

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

Université de M'sila

Faculté des sciences

Département de chimie



N° d'ordre :

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magistère

Spécialité : Chimie

Option : Chimie organique

Par :

Naziha LADJAL

Thème

***Elaboration, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés
et étude de leurs propriétés en adsorption de composés
organiques.***

Soutenu publiquement le : 13/ 10 /2013

devant le jury composé de :

Mr. DJ. Zeghough	Professeur	Président	U. M'sila
Mr. D. Ouali	Professeur	Rapporteur	U. M'sila
Mr. A. Reffas	Maître de conférences (B)	Co-Rapporteur	U. M'sila
Mr. M. Bounekhal	Professeur	Examineur	U. F. A. Sétif
Mr.L.Benmekhbi	Maître de conférences (B)	Invité	U. M'sila

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mon père : « *Nadir* »

A ma mère : « *Zinebe* »

A mes sœurs :

« *Hassina, Merzaka, son mari et son fille "Ranime", Youssra* »

A mes frères :

« *A.malek , A .raouf , A. nour* ».

Remerciements

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

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Mr : D.OUALI Professeur à l'université de M'sila, d'avoir accepté d'être le promoteur de cette mémoire et d'avoir consacré une partie de son temps à la direction de ce travail ainsi qu'à la confiance qu'il m'a accordée.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Mr : A.REFFAS Maitre de Conférences à l'université de M'sila, pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de co-diriger cette étude et de s'être investi dans le suivi scientifique de mon travail, pour ses orientations et ses remarques fructueuses.

Je remercie vivement les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail.

Je remercie beaucoup Mr : DJ.ZEGHOUGH Professeur à l'université de M'sila, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance, qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je tiens aussi à remercier Mr : M.BOUNEKHL Professeur à l'université : F. A. Sétif, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant de l'examiner, qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Mes remerciements s'adressent également à Mr : L.BENMEKHBI Maitre de Conférences à l'université de M'sila, d'avoir accepté d'examiner ce mémoire, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Mr : L. DUCLAUX Professeur au Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement à l'université de Savoie (France), pour son aide, son soutien et pour l'analyse de BET.

Je voudrai marquer une reconnaissance particulière à Mr : S.TORCHI Maitre assistant à l'université de M'sila, pour son aide précieuse, ses conseils et ses encouragements.

Ma gratitude à Mr : MLOUKI, A.BENYAHIA (chef du département de Chimie), RAHMONI, BAHLOULI, MOKRANI et à Mme GHANEME pour leurs aides et leurs soutiens.

Je remercie également Mr : Zitouni (chef des laboratoires de chimie), Kamel (chef des laboratoires de SNV) et Mme Karima (chef des laboratoires SM) pour leurs aides.

Merci aussi à Mr : Bendaoude (directeur de TINDAL) et Mme Chicouche pour leurs aides. Et enfin, je suis spécialement reconnaissante envers ma famille qui a toujours été présente surtout mon père.

SOMMAIRE

Liste des figures.....	I
Liste des tableaux.....	III
Nomenclature.....	IV
Introduction générale	1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1.Les colorants.....	3
I.1.1.Introduction.....	3
I.1.2.la chimie des colorants.....	3
I.1.3. Classification des colorants	5
I.1.3.1. Classification chimique	5
I.1.3.1.1.Colorants azoïques	5
I.1.3.1.2.Colorants anthraquinoniques.....	6
I.1.3.1.3.Colorants de triphénylméthane.....	6
I.1.3.1.4.Colorants indigoïdes	6
I.1.3.2.Classification tinctoriale.....	7
I.1.3.2.1. Les colorants acides ou anioniques	7
I.1.3.2.2. Les colorants basiques ou cationiques.....	7
I.1.3.2.3. Colorants à complexe métallique (mordants).....	8
I.1.3.2.4. Les colorants réactifs	8
I.1.3.2.5.Les colorants directs (ou substantifs)	8
I.1.3.2.6 .Les colorants de cuve.....	9
I.2.Charbon actif	9
I.2.1.Introduction	9
I.2.2.Historique et origine du charbon actif.....	9

