

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE : *des sciences*

DEPARTEMENT : *de chimie*

N° :



DOMAINE : *Sciences de la matière*

FILIERE : *Chimie*

OPTION : *Chimie organique*

Mémoire présenté pour l'obtention

Du diplôme de Master Académique

Par: Bekri Wafa et Bouslah Lamria

Thèmes

Étude comparative sur les travaux antérieurs de fabrication des carbones activés et leur caractérisation texturale. Étude de la réactivité des composés organiques (colorants réactifs anioniques et colorants basiques cationiques) par des carbones activés synthétisés, oxydés et réduits

Soutenu le ../../..devant le jury composé de:

Mr. Guemache Abderezak

Université de M'sila

Président

Mr. Reffas Abdelbaki

Université de M'sila

Rapporteur

Mr. Laib Nouri

Université de M'sila

Examineur

Année universitaire : 2019 /2020



Dédicace

Je tiens à dédie ce travail à :

- *Ma mère et mon père*
- *Mes frères :Zoubir ,Soufain ,Abdelkarim et Marouan.*
- *la femme de mon frère :Farida .*
- *Toute la famille Bouslah et Bekri.*
- *Toutes mes amies surtout : Nabila ,Aicha et Wafa.*





Dédicace

Je tiens à dédie ce travail à :

- *Ma mère et mon père .*
- *Mes frères :AbdEladime,ZinEldine et AbdElraouf.*
- *Mes sœurs :Sara ,Safa et Rihab .*
- *Toute la famille Bekri et Bouslah*
- *Toutes mes amies*



Remerciements

Avant tout je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a permis de mener à terme ce travail. Je tiens à adresser mes

*sincères remerciements à Mr : **Abdelbaki REFFAS***

Maitre de Conférences A à l'université de M'sila, pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude et de s'être investi dans le suivi scientifique de mon travail, pour ses orientations et ses remarques fructueuses. J'adresse mes remerciements également aux membres de département de Chimie.

J'adresse mes remerciements à tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de mon travail.

Je suis certaine de pouvoir compter sur leurs vastes commentaires et leurs discussions, à mieux comprendre certains problèmes rencontrés au cours de ce travail de recherche.

Et enfin, je suis spécialement reconnaissante envers ma famille qui a toujours été présente surtout mon père.



Sommaire:

Introduction générale	01
Chapitre I: Charbon actif et les colorants	
I-1- Charbon actif	03
I.1.1.Définition de charbon actif	03
I.1.2.Préparation de charbon actif	03
I.1.2.1. Matière première	03
I.1.2.2.L'activation	04
I.1.2.2.1.Transformation chimiques et physico-chimique intervenant dans l'activation	04
I.1.2.3.Carbonisation	05
I.1.3.Les catégories	07
I.1.3.1.Les différentes formes du charbon actif	07
I.1.3.2.Propriétés de charbon actif	08
I.1.3.2.1.Propriétés physiques	08
I.1.3.2.2.Propriétés chimiques	10
I.1.4.Régénération du charbon actif	11
I.2.Les colorantes	11
I.2.1.Généralités	11
I.2.2.Classification des colorants	12
I.2.2.1.Classification chimique	12
I.2.2.1.1.Colorants azoïques	12
I.2.2.1.2.Colorants anthraquinoniques	13
I.2.2.1.3.Colorants indigoïdes	13
I.2.2.1.4.Colorants xanthène	13
I.2.2.1.5.Phtalocyanines	14
I.2.2.1.6.Colorants nitrés et nitrosés	14
I.2.2.1.7.Colorants triphénylméthanes	15
I.2.2.2.Classification tinctoriale	15
I.2.2.2.1.Les colorants acides ou anioniques	15
I.2.2.2.2.Les colorants basiques ou cationiques	15
I.2.2.2.3.Les colorants de cuve	16
I.2.2.2.4.Les colorants directs	16
I.2.2.2.5.Les colorants à mordants	16
I.2.2.2.6.Les colorants réactifs	16
I.2.2.2.7.Les colorants développés ou azoïques insolubles	17
I.2.2.2.8.Les colorants dispersés	17
I.2.2.2.9.Les colorants au soufre	17
I.2.3.Application des Colorants	17

Chapitre II: Adsorption

II.1. Introduction	19
II.2.Définition de l'adsorption	19
II.3.Types d'adsorption	19
II .3.1.Adsorption physique	19
II.3.2.Adsorption chimique	20
II.4.La cinétique d'adsorption	20
II.4.1.Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)	21
II.4.2.Modèle de la cinétique du deuxième ordre	21
II.4.3.Modèle de la diffusion intraparticule	21
II.5 .Mécanisme d'adsorption	22
II.6.Isothermes d'adsorption	22
II.6.1.Classification des isothermes d'adsorption dans la phase liquide	23
II.6.1.1.L'isotherme de classe C	23
II.6.1.2.L'isotherme de classe L	23
II.6.1.3.L'isotherme de classe H	23
II.6.1.4.L'isotherme de classe S	23
II.6.2.Modèles des isothermes	24
II.7.Les paramètres d'adsorption	25

Chapitre III: Caractérisation de charbon actif

III.1.Caractérisation chimique (Chimie de surface)	28
III.1.1. La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	29
III.1.2. Méthode de Boehm (La neutralisation sélective ou titrage de Boehm)	29
III.1.3.Le pH de point de charge nulle (pH _{PZC})	30
III.2.Caractérisation texturale	31
III.2.1.Surface spécifique d'un adsorbant	31
III.2.2.Indice d'iode	32
III.2.3.Caractérisation par adsorption d'iode ou de bleu de méthylène BM	32
III.2.4.Détermination de l'indice d'iode et de bleu de méthylène BM	33
III .2.5.Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	33
III.2.6.Caractérisation par adsorption-désorption gazeuse (N ₂ à 77 K)	34
III.2.6.1.Volume et taille des pores	36
III.2.6.2.Détermination d'une distribution de pores	36

Chapitre IV: Synthèse bibliographique sur les travaux antérieurs

IV.1. Quelques travaux bibliographiques sur la pyrolyse	37
IV.2. Applications des charbons actifs dans le traitement des eaux	40
IV.2.1. Adsorption de composés organiques	41
IV.2.2.Comparaison de l'adsorption de colorants textiles anioniques et cationiques sur des charbons actifs	43
Conclusion	47
Références	49
Résumés	58

+

Liste des figures:

Figure I.1	Les étapes de fabrication du charbon actif	06
Figure I.2	charbon actif en extrude CAE	07
Figure I.3	charbon actif en poudre CAP	07
Figure I.4	charbon actif en grain CAG	08
Figure I.5	la Structure d'un charbon actif	09
Figure I.6	Structure poreuse de charbon actif	10
Figure I.7	les groupements de surface du CA	10
Figure I.8	Structure d'un colorant monoazoïque	12
Figure I.9	Structure d'un colorant anthraquinonique	13
Figure I.10	Structure d'un colorant indigoïde	13
Figure I.11	Structure d'un colorant xanthène.	14
Figure I.12	Structure d'un colorant Phtalocyanine.	14
Figure I.13	Structure d'un colorant nitré et nitrosé.	14
Figure I.14	Structure d'un colorant triphénylméthane.	15
Figure II.1	Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain .	22
Figure II.2	Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles et al (1960).	24
Figure II.3	Caractéristiques et interactions à prendre en compte dans un système ternaire adsorbant/adsorbant/solvant.	26
Figure III.1	Structures des fonctions de surface dans le charbon actif, d'après Boehm.	28
Figure III.2	Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif	31
Figure III.3	classification de l'IUPAC des isothermes de physisorption (Patrick, 1995) .	35
Figure IV.1	Isothermes d'adsorption à 25 °C et à pH=7, (a) du colorant réactif anionique C.I. «reactivered» 241 et (b) du colorant basique cationique C.I. «basic red» 14 sur les charbons ACB (□), ACBox (○) et ACBre (v).	44
Figure IV.2	Isothermes d'adsorption à 25 °C du colorant anionique colorant réactif anionique C.I. «reactivered» 241 sur a) ACA, b) ACAred et c) ACAox pour différentes valeurs de pH : pH=2 (■), pH=7 (●) et pH=12 (▲). Les courbes représentent les ajustements au modèle de Langmuir.	46

Liste des tableaux:

Tableau I.1	Classification de porosité	09
Tableau I.2	Principaux groupements chromophores et auxochromes	12
Tableau IV.1	Caractérisation texturale des échantillons de charbon actif (CA). ACA : NORIT ROX 0,8 et ACB : NORIT GAC 1240 PLUS. ACAox et ACBox sont respectivement issus de l'oxydation de ACA et ACB par HNO ₃ 5M. ACBred et ACBred sont respectivement issus du traitement réducteur de ACAox et ACBox par H ₂ à (700 °C, 1h). W ₀₁ et W ₀₂ sont des volumes spécifiques de deux types de structures, (L ₁) est la taille moyenne des micropores.	43

Liste des abréviations :

CA : Charbons actifs

CAP : Charbon actif en poudre

CAG:Charbon actif en grain

CAE : Charbon actif extrude

CAC : Charbons actifs commerciaux

pH_{Pzc} : pH de point de charge nulle

IR TF : Infrarouge de transformateur de Fourier

BM : Bleu de Méthylène

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

BET : Brunauer, Emmet et Teller

ACA : Activated carbon A

ACAox : Activated carbon A oxydé

ACAre : Activated carbon A réduit

ACB : Activated carbon B

ACBox : Activated carbon B oxydé

ACBre : Activated carbon B réduit

INTRODUCTION GÉNÉRALE:

L'industrie textile consomme de grandes quantités d'eau et employé les colorants organiques pour la teinturerie de ses produits commerciaux. Ces colorants artificiels sont à la fois nocifs et responsables de la coloration des eaux usées, ce qui nécessite de les traiter avant leur rejet. La plupart des colorants ne sont pas biodégradables une fois rejetés provoquent une altération du milieu aquatique.

Les hommes et les plantes ont une histoire commune qui remonte à l'aube des temps. Depuis son apparition sur terre, il y a 4 millions d'années, l'homme n'a cessé de s'adapter à son environnement et de l'utiliser pour assurer sa survie. L'intérêt mondial croissant porté à la préservation de l'environnement des déchets solides et liquides induits par les différentes activités et transformations humaines, a suscité l'attention des industriels à trouver les moyens techniques pour réduire sinon valoriser ces déchets. Pour le cas des résidus lignocellulosiques : noyaux d'olive, de pêche, les coques d'amandes, etc..., les fabricants ont trouvé des applications dans la production de carbones activés [1].

Le carbone activé est un carbone microporeux inerte qui a subi un traitement afin d'augmenter sa microporosité (surface interne)[2]. Cela lui permet d'avoir une grande capacité d'adsorption et de faciliter les réactions chimiques. Les éléments minéraux liés aux cendres ou encore les hétéroatomes tels que l'oxygène, l'hydrogène ou l'azote présents sous la forme de groupements fonctionnels de surface peuvent affecter significativement les propriétés d'adsorption d'un carbone activé en raison d'interactions sélectives (spécifiques) entre elles et l'adsorbat [3].

Les propriétés texturales des carbones activés dépendent du précurseur (matériau de départ) et de la méthode de fabrication. La préparation de carbone activé peut être par activation thermophysique ou thermochimique. Dans l'activation thermophysique le précurseur est carbonisé sous atmosphère inerte et à haute température en utilisant de la vapeur d'eau ou du CO₂. L'activation thermochimique peut être réalisée en une seule étape pour avoir un bon rendement de fabrication, en effectuant la décomposition thermique de la matière première avec des agents activants et/ou déshydratants tels que : ZnCl₂[4], KOH [5], H₃PO₄[6] et HNO₃[7]..., L'activation thermochimique est préférée par rapport à l'activation thermophysique en raison du rendement de fabrication, de la simplicité de la méthode de préparation, de la température basse et du temps d'activation plus court et du bon développement de la structure microporeuse

et /ou mésoporeuse, Les carbones activés peuvent être produits à partir de différentes ressources [8], tels que déchets aux thé [9], Coquille de gland [10].

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour l'enlèvement de polluants à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées par des micropolluants. Le carbone activé est l'adsorbant le plus fréquemment utilisé mais son prix de revient est relativement élevé et nécessite en plus une régénération, constituant un facteur limitant. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des biomasses (matériaux naturels) de prix de revient pratiquement nul et plus abondant. En effet l'efficacité et la performance de cette simple technique d'adsorption dépend d'une façon prépondérante de la nature d'adsorbant employé, son prix de revient, son abondance, sa régénération et ce cycle de vie [11].

A l'heure actuelle la demande croissante de matériaux adsorbants pour la protection de l'environnement suscite une recherche avancée dans la fabrication des carbones activés à partir de matières non conventionnelles, concrètement à partir des déchets végétaux [12].

L'objet de ce travail est l'étude de la réactivité des composés organiques (colorants réactifs anioniques et colorants basiques cationiques) par des carbones activés synthétisés, oxydés et réduits et aussi une étude comparative sur les travaux antérieurs de fabrication des carbones activés et leur caractérisation texturale.

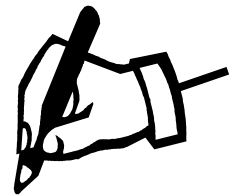
Pour cela nous avons divisé ce mémoire en quatre chapitres:

Le premier chapitre de cette mémoire présente une étude bibliographique sur le charbon actif et les colorants.

Le deuxième chapitre de cette mémoire présente une étude bibliographique sur l'adsorption

Le troisième chapitre de cette mémoire présente une étude bibliographique sur la caractérisation chimique et texturale des carbones activés.

Le quatrième chapitre de cette mémoire présente une synthèse bibliographique sur les travaux antérieurs concernant les différentes méthodes de fabrication des carbones activés et leurs porosités ainsi que une étude comparative d'adsorption de deux



Charbon actif et

Charbon actif et
colorants

I.1.Charbon actif :

I.1.1.Définition de charbon actif CA :

Les charbons actifs sont des produits carbonés poreux, constitués principalement de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et de petites quantités de soufre et d'azote. Ils se présentent sous forme d'un poudre noire plus ou moins fine et inodore [13].

Le charbon actif est un produit adsorbant [14, 15] le plus utilisé industriellement. Il est considéré par l'US Environmental Protection Agency comme une des meilleurs technologies de «control environnemental» [16], obtenu à partir de matières premières riches en carbone (le bois, la tourbe, le charbon, le lignite, l'écorce de coco...).

Toutes matières premières organiques qui contient du carbone, est a priori susceptible de convenir pour l'obtention de charbon actif.

Le choix de la matière première sera essentiellement dépendant des possibilités d'approvisionnement locales permettant des prix de revient compétitifs. Néanmoins, les matières premières utilisées conditionneront en grande partie la qualité finale du charbon actif [17].

Le charbon actif est utilisé pour:

- La décoloration des jus sucrés et des graisses végétales.
- La production d'eau potable, pour ses propriétés de catalyseur dans le traitement de l'eau (désodorisation par décoloration et détoxication de l'eau ozonée).
- La récupération des solvants.
- Le conditionnement de l'air [18]

I.1.2.Préparation de charbon actif:

La qualité du charbon actif est considérablement influencée par le précurseur de départ et les différents traitements effectués. Les études et revues portant sur la préparation de charbon actif montrent ainsi une forte disparité des surfaces spécifique et volumes poreux[19, 20]

I.1.2.1.Matière première :

La fabrication du charbon actif passe nécessairement par l'identification et le choix de la matière première peut être obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux contenant le carbone d'origine végétale et animale.

a-Origine végétale : Il existe une multitude de produits d'origine végétale qui peuvent intervenir dans la synthèse des charbons actifs et sous différentes formes varies :

- Déchets agricoles non utilisables exemple : Noyaux de fruit, coque de noix de coco [21,22], Bagasse de canne à sucre [23, 24].
- Paille et enveloppes de céréales exemple : blé et riz [25].
- Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois exemple : Bouleau, chêne, eucalyptus[23, 26], Lignite[27].

b- Origine animale : Les carbones activés sont essentiellement obtenus à partir d'ossements d'animaux, mais aussi à partir de leur sang voire de leur chair [28].

I.1.3.L'activation:

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

a-L'activation physique : permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau H₂O et le dioxyde de carbone CO₂, ou encore d'un mélange de ces gaz.

b-L'activation chimique : est plutôt utilisée avec le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale.

Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse polydispersé : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques d'un charbon actif peuvent donc varier pour même précurseur[29].

I.1.3.1.Transformation chimique et physicochimique intervenant dans l'activation :

Par carbones activés on entend les matériaux carbonés possédant une porosité bien développée et une accessibilité à la structure interne du pore en général, la réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une produit poreux de masse inférieure. Cette perte de masse indique le degré d'activation (ou taux d'activation) habituellement appelé « burn-off » .

$$\text{Burn - off \%} = \frac{\text{masse}(\text{initiale}) - \text{masse}(\text{finale})}{\text{masse}(\text{initiale})} \times 100 \quad (1).$$

Le taux de «burn-off »augment avec la durée de la réaction d'activation [30]

I.1.4. Carbonisation:

La pyrolyse ou carbonisation est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte (on utilise l'azote généralement) à des températures allant de 400°C à 1000°C; les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone se retrouvent dans les feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite de manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé. Les différents paramètres déterminants la qualité, les propriétés et le rendement du carbonisât sont :

- La vitesse du chauffage du four.
- La température finale de pyrolyse.
- Le temps de résidence dans le four.
- La nature du matériau de départ.

Le produit de la carbonisation ne possède en général qu'une porosité peu développée et ne peut être employé comme adsorbant sans un traitement supplémentaire d'activation entraînant une augmentation sensible de sa surface spécifique[31].

La quantité, la composition et les propriétés des produits de la pyrolyse diffèrent en fonction des paramètres opératoires, en particulier de la température et de la vitesse de chauffage. D'après les études d'Elena Fernandez [32].

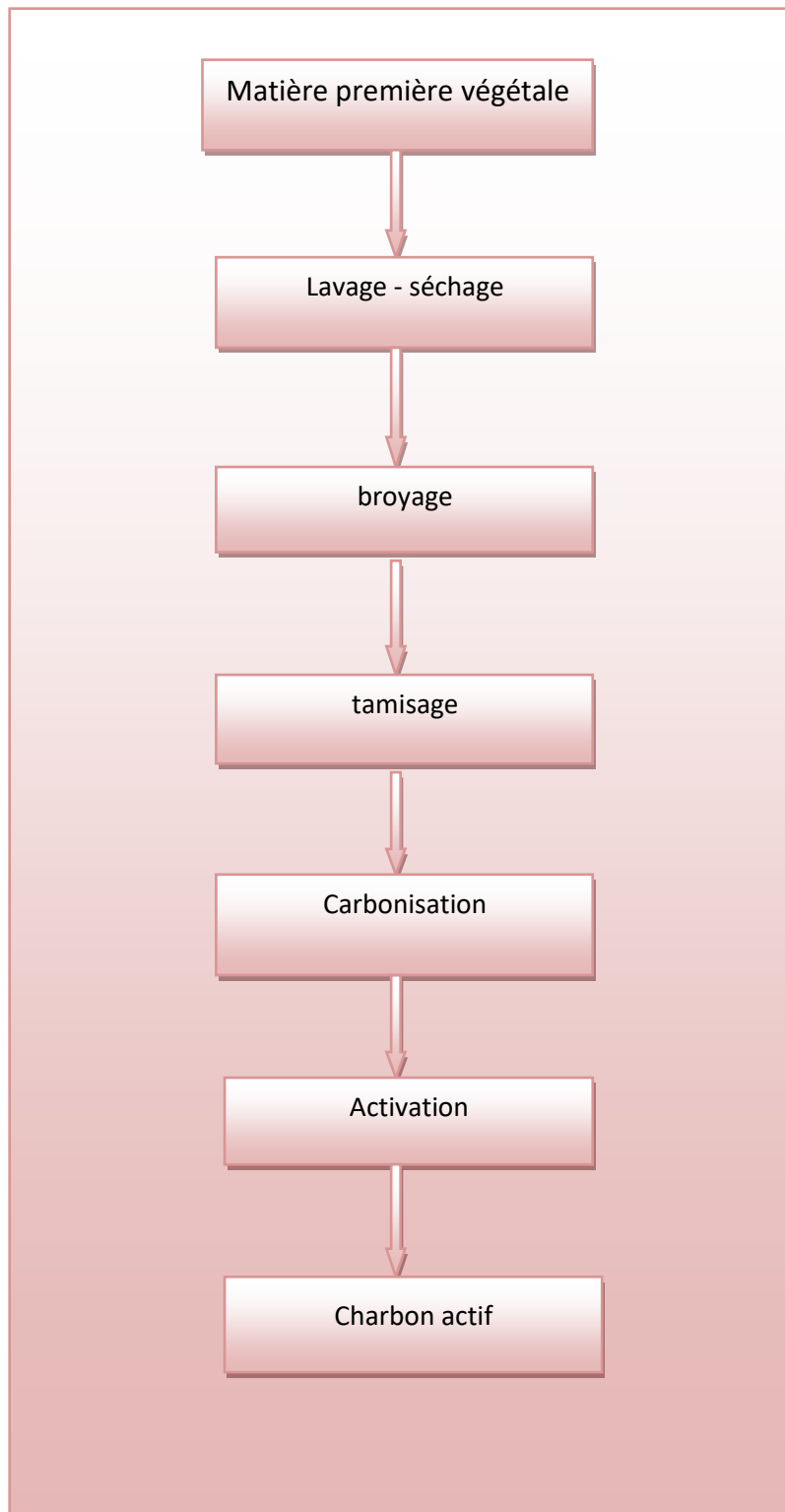


Figure I.1 : Les étapes de fabrication du charbon actif [33].

I.1.4. Les catégories :

I.1.4. Les différentes formes du charbon actif:

Les formes du charbon actif les plus utilisés sont :

- **Le charbon actif extrudé CAE:**

Le charbon actif extrudé est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm, il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières[34].



Figure I.2 : charbon actif en extrudé CAE [34].

- **Le charbon actif en poudre CAP:**

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 μm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide [34].



Figure I.3: charbon actif en poudre CAP [34].

- **Le charbon actif en grain CAG :**

La forme granulaire du charbon actif est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1mm, un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption [34].



Figure I.4: charbon actif en grain CAG[34]

I.1.5. Propriétés de charbon actif:

I.1.5.1. Propriétés physiques:

a-Structure du charbon actif:

Un charbon actif est constitué d'un agencement désordonné de microcristaux de tailles variables (5 à 150 Å). Chaque microcristal est constitué par un empilement irrégulier de 5 à 20 feuillets distants de 3,6 Å (Figure I.5). La présence d'hétéroatomes conduit suivant le mode de fabrication du charbon actif à la formation de groupements fonctionnels sur les arêtes des microcristaux [13].



Figure I.5 : la Structure d'un charbon actif CA [13].

b-La surface spécifique (aire massique):

La surface développée par le charbon actif et qui tient compte de toutes les irrégularités existantes à l'échelle moléculaire, elle est rapportée à l'unité de masse de charbon actif et peut atteindre 2700 m²/g [13].

c-La porosité:

Représente la fraction du vide existant dans le charbon actif. Elle peut atteindre 80 % et dépend des dimensions des pores et de leurs distributions. Les pores sont généralement classés suivant leurs tailles en trois catégories comme l'indique le tableau I.1 et la figure I.6 ci-dessous [1].

Tableau I.1: Classification de porosité [25].

Type de pores	Rayon (nm)	Surface spécifique(m ² /g)	Volume massique (ml/g)
Micropores	<2	600 – 1500	0.2 – 0.6
Mésopores	2– 50	20 – 70	0.02 – 0.1
Macropores	>50	0.5 – 2	0.2 – 0.8

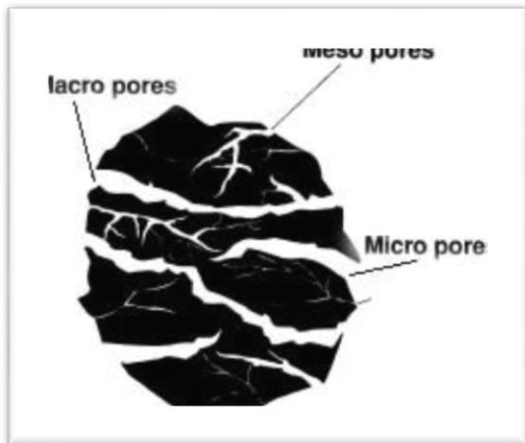


Figure I.6 : Structure poreuse de charbon actif CA [25].

I.1.5.2. Propriétés chimiques:

Les groupements carboxyliques, anhydrides carboxyliques, phénoliques, carbonyles et lactones sont les plus couramment rencontrés. Ces groupements de surface sont à l'origine du caractère hydrophile du charbon actif et de son potentiel électrocinétique. Ils confèrent au charbon actif des propriétés acido-basiques (Figure I.7)[35].

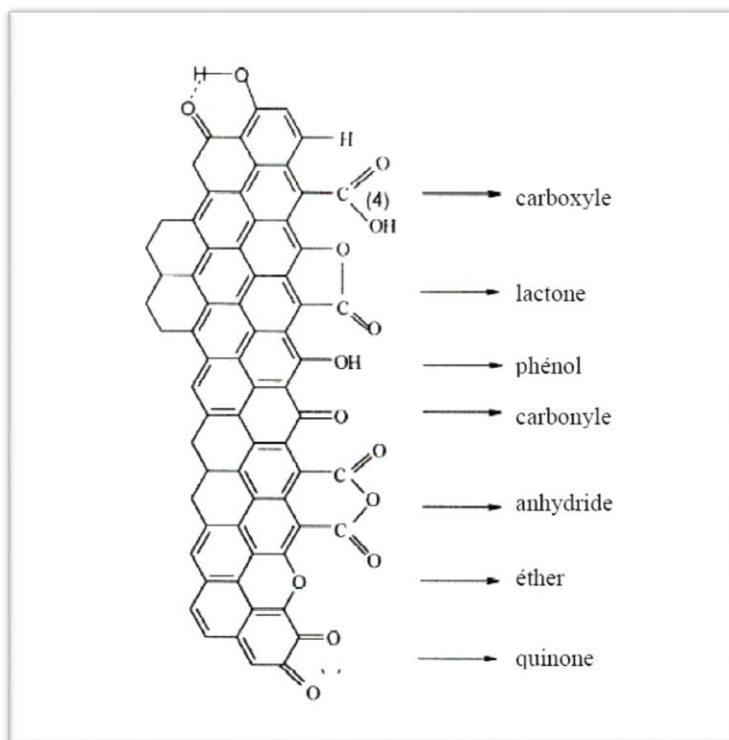


Figure I.7: les Groupements de surface du CA [35].

I.1.6.Régénération du charbon actif :

Lorsqu'il est utilisé en tant qu'adsorbant, le CA 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 CA : 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 [29].

I.2.Les colorants

I.2.1.Généralités :

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense [42]. Le tableau I-2 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [34].

Tableau I-2: Principaux groupements chromophores et auxochromes [42]

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

I.2.2. Classification des colorants :

I.2.2.1. Classification chimique :

La classification chimique des colorants se base sur la structure de leurs molécules et en particulier sur la nature des groupes actifs qu'elles comportent [44].

I.2.2.1.1. Colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo [45].

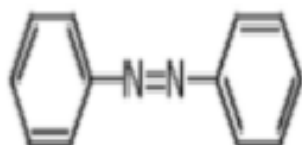


Figure I.8 : Structure d'un colorant monoazoïque

I.2.2.1.2. Colorants anthraquinoniques:

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines [45].

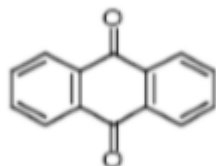


Figure I.9 : Structure d'un colorant anthraquinonique

I.2.2.1.3. Colorants indigoïdes:

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [45]

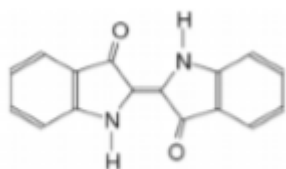


Figure I.10 : Structure d'un colorant indigoïde

I.2.2.1.4. Colorants xanthène :

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie [45].

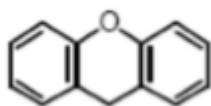


Figure I.11: Structure d'un colorant xanthène.

I.2.2.1.5. Colorants phtalocyanines :

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [45].

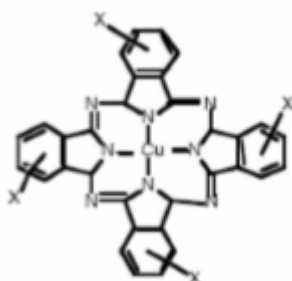


Figure I.12: Structure d'un colorant Phtalocyanine..

I.2.2.1.6. Colorants nitrés et nitrosés :

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro(-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) .[45].

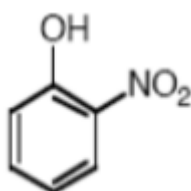


Figure I.13: Structure d'un colorant nitré et nitrosé.

I.2.2.1.7. Colorants triphénylméthane :

Les triphénylméthane sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes [45].

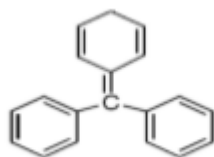


Figure I.14: Structure d'un colorant triphénylméthane

I.2.2.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [46].

I.2.2.2.1. Les colorants acides ou anioniques :

Très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité

colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [46].

I.2.2.2.2. Les colorants basiques ou cationiques :

Classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible. Ces colorants ont bénéficié d'un

regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur les quelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [46].

I.2.2.2.3. Les colorants de cuve :

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation (lavage, rayons solaires), les colorants de cuve sont largement utilisés sur le coton, le lin, la rayonne et autres fibres cellulosiques, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim [46].

I.2.2.2.4. Les colorants directs :

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule [46].

I.2.2.2.5. Les colorants à mordants :

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. on peut distinguer deux types :

- Colorants à complexe métallifère type 1:1 : colorants ayant un ou des éléments métalliques dans leur structure moléculaire. Requièrent l'utilisation de l'acide sulfurique.
- Colorants à complexe métallifère type 1:2 : deuxième génération des colorants acides traités avec des métaux de mordantage tels que le chrome. Ce type de colorant teint les fibres beaucoup plus solidement que les colorants acides courants. Ils sont appliqués en milieu légèrement acide, soit en pH 4,5 à 5 [46].

I.2.2.2.6. Les colorants réactifs:

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus

fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [46].

I.2.2.2.7. Les colorants développés ou azoïques insolubles :

Les colorants développés ou azoïques insolubles, appelés aussi colorants au naphthol, sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque. Puisque le composé phénolique est dissous dans une solution basique, ces colorants ne sont utilisés que sur les fibres cellulosiques bien que d'autres fibres soient susceptibles d'être teintées en modifiant le procédé [46].

I.2.2.2.8. Les colorants dispersés :

Les colorants dispersés appelés aussi plastosolubles sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer. Les colorants dispersés sont largement utilisés dans la teinture de la plupart des fibres manufacturées, surtout le polyester [46].

I.2.2.2.9. Les colorants au soufre :

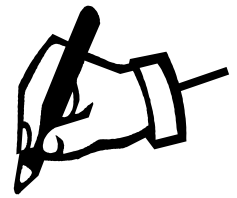
Les colorants au soufre sont insolubles dans l'eau mais appliqués sous forme d'un dérivé soluble après réduction par le sulfure de sodium. Ils sont ensuite réoxydés à leur état insoluble dans la fibre. Les colorants au soufre sont généralement employés sur le coton pour produire des teintes foncées économiques, dont la solidité au lavage et à la lumière va de moyenne à bonne [46].

I.2.3. Application des Colorants:

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines [47], dont voici quelques unes essentielles :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques.
- Teinture du cuir et des fourrures.

- Teinture du papier et du parchemin.
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques.
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- Préparation des couleurs à la chaux pour les précolorations et enduits sur bâtiments.
- Colorants pour l'impression des papiers peints.
- Préparation des encres ; Colorations des denrées alimentaires.
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.



Adsorption

II. Adsorption:

II.1. Introduction :

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [48].

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [49].

II.2. Définition de l'adsorption:

L'adsorption est l'accumulation (concentration), à la surface d'un solide (ou d'un liquide) soumis à une atmosphère gazeuse, d'ions, molécules et particules colloïdales provenant de la phase vapeur et qui modifient les propriétés physiques et chimiques de l'adsorbant. L'espèce adsorbée est l'adsorbat et la surface adsorbante est l'adsorbant [50].

II.3.Types d'adsorption :

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption [51].

II.3.1.Adsorption physique:

L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et peut se faire en monocouche ou multicouches. Cette physisorption est le résultat d'interactions physiques non-spécifiques (forces de Van der Waals : forces de dispersion de London, forces de polarisation de Debye et force d'orientation de Keesom) et d'interactions spécifiques comme les forces

électrostatiques pour les adsorbants contenant des ions (zéolithe) ou présentant des groupements de surface (charbons). Résultant donc de forces intermoléculaires de faible énergie (inférieure à 40 kJ.mol⁻¹), elle est réversible et généralement peu spécifique, les molécules adsorbées pouvant recouvrir la totalité de la surface de l'adsorbant [52].

II.3.2.Adsorption chimique:

L'adsorption chimique résulte d'une réaction entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant, qui se traduit par le transfert ou la mise en commun d'électrons. L'énergie mise en jeu est alors une énergie de liaison qui est plus forte que celle de la physisorption : comprise entre 100 et 400 kJ.mol⁻¹. Le processus est peu réversible, voire le plus souvent irréversible, et très sélectif. Lors de la chimisorption, la présence de liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires [52].

II.4.La cinétique d'adsorption:

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact.

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot V / m \quad (\text{II.1})$$

Où :

q_t : est la capacité d'adsorption (mg/g) ;

C_0 : est la concentration initiale de colorant (mg/L) ;

C_t : est la concentration du colorant à l'instant t (mg/L) ;

V : est le volume de la solution traité (L) ;

m : est la masse de biosorbant (g)

$$R = (C_0 - C_t) \cdot 100 / C_0 \quad (\text{II.2})$$

Où :

R : est le rendement d'élimination (%).

II.4.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren) :

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante [53] :

$$dt/dq = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{II.3})$$

Avec k_1 la constante de vitesse du pseudo premier ordre (min^{-1}), q_e , q_t : les capacités d'adsorption à l'équilibre, et en fonction du temps (mg d'adsorbat/ g d'adsorbant), respectivement. L'intégration de l'équation II.3 donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (\text{II.4})$$

II.4.2. Modèle de la cinétique du deuxième ordre :

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante [53] :

$$dt/dq = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.5})$$

L'intégration de l'équation II.5 donne :

$$t/q_t = (1/K_2 \cdot q_e^2) + (1/q_e^2) \quad (\text{II.6})$$

avec k_2 la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg d'adsorbat / g d'adsorbant) et q_e^2 capacité d'adsorption à l'équilibre (mg d'adsorbat / g d'adsorbant).

II.4.3. Modèle de la diffusion intraparticule:

Le modèle de la diffusion intraparticule a été proposé par Weber et Morris. Il est représenté par l'équation suivante [53] :

$$q_t = k_{\text{int}} \cdot t^{1/2} \quad (\text{II.7})$$

Avec k_{int} la constante de vitesse pour une cinétique du modèle de diffusion intra particule ($\text{mg}/\text{g} \cdot \text{min}^{1/2}$), q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg d'adsorbat/g d'adsorbant), t le temps (min).

La constante k_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

II.5.Mécanisme d'adsorption:

Les mécanismes d'adsorption peuvent être décomposés en plusieurs étapes faisant appel à des processus diffusionnels, en particulier 4 phases peuvent être distinguées(figureII.2) :

- 1/- Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule ;
- 2/- Transfert de la couche limite vers la surface adsorbant (diffusion externe) ;
- 3/- Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intraparticulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores) ;
- 4/- réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [54].

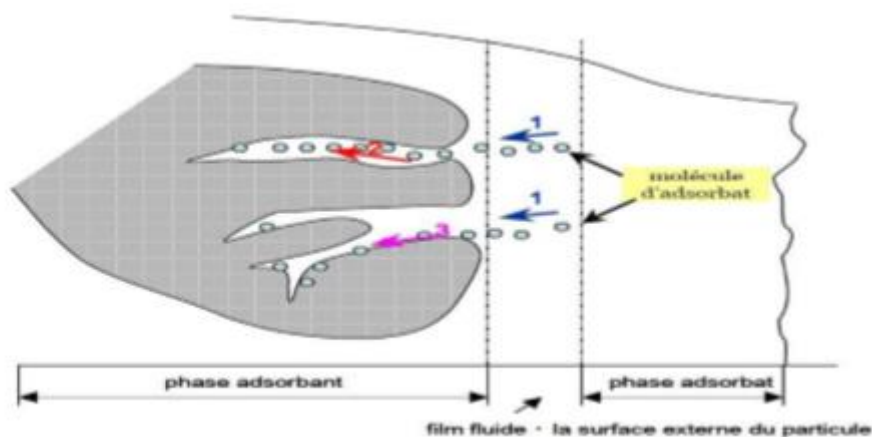


Figure II.1 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain[54].

- 1- mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide ;
- 2- diffusion externe et diffusion interne (dans les pores) ;
- 3- migration en surface [54].

II.6.Isothermes d'adsorption:

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La présentation la plus utilisée de l'équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui à température constante, donne

la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide [55].

II.6.1. Classification des isothermes d'adsorption dans la phase liquide :

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat- adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Gille et al en quatre principales classes (figure II.2). Ces isothermes ont été réalisées assez précisément à divers mode de fixation [56].

II.6.1.1. L'isotherme de classe C :

La forme « C », dite de « partition constante », est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant [57]. Le type C, montre une partition constante entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'adsorption est proportionnelle à la concentration. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles.

II.6.1.2. L'isotherme de classe L :

La forme « L », dite de « Langmuir », correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente [57]. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante. Le type L, montre l'affinité relativement élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant. Il est la plus commune et est identifiée par la formation d'une monocouche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant.

II.6.1.3. L'isotherme de classe H :

La forme « H », dite de « haute affinité », est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est presque verticale et très élevée. C'est le cas quand le soluté montre une forte affinité pour le solide. Ce type d'adsorption est caractéristique de l'adsorption chimique. Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

II.6.1.4. L'isotherme de classe S :

La forme « S », dite « sigmoïdale », présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est

d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée ; les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative) [58]. Le type S, indique une croissance de l'adsorption lorsque la concentration de l'adsorbant augmente. Il est traduit souvent des interactions entre molécules adsorbées sur une surface.

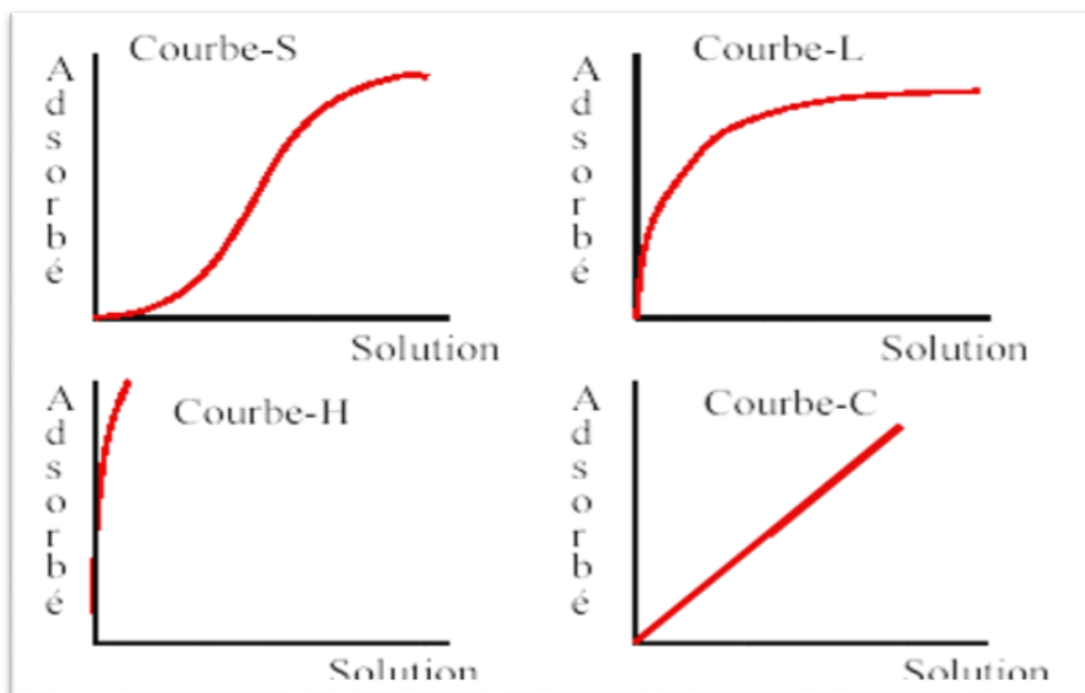


Figure II.2: Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles et al (1960) [56].

II.6.2. Modèles des isothermes:

Les isothermes d'adsorption représentent le tracé de la capacité de fixation

(q , mg g^{-1} ou mmol g^{-1}), ou concentration du soluté dans l'adsorbant, déterminé par bilan matière) en fonction de la concentration résiduelle du soluté dans la solution (C_{eq} , mg L^{-1} ou mmol g^{-1}). Ces isothermes se caractérisent par deux critères : (a) la formation éventuelle d'un plateau de saturation (représentant la capacité maximale de fixation), et (b) la pente à l'origine de la courbe (représentant un critère d'affinité de l'adsorbant pour le soluté) [59]. Dans le cas où l'isotherme d'adsorption ne présente pas un palier de saturation sur la plage de concentration de stabilité de l'ion métallique (en évitant soigneusement les phénomènes de micro-précipitation), la courbe peut être modélisée par le modèle empirique de Freundlich :

$$q = k_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.8})$$

où k_F et n respectivement les paramètres du modèle de Freundlich ; ce modèle sous-tend une adsorption monocouche avec de possibles interactions latérales entre les molécules adsorbées et une distribution hétérogène des énergies d'adsorption.

Au contraire, dans le cas où le plateau de saturation apparaît, les données peuvent généralement être décrites mathématiquement par l'équation de Langmuir :

$$q = (q_m b C_e) / (1 + b C_e) \quad (\text{II.9})$$

avec q_m (mg g^{-1} ou mmol g^{-1}) et b (L mg^{-1} ou L mmol^{-1}) les deux paramètres de l'équation de Langmuir ; ils représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et l'affinité de l'adsorbant pour le soluté ; ce modèle suppose une adsorption monocouche sans interactions latérales entre les molécules adsorbées et avec une distribution homogène des énergies d'adsorption.

Les paramètres peuvent être estimés par régression linéaire après linéarisation de ces équations, ou mieux par régression non-linéaire afin de minimiser le biais statistique qu'est susceptible d'introduire le processus de linéarisation [60]. Notons que la validation de la modélisation des résultats expérimentaux par l'une ou l'autre équation ne signifie pas nécessairement que les hypothèses liées à ces modèles sont valides. D'autres modèles plus complexe ou plus sophistiqués existent tels que le modèle de B.E.T. (Brunauer, Emmett et Teller) ou des modèles combinant paramètres de Langmuir et de Freundlich. S'ils sont parfois utilisés, dans la majorité des cas, les modèles de Langmuir et de Freundlich suffisent pour décrire efficacement les données expérimentales. Notons également que ces modèles ont été essentiellement développés pour des phénomènes d'adsorption physique (adsorption de gaz et de composés organiques) ;

II.7. Les paramètres d'adsorption:

Les trois paramètres de l'adsorption sont l'adsorbant, l'adsorbat et la solution : c'est un système ternaire de trois composants où chacun possède ses caractéristiques propres. Dans les phénomènes d'adsorption, il faut donc tenir compte des différentes interactions pouvant exister dans le système ternaire décrit la Figure II.3.

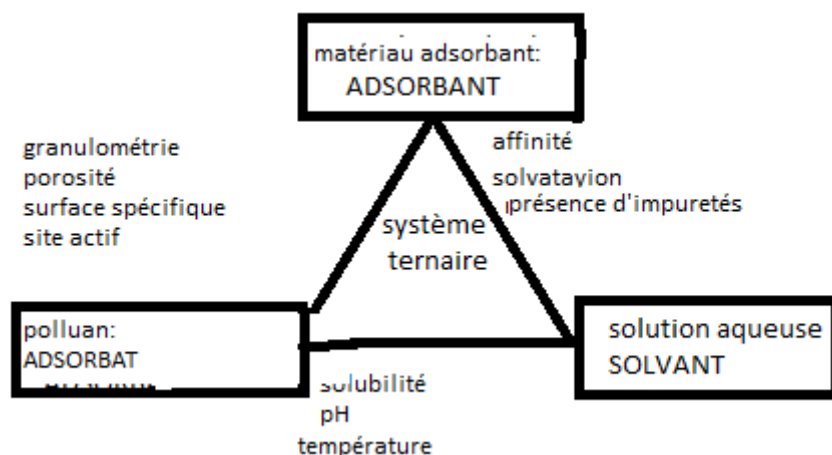
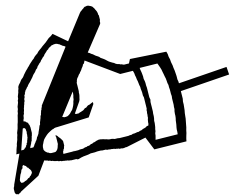


Figure II.3 : Caractéristiques et interactions à prendre en compte dans un système ternaire adsorbant/adsorbate/solvant.

Le processus d'adsorption liquide/solide, et en particulier le type de réaction (physisorption ou chimisorption, ou encore les deux en même temps) dépend des caractéristiques de la structure physique et chimique du matériau solide, en particulier de sa texture et de ses propriétés physico-chimiques (en particulier sa chimie de surface) [61, 62, 63, 64, 65]. Les caractéristiques texturales à prendre en compte sont le type de particule (forme, nature), sa granulométrie (distribution), sa porosité et sa surface spécifique. Les propriétés chimiques du matériau sont ses fonctions de surface (présence de sites actifs, nature et nombre de ligands), leur caractère chimique (ionique, amphotère et/ou amphiphile) et leur potentiel zêta. Dans le système ternaire adsorbant/adsorbate/solution, il peut exister des interactions spécifiques, par exemple entre le matériau et le polluant, le matériau et le solvant ou entre le polluant et le solvant. Cependant, est-ce que toutes ces caractéristiques et interactions doivent-elles être prises en compte pour expliquer les résultats, et notamment les mécanismes d'adsorption ? En fait, tout dépend principalement du matériau solide utilisé.

Il est connu que, dans le cas des charbons actifs commerciaux (CAC), (i) la structure physique et les fonctions de surface des CAC sont les caractéristiques essentielles pour expliquer les résultats ; (ii) les matériaux carbonés hydrophobes utilisés n'ont aucune affinité pour la solution aqueuse ; (iii) l'adsorption des colorants est indépendante du pH de la solution initiale ; (iv) les CAC présentent de fortes capacités d'adsorption pour une large gamme de colorants ; et (v) une montée de la température favorise, en général, la décoloration [66, 68]. Les interactions qui entrent en jeu dans l'adsorption peuvent être représentées par un simple système binaire charbon/colorant, et la capacité et les propriétés d'adsorption découlent essentiellement des caractéristiques des

charbons (notamment leur porosité et leur chimie de surface) et ceux-ci sont choisis de façon à ce que les interactions particules de charbon/molécules de colorant soient les plus fortes possibles.



Caractérisation de

Caractérisation de

charbon actif.

III.1. Caractérisation chimique (Chimie de surface):

Les propriétés du charbon actif sont déterminées non seulement par sa structure poreuse mais aussi par sa chimie de surface. La surface d'un charbon peut être soit hydrophobe (surface propre), soit hydrophile quand la quantité de groupes de surface oxygénés augmente (surface modifiée). En raison de la nature hydrophobe du charbon actif, on suppose qu'il est un bon adsorbant uniquement pour les composés non polaires; mais la présence de cendres et d'hétéroatomes permet d'utiliser également le charbon actif pour l'adsorption des molécules polaires [69].

Les principaux hétéroatomes de la structure du charbon actif sont l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le phosphore, le soufre et les halogènes. Ces hétéroatomes ont un effet plus important sur les propriétés superficielles du charbon actif que les composés de cendres inorganiques. La source des hétéroatomes peut être le précurseur, l'agent d'activation et les processus de carbonisation /activation [70].

L'oxygène est l'hétéroatome le plus important qui influence sur le comportement de la surface, la mouillabilité et les propriétés électriques ou catalytiques du charbon actif. Boehm a effectué de nombreuses recherches sur la présence d'oxygène à la surface du charbon actif sous la forme de groupes fonctionnels : (a) acide carboxylique, (b) anhydride carboxylique, (c) lactone, (d) lactol, (e) hydroxyle, (f) carbonyle, (g) quinone et (h) type éther (xanthène) qui sont présentées à la figure III.1. [71]. Les groupes carboxyle, lactone et hydroxyle de caractère phénolique, présents sur la surface du charbon actif, sont considérés comme des groupes faiblement acides.

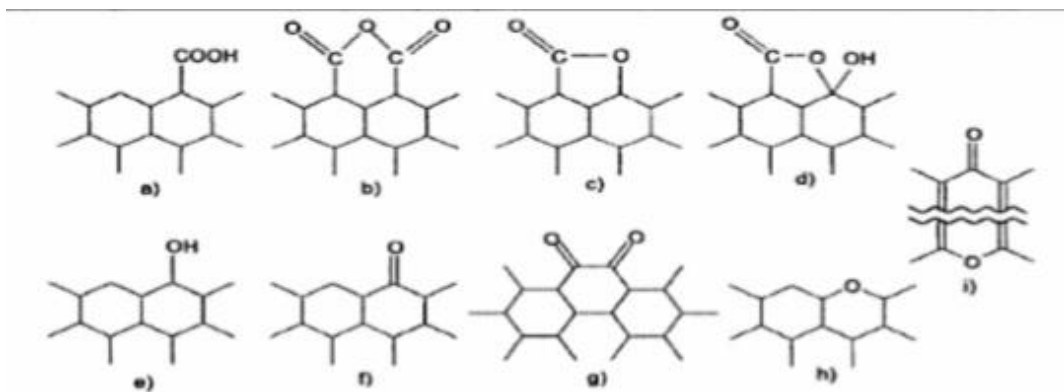


Figure III.1: Structures des fonctions de surface dans le charbon actif, d'après Boehm.

III.1.1. La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'utilisation de l'IRTF permet l'étude des fonctions de surface des CA par l'identification des fonctions présentes, issues des modifications résultantes des traitements effectués et des réactions de surface. Cependant, la méthode présente plusieurs inconvénients : i) le charbon est un matériau noir qui absorbe la plus grande partie de l'énergie; ii) il y a une bande d'absorption complète dans toute la région du visible, en terminant dans la région de l'infrarouge [72]; et iii) l'interprétation des spectres reste délicate en raison d'une superposition des bandes d'absorption et d'une intensité du signal faible en raison du caractère de corps noir du charbon. De plus, l'identification par cette technique est aussi compliquée car il est irréaliste de considérer les fonctions de surface comme des groupements isolés, comme dans la chimie organique classique [5, 6]. Dans la majorité des travaux publiés, on trouve généralement trois bandes à $\approx 1750 \text{ cm}^{-1}$, $\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$ et une bande plus large centrée à 1250 cm^{-1}

[73, 74]. La bande à 1750 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=O dans les acides carboxyliques, anhydrides et lactones. La bande à 1250 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-O dans les acides carboxyliques, anhydrides, phénols, lactones et éthers. La bande à 1600 cm^{-1} est attribuée aux fonctions carbonyle/quinone [73, 75], bien que certains auteurs l'associent aussi à la vibration d'élongation C=C dans des systèmes polyaromatiques [76].

III.1.2. Méthode de Boehm (La neutralisation sélective ou titrage de Boehm) :

Une analyse quantitative des fonctions de surface a été proposée par Boehm [77] puis reprise par de nombreux auteurs notamment Salame et Bandosz [78]. La méthode de Boehm a été utilisée pour déterminer la composition des CA en groupements basiques et acides de surface et leurs quantités, et plus précisément la proportion de groupements phénols, lactones et carboxyliques. Elle utilise une neutralisation acidobasique des groupements et un dosage en retour des solutions de NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH et HCl après filtration. Les filtrats sont titrés par une solution de HCl à 0,1 N pour doser les bases restantes et de NaOH à 0,1 N pour l'acide restant. Elle repose sur le fait que les différents types de fonctions acides du CA présentent des pKa différents et seront donc neutralisées ou non par des bases de force croissante. Cependant il est connu qu'un même groupe fonctionnel peut présenter une acidité différente selon son environnement

dans la structure carbonée [79]. Par ailleurs, seuls les groupements présentant une valeur de pKa comprise entre 3 et 11 peuvent être déterminés par cette méthode, du fait de l'effet tampon de l'eau [78].

On rappelle que la quantité de sites acides est calculée en considérant que NaHCO_3 dose uniquement les fonctions acides carboxyliques ($\text{pKa} = 4-5$), Na_2CO_3 dose à la fois les fonctions acides carboxyliques et les fonctions lactones (pKa autour de 6) et enfin NaOH dose l'ensemble des fonctions acides. La quantité de groupements phénols ($\text{pKa} = 8-11$) a été ici attribuée à la différence entre les fonctions acides totales et les fonctions carboxyliques et lactones. Selon certains auteurs [80], pour les calculs, on considère que NaOH neutralise tous les groupements acides du CA (carboxyliques, lactoniques et phénoliques), que Na_2CO_3 neutralise les groupements carboxyliques et lactoniques, que NaHCO_3 neutralise seulement les groupes carboxyliques, les fonctions carbonyles acides, de pKa très faibles, ne devraient donc pas pouvoir être dosées par NaOH . Ces groupements semblent néanmoins réagir par addition d'éthanoate de sodium [81] (Base encore plus forte que NaOH) pour former des sels d'hémiacétal [82]. Enfin que HCl neutralise l'ensemble des groupes basiques de surface.

III.1.3. Le pH de point de charge nulle (pH_{PZC})

Le pH de point de charge nulle pH_{PZC} (Point of zero charge), se définit comme le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre (correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle). Cela permet de déterminer le caractère plutôt acide ou basique d'un charbon actif et de connaître selon le pH de la solution quelle charge de surface nette il va présenter. Si à la fois le charbon actif et la molécule de polluant sont chargés, des interactions de type électrostatique peuvent exister et expliquer (en partie) une adsorption préférentielle ou au contraire défavorisée [83]. Le principe de mesure du pH_{PZC} repose quant à lui sur l'établissement d'un équilibre entre la surface du charbon actif et la solution. Une première méthode consiste à mettre en contact une masse donnée de charbon actif avec des solutions électrolytiques (NaCl) (NaCl est un électrolyte support permettant de rendre négligeable le courant de migration des espèces devant la diffusion) [84]. Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique ou de soude (0,1M), à une solution de NaCl (0,01 M) de volume 50 mL, de pH compris entre 2 et 12 (ajuste par ajout de NaOH ou HCl et contrôle par un pH-mètre). Lorsque le pH de la solution

de NaCl est fixe, on y additionne 0,15 g du charbon actif. Les suspensions sont laissées 48h sous agitation à température ambiante, et une nouvelle mesure du pH (pH final) est effectuée après stabilisation. Le pH_{PZC} correspond alors au pH de la solution pour laquelle il n'y a pas eu d'évolution ou, en pratique, au pH pour lequel la courbe ($pH_{final} = f(pH_{initial})$) (le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue sans ajout le charbon correspond au pH_{PZC} de notre matériau). Si le pH initial de la solution est inférieur au pH_{PZC} du charbon actif, la surface du charbon actif sera chargée positivement ce dernier va consommer des protons de la solution qui deviendra moins acide. Dans le cas inverse (la surface du charbon actif sera chargée négativement), le charbon actif va céder ses protons à la solution qui deviendra plus acide.

III.2.Caractérisation texturale:

III.2.1.Surface spécifique d'un adsorbant :

Par définition, la surface spécifique ou aire massique d'un adsorbant est une surface par unité de masse (exprimée en m^2/g) qui dépend de la porosité. 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.

La surface spécifique comprend la surface externe (non microporeuse) et la surface interne ou microporeuse d'un adsorbant (figure III.2).

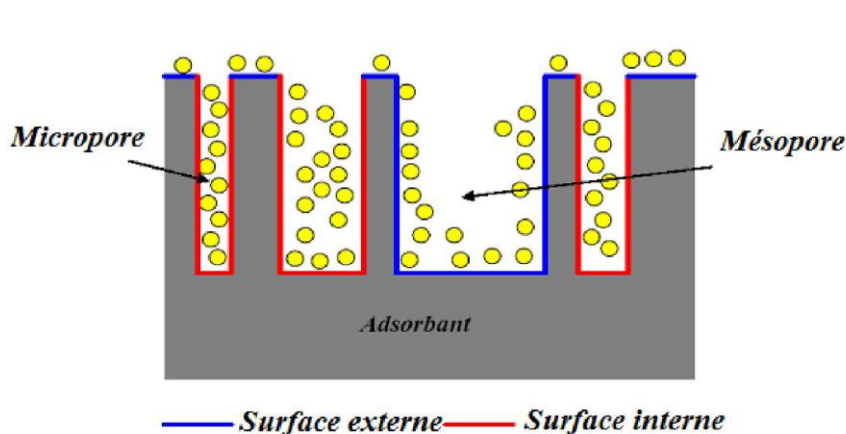
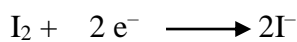


Figure III.2 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif [85].

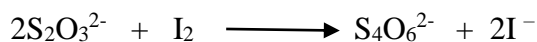
La surface microporeuse S_{micro} , représentée par les parois des micropores, peut atteindre plusieurs centaines de mètres carrés par gramme. Elle est reliée au volume du pore W_0 et à la largeur du pore L par une simple relation géométrique [85].

III.2.2. Indice d'iode:

La détermination de l'indice d'iode est un test simple et rapide, donnant une indication sur la microporosité des charbons actifs [86] et leur capacité d'adsorption. Les adsorbants ont été caractérisés par la mesure de leur indice d'iode (mg/g) en utilisant une solution standard d'iode. L'indice d'iode ou le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à concentration résiduelle de 0,02 N [87] a été déterminé par iodométrie. L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode, elle est reliée au titrage de l'iode restant après l'équilibre dans les réactions chimiques :



Par agent fortement réducteur de thiosulfate de sodium :



III.2.3. Caractérisation par adsorption d'iode ou de bleu de méthylène BM:

Ce type de caractérisation est utilisé pour déterminer la capacité d'adsorption de surface. Ce procédé est utilisé lorsque l'échantillon risque d'être dégradé par un dégazage ou par un traitement à basse température (azote liquide). Pour sa simplicité, cette méthode est utilisée dans beaucoup d'expériences [88, 89].

Le principe de ce procédé consiste à introduire un adsorbat à une certaine concentration, dans un volume connue de solution. En calculant la différence entre les concentrations initiale et finale, la quantité adsorbée peut être déterminée. A cet effet, on détermine l'isotherme d'adsorption, en portant la quantité adsorbée en fonction de la concentration ; lorsque la quantité finale adsorbée ne varie plus avec la concentration, la saturation maximale de la monocouche est obtenue, ce qui permet de déduire la quantité adsorbée relative à la monocouche. Les techniques de mesure les plus utilisées sont l'iodométrie, l'acidimétrie et la colorimétrie :

En iodométrie: L'iode est adsorbé, avec une surface moléculaire de 21 à 22 Å², en solution aqueuse ou organique, on dose les concentrations initiale et finale par le thiosulfate de sodium. Cette méthode a été appliquée à la caractérisation des charbons actifs.

En acidimétrie : La surface moléculaire de l'acide acétique à adsorber est de 25 Å². Le dosage des concentrations finale et initiale est effectué en utilisant la soude

En colorimétrie : La surface moléculaire du bleu de méthylène utilisé pour l'adsorption est de 120 Å².

III.2.4.Détermination de l'indice d'iode et de bleu de méthylène BM :

L'adsorption des corps dissous est utilisée pour la détermination de la capacité d'adsorption de surface. Cette méthode est surtout utilisée lorsque l'échantillon risque d'être détérioré par un dégazage ou par un traitement à basse température (azote liquide). Du fait de sa commodité, elle est utilisée dans un grand nombre d'expériences [90, 91].

L'indice d'iode est très important pour la caractérisation des charbons actifs par ce qu'il donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances qui ont des diamètres de pores moins de 10 Å (micropores), car la molécule d'iode ayant une surface 4,4 Å². Cet indice se réfère à la quantité en milligrammes d'iode adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre est de 0,02 normale (ASTM D4607, LAS2752). L'indice du bleu de méthylène indique la mésoporosité de charbon actif, généralement pour les substances de taille ≤ 119 Å².

II.2.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage (MEB) (ou SEM Scanning Electron Microscop) est un appareil, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Son utilisation est courante en biologie, chimie, métallurgie, médecine, géologie...etc. Les premiers appareils ont été mis au point dans les années 40 mais les premiers appareils commerciaux ont été disponibles vers le milieu des années 60. Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Il est constitué d'une enceinte où un faisceau électronique

est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier. Les électrons étant très fortement absorbés par l'air, l'intérieur du microscope, et par conséquent l'échantillon lui-même, sont sous un vide secondaire poussé. L'observation se fait sur des échantillons massifs qui doivent être rendus conducteurs (génération d'électrons secondaires). Ce traitement s'effectue par évaporation ou pulvérisation cathodique « sputtering » sous vide, d'un métal lourd (or, platine...) formant un film de quelques dizaines de nanomètres épousant la surface de l'échantillon.

L'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons issu d'un filament en tungstène parcouru par un courant électrique. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire. Le wehnelt, plaque percée d'un orifice et portée à une tension positive de quelques centaines de Volts, est placée à proximité de la pointe du filament. L'accélération des électrons est réalisée par une deuxième plaque percée également d'un orifice, et portée à un potentiel ajustable. Le flux d'électrons est ensuite limité par les diaphragmes et focalisé sur l'échantillon à l'aide de différentes bobines électromagnétiques [92].

III.2.6. Caractérisation par adsorption-désorption gazeuse (N₂ à 77 K)

La caractérisation texturale des charbons actifs est normalement effectuée à partir de l'analyse des isothermes d'équilibre d'adsorption d'azote à 77 K. Les isothermes obtenues sont généralement du type I, typiques des solides microporeux [93]. Cependant, on observe que, dans plusieurs cas, la branche linéaire présente une dérive plus ou moins accentuée pour des pressions relatives hautes, résultant de la présence de mésopores.

La surface spécifique du charbon (S_{BET}) est généralement déterminée par application de la méthode BET. Bien que cette méthode ne soit pas appropriée pour la caractérisation de solides microporeux, la valeur de S_{BET} est présentée seulement comme valeur de référence, utile pour comparer des échantillons différents.

La figure (III .3) récapitule une classification de l'IUPAC des isothermes d'adsorption en phase gazeuse sur divers adsorbants [94]. Nous rappelons qu'une isotherme d'adsorption représente la quantité d'adsorbat retenu en fonction de la

pression relative P/P° de l'adsorbat à l'équilibre, à une température fixe. L'isotherme de type I traduit une adsorption de type monocouche sur le plateau. L'isotherme de type II étend cette adsorption monocouche à une adsorption multicouche vers les plus hautes pressions, au-delà du point caractéristique B. Pour le type III, l'adsorption croît sans limite jusqu'à la pression saturante. Les interactions adsorbat/adsorbat sont plus fortes que les interactions adsorbat/adsorbant. Les types IV et V présentent des boucles d'hystérèses : elles correspondent à l'isotherme de désorption. Pour une même quantité d'adsorbat retenu sur l'adsorbant, il faut descendre à une pression plus faible de désorption. Ce phénomène est dû aux forces capillaires qui retiennent les molécules. En effet, ce domaine de pression correspond à la condensation capillaire de l'adsorbat dans les mésopores.

Enfin, l'isotherme de type VI illustre plusieurs adsorptions monocouches successives par palier.

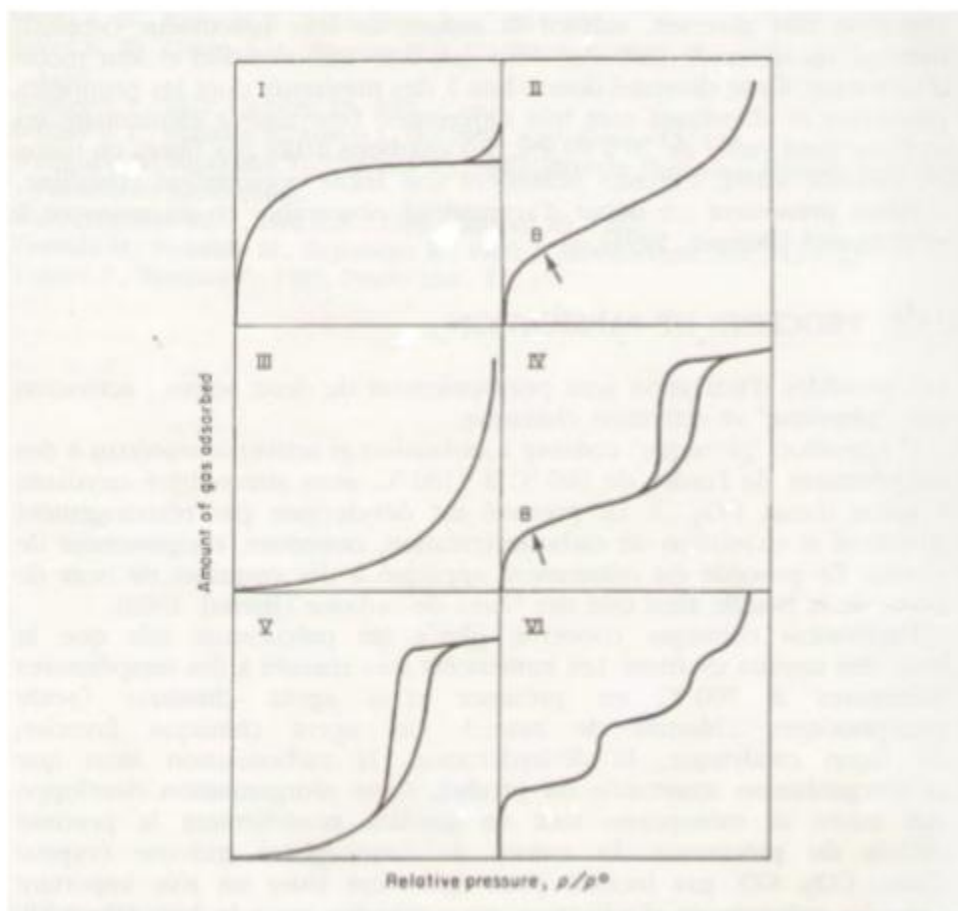


Figure III.3 : classification de l'IUPAC des isothermes de physiorption (Patrick, 1995) [94].

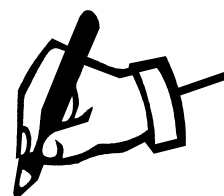
III.2.6.1. Volume et taille des pores:

Les méthodes les plus habituelles pour analyser les isothermes de charbon microporeux sont la méthode t (t -plot) et la méthode de Dubinin-Raduskévitch [95]. Le volume spécifique de micropores (V_{micro}) et la surface spécifique externe (mésopores + macropore) (S_{ext}) peuvent être déterminés par la méthode t -plot en utilisant une isotherme standard, comme l'ont montré, par exemple, Rodriguez-Reinoso et al [96].

III.2.6.2. Détermination d'une distribution de pores:

Pour calculer la distribution de taille des pores, la méthode de Pierce peut être utilisée [97]. Cette méthode repose sur deux hypothèses. La première est que la loi de Kelvin est encore applicable à des capillaires extrêmement fins correspondant, à quelques dizaines de diamètres atomiques ; la seconde est que les pores sont cylindriques. La méthode de Pierce [97] a été modifiée, par Orr et Dalla Valle [98]. Cette méthode, comme la méthode de Barrett, Joyner Halenda [99] appelée méthode B.J.H., utilise la théorie de Weeler [100] de la condensation capillaire qui se produit dans les pores à une pression relative critique correspondant au rayon r_K . Ce modèle admet qu'une polycouche de film adsorbé de profondeur t existe sur les murs du pore; quand la condensation ou l'évaporation se produit, ce film possède la même épaisseur t que si l'adsorption se produisait sur une surface non poreuse.

CHAPITRE (IV)



**Synthèse bibliographique
sur les travaux antérieurs**

IV.1. Quelques travaux bibliographiques sur la pyrolyse:

Namane et al. [101] ont préparé par activation de marc de café avec un mélange de ZnCl_2 + H_3PO_4 un carbone activé d'une surface totale BET de $640 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Cependant, ces auteurs n'ont pas mentionné le taux d'imprégnation utilisé.

Des carbonisats de surface spécifique plus petite ($120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ont aussi été fabriqués à partir de marc de café par l'activation sous atmosphère d'azote à 800°C dans un four à moufle [102] ou dans microonde à 400°C sous air [103]. Malgré de leurs surfaces spécifiques faibles, il a été montré que ces carbonisats préparés à la microonde pouvaient adsorber en plus grande quantité les colorants suivants : bleu de méthylène, orange II, et gentiane violet que ceux obtenus par un traitement thermique dans un four à moufle [103]. D'autres publications ont mentionné la fabrication de carbones activés à partir de marc de café [103, 104, 105, 101].

Les travaux de Tsunoda et al [104] ont montré que la carbonisation de marc de café à 500°C pendant 3 h sous atmosphère inerte, suivie d'une activation physique par CO_2 à 750 – 800°C (1–4 h), ont permis d'obtenir un carbone activé microporeux (volume microporeux = $0,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Evans et al [106] ont fabriqué des carbones activés de grande surface spécifique ($2030 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) par une activation à 750°C de marc de café suivi d'une activation thermochimique à la potasse (KOH) à 800°C . Reffas et al ont fabriqué des carbones activés microporeux et mésoporeux par activation thermochimique (par l'acide phosphorique à 450°C) à partir de marc de café [107]. L'activation par H_3PO_4 a été choisie par Reffas et al car il s'agit d'une méthode en une seule étape, qui nécessite une faible température d'activation, dont le rendement est plutôt élevé, et qui permet la formation d'une grande surface spécifique.

Le rendement d'activation et le « burn-off » dépendent de la quantité de carbone ayant réagi en formant des liaisons avec des atomes de O et de H. Le rendement le plus faible: 32 % (~ 68 % de « burn-off ») obtenu pour CAP180 avec le rapport d'imprégnation le plus élevé peut être causé par l'augmentation de la combustion du carbone par l'excès de H_3PO_4 qui conduit à un élargissement des micropores en mésopores [107]. Le « burn-off » des matériaux obtenus augmente linéairement avec le volume poreux total et non pas avec la surface BET confirmant que ce volume est directement lié à la perte de masse due aux réactions d'activation du marc de café [107]. Les valeurs des aires de la surface BET ($S_{\text{BET}} = 514$ – $925 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) sont comparables à celles d'autres charbons produits à partir de marc de café [5, 1] mais elles sont inférieures à celle du charbon commercial CAC ($1440 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Par exemple, les mésopores représentent seulement ~23% du volume total des pores pour CAP30 et ~ 93% pour CAP180.

Melouki et al ont fabriqués des carbones activés par une activation chimique du roseau commun à l'acide phosphorique à 450 °C. Les rendements d'activation thermo-chimique de ces carbones activés fabriqués sont situés dans la gamme 59,6-26,5 %. Ces rendements indiquent que la décomposition du précurseur est très importante suite à l'augmentation du rapport d'imprégnation en acide phosphorique. La diminution du rendement de 59,6 à (40,4% par burn off) à 26,5% (73,5% par burn off) avec l'augmentation du rapport d'imprégnation de 30 à 150 % est attribuée à l'augmentation de la combustion du carbone par l'excès de H₃PO₄ qui conduit à un élargissement des micropores en mésopores. La surface des matériaux déterminée par adsorption de BM (S_{BM}) augmente avec l'augmentation du burn off (S_{BM} est une fonction croissante de la perte de masse) [108].

Plusieurs auteurs ont étudié la carbonisation des matériaux lignocellulosiques [109, 110] et il a été constaté que la principale dégradation est due au dégagement de H₂O, CO, CO₂, CH₄, Aldéhydes... etc.

Laksaciet al ont pyrolysé à 400°C le marc du café à un taux d'imprégnation de 18 mmol KOH/g et ils ont trouvé un burn off de 45% c-à-d un rendement de 55% et avec une surface totale S_{BET} = 1455 m²/g, S_{micro} = 1432 m²/g, volume micropore et mésopore, respectivement de 0,509 cm³.g⁻¹ et 0,043 cm³.g⁻¹. La surface BET maximale (S_{BET} = 1778 m²/g) a été obtenue avec un taux d'imprégnation de 36 mmol/g de précurseur. Le volume et la surface des micropores montrent les mêmes tendances que la surface superficielle BET lorsque ceux-ci sont étudiés en fonction du taux d'imprégnation. D'autre part, la surface externe reste faible (S_{mésop} = 23 m²/g à 18 mmol/g - 15 m²/g à 36 mmol/g) et n'a aucune dépendance avec le taux d'imprégnation. Ce qui indique que la porosité des échantillons s'est améliorée en élargissant les pores existants et en créant de nouveaux pores ; en accord avec les résultats du MEB [111].

Belhamdi et al ont préparé des carbones activés à partir des noyaux de dattes collectés dans la région de Biskra. Les résultats des propriétés texturales montrent qu'à partir des noyaux de dattes, on peut obtenir par activation chimique des charbons actifs avec une texture poreuse très développée. Les surfaces spécifiques obtenues à partir de la méthode BET sont comprises entre 1040 et 1235 m².g⁻¹ [112]. Ces carbones activés préparés par différents agents chimiques (KOH, ZnCl₂, H₃PO₄) possèdent des surfaces spécifiques très grandes qui dépassent 1000 m².g⁻¹ ; la plus grande surface de BET est observée pour le carbone activé au ZnCl₂ (ACZ) avec 1235 m².g⁻¹. La surface spécifique de carbone activé ACK, mesurée par la méthode BET est égale à 1209 m².g⁻¹ alors que le volume total des pores et le volume

microporeux sont respectivement 0.55 et $0.37 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Ces valeurs confirment que le matériau activé par KOH est essentiellement microporeux avec de 67 % de son volume poreux correspondant aux micropores. Les volumes de micropores et mésopores de l'échantillon ACZ sont 0.289 et $0.341 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ respectivement, de sorte que les micropores prennent environ 46 % du volume total des pores ($0.630 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ce qui montre que le charbon traité par ZnCl_2 a une structure moins microporeuse que le charbon ACK. Le matériau ACH confirme la présence d'une mésoporosité plus prononcée comme indiqué par le fait que 92 % du volume poreux correspondant à des mésopores contre 56 et 33 % respectivement pour le ACZ et ACK [112]. Les CAC les plus utilisés possèdent une S_{BET} , élevée de l'ordre de $800-1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [113].

Sekirifaet al ont fabriqué aussi des carbones activés et ils ont constaté que [114] :

*La surface spécifique et le volume des pores dépendent fortement de la température d'activation. La surface des micropores, le volume des micropores et le volume total des pores augmentent avec l'augmentation de la température d'activation, conséquence de la création de nouveaux micropores pendant l'activation ;

*La surface spécifique et le volume total des pores, et les volumes de micropore des charbons actifs résultant seulement du traitement thermique (pyrolyse) étaient sensiblement inférieurs à ceux des charbons actifs obtenus par l'activation par CO_2 ;

*Le CO_2 réagit avec des atomes de carbone pour ouvrir les pores fermés et pour agrandir les micropores existants, ayant pour résultat une augmentation de la porosité ;

*Une augmentation du Burn-off entraîne une augmentation du volume total des pores et une augmentation de la surface externe ;

*L'activation physique au dioxyde de carbone est favorisée par une augmentation du débit du gaz oxydant ;

*Les charbons actifs étudiés étaient principalement microporeux ;

*La surface spécifique, les volumes de pore de micropore, et le volume total de pore de charbons actifs sont sensiblement plus grands après 4 h d'activation qu'après 2 h de l'activation ce qui illustre l'effet de la durée d'activation [114] ;

La structure fine et poreuse de carbone activé et sa très grande surface spécifique ($> 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$) lui confèrent de puissantes propriétés d'adsorption. Par conséquent, le processus d'adsorption utilisant du carbone activé s'avère être une méthode potentiellement viable pour éliminer les polluants des solutions aqueuses [115].

L'analyse de porosité présentée dans le travail de Debela Tesfaye et al est de 48,8% montre que la surface des charbons actifs est comprise entre 400 et $900 \text{ m}^2 / \text{g}$. Les surfaces étaient

plus élevées pour les carbones activés à l'acide et cela est attendu car l'activation chimique développe normalement plus de porosité et donne une surface élevée par rapport à l'activation thermique.

IV.2. Applications des charbons actifs dans le traitement des eaux:

L'adsorbant le plus appliqué dans le traitement des eaux est le carbone activé en poudre (ou CAP). Ce dernier est privilégié en raison de son prix de revient relativement bas par rapport au CAG, de sa plus grande cinétique d'adsorption tout en étant aussi efficace avec un investissement réduit (le CAP est introduit directement dans l'effluent lors des étapes de coagulation/floculation). Il existe également différentes qualités qui varient non seulement en fonction de la matière première, mais aussi en fonction des conditions de carbonisation et d'activation thermochimique ou thermophysique.

L'adsorption sur le carbone activé est une séparation physique (pas de réaction chimique) qui permet de traiter les eaux (souterraines, superficielles ou industrielles) polluées. Dabrowski et al [117], Radovic et al [118], Moreno-Castilla [119] et Cooney [120] ont montré que l'adsorption dépend non seulement des caractéristiques du CAC utilisé, mais aussi de celles du polluant et de la solution. Les principales caractéristiques du CAC à considérer sont sa structure poreuse (grande diversité de porosité) et sa chimie de surface (présence de groupements fonctionnels à caractère acide ou basique) [121]. Le caractère ionique peut être analysé en connaissant la valeur de pH_{pzc} (pH pour lequel la charge nette de la surface est nulle) de chaque CAC. Si le pH de la solution est inférieure au pH_{pzc} alors la surface du carbone activé est globalement chargée positivement et inversement. Les facteurs influençant l'adsorption sont nombreux [117, 118], à savoir la solubilité (les polluants solubles sont plus facilement adsorbés), la structure moléculaire (les chaînes à ramifications sont plus facilement adsorbées), la charge moléculaire (les grosses molécules sont mieux adsorbées que les plus petites), la polarité (les molécules apolaires sont plus facilement retenues), le pH (importance de connaître la valeur de pH_{pzc}) et la température. Il est à noter que les mécanismes d'adsorption ne sont pas complètement connus et font l'objet de nombreux débats, souvent contradictoires [117, 118, 122, 120].

Les CAC possèdent d'excellentes propriétés texturales (grande porosité, surface spécifique importante, large gamme de granulométrie...) et physico-chimiques (chimie de surface), qui permettent d'expliquer leur excellent pouvoir d'adsorption [123, 117, 118, 119, 120]. La connaissance de ces propriétés est fondamentale pour choisir le type de carbone

activé adapté à chaque polluant et pour comprendre les mécanismes d'adsorption. En général, les CAC sont utilisés en tant que très bon adsorbants de la matière organique (MO) afin de réduire la charge organique en traitement secondaire et/ou tertiaire, par exemple, pour traiter les effluents chargés (DCO, couleur...) de l'industrie textile. Ce sont également des adsorbants à très large spectre : ils permettent d'éliminer les micropolluants d'origine anthropogénique comme les pesticides [124], les dérivés aromatiques et phénoliques [117, 122, 119], les hydrocarbures ou les tensioactifs, les minéraux dont les métaux lourds (cadmium, plomb, cuivre, mercure, zinc...) [118], ou encore les molécules responsables de la couleur (due à des colorants acides, métallifères...) [123, 120], du goût ou des odeurs. Ils permettent également de retenir les composés organiques toxiques réfractaires au traitement biologique situé en amont ou de parfaire l'élimination de la MO avant rejet dans un traitement tertiaire des eaux industrielles. Par ailleurs, des CAC macroporeux peuvent être utilisés comme supports de bactéries/ ces dernières dégradent une partie de la MO adsorbée (élimination biologique) et opèrent ainsi une régénération in situ de l'adsorbant. Ce type de traitement est en général couplé à une étape d'ozonation qui permet d'améliorer les performances du procédé. Les filtres biologiques de CAC sont par exemple utilisés pour détoxifier des eaux chargées en ions (déferrisation, démanganisation, dénitrification). Un autre avantage majeur du traitement par des CAC est de ne pas engendrer de sous produits contrairement aux traitements chimiques par oxydation [125, 126].

IV.2.1. Adsorption de composés organiques:

L'influence de la texture et de la chimie de surface des CA sur l'adsorption de composés organiques a fait l'objet de nombreuses recherches depuis plusieurs décennies. L'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur les CA a été étudiée [127, 128], et il a été montré que les mécanismes spécifiques sont encore ambigus, faisant l'objet de débats contradictoires. Toutes les études, depuis celles des travaux pionniers de Coughlin et Ezra [129], et Matson et coll. [130] jusqu'à celles publiées plus récemment [131, 131, 133], montrent que la capacité d'adsorption est significativement influencée par la chimie de surface du charbon. Cette surface est usuellement divisée en trois zones : en plans de bases, en fonctions de surface (surtout oxygénés) et en cendres inorganiques. Pour les composés aromatiques, la majorité de l'adsorption a lieu dans les plans de bases qui correspondent à \approx 90% de la surface du charbon [134]. Néanmoins, les fonctions de surface ont une plus grande activité et elles définissent les caractéristiques chimiques de la surface du charbon.

Différentes études ont montré que les fonctions acides oxygénées en surface diminuent l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse, tandis que leur absence favorise l'adsorption, indépendamment de la polarité des composés [134, 135, 136]. Ceci a été justifié parce que l'eau est surtout adsorbée en surface via des liaisons hydrogène avec les fonctions de surface oxygénées, ce qui peut produire des clusters qui peuvent alors bloquer le passage des molécules de l'adsorbat aux micropores. Une autre justification implique le fait que les fonctions oxygénées réduisent l'hydrophobicité de la surface, et par conséquent les interactions hydrophobiques. Les forces d'attractions entre les solutés organiques (hydrophobes) et la surface hydrophobe du CA sont fortes : ceci peut être démontré en utilisant la règle de Traube [135] qui implique l'augmentation de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la chaîne hydrocarbonée des molécules des acides aliphatiques.

Une revue de la littérature permet de dégager un schéma général d'interprétation du mécanisme d'adsorption des CA. Ce mécanisme fait appel à deux types d'interactions adsorbat adsorbant : les interactions sont, soit de type ionique (forces coulombiennes agissant entre les espèces en solution et les charge à la surfaces du CA), soit de type non ionique (forces de van der Waals, liaisons hydrogène, interaction π - π). Il faut également ajouter des interactions de type donneur ou accepteur d'électrons car les groupements fonctionnels modifient la densité électronique graphitique.

L'adsorption d'un soluté organique sur un CA peut faire intervenir des interactions ioniques ou non ioniques. Si l'adsorbat est ionisé, les premières sont prépondérantes (sauf si le pH de la solution est égal au pH_{PZC}). Dans le cas contraire seuls des interactions non ioniques sont possibles. C'est pourquoi, de nombreux auteurs font la distinction entre des interactions électrostatiques et les forces dispersives [127, 137, 138]. En effet, les solutés aromatiques ont une grande affinité pour les plans de base en raison d'une possible interaction π - π qui est considérée comme une interaction dispersive. Les interactions électrostatiques interviennent quand le soluté est dissocié dans les conditions expérimentales utilisées (fonction du pH notamment). Pour les interactions dispersives, différents mécanismes ont été proposés : un mécanisme d'interaction π - π , un mécanisme de formation de liaisons hydrogène proposé par Coughlin et Ezra [129] et un mécanisme de complexation donneur-accepteur d'électron proposé par Mattson et coll [130]. Le mécanisme π - π est le plus cité [127, 137, 139, 133].

Les fonctions de surface et le pH de la solution sont les facteurs les plus importants qui contrôlent le processus d'adsorption [140]. La plupart des polluants aromatiques se trouvent en solution aqueuse dans une forme moléculaire donnée dans une large gamme de valeurs de pH. Dans ce cas, les interactions dispersives sont prédominantes, surtout en raison

des attractions entre les orbitales π dans les plans de base du charbon et la forte densité électronique des anneaux aromatiques du soluté (interaction π - π). Cependant, lorsque le pH de la solution est très élevé ou très faible, des formes ioniques peuvent être présentes, ce qui entraîne alors la présence d'interactions électrostatiques entre les différentes formes, d'où le rôle important de la surface chargée [138].

IV.2.2. Comparaison de l'adsorption de colorants textiles anioniques et cationiques sur des charbons actifs :

Une étude intéressante relate les propriétés d'adsorption étudiées en fonction de la chimie de surface des supports carbonés et du pH du milieu de deux colorants textiles : réactif (C.I. *reactive red* 241) ayant un caractère anionique et un colorant basique (C.I. *basic red* 14) ayant un caractère cationique sur des charbons actifs de nature chimique différente (plus acide ou plus basique) mais possédant une texture poreuse très similaire d'adsorption [141, 142, 143]. Les résultats de la caractérisation texturale des charbons sont décrits dans le Tableau 1.

Tableau IV. 1 : Caractérisation texturale des échantillons de charbon actif (CA). ACA : NORITROX 0,8 et ACB : NORIT GAC 1240 PLUS. ACAox et ACBox sont respectivement issus de l'oxydation de ACA et ACB par HNO₃ 5M. ACBred et ACBred sont respectivement issus du traitement réducteur de ACAox et ACBox par H₂ à (700 °C, 1h). W₀₁ et W₀₂ sont des volumes spécifiques de deux types de structures, (L_I) est la taille moyenne des micropores.

CA	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	S _{meso} (m ² g ⁻¹)	W ₀₁ (cm ³ g ⁻¹)	W ₀₂ (cm ³ g ⁻¹)	L _I (nm)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)
ACA	0,382	138	0,350	0,038	1,0	1032
ACAox	0,346	102	0,309	0,032	1,0	893
ACRed	0,377	129	0,334	0,039	1,1	987
ACB	0,367	125	0,312	0,058	1,1	972
ACBox	0,353	91	0,303	0,048	1,1	909
ACBred	0,375	103	0,318	0,058	1,2	972

La Figure 1 montre les isothermes d'adsorption des deux colorants sur les différents charbons de la série ACB à pH 7 et à 25°C. Ces isothermes ont été ensuite simulées en

utilisant les modèles de Langmuir et de Freundlich (Figure 1). Le modèle de Langmuir donne un bon ajustement aux isothermes expérimentales [124].

L'influence de la texture des matériaux (résultats du Tableau 1) sur les propriétés d'adsorption peut être considérée négligeable. De plus, Faria et al. [124] ont montré que pour une série plus élargie d'échantillons proches de la série ACB (texture identique et fonctions de surface distinctes), il n'y a aucune corrélation entre les capacités d'adsorption des CA et le volume de micropores ou la surface des mésopores ce qui confirme l'importance de la chimie de surface.

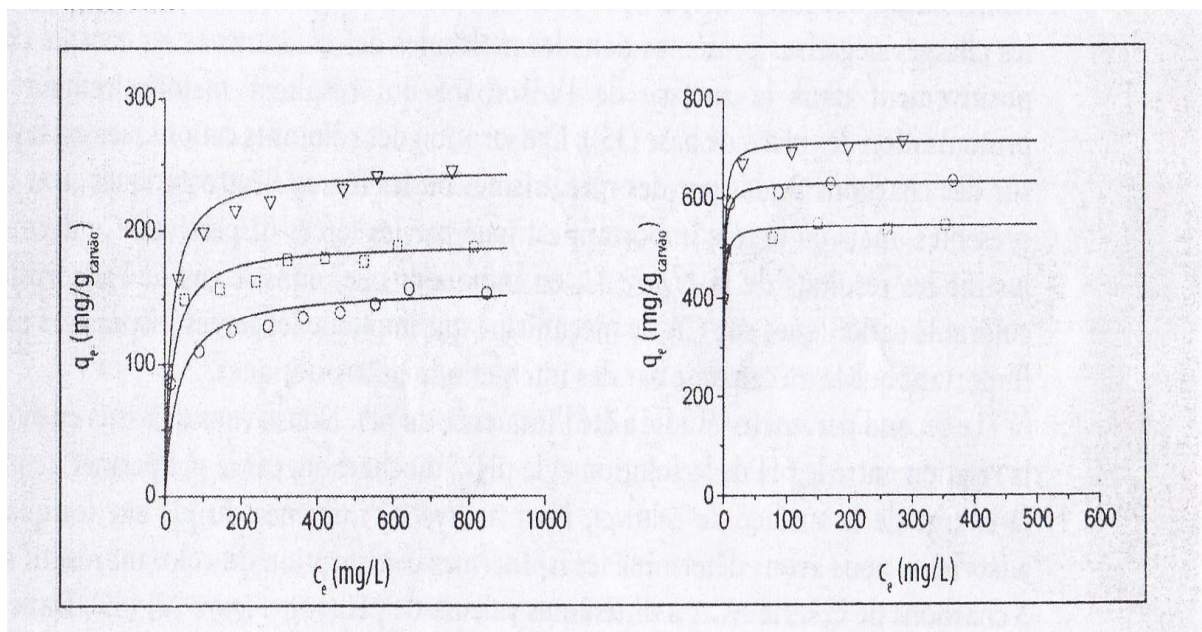


Figure IV. 1 : Isothermes d'adsorption à 25 °C et à pH=7, (a) du colorant réactif anionique C.I.«reactive red» 241 et (b) du colorant basique cationique C.I. «basic red» 14 sur les charbons ACB (□), ACBox (○) et ACBre (▽).

Les CA sont des matériaux amphotères dont la charge de surface peut être positive ou négative selon le pH du milieu. Pour des valeurs de $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, la surface du charbon est chargée négativement ce qui favorise l'adsorption d'espèces cationiques par un mécanisme de nature électrostatique, tandis que pour des valeurs de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, la surface est chargée positivement favorisant l'adsorption d'espèces anioniques [126, 137, 132]. Ainsi, si les forces électrostatiques sont les seules responsables de l'adsorption des colorants, les résultats de la Figure 1 à $\text{pH} = 7$ peuvent s'interpréter par le fait que le colorant réactif (anionique) est plus adsorbé par les échantillons basiques ACB et ACBred, pour lesquels les surfaces sont chargées positivement ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$), et que le colorant cationique (basique) est adsorbé

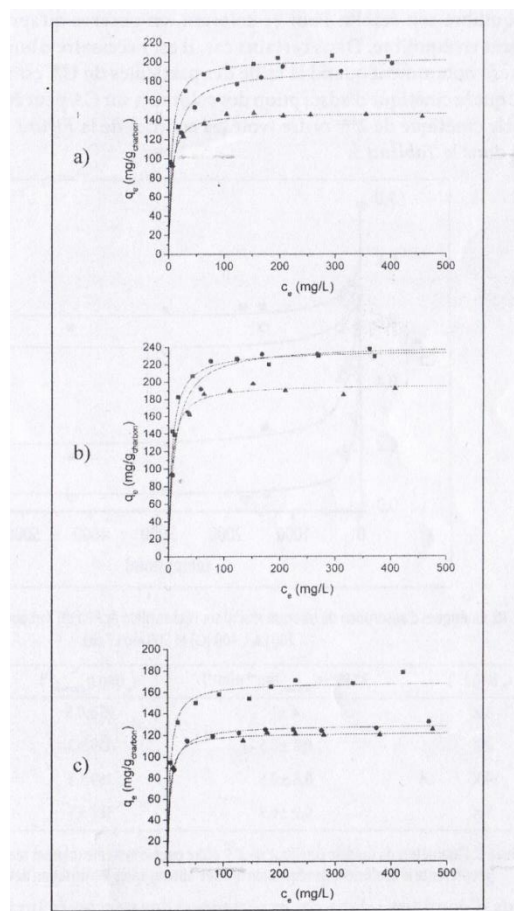
davantage par l'échantillon ACBox acide qui est chargé négativement ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$). Néanmoins, dans le cas du colorant cationique, bien que la capacité d'adsorption du charbon ACBred soit supérieure à celle de l'échantillon ACB, c'est quand même l'échantillon ACBox qui présente une meilleure performance (Figure 1 b). Dans le cas du colorant anionique on observe que les capacités d'adsorption des charbons basiques (ACB et ACBred) sont nettement supérieures à celle du charbon acide (ACBox) (voir figure 1 a).

En réalité, deux mécanismes qui ont lieu en parallèle, permettent d'expliquer l'adsorption des composés organiques sur des CA : le premier fait appel aux forces électrostatiques et le second aux forces dispersives [127, 137, 138]. Ce dernier mécanisme résulte de l'interaction entre les électrons π délocalisés dans les plans de base du charbon actif et les électrons libres dans les anneaux aromatiques et les liaisons multiples des molécules des colorants. Les interactions dispersives sont ainsi favorisées dans les charbons basiques où il y a une plus grande concentration d'électrons libres par rapport aux charbons acides qui ont un grand nombre de fonctions de surface oxygénées qui fixent les électrons des plans de base [144, 138].

L'adsorption des colorants anioniques est favorisée sur des charbons basiques avec contribution des forces dispersives et des forces électrostatiques (celles qui impliquent une interaction entre les charges négatives présentes dans les molécules des colorants et les centres chargés positivement sur la surface de l'adsorbant résultant majoritairement de la protonation des plans de base [144]). L'adsorption des colorants cationiques est favorisée sur des charbons acides par des mécanismes où les forces électrostatiques sont certes, présentes, mais où un rôle important est joué par les forces dispersives. Par exemple les résultats décrits précédemment (Figure 1 b) concernant l'adsorption de colorants cationiques se justifient par un mécanisme qui implique que les forces dispersives sont prépondérantes par rapport aux interactions électrostatiques.

Le pH du milieu influence aussi de façon notable les quantités adsorbées. En effet, les isothermes d'adsorption du colorant réactif sur les 3 charbons de la série ACA ont été déterminées à différentes valeurs de pH (voir figure 2) [143]. Dans le cas des charbons ACA ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 8,4$) et ACAox ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 10$) pour les pH de 2 et 7, les surfaces des échantillons sont chargées positivement, et pour un pH égal à 12, elles se trouvent chargées négativement. Les isothermes aux différents pH du colorant anionique sur ces deux charbons (figures 2a et 2b) montrent qu'aux pH 2 et 7 la capacité d'adsorption est très supérieure à celle obtenue à pH 12 car dans ce dernier cas il y a une répulsion électrostatique entre le colorant anionique et la surface négative du charbon. Dans le cas du charbon ACAox ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 2$) pour les valeurs de

pH 7 et 12 les échantillons se trouvent chargés négativement. Une élévation du pH de 2 à 7 entraîne une diminution forte de la capacité d'adsorption du colorant (valeur proche de celle obtenue à pH=12) sur l'échantillon ACAox (Figure 2c). Par contre la même élévation du pH a peu d'effets sur la diminution de la capacité d'adsorption des échantillons ACA



FigureIV. 2 : Isothermes d'adsorption à 25 °C du colorant réactif anionique C.I.«reactive red» 241 sur a) ACA, b) ACARED et c) ACAox pour différentes valeurs de pH : pH=2 (■), pH=7 (●) et pH=12 (▲). Les courbes représentent les ajustements au modèle de Langmuir.

CONCLUSION

*La préparation des carbones activés par activation thermochimique avec un mélange de $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ donne un carbone activé mésoporeux d'une surface totale BET relativement bas et que l'utilisation de l'agent activant H_3PO_4 tout seul permet la formation des carbones activés mésoporeux d'une grande surface spécifique, cela est attendu car l'activation chimique développe normalement plus de porosité et donne une surface élevée par rapport à l'activation thermique.

*Des carbonisats de surface spécifique plus petite ($120 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) ont aussi été fabriqués par une activation dans une microonde. Malgré de leurs surfaces spécifiques faibles, il a été montré que ces carbonisats pouvait adsorber une grande quantité des colorants suivants : bleu de méthylène, orange II, et gentiane violet.

*D'après des travaux antérieurs les carbones activés fabriqués par activation thermochimique à la potasse (KOH) possèdent une grande surface spécifique par rapport à ceux obtenus par activation thermochimique à la l'acide orthophosphorique H_3PO_4 et ZnCl_2 , mais un travail très récent montre que le carbone activé au ZnCl_2 possède une surface spécifique plus grande que ceux activés aux H_3PO_4 et ZnCl_2 et que le matériau activé par KOH est essentiellement microporeux par contre les matériaux traités par ZnCl_2 et H_3PO_4 sont respectivement moins microporeux et mésoporeux.

*La surface spécifique et le volume des pores dépendent fortement de la température d'activation.

*Les charbons actifs obtenus par l'activation par CO_2 étaient principalement microporeux.

On peut conclure que le carbone activé de surface spécifique ($S_{\text{BET}} > 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ et indice d'iode $> 900 \text{ mg/g}$) lui confèrent de puissantes propriétés d'adsorption. Par conséquent, le processus d'adsorption utilisant du carbone activé s'avère être une méthode potentiellement viable pour éliminer les polluants des solutions aqueuses.

Dans les études de l'adsorption, les colorants acides et réactifs sont le plus couramment utilisés comme adsorbat, car ces colorants se trouvent fréquemment dans les boues de teinture; les colorants réactifs sont le plus souvent adsorbés sur les bactéries et les algues. L'adsorption est le plus souvent effectuée à un pH compris entre 1 et 3, car elle favorise l'adsorption des colorants acides et réactifs. Les études expérimentale sur la l'adsorption des

colorants par des carbones activés correspond le mieux au modèle de Langmuir qui donne un bon ajustement aux isothermes expérimentales. D'après la bibliographie:

*L'influence de la texture des matériaux sur les propriétés d'adsorption peut être considérée négligeable. D'après des études antérieures il n'y a aucune corrélation entre les capacités d'adsorption des carbones activés et le volume de micropores ou la surface des mésopores ce qui confirme l'importance de la chimie de surface.

*Des études publiées plus récemment montrent que la capacité d'adsorption est significativement influencée par la chimie de surface du carbone activé.

*En réalité, deux mécanismes qui ont lieu en parallèle, permettent d'expliquer l'adsorption des composés organiques sur des CA : le premier fait appel aux forces électrostatiques et le second aux forces dispersives. Ce dernier mécanisme résulte de l'interaction entre les électrons π délocalisés dans les plans de base du charbon actif et les électrons libres dans les anneaux aromatiques et les liaisons multiples des molécules des colorants. Les interactions dispersives sont ainsi favorisées dans les charbons basiques où il y a une plus grande concentration d'électrons libres par rapport aux charbons acides qui ont un grand nombre de fonctions de surface oxygénées qui fixent les électrons des plans de base.

*L'adsorption de colorants cationiques se justifie par un mécanisme qui implique que les forces dispersives sont prépondérantes par rapport aux interactions électrostatiques.

*Le pH du milieu influence aussi de façon notable les quantités adsorbées.

Références

- [1]. P Wuithier, Raffinage et génie chimique, Edition Technip. Paris, 1972.
- [2] <https://www.industrie-techno.com/a-chaque-application-son-charbon-actif.37390>
- [3] <http://www.charbon-vegetal.com/guide-charbon-vegetal.html>
- [4] Alhamed, y. et al. " Sulfur removal from model diesel fuel using granular activated carbon from dates stones activated by ZnCl₂." Fuel 88.1 (2009): p. 87-94.
- [5] Vargas, Alexandro MM, et al. "Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (Delonix regia) pods." Journal of environmental management 92.1 (2011) : p. 178-184.
- [6] Bouchenafa-Saib, N., et al. " Effect of oxidant treatment of date pit active carbons used as Pd supports in catalytic hydrogenation of nitrobenzene." Applied Catalysis A :General 286.2 (2005) : p. 167-174.
- [7] Nait-Merzoug, et al. " Préparation Et Caractérisation D'un Charbon Actif A Base D'un Déchet Agricole." Third International Conference on Energy, Materials, Applied Energetics and Pollution, (2016): p. 36-41.
- [8] Angin, D. et al. " Production and characterization of activated carbon prepared from safflower seed cake biochar and its ability to absorb reactive dyestuff." Applied Surface Science 280 (2013): p. 705-710.
- [9] Gokce, y. et al. " Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol." Applied Surface Science 313 (2014): p 352-359.
- [10] Şahin, Omer, and Cafer Saka. " Preparation and characterization of activated carbon from acorn shell by physical activation with H₂O-CO₂ in two-step pretreatment." Bioresource technology 136 (2013) : p. 163-168.
- [11] S. Hazourli, M. Ziati, A. Hazourli et M. Cherifi Valorisation d'un résidu naturel lignocellulosique en charbon actif exemple des noyaux de dattes- Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Badji Mokhtar, B.P. 12, 23000, Annaba, Algérie 2009.
- [12] Sarah Khirani. Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse ,2007
- [13] CHaouch Noura. " Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées." Thèse doctorat. Université hadj Lakhdar-Batna, (2014) p.23, 31, 40, 41, 42.
- [14] J.A.Macia, A., et al. activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation, carbone, 2004. 42(7): p. 1367-1370.
- [15] Zhang, K., W. H. Cheung, and M. Valix, Roles of physical and chemical properties of activated carbon in the adsorption of lead ions. Chemosphere, 2005.60(8):p.1129-40.

- [16] Sarah Khirani. Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse ,2007.
- [17]Valix, M., W.H. Cheung, and G. McKay, Roles of the textural and surface chemical properties of activated carbon in the adsorption of acid blue dye. *Langmuir*, 2006. 22(10): p. 4574-82.
- [18] Koller, Emilian. Génie chimique. Dunod, (2010), p. 399, 400, 408, 409.
- [19]Suhas, P.J.M. CARROTT, M.Carrott, *Bioresour. Technol.*,2007,98,2301.
- [20]J.M. Dias, M.C.M. Alvim-ferraz, M.F. ALMeida, J. Rivera-utrilla, M. Sanchez- Polo, J. *Environ. Manage.*, 2007,85, 833.
- [21]Bosh.H, the production and characterization of activated carbon of from coconut shell catalized by potassium carbon. 1994. 29:p.949-953.
- [22] Diana C.S.Azevedo, et al., Microporous activated carbon prepared from coconut shell using chemical activation with zinc chlorie. *Microporous and MesoporousMateriels*,, 23 March 2007. 100(1-3,).
- [23] Vvali, M., W.H. Cheung, and G. Mckay, Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. August 2004. 56(5): p. 493-501.
- [24] Mukana.al, Préparation des charbons actifs à partir des sciures de Bagasse de canne à sucre, des bois de Ntola et Lifaki imprégnées dans des solutions de soude caustique. *Rev. Cong.Sci.Nul*, 2000. 16(1): p. 84-92.
- [25] Satonaka, S., T. Isobe, and T. Kayama, Preparation of activated carbon with phosphoric acid from waste liquors, waste sludges and waste from deinking *Research Bulletins of the college Experiments Forests*. . 2, 2000. 41: p. 551-560.
- [26] Rodriguez, J., preparation and caractérisation of actived carbon from eucalyptus fraft lignin. *Carbon*, 1993. 31(1): p. 87-95.
- [27]Reinoso, F.R. and M.M. Sabio, Activated carbons from lignocelulosic materials by chemical and physical activation: an overview. *Carbon*, 1992. 30(7): p. 1111-1118.
- [28] International, Union of Pure and applied Chemistry, *Pure. chem*, 1987. 57: p. 603.
- [29] Ayral, Catherine." Elimination De Polluants Aromatiques Par Oxydation Catalytique Sur Charbon Actif." Thèse De Doctorat. Institut National Polytechnique De Toulouse, (2009), p. 9, 18.
- [30] Fernandez Ibanez, Elena. " Etude De La Carbonisation Et De L'activation De Précurseurs Végétaux Durs Et Mous." Thèse de doctorat. Université De Neuchâtel, (2003),p.16.
- [31] Atheba, Grah Patrick. " Traitement Des Eaux Par Action Combinée De La Photocatalyse Solaire Et De L'adsorption Sur Charbon Actif : Conception Et Réalisation Du Procédé." Thèse De Doctorat Université Paul Verlaine, Metz, (2009), p. 106.

- [32] Fernandez, E., Etude de la Carbonisation et de l'activation de précurseurs végétaux durs et mous thèse université NEUCHATEL, 2002.
- [33] C.Creanga ,Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), mémoire de doctorat, INSTITUTE DE TOULOUSE, P10-13-14 (2007).
- [34] Yahiaoui, Nouara. " étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. " Thèse de magister en chimie de l'Environnement. Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2012), p. 35, 37, 38, 45.
- [35] LE PAPE, Hélène. " Etude Des Propriétés Germicides De Fibres De Carbone Activé : Application A La Décontamination De L'air En Cabine D'avion." Thèse de doctorat. L'université De Limoges, (2003), p 200.
- [36] : N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008).
- [37] :M. Capon, V. Courilleu, C. Valette. Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [38] : J. Majault, " Textiles chimiques, fibres modernes". Editions Eyrolles, 161.
- [39] : Guivarch E." Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques", Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée, (2004).
- [40] :H. Ben Mansour, O. Boughzala, d. Dridi, D. Barillier, Leila Chekir-Ghedira et Ridha Mosrati Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science,« Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement , vol. 24, n° 3, 2011, p. 213-214.
- [41] : A. Benaissa, (2012). Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse Université Abou BakrBalkaid, Tlemcen ,Algérie, p 15-36.
- [42] : N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008).
- [43] :M. Capon, V. Courilleu, C. Valette. Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [44] : J. Majault, " Textiles chimiques, fibres modernes". Editions Eyrolles, 161.
- [45] : Guivarch E." Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques", Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée, (2004).
- [46] :H. Ben Mansour, O. Boughzala, d. Dridi, D. Barillier, Leila Chekir-Ghedira et Ridha Mosrati Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science,« Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement , vol. 24, n° 3, 2011, p. 213-214.

- [47] : A.Benaissa, (2012). Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse Université Abou BakrBalkaid, Tlemcen ,Algérie, p 15-36.
- [48] N.Sedira, étude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de magister, Université MOHAMED CHERIF MASSAADIA SOUK-AHRAS, P 3033,(2013)
- [49] F.Benamroui, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de Magister. université FERHAT ABBAS SETIF .P10 -12-13 (2014).
- [50] : KollerE., " Aide-mémoire Génie chimique ", 3e édition, Paris, (2009) .
- [51] SEDIRA, Nora. " Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes". Thèse de magister en Environnement et traitement des eaux. Université Souk Ahras, (2013), p. 32, 36, 45.
- [52] Benhamed, Imane. "Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique." École Doctorale Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés. Toulouse, (2015), p. 12, 22, 23, 24.
- [53] : Slejko E.L., Dekker M. "Adsorption Technology: a step by step aPProach to process evaluation and Application", Ed M.DKKER, New York,)1985(.
- [54] Sedira, Nora. " Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes". Thèse de magister en Environnement et traitement des eaux. Université Souk Ahras, (2013), p. 32, 36, 45.
- [55] Boulkrah ,Hafida,étude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différentsadsorbants,2008,p12,140 p.
- [56] N.Bougdah, Possibilité de rétention de micropolluants de type pesticides sur des adsorbants naturels, Mémoire de doctorat, université du 20 AOUT 1955-SKIKDA, P29-30-31 (2015).
- [57].Limousin G, Gaudet J. P, Charlet L, Szenknect S, Barthes V, Krimissa M., sorption isotherms: a review on physical bases, modelling and measurement, Applied geochemistry, 2007, 22, p. 249-275.
- [58].Yaacoubi A, Mazet M, Dusart O., Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif : cas du dodecyl sulfate de sodium, des alcools, des phénols, Water Research, 1991,25, p. 929-937.
- [59] Tien C, Adsorption calculations and Modeling. Butterworth-Heinemann, Newton, M (1994).
- [60] Kinniburgh DG. Environ SciTechnol 20 (1986) 895.
- [61] Crini G. ProgPolymSci 30 (2005)
- [62] Guibal E. Sep PurifTechnol 38 (2004) 43.
- [63] Tien C. Adsorption calculations and modeling. Butterworth-Heinemann, Boston, Newton, MA (1994).

- [64] Noll KE, Gounaris V, Hou WS. Adsorption theory in: Adsorption technology for air and water pollution control. Noll KE, Gounaris V, Hou WS, eds. CRC Press 2 (1991) 21.
- [65] Crittenden BD, Thomas WJ. Fundamentals of adsorption equilibria: Adsorption technology & design. Crittenden BD, Thomas WJ, eds, Elsevier 3 (1998) 31.
- [66] Moreno-Castilla C. Carbon 42 (2004) 83.
- [67] Cooney DO. Production and properties of activated carbons in: Adsorption design for wastewater treatment. Cooney DO, ed. CRC Press 2 (1998) 9.
- [68] Radovic I.R, Moreno-Castilla C, Rivera-Utrilla J. Chemistry and Physics of Carbon, Marcel Dekker, New York (2000).
- [69] Rodriguez-Reinoso F., In: Marsh, H., Heintz E. A., Rodriguea-reinoso F. (editors), Introduction to carbon technologies, Spain, Secretariado de publicaciones, (1997) 35-101.
- [70] Laure MELJAC, thèse doctorat : Etude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées Modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène, (2004).
- [71] Boehm, H.P, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, Carbon, 32 (1994) 759-769
- [72] Zawadzki, J, 1988, Chemistry and physics of carbon. Thrower PA, ed. Marcel Dekker New York, 21, 147.
- [73] Ishizaki, C., Marti, I, 1981, Surface oxide structures on a commercial activated carbon, Carbon, 19 (6), 409-412.
- [74] Papirer, E., Guyon, E., Perol, N, 1978, Contribution to the study of the surface groups on carbons—II: Spectroscopic methods, Carbon, 16 (2), 133-140.
- [75] Driel, J.V, 1983, Activated carbon -a fascinating material. Capelle A, de Vooy F, eds. Amersfoort Norit.
- [76] Pereira, M.F.R., Órfão, J.J.M., Figueiredo, J.L, Les charbons actifs dans le traitement des eaux, Presses universitaires de Franche-Comté, Université de Franche-Comté, 2007, Chapitre 7, p 279.
- [77].Dabrowski A, Podkoscielny P, Hubicki Z, Barczak M., Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review, Chemosphere, 2005, 58, p .1049-1070.
- [78].Salame II, Bandosz T.J., Surface Chemistry of Activated Carbons: Combining the Results of Temperature-Programmed Desorption, Boehm, and Potentiometric Titrations, J. Colloid and Interface Science, 2001, 240, p. 252-258.
- [79].Rodriguez-Reinoso F, Molina-Sabio M., Textural and chemical characterization of microporous carbons, Advances in Colloid and Interface Science, 1998, 76, p. 271-294.
- [80].Pradhan B.K, Sandle N.K., Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons, Carbon, 1999, 37, p .1323-1332.
- [81].Toles C.A, Marshall W.E, Johns M.M., Surface functional groups on acid-activated nutshell carbons, Carbon, 1999, 37, p.1207-1214.

- [82].Boehm H., Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon*, 1994, 32, p. 759-769.
- [83].Canizares P, Carmona M, Baraza O, Delgado A, Rodrigo M.A., Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400, *J.Hazardous Materials*, 2006, 131, p. 243- 248..
- [84].Lopez-Ramon M.V, Stoeckli F, Moreno-Castilla C, Carrasco-Marin F., On the Characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon*, 1999, 37, p.1215-1221.
- [85]Bansal R.C, Donnet J.B, Stoecki F., *Active Carbon*, 2nd edition, Marcel Dekker, NewYork, 1988, p.8
- [86]].Villacañas F, Pereira M.F.R, Órfão J.J.M, Figueiredo J.L., Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons, *J. Colloid, Int, Sci*, 2006, 293, p. 128-136.
- [87].Mckay G., *Use of adsorbent for the removal of pollutions from wastewaters*, second edition, CRC Press.Inc, London, 1996, p.48-50.
- [88] Gregg, S.J., Sing, K.S.W, *Adsorption, surface area and porosity*. London, Academic Press (1982).
- [89] Stoeckli, H.F., *Microporous carbons and their characterization: The present state of the art*, *Carbon*, 28 (1), 1-6 (1990).
- [90] Allen, T, *Particule size measurement*. Ed. Chapman and Hall (1977) 401.
- [91] Carman, P.C, *L'écoulement des gaz à travers les milieux poreux*. P.U.F. 87, (1961).
- [92] Bahnes. Zohra. "Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif ". Thèse de Doctorat enChimie. Université Abdeihamid ibn Badis Mostaganem, (2018), p. 16, 17.
- [93] Rodriguez-Reinoso, F., Linares-Solano, A, 1988, *Microporous structures of activated carbons as revealed by adsorption techniques*, in *Chemistry and Physics of Carbon*. Thrower PA, ed. Marcel Dekker, New York 21, 1.
- [94] Patrick, J.W, 1995, *Porosity in Carbons*, Edward Arnold.
- [95] Linares-Solano, A, *Textural characterization of porous carbons by physical adsorption of gases in: Carbon and Coal Gasification*. Nato ASI Series, E105. Figueiredo, J.L.,Moulijn, J.A, eds. MartinusNijhoff Publishers Dordrecht (1986) 37.
- [96] Rodriguez-Reinoso, F., Martin-Martinez, J.M., Prado-Burguete C., McEnaney, B, 1987, A standard adsorption isotherm for the characterization of activated carbons, *J, Phys, Chem*, 91, 515-516.
- [97] Pierce C., 1953, *Computation of Pore Sizes from Physical Adsorption Data*, *J, Phys. Chem.*,57, 149-152.
- [98] Orr, C., Dalla-valle, J.M., 1959, *Fine particle measurements*, ch. 20, Mac MILLAN New York.

- [99] Barret, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., 1951, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Amer.Chem., Soc*, 73, 373-380.
- [100] Weeler, A., *Catalyst*, Symposia june 1945 and june 1946 Gibson island A.A.A.S conference.
- [101] Namane, A., Mekarzia, A., Benrachedi, K., Belhaneche-Bensemra, N., Hellal, A, 2005, Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 , *J, Hazard, Mater*, B119, 189–194.
- [102] Nakanishi, A., Tamai, M., Kawasaki, N., Nakamura, T., Araki, M., Tanada, S., 2002, Characterization of water adsorption onto carbonaceous materials produced from food wastes, *J, Colloid, Int, Sci*, 255, 59-63.
- [103] Hirata, M., Kawasaki, N., Nakamura, T., Matsumoto, K., Kabayama, M., Tamura, T, Tanada, I, 2002, Adsorption of dyes onto carbonaceous materials produced from coffee grounds by microwave treatment, *J, Colloid, Int, Sci*, 254, 17–22.
- [104] Tsunoda, R., Ozawa, T., J.-I, Ando, 1998, Ozone treatment of coal and coffee grounds based active carbons: water vapor adsorption and surface fractal micropores, *J, Colloid, Int, Sci*, 205, 265–270.
- [105] Nakamura, T., Tokimoro, T., Kawasaki, N., Tanada, S, 2003, Decolorization of acidic dye by charcoal from coffee grounds, *J, Health, Sci*, 49, 520–523.
- [106] Evans, M.J.B., Halliop, E., MacDonald, J.A.F, 1999, The production of chemically activated carbon, *Carbon*, 37, 269–274.
- [107] A. Reffas. V. Bernardet, B. David, L. Reinert, M. BencheikhLehocine , M. Dubois , N. Batisse , L. Duclaux , Carbons prepared from coffee grounds by H_3PO_4 activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL, *Journal of Hazardous Materials*, 175 (2010) 779–788.
- [108] SoriyaMelouki, AbdelbakiReffas, Abdellah Merrouche, Laurence Reinert et Laurent Duclaux, *Revue des Sciences de l'Eau*, Volume 32, numéro 4, 2020, p. 316-474
- [109] F. Caturla, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, Preparation of activated carbon by chemical activation with $ZnCl_2$, *Carbon*, 29 (1991) 999-1007.
- [110] Z. Hu, M. Srinivasan, Y. Ni, Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons, *Carbon*, 39 (2001) 877-886.
- [111] Laksaci Hamza, Étude de l'activation d'un résidu local « marc de café ». Application à l'adsorption en solution, Thèse de doctorat en chimie, USTHB, 2017
- [112] BelhamdiBadreddine, Mécanisme d'adsorption des acides aminés sur charbon actif. Régénération in situ du charbon actif par voie chimique, Thèse de doctorat 3^{ème} cycle LMD en chimie, USTHB, 2018
- [113] Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, F, 1988, *Active carbon*, New York, Marcel Decker.

- [114] Sekirifa Mohamed Lamine Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux Thèse de doctorat en Génie chimique, Université Badji Mokhtar, Annaba, 2012/2013.
- [115] M.A. Tadda, A. Ahsan, A. Shitu, M. El Sergany, T. Arunkumar, Bipin Jose, M. AbdurRazzaque, N.N. NikDaud, A review on activated carbon: process, application and prospects, Journal of Advanced Civil Engineering Practice and Research © Ababil Publishers.
- [116] Debela Tesfaye, Removal of lead from wastewater using corn cob activated carbon as an adsorbent, Thèse en chimie et bioingénierie, Université d'Addis Ababa, Ethiopie, 2016.
- [117] Dabrowski A, Podkosciely P, Hubicki Z, Barczak M, Chmosphere 58 (2005) 1049.
- [118] Radovic LR, Moreno-Castilla C, Rivera- Utrilla J. Carbon material as adsorbents in aqueous solutions in: Chemistry and Pysics of Carbon. Radovic I.R, ed. Marcel Dekker, New York 27 (2000) 227.
- [119] Moreno-Castilla C. Carbon 42 (2004)2004 83.
- [120] Cooney DO. Production and properties of activated carbons in : Adsorption design for wastewater treatment. Cooney DO, ed. CRC Press 2 (1998) 9
- [121] Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Orfao JJM. Carbon 37 (1999) 1379.
- [122] Adam O, Bitschené M, Torri G, De Giorgi F, Badot PM, Crini G. Sep Purif Technol 46 (2005) 11.
- [123] Crini G. Bioresour Technol 97 (2006) 1061.
- [124] Jia Y, Wang R, Fane AG. ChemEng J 116(2006) 53.
- [125] Henze M. Wastewater treatment – Biological and chemical process. Henze M, ed. Springer (2001).
- [126] Tuhkanen TA. UV/H₂O₂ processes in : Advanced oxidation process for water and wastewater treatment. Parsons S, ed. IWA Publishing 4 (2004) 86.
- [127] Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J, 2000, Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions in: Chemistry and Physics of Carbon. Radovic, L.R, ed. Marcel Dekker New York, 27, 227.
- [128] Faust, S., Aly, O, Adsorption processes for water treatment. Boston Butterworths, 1987.
- [129] Coughlin, R.W., Ezra, F.S, 1968, Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon, Environ, Sci, Technol, 2, 291-297.
- [130] Mattson, J.S., Mark Jr, H.B., Malbin, M.D., Weber Jr, W.J., Crittenden, J.C, 1969, Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols, J, Colloid, Int, Sci, 31 (1), 116-130.
- [131] Boehm, H.P, 1994, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, Carbon, 32 (5), 759-769.

- [132] Rodriguez-Reinoso, F, 1998, The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, *Carbon*, 36 (3), 159-175.
- [133] Villacañas, F., Pereira, M.F.R., Órfão, J.J.M., Figueiredo, J.L, 2006, Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons, *J, Colloid, Int, Sci*, 293 (1), 128-136.
- [134] Franz, M., Arafat, H.A., Pinto, N.G, 2000, Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon, *Carbon*, 38 (13), 1807-1819.
- [135] Pendleton, P., Wong, S.H., Schumann, R., Levay, G., Denoyel, R., Rouquero, J, 1997, Properties of activated carbon controlling 2-Methylisoborneol adsorption, *Carbon*, 35 (8), 1141-1149.
- [136] Mahajan, O.P., Moreno-Castilla, C., Walker Jr. P.L.W, 1980, Surface-Treated Activated Carbon for Removal of Phenol from Water, *Sep, Sci, Technol*, 15, (10) 1733-1752.
- [137] Moreno-Castilla, C, 2004, Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, 42 (1), 83-94.
- [138] Radovic, L.R., Silva, I.F., Ume, J.I., Menéndez, J.A., León y León, C.A., Scaroni, A.W, 1997, An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electronwithdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons, *Carbon*, 35 (9), 1339-1348.
- [139] Haydar, S., Ferro-Garcia, M.A., Rivera-Utrilla, J., Joly, J.P, 2003, Adsorption of p-nitrophenol on an activated carbon with different oxidations, *Carbon*, 41 (3), 387-395.
- [140] Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., López-Rarnón, M.V., Carrasco-Marin, F, 1995, Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal, *Carbon*, 33 (6), 845-851.
- [141] Pereira, M.F.R., Soares, S.F., Órfão, J.J.M., Figueiredo, J.L, 2003, Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups, *Carbon*, 41(4), 811-821.
- [142] Faria, P.C.C., Órfão, J.J.M., Pereira, M.F.R, 2004, Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, *Wat, Res*, 38 (8), 2043-2052.
- [143] Órfão, J.J.M., Silva, A.I.M., Pereira, J.C.V., Barata, S.A., Fonseca, I.M., Faria, P.C.C., Pereira, M.F.R, 2006, Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons— Influence of pH, *J, Colloid, Int, Sci*, 296 (2), 480-489.
- [144] Leon y Leon, C.A., Solar, J.M., Calemma, V., Radovic, L.R, 1992, Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon, *Carbon*, 30 (5), 797-811.

Résumé:

Ce travail est une étude concernant les différentes méthodes de fabrication des carbones activés et leurs caractérisations texturales ainsi que l'influence de pH sur la capacité d'adsorption d'un colorant anionique dans solution aqueuse sur carbone activé commercial (ACA), carbone activé oxydé (ACAox) et carbone activé réduit (ACAre) pour différentes valeurs de pH : pH=2, pH=7 et pH=12. Une étude comparative sur des isothermes d'adsorption à 25 °C et à pH=7, pour divers colorants à partir de solutions aqueuses (colorant réactif anionique et colorant basique cationique) adsorbés par le carbone commercial (ACB), carbone activé oxydé (ACBox) et carbone activé réduit (ACBre). Les courbes d'isothermes d'adsorption à (25 °C ; pH=7) et à (25 °C ; différentes valeurs de pH : 2, 7 et 12) représentent les ajustements au modèle de Langmuir.

- **Mots-clés:** Carbones activés; Méthode de fabrication; Porosité; adsorption (réactivité); Composés organiques (colorants).

Abstract

This work is a study concerning the different methods of manufacturing activated carbons and their textural characterizations as well as the influence of pH on the adsorption capacity of an anionic dye (in aqueous solution) on commercial activated carbon (ACA), oxidized activated carbon (ACAox) and reduced activated carbon (ACAre) for different pH values: pH = 2, pH = 7 and pH = 12. A comparative study on adsorption isotherms at 25 °C and at pH = 7, for various dyes from aqueous solutions (anionic reactive dye and cationic basic dye) adsorbed by commercial carbon (ACB), oxidized activated carbon (ACBox) and reduced activated carbon (ACBre). The adsorption isotherm curves at (25 °C; pH = 7) and at (25 °C; different pH values: 2, 7 and 12) represent the fits to the Langmuir model.

- **Keywords:** Activated carbons; Method of manufacture; Porosity; adsorption (reactivity); Organic compounds (dyes).

المخلص

هذا العمل عبارة عن دراسة تتعلق بالطرق المختلفة لتصنيع الكربون المنشط وخصائصه التركيبية وكذلك تأثير الأس الهيدروجيني على قدرة امتزاز صبغة انيونية في محلول مائي على الكربون المنشط التجاري (ACA)، الكربون المنشط المؤكسد (ACAox)، والكربون المنشط المرجع (ACAre)، لقيم مختلفة من الأس الهيدروجيني: الأس الهيدروجيني: pH=2, pH=7 et pH=12 ودراسة مقارنة حول متساوي درجة الحرارة الامتزاز عند درجة حرارة 25 ° مئوية و عند الأس الهيدروجيني pH=7 لأصباغ مختلفة من المحاليل المائية (صبغة تفاعلية انيونية وصبغة أساسية كاتيونية) ممتزة بواسطة الكربون التجاري (ACB) الكربون المنشط المؤكسد (ACBox) والكربون المنشط المرجع (ACBre) منحنيات متساوي درجة الامتزاز عند درجة حرارة 25 ° مئوية عند قيم الأس الهيدروجيني المختلفة 2, 7, 12 تمثل تتحاكم لانجمير.

- **الكلمات الرئيسية:** الكربون المنشط، طريقة التصنيع، المسامية الامتزاز (التفاعلية)، المركبات العضوية (الأصباغ).