres éléments (oxygène, hydrogène, métaux...) conduit suivant le mode de préparation du charbon actif à la formation de groupements fonctionnels sur les arêtes des microcristaux [76].

La capacité d'adsorption d'un charbon activé est due à l'existence d'un volume poreux et de groupes fonctionnels à sa surface.

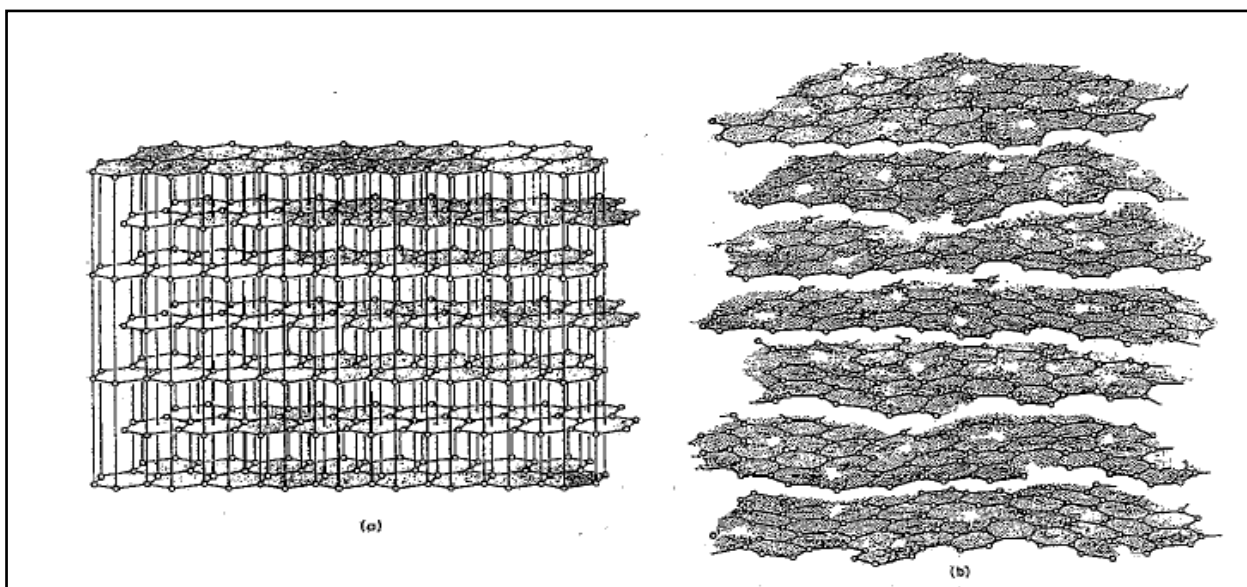


Figure I.1: Représentation schématique de la structure cristalline du graphite (a) et de la structure "graphitique" d'un charbon actif (b) [74 ,75].

I.3.2. Propriétés texturales

Les caractéristiques texturales du charbon actif (porosité, aire spécifique) jouent un rôle important au niveau des capacités et des cinétiques d'adsorption. Ce sont ces propriétés texturales qui confèrent au charbon ses capacités d'adsorbant de multiples espèces chimiques [77]. Les pores sont généralement classés suivant leur taille [5, 78] en trois catégories, macropores, mésopores (ou pores de transition) et micropores (Figure I.2). Le rayon moyen des macropores est supérieur à 500Å et peut atteindre $20\,000\text{Å}$. Leur volume varie de $0,2$ à $0,8\text{ ml.g}^{-1}$ et leur faible aire massique ($0,5$ à $2\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) indique qu'ils ne jouent pas un rôle important sur les capacités d'adsorption. Les mésopores possèdent un rayon compris entre 20 et 500Å , un volume mésoporeux de l'ordre de $0,02$ à $0,10\text{ ml.g}^{-1}$ et une aire massique qui représente environ 5% de l'aire massique totale du charbon (soit 25 à $75\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores [78].

Les micropores constituent généralement 95 % de l'aire massique totale. Leur rayon inférieur à $18\text{-}20\text{Å}$ correspond à la taille des molécules simples. Le volume microporeux est compris entre $0,15$ et $0,50\text{ ml.g}^{-1}$.

Les macropores sont essentiellement ouverts vers l'extérieur de la particule de charbon actif [78]. Les pores de transition branchés sur les macropores contrôlent le passage des adsorbats vers les micropores. Généralement ce sont les micropores (voire les mésopores) qui constituent les sites d'adsorption, tandis que les macropores interviennent dans le transport des molécules jusqu' à la structure interne [25].

La porosité peut limiter les capacités d'adsorption du matériau vis-à-vis des molécules organiques de haute masse moléculaire et intervenir sur la vitesse de diffusion des adsorbats à l'intérieur de la particule de charbon actif [78].

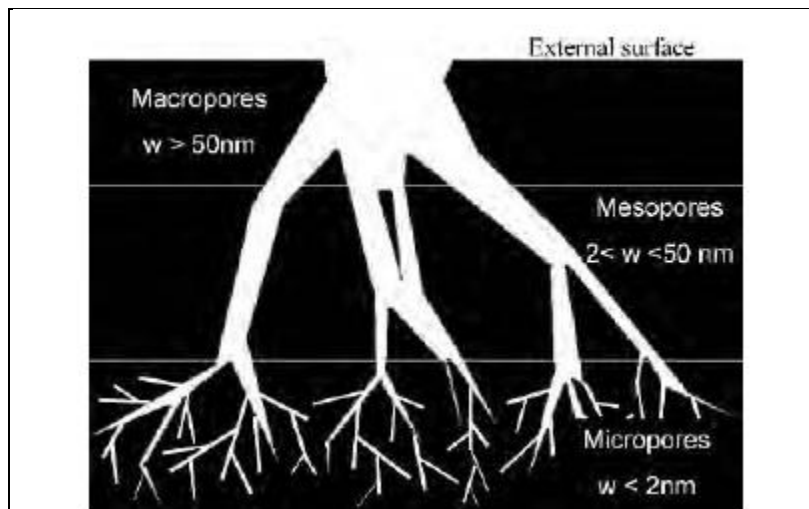


Figure I.2 : Représentation schématique des catégories des pores [5].

I.3.3. Surface spécifique d'un adsorbant

La surface spécifique d'un matériau est la surface totale accessible aux molécules d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant. Elle comprend la surface externe ainsi que la surface interne. La surface externe est constituée par les parois des mésopores et des macropores ainsi que par la surface non poreuse. La surface interne est uniquement la surface des parois des micropores [8] (Figure I.3). Elle peut atteindre plusieurs centaines de mètres carrés par gramme. Elle est reliée au volume du pore W_0 , et à la largeur du pore L par une simple relation géométrique [17].

$$S_m \left(\frac{m^2}{g} \right) = \frac{2 \cdot 10^3 W_0 (cm^3 \cdot g^{-1})}{L (nm)} \quad (\text{Équation I.2})$$

Cette distinction vient du fait qu'en raison de la proximité des parois, de multiples interactions peuvent se créer entre une molécule et l'adsorbant et l'adsorption est donc beaucoup plus forte que sur la surface externe.

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse en $(m^2 \cdot g^{-1})$. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption monocouche « q_m » de l'adsorbant pour un adsorbat donné de surface connue et acceptable.

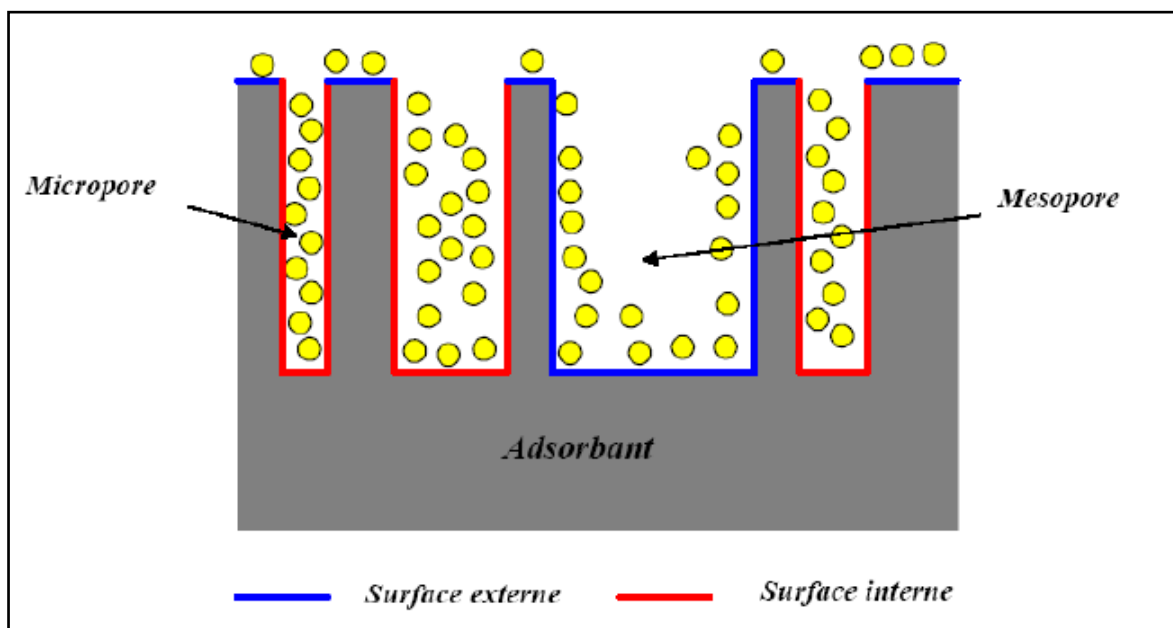


Figure I.3: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif [17].

La surface des charbons actifs est essentiellement non-polaire et de ce fait, ils adsorbent de préférence les composés organiques non-polaires ou faiblement polaires. Cependant, durant l'étape d'activation il peut se former des fonctions de surface, principalement oxygénées. Ces dernières peuvent donner au charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles ce qui peut défavoriser l'adsorption de molécules non polaires mais favoriser l'adsorption des molécules polaires.

Le grand volume poreux et la surface spécifique importante des charbons actifs leur confèrent des capacités d'adsorption importantes. De plus, la large distribution des tailles de pores entraîne une sélectivité faible pour l'adsorption de molécule de tailles différentes.

Ces deux aspects de leur structure, associés à leur caractère apolaire, en font des matériaux de choix pour l'adsorption de polluants organiques en phase aqueuse [8] (§ I.1.5.1).

Tableau I.2: Tailles des pores et surfaces spécifiques des charbons actifs [9].

	Micropores	Mésopores	Macropores
Diamètre (Å°)	<20	20-500	>500
Volume poreux (cm³ .g⁻¹)	0,15-0,5	0,02-0,1	0,2-0,5
Surface spécifique (m² .g⁻¹)	100-1000	10-100	0,5-2

I.4. Propriétés chimiques

I.4.1. Composition globale du charbon actif

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres composés (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, ...) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption du charbon actif. 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 charbon actif préparé à partir d'une matière première pure, à plus de 10% massique dans le cas d'un charbon actif 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 charbon actif et l'adsorbat. Par ailleurs cette matière minérale peut avoir un effet catalytique sur la réaction de gazéification intervenant au cours de l'activation [25] et peut être aussi à l'origine des propriétés catalytiques du charbon en oxydation de polluants [79]. Le taux de cendres est obtenu par mesure de la masse de résidu solide après combustion du charbon entre 600°C et 800°C. La composition de ces cendres peut être déterminée après 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.

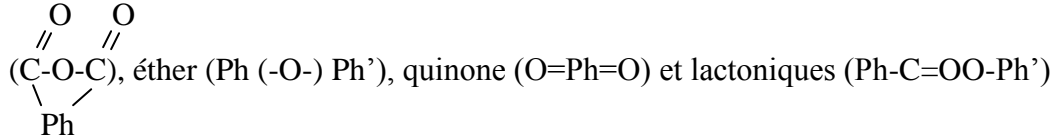
L'hydrogène et les hétéroatomes présents (O, N, S...) sont à l'origine de groupes fonctionnels (acides carboxyliques, cétones, amines...) situés aux extrémités des unités polyaromatiques constituant le charbon. Ces groupes fonctionnels déterminent les propriétés chimiques de surface du charbon actif 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 [25].

I.4.2. Nature chimique de la surface d'un charbon activé

Les irrégularités de la structure microcristalline du charbon actif et la présence d'hétéroatomes (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 [71]. Si le charbon a reçu un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement.

Les complexes oxygénés sont formés quand le charbon activé est traité avec des agents oxydants en phase gazeuse ou en solution. Ces traitements créent trois types d'oxydes à la surface : acides, basiques et neutres [17,80] et déterminent, selon l'environnement (pH de la solution) sa charge électrique (Figure 1.4).

On associe le caractère acide d'un charbon à la présence de groupements carboxyliques (Ph-COOH), phénoliques (Ph-OH), carbonyliques (Ph-C=O), anhydrides



(Figure 1.5). Les sites acides rendent le charbon activé plus hydrophile par formation de liaisons hydrogène, diminuent le pH en suspension aqueuse et augmentent la densité de charge négative à la surface [17,81]. La basicité du charbon est parfois également associée à des groupements oxygénés de surface (certains éthers et carbonyles, tels que pyrone et chromène (Figure 1.6), mais plutôt en général à la présence de régions riches en électrons π à l'intérieur des couches de graphène [82]. Ces sites riches en électrons joueraient le rôle de bases de Lewis en acceptant des protons [83].

La connaissance de la nature chimique de la surface est essentielle pour comprendre l'adsorption de certains composés inorganiques en solution aqueuse, par des charbons activés [84]. Le caractère acide et/ou basique de la surface d'un charbon actif est étudié par une variété de techniques [85,86].

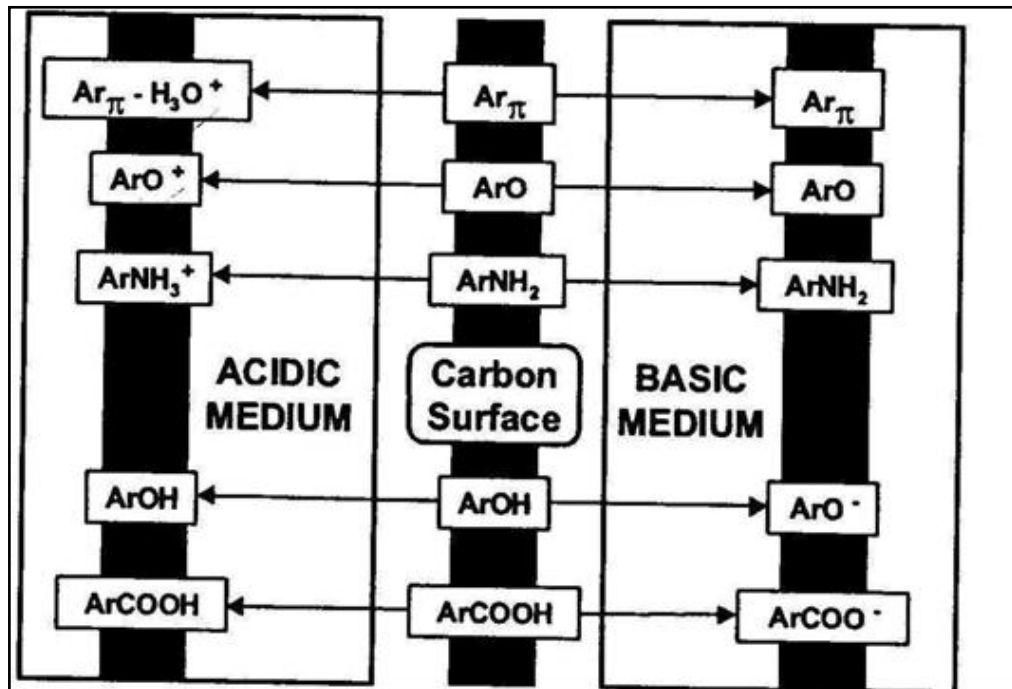


Figure I.4 : Influence des groupes fonctionnels présents en surface du charbon sur sa charge électrique [83, 87].

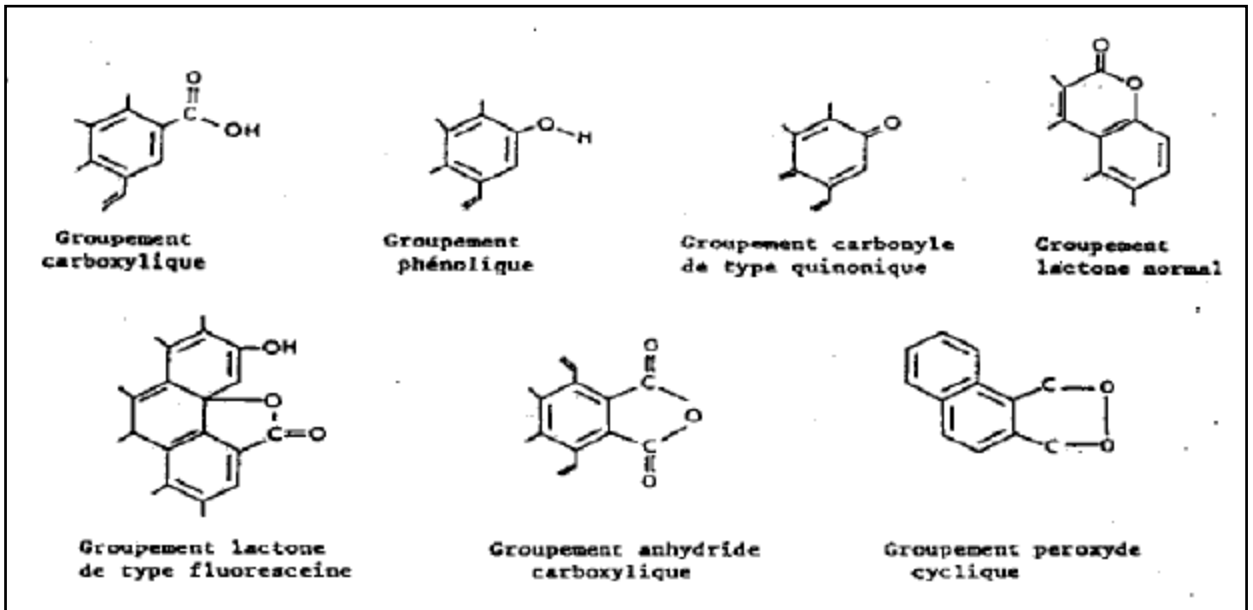


Figure I.5 : Principaux groupes fonctionnels oxygénés de la surface du charbon actif [71, 75].

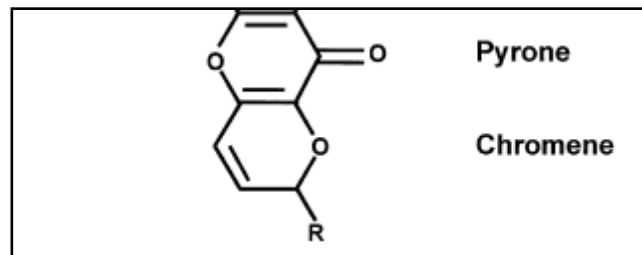


Figure I.6 : Groupes fonctionnels oxygénés à caractère basique [87].

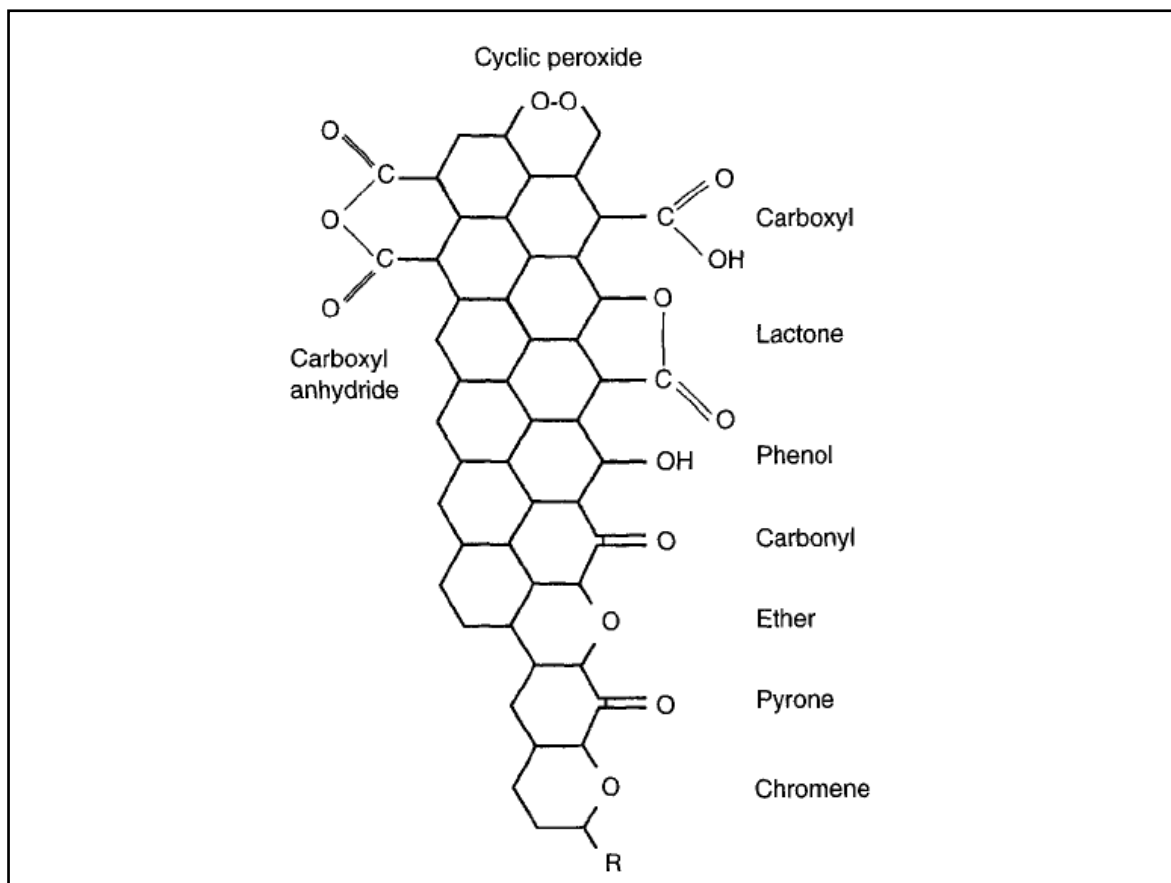


Figure I.7 : Structures des groupes fonctionnels oxygénés sur la surface de charbon actif [87].

I.5. Précurseur d'origine lignocellulosique

Les caractéristiques des charbons actifs diffèrent selon le précurseur et le mode de fabrication appliqué car les changements qui s'opèrent ne sont pas les mêmes d'un polymère à l'autre.

I.5.1. Constitution des matériaux végétaux

Une paroi cellulaire végétale est constituée essentiellement de quatre composants : la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et des pectines. La cellulose est une structure polymérique linéaire composée de résidus de glucose (entre 300 et 3000) liés par des liaisons β (1→4) glucosidiques [88, 89].

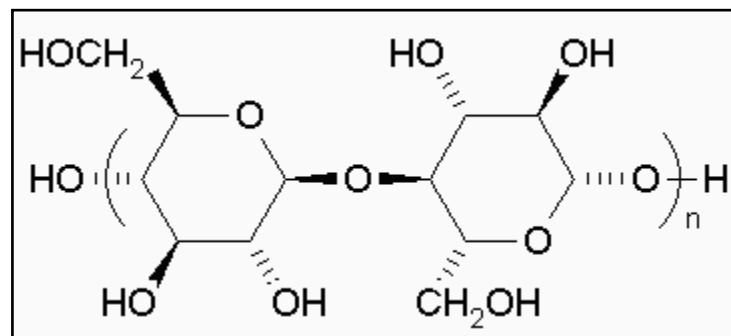


Figure I.8 : Représentation schématique d'une liaison β (1→4) de glucose (cellulose) [90].

A cause de cette orientation, la conformation de la structure globale est sous une forme linéaire (Figure I.9). Plusieurs molécules de cellulose se regroupent en paquets et on obtient des structures appelées «micelles». Les micelles vont se grouper de façon parallèle et sont liées transversalement par des liaisons hydrogène pour former les «microfibrilles» de quelques microns de diamètre.

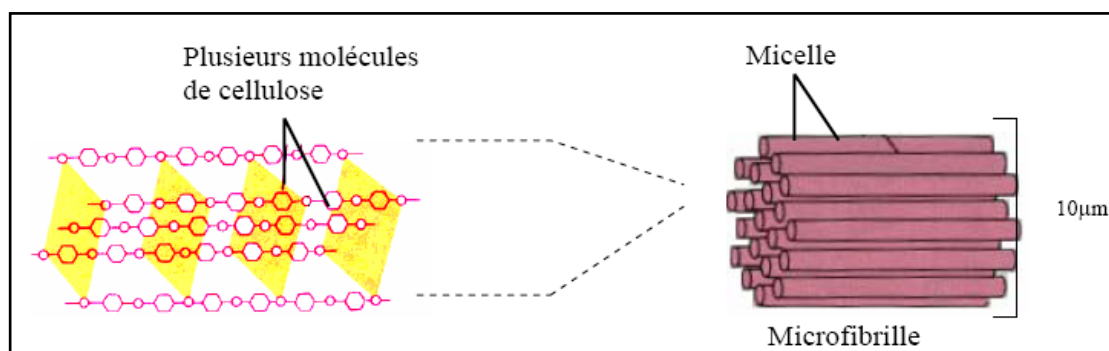


Figure I.9 : Structure de la cellulose dans la paroi cellulaire des plantes. Plusieurs molécules de cellulose forment des micelles regroupées en microfibrilles [91].

L'hémicellulose et les pectines sont perpendiculaires à ces microfibrilles et se disposent en formant un réseau. L'hémicellulose est constituée d'environ 50 unités de sucres simples, où le composant majoritaire est le xylane, liés par des liaisons β (1→4) glucosidiques. Le constituant principal de l'hémicellulose est similaire à celui de la cellulose mais peut avoir des liaisons croisées d'hexoses (glucoses, mannoses, galactoses) et/ou de pentoses (xyloses et arabinoses) et également d'acides aromatiques.

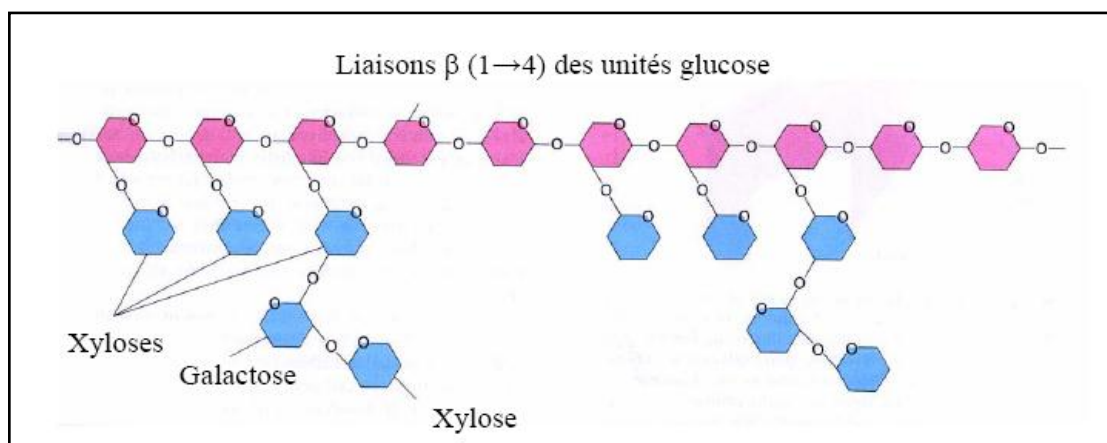


Figure I.10 : Structure de l'hémicellulose. Les unités de glucose sont représentées en rose et quelques exemples de bifurcations des différents sucres en bleu [91].

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

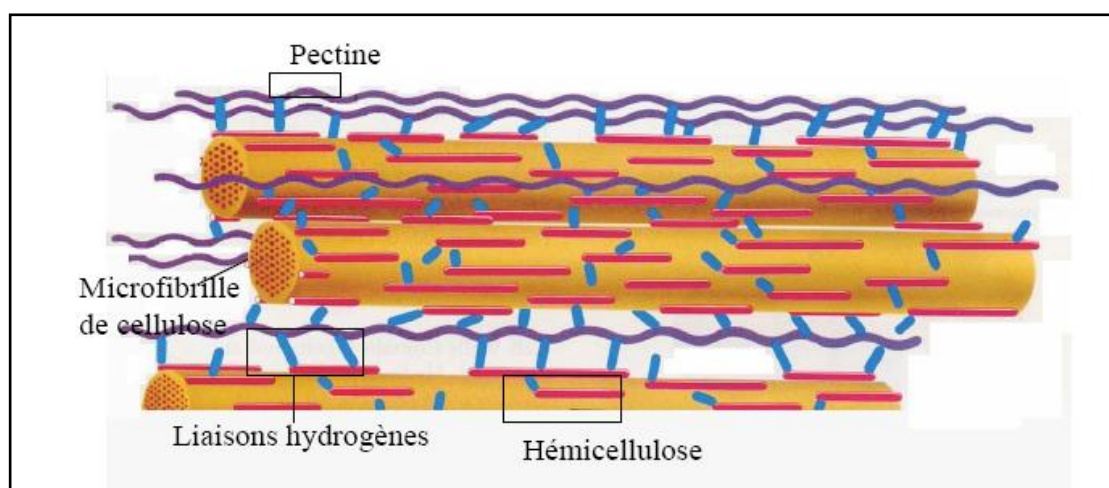


Figure I.11: Structure et interconnexions des polymères majoritaires dans la paroi de cellules végétales [91].

Pour définir le quatrième composant, la lignine, il faut savoir que la paroi cellulaire des cellules végétales est divisée en trois parois secondaires proches de la cellule qui s'appellent S_1 , S_2 et S_3 (Figure I.12) constituées principalement de cellulose, d'hémicellulose et d'une proportion de lignine inférieure à 20%. La différence entre les trois parois secondaires est due à la différence de direction des fibrilles de cellulose.

Si on continue vers l'extérieur, après les parois secondaires, se trouve la paroi primaire constituée d'hémicellulose, de pectines et d'un pourcentage approximatif de 50% en lignine. Pour finir, on arrive à la lamelle mitoyenne qui contient environ 70% de lignine.

Cette dernière est un polymère insoluble dans l'eau, formé de radicaux phénoliques (Figure I.13). La lignine est un matériau de soutien spécialement abondant dans le bois, où elle se trouve également en proportions importantes dans les parois primaires et secondaires.