I.2.3.Fabrication du charbon actif	10
I.2.3.1.Choix du matériau d'origine (précurseurs)	10
I.2.3.1.1.précurseurs d'origine végétale (Biomasse)	10
I.2.3.1.1.1.Constitution des matériaux végétaux.....	11
I.2.3.2.Procèdes de fabrication du charbon actif.....	12
I.2.3.2.1.Carbonisation	12
I.2.3.2.1.1.Transformations chimiques et physicochimiques pendant la pyrolyse (décomposition thermique des matériaux végétaux).....	13
I.2.3.2.2.Activation.....	13
I.2.3.2.2.1.Activation physique	14
I.2.3.2.2.2.Activation chimique	14
I.2.3.2.2.3.Transformations chimiques et physico-chimiques intervenant dans l'activation.....	15
I.2.4. Propriétés physiques.....	15
I.2.4.1. Structure du charbon actif	15
I.2.4.2.Texture du charbon actif.....	17
I.2.5.Propriétés chimiques	19
I.2.5.1.Composition globale du charbon actif.....	19
I.2.5.2.Propriétés superficielles du charbon actif	20
I.2.5.3.Les fonctions de surfaces du charbon actif.....	21
I.2.5.3.1. Caractère acide d'un charbon actif.....	22
I.2.5.3.2. Caractère basique d'un charbon actif.....	22
I.2.6.Caractérisations du charbon actif.....	23
I.2.6.1.Caractérisations texturale.....	23
I.2.6.1.1.Caractérisation par adsorption d'iode et de bleu de méthylène	23
I.2.6.1.1.1.Indice d'iode	23
I.2.6.1.1.2.Caractérisation par adsorption de bleu de méthylène	24

I.2.6.1.2.Caractérisation par adsorption-désorption gazeuse (N ₂ à 77 K).....	25
I.2.6.1.2.1.Surface spécifique d'un adsorbant	25
I.2.6.1.2.2.Le volume poreux	26
I.2.6.1.2.3.Mesures de la surface spécifique par la méthode BET	28
I.2.6.1.2.4.Equation de Kelvin et hystérésis	30
I.2.6.1.2.5.Détermination du volume microporeux.....	31
I.2.6.1.2.5.1.Méthode de Dubinin-Radushkevich (DR)	31
I.2.6.1.2.5.2.Méthode de Horvath-Kawazoé (HK).....	32
I.2.6.1.2.5.3.Méthode t	33
I.2.6.1.2.6.Détermination d'une distribution de pores.....	33
I.2.6.1.2.6.1.La distribution de la taille des pores.....	33
I.2.6.1.2.6.2. Mesure de la distribution poreuse par la méthode BJH.....	33
I.2.6.2.Caractérisation chimique (Chimie de surface)	34
I.2.6.2.1.La neutralisation sélective ou titrage de Boehm.....	34
I.2.6.2.2.Le pH de point de charge nulle (pHpzc).....	35
I.2.6.2.3.La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ..	36
I.3.Adsorption	37
I.3.1.Introduction.....	37
I.3.2.Définition de l'adsorption.....	37
I.3.3.Types de l'adsorption.....	37
I.3.3.1.Adsorption chimique (ou chimisorption).....	37
I.3.3.2.Adsorption physique (ou physisorption).....	38
I.3.4.Les Paramètres influençant l'adsorption	38
I.3.4.1.Surface spécifique	39
I.3.4.2.Porosité	39

I.3.4.3.Nature de l'adsorbat	39
I.3.4.4.Caractéristiques de l'adsorbant.....	39
I.3.4.5.Polarité	40
I.3.4.6.pH	40
I.3.4.7.Température	40
I.3.5.Cinétique de l'adsorption.....	41
I.3.5.1.Description du mécanisme d'adsorption.....	41
I.3.5.2.Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	42
I.3.5.2.1.Modèles basés sur la composition des milieux.....	42
I.3.5.2.1.1.Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	42
I.3.5.2.1.2.Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre.....	43
I.3.5.2.2.Modèle basé sur la diffusion moléculaire.....	43
I.3.5.2.2.1.Modèle de la diffusion intra particule	43
I.3.6.Isothermes d'adsorption.....	44
I.3.6.1.Capacité d'adsorption	44
I.3.6.2.Classification des isothermes d'adsorption.....	45
I.3.6.2.1.L'isotherme de classe C.....	45
I.3.6.2.2.L'isotherme de classe L	46
I.3.6.2.3.L'isotherme de classe H	46
I.3.6.2.4.L'isotherme de classe S	46
I.3.6.3.Modélisation des isothermes d'adsorption	47
I.3.6.3.1.Modèle de Langmuir (1916)	47
I.3.6.3.2.Modèle de Freundlich	48
I.4.Applications des charbons actifs.....	49
I.4.1.Introduction	49
I.4.2.Charbon actif comme adsorbant.....	49

I.4.2.1.Applications dans le traitement des eaux	50
I.4.2.1.1.Adsorption des composés organiques.....	50
I.4.2.1.2.Adsorption de composés inorganiques (Adsorption de métaux lourds)..	52

Chapitre II

Préparation des charbons activés par activation phosphorique et caractérisation de la chimie de surface et de la texture poreuse

II.1.Les Charbons actifs	53
II.1.1.Charbon actif végétal commercial (CAC)	53
II.1.2.Préparation des charbons actifs à partir des coques des noyaux d'abricots	53
II.1.2.1.Mode de préparation	53
II.1.2.2.Rendement de la production et perte de masse (« burn-off ») lors du traitement thermique d'activation.....	54
II.1.3.Caractérisation des charbons actifs	57
II.1.3.1.Caractérisation chimique	57
II.1.3.1.1.pH des charbons, le pH du point de charge zéro pH_{PZC} et les groupe fonctionnels de surface	57
II.1.3.1.1.1.Détermination de pH des charbons actifs	57
II.1.3.1.1.2.Les valeurs de pH du point de charge zéro (pH_{PZC}) des charbons actifs.....	57
II.1.3.1.1.3.La neutralisation (titrage de Boehm)	58
II.1.3.1.2.Etudes par spectroscopie infrarouge (IRTF)	60
II.1.3.1.2.1.Technique expérimentale	60
II.1.3.1.2.2.Résultats et discussion	61
II.1.3.1.2.2.1.Attribution des bandes d'absorption IR	61
II.1.3.2.Caractérisation de la texture poreuse	65
II.1.3.2.1.La texture poreuse observée par adsorption/désorption de N_2 à 77 K .	65

II.1.3.2.2.Caractérisation par adsorption d'iode et de bleu de méthylène	70
II.1.3.2.2.1.Détermination de l'indice d'iode	70
II.1.3.2.2.2.Caractérisation par adsorption du colorant bleu de méthylène	71

Chapitre III

Adsorption de colorant Rouge Nylosan N-2RBL sur les charbons étudiés

III.1.Caractéristiques physico-chimiques du colorant Rouge Nylosan N-2RBL.....	76
III.1.1.Choix du colorant	76
III.1.2.Spectre d'absorption en UV-visible	77
III.2.Protocoles expérimentaux	78
III.2.1.Préparation des solutions du colorant Rouge Nylosan N-2RBL	78
III.2.2.Méthode de dosage des solutions du colorant Rouge Nylosan N-2RBL	78
III.2.2.1.Dosage par spectrophotométrie UV-visible	78
III.2.3.Etablissement de la courbe d'étalonnage	79
III.2.4.Contrôle du non dégradation du colorant Rouge Nylosan N-2RBL à la..... lumière du jour.	80
III.3.Protocole expérimental d'adsorption en « batch »	81
III.4.Effet du pH sur l'adsorption de colorant Rouge Nylosan N-2RBL et identification du mécanisme d'adsorption.....	82
III.5.Evaluation du pH final en fonction du pH initial	87
III.6.Variation du pH avec le temps de contact pour l'élimination de colorant par des charbons actifs.....	88
III.7.Cinétique d'adsorption	89
III.7.1.Modélisation (Ordre cinétique de l'adsorption)	91
III.7.1.1.Modèle du pseudo-premier ordre	92
III.7.1.2.Modèle de pseudo-deuxième ordre	93
III.7.1.3.Modèle de diffusion intraparticulaire	94

III.7.2.Comparaison des modèles cinétiques	97
III.8.Isothermes d'adsorption du Rouge Nylosan N-2RBL	98
III.8.1.Modélisation des isothermes d'adsorption	101
III.8.1.1.Modèle de Langmuir	101
III.8.1.2.Modèle de Freundlich	102
Conclusion Générale	107
Références	110
Résumé.	

Liste des figures

Figure I.1 : (a) et (b) une feuille de graphène, (c) représentation schématique des microstructures du charbon actif	16
Figure I.2 : Représentation schématique de la structure cristalline du graphite (a) et de la structure "graphitique" d'un charbon actif (b)	16
Figure I.3: (a) structure chimique du charbon actif et représentation schématique de sa structure poreuse, (b) le graphite.....	17
Figure I.4: Représentation de la structure poreuse de charbon actif.....	18
Figure I.5: Principaux groupements fonctionnels oxygénés de la surface du charbon actif...	20
Figure I.6: Représentation des groupements fonctionnels présents en surface du charbon actif	22
Figure I.7 : Groupements oxygénés à caractère basique	23
Figure I.8 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif	25
Figure I.9 : Types d'isothermes de physisorption	26
Figure I.10 : Etapes de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon actif.....	42
Figure I.11 : Les quatre types d'isothermes (d'après Giles 1974).....	47
Figure II.1 : Evaluation de volume poraux total en fonction du « Burn-off » pour différents charbons actifs.....	56
Figure II.2 : Evaluation de la surface BET en fonction du « Burn-off » pour différents Charbons actifs.....	56
Figure II.3 : Évolution du pH final en fonction du pH initial.....	58
Figure II.4 : Spectres de IRTF de charbons actifs.....	64
Figure II.5 : Isothermes d'adsorption /désorption de N ₂ à 77 K sur les charbons actifs.....	66
Figure II.6 : Aire de surface des charbons actifs en fonction du X _p % en poids.....	67
Figure II.7: Volume des pores des charbons actifs en fonction de X _p % en poids.....	67
Figure II.8 : Formule chimique du bleu de méthylène.....	71
Figure II.9 : Isothermes expérimentales d'adsorption à pH=6 et à 20°C du bleu de méthylène (BM) sur les charbons actifs.....	74
Figure II.10 : Linéarisations selon le modèle de Langmuir des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène par les CAPs et le CAC à T=20°C.....	74

Figure III.1: Formule développée du Rouge Nylosan N-2RBL.....	77
Figure III.2 : Spectre d'absorption en UV-visible du colorant Rouge Nylosan N-2RBL.....	78
Figure III-3 : Droite d'étalonnage en spectrophotométrie UV-visible de Rouge Nylosan N-2RBL.....	80
Figure III.4 : Les variations des quantités de colorant adsorbé à l'équilibre en fonction du pH	83
Figure III.5 : Détermination des pKa du Rouge Nylosan N-2RBL de concentration 10g.L^{-1} par un dosage pH-métrique avec une solution de HCl (0,1N) à température ambiante.....	84
Figure III.6 : Evolution de la charge de la molécule de Rouge Nylosan N-2RBL en fonction du pH en tenant compte des pKa mesurés dûs à la réactivité acido-basique des groupes amines et hydroxyle.....	84
Figure III.7 : Evaluation du pH final (pH de mélange après 24h) en fonction du pH initial (pH ajusté de la solution).....	88
Figure III.8 : Variation du pH des suspensions de charbons actifs en fonction du temps lors d'adsorption de colorant; conditions : $C_0 = 100\text{ mg.L}^{-1}$, $V = 100\text{ mL}$, $\text{pH}_i = 4$, $m = 0,1\text{g}$, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$	89
Figure III.9 : Cinétiques d'adsorption du Rouge Nylosan N-2RBL sur les charbons actifs..	90
Figure III.10 : Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre de Rouge Nylosan N-2RBL sur les différents charbons actifs.....	92
Figure III.11 : Cinétique d'adsorption de pseudo deuxième -ordre de Rouge Nylosan N-2RBL sur les différents charbons actifs.....	94
Figure III.12: Cinétiques d'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL par les charbons actifs étudiées : modèle de diffusion intraparticulaire.....	95
Figure III.13 : Comparaison des cinétiques mesurées et modélisées pour l'adsorption du colorant anionique Rouge Nylosan N-2RBL sur les CAPs (condition : $m=0,1\text{g}$, vitesse d'agitation 300 t/min , taille de la particule $75\text{ }\mu\text{m}$, $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH} = 4$).....	98
Figure III.14: Isothermes d'adsorption du Rouge Nylosan N-2RBL sur différents charbons actifs utilisées, conditions : $m= 0,1\text{g/ }100\text{mL}$, $\text{pH} = 4$, $T = 20^{\circ}\text{C}$, $V=300\text{tr/min}$	100
Figure III.15 : Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL sur CAPs et CAC à température 20°C	102
Figure III.16 : Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL sur CAPs et CAC à température $20\text{ }^{\circ}\text{C}$	103

Liste des tableaux

Tableau (I.1): Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	5
Tableau (I.2) : Répartition des pores d'un charbon actif.....	19
Tableau (II.1) : Rendement de production et perte de masse « Burn-off » de l'activation chimique des CAPs en fonction du rapport d'imprégnation en acide phosphorique.....	55
Tableau (II.2): Caractéristiques chimiques de surface des charbons actifs.....	60
Tableau (II.3): Propriétés de texture obtenues par des études d'adsorption/désorption de N ₂ à 77 K.....	69
Tableau (II.4): Paramètres de Langmuir pour une modélisation des l'isothermes d'adsorption du bleu de méthylène par sept charbons actifs.....	75
Tableau (III.1) : Caractéristiques physico-chimiques du Rouge Nylosan N-2RBL.....	76
Tableau (III.2) : Evolution du colorant Rouge Nylosan N-2RBL à la lumière du jour après 60 jours d'exposition.....	81
Tableau (III.3) : Comparaison entre les valeurs d'entrecroisement des courbes de (pH _f = pH _i) et les pH _{PZC}	87
Tableau (III.4) : Résultats d'application du modèle de pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre, et de diffusion intraparticulaire des différents charbons actifs utilisées dans l'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL.....	96
Tableau (III.5) : Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour une modélisation de l'isotherme d'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL sur CAPs et CAC.....	104

Nomenclature

ABS : Absorbance

BET : Brunauer, Emmet et Teller

BJH : Barrett Joyner Halenda

BM : Bleu de méthylène

CA : Charbons actifs

CAC : Charbon actif commercial

CAG : Charbons actifs en grains

CAP : Charbon actif en poudre

CAPs : Charbons actifs préparés en poudres

DBO : Demande biologique en oxygène

DR : Dubinin-Radushkevich

KN : Kilo newton

Ph : Phényle

pH_{PZC} : pH de point de charge nulle

RN : Rouge nylosan N-2RBL

STP : Standard temperature and pression

IR : Infrarouge

IR TF : Infrarouge de transformer de Fourier

I. U. P.A .C : International union of pure and applied chemistry

UV : Ultraviolet

Xp : Rapport d'imprégnation

ΔG : Energie libre molaire de réaction (en J.mol⁻¹).

Introduction générale

Introduction :

Actuellement, à travers toute la planète, les efforts relatifs à la préservation de l'environnement à savoir la faune et la flore prennent une grande importance au cours du temps. Aussi ce domaine attire l'attention de tous les chimistes verts surtout en ce qui concerne la pollution des eaux et leurs contaminations par les colorants.

Les colorants sont invariablement rejetés dans les résidus industriels qui affectent le milieu aquatique, les sols et par conséquent les plantes. La présence de molécules organiques variées, en particulier avec des noyaux aromatiques, ainsi que la grande stabilité des colorants modernes, conduit à l'inefficacité des traitements classiques tant physico-chimiques que biologiques dans l'élimination [1, 2].

L'adsorption est considérée comme la méthode la plus efficace pour le traitement des effluents colorés, même lorsque les eaux en contiennent de très petite quantité [3, 4]. Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé pour l'élimination des polluants colorés [5].

Parce que les charbons actifs commerciaux sont relativement chers, plusieurs enquêtes ont été menées par des scientifiques pour trouver d'autres substituant [6, 7]. Parmi ces matériaux on cite les déchets agricoles qui attirent beaucoup de considérations en raison de leurs faibles coûts. Plusieurs activations ont été appliquées sur ces déchets agricoles pour améliorer leurs surfaces spécifiques rapportées dans la littérature telque les tiges de maïs [8], une boue activée [9], l'huile de palme [10], les noyaux d'olives [11] et marc de café [12].

A l'heure actuelle la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons activés à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux. Elaborer des charbons activés à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressant du point de vue économique car nous profitons, à partir de transformations simples, d'une application directe de ces matériaux de départ [13].

Différentes études ont été consacrées [14, 15, 16] à la production et la caractérisation de charbons activés provenant de matériaux de différentes sources végétales [14, 15, 16].

L'abricotier, constitue l'une des meilleurs richesses de l'Algérie, notamment au niveau de la wilaya de M'sila, qui constitue l'une des régions les plus productives. Elle occupe la deuxième place à l'échelle nationale après la wilaya de Batna. Ceci nous a permis de choisir

la coque de noyaux d'abricot, qui sont principalement produit dans cette wilaya et le protocole suivi est la préparation de six charbons actifs à partir de ce déchets, il s'agit d'une activation thermochimique en utilisant de l'acide phosphorique à différentes concentrations.

Les matériaux résultants ont été utilisés pour enlever (éliminer) une teinture de base de colorant anionique (acide) « Rouge Nylosan N-2RBL très utilisé dans l'industrie textile de polyamide » par adsorption à partir des solutions aqueuses.

Le premier chapitre de cette mémoire présente une étude bibliographique relative aux colorants textiles, au phénomène d'adsorption en phase aqueuse et aux applications des charbons actifs dans le traitement des eaux et notamment pour l'adsorption des colorants.

Dans le deuxième chapitre de mémoire, nous présenterons tout d'abord la description du mode d'activation de la coque d'abricot par imprégnation phosphorique puis la caractérisation texturale et chimique des produits obtenus.

L'étude de l'adsorption du colorant anionique Rouge Nylosan N-2RBL sur les charbons actifs synthétisés et un charbon actif commercial fait l'objet du troisième chapitre. Nous avons étudié la cinétique, l'isotherme d'adsorption, le pH et la concentration du milieu.

Enfin, nous avons comparé les performances des différents charbons actifs dans différentes conditions du milieu aqueux, ce qui nous a permis de conclure quant à la possibilité de produire, à partir de la coque d'abricot un charbon actif efficace pour l'élimination du colorant Rouge Nylosan N-2RBL.

CHAPITRE I

Etude bibliographique

I.1.Les colorants

I.1.1.Introduction :

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc...

La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de couplage, qui facilitent son utilisation. Les colorants sont différents des pigments, ce sont des composés solides finement divisés qui doivent être mélangés avec des liants avant leur application sur les surfaces. Les pigments sont en effet insolubles dans le milieu où ils sont appliqués.

De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi, dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. Ceci a permis le développement du commerce entre les différentes peuplades de l'époque. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX^{ème} siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, les quels sont mieux adaptés à de nombreux usages particuliers [17].

Le premier écrit faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans avant J.C. Ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique. Il l'appela "mauve", c'est l'aniline qui est un colorant basique. L'industrie des colorants synthétiques était alors née [18].

I.1.2.La chimie des colorants :

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation

chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation.

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 chromophore, la molécule colorante étant le chromogène (l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée). Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande et plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés dans le tableau (I.1)) [19].

Les chromophores sont des groupes non saturés présentant des électrons π et / ou des doublets libres d'électrons dits non liants (électrons n) situés sur des hétéroatomes comme l'oxygène ou l'azote. Les molécules de colorants possèdent aussi, souvent, des groupes dits auxochromes qui peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore. Le changement de coloration est produit par les doublets libres de l'auxochrome qui, en participant au système conjugué, entraînent un déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes. De plus, les spectres sont fortement modifiés par des particularités de structure comme la conjugaison de liaisons multiples qui simultanément déplace le maximum d'absorption vers le visible.

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, de groupes auxochromes et de noyaux aromatiques (cycles benzéniques, anthracène). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π . La molécule absorbe alors dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées.

Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont classés par intensité croissante dans le tableau suivant :

Tableau (I.1) : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [19].

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 (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

I.1.3. Classification des colorants :

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc).

I.1.3.1. Classification chimique :

Les colorants sont répartis en différentes familles selon la nature chimique des chromophores présents. Parmi ces familles, on peut citer les colorants azoïques, qui présentent une large gamme de couleurs et sont très utilisés, les colorants anthraquinoïques, les colorants de la famille du triphénylméthane et les colorants indigoïdes.

I.1.3.1.1. Colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) qui a été découvert par Griess en 1858, reliant deux noyaux benzéniques. Suivant le nombre de chromophores -N=N- on distingue les monoazoïques, diazoïques et polyazoïques. La classe de ces colorants est très développée et elle comporte plus de 1000 produits commercialisés et représente plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes [19, 20]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Ces catégories de colorants sont synthétisées par diazotation d'amines aromatiques et réaction de copulation avec des phénols. Il est estimé que 10 – 15 % des quantités initiales sont perdues durant les

procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents. Or ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [21].

I.1.3.1.2. Colorants anthraquinoniques :

Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes. Avec leurs nuances bleus et turquoise ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle $>C=O$ sur un noyau quinonique qui est le chromogène [20]. Malgré leurs méthodes complexes de fabrication, les colorants anthraquinoniques trouvent une grande variété d'applications notamment lorsque leur stabilité de coloration est supérieure à celle des colorants azoïques. Ils constituent en effet la classe des colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.

I.1.3.1.3. Colorants de triphénylméthane :

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles de phényle liés à un carbone central. La coloration intense des triphénylméthanes provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.

I.1.3.1.4. Colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration des

Jeans et de formule chimique : $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Ainsi, les homologues sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants en textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques, en la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [22].

I.1.3.2.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 (voir tableau (I.1)) [23].

I.1.3.2.1.Les colorants acides ou anioniques :

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates permettant leur solubilisation dans l'eau, ils sont ainsi dénommés acides 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 groupements amino des fibres textiles [23]. Ils appartiennent aux deux plus grandes classes de colorants: azoïques et anthraquinoniques. Cette classe de colorants est importante pour les nuances. Il est nécessaire d'ajuster le pH du bain de teinture selon la nature du colorant.

I.1.3.2.2.Les colorants basiques ou cationiques :

Sont des sels de composés organiques présentant des groupes amino ou imino, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, Cependant ils résistent mal à l'action de la lumière, et de ce fait, ils ne peuvent être utilisés pour la teinture des fibres naturelles. On note qu'avec les fibres synthétiques, par exemple les fibres acryliques, ils donnent des coloris très solides. 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. Ils appartiennent à des classes différentes telles que les azoïques.

I.1.3.2.3. Colorants à complexe métallique (mordants) :

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des colorants azoïques et anthraquinoniques sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins (par exemple : groupe hydroxyles voisins) ils contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain, d'aluminium, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer. Ces sels sont appelés mordant. Il a été constaté que le Cr est le métal le plus utilisé et que pour ces raisons on les appelle « colorants chromatables ». Un mordant est donc un produit chimique, habituellement un sel métallique ou un acide avec lequel est traitée, avant la teinture, la fibre à teindre. Ils sont solubles et nécessitent un traitement de mordantage pour pouvoir être fixé sur les fibres textiles par l'intermédiaires d'oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co, Cu, Ni, Cr ...). Durant le processus de teinture il se forme le complexe insoluble au sein des pores de la fibre ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre.

I.1.3.2.4. Les colorants réactifs :

Ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, 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 des polyamides [23].

I.1.3.2.5. Les colorants directs (ou substantifs) :

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils sont solubles dans l'eau et présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule. Cette affinité est due donc à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques. Ainsi le rouge congo est capable de teindre directement le coton sans la participation d'aucun mordant. En outre, ils permettent d'obtenir une grande variété de coloris et sont d'une application facile. Ils présentent néanmoins une faible solidité au mouillé.

I.1.3.2.6. Les colorants de cuve :

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés 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, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

I.2. Charbon actif :

I.2.1. Introduction :

Le charbon actif (CA), également appelé (charbon activé) « activated charcoal » est de loin l'adsorbant utilisé et fabriqué de façon préférentielle dans l'industrie pour la dépollution d'effluents. Brièvement un charbon activé est un matériel solide résistant aux hautes températures. Il est constitué d'un matériau carboné essentiellement amorphe, doté d'une porosité très développée avec une capacité d'adsorption qui est définie par le volume poreux et les groupes fonctionnels, principalement oxygénés, qui se trouvent à la surface. Il est obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone d'origine végétale, animale ou minérale carbonisé, puis activé soit sous forme de poudre (pulvérulente), soit sous forme de grain (granulaire) [24].

I.2.2. Historique et origine du charbon actif :

Historiquement, le charbon actif (CA) est un matériau utilisé depuis longtemps, d'abord comme adsorbant et, ultérieurement, comme catalyseur. Les propriétés d'adsorption du charbon ont été utilisées très tôt, par les anciens papyrus Egyptiens en 1550 avant Jésus-Christ, en médecine et pour le traitement des odeurs. Un siècle plus tard, les Phéniciens furent les précurseurs de son utilisation pour rendre l'eau potable. La première utilisation industrielle du charbon n'est apparue qu'au XVIII^{ème} siècle pour la décoloration des sirops de sucre en Angleterre.

Au début du 20^{ème} siècle, les premiers procédés industriels pour fabriquer des charbons actifs aux propriétés bien définies, ont été développés. Cependant, l'activation à la vapeur (V. Ostrejko, 1900-1901) et les processus d'activation chimique (Bayer, 1915) ne pouvaient à cette époque produire que du charbon actif en poudre. Pendant