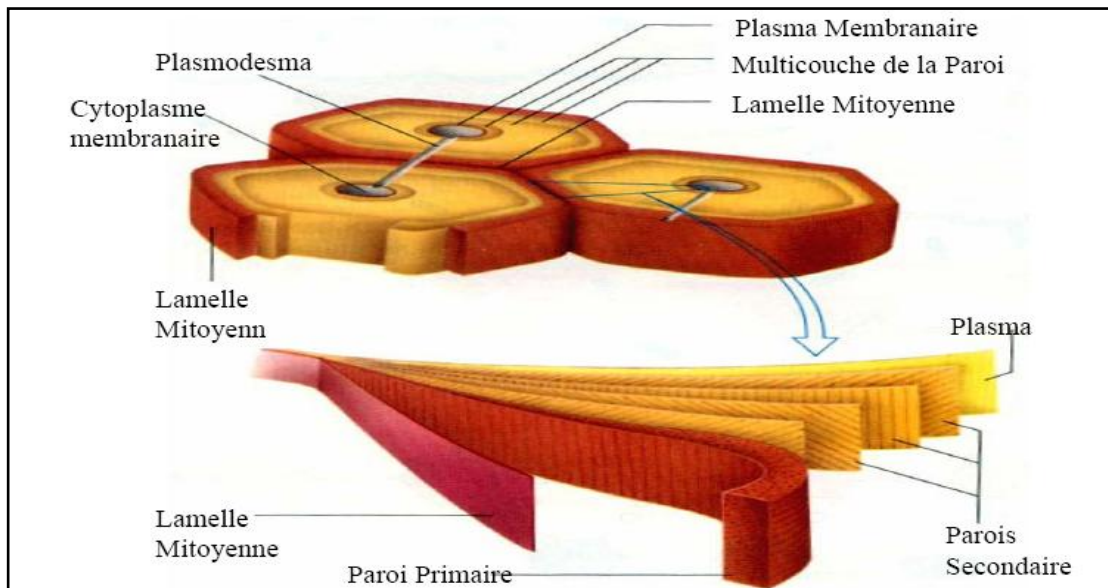


Figure I.12: Structure d'une paroi cellulaire végétale [91].

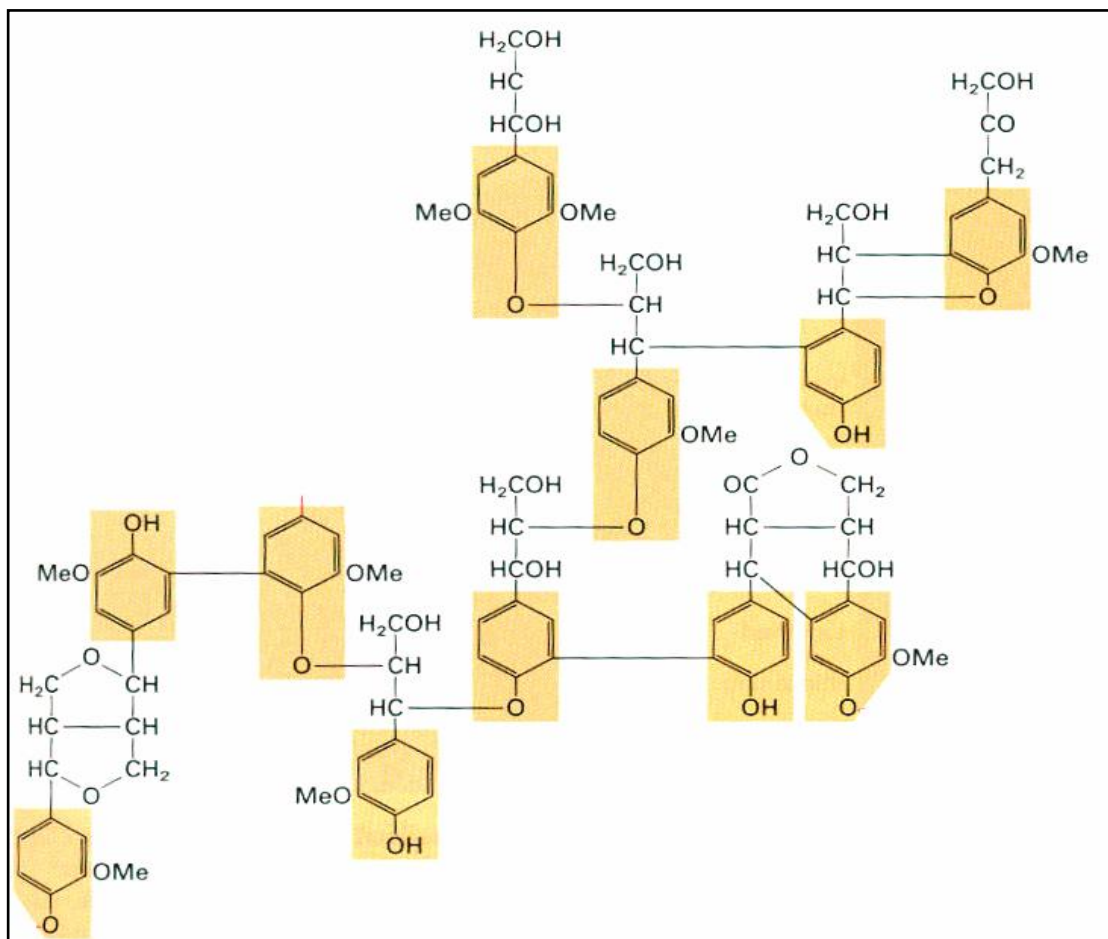


Figure I.13: Structure d'une molécule de lignine avec les liaisons covalentes formées entre différents groupes phénoliques [91].

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

I.5.2. Décomposition thermique des matériaux végétaux.

Il a été montré par [30] que la cellulose, l'hémicellulose et la lignine subissent une décomposition thermique dans un domaine de températures bien défini. Avec l'utilisation de techniques telles que la spectroscopie d'absorption, la diffraction des rayons (DRX), l'analyse thermogravimétrique, l'étude de l'évolution des gaz est possible pendant la décomposition thermique ainsi que l'étude des propriétés physiques. Le mécanisme de conversion de la cellulose en carbone est divisé en quatre étapes successives :

- La désorption de l'eau adsorbée à partir de 150°C
- La perte de l'eau structurale de la cellulose entre 150 et 300°C
- La rupture des chaînes ou dépolymérisation, et rupture des liaisons C-O et C-C entre 240 et 400°C
- L'aromatization à partir de 400°C, qui aboutit à la formation des couches de type graphitique.

Cependant, on peut admettre que la décomposition thermique des végétaux est le résultat de la décomposition séparée de chacun de ses composants. On peut donc suivre ce processus par trois grandes étapes : décomposition thermique de l'hémicellulose entre 200°C et 260°C, suivie par celle de la cellulose entre 240°C et 350°C et finalement la dégradation de la lignine entre 280°C et 500°C [19]. Si le chauffage a lieu sous atmosphère oxydante, on réalise une combustion du matériau. A la fin de cette combustion, on obtient une quantité de produits inorganiques solides : les cendres (la composition des cendres est exprimée en pourcentage du poids initial). Cette quantité de masse (entre 0 et 15%) sera toujours présente dans les produits [1].

Si le chauffage a lieu sous atmosphère inerte, on parle de pyrolyse (voir § I.1.1.1.).

I.6. Applications du charbon actif

Les différentes caractéristiques du charbon actif 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, hydratation, l'isomérisation et la polymérisation [87, 92].

I.6.1. Adsorbant

Grace à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le charbon actif 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 (pKa, groupes fonctionnels présents, polarité, poids moléculaire, et taille) et de la solution (pH, force ionique, concentration en adsorbat) [93].

Depuis de nombreuses années l'adsorption des composés organiques en phase aqueuse a été largement étudiée utilisant des molécules organiques, comme le bleu du méthylène [94-114] et le rouge congo [108, 115-121], pour indiquer les mésopores et pour le calcul de la surface spécifique du charbon actif [122, 123], et les testes par l'indices d'iode pour indiquer les micropores [122-127].

Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthionium) ou chlorure de bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium est un composé organique. C'est une molécule cationique. Elle est soluble dans l'eau et légèrement soluble dans l'alcool [128]. Le rouge congo est une molécule diazoïque, c'est-à-dire qui possède deux fois la structure de l'azobenzène. C'est une molécule anionique. Elle est à la fois un colorant organique toxique et un indicateur de pH [129].

I.6.1.1. Bleu de méthylène (BM) (Figure I.14)

- **Propriétés chimiques du BM** [128]

Formule brute : $C_{16}H_{18}ClN_3S$

Masse Molaire : $319,852 \pm 0,022 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

C 60,08 %, H 5,67 %, Cl 11,08 %, N 13,14 %, S 10,03 %,

- **Propriétés physiques du BM** [128]

T° fusion : décomposition à $\approx 180 \text{ }^\circ\text{C}$

Solubilité : $50 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ eau à $20 \text{ }^\circ\text{C}$

$10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ éthanol à $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

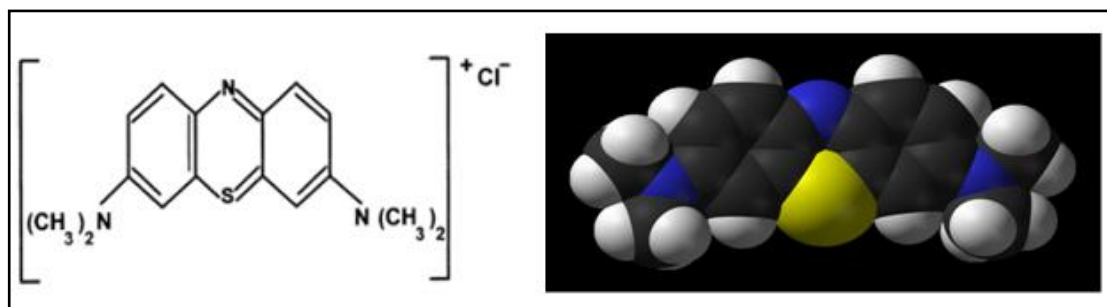


Figure I.14: Structure chimique du bleu de méthylène [128,130].

I.6.1.2. Rouge congo (RC) ou acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique (Figure I.15).

- **Propriétés chimiques de rouge congo [129]**

Formule brute : $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$

Masse Molaire : $696,663 \pm 0,04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

C 55,17 %, H 3,18 %, N 12,06 %, Na 6,6 %, O 13,78 %, S 9,21 %,

- **Propriétés physiques du rouge congo [129]**

T° fusion : $>360 \text{ }^\circ\text{C}$

Solubilité : 25 g.l^{-1} dans l'eau à $20 \text{ }^\circ\text{C}$

Très soluble dans l'alcool.

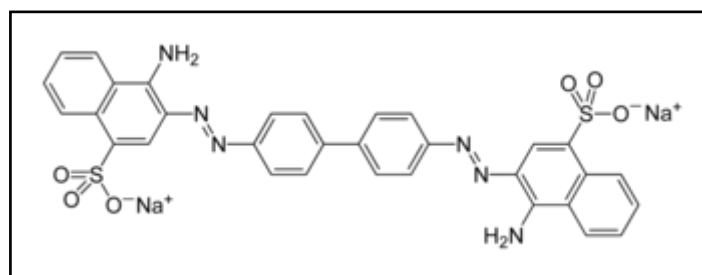


Figure I.15 : Structure chimique du rouge congo [129].

I.6.2. Support catalytique

Le charbon actif 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 charbon actif ne peut être employé en présence de H_2 au dessus de 700 K , ni en présence d' O_2 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 cout de production. De plus, après réaction, le charbon actif peut être brûlé pour récupérer les métaux qui s'accumulent dans les cendres [77, 87].

La grande surface spécifique et la large distribution des pores du charbon actif 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 charbon actif est considéré comme un matériau inerte par rapport aux autres supports catalytiques tels que la silice et l'alumine [87], 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 des groupes fonctionnels résultant de la présence d'hétéroatomes (principalement oxygène et azote).

Les charbons actifs 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 [131-141].

I.6.3. Catalyseur

Les propriétés catalytiques du charbon actif ont été mises en évidence il y a plusieurs dizaines d'années. Le charbon peut agir comme catalyseur de différentes réactions (hydrogénation, oxydation et polymérisation) du fait de ses propriétés électroniques tantôt de conducteur, semi-conducteur ou d'isolant [92]. Les plus importantes applications industrielles du charbon comme catalyseur sont la production du phosgène et l'oxydation de gaz nocifs tels que SO₂, NO et H₂S dans la dépollution de l'air [77]. Son application à des réactifs liquides est plus récente.

I.7. Régénération du charbon actif

Lorsqu'il est utilisé en tant qu'adsorbant, le charbon actif se sature progressivement et il finit par ne plus pouvoir fixer les molécules à sa surface. Afin de valoriser au mieux ce matériau et ne pas en faire un déchet ultime, il apparaît donc important de pouvoir le régénérer de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales d'adsorbant.

Il existe un certain nombre de techniques de régénération du charbon actif: thermique, à la vapeur d'eau, chimique (extraction par solvant, par fluide supercritique ou décomposition des adsorbats par des agents oxydants ou réducteurs), électrochimique ou encore biologique. Les différents procédés et en particulier ceux utilisant une régénération catalytique sont présentés dans la figure ci-dessous [142].

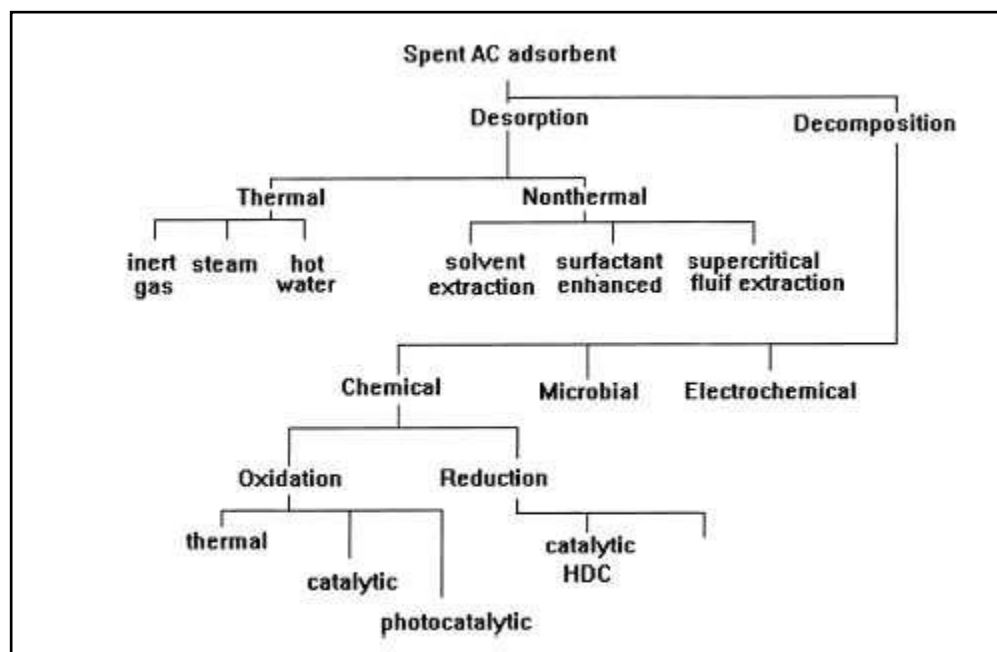


Figure I.16 : Synthèse des techniques de régénération du charbon actif [142].

Plusieurs travaux font référence à l'oxydation (catalytique) comme technique de régénération des charbons actifs saturés par des polluants organiques. Cette oxydation peut se faire après désorption préalable des molécules [143] ou directement sur le charbon, [144,145]. Elle utilise soit des oxydants puissants comme le réactif Fenton [146,147], ozone [148] ou l'oxygène de l'air [145]. Pour accélérer la décomposition des molécules adsorbées, le charbon peut également être imprégné par un catalyseur métallique [144].

Un procédé séquentiel adsorption-oxydation utilisant le charbon sans prétraitement et l'oxygène de l'air est décrit [145]. Dans un premier temps, l'adsorption à température ambiante élimine en continu les polluants des eaux à traiter. Puis, la seconde étape sous pression d'air tire profit des propriétés catalytiques du charbon dans l'oxydation de molécules organiques pour effectuer la régénération de l'adsorbant à des températures modérées (autour de 150°C). Par rapport au procédé d'oxydation continue sur charbon, seule une petite partie du flux à traiter doit être chauffée et il n'est pas nécessaire de réaliser une minéralisation poussée des polluants, puisque c'est l'étape d'adsorption qui réalise la purification de l'eau. Par ailleurs, un drainage/rinçage peut être réalisé entre les deux étapes, permettant le traitement d'effluents salins [25].

I.8. Calcul du pourcentage d'humidité du charbon actif [149]

I.8.1. Domaine d'application

- Cette méthode d'essai fournit une procédure pour la détermination de la teneur d'humidité en charbon actif. Cette procédure peut également être utilisée pour sécher les échantillons requis pour les autres tests. La méthode par séchage à four est utilisée lorsque l'eau est le seul matériau volatil présent en quantités importantes, et le charbon actif n'est pas sensible à la chaleur (certains charbons actifs peuvent s'enflammer spontanément à des températures aussi basses que 150° C). Cette méthode peut être utilisée comme référence pour le développement de techniques instrumentales pour la détermination de l'humidité dans le charbon actif.
- Cette norme ne vise pas à régler tous les problèmes de sécurité, le cas échéant, associés à son utilisation. Il est de la responsabilité de l'utilisateur de cette norme pour établir la sécurité et des pratiques appropriées de santé et de déterminer l'applicabilité des restrictions réglementaires avant utilisation.

I.8.1.2. Importance et utilisation

- La teneur d'humidité en charbon actif est souvent nécessaire pour définir et exprimer ses propriétés en ce qui concerne le poids net du carbone.
- La teneur d'humidité en charbon actif, emballé pour des expéditions habituelles, augmente généralement durant le transport et le stockage. Les utilisations de charbon actif dans les applications où le faible taux d'humidité est important.

I.9. Étude de l'adsorption du charbon actif.

I.9.1. Définition générale de l'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) et appelées adsorbat, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs. L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant [150].

I. 9.1.1. Adsorption physique

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol⁻¹ ce qui est considéré comme faible. Ces

interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion.

I.9.1.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique (ou chimisorption) implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol^{-1} . Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile.

L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement mono moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.

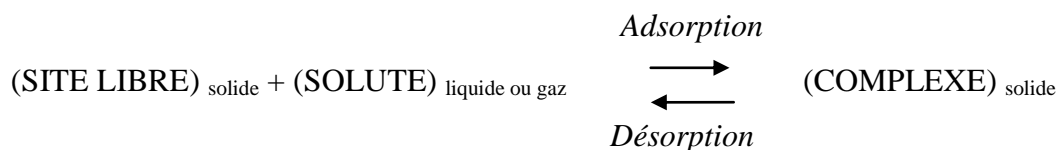
I.9.2. Applications

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides et dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant [8].

I.9.3. Équilibre adsorption/désorption

I.9.3.1. 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 réaction d'adsorption et la réaction inverse de désorption, qui peut être schématisé par :



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}).

Comme toute réaction chimique, la variation d'enthalpie libre en cours de réaction (ΔG) 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 :

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

ΔG^\ominus : 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 nul quand l'équilibre est atteint et ΔG^\ominus peut être alors exprimé par l'équation I.2.

$$\Delta G^\ominus = -RT \cdot \ln K^\ominus \quad (\text{Équation I.2})$$

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

A l'équilibre, la variation d'enthalpie libre standard ΔG^\ominus est encore la différence (équation I. 3) entre les énergies d'activation des réactions d'adsorption (E_1) et de désorption (E_{-1}).

L'énergie d'activation est elle-même reliée à la constante de vitesse (k) de la réaction par la loi d'ARRHENIUS (équation I. 4) [78].

$$\Delta G^\ominus = E_1 - E_{-1} \quad (\text{Équation I. 3})$$

$$k = D \cdot e^{-E/RT} \quad (\text{Équation I. 4})$$

D : coefficient de fréquence de collision

Les équations (I.2), (I. 3) et (I. 4) permettent d'établir que :

$$G^\ominus = RT \cdot \ln\left(\frac{K_1}{K_{-1}}\right) \quad (\text{Équation I. 5})$$

Et par suite,

$$K^\ominus = \left(\frac{K_1}{K_{-1}}\right) \quad (\text{Équation I. 6})$$

I.9.3.2. Approche expérimentale (isothermes de sorption)

I.9.3.2.1. Cinétique de l'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat [151]. Au plan expérimental, il est très fréquent dans les études de réaction 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. g^{-1} ou mg. g^{-1} ou unités dérivés) à la concentration en équilibre en soluté dans la phase liquide ou gazeuse (C_e , en mol.l^{-1} ou mg. g^{-1} ou unités dérivées). La relation obtenue est appelée « isotherme d'équilibre » à condition que l'expérience soit effectuée à température constante.

$$q_e = \left(\frac{V}{m}\right) \cdot (C_0 - C_e) + q_0 \quad (\text{Équation I. 7})$$

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 nulle ou négligeable) [8].

q_e : la quantité adsorbée, (mol.g^{-1}), varie en fonction de la concentration de l'adsorbât, la température du système, le soluté (s'il s'agit d'une solution aqueuse) et la nature du solide.

C_e : concentration à l'équilibre en soluté en phase liquide ou gazeuse est déterminé par la courbe d'étalonnage. C_e est établi par la détermination de la densité optique DO, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C et qui obéit à la relation de Beer-Lambert.

I.9.3.2.1.1. Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert, présentée par l'Équation I.8, permet de lier directement l'absorbance d'une solution à la concentration d'une espèce. Cette loi est additive, l'absorbance totale à une longueur d'onde donnée est la somme des absorbances des différentes espèces présentes en solution. Aussi, pour mesurer la concentration d'une espèce donnée par cette méthode, il faut soit une solution pure, soit connaître les concentrations des autres espèces présentes. Le coefficient d'extinction molaire d'une molécule dépend de la longueur d'onde considérée ; la longueur d'onde choisie pour effectuer la mesure est généralement celle pour laquelle le coefficient est le plus élevé, ainsi la sensibilité de la méthode est maximale. Les avantages de cette méthode sont sa facilité et sa rapidité d'utilisation.

$$A = \log \frac{I_0^\lambda}{I_S^\lambda} = \varepsilon_M^\lambda \cdot E \cdot C_M \quad (\text{Équation I. 8})$$

A : Absorbance

I_0^λ : Intensité lumineuse incidente à la longueur d'onde λ

I_S^λ : Intensité lumineuse en sortie à la longueur d'onde λ

ε_M^λ : Coefficient d'extinction molaire de la molécule M à la longueur d'onde λ ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$)

E : Epaisseur de la cellule (cm)

C_M : Concentration de la molécule M (mol.L^{-1}) [8].

I.9.3.2.2. Isothermes d'équilibre d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité des molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non et de nombreux modèles ont été développés afin de les représenter [8].

I.9.3.2.2.1. Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption

La figure I.17 montre les cinq types d'isothermes que distingue la classification de l'IUPAC dans le cas de l'adsorption en phase gazeuse. Ces types d'isothermes se rencontrent aussi dans le cas de l'adsorption en phase aqueuse [5].

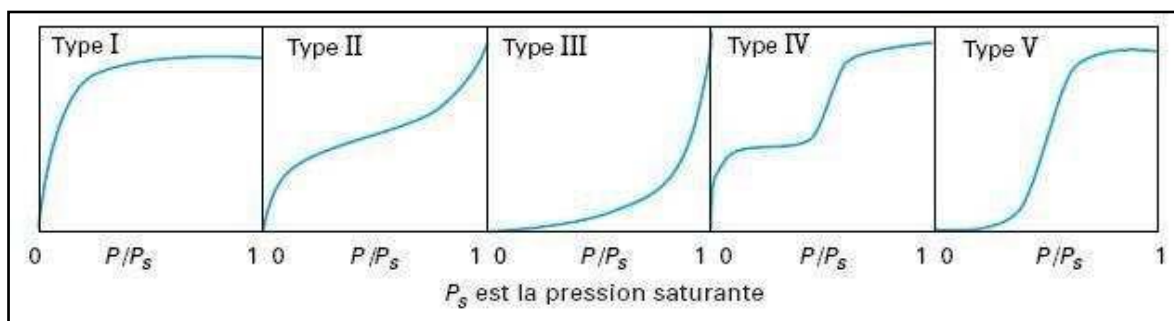


Figure I.17 : Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption pour des systèmes gazeux [5].

Une isotherme de type I est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations et la forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir qui sera abordé plus tard, et dans lequel les sites d'adsorption sont considérés équivalents.

Les forces (énergies) d'adsorption sur une surface ouverte, sont moins importantes que celles dans les micropores. L'adsorption est due au recouvrement des forces d'adsorption sur les deux parois du micropore. Au fur et à mesure que la largeur du pore augmente le potentiel d'adsorption diminue jusqu'à ce que le pore devienne l'analogue de deux surfaces ouvertes.

Pour cette raison, dans un système donné, le remplissage des micropores est la première étape qui a lieu. L'isotherme d'adsorption obtenue est de type I ; caractéristique

des charbons microporeux. Pour les charbons microporeux, on rencontre trois types d'isothermes, représentées dans la figure I.18 [20]. L'isotherme de type (a) correspond à un charbon exclusivement microporeux avec une distribution de pores dW/dL étroite (en général des tamis moléculaires ou $L < 0.8-1\text{nm}$) par conséquent, une fois que les micropores sont remplis, l'adsorption s'arrête. L'isotherme du type (b) représente l'adsorption d'un charbon avec une distribution de micropore plus hétérogène que pour (a). Finalement si le charbon actif a une large distribution de microporosité et une mésoporosité bien développée l'isotherme obtenue sera du type (c). L'augmentation de q_e , à partir de q_0 , correspond à l'adsorption en multicouche sur la surface externe S [1].

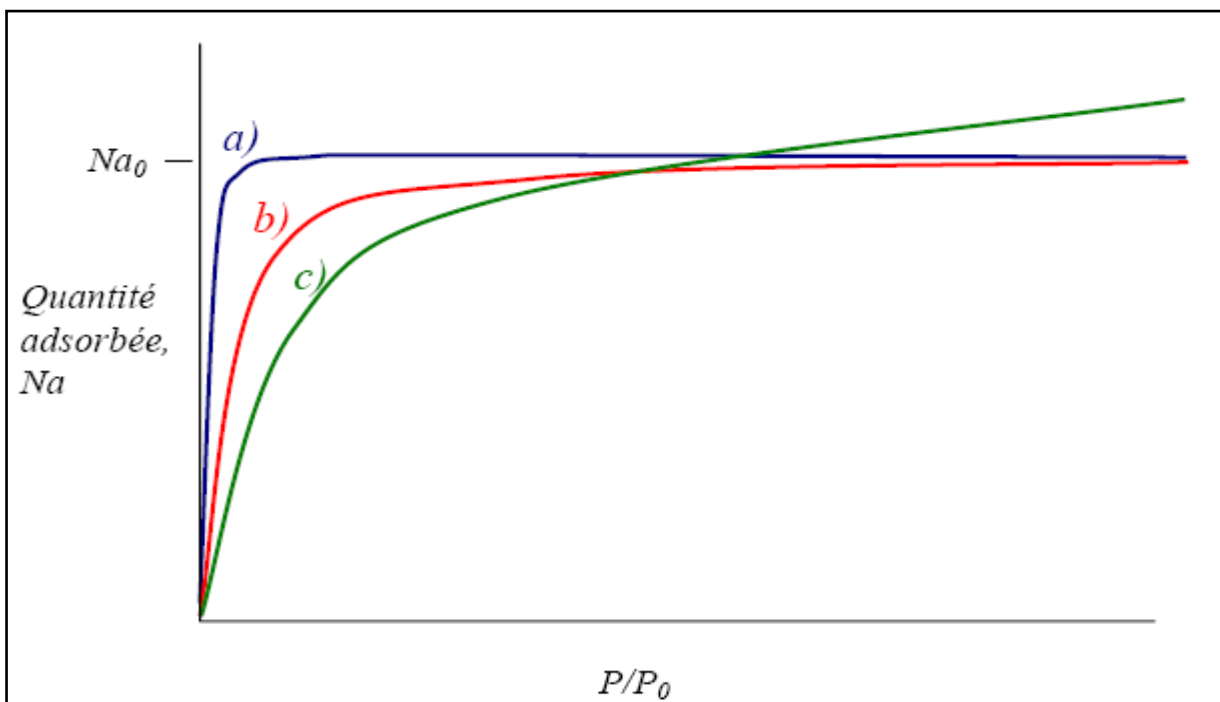


Figure I.18 : représentation schématique des trois types de l'isotherme du type I [1].

Les isothermes de types II et III sont observées dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide.

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, la majorité des isothermes rencontrées sont de type I ou II.

Les isothermes de type IV sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde

couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

Les isothermes de type V sont caractéristiques d'adsorbants microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III. Ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules qu'entre molécules et adsorbant.

I.9.3.3. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption mono soluté

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. D'autres modèles, plus complexes, ont été développés plus récemment pour décrire les interactions adsorbant-adsorbat. Enfin, des modèles permettant de prédire l'adsorption simultanée de plusieurs composés ont également été proposés [8].

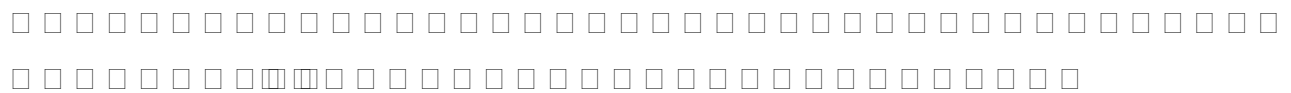
I.9.3.3.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir [8 ,78], initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses :

- les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents
- chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule
- l'adsorption se fait en monocouche
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation I .9.

$$q_e = q_m \times \frac{K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e}$$



(Équation I .9)

$$K_L = \frac{q_e / C_e}{(q_m - q_e)} \tag{Équation I .10)}$$

- q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹)
- q_m : quantité maximale adsorbable (mg.g⁻¹)
- K_L: constante de Langmuir (l.mg⁻¹)

C_e : concentration en phase liquide à l'équilibre (mg.L^{-1})

q_m est la quantité maximale d'adsorbat qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir K_L , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte [8, 78].

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Équation I.11})$$

K_L : constante d'équilibre de Langmuir

θ : Taux de recouvrement [5].

Des développements de l'équation I.9 conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature deux d'entre elles sont très couramment utilisées :

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m}\right) + \left(\frac{1}{K_L C_e q_m}\right) \quad \text{« Langmuir I » (Équation I.12)}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_m}\right) + \left(\frac{C_e}{q_m}\right) \quad \text{« Langmuir II » (Équation I.13)}$$

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 I.14) comme une grandeur sans unité indiquant que l'adsorption est d'autant plus défavorable lorsque R_L tend vers zéro ($R_L \square \square \rightarrow 0$) et d'autant plus favorable que R_L tend vers un ($R_L \rightarrow 1$) [78].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{Équation I.14})$$

I.9.3.3.2. Modèle de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich [5], est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées.

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (\text{Équation I.15})$$

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

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + n \text{ Log } C_e \quad (\text{Équation I.16})$$

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 :

$$\text{Log}K_d = \left(\frac{1}{n}\right) \text{Log}K_F + \left[\frac{(n-1)}{n}\right] (\text{Log}q_e) \quad (\text{Équation I.17})$$

K_F est une constante qui est relative à la capacité d'adsorption. Comme C_e est souvent exprimé en mg.L^{-1} et q_e en mg.g^{-1} , l'unité de K_F est $\text{mg}^{(1-n)}.\text{L}^n.\text{g}^{-1}$. La relation entre K_F et la capacité maximum d'adsorption (q_m) est :

$$K_F = \frac{q_m}{C_0^n} \quad (\text{Équation I.18})$$

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des 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 [5].

I.9.3.4. Transport dans les adsorbants et cinétique d'adsorption

La vitesse d'adsorption des molécules à la surface d'un adsorbant est généralement si élevée que la cinétique globale d'adsorption sur un grain est contrôlée par la résistance au transfert de matière plutôt que par la cinétique d'adsorption intrinsèque [9]. Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant, ce processus s'opère en trois étapes.

- le transfert de matière externe : les molécules traversent la couche limite de fluide autour des grains d'adsorbant afin d'accéder à la surface de ceux-ci ;
- le transfert de matière interne macroporeux : les molécules migrent à l'intérieur des macropores et des mésopores de l'adsorbant, de la surface vers l'intérieur du grain.
- le transfert de matière interne microporeux : les molécules diffusent dans les micropores (voir la Figure I.19).

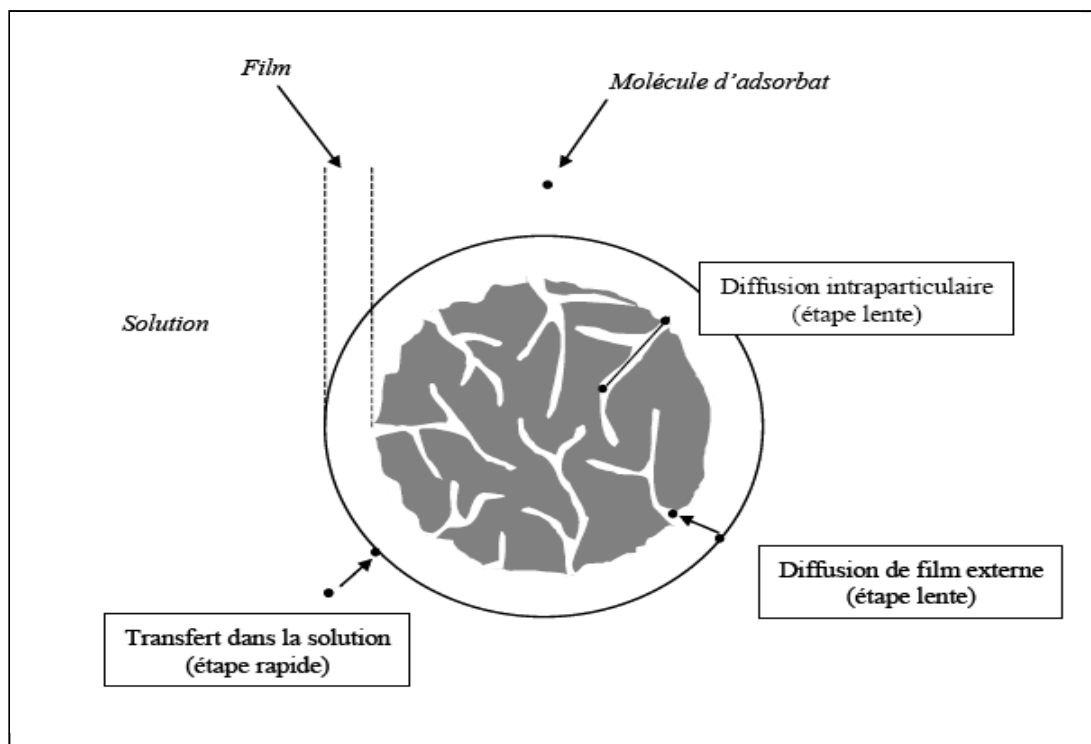


Figure I.19: Etape de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon actif [12].

Chacune de ses étapes peut être limitante et contrôle la cinétique globale d'adsorption et plusieurs de ces étapes peuvent également intervenir simultanément.

L'étude des cinétiques d'adsorption dans des systèmes batch permet d'identifier la ou les étape(s) limitante(s) et de choisir alors un modèle approprié à la description de la cinétique.

I.9.3.4.1. Transfert externe

Le transfert de matière externe se fait par diffusion moléculaire au travers de la couche limite de fluide présente autour du grain d'adsorbant. La diffusion est provoquée par un gradient linéaire de concentration entre la phase fluide et la surface de l'adsorbant : la concentration dans le liquide à la surface du grain, en équilibre avec la quantité adsorbée, est inférieure à la concentration au sein du liquide. L'épaisseur de la couche limite dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement du fluide autour du grain d'adsorbant.

La cinétique est caractérisée par le coefficient de transfert de matière à la surface du grain, k_f , qui peut être estimé par de nombreuses corrélations empiriques données dans la littérature telle que peuvent être valable pour des systèmes gazeux et liquides [153].

La cinétique de transfert dépend de la surface externe des grains d'adsorbant et donc de leur diamètre.

I.9.3.4.2. Transfert interne macroporeux

Le transfert de matière interne macroporeux met en jeu divers mécanismes dont l'importance varie selon les propriétés de l'adsorbant. Ainsi, dans les macropores et les mésopores, plusieurs phénomènes peuvent agir en parallèle : la diffusion moléculaire, la diffusion de Knudsen, la diffusion de Poiseuille et la diffusion de surface.

La diffusion moléculaire a lieu dans les pores selon le même mécanisme que dans la phase fluide mais elle est influencée par la structure poreuse de l'adsorbant. Le coefficient de diffusion poreuse D_p prend en compte l'orientation aléatoire et les variations de taille des pores au travers d'un facteur de tortuosité τ_p généralement compris entre 2 et 6. D_p est lié au coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce en phase liquide, D_m , par Équation I.19. D_m peut être estimé par la formule de Stokes-Einstein ou à partir de corrélations semi-empiriques [154]. L'ordre de grandeur de D_m est de 10^{-10} à $10^{-8} m^2 s^{-1}$

$$D_p = \frac{D_M}{\tau_p}$$

(Équation I.19)

τ_p : facteur de tortuosité des pores

- La diffusion de Knudsen intervient lorsque le libre parcours moyen des molécules est plus grand que la taille des pores ; les collisions avec les parois des pores sont alors fréquentes et influencent significativement la diffusion. Le coefficient associé est le coefficient de diffusion de Knudsen D_k . Ce phénomène n'intervient pas dans les systèmes en phase liquide lorsque la taille des molécules est très inférieure au diamètre des pores, ce qui est généralement le cas dans les macropores et les mésopores.
- Lorsque les pores de l'adsorbant sont très larges le fluide peut s'écouler au travers et cet écoulement participe au transport de l'adsorbat, ce phénomène est connu sous le nom de diffusion de Poiseuille et le coefficient de diffusion associé est $D_{Poiseuille}$. La diffusion de Poiseuille est significative seulement en phase gazeuse et pour des pores de plusieurs nanomètres de diamètre [9 ,155].
- Les molécules adsorbées sur les parois des pores peuvent migrer en passant d'un site actif à un autre, c'est la diffusion de surface. Ce phénomène est estimé par le coefficient de diffusion de surface D_s qui doit être déterminé expérimentalement [9,155].

Le mécanisme global de transport est une combinaison de ces différents mécanismes dont l'importance varie selon les propriétés de l'adsorbant. La diffusion dans les macropores et les mésopores peut être estimée de façon globale par un coefficient de diffusion effective, D_e , prenant en compte les divers mécanismes et la porosité de l'adsorbant. Dans le cas d'une adsorption en phase liquide dans des pores de faible taille, les principaux mécanismes intervenant sont la diffusion moléculaire et la diffusion de surface, le coefficient de diffusion effective est alors défini selon l'Équation I.20.

$$D_e = \varepsilon \cdot D_p + \rho D_s \cdot \frac{\partial q}{\partial C_p} \quad (\text{Équation I.20})$$

□ ε : porosité de l'adsorbant

□ ρ : masse volumique apparente de l'adsorbant (g.l^{-1})

□ q : quantité adsorbée (mg.g^{-1})

□ C_p : concentration en phase liquide dans les pores (mg.l^{-1})

Dans le cas où la cinétique est contrôlée par le transport macroporeux, il existe un gradient de concentration dans les macropores et les mésopores, de la surface du grain vers le centre. En revanche, la concentration dans les micropores où les cristaux d'adsorbant est uniforme sur tout le grain. La cinétique d'adsorption dépend donc de la taille du grain.

I.9.3.4.3. Transfert interne microporeux

Dans les micropores, les molécules sont toujours très proches des parois et ne peuvent échapper à leur influence. Ainsi, la diffusion a lieu de la même manière que la diffusion de surface, par saut des molécules d'un site actif à l'autre. Cependant, alors que la diffusion de surface dans les macropores et les mésopores est un phénomène bidimensionnel, la diffusion microporeuse est un phénomène tridimensionnel car les parois des pores sont très proches les unes des autres. Ce mécanisme est également appelé diffusion intra-cristalline dans le cas d'un adsorbant cristallin comme les zéolithes et le coefficient de diffusion associé est noté D_c . Si la cinétique est limitée par le transfert microporeux ou intra-cristallin, il existe un gradient de concentration le long des micropores. En revanche, la concentration dans les macropores et les mésopores de l'adsorbant est uniforme sur l'ensemble du grain. La cinétique d'adsorption ne dépend donc pas du diamètre du grain mais de la taille des cristaux dans le cas d'un adsorbant hétérogène composé de cristaux agglomérés [8].

I.9.4. 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 et celle du composé cible ;

- 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'adsorbant 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.

I.9.4.1. 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 [156,157].

I.9.4.2. 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. Le traitement chimique des charbons peut augmenter l'acidité de la surface ce qui s'est traduit par une augmentation de la polarité de la surface et donc par une diminution de l'adsorption des composés hydrophobes [158]. Toutefois, 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 [159].

Enfin, de nombreux auteurs ont montré que la granulométrie du charbon n'avait pas d'effet sur les équilibres d'adsorption [160-162]. Le broyage du charbon n'affecte pas le

volume poreux, la surface spécifique et le diamètre moyen des pores [163,164]. 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 [152, 162,165].

I.9.4.3. Caractéristiques physico-chimiques de la solution

De très nombreux auteurs ont noté la diminution des capacités d'adsorption des composés organiques lorsque la température augmente [160, 166- 168]. 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 pKa est voisin des pH étudiés, ce paramètre a un effet sur la capacité d'adsorption de ces solutés [169-173]. L'adsorption de composés organiques n'est pas modifiée par la présence de tampon dans le milieu [163, 174].

I.9.4.4. 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, toutefois la présence de Co-adsorbats organiques peut modifier l'adsorption du composé cible suivant deux mécanismes [175]:

- 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.

I.10. Conclusion

Les charbons actifs sont les adsorbants les plus fabriqués et les plus employés dans l'industrie. L'évaluation des déchets de la biomasse par la préparation de charbon actif gagne une attention accrue partout dans le monde. Ces déchets de la biomasse sont largement disponibles, bon marché et environnemental. Le choix du précurseur dépend en grande partie de sa disponibilité, de sa pureté et des frais. Le processus de fabrication et application prévue du produit doivent aussi recevoir des considérations importantes [176]. Les précurseurs utilisés pour la production de charbon actif sont des matières organiques qui sont riches en carbone, comme le lignite et le bois mais les déchets de la biomasse dans certaines conditions sont un meilleur choix [177].

Dans ce travail les noix de nèfle sont choisis comme matière végétale première pour la préparation du charbon actif pour la première fois, avec une activation chimique par l'hydroxyde de potassium KOH [32, 60-65], sous gaz inerte (azote) [5, 54] avec un débit de 750 ml/min [54] puis un lavage avec H₂O et HCL [5, 17, 55,56] pour générer une microstructure poreuse.

L'étude est centrée sur la physisorption aux interfaces liquide-solide dans ce cas la caractérisation de la surface du charbon préparé est faite utilisant l'isotherme d'adsorption à l'équilibre du bleu de méthylène et du rouge congo en milieu aqueux. Ces deux molécules peuvent donner des informations sur la structure mésoporeuse alors que le teste d'indice d'iode peut donner des informations sur la structure microporeuse. Ces deux molécules peuvent aussi donner des informations sur le type de fonctions présentes sur la surface du charbon actif.

L'analyse des charbons actifs et des résidus après l'adsorption par la technique de FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) détermine les groupements fonctionnels présents sur la surface.

II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

Ce chapitre traite cinq parties. Dans la première partie est présentée la préparation des solutions et dans la deuxième partie est exposée l'étude de la préparation du charbon actif avec une très large variation des conditions opératoires. Dans la troisième partie sont détaillées les méthodes analytiques employées pour la caractérisation des charbons actifs préparés qui est elle-même divisée en deux sections. La première section traite l'étude des phénomènes d'adsorption du BM et du RC sur les différents charbons actifs, préparés dans la deuxième partie, alors que la deuxième section traite l'identification des groupes fonctionnels présents sur ces charbons par la spectroscopie de FTIR. La détermination de l'indice d'iode est traitée dans la quatrième partie tandis que la cinquième partie traite les différents instruments utilisés pour la réalisation de ce travail.

II.1. Préparation des solutions

II.1.1. Préparation de la solution du BM

Le BM (15 mg) est dissout dans de l'eau distillée, avec un volume total d'un litre. A partir des dilutions successives de la solution mère on obtient une variation dans les concentrations (1,5 mg/l à 13,5 mg/l). Pour des concentrations du BM inférieures (1 mg/l à 10 mg/l), des dilutions ont été effectuées. Les manipulations sont réalisées à la température de 20°C. Après chaque série d'essais, on détermine la courbe d'étalonnage : *absorbance* (A) = f (concentrations en BM) (voir la figure II.1).

Les concentrations à l'équilibre (C_e) du BM sont déterminées à partir de l'absorbance en U.V, à la longueur d'onde $\lambda_{\max} = 663\text{nm}$, sur deux spectrophotomètres de types (SHIMADZU 1650 PC et SPECTRONIC 70).

II.1.2. Préparation de solution du RC

Le RC (50 mg) est dissout dans de l'eau distillée (1 litre). A partir des dilutions successives de la solution mère on obtient une variation dans les concentrations (5 mg/l à 45 mg/l). Après chaque série d'essais, on détermine la courbe d'étalonnage : *absorbance* (A) = f (concentrations en RC) (voir la figure II.6).

Les concentrations à l'équilibre (C_e) en RC sont déterminées à partir de l'absorbance en U.V, à une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 497\text{nm}$ [108] à l'aide d'un spectrophotomètre de type SPECTRONIC 70.

II.1.3. Préparation de solution d'acide chlorhydrique

La solution d'acide chlorhydrique (0,5 N) est préparée par la dilution de HCl concentré (1N)

II.1.4. Préparation de solution d'hydroxyde de potassium

Les masses de KOH utilisés dans l'activation chimique du charbon actif sont pesées sur une balance analytique puis dissoutes dans de l'eau distillée (10 ml).

II.2. Matériaux adsorbants

Les matériaux adsorbants employés dans cette étude sont des charbons actifs préparés en faisant varier les différents paramètres des méthodes de préparations.

II.2.1. Préparation du charbon actif

II.2.1.1. Préparation physique du charbon actif

Les noyaux de nêfle ont été abondamment lavés à l'eau distillée puis séchés dans l'étuve sous la température de 110°C pendant 24 heures [95, 114, 178]. Ils sont ensuite broyés et tamisés pour ne retenir que la fraction comprise entre 0,5 et 0,4 mm [179]. Les grains retenus sont prétraités chimiquement avant leurs carbonisations [31].

II.2.1.2. Activation chimique

La technique consiste à introduire dans un réacteur (rotavapeur), un mélange contenant une masse déterminée de la fraction choisie des noyaux de nêfle avec la solution d'hydroxyde de potassium. Les rapports massiques suivants ont été utilisés (précurseur/agent actif : 2/1 ,1/1 ,1/2 ,1/3 ,1/4 ,1/5 ,1/6). Chaque mélange réactionnel est maintenu à 60°C [32] pendant les temps de contact suivants: 1, 2 et 3 heures. Le début du temps de contact est fixé à partir de l'instant où la température atteint 60°C. Une fois activé, les noyaux de nêfle sont récupérés du réacteur pour être séchés dans l'étuve à 110°C pendant 24 heures [178], puis conservés à l'abri de l'air dans des flacons fermés hermétiquement jusqu'aux essais de carbonisation.

II.2.1.3. Carbonisation

La carbonisation des échantillons activés est réalisée dans l'enceinte d'un four à moufle préchauffé à des gammes de températures variées entre 450 et 750°C sous un courant d'azote, le débit de ce dernier est de 750 ml /min [54]. Cette température est maintenue pendant une durée de 1 heure [54] pour obtenir un résidu sec exempt de résines ou d'autres composés non carboné [178 ,180].

II.2.1.4. Lavage

Les résidus éventuels de carbonisation sont éliminés par un lavage abondant à l'acide chlorhydrique (0,5 N) et à l'eau distillée jusqu'à neutralisation de l'eau de rinçage en vérifiant régulièrement le pH de cette dernière [5, 17, 55, 56, 181].

II.2.2. Calcul du pourcentage d'humidité du charbon actif [149]

II.2.2.1. Procédure

- Peser une masse initiale d'échantillon dans une capsule avec bouchon. Cette masse varie selon le rendement, et ce dernier varie avec la variation des conditions opératoires de chaque expérience.
- Mettre la capsule dans un four préchauffé (145°C à 155°C). Fermer le four et sécher à poids constant (3 heures). Ouvrir le four et couvrir les capsules rapidement. Laisser refroidir dans un dessiccateur à la température ambiante et peser. La profondeur du charbon dans la capsule ne doit pas dépasser 1,25 cm.

II.2.2.2. Calcul

La teneur en eau est calculée comme suit:

$$\text{Le poids d'humidité \%} = [(C - D)/(C - B)] \times 100 \quad (\text{Équation II .1})$$

Où

B : poids de la capsule avec bouchon en grammes.

C : poids de la capsule avec bouchon plus de l'échantillon initial en grammes.

D : poids de la capsule avec bouchon plus échantillon séché en grammes [149].

II.2.3. Calcul du rendement de masse du charbon actif

Les rendements de chaque expérience sont calculés utilisant l'équation I.1

$$\text{rendement (\%)} = \frac{\text{masse finale}}{\text{masse initiale}} \times 100$$

II.3. Caractérisations

Deux méthodes analytiques ont été employées dans cette étude. La première est une technique spectrophotométrique employée pour déterminer les concentrations du BM et du RC dans les solutions et aussi pour déterminer la différence d'adsorption de ces deux molécules sur le charbon actif afin de pouvoir connaître la nature des groupes fonctionnels présents. La seconde est une technique de FTIR, employée pour analyser les changements des groupes fonctionnels principaux sur les surfaces des charbons actifs préparés.

II.3.1. Spectrophotométrie UV-visible

Les analyses sont effectuées sur deux spectrophotomètres de types (SHIMADZU 1650 PC et SPECTRONIC 70). Les longueurs d'onde maximales sont obtenues

directement par balayage automatique entre 600 et 700 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées.

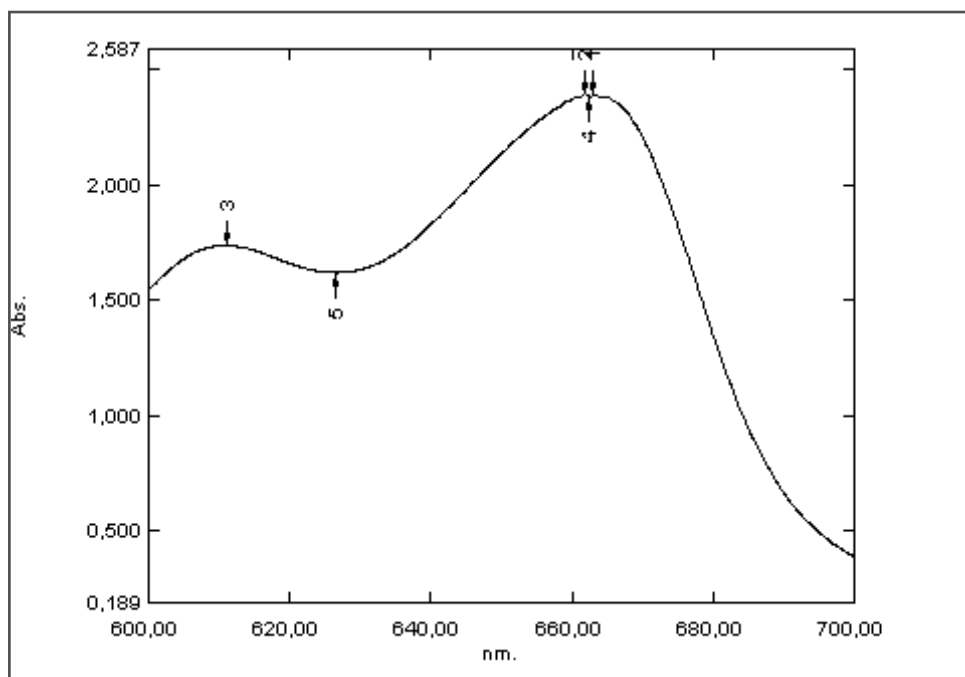


Figure II.1 : Spectre d'adsorption UV-visible du BM.

II.3.1.1. Étalonnage des solutions

Pour tous les composés étudiés, une solution-mère de concentration donnée est d'abord préparée qui est ensuite utilisée pour la préparation par dilutions successives d'une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV après filtration ou centrifugation. La droite d'étalonnage ainsi établie représente la densité optique, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C et qui obéit à la relation de Beer-Lambert.

La Figure II.1 montre que le spectre d'absorption du BM présente un pic à la longueur d'onde $\lambda_{\max} = 663$ nm, c'est donc cette longueur d'onde qui a été utilisée pour faire les mesures par la suite. Les droites d'étalonnages présentées sur les Figures II.2, II.3 pour le BM et sur la figure II.4 pour le RC, montrent une bonne linéarité. Il faut noter que les échantillons ont été filtrés avant l'analyse afin d'éviter toute perturbation due à la présence de solide en suspension.

Tableau II.1 : Absorbances des solutions du BM en fonction de la concentration,
 $C_0(\text{BM}) = 10 \text{ mg.l}^{-1}$.

Concentration(mol /l)	absorbance
0.000	0.000
3.126×10^{-06}	0.030
6.253×10^{-06}	0.071
9.379×10^{-06}	0.103
1.251×10^{-05}	0.136
1.563×10^{-05}	0.173
1.876×10^{-05}	0.208
2.189×10^{-05}	0.246
2.501×10^{-05}	0.280
2.814×10^{-05}	0.314

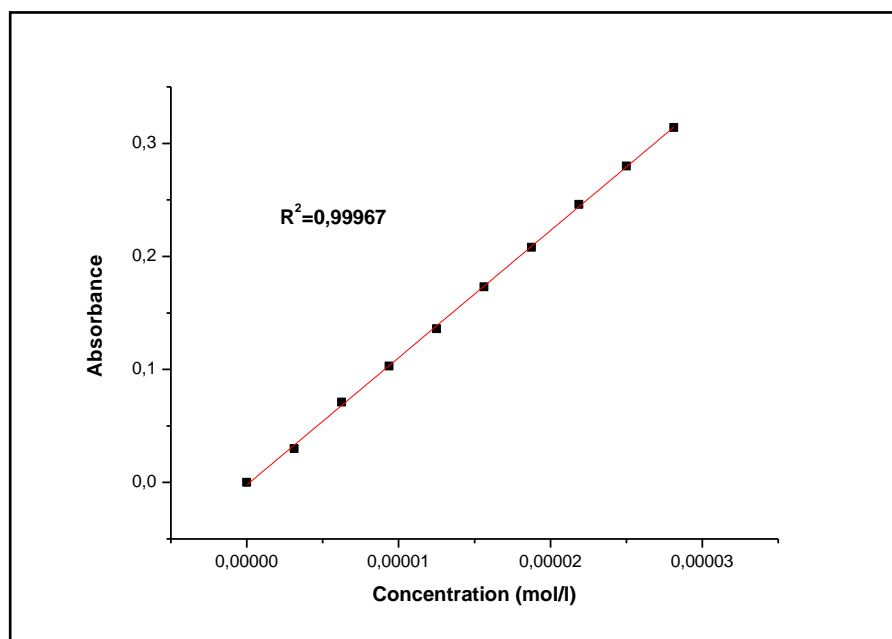


Figure II.2: Droite d'étalonnage pour le dosage du BM par spectrophotométrie UV avec
 $\lambda_{\text{max}} = 663 \text{ nm}$, $C_0(\text{BM}) = 10 \text{ mg.l}^{-1}$, $A = 11249,09792 * C_{\text{BM}} - 0,00216$

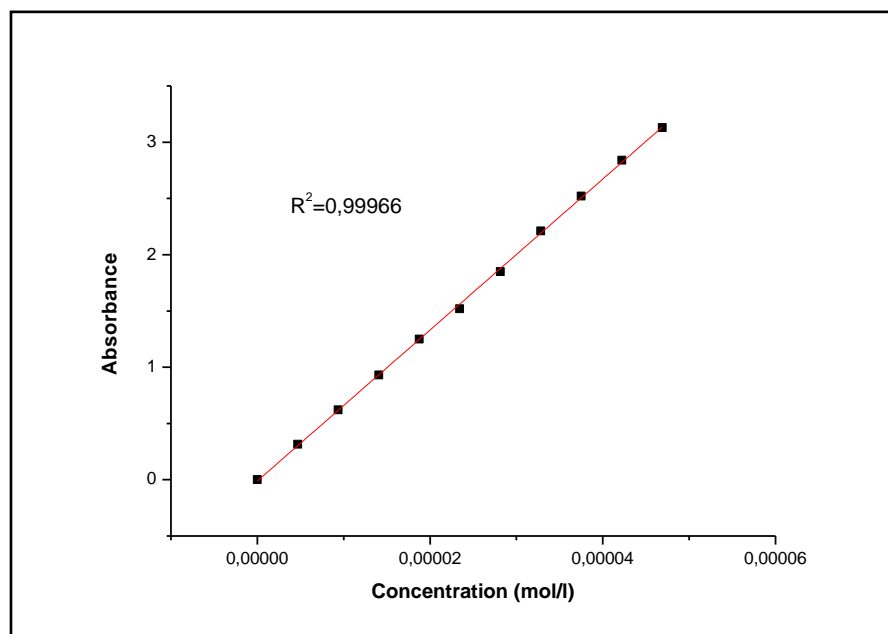
Tel que,

A : absorbance

Tableau II.2: Absorbances des solutions du BM en fonction de la concentration,

$$C_0(\text{BM}) = 15 \text{ mg.l}^{-1}$$

Concentration(mol /l)	absorbance
0.000	0.000
4.690×10^{-06}	0.315
9.379×10^{-06}	0.620
1.407×10^{-05}	0.930
1.876×10^{-05}	1.250
2.345×10^{-05}	1.520
2.814×10^{-05}	1.850
3.283×10^{-05}	2.210
3.752×10^{-05}	2.520
4.221×10^{-05}	2.840
4.690×10^{-05}	3.130

**Figure II.3 :** Droite d'étalonnage pour le dosage du BM par spectrophotométrie UV avec

$$\lambda_{\text{max}} = 663 \text{ nm}, C_0(\text{BM}) = 15 \text{ mg.l}^{-1}, A = 67091,38012 * C_{\text{BM}} - 0,01091$$

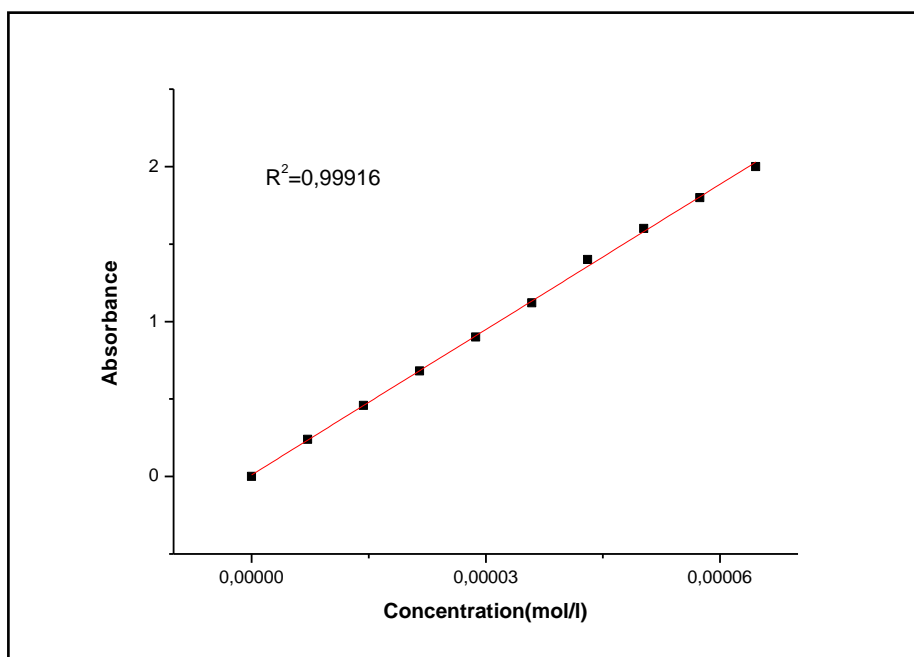
Tel que,

A : absorbance

Tableau II.3 : Absorbances des solutions du RC en fonction de la concentration,

$$C_0 (\text{RC}) = 50 \text{ mg.l}^{-1}$$

Concentration (mol /l)	absorbance
0.00	0.000
7.18×10^{-6}	0.239
1.44×10^{-5}	0.458
2.15×10^{-5}	0.680
2.87×10^{-5}	0.900
3.59×10^{-5}	1.120
4.31×10^{-5}	1.400
5.02×10^{-5}	1.600
5.74×10^{-5}	1.800
6.46×10^{-5}	2.000

**Figure II.4** : Droite d'étalonnage pour le dosage du RC par spectrophotométrie UV à

$$\lambda_{\max} = 497 \text{ nm}, C_0 (\text{RC}) = 50 \text{ mg.l}^{-1}, A = 31258,63548 * C_{\text{RC}} + 0.01015$$

Tel que,

A : absorbance

II.3.1.2. Cinétique d'adsorption

II.3.1.2.1. Description des essais d'adsorption du BM et du RC sur les charbons actifs

Les essais d'adsorption sont réalisés sous agitation continue (300 tpm), Les cinétiques d'élimination du BM sur le charbon actif sont effectuées sur des solutions de BM (10mg/l, puis 15mg/l) dissoutes dans de l'eau distillée et auxquelles on ajoute du charbon actif (0,005g). Les solutions sont agitées pendant 6 heures sur des agitateurs électromagnétiques sous la température de $20^{\circ}\text{C}\pm 1$, puis filtrées. L'influence de l'agitation et du temps de contact sont également observés.

Les cinétiques d'élimination du RC sur le charbon actif sont réalisées sur des solutions du RC (50mg/l) auxquelles on rajoute du charbon actif (0,005g). Les solutions préparés sont agitées jusqu'à l'équilibre puis centrifugées.

Les rendements d'élimination du BM et du RC sont calculés par la relation suivante [182] :

$$R (\%) = 100 \times (C_o - C_e) / C_o \quad (\text{Équation II.3})$$

R : Le rendement

C_o : Concentration initiale du BM ou du RC (mg/l).

C_e : Concentration à l'équilibre du BM ou du RC en solution (mg/l).

Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbes $C = f(t)$.

II.3.1.3. Isothermes de l'adsorption

L'adsorption de chacune des molécules organiques étudiées est réalisée sur des agitateurs électromagnétiques (300 tpm) dans une série des erlenmeyers en verre de 250 ml. Le charbon actif (5mg) est ajouté à chaque fois aux différentes solutions de BM et de RC (25 ml). Les concentrations du BM sont comprises entre (1,5 mg/l et 13,5mg /l) alors que les concentrations du RC sont comprises entre (5mg/l et 45 mg /l). Ces erlenmeyers sont fermés puis placés sur un agitateur magnétique pendant un temps de contact au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est supposé déjà atteint. Par la suite, le contenu du flacon est centrifugé et les solutions sont analysées par UV-VIS aux longueurs d'ondes maximales appropriées. Les isothermes d'adsorption sont réalisées à la température de $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

II.3.1.4. Calcul des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en μmoles , μg ou mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante (§ I.8.3.2.1, (Équation I. 7)):

$$q_e = \left(\frac{V}{m}\right) \cdot (C_o - C_e)$$

II.3.1.5. Modélisation de l'adsorption

Dans cette étude on a utilisée deux modèles ; le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich (voire chapitre I, § I.8.3.3). Et on a déterminée de la surface spécifique mésoporeuse occupée pour la couverture monocouche complète de modèle de Langmuir, par l'adsorption du BM et RC sur notre charbon actif par la méthode de BET.

II.3.2. Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres d'absorption IR en phase solide ont été enregistrés utilisant le spectromètre infrarouge de type (JASCO FT/IR-460 PLUS). Le domaine de fréquences étudié est compris entre 4000 et 400 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Ce qui permet de caractériser les groupes fonctionnels. (I.3.2). Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (1/200 en poids) [1].

II.4. Indice d'iode [122]

II.4.1. Préparation des solutions

II.4.1.1. Solution d'acide chlorhydrique (5% en poids)

Ajouter de l'acide chlorhydrique concentré (70 ml) à de l'eau distillée (550 ml) et bien mélanger. (Une éprouvette graduée peut être utilisé pour la mesure de volume).

II.4.1.2. Solution de Thiosulfate de sodium (0,100 N)

Dissoudre de thiosulfate de sodium (24,820g) dans de l'eau distillée fraîchement bouillie (environ 75 ± 25 ml). Ajouter du carbonate de sodium ($0,10 \pm 0,01$ g), pour réduire au minimum la décomposition bactérienne de la solution de thiosulfate. Transférer quantitativement le mélange dans une fiole jaugée d'un litre, et diluer jusqu'à la marque. Laisser la solution reposer pendant au moins 4 jours avant la normalisation. La solution doit être stockée dans une bouteille sombre.

II.4.1.3. Standardisation de solution d'iode (0,100 \pm 0,001 N)

Peser d'iode (12,700g) et de l'iodure de potassium (KI) (19,100 g). Mélanger l'iode et l'iodure de potassium sec dans un bécher, ajouter de l'eau (2 à 5 ml) dans le bécher et bien mélanger. Continuez d'ajouter de petites quantités d'eau (environ 5 ml) tout en remuant jusqu'à ce que le volume total atteigne 50 à 60 ml. La solution est ensuite agitée au minimum 4 heures pour s'assurer que tous les cristaux sont complètement dissouts. Transférer la solution dans une fiole jaugée d'un litre, et remplir au trait avec de l'eau distillée. Conserver la solution dans une bouteille sombre.

II.4.1.4. Solution d'iodate de potassium (0,1000 N)

Sécher de l'iodate de potassium (KIO_3) (4 grammes ou plus) de qualité standard à $110 \pm 5^\circ\text{C}$ pendant 2 heures et laisser refroidir à la température ambiante dans un dessiccateur. Dissoudre l'iodate de potassium sec ($3,5667 \pm 0,1$ mg) dans de l'eau distillée (environ 100 ml). Transférer la solution dans une fiole jaugée d'un litre, et remplir au trait avec de l'eau distillée. Mélanger bien et conserver dans une bouteille munie d'un bouchon en verre.

II.4.1.5. La solution d'amidon

Mélanger l'amidon (1.0 ± 0.5 g) avec de l'eau froide (5 à 10 ml) pour faire une pâte. Ajouter de l'eau (25 ± 5 ml) tout en remuant la colle d'amidon. Verser le mélange, tout en agitant, dans un litre d'eau bouillante et continuer de bouillir pendant 4 à 5 min. Cette solution doit être préparée le même jour.

II.4.2. Normalisation des Solutions

II.4.2.1. Normalisations de thiosulfate de sodium (0,100 N)

Pipeter la solution d'iodate de potassium (section II.4.1.4) (25,0 ml), dans un erlenmeyer de volume 250 ml avec une large ouverture. Ajouter de l'iodure de potassium ($2.00 \pm 0,01$ g) dans l'erlenmeyer et agiter pour dissoudre les cristaux d'iodure de potassium. Ajouter l'acide chlorhydrique concentré (5,0 ml) dans un erlenmeyer. Titrer cette solution avec une solution de thiosulfate de sodium jusqu'à ce qu'une couleur jaune soit observée dans le ballon. Ajouter quelques gouttes d'indicateur à l'amidon (section II.4.1.5.) et suivre le titrage goutte à goutte jusqu'à qu'une goutte donne une solution incolore. La normalité du thiosulfate de sodium est déterminée comme suit:

$$N_1 = (P \times R)/S \quad (\text{Équation II.4})$$

N_1 : thiosulfate de sodium, N,

P : iodate de potassium, ml,

R : iodate de potassium, N et

S: Thiosulfate de sodium, ml.

L'étape de titrage doit être répétée trois fois, et le résultat moyen est choisi comme normalité. Les répétitions supplémentaires doivent être refaites jusqu'à que la valeur de l'erreur soit supérieure à 0,003 N.

II.4.2.2. Normalisation de la solution d'iode (0,100 ± 0,001) N

Dans une fiole est pipetée la solution d'iode (25,0 ml) (section II.4.1.3) dans un erlenmeyer en large ouverture de volume 250 ml. Titrer avec la solution de Thiosulfate de

sodium normalisée (section II.4.2.1) jusqu'à ce que la solution d'iode vire à la couleur jaune clair. Ajouter quelques gouttes d'indicateur à l'amidon et poursuivre le titrage, goutte à goutte, jusqu'à une goutte donne la solution incolore. Déterminer la normalité de la solution d'iode comme suit:

$$N_2 = (S \times N_1)/I \quad (\text{Équation II.4})$$

Où :

N_2 : iode, N,

S: Thiosulfate de sodium, ml,

N_1 : Thiosulfate de sodium, N et

I : volume d'iode, ml.

L'étape de titrage doit être effectuée en trois exemplaires. Des répétitions supplémentaires doivent être refaites si la valeur trouvée est supérieure à 0,003 N. La concentration de la solution d'iode doit être $0,100 \pm 0,001$ N. Si cette condition n'est pas remplie, répétez les sections II.4.1.3 et II.4.2.1.

II.4.3. Procédure

- La procédure s'applique pour les charbons actifs granulés ou en poudre. Le charbon doit être sous forme de poudre et peut avoir besoin de meulage supplémentaire pour répondre à l'exigence de la taille des particules.
- Séchez le charbon, conformément à la Méthode d'essai D 2867, puis refroidir le charbon sec à la température ambiante dans un dessiccateur.
- La détermination de l'indice d'iode nécessite une estimation de trois dosages de charbon (Section II.4.4.4.). Après l'estimation des doses de carbone, peser trois montants appropriés de charbon sec au milligramme près. Dans un endroit propre, transférer chaque échantillon pesé de charbon, dans un erlenmeyer sec, de 250 ml de volume, muni d'un bouchon en verre rodé.
- Pipeter l'acide chlorhydrique de 5% en poids (10,0 ml) dans chaque erlenmeyer contenant du charbon. Fermer chaque erlenmeyer et agiter doucement jusqu'à ce que le charbon soit complètement mouillé. Desserrer les bouchons pour évacuer les vases coniques, et placer ces derniers sur des plaques chauffantes sous une hotte, et porter le contenu à ébullition. Laisser bouillir doucement pendant 30 ± 2 s pour enlever tout le soufre qui peut interférer avec les résultats du test. Retirer les vases coniques des plaques chauffantes et laisser refroidir à température ambiante.

- Pipeté la solution d'iode 0,100 N (100,0 ml) dans chaque erlenmeyer. Normaliser la solution d'iode, juste avant utilisation. Ajouter la solution d'iode 0,100 N aux trois vases coniques puis boucher immédiatement les vases coniques, et agiter le contenu vigoureusement pendant 30 ± 1 s. Filtrer rapidement chaque mélange par gravité à travers une feuille de papier filtre plissé (Whatman n° 2V ou l'équivalent) dans des béchers. Le montage de filtration des échantillons doit être préparé à l'avance.
- Pour chaque filtrat, utiliser 20 à 30 ml de filtrat pour rincer la pipette. Rejeter les premières portions de rinçage. Mélanger chaque filtrat en agitant le bécher, et pipeter 50,0 ml de chaque filtrat dans un erlenmeyer de 250 ml. Titrer chaque filtrat avec la solution de thiosulfate de sodium 0,100 N standardisée, jusqu'à ce que la solution soit d'une couleur jaune pâle. Ajouter la solution d'amidon (2 ml) et continuer le titrage avec le thiosulfate de sodium jusqu'à qu'une goutte donne la solution incolore. Noter le volume de Thiosulfate de sodium utilisé.

II.4.4. Calcul

II.4.4.1. La capacité d'un charbon pour toute adsorbat est dépendante de la concentration de l'adsorbat dans la solution. Les concentrations de la solution titrée d'iode et de filtrats doivent être précisées ou connus. Cela est nécessaire pour déterminer un poids de charbon approprié pour produire des concentrations finales d'accord avec la définition de l'indice d'iode. Le montant de l'échantillon de charbon qui doit être utilisé dans la détermination est régi par l'activité du charbon. Si les normalités de filtrat (C) ne sont pas dans l'intervalle de (0,008 N à 0,040 N), la procédure est répétée en utilisant des poids de charbon différents.

II.4.4.2. Deux calculs sont nécessaires pour chaque dose de charbon, X / M et C.

II.4.4.2.1. Pour calculer la valeur de X / M, tout d'abord calculer les valeurs suivantes:

$$A = (N_2)(12693,0) \quad (\text{Équation II.6})$$

Où :

N_2 : Iodine, N (à partir de section II.4.2.2.)

$$B = (N_1)(126,93) \quad (\text{Équation II.7})$$

Où :

N_1 : Thiosulfate de sodium, N(à partir de section II.4.2.1.)

$$DF = (I + H)/F \quad (\text{Équation II.8})$$

Où :

DF :facteur de dilution ,

I : iode , ml (à partir de section II.4.2.2.) ,

H : d'acide chlorhydrique 5% utilisé, ml, et

F : filtrat, ml.

Par exemple , pour 10 ml de HCL et 50 ml de filtrat sont utilisés

$$DF=(100 +10) /50 = 2 ,2.$$

II.4.4.2.1.1. Calcul de la valeur de X / M est comme suit:

$$\frac{X}{M} = [A - (DF)(B)(S)]/M \quad (\text{Équation II.9})$$

Où:

X / M : iode absorbée par gramme de charbon, en mg/g,

S : Thiosulfate de sodium, ml, et

M : masse du charbon utilisés, g.

II.4.4.2.2. Calcul de la valeur de C est comme suit:

$$C= (N_1.S) /F \quad (\text{Équation II.10})$$

Où:

C : filtrat résiduel, N,

N₁ : Thiosulfate de sodium, N et

F : filtrat, ml.

II.4.4.3. Utilisation du papier logarithmique, tracer X / M (en ordonnée) par rapport à C (en abscisse) pour chacun des trois dosages de charbon (voir la figure II.5). Calculer les moindres carrés pour les trois points et tracer le graphe. L'indice d'iode est la valeur X / M à une concentration d'iode résiduel (C) de 0,02 N. Le coefficient de régression pour les moindres carrés doit être supérieur à 0,995.

II.4.4.4. Dosage de carbone peut être estimé comme suit:

$$M= [A - (DF) (C) (126.93) (50)] /E \quad (\text{Équation II.11})$$

M : masse du charbon, g,

A : (N₂) (12693.0),

DF : Facteur de dilution (voir II.4.4.2.1.),

C : iode résiduel, et

E : le nombre estimé d'iode du charbon.

Trois dosages de charbon sont calculés en utilisant trois valeurs de C (généralement 0,01, 0,02 et 0,03).

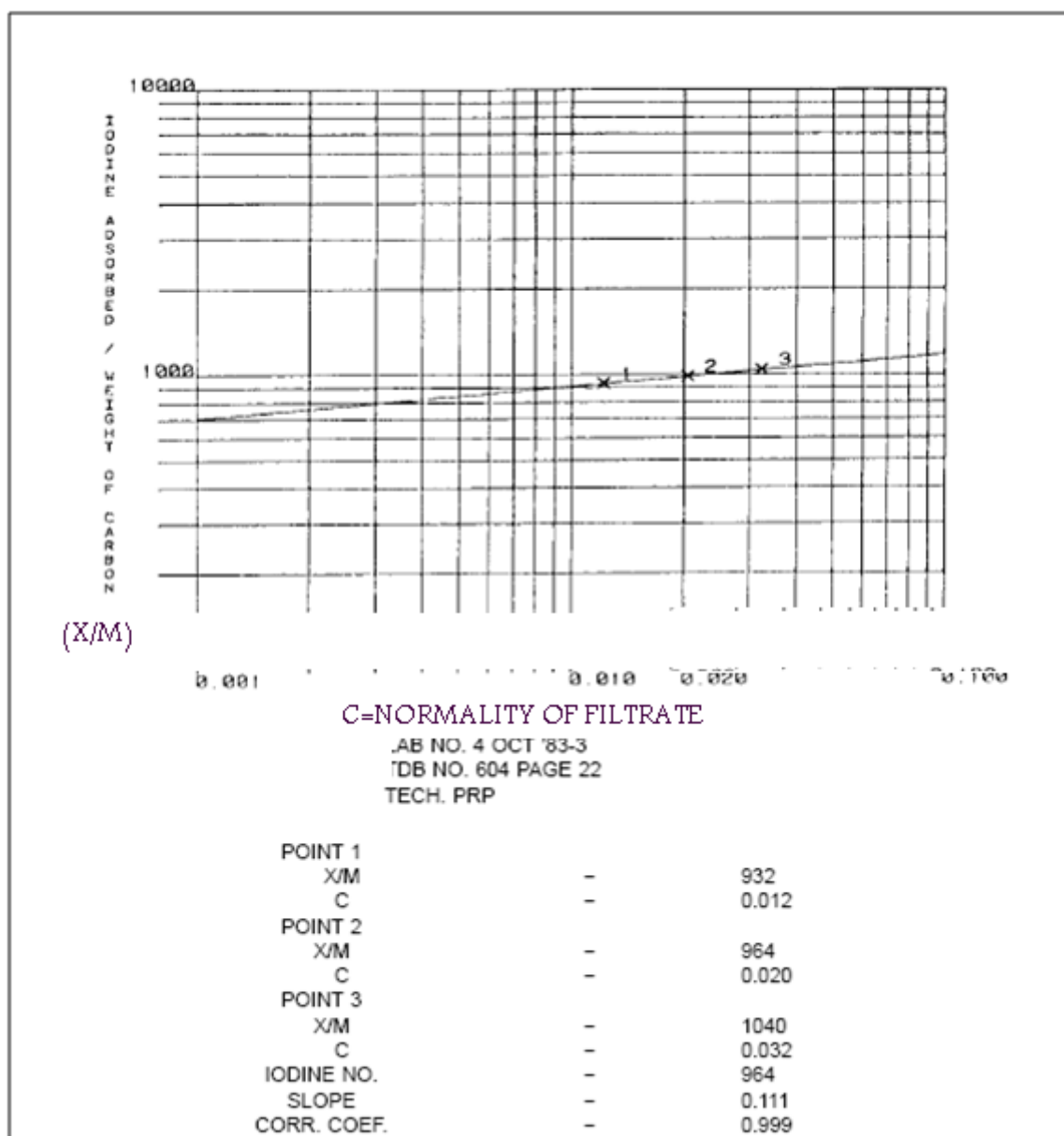


Figure II.5 : Isotherme adsorption d'iode sur le charbon actif [122].

II.4.5.2. Critères utilisés pour déterminer l'acceptabilité des résultats:

II.4.5.2.1. Précision dans le laboratoire

La précision de cette méthode d'essai pour la détermination de l'indice d'iode des charbons actifs, allant de 600 à 1450 l'indice d'iode, est de $\pm 5,6\%$ de la valeur moyenne mesurée en milligrammes d'iode absorbée par gramme de carbone.

II.4.5.2.2. Précision entre les laboratoires

La précision entre laboratoire de cette méthode d'essai pour la détermination de l'indice d'iode des charbons actifs, allant de 600 à 1450 d'indice d'iode, est de $\pm 10,2\%$ de la valeur moyenne, mesurée en milligrammes d'iode absorbée par gramme de carbone [122].

II.5. Instrumentation

Cette partie présente les différents instruments utilisés pour la préparation de notre charbon actif.

II.5.1. Rotavapeur

Cette appareil a été utilisée comme réacteur pour l'activation chimique des noyaux de nèfle. Ce rotavapeur de type (BUCHI Heating Bath B-490, 200 Linn high therm type lm 312-07 C) est muni d'un thermostat, d'un réfrigérant, d'un thermomètre de contrôle et d'une agitation continue.

II.5.2. Étuve

Les noyaux de nèfle sont séchés à l'étuve de type :(Heating oven model HRDH-43, Temperature range 50-250, Serial number 20050406 Hrdh 430023), puis conservés à l'abri de l'air dans des flacons fermés hermétiquement jusqu'aux essais de carbonisation.

II.5.3. Four à moufle

Les noyaux de nèfle sont carbonisés dans un four à moufle de type Lim High Therm LM312, 07(C°/1200/50 HZ).

II.5.4. pH mètre

Le PH mètre de type LEHRMITTELBAU MAEY 667 413 DIGITAL-PH-METTER a été utilisé pour contrôler le pH des différentes solutions préparées dans cette étude.

II.5.6. Agitateur magnétique

Dans la partie d'adsorption du BM sur le charbon actif, l'agitation des solutions est faite utilisant des agitateurs magnétiques de type (C 59921model NO 690/1.). Le nombre de rotation varie entre : 100-2000 rotation par minutes.

III. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Préparation du charbon actif

Le noyau de nèfle a été carbonisée à des températures de : 400, 500, 550, 600, 650, et 750°C dans le but d'étudier l'influence de la température carbonisation sur le rendement, la porosité, et sur la nature chimique des charbons actifs préparés.

III.1.1. Effets des conditions opératoires sur le rendement

Les rendements de chaque expérience sont calculés utilisant l'équation I.1 (I.1.1.1) :

$$\text{rendement (\%)} = \frac{\text{masse}_{\text{finale}}}{\text{masse}_{\text{initiale}}} \times 100$$

La masse initiale est égale à un gramme pour toutes les expériences.

L'influence de la variation des conditions opératoires, tels que la température de carbonisation, le rapport, et le temps de contact, sur le rendement des charbons actifs préparés sont indiqués dans les tableaux III.1, III.2, III.3, et III.4.

Tableau III.1 : Effets de la température de carbonisation et du temps de contact sur le rendement en charbon pour le rapport 2/1.

Température de carbonisation/°C	Temps de contact		
	1h	2h	3h
	Rendement(%)		
450	13,85	12,73	11,99
500	12,95	10,96	11,90
550	11,01	10,49	09,03
600	05,16	03,92	04,43
650	02,08	01,97	02,77
700	01,91	02,06	02,91
750	01,72	01,76	01,59

Tableau III.2: Effets de la température de carbonisation et du temps de contact sur le rendement en charbon pour le rapport 1/1.

Température de carbonisation/°C	Temps de contact		
	1h	2h	3h
	Rendement(%)		
450	10,88	10,61	07,59
500	09,73	07,14	06,43
550	08,32	06,29	06,12
600	07,49	05,92	05,57
650	04,42	05,23	03,98
700	02,69	01,77	01,12
750	01,10	00,69	00,54

Tableau III.3: Effets de la température de carbonisation et du temps de contact sur le rendement en charbon pour le rapport 1/2.

Température de carbonisation/°C	Temps de contact		
	1h	2h	3h
	Rendement(%)		
450	07,38	05,80	04,00
500	06,01	03,90	03,70
550	04,03	04,50	03,30
600	01,60	02,30	02,00
650	01,13	03,01	02,00
700	00,05	01,20	00,56
750	00,00	00,00	00,00

Tableau III.4: Effets de la température de carbonisation et du rapport sur le rendement pour le temps de contact d'une heure.

Température de carbonisation/°C	rapport 1/3	rapport 1/4	rapport 1/5	rapport 1/6
	Rendement(%)			
450	0,30	/	/	/
500	0,15	/	/	/
550	0,09	/	/	/
600	0,11	0,01	0,00	0,00
650	/	/	/	/
700	/	/	/	/
750	/	/	/	/

La première remarque est la diminution du rendement avec la quantité de KOH utilisée. Les meilleurs rendements sont obtenus avec les rapports 2/1 et 1/1 alors que les rapports de 1/4 jusqu'à 1/6 ont donné un rendement nul. Donc les rapports de 2/1 et de 1/1 avec le 1/2 sont retenus pour d'autres analyses.

III.1.1.1. Effet de la température de carbonisation sur le rendement

Les masses des charbons actifs préparés diminuent avec l'augmentation des températures de carbonisation utilisées (450°C-750°C). Les rendements sont presque nuls pour la température de 750°C pour les trois rapports choisis. Les figures III.1, III.2, et III.3 montrent que le rendement est maximal lorsque la température de carbonisation est 450°C, par contre il est très faible à la température de carbonisation de 750°C. La diminution du

rendement se produit avec tous les rapports en augmentant la température et ceci est sûrement dû à la dégradation de la biomasse en fonction de la température [23, 25, 183].

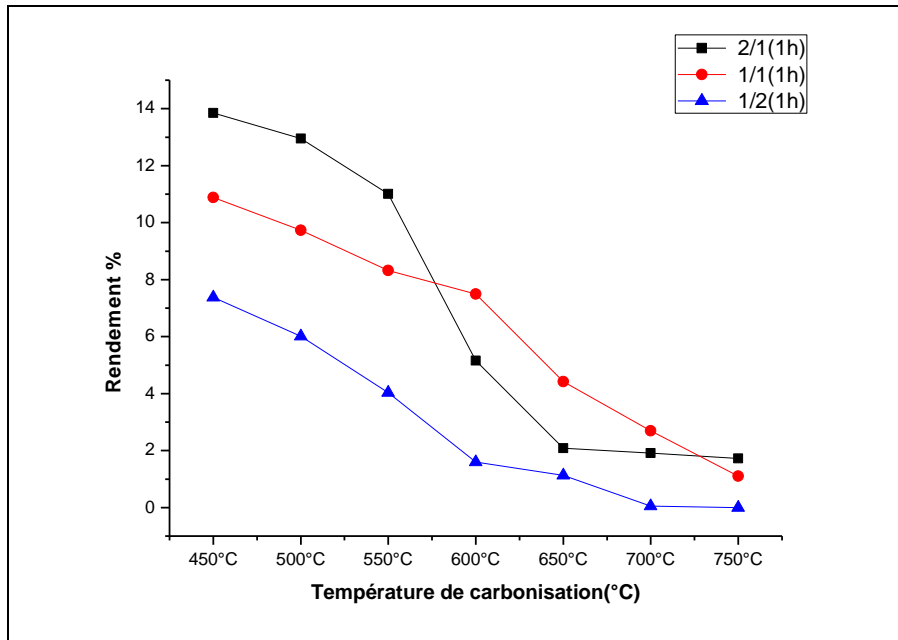


Figure III.1: Effet de la température de carbonisation sur le rendement du CA, (temps de contact:1 heure).

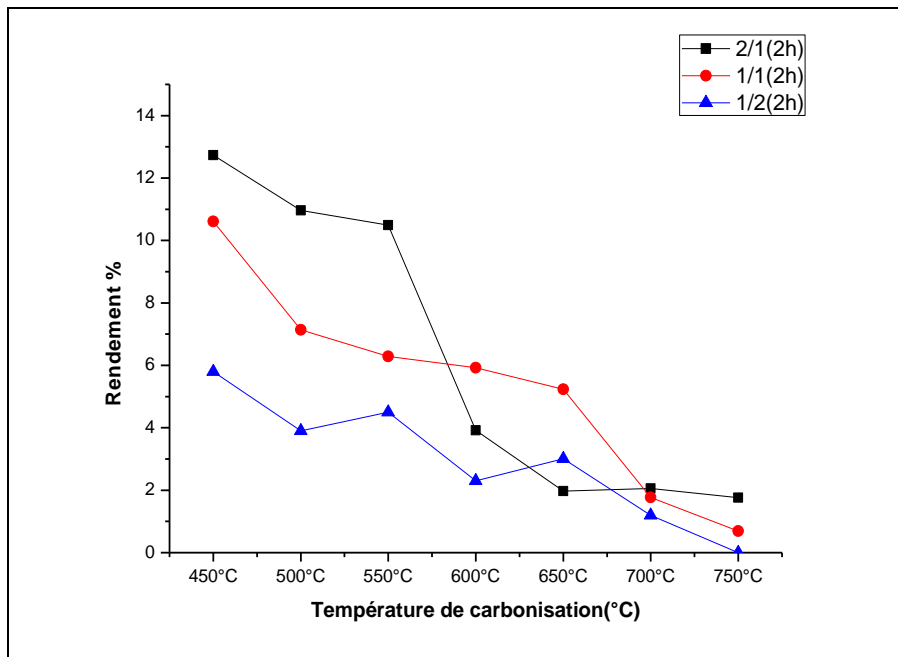


Figure III.2 : Effet de la température de carbonisation sur le rendement du CA, (temps de contact:2 heures).

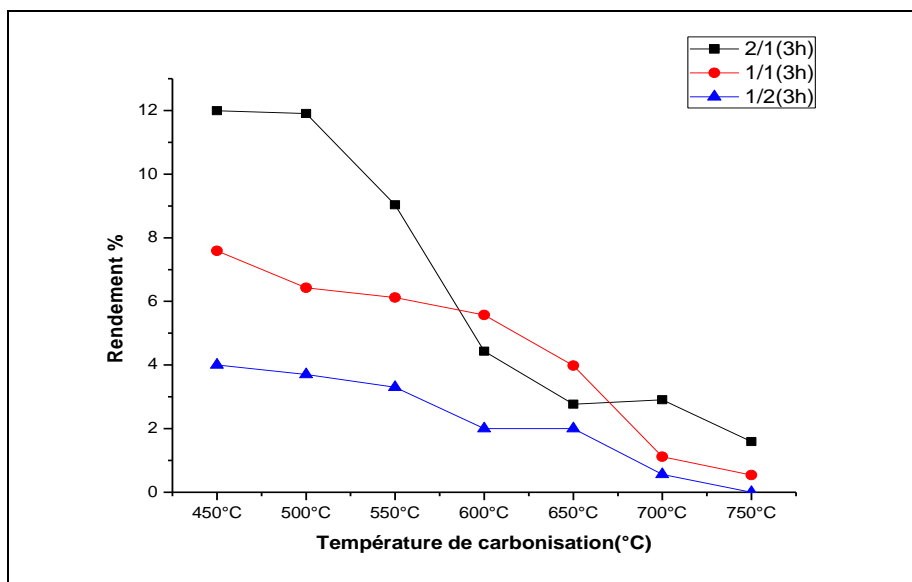


Figure III.3: Effet de la température de carbonisation sur le rendement du CA, (temps de contact:3 heures).

III.1.1.2. Effet du temps d'imprégnation sur le rendement

Les figures III.4, III.5, et III.6 montrent l'effet du temps d'imprégnation sur le rendement des charbons actifs. On observe que la masse du charbon actif varie avec le temps de contact. Le rendement maximal est atteint avec le temps de contact de 1 heure pour les trois rapports 2/1, 1/1 et 1/2. Le rapport 1/1 a donné des valeurs maximales très proche pour les temps de contact d'une heure et deux heures à la température de 450°C.

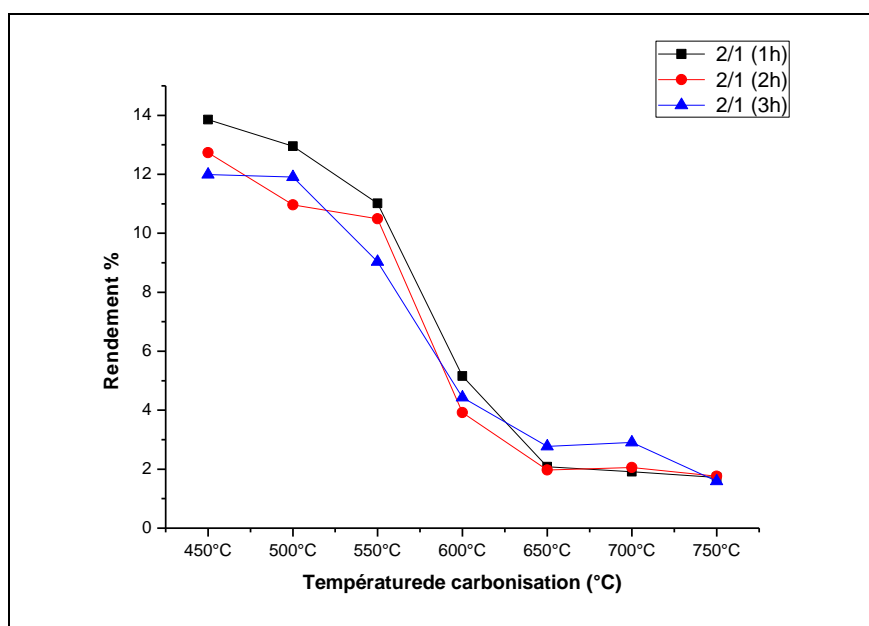


Figure III.4: Effet du temps d'imprégnation sur le rendement du charbon actif (rapport 2/1).

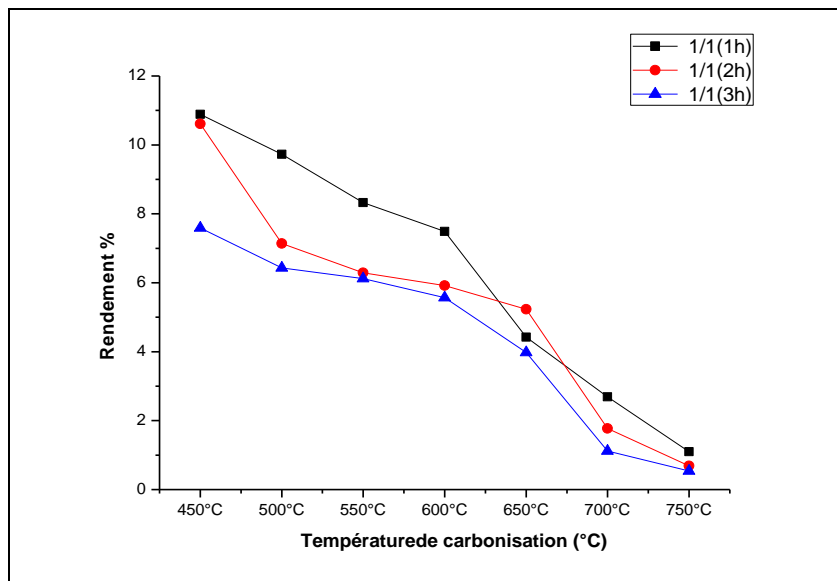


Figure III.5: Effet du temps d’impregnation sur le rendement du charbon actif (rapport 1/1).

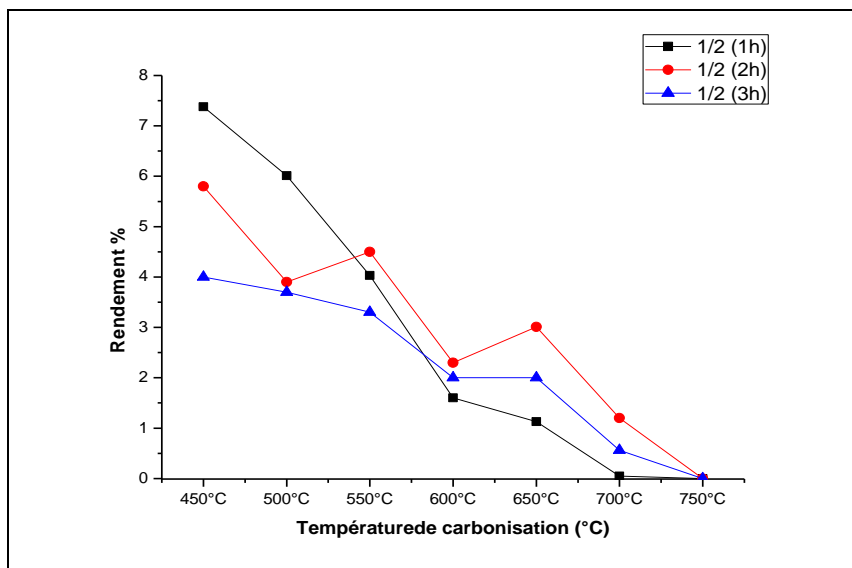


Figure III.6: Effet du temps d’impregnation sur le rendement du charbon actif (rapport 1/2).

III.1.2. Calcul du pourcentage d’humidité du charbon actif

L’équation II .1 permet de calculer la teneur en humidité (H%) du charbon actif. Elle est calculée seulement pour les échantillons qui possèdent des rendements élevés et qui sont utilisés dans les testes d’adsorption. Le tableau III.5 montre les résultats obtenus.

On remarque que la teneur en humidité est normale. Mais il faut purger les pores avant chaque expérience d'adsorption pour augmenter la capacité d'adsorption du charbon actif.

Tableau III.5: Teneurs en humidité du charbon actif.

Échantillon	Teneur d'humidité (H%)
1/1 (1h) 450°C	3,54
1/1 (1h) 500°C	4,76
1/1 (1h) 550°C	3,97
1/1 (1h) 600°C	3,87
1/1 (1h) 650°C	3,49
1/1 (2h) 600°C	4,36
1/1 (3h) 600°C	3,07
2 /1 (1h) 500°C	3,45
2 /1 (3h) 500°C	2,38

III.2. Adsorption

III.2.1. Adsorption du bleu de méthylène

III.2.1.1. Adsorption du bleu de méthylène de concentration 15 mg /l (avec agitation)

III.2.1.1.1. Cinétiques des essais d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif

La quantité de produit adsorbée exprimée en mg de soluté (BM et RC) par gramme de solide adsorbant (charbon actif) est donnée par la relation suivante (I.8.3.2.1, équation I.7):

$$q_e = \left(\frac{V}{m}\right) \cdot (C_0 - C_e) \quad \text{Tel que : } V=25 \text{ ml, } C_0= 15 \text{ mg/l}$$

La cinétique d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe:

$$q_e = f(t).$$

Les résultats obtenus sont montrés dans les tableaux III.6 et III .8, et sur les figures III.7, III.8, et III .9.

D'après ces résultats les meilleurs rendements pour l'élimination du colorant sont obtenus pour les températures de 550, 600 et 650°C et les temps d'équilibre les plus courts:240min (avec agitation).

Tableau III.6 : Résultats des cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène sur le CA aux températures de carbonisation de 450°C , 500°C,550°C,600°C, et 650°C pour un temps de contact d'une heure, rapport:1/1.

Température /°C	450	500	550	600	650	450	500	550	600	650	450	500	550	600	650
Temps (min)	Absorbance					Concentration résiduelle (mg/l)					Quantité adsorbée (mg/g)				
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10					0,090					0,5					72,6
15	0,660	0,440	0,340	0,470	0,070	3,2	2,1	1,7	2,3	0,4	59,0	64,3	66,6	63,5	73,1
30	0,600	0,330	0,230	0,052	0,030	2,9	1,6	1,1	0,3	0,2	60,4	66,9	69,3	73,5	74,0
45	0,500	0,310	0,025	0,045	0,010	2,4	1,5	0,2	0,3	0,1	62,8	67,4	74,1	73,7	74,5
60	0,440	0,290	0,010	0,020	0,016	2,1	1,4	0,1	0,1	0,1	64,3	67,8	74,5	74,3	74,4
120	0,300	0,250	0,020	0,015	0,020	1,5	1,2	0,1	0,1	0,1	67,6	68,8	74,3	74,4	74,3
180	0,310	0,230	0,022	0,020	0,018	1,5	1,1	0,2	0,1	0,1	67,4	69,3	74,2	74,3	74,3
240	0,400	0,230	0,015	0,019		2,0	1,1	0,1	0,1		65,2	69,3	74,4	74,3	
300	0,460	0,240	0,015			2,2	1,2	0,1			63,8	69,0	74,4		
360	0,450	0,280	0,015			2,2	1,4	0,1			64,0	68,1	74,4		

Les rendements d'élimination sont calculés utilisant l'équation II.3,

$$R (\%) = 100 \times (C_o - C_e) / C_o \quad (\text{Équation II.3})$$

On remarque sur le tableau III.7 que les rendements maximaux d'élimination du BM (avec agitation) varient entre 90,12 à 99,18 % selon la température de carbonisation du charbon actif et atteignent les valeurs les plus élevées pour les températures de 500°C, 600°C et 650°C. Les mêmes températures donnent les temps d'équilibre les plus courts.

Tableau III.7 : Rendements maximaux d'élimination du BM et temps d'équilibre (avec agitation) ;

$C_o = 15 \text{ mg/l}$, masse du charbon = 0,005g.

Adsorbent	Rendement max (%)	Temps d'équilibre (min)
C-1 450°C	90,12	120
C-1 500°C	92,34	180
C-1 550°C	99,34	60
C-1 600°C	99,18	60
C-1 650°C	99,14	60
C-2 500°C	92,50	180
C-3 600°C	98,95	180

Tableau III.8 : Résultats des cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène sur le CA aux températures de carbonisation de 500°C et de 600°C pour un temps de contact de 1,2 et 3 heures, rapport:1/1.

Temp,(°C) /(Temps contact)	500 /(1)	500 /(2)	600/(1)	600/(3)	500 /(1)	500 /(2)	600/(1)	600/(3)	500 /(1)	500 /(2)	600/(1)	600/(3)
Temps/ min	Absorbance				Concentration résiduelle (mg/l)				Quantité adsorbée (mg/g)			
0	0,000	0,000	0,000	0,000	15,0	15,0	15,0	15,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	0,440	0,660	0,470	0,230	2,1	3,2	2,3	1,1	64,3	59	63,5	69,3
30	0,330	0,400	0,052	0,045	1,6	2,0	0,3	0,3	66,9	65,2	73,5	73,7
45	0,310	0,350	0,045	0,045	1,5	1,7	0,3	0,2	67,4	66,4	73,7	74,0
60	0,290	0,250	0,020	0,032	1,4	1,2	0,1	0,2	67,8	68,8	74,3	74,1
120	0,250	0,230	0,015	0,025	1,2	1,1	0,1	0,2	68,8	69,3	74,4	74,2
180	0,230	0,225	0,020	0,023	1,1	1,1	0,1	0,2	69,3	69,4	74,3	74,2
240	0,230	0,450	0,019	0,022	1,1	2,2	0,1		69,3	64	74,3	
300	0,240								69,0			
360	0,280								68,1			

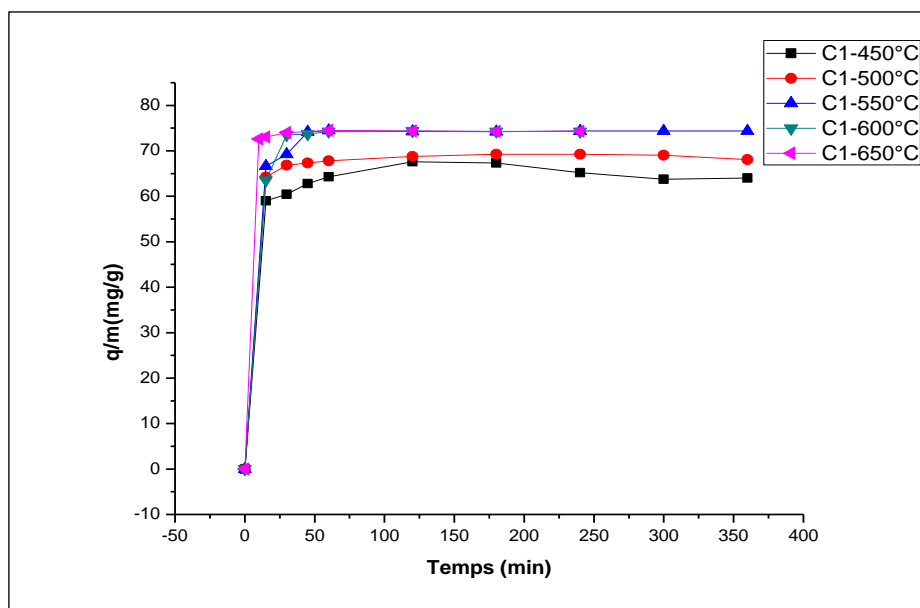


Figure III.7: Cinétique de l'adsorption et effet de la température de carbonisation sur la quantité de BM adsorbée (C_0 : 15mg /l, rapport 1/1).

III.2.1.1.1.2. Effet de la température de carbonisation sur la quantité adsorbée

La figure III.7 montre que la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif augmente avec l'augmentation de la température de carbonisation. Ceci peut être traduit par l'augmentation de la surface spécifique ou /et le volume mésoporeux [125-126]. On observe sur la figure que les capacités d'adsorptions des charbons préparés aux températures de carbonisation 550°C, 600°C, et 650°C sont les plus importantes. Elles sont presque identiques pour ces trois températures, par contre le temps d'équilibre diminue avec l'augmentation de cette dernière. Donc on peut dire que la vitesse de transfert de masse externe est de plus en plus importante avec l'augmentation de la température de carbonisation.

III.2.1.1.1.2. Effet du temps de contact sur la quantité adsorbée aux températures de carbonisation de 500°C et de 600°C.

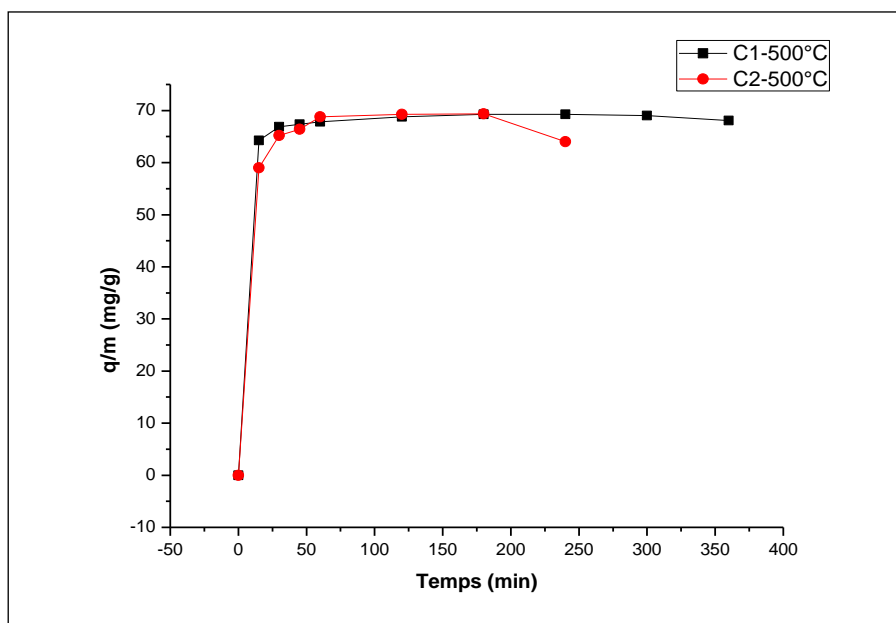


Figure III.8 : Effet du temps de contact sur la quantité adsorbée à la température de carbonisation de 500°C, rapport 1/1.

Ces deux températures ont donné les capacités d'adsorption les plus importantes (Tableau III.6). On remarque sur le tableau III.8 et sur les figures III.8 et III.9 que le temps de contact peut affecter la quantité adsorbée. Pour la température de 500°C, la capacité d'adsorption est presque la même pour les deux temps de contact: 1 et 2 heures, C1 et C2 respectivement, jusqu'au temps de 180 min (figure III.8). Après, la quantité adsorbée sur le charbon C1-500°C est la plus importante. Ceci est peut être due au phénomène de désorption [130].

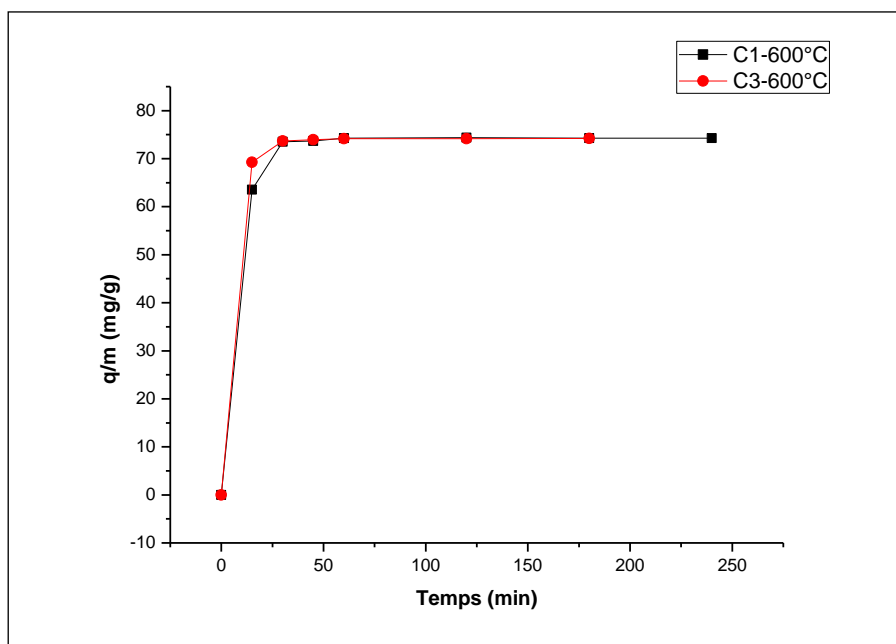


Figure III.9: Effet du temps de contact sur la quantité adsorbée à la température de carbonisation de 600°C, rapport 1/1.

L'effet du temps de contact sur la quantité adsorbée à la température de carbonisation de 600°C est presque le même que celui observé à la température de 500°C (figure III.9). On remarque que la quantité adsorbée est la même pour les deux charbons actifs, mais le transfert de masse externe sur le charbon actif C3-600°C est plus rapide que celle sur le charbon actif C1-600°C.

III.2.1.1.1.3. Effet de l'agitation sur le temps d'équilibre.

D'après les résultats d'adsorption sur le bleu de méthylène (Tableau III.6, Tableau III.7, Tableau III.8 et Tableau III.9), on observe clairement que l'agitation a diminué dramatiquement le temps d'équilibre. Le temps d'équilibre a diminué de 72 heures à presque trois heures.

III.2.1.2. Adsorption du bleu de méthylène de concentration 10 mg/l (sans agitation).

III.2.1.2.1. Effet du temps d'imprégnation à la température de carbonisation de 600°C.

D'après la figure III.10, comme pour la concentration de 15mg, l'adsorbance du bleu de méthylène augmente aussi avec le temps d'imprégnation dans le cas de la concentration de 10mg. Parmi les quatre cas considéré le charbon actif de rapport 1/1(1h) possède la quantité adsorbée la plus importante, peut être parce qu'il possède la surface spécifique la

plus élevée ou /et le volume poreux le plus important. Le charbon actif commercial (CC) en poudre possède seulement une capacité d'adsorption très proche de celle du charbon actif 1/1(3h).

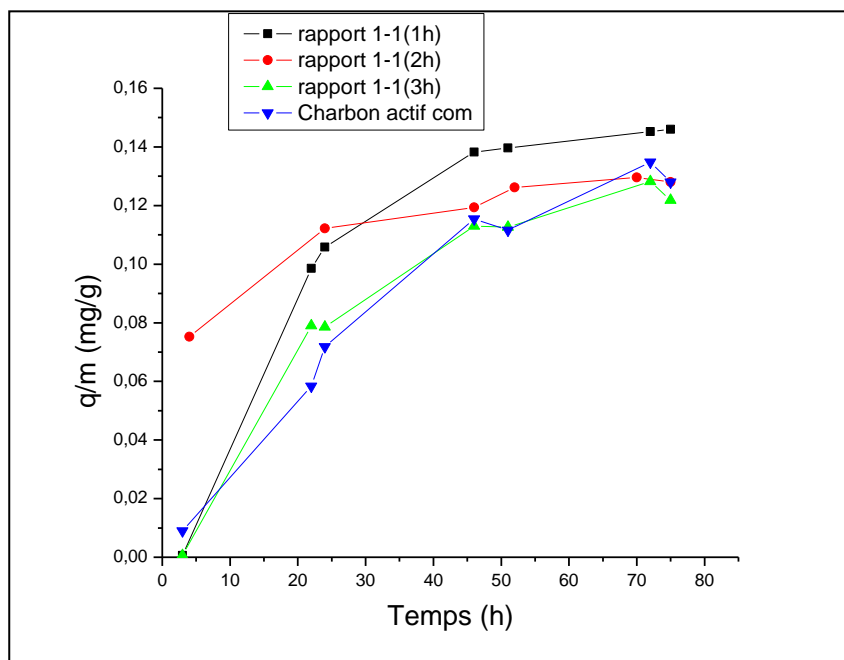


Figure III.10 : Effet du temps d'imprégnation sur la quantité adsorbée à la température de carbonisation de 600°C (rapport 1/1, sans agitation).

III.2.1.2.2. Effet du rapport sur la quantité adsorbée à la température de carbonisation de 650°C

Il faut toujours signaler que la température de 650°C a donné l'une des capacités d'adsorption les plus importantes. D'après la figure III.11, on observe que les charbons actifs de rapports 1/1(1h) et 1/1(2h) possèdent des quantités adsorbées maximales en comparaison avec celle adsorbée sur le charbon 2/1 (2h). Donc la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation du rapport (précurseur /agent actif).

D'après les résultats obtenus on peut dire que le charbon actif préparé avec le rapport (précurseur /agent actif) de (1/1) avec un temps de contact de 1 heure est le meilleur pour le rendement et pour la capacité d'adsorption dans la gamme de température de carbonisation entre 600°C – 650°C.

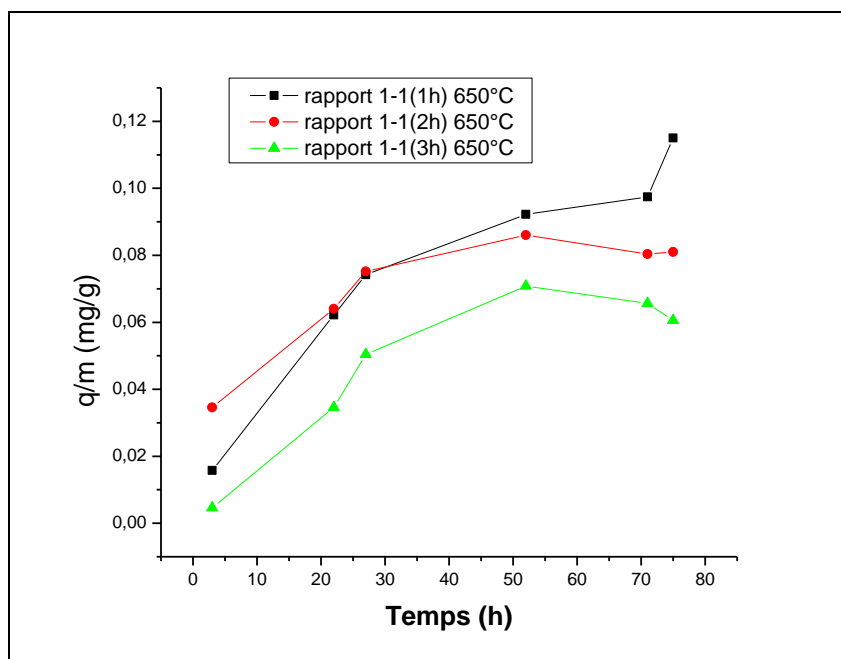


Figure III.11: Effet de la variation du rapport sur la quantité adsorbée à la température 650°C (sans agitation).

III.2.1.2.3. Comparaison des quantités adsorbées aux températures de 600°C et 650°C pour le rapport 1/1 et le temps de contact 1 heure.

D'après les figures III.12 et III.13, la quantité adsorbée diminue avec, l'augmentation du temps de contact quelque soit le rapport (1/1 ou bien 2/1). On conclue que le meilleur charbon qui a donné un bon rendement et adsorbée la quantité la plus importante de BM est le charbon 1/1(1h) préparé à la température de carbonisation de 600°C.

On confirme que malgré que la température de 450°C a donné le meilleur rendement en carbone, elle a donne aussi un charbon actif dont les quantités adsorbées en BM sont les plus faibles. La surface spécifique varie aussi avec le changement des conditions opératoires, mais en général on peut dire qu'elle a augmenté avec l'augmentation de la température de carbonisation (600°C et 650°C).

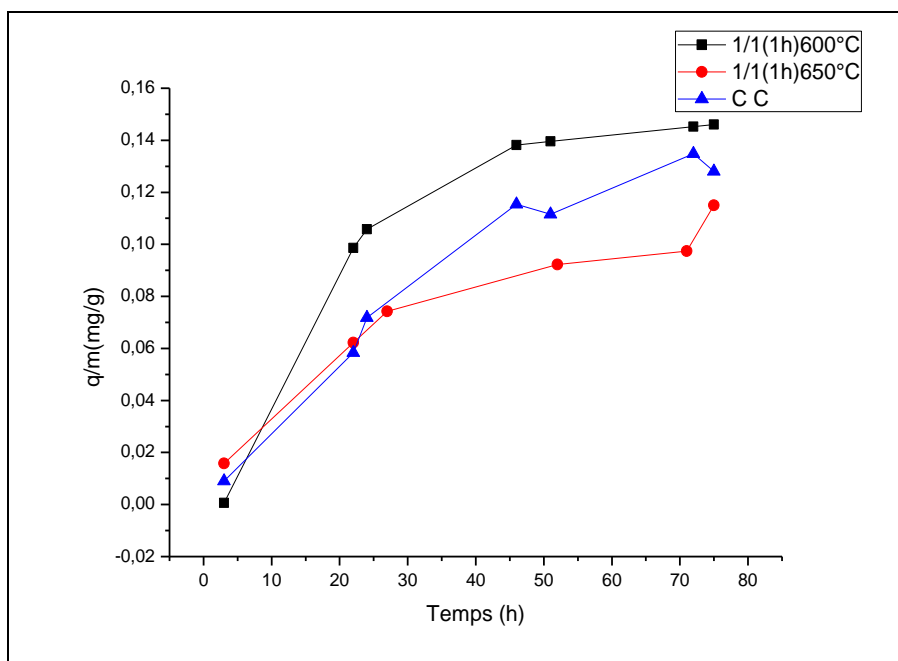


Figure III.12 : Effet de la température de carbonisation sur la quantité adsorbée (rapport 1/1, temps de contact 1heure, sans agitation).

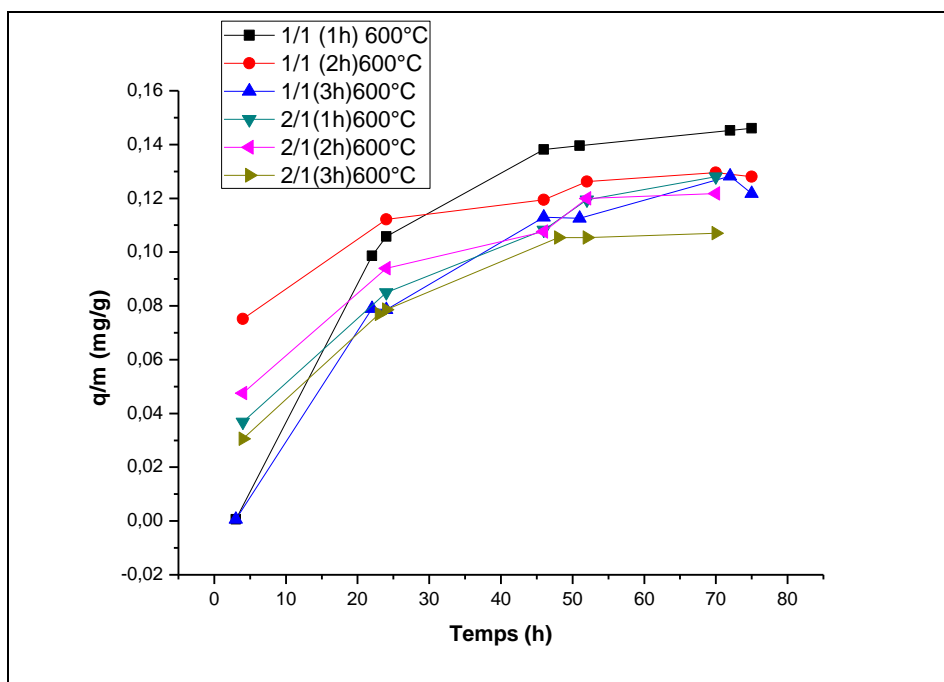


Figure III.13 : Effet du rapport et du temps de contact sur la quantité adsorbée de BM sur le CA (sans agitation).

III.2.1.2.4. Effet du rapport et du temps de contact sur le rendement à la température de carbonisation de 600°C.

D'après la figure III.13 la quantité adsorbée diminue avec, l'augmentation du rapport (précurseur /agent actif) et aussi avec l'augmentation du temps de contact. La meilleure quantité adsorbée est obtenu pour le rapport 1/1 et le temps de contact d'1 heure. Les temps d'équilibre n'étaient pas très affectés, environ 70 heures.

Tableau III.9 : Rendements maximaux d'élimination du BM de concentration de : 10mg/l, masse du charbon = 0,005g.

Adsorbant	Rendement max (%)	Temps d'équilibre (heure)
1/1 (1h) 600°C	73,0	75
1/1 (2h) 600°C	64,8	70
1/1 (3h) 600°C	64,1	72
2/1 (1h) 600°C	64,0	70
2/1(2h) 600°C	60,9	70
2/1(3h) 600°C	53,5	72
Charbon commerciale	67,4	72

III.2.1.3. Modélisation de l'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif

Les résultats obtenus des modèles de Langmuir et de Freundlich sont donnés sur les tableaux III.10-III.13, et sur les figures III.14-III.21.

Tableau III.10 : Résultats de l'isotherme d'adsorption du BM sur le CA à la température de carbonisation de 450°C (Activation : 1heure ; rapport : 1/1).

Volume (ml)	C ₀ (mg/l)	Absorbance	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)
10	1,5	0,019	0,1	6,8
20	3,0	0,045	0,3	13,7
30	4,5	0,080	0,4	20,3
40	6,0	0,187	0,9	25,3
50	7,5	0,240	1,2	31,5
60	9,0	0,305	1,5	37,5
70	10,5	0,420	2,1	42,2
80	12,0	0,506	2,5	47,7
90	13,5	0,567	2,8	53,7
100	15,0	0,630	3,1	59,7

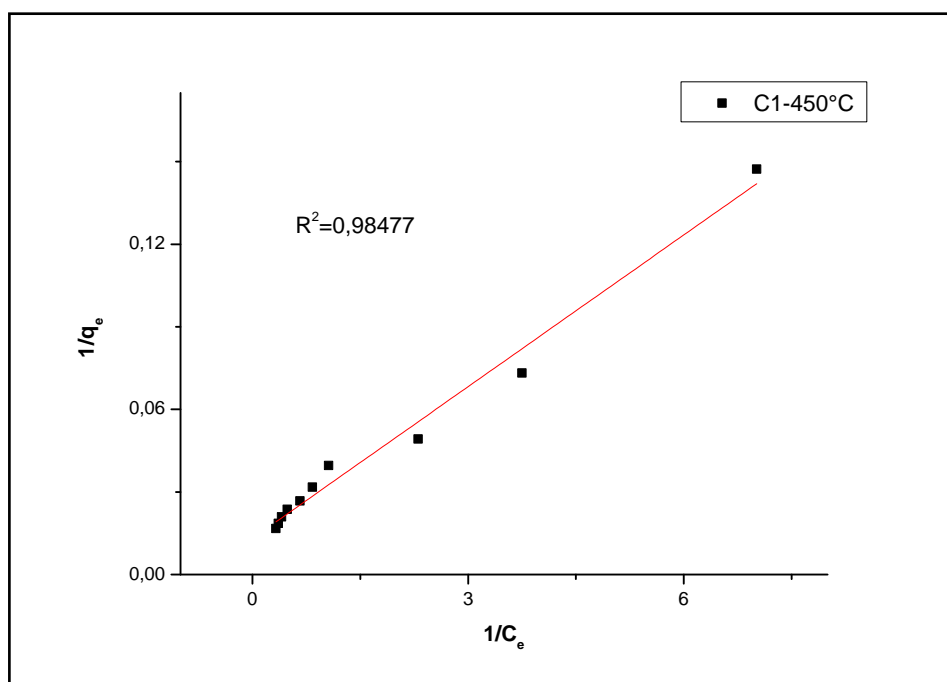


Figure III.14 : Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir pour le BM sur le CA à la température de carbonisation de 450°C.

$$1/q_e = (0,01838) (1/C_e) + 0,01313$$

$$R^2 = 0,98477$$

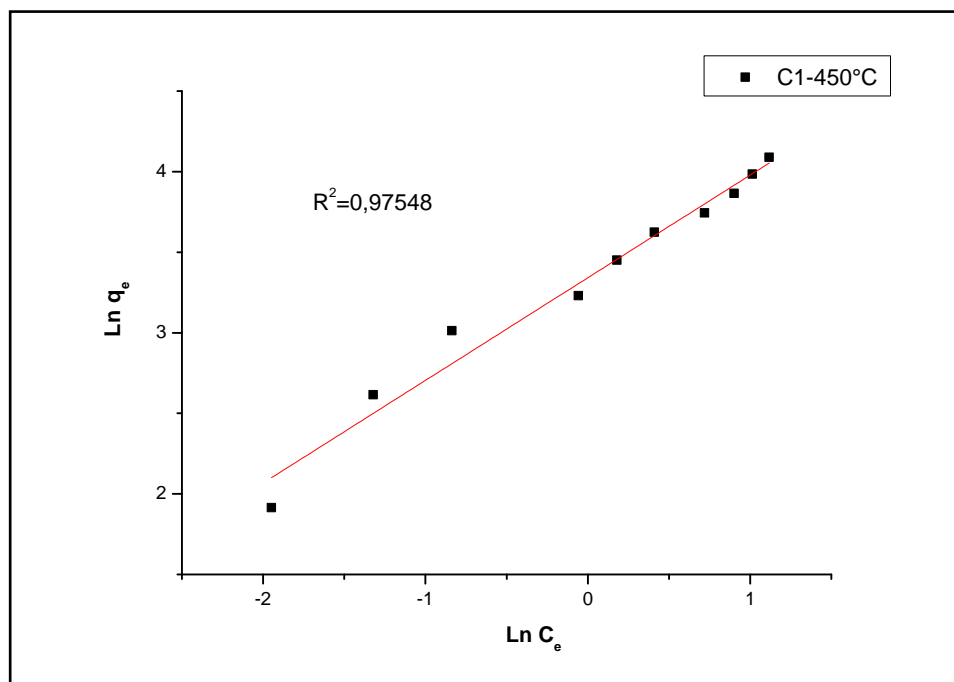


Figure III.15: Modèle de l’isotherme d’adsorption de Freundlich pour le BM sur le CA à la température de carbonisation de 450°C.

$$\text{Ln } q_e = 0,63711 \text{ Ln } C_e + 3,34151$$

$$R^2 = 0,97548$$

Tableau III.11: Résultats de l’isotherme d’adsorption du BM sur le CA à la température de carbonisation 500°C (Activation : 1heure ; rapport : 1/1).

Volume (ml)	C ₀ (mg/l)	Absorbance	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)
10	1,5	0,017	0,1	6,8
20	3,0	0,032	0,2	14,0
30	4,5	0,060	0,3	20,8
40	6,0	0,100	0,5	27,4
50	7,5	0,160	0,8	33,4
60	9,0	0,180	0,9	40,4
70	10,5	0,310	1,5	44,9
80	12,0	0,400	2,0	50,2
90	13,5	0,450	2,2	56,5
100	15,0	0,500	2,4	62,8

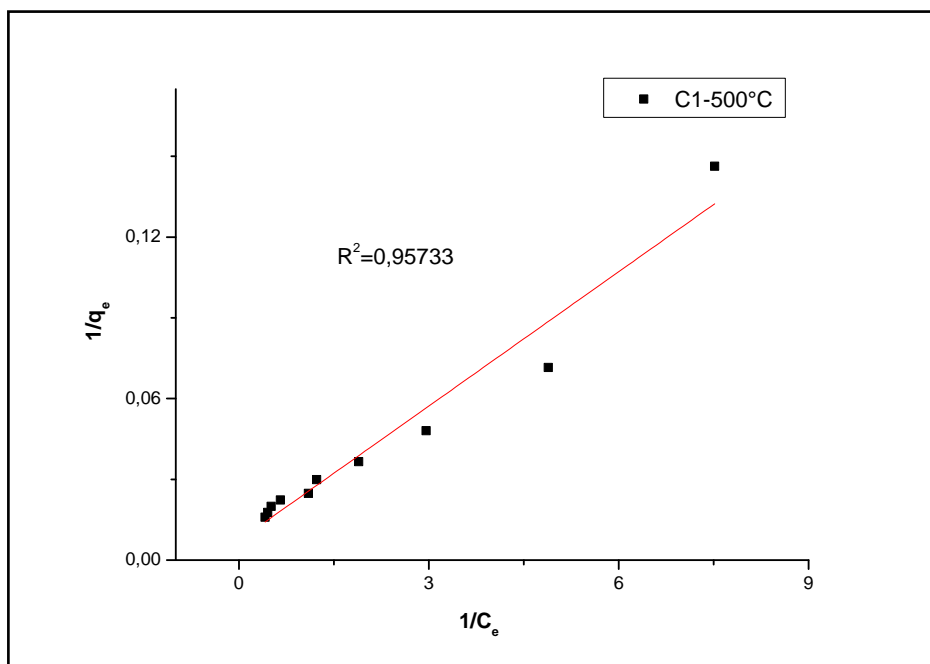


Figure III.16: Modèle d’isotherme d’adsorption de Langmuir du BM sur le CA à la température de carbonisation 500°C.

$$1/q_e = (0,01664) (1/C_e) + 0,00734$$

$$R^2 = 0,95733$$

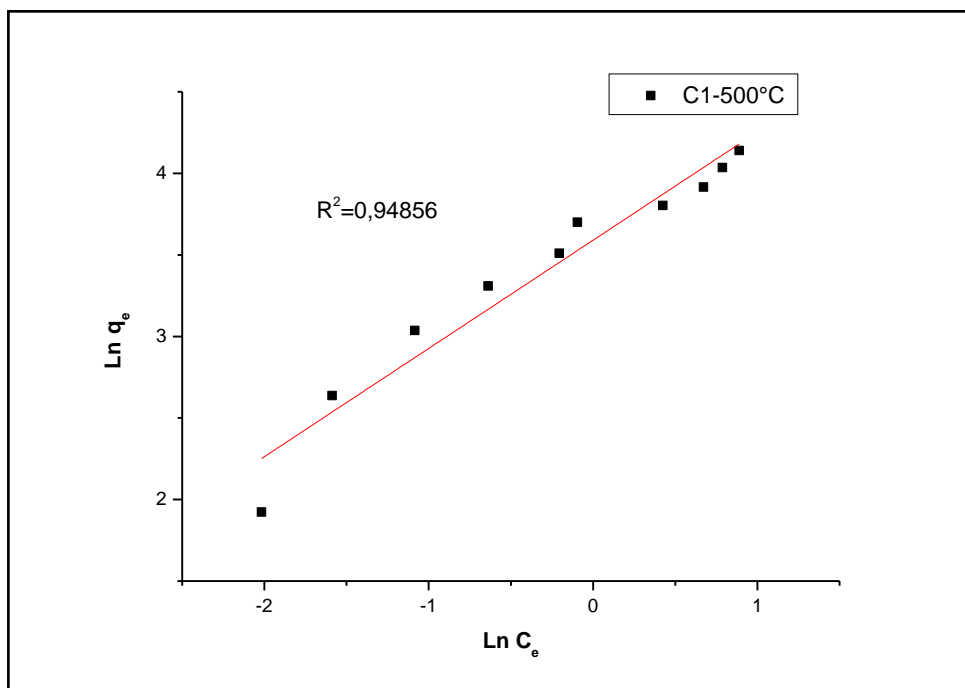


Figure III.17 : Modèle de l’isotherme d’adsorption de Freundlich du BM sur le CA à la température de carbonisation 500°C.

$$\text{Ln } q_e = 0,66363 \text{ Ln } C_e + 3,58985$$

$$R^2 = 0,94856$$

Tableau III.12 : Résultats de l'isotherme d'adsorption du BM sur le CA à la température de carbonisation de 550°C (Activation : 1heure ; rapport : 1/1).

Volume (ml)	C ₀ (mg/l)	Absorbance	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)
10	1,5	0,029	0,2	6,5
20	3,0	0,060	0,3	13,3
30	4,5	0,090	0,5	20,1
40	6,0	0,139	0,7	26,4
50	7,5	0,220	1,1	32,0
65	9,8	0,340	1,7	40,4
70	10,5	0,420	2,1	42,2
75	11,3	0,460	2,2	45,0
80	12,0	0,490	2,4	48,1
85	12,8	0,500	2,4	51,6
90	13,5	0,490	2,4	55,6
95	14,3	0,490	2,4	59,3

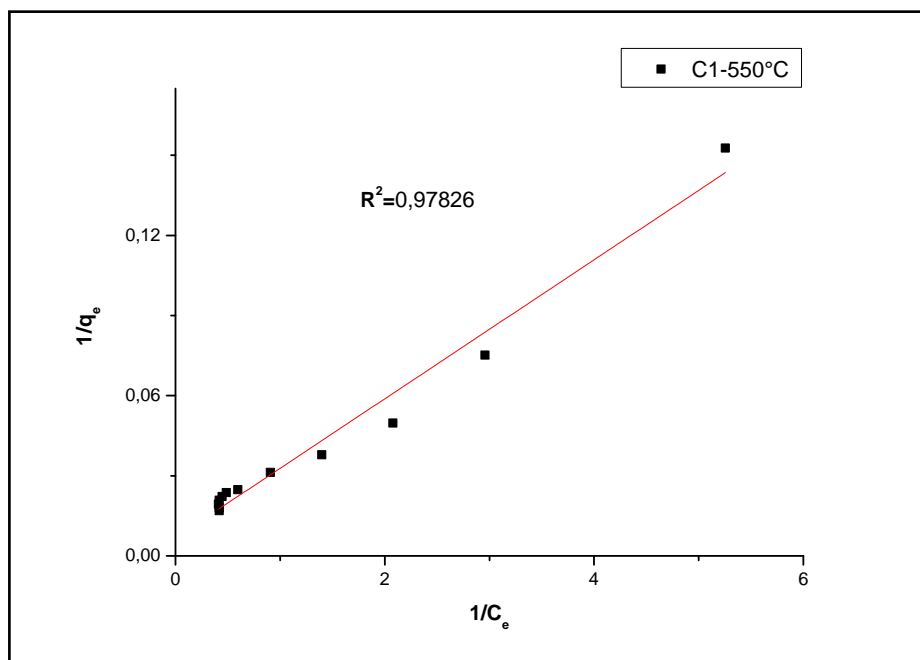


Figure III.18 : Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir du BM sur le CA à la température de carbonisation 550°C

$$1/q_e = (0,02602) (1/C_e) + 0,00678$$

$$R^2=0,97826$$

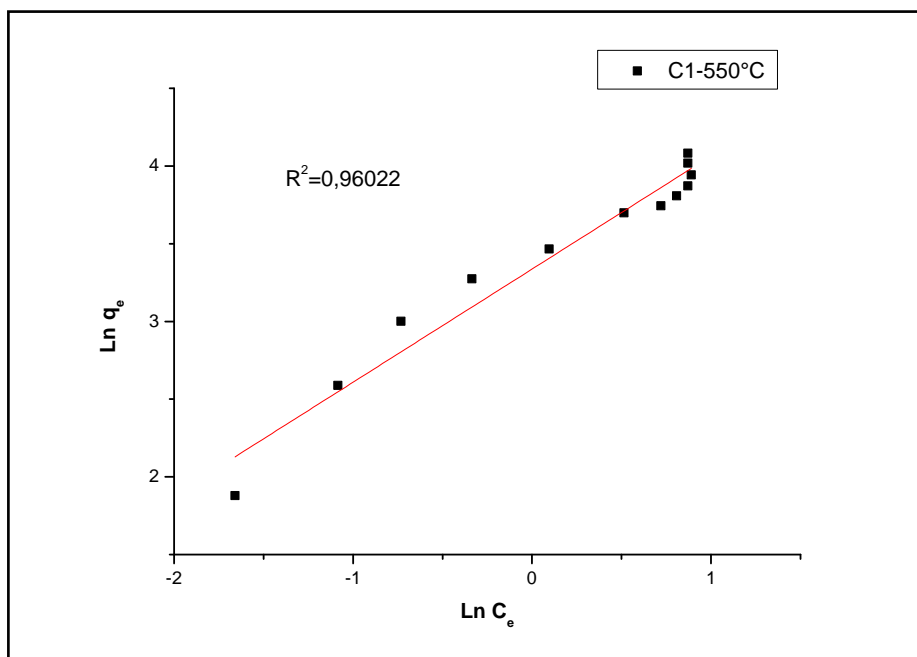


Figure III.19 : Modèle de l’isotherme d'adsorption de Freundlich du BM sur le CA à la température de carbonisation 550°C.

$$\text{Ln } q_e = 0,72788 \text{ Ln } C_e + 3,33676$$

$$R^2 = 0,96022$$

Tableau III.13 : Résultats de l’isotherme d’adsorption du BM sur le CA à la température de carbonisation de 600°C (Activation : 1heure ; rapport : 1/1).

Volume (ml)	C ₀ (mg/l)	Absorbance	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)
20	3	0,006	0,1	14,6
30	4,5	0,021	0,1	21,8
40	6,0	0,031	0,2	29,0
50	7,5	0,042	0,3	36,2
60	9,0	0,051	0,3	43,5
70	10,5	0,060	0,3	50,8
80	12,0	0,070	0,4	58,1
90	13,5	0,090	0,5	65,1

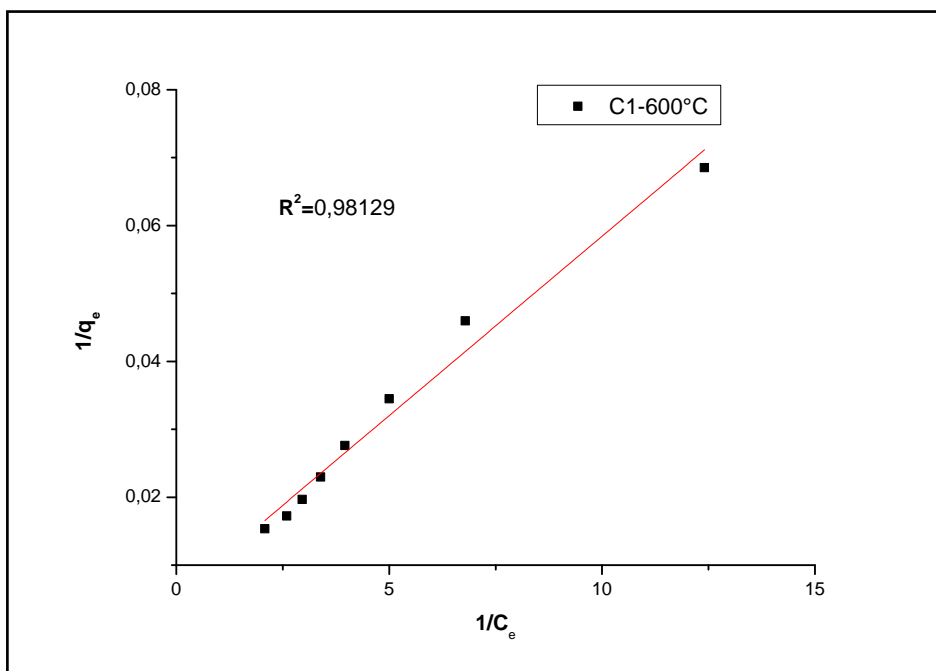


Figure III.20 : Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir du BM sur le CA à la température de carbonisation 600°C.

$$1/q_e = (0,00528) (1/C_e) + 0,00559$$

$$R^2 = 0,98129$$

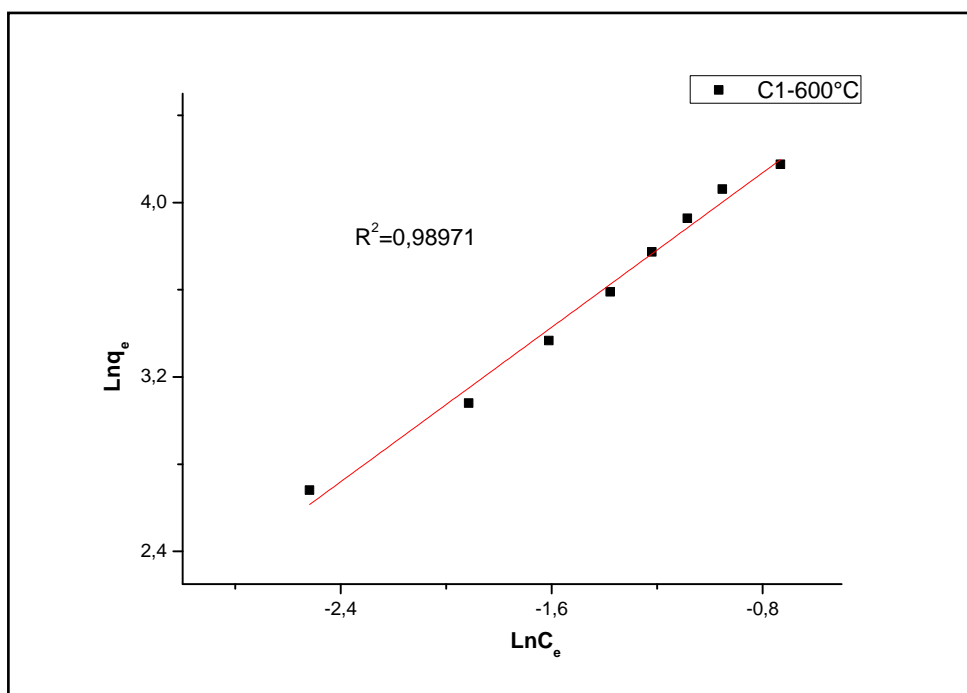


Figure III.21 : Modèle de l'isotherme d'adsorption de Freundlich du BM sur le CA à la température de carbonisation 600°C.

$$\text{Ln } q_e = 0,88571 \text{ Ln } C_e + 4,84541$$

$$R^2 = 0,98971$$

III.2.2. Adsorption du rouge congo de concentration 50 mg /l

III.2.2.1. Cinétiques d'adsorption

D'après les résultats précédents on a trouvé que le charbon actif préparé sur les conditions suivantes : rapport 1/1, temps de contact 1heure, et température de carbonisation de 600°C est le meilleur pour l'adsorption du bleu de méthylène (molécule cationique), donc il faut faire l'étude sur la capacité de ce charbon sur les molécules anionique comme le rouge congo.

Tableau III.14 : Résultats de la cinétique d'adsorption du rouge congo sur le CA préparé à la température de carbonisation de 600°C (Activation : 1heure ; rapport : 1/1).

Absorbance	Concentration résiduelle (mg/l)	Quantité adsorbée (mg/g)	Temps (min)
0,000	50,0	0	0
1,400	31,0	95,1	10
0,820	18,0	159,8	15
0,129	2,6	236,8	20
0,125	2,6	237,2	25
0,124	2,5	237,3	30
0,120	2,4	237,8	35
0,121	2,5	237,6	40
0,119	2,4	237,9	45
0,150	3,1	234,4	60
0,200	4,2	228,8	120
0,195	4,1	229,4	180
0,190	4,0	230,0	240
0,200	4,2	228,8	300

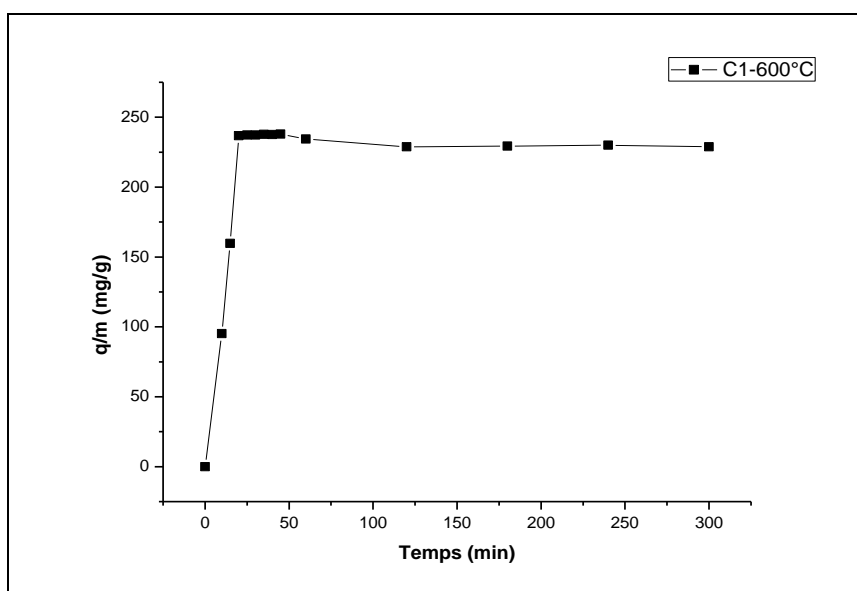


Figure III.22 : Cinétiques d'adsorption du RC sur charbon actif C1- 600°C.

Tableau III.15: Rendements maximaux d'élimination du RC et temps d'équilibre

$C_0 = 50 \text{ mg/l}$, masse du charbon = 0,005g.

Adsorbant	Rendement max (%)	Temps d'équilibre (min)
C-1 600°C	95,15	45

Au vu de tous les résultats précédents, nous pouvons également constater que les cinétiques présentent deux étapes distinctes. La première étape est rapide et correspond au transfert de masse externe tandis que la seconde est lente et est liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne) [182].

Au cours de la première étape, il y a une augmentation rapide jusqu'à environ 50 heures pour l'adsorption du bleu de méthylène de concentration initiale de 10mg/l (figures III.10-III.13) (sans agitation), mais seulement après 45 min à 1 heure dans les cas où la concentration initiale du bleu de méthylène est de 15mg/l avec une agitation continue (figures III.7- III.9). Ces temps d'équilibre ont permis, par la suite, de mesurer les isothermes d'adsorption sur l'ensemble des échantillons. Le rôle de l'agitation c'est d'accélérer le phénomène d'adsorption. L'adsorption forte du bleu de méthylène et du rouge congo sur les charbons actifs préparés est due probablement à la dimension des pores du fait que ces charbons actifs sont mésoporeux [184]. Donc on peut dire que les colorant organiques quelque soit anionique ou cationique s'adsorbent bien sur ce charbon actif préparé à partir de la carbonisation des noyaux de nêfle.

III.2.2.2. Modélisation d'adsorption du rouge congo sur charbon actif

Les résultats obtenus de la modélisation sont montrés sur le tableau III.16, et sur les figures III.23 et III.24.

Tableau III.16 : Résultats de l'isotherme d'adsorption du rouge congo sur le CA à la température de carbonisation de 600°C (Activation : 1heure ; rapport : 1/1).

Volume (ml)	Absorbance	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)
15	0,020	0,2	73,9
20	0,024	0,3	98,5
30	0,038	0,6	146,9
40	0,060	1,1	194,4
50	0,080	1,6	242,2
60	0,090	1,8	291,1
70	0,130	2,7	336,6
80	0,167	3,5	382,5
90	0,230	4,9	432,5

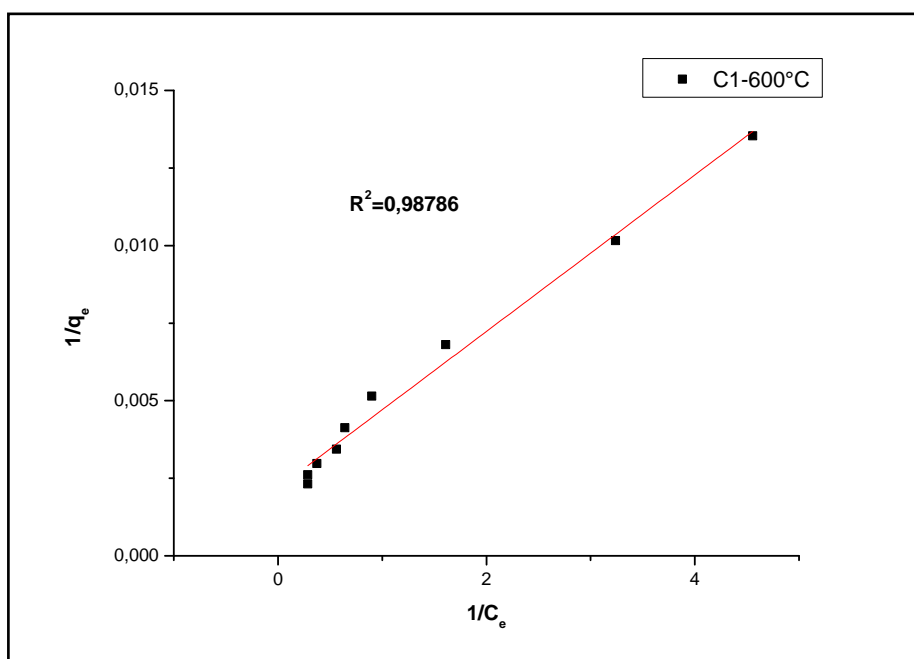


Figure III.23 : Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir du RC sur CA à la température de carbonisation de 600°C.

$$1/q_e = (0,00252) (1/C_e) + 0,00219$$

$$R^2=0,98786$$

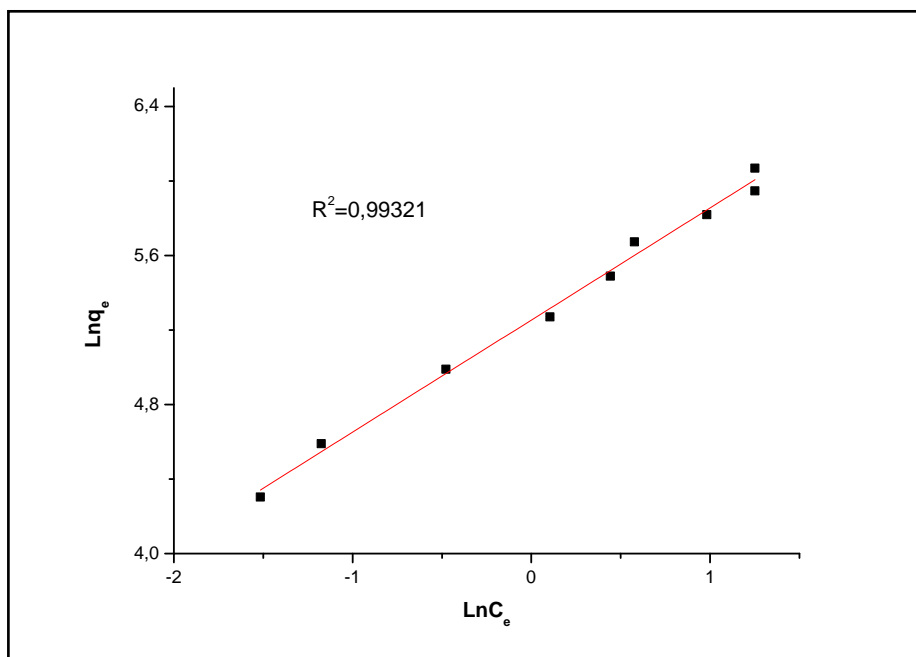


Figure III.24 : Modèle d'isotherme d'adsorption de Freundlich du RC sur CA à la température de carbonisation de 600°C.

$$\ln q_e = 0,60156 \ln C_e + 5,25382$$

$$R^2 = 0,99321$$

Après tous les résultats précédents sur les modèles des isothermes de Langmuir et Freundlich présentés sur les figures III.14 -III.21 pour le BM, et III.23, III.24 pour le RC, on a observé que le modèle de Langmuir est bien adapté dans la majorité des cas que le modèle de Freundlich.

La comparaison des paramètres équationnels apparaissant dans les figures représentant les modèles de Langmuir et de Freundlich et dans le tableau III.17, nous donne une estimation de la compatibilité des isothermes d'adsorption du BM et RC de notre échantillon avec ces modèles, la capacité de fixation maximale d'adsorption est importante avec le modèle de Langmuir pour l'échantillon C1- 600°C (178,89 mg/g, et 456,62 mg/g) pour l'adsorption du BM et RC respectivement.

III.3. Détermination de la surface mésoporeuse des charbons actifs

La détermination de la surface spécifique des solides à l'aide d'adsorption du bleu méthylène a été largement appliquée à charbons actifs et des argiles [142 ,185]. Depuis le processus d'adsorption de bleu de méthylène a été bien décrits par les modèles de Langmuir, la capacité d'adsorption (pour la couverture monocouche complète) peut être

utilisé pour évaluer la surface occupée pour mésopores, condition que la surface occupée par une molécule de bleu méthylène adsorbée est connue. Cette dernière est supposée être de 130 \AA^2 comme cela est souvent cité dans la littérature [125]. La formule suivante a été utilisée pour calculer cette surface spécifique (S_g):

$$S_g = q_m \frac{N_A}{M_{BM}} \sigma_{BM} \quad (m^2/g) \quad (\text{Équation III.1})$$

Où :

q_m : est la capacité d'adsorption obtenue à partir des courbes précédentes,

N_A : est le nombre d'Avogadro,

M_{BM} : est la masse moléculaire du bleu de méthylène et

σ_{MB} : est la surfaces occupée par une molécule du bleu méthylène adsorbée.

Pour la détermination de la surface spécifique du charbon actif C1-600°C à l'aide d'adsorption du rouge congo, on remplace la surface moléculaire du bleu de méthylène par la surface moléculaire de rouge congo qui est égale à 173 \AA^2 [186] dans l'équation III.1.

Les figures (III.14 -III.21) et (III.23, III.24) représentent la linéarisation des modèles de Langmuir et Freundlich. Elles montrent que les valeurs du coefficient de linéarité, R^2 , sont meilleures dans le cas du modèle de Langmuir ; l'adsorption du BM et RC est donc régie par ce modèle.

Les résultats obtenus sont déterminés dans le tableau III.17.

Tableau III.17 : Les constantes de Langmuir et Freundlich pour le BM et RC, et les valeurs des surfaces mésoporeuses occupées.

	paramètres				
	Bleu de méthylène				Rouge congo
	C1 450°C	C1 500°C	C1 550°C	C1 600°C	C1 600°C
Isotherme de Langmuir					
q_m (mg/g)	76,16	136,24	147,49	178,89	456,62
K_L (l/mg)	0,71	0,44	0,26	1,06	0,87
R^2	0,98	0,96	0,98	0,98	0,99
Isotherme de Freundlich					
K_F (mg/g(L/mg) ^{1/n})	28,26	36,23	28,13	127,16	191,30
n	1,57	1,51	1,37	1,13	1,66
R^2	0,98	0,95	0,96	0,99	0,99
Surfaces mésoporeuses (m ² /g)	186,44	333,51	361,06	437,92	1487,53

III.4. Indice d'iode

III.4.1. Normalisations de thiosulfate de sodium (0,100 N)

La normalité de thiosulfate de sodium est déterminée comme suit:

$$N_1 = (P \times R)/S \quad (\text{Équation III.2})$$

N_1 : thiosulfate de sodium, N,

P : iodate de potassium, 25 ml,

R : iodate de potassium, 0,1 N et

S: Thiosulfate de sodium, 25 ml.

Tel que

$$S = (S_1 + S_2 + S_3)/3$$

Après les trois expériences on a trouvé les volumes suivants :

$$S_1=24, 7 \text{ ml}, S_2=25, 1 \text{ ml}, S_3=24, 2 \text{ ml}$$

Donc, $S=25 \text{ ml}$

$$N_1 = 0,1 \text{ N}$$

III.4.2. Normalisation de solution d'iode ($0,100 \pm 0,001$) N

$$N_2 = (S \times N_1)/I \quad (\text{Équation III.3})$$

Où :

N_2 : iode, N,

S: Thiosulfate de sodium, ml,

N_1 : Thiosulfate de sodium, N et

I : volume d'iode, 25 ml.

Tel que

$$S = (S_1 + S_2 + S_3)/3$$

Après les trois expériences on a trouvé les volumes suivants :

$$S_1=24, 8 \text{ ml}, S_2=25 \text{ ml}, S_3=24, 6 \text{ ml}$$

Donc, $S=24,8 \text{ ml}$

$$N_2 = 0,0993 \text{ N}$$

III.4.3. Calcul

III.4.3.1. Deux calculs sont nécessaires pour chaque dose de charbon, X / M et C.

III.4.3.1.1. Pour calculer la valeur de X / M, tout d'abord calculer les valeurs suivantes:

$$A = (N_2)(12693,0) \quad (\text{Équation III.4})$$

Où :

N_2 : Iodine, (0,0993)N

Donc, $A = 1260,09$

$$B = (N_1)(126,93) \quad (\text{Équation III.5})$$

Où :

N_1 : Thiosulfate de sodium, (0,1)N

Donc, $B = 12,69$.

$$DF = (I + H)/F \quad (\text{Équation III.6})$$

Où :

DF :facteur de dilution ,

I : iode ,100 ml (à partir de section II.4.2.2. voir chapitre II) ,

H : d'acide chlorhydrique 5% utilisé, 10 ml, et

F : filtrat, 50ml.

$$DF = (100 + 10) / 50 = 2,2.$$

III.4.3.1.2. le Calcul de la valeur de X / M comme suit:

$$\frac{X}{M} = [A - (DF)(B)(S)]/M \quad (\text{Équation III.7})$$

Où:

X / M : iode absorbée par gramme de charbon, en (mg/g),

S : Thiosulfate de sodium, (ml), et

M : masse du charbon utilisés, en(g).

III.4.3.1.3. Le calcul de la valeur de C est comme suit:

$$C = (N_1 \cdot S) / F \quad (\text{Équation III.8})$$

Où:

C : filtrat résiduel, N,

N₁ : Thiosulfate de sodium, 0,1 N et

F : filtrat, 50 ml.

On a utilisé trois masses de charbon actif M₁=0,6g, M₂=0,7g, et M₃=0,8g.

On trouve les volumes de thiosulfate suivants :

S₁=19, 8 ml, S₂=15,7 ml, S₃=11, 6 ml

Les résultats de calcul obtenus sont montrés sur le tableau III.18.

Tableau III.18 : Les résultats obtenus pour le calcul d'indice d'iode.

M(g)	S (ml)	C(N)	X/M (mg/g)	X/M _{moy} (mg/g)	Correlation
0,6	19,8	0,04	1178,64	1162,59	0,997
0,7	15,7	0,03	1173,82		
0,8	11,6	0,02	1136,00		

III.4.4. La Précision

Les valeurs des quantités d'indice d'iode adsorbées sont comprises entre 600 à 1450, et les valeurs de normalité de filtrat résiduel (C) sont dans l'intervalle de (0,008 N à 0,040 N).

La valeur moyenne mesurée en milligrammes d'iode absorbée par gramme de carbone est de 1162,59(mg/g), donc la précision de cette méthode d'essai est de ±0,95%.

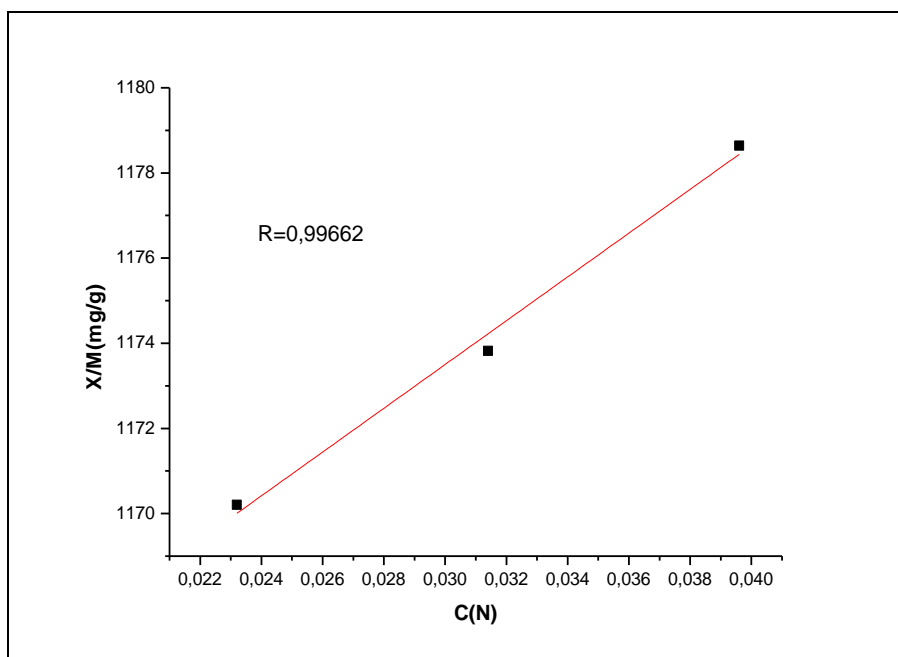


Figure III.25: Isotherme adsorption d'iode sur le charbon actif C1-600°C.

Le nombre d'indice d'iode est de 1173,82(mg/g). Si on suppose que 1 mg d'iode adsorbé correspond approximativement à un 1 m² de surface déterminé par la méthode BET [126], et que cette méthode représente la superficie totale disponible pour micropores, alors la contribution relative de cette surface de charbon actif C1-600°C peut être évaluée.

$$S_{\text{micropores(BET)}} = 1173,82 \text{ (m}^2\text{/g)}.$$

III.5. Spectroscopie IRTF

Les spectres I.R déterminés sur les charbons actifs sont montrés dans les Figures III.26-III.28.

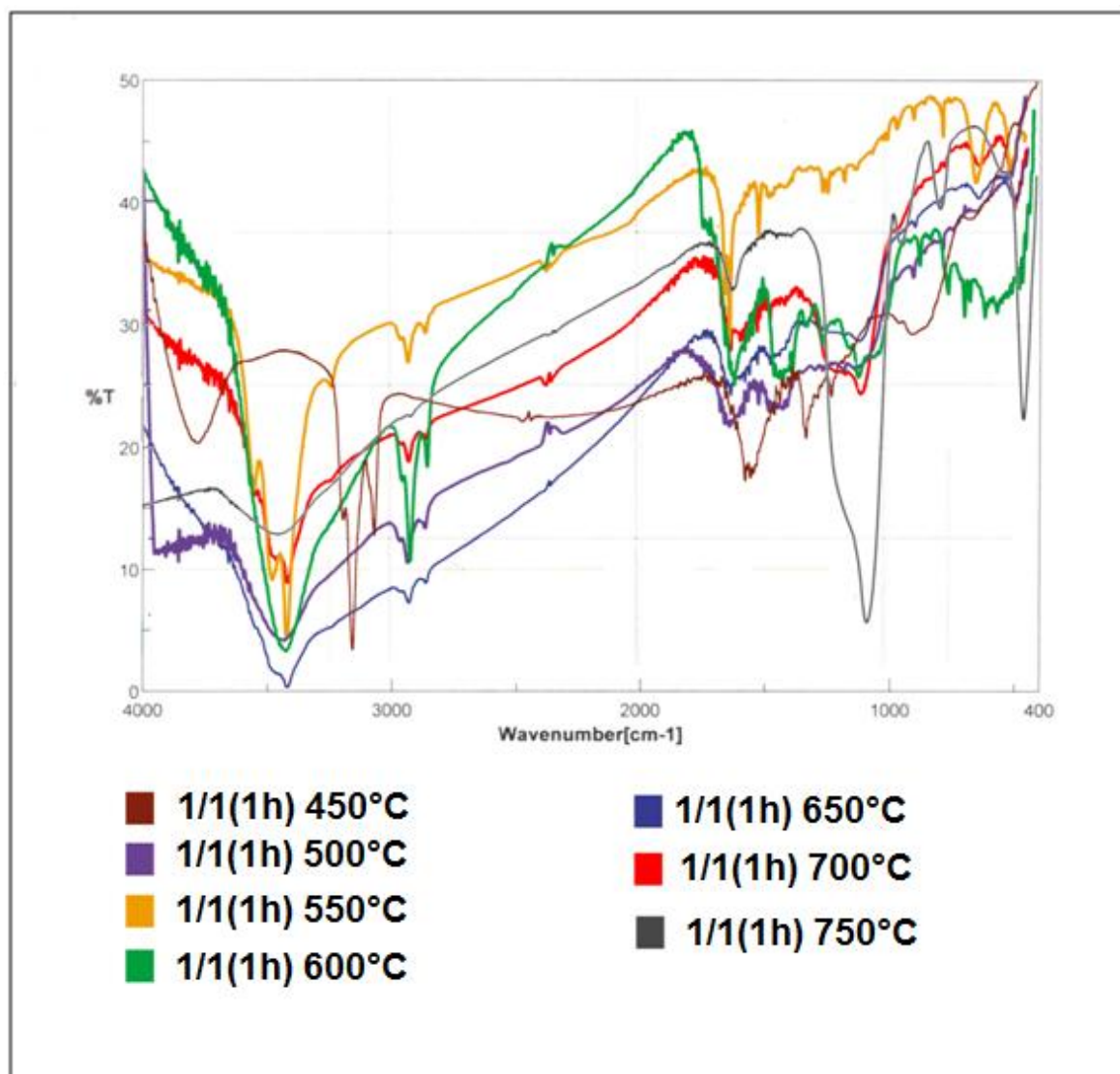


Figure III.26 : Superposition des spectres IR pour les charbons actifs obtenus à différentes températures de carbonisation.

On observe pour le charbon actif carbonisé à 450°C trois bandes élargies dans la région de 800-1600 cm^{-1} et dont les pics sont à 1600, 1200 et 900 cm^{-1} . Ces pics élargis peuvent dissimuler d'autres pics mais ils signalent clairement la présence de C-H aliphatiques, d'anneaux aromatiques et de groupes phénoliques et lactoniques [187-190]. L'intensité des absorptions qui apparaissent entre 900 et 700 cm^{-1} augmente avec l'augmentation de la température (figures: III.26). La vibration des liaisons C-O des groupes surtout phénoliques et lactoniques devient aussi très intense à la température de 750°C. Mais les absorptions des liaisons C-H des groupes alkyls dans la région de 1457 cm^{-1} diminuent avec l'augmentation de la température [1]. Les vibrations des liaisons C=C aromatique souffrent aussi de cette diminution en intensité dans la région de 1600 cm^{-1} lorsque la température de pyrolyse augmente [191].

La présence de deux bandes caractéristiques pour les liaisons C-H des groupes alkyls $-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2-$ (2846 et 2923 cm^{-1}) suggère l'existence de groupes aliphatiques [192] dont la teneur diminue au fur et à mesure que la température de pyrolyse augmente [1]. Ceci est probablement dû à l'accroissement du degré d'oxydation qui suit l'augmentation de la température.

Dans la région de 3200-3600 cm^{-1} , on trouve la bande de vibration de la liaison O-H, dû à l'existence de groupes hydroxyliques à la surface et de l'eau adsorbé. Le déplacement de cette bande vers des nombres d'onde plus bas indique la présence de ponts d'hydrogène relativement forts [193].

L'aromatization progressive du matériau rend possible la perte d'une grande partie des groupes fonctionnels au fur et à mesure que la température de pyrolyse augmente [1] (750°C). La décomposition thermique de la cellulose est régie d'un côté par la formation des différents groupes fonctionnels (radicaux, groupes carbonyles, éthyléniques et aromatiques) et de l'autre côté par le départ des groupes O-H et C-H [194].

Le rendement de la carbonisation, ainsi que la nature chimique de la surface, sont fortement influencés par la température de pyrolyse. On a observé une augmentation du taux de carbone avec l'augmentation de la température (jusqu'à 600°C) et la diminution de la teneur en hydrogène et en oxygène. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature [195]. La température de carbonisation de 750°C a donné un composé de couleur gris, qui n'est pas une forme de charbon mais peut être de la cendre. Ceci signale probablement l'oxydation totale et complète de la biomasse à cette température.

Le temps de contact a un effet sur les groupes de surface du charbon actif (figures: III.27 et III.28). La première remarque est l'augmentation de l'intensité de tous les pics avec l'augmentation du temps de contact. La présence des nouvelles vibrations situées entre 1650 et 1700 cm^{-1} qui sont assignés à la fréquence d'élongation des liaisons C=O des groupes carboxylique et quinone. [196,197].

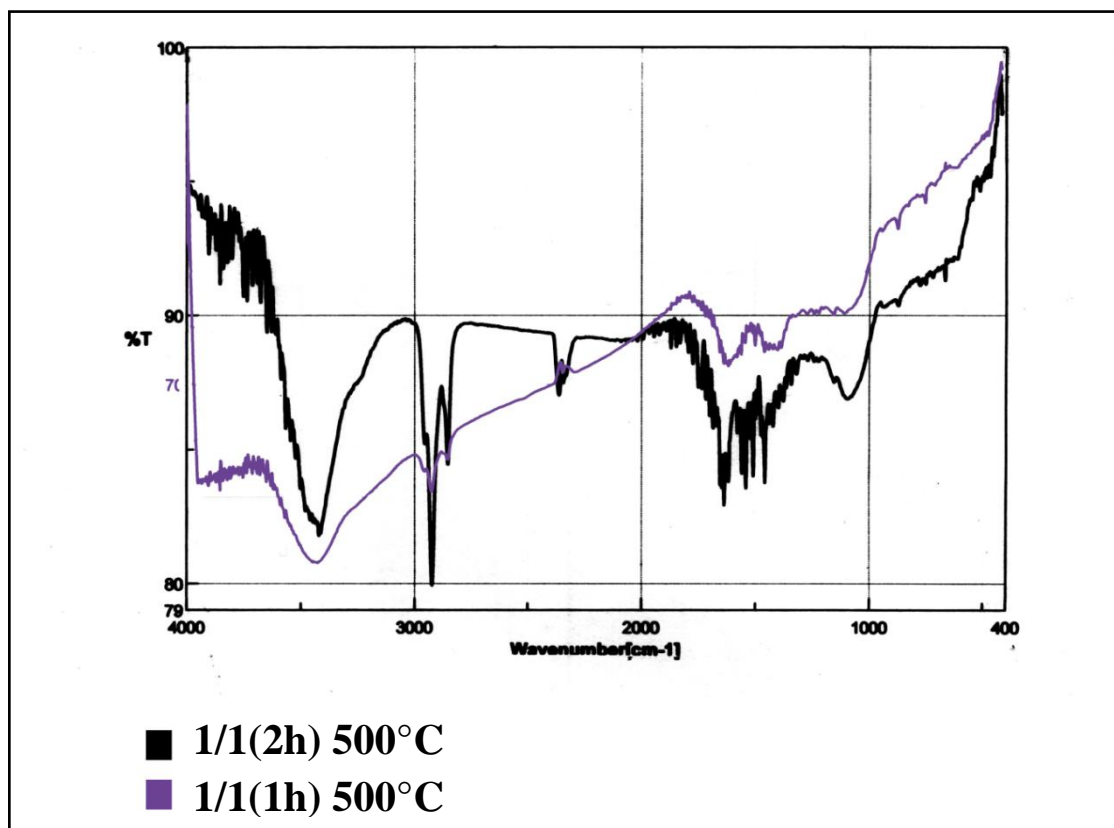


Figure III.27 : Effet du temps de contact dans l'analyse par FTIR des charbons actifs carbonisé à 500°C (rapport 1/1).

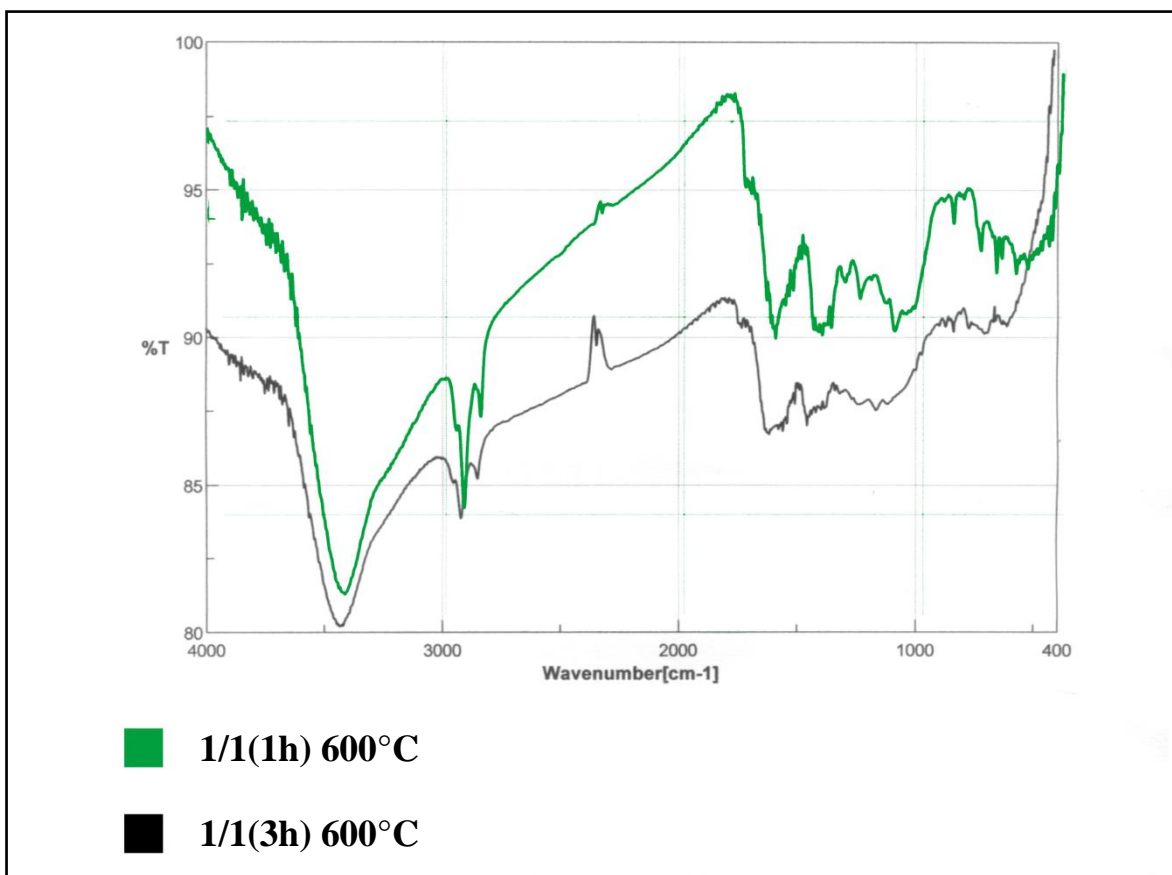


Figure III.28 : Effet du temps de contact dans l'analyse par FTIR des charbons actifs carbonisés à 600°C (rapport 1/1).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette étude a été réalisée en deux étapes, la première concerne la préparation des charbons actifs à partir d'un déchet naturel ligno-cellulosique qui est le noyau de nèfle, L'effet de la variation des conditions opératoires sur le rendement de masse des charbons actifs a été étudié. Les meilleurs résultats d'adsorption ont été obtenus à la température de carbonisation 600°C, rapport 1/1, et le temps de contact d'une heure.

La seconde étape est de caractériser les charbons obtenus. Les essais réalisés au cours de cette étape ont eu pour objectif l'application du procédé d'adsorption du bleu de méthylène et du rouge congo sur des charbons actifs préparés. L'adsorption significative du bleu de méthylène et du rouge congo a également montré que ce charbon actif est adapté pour l'adsorption de composés assez grands (cationique ou anionique). L'adsorption, bien que déterminée par la surface du charbon actif, elle est fortement influencée par la présence des oxydes de surface de caractère acide [198]. Après l'analyse de FTIR, on conclut que le charbon actif préparé possédant des groupes carboxyliques et quinone ont des propriétés d'échange de cations [198]. Ceci est démontré par l'adsorption forte du bleu de méthylène. Tandis que l'adsorption du rouge congo est surtout déterminée par la surface du charbon actif. Cela fait de ce charbon actif un biosorbant dans le traitement de la coloration des eaux usées.

Les cinétiques d'adsorption ont été déterminées et on a observé l'influence de :

- L'augmentation de la concentration initiale favorisée par l'augmentation de la quantité adsorbée sur le charbon actif.
- La nature de l'adsorbat, cationique ou anionique (BM et RC), s'adsorbe bien sur le charbon actif préparé.
- L'effet de l'agitation permet d'accélérer le phénomène d'adsorption.

Le nombre des valeurs en iode a souligné que d'importantes surfaces supplémentaires peuvent être obtenues grâce à l'activation de l'hydroxyde de potassium 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.

RÉFÉRENCES

- [1] I. Fernandez, Thèse pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences; Université de Granada ; Étude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, 2002.
- [2] L. B. Khalil, *Adsorption Science and Technology*, **17(9)**, 1999.
- [3] K.Gergova, N.Petrov, S.Eser. *Carbon* 32, 4, 1994, P 693-702.
- [4] F.Rodriguez-Reinoso, J.M. Molina-Sabio, Perz-Lledo, C.Prado-Burguete. *Carbon* **23(1)**, 1985, P 19-24.
- [5] T. J. Bandosz, Activated Carbon surfaces in Environmental Remediation, *Interface Science and Technology*, **7**, New York, 2006, P 5, 34.
- [6] F. Rodriguez-Reinoso, Introduction to Carbon Technologies. H. Marsh, E.A. Heintz, F. Rodriguez-Reinoso (Eds.), Publicaciones Universidad de Alicante, 1997.
- [7] N.K.Chaney, AB. Ray and A. St John, *Industrial and engineering chemistry*, **15**, 1923, P 1244-1255.
- [8] J. Reungoat, thèse présentée en vue de l'obtention de grade de docteur de l'université de Toulouse, Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolites et oxydation par l'ozone, 2007, P 89.
- [9] D.M. Ruthven. *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons, New-York, 1984.
- [10] F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science* **76-77**, 1998, P 271-294.
- [11] V. Boonamnuayvitaya, C. Chaiya, W .Tanthapanichakoon, S. Jarudilokkul, Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. *Separation and Purification Technology* **35**, 2004, P 11-22.
- [12] S. Rio, C. Faur-Brasquet, L. Le Coq, P. Le Cloirec, Structure Characterization and Adsorption Properties of Pyrolyzed Sewage Sludge, *Environmental, Science & Technology* **39**, 2005, P 4249-4257.
- [13] S. Rio, C. Faur-Brasquet, L.L .Coq, P. Courcoux, P.L. Cloirec , Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation--application to air and water treatments, *Chemosphere* **58**, 2005, P 423-437.

- [14] A. Colin-Cruz, C. Barrera-Diaz, J. Maleon , M.C.M. Cheick Fall, Activated Carbon from Sewage Suldges, 4th European Congress of Chemical Engineering ECCE 4 ; Grenade (Espagne) ; 21-25 Septembre , 2003, P 21-25 .
- [15] O.Wohler, F.Von Sturm, E. Wege, H.Von Kienle, M.Voll , P. Kleinschmidt , W.Gerhartz (Ed.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* A5 VCH Weinheim **95**, 1986.
- [16] A.J. Bird, Catalyst Supports and Supported Catalysts, A.B. Stiles (Ed.), Buttenworths, Boston **104**, 1987.
- [17] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli, Active Carbon, Marcel Dekker, New York, 1988.
- [18] F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview, *Carbon* **30**, 1992, P 1111-1118.
- [19] E.J. Soltes, T.J. Elder, Pyrolysis, in *Organic Chemicals from Biomass*, Editeur Dr. I. S.Goldstein, CRC press Inc, Boca Raton, Florida, 1981, P 63-95.
- [20] C.E. Byrne, D.C. Nagle. *Carbon* **35**, N°2, 1997, P 267-273.
- [21] E. Fernandez, T.A. Centeno, F. Stoeckli, *Adsorption Science and Technology*, **19(8)**, 2001, P 645-53.
- [22] J. Economy, R. Y. Lin, *Appl. Polym. Symp*, **29**, 1976, P 199-211.
- [23] N. M.Osmond, *Adsorption Science and Technology*, **18**, 2000, P 529-539.
- [24] T. Wigmans, *Carbon*, **27**, 1989, P 13-22.
- [25] C. Ayral, Thèse pour l'obtention du grade de Docteur d'université de Toulouse, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, 2009, P8 -9.
- [26] A. Capon, *6th London Int. Carbon Graphite Conference*, Society of Chemical Industry, London, 1982.
- [27] P.J.M. Carrott, J. J.Freeman, *Carbon*, **29**, 1991, P 499-506.
- [28] J. Alcaniz-Monge, M. A. Casa-Lillo, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *Carbon*, **35**, 1997, P291-297.
- [29] C. L. Mangun, K. R. Benak, M. A.Daley, Economy, *Chemistry of Materials*, **11**, 1999, P 3476-3483.
- [30] M.M. Tang, R. Bacon, *Carbon* **2**, 1964, P 211-220.
- [31]M. Valix, W.H. Cheung, K. Zhang , Role of chemical pre-treatment in the development of super-high surface areas and heteroatom fixation in activated carbons prepared from bagasse, *Microporous and Mesoporous Materials* **116** , 2008, P 513–523.

- [32] R. L. Radovic, *Chemistry and Physics of Carbon; A series of Advances*; **30**, 2008, New York, P 1-244.
- [33] M. Molina-Sabio, M. T.Gonzalez, F. Rodriguez-Reinoso, A. Sepulveda-Escribano, *Carbon*, **34**, 1996, P 505-509.
- [34] D. Cazorla-Amoros, C. Salinas-Martinez, J. Alcaniz-Monge, M. Gardner, A. North, J. Dore, *Carbon*, **36**, 1998, P 309-312.
- [35] J. Alcaniz-Monge, J. Cazorla-Amoros, D. Linares-Solano, S. Yoshida, A. Oya, *Carbon*, **33**, 1995, P1085-1090.
- [36] A. C. Pastor, F. Rodriguez-Reinoso, H. Marsh, M. A. Martinez, *Carbon*, **37**, 1999, P 1275-1283.
- [37] H. Benaddi, D. Legras, J.N.Rouzaud, F. Béguin, *Carbon* **36(3)**, 1998, P 306–309.
- [38] M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, F. Caturla, M.J. Sellés, *Carbon* **33(8)**, 1995, P 1105–1113,
- [39] M.A. Díaz-Díez, V.Gómez-Serrano, C.F. González, E.M. Cuerda-Correa, A. Macías-García, *Appl. Surf. Sci.* **238(1–4)**, 2004, P 309–313.
- [40] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D.Tascón, *Microporous and Mesoporous Materials*, **75(1–2)**, 2004, P 73–80.
- [41] A. Ahmadpour, D.D. Do, *Carbon* **34(4)**, 1996, P471–479,
- [42] F. Caturla, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon* **29(7)**, 1991, P 999–1007.
- [43] J.V. Ibarra, R. Moliner, J.M. Palacios, *Fuel* **70(6)**, 1991, P 727–732.
- [44] J. Hayashi, A.P.Watkinson, K.C. Teo, S. Takemoto, K. Muroyama, J.A. In Pajares, J.M.D. Tascón, Eds. *Coal Science 1*. The Netherlands: Elsevier Science, 1995, P1121–1124.
- [45] A.P. Carvalho, M. Gomes, A.S. Mestre, J. Pires, M.B. de Carvalho, *Carbon*, **42(3)**, 2004, P 672–674.
- [46] J. Hayashi, M. Uchibayashi, T. Horikawa, K. Muroyama, V.G. Gomes, *Carbon* **40(15)**, 2002, P 2747–2752.
- [47] M.J. Illán-Gómez, A. García-García, C. Salinas-Martínez, A. Linares-Solano, *Energy & Fuels*, **10(5)**, 1996, P1108–1114.
- [48] A. Ahmadpour, D.D. Do, *Carbon* **35(12)**, 1997, P1723–1732.
- [49] M.J.B. Evans, E. Halliop, J.A.F. MacDonald, *Carbon* **37(2)**, 1999, P 269–274.
- [50] H. Teng, L.Y. Hsu, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **38(8)**, 1999, P 2947–2953.
- [51] T. Otowa, , R. Tanibata, , M. Itoh, *Gas Sep. Purif*,**7(4)**, 1993, P 241–245.

- [52] D. Lozano-Castelló, M.A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Carbon* **39(5)**, 2001, P 741–749.
- [53] M.A. Lillo-Ródenas, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Carbon* **39(5)**, 2001, P 751–759.
- [54] A. Perrin, A. Celzard, A. Albiniaik, J. Kaczmarczyk, J.F. Marêché, G. Furdin, *Carbon* **42(14)**, 2004, P 2855–2866.
- [55] H. Marsh, E.A. Heintz, F. Rodríguez-Reinoso, *Introduction to Carbon Technologies*. Alicante: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Alicante, 1997.
- [56] Derbyshire, F., Jagtoyen, M., Andrews, R., Rao, A., Martin-Gullon, I., and Grulke, E.A. In Radovic, L.R., Ed. *Chemistry and Physics of Carbon* **27**, New York: Marcel Dekker, 2001, P 1–66.
- [57] W.M. Qiao, L.C.Ling, Q.F. Zha, L. J. Liu, **32(16)**, 1997, P 4447–4453.
- [58] B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, New York: Kluwer Academic, 1999.
- [59] J. Juan-Juan, D. Lozano-Castelló, E. Raymundo-Piñero, M.A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A.Linares-Solano, In D. Cazorla, J. Wirling, Eds- *Solutions in Dioxin and Mercury Removal*. Alicante: Publicaciones Universidad de Alicante, 2003, P 91–112.
- [60] MS. Solum, RJ. Pugmire, M. Jagtoyen, F. Derbyshire, Evolution of carbon structure in chemically activated wood. *Carbon*, **33(9)**, 1995, P 1247-1254.
- [61] H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier Science &Technology Books, August 2006, P 331.
- [62] MA. Lillo-Rodenas, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: an insight into the chemical activation mechanism. *Carbon*, **41(2)**, 2003, P 267-275.
- [63] H. Marsh, DS. Yan, TM .O'Grady, A. Wennerberg, Formation of active carbons form cokes using potassium hydroxide, *Carbon*, **22(6)**, 1984, P603-611.
- [64] JA. Macia-Agullo, BC. Moore, D. Cazorla-Amoros, A.Linares-Solano, Activation of coal tar pitch fibres: physical activation vs chemical activation, *Carbon*, **42(7)**, P 1367-1370.
- [65] Roskill Metals and Mineral Reports, on website 10.11.2004 (<http://www.roskill.com/reports/activated>).
- [66] B. K. Pradhan, N. K. Sandle, *Carbon*, **37**, 1999, P 1323-1332.

- [67] C. L. Mangun, K. R. Benak, M. A. Daley, Economy, *Chemistry of Materials*, **11**, 1999, P 3476-3483.
- [68] C.O. Ania, J.B. Parra, J.J. Pis, *Fuel Process. Tech*, 2002, P 79-267.
- [69] J.P. Cheng, S.N. Wu, *Langmuir*, 2004, P 20, 2233.
- [70] M.P. Seco, P. Marzal, C. Gabaldon, J. Ferrer, *Chem. Technol. Biotechnol*, **68**, 1997, P 23.
- [71] H.P. Boehm In: DD Eley, H Pines, PB. Weisz, (Ed). In *Advances In Catalysis*, **16**, Academic Press, New York, 1966, P 179.
- [72] J. B. Donnet, *Carbon*, **6**, 1968, P 161.
- [73] S.S. Barton, M.J.B. Evans et J.A.F. MacDonald. *Polish J. Chem.* **71**, 1997, P 651-656.
- [74] M. Smisek, S.Cerny, *Active Carbone; Manufacture, properties and applications*. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1970.
- [75] 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*, **7**, 1978, P 241-279.
- [76] J.S. Mattson, H.B. Mark, *Activated carbon, surface chemistry and adsorption from solution*. Mercel Dekker, Inc. New York, 1971.
- [77] F. Stüber, 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* **33**, 2005, P 3-50.
- [78] F. Al Mardini, étude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux, thèse du grade de docteur de l'université de poitiers, 2008.P 23, 27,186.
- [79] Baricot -Mendoza, M. Tailoring, activated carbon as catalyst for catalytic wet air oxidation of phenol, Thèse de l'Universitat Rovira Virgili. Escola Tecnica Superior d'Enginyeria Quimica (Espagne), 2008.
- [80] B.R. Puri. *Chemistry and Physics of Carbon*, Edited by Philip L. Walker Jr, **6**, chapter 3.
- [81] C.A. Leon y Leon, J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic, *Carbon* **30**, 5, 1992, P 797-811.
- [82] M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C .Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, on the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon* **37**, 1999, P1215-1221.
- [83] C. Moreno-Castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon* **42**, 2004, P 83-94.

- [84] L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, *Chemistry and Physics of Carbon*; A series of Advances; **27**, 4, Marcel Dekker, Inc. 2000 ;New York, Basel, P227-405.
- [85] Y. Otake, G. Jenkins, *Carbon* **31(1)**, 1993, P109-121.
- [86] L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. In: *Chemistry and Physics of Carbon*, **27**, Ed. Radovic LR. Marcel Dekker Inc, New York, 2000, P 227-405.
- [87] F. Rodriguez-Reinoso, The role of carbon catalysts in heterogeneous catalysis. *Carbon* **36(3)**, 1998, P 159-175.
- [88] R. Asakura, M. Morita, K. Maruyama, H. Hatori, Y. Yamada, *Materials Science*, **39**, 2004, P 201-206.
- [89] H. Benaddi, T. J. Badosz, J. Jagiello, J. A. Schwarz, J. N. Rouzaud, D. Legras, F. Beguin, *Carbon*, **38**,2000, P 669-674.
- [90] S. Laurette, Utilisation des Fibres de Carbone Activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation Application à la synthèse d’analogues de saponines et de nucleosides, thèse de doctorat de l’université de limoges, Chimie Appliquée / Chimie Fine, 2004, P 27.
- [91] J.Darnell, H. Lodish, D. Baltimore, *Molecular Cell Biology*, Second Edition. Scientific American Books, Distributed by W.H. Freeman and Company, 1990.
- [92] RW. Coughlin, *Carbon as Adsorbent and Catalyst*, **8(1)**, 1969, P12–23.
- [93] A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak ,Adsorption of phenolic compounds by activated carbon- A critical review, *Chemosphere*, **58**, 2005, P1049-1070.
- [94] K.G. Sreejalekshmia, K. Anoop Krishnanb, T.S. Anirudhana, Adsorption of Pb(II) and Pb(II)-citric acid on sawdust activated carbon:Kinetic and equilibrium isotherm studies , *Hazardous Materials*,**161**, 2009, P 1506–1513.
- [95] S. Karagoz, T. Tay, S. Ucar, M. Erdem, Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption, *Bioresource Technology*, **99**, 2008, P 6214–6222.
- [96] A. Zabaniotou , G. Stavropoulos, V. Skoulou , Activated carbon from olive kernels in a two-stage process:Industrial improvement , *Bioresource Technology*, **99**, 2008, P 320–326.
- [97] S.B. Bukallah, M.A. Rauf , S.S. Alali, Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption on sand, *Dyes and Pigments*, **74**, 2007, P 85–87.
- [98] O. Hamdaoui, Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick, *Hazardous Materials*, **135**, 2006, P 264–273.

- [99] B.H. Hameed, A.L. Ahmad, K.N.A.L, Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust, *Dyes and Pigments*, **75**, 2007, P143–149.
- [100] B.H. Hameed, A.T.M. Din, A.L. Ahmad, Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies, *Hazardous Materials*, **141**, 2007, P 819–825.
- [101] S.Wang, Z. H. Zhu, A. Coomes, F. Haghseresht, G. Q. Lu, The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater, *Colloid and Interface Science*, 2005, P 284,440.
- [102] T. Ru-Ling. T. Szu-Kung, Wu d. Feng-Chin, H. Chi-Chang, C. Wang, Effects of micropore development on the physicochemical properties of KOH-activated carbons, *Chinese Institute of Chemical Engineers*, **39**, 2008, P 37–47.
- [103] P. Patnukao, P. Pavasant, Activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark using phosphoric acid activation, *Bioresource Technology*, **99** , 2008, P 8540–8543.
- [104] S. Senthilkumar, P.R.Varadarajan, K. Porkodi, C.V. Subbhuraam, Adsorption of methylene blue onto jute fibre carbon: kinetics and equilibrium studies, *Colloid and Interface Science*, **284** , 2005, P 78–82.
- [105] M.C. Ncibi, B. Mahjoub, M. Seffen, Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibers, *Hazardous Materials*, **139**, 2007, P 280–285.
- [106] V.K. Garg, M. Amita, R. Kumar, R. Gupta, Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste, *Dyes and Pigments*, **63** , 2004, P 243–250.
- [107] S. Andini, R. Cioffi, F. Colangelo, F. Montagnaro, L. Santoro, Adsorption of chlorophenol, chloroaniline and methylene blue on fuel oil fly ash, *Hazardous Materials*, **157**, 2008, P 599–604.
- [108] M.S. Balathanigaimani, S. Wang-Geun, K.H. Park, L. Jae-Wook, M. Hee, Effects of structural and surface energetic heterogeneity properties of novel corn grain-based activated carbons on dye adsorption, *Microporous and Mesoporous Materials*, **121**, 1 May 2009, P 226 .
- [109] A.Z. Aroguz, J. Gulen, R.H. Evers, Adsorption of methylene blue from aqueous solution on pyrolyzed petrified sediment, *Bioresource Technology*, **99** (6) 2008, P 1503–1508.

- [110] Y. Bulut, H. Aydin, , A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination*, **194**, 2006, P 259–267.
- [111] N. Kannan, M.M. Sundaram, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study, *Dyes and Pigments*, **51**, 2001, P 25–40.
- [112] S. Senthilkumaar, P.R. Varadarajan, K. Porkodi, C.V. Subbhuraam, Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. *Colloid and Interface Science*, **284**, 2005, P 78–82.
- [113] A. A. Nunes , S.Adriana Franca , S. Leandro Oliveira, Activated carbons from waste biomass: An alternative use for biodiesel production solid residues, *Bioresource Technology*, **100**, 2009, P 1786–1792.
- [114] L.C.A. Oliveira, P. Elaine, I. R. Guimaraesa, A.Vallone, P.Márcio, P. João, K. Sapag, Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents , *Hazardous Materials*, **165(1-3)**, 15 June 2009, P 87-94.
- [115] C. Namasivayam and R.T. Yamuna, Removal of Congo red from aqueous solutions by biogas waste slurry, *Chem. Technol. Biotechnol.*, **53**, 1992, P 153–157.
- [116] C. Namasivayam, N. Kanchana, Removal of congo red from aqueous solutions by waste banana pith Pertanika, *Science & Technology*. **1**, 1993, P 32–42.
- [117] C. Namasivayam , D.J.S.E. Arasi, Removal of Congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud, *Chemosphere*, **34** , 1997, P 401–417.
- [118] C. Namasivayam , D.Kavitha, Removal of Congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste, *Dyes and Pigments*, **54** , 2002, P 47–58.
- [119] Y. Fu, T. Viraraghavan, Removal of congo red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*, *Adv. Environ. Res*, **7**, 2002, P 239–247.
- [120] A. Tor, Y. Cengeloglu, Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud, *Hazardous Materials*, **138 (2)**, 2006, P 409–415.
- [121] H. Lata , S. Mor, V.K. Garg , R.K. Gupta, Removal of a dye from simulated wastewater by adsorption using treated parthenium biomass, *Hazardous Materials* **153** , 2008, P 213–220.
- [122] J.C. Santamarina, L.A. Klein, Y.H. Wang, E. Prencke, Specific surface: determination and relevance, *Canadian Geotechnical Journal*, **39**, 2002, P 233–241.
- [123] L. Noszko, A. Bota, A. Simay and L. Nagy, Preparation of activated carbon from the by-products of agricultural industry, *Periodica Polytechnica. Chemical Engineering*, **28**, 1984, P 293–297.

- [124] ASTM standard D4607-94, (Reapproved 1999), Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon1.
- [125] Y.S. Al-Degs, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N. Ahmad, Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon, *Hazardous Materials*, **165**, 2009, P 944–949.
- [126] B. Bestani, N. Benderdouche, B. Benstaali, M. Belhakem, A. Addou. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant, *Bioresource Technology*, **99**, 14 April 2008, 8441-8444.
- [127] M. Soleimani, T. Kaghazchi, Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot , *Bioresource Technology*, **99** , 2008, P 5374–5383.
- [128] Expérience de la Bouteille Bleue ([http:// scienceamusante. net/ wiki/ index. php?title=La_bouteille_bleue](http://scienceamusante.net/wiki/index.php?title=La_bouteille_bleue)) 01 10 2010.
- [129] Fisher Bioblock Scientific, Produits Chimiques 2006-2007, P403, D:\Rouge congo - Wikipédia.mht 08 09 2010.
- [130] C. Kaewprasit, E. Hequet, N. Abidi, J. P. Gourlot, Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurement:Part I. Methodology, *Cotton Science*, **2**, 1998, P164-173.
- [131] F. Rodriguez-Reinoso, C. Salinas-Martinez, A. Sepulveda-Escribano, J.D. Lopez-Gonzalez , Effect of support porosity in the preparation and catalytic activity for CO hydrogenation of carbon-supported Fe catalysts, *Catalysis Today*, **7**, 1990, P 287-298.
- [132] A. Calafat, J. Laine, A. Lopez-Agudo, J.M. Palacios, Effect of Surface Oxidation of the Support on the Thiophene Hydrodesulfurization Activity of Mo, Ni, and NiMo Catalysts Supported on Activated Carbon, *Catalysis*, **162**, 1996, P 20-30.
- [133] D. Duprez, F. Delanoe, J. Barbier, P. Isnard, G.Blanchard , Catalytic oxidation of organic compounds in aqueous media, *Catalysis Today*, **29**, 1996, P 317-322.
- [134] X. Hu, L. Lei, H.P. Chu, P.L.Yue, Copper/activated carbon as catalyst for organic wastewater treatment, *Carbon* **37**, 1999, P 631-637.
- [135] H.T. Gomes, J.L. Figueiredo, J. L. Faria, Catalytic wet air oxidation of low molecular weight carboxylic acids using a carbon supported platinum catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, **27**, 2000, P 217-223.
- [136] Q. Wu, X. Hu, P. L. Yue, Kinetics Study on Heterogeneous Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol using Copper/Activated Carbon Catalyst, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, **3**, A29, 2005.

- [137] A. Quintanilla, J. Casas, A. Mohedano, J. Rodriguez, Reaction pathway of the catalytic wet airoxid ation of phenol with a Fe/activated carbon catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental* , **67**, 2006 , P 206-216.
- [138] A. Quintanilla, J. Casas, J. Zazo, A. Mohedano, J. Rodriguez, Wet air oxidation of phenol at mild conditions with a Fe/activated carbon catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, **62**, 2006, P 115-120.
- [139] A .Quintanilla, J. Casas, J. Rodriguez, M.T. Kreutzer, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Kinetics of the Wet Oxidation of Phenol over an Fe/Activated Carbon Catalyst, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, **5**, 2007.
- [140] A. Quintanilla, J. Casas, J. Rodriguez. Catalytic wet air oxidation of phenol with modified activated carbons and Fe/activated carbon catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, **76**, 2007, P135-145.
- [141] A. Quintanilla, N. Menendez, J. Tornero, J.A. Casas, J.J. Rodriguez , Environmental : Surface modification of carbon-supported iron catalyst during the wet air oxidation of phenol: Influence on activity, selectivity and stability, *Applied Catalysis B Environmental*, **81**, 2008, P 105-114.
- [142] M. Sheintuch, Y.I. Matatov-Meytal, Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon, *Catalysis Today*, **53**, P73-80.
- [143] J. Levec, A. Pintar, Catalytic oxidation of aqueous solutions of organics. An effective method for removal of toxic pollutants from waste waters, *Catalysis Today*, **24**, 1995, P 51-58.
- [144] Y.I. Matatov-Meytal, M. Sheintuch , Abatement of Pollutants by Adsorption and Oxidative Catalytic Regeneration, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **36**: 1997, P 4374-4380.
- [145] I. Polaert, A.M. Wilhelm, H. Delmas, Phenol wastewater treatment by a two-step adsorption-oxidation process on activated carbon, *Chemical Engineering Science*, **57**, 2002, P 1585-1590.
- [146] L.C. Toledo, A.C.B. Silva, R. Augusti, R.M. Lago, Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds, *Chemosphere* **50**, 2003, P 1049-1054.
- [147] S.G. Huling, P.K. Jones, W.P. Ela, R.G. Arnold, Fenton-driven chemical regeneration of MTBE-spent GAC, *Water Research*, **39**, 2005, P 2145-2153.
- [148] P. Alvarez, J.Garcia-Araya, F. Beltran, F. Masa, F. Medina, Ozonation of activated carbons: Effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions. *Colloid and Interface Science*, **283**, 2005, P 503-512.

- [149] ASTM Designation: D 2867 – 04 Standard Test Methods for Moisture in Activated Carbon1.
- [150] T. Richard, Carburant pour véhicule, *Technique de l'ingénieur*, **2592**, 2008, P 1-14.
- [151] O. BOURAS , proprietes adsorbantes d'argiles pontees organophiles : synthese et caracterisation , Thèse de doctorat de l'université de Limoges, **02**, 2003, P62.
- [152] D.R.U. Knappe, V.L. Snoeyink, Predicting the removal of atrazine by powdered and granular activated carbon" - Rapport final pour la Compagnie Générale des Eaux, 1995, P 229.
- [153] N.Wakao, T. Funazkri, Effect of fluid dispersion coefficients on particle-tofluid mass transfer coefficient in packed beds: correlation of Sherwood numbers. *Chemical Engineering Science*, **33**, 1978, P 1375-1384.
- [154] C.R. Wilke, P. Chang, Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions, *AIChE Journal*, **1**, 1955, P 264-270.
- [155] J. Kärger, D.M. Ruthven, Diffusion in zeolites and other microporous solids. John Wiley & Sons, New-York, 1992.
- [156] W.B. Arbuckle, Estimating equilibrium adsorption of organic compounds on activated carbon from aqueous solution, *Environmental Science & Technology*, **15 (7)**, 1981, P 812-819.
- [157] A.Yaacoubi, M.Mazet, O.Dusart, Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif : cas du dodecyl sulfate de sodium, des alcools, des phénols, *Water Research*, **25 (8)**, 1991, P 929-937.
- [158] 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*, **33 (18)**, 1999, P 3217-3224.
- [159] K.Ebie, L.I. F, T.Hagishita , Effect of pore size distribution of activated carbon on the adsorption of humic substances and trace organic compounds, *Water Supply*, **13(3)**, 1995, P 6570.
- [160] J.C. Crittenden, P.Luft, D.W. Hand, J.L. Oravitz, S.W. Loper, Arim, Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibrium Using Ideal Adsorbed Solution Theory, *Environmental Science & Technology*, **29, n° 11**, 1985, P 1037-1043.
- [161] 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*, **82(1)**, 1990, P 65-72.

- [162] 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*, **29 (2)**, 1995, P 551-562.
- [163] R.G. Peel, A. Benedek, Attainment of equilibrium in activated carbon isotherm studies, *Environmental Science & Technology*, **14 (1)**, 1980, P 66-71.
- [164] J.C. Crittenden, P.S. Reddy, D.W. Hand, H. Arora, Prediction of GAC performance using Rapid Small-Scale Column Tests, *American Water Works Association*, RF,1989, P 185.
- [165] W.J. Weber, G. S. Lian, A dual Particle-diffusion model for porous adsorbents in fixed beds, *Environmental Progress*, **2 (3)**, 1983, P167-175.
- [166] A.H. Mollah, C.W. Robinson, Pentachlorophenol adsorption and desorption characteristics of granular activated carbon - I. Isotherms, *Water Research*, **30 (12)**, 1996, P 2901-2906.
- [167] 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.
- [168] D.C. Cooney, Adsorption design for wastewater treatment, Ed. by *Lewis Publishers*, , 1999, P190.
- [169] L. Jossens, L.M. Prausnitz, W. Fritz, E.U. Schlunder, A.L. Myers , Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute aqueous solutions, *Chemical Engineering Science*, **33**, 1978, P 1097-1106.
- [170] G. Newcombe, M. Drikas, Chemical regeneration of granular activated carbon from an operating water treatment plant, *Water Research*, **27(1)**, 1993, P161-165.
- [171] L. Labouyrie , R. Le Bec, F. Mandon, L. J. Sorrento, N. Merlet, Comparison of Biological Activity of Different Types of Granular Activated Carbons, *Environmental Technology*, **18(2)**, 1997, P 151 – 159.
- [172] L. Gicquel, Elimination par adsorption sur charbon actif de l'atrazine contenue dans les eaux à potabiliser : étude la compétition avec les matières organiques et minérales dissoutes et modélisation, Thèse de l'Université de Rennes, N° d'ordre 1641, 1996.
- [173] J.H. Hu , T. Aizawa, Y. Ookubo, T. Morita, Y. Magara, Adsorptive characteristics of ionogenic aromatic pesticides in water on powdered activated carbon, *Water Research*, **32 (9)**, 1998, P 2593-2600.
- [174] 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*, **12 (2)**, 1999, P 389-406.

- [175] 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.
- [176] M. Sekar, V. Sakthi, S. Rengaraj, Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell, *Colloid and Interface Science*, **279**, 2004, P 307–313.
- [177] D.D. Do, Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Imperial College Press, London, 1998, P 2–6.
- [178] T. Turgay, U. Suat, S. Karag, Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass, *Hazardous Materials*, **165**, 15 June 2009, P 481-485.
- [179] H. Sütçü, H. Demiral, Production of granular activated carbons from loquat stones by chemical activation, *Analytical and Applied Pyrolysis*, **84**, January 2009, P 47-52.
- [180] A.S. Mestre, J. Pires, J. M.F. Nogueira, J.B. Parra, A. P. Carvalho, C.O. Ania, Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surface chemistry and pore structure, *Bioresource Technology*, **100**, 2009, P1720–1726.
- [181] K. Babel, K. Jurewicz, KOH activated lignin based nanostructured carbon exhibiting high hydrogen electrosorption, *Carbon*, **46**, 2008, P1948 –1956.
- [182] F. BOUCHEMAL, S.ACHOUR, essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre, *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n° **06**, Décembre 2007, P 81-89.
- [183] S.Villar-Rodil, R. Denoyel, J. Rouquerol, A. Martinez-Alonso, J.M. D. Tascon, *Colloid and Interface Science*, **252**, 2002, P 169-176.
- [184] K.M. Kifuani, W.M. Mukana, V. Noki, E. Musibono, P. Nzuzi, P. Pungi, B. Kunyima, Adsorption de bleu de méthylène en solution aqueuse sur charbon actif obtenu à partir des sciures végétales, préparation et caractérisation du charbon actif, *Rev. Sci.* **20**, 1/2, 2004, P 215-224.
- [185] G.Chen, J. Pran, B. Han, H.Yan, Adsorption of methylene blue on montmorillonite, *Dispersion Science and Technology*, **20** (4), 1999, 1179–1187.
- [186] D. Jacob Goodrich, T. William Winter, *Biomacromolecules*, **8** (1), 2007, P 252–257.
- [187] V. C. Farmer, The Infrared Spectra of Minerals, Mineralogical Society, *Monograph*, **4**, London, 1974, P 539.
- [188] P. Salerno, M. B. Asenjo, S. Mendioroz, Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al-PILCs, *Thermochimica Acta*, **379**, 2001, P 101-109.

- [189] J. V. Nabais, P. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, V. Luz, A. L. Ortiz, Influence of preparation conditions in the textural and chemical properties of activated carbons from a novel biomass precursor: The coffee endocarp, *Bioresource Technology*, **99**, 2008, P 7224–7231.
- [190] J. Zawadzki, *Chemistry and physics of carbon*, **21**, Ed. by P.A. Thrower, P 147.
- [191] M.S. Akhter, J.R. Keifer, A.R. Chughtai, D.M. Smith, *Carbon* **23**, 1985, P589.
- [192] P. Vinke, M. van der Eijk, M. Verbree, A.F. Voskamp, H. van Bekkum, *Carbon*, **32**, 1994, P 675.
- [193] S. Biniak, G. Szymański, J. Siedlewski, A. Swiatkowski, *Carbon*, **35**, 12, 1997, P 1799-1810.
- [194] N.H. Bikales, L. Segal, *Cellulose and Cellulose Derivatives*, Wiley-Interscience, New York, 1971.
- [195] A. Denirbas. *Energy Conversion and Management*, **42**, 2001, P 1229-1238.
- [196] Y. Guo, D.A. Rockstraw, Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H₃PO₄ activation, *Carbon*, **44**, 2006, P 1464–1475.
- [197] V. Boonamnuavitaya, S. Sae-ung, W. Tanthapanichakoon, Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde, *Separation and Purification Technology*, **42**, 2003, P159–168.
- [198] A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, A. Martinez-Alonso, F. Suarez-Garcia, J. M. D. Tascon, *Carbon*, **40**, 2002, P1493-1505.

ملخص

عملنا يدرس طريقة تحضير الفحم المنشط وذلك بتقنية الانحلال الحراري مع تنشيط كيميائي بواسطة هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH). الهدف من هذه الدراسة هو تأمين بقايا المواد الطبيعية وبالتحديد نوى الزعرور وتحويلها إلى فحم منشط له بنية مسامية مهمة ومساحة نوعية كبيرة . إن تأثير شروط العمل مثل (حرارة التفحيم التي تتراوح بين (450°C إلى 750°C)، الوقت المستغرق في الانقاع وكذلك النسبة :مادة أولية / منشط كيميائي...) كان مدروسا و لاحظنا أن الوقت المثالي للانقاع هو 1 ساعة و أن المردود يتناقص بنقصان النسبة : (مادة أولية / منشط الكيميائي) وكذلك يتناقص بزيادة درجة حرارة التفحيم.

كما حقق بحثنا دراسة موسعة لظاهرة الامتزاز ، و ذلك لغرض حساب المساحة النوعية للفحم المنشط الذي قمنا بتحضيره وقدرة امتزازه للمركبات التالية: ازرق المثل (ملون ذو شحنة موجبة)، و كذا احمر الكونغو (ملون ذو شحنة سالبة) ، في وسط مائي متعادل، لقد استنتجنا بعد هذه الدراسة، أن هذا الفحم المنشط له القدرة على امتزاز هذين الملونين، و وجدنا أن المساحة النوعية تتزايد بزيادة درجة حرارة التفحيم وان الكمية المثالية الممتزة حققت بواسطة النسبة :مادة أولية / منشط كيميائي: (1/1).

إن تغيرات المجموعات الوظيفية على سطح عينات الفحم المنشط المحصل عليها في بحثنا درست بواسطة التحليل بجهاز المطيافية FTIR و أكدت النتائج وجود الروابط: (C-O) و (C=C) , (O-H) , (C-H) , دلالة على وجود المركبات التالية: الكربوكسيلية، الفينولية و اللكتونية، على سطح الفحم المفعّل. بعد مختلف الدراسات المحققة و النتائج المحصل عليها نستطيع أن نستعمل هذا الفحم كمادة فعالة للامتزاز.

الكلمات المفتاحية: الفحم المنشط، الانحلال الحراري، تنشيط كيميائي، KOH ، نوى الزعرور، البنية المسامية، المساحة النوعية، الامتزاز، ازرق المثل، احمر الكونغو، FTIR.

ABSTRACT

This work examines the preparation of activated carbon (AC) by pyrolysis and chemical activation with potassium hydroxide. The main objective of this study was the evaluation of the loquat seeds, a biomass waste, in the production of an AC with important porous structure and a large specific surface area. The influence of the temperature of carbonization (from 450 ° C to 750 ° C), the activating time (1, 2, and 3 hours) and the ratio precursor/activating agent (2/1, 1/1, 1/2, 1/3, 1 4, 1 5, 1/6) was studied. It was found that the optimum impregnation time was one hour and the decrease in the ratio: precursor/active agent was followed by a decrease in the yield of the AC. The AC yield decreased also with the increasing of the temperature of carbonization. The adsorption of methylene blue, a cationic dye, and congo red, an anionic dye, in aqueous medium permitted the determination of the adsorption capacity of these two dyes and to conclude that it was capable of adsorbing these two types of dye in a neutral medium. The adsorption of these two dyes at equilibrium permitted also the calculation of the specific surface area of the AC. The specific surface area increased with the increasing temperature of carbonization and the highest quantity adsorbed was obtained for the ratio precursor/activating agent 1: 1. Spectroscopic FTIR analyses of the prepared samples revealed the existence of the following functional groups on the surface of the AC: (O - H), (C - H), (C=C), (aromatic ring) (C - O) and (C = O) which suggests the presence of carboxylic, phenolic and lactonic groups on the surface of the AC. These studies led to conclude that prepared AC can be used as an effective adsorbent material.

Keywords: activated carbon, pyrolysis, chemical activation, KOH, loquat seeds, adsorption, methylene blue, congo red, FTIR.

RÉSUMÉ

Ce travail étudie la préparation du charbon actif (CA) par la technique de la pyrolyse et l'activation chimique par l'hydroxyde de potassium. L'objectif principal de cette étude est la valorisation des noyaux de nêfle, un résidu de la biomasse, en produisant CA ayant une structure poreuse importante et une grande surface spécifique. L'influence de la variation de la température de carbonisation (de 450°C à 750°C), du temps d'imprégnation (1, 2, et 3 heures) et du rapport précurseur/agent actif (2/1, 1/1, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5, 1/6) est étudiée. On a trouvé que le temps d'imprégnation optimal est d'une heure et que la diminution du rapport : précurseur/agent actif, est suivi d'un décroissement du rendement en CA. Le rendement en CA diminue aussi avec l'augmentation de la température de carbonisation. L'adsorption du bleu de méthylène, colorant cationique, et du rouge congo, colorant anionique en milieu aqueux a permis de déterminer la capacité d'adsorption de ces deux colorants sur le CA préparé et de conclure que ce dernier est capable d'adsorber ces deux types de colorant en milieu neutre. L'adsorption de ces deux colorants à l'équilibre a permis aussi de calculer la surface spécifique du CA. Cette dernière augmente avec l'augmentation de la température de carbonisation et la quantité optimale adsorbée a été obtenue pour le rapport précurseur/agent actif : 1/1. Les analyses, par spectroscopie de FTIR des échantillons préparés, ont montré l'existence des groupes fonctionnels suivants sur la surface du CA: (O-H), (C-H), (C=C), (cycle aromatique), (C-O) et (C=O) qui suggèrent la présence de groupes carboxyliques, phénoliques et lactoniques sur la surface du CA. Ces études réalisées ont permis de conclure que le CA préparé peut être utilisé comme un matériau adsorbant efficace.

Mots clés : charbon actif, pyrolyse, activation chimique, KOH, noyaux de nêfle, adsorption, bleu de méthylène, rouge congo, FTIR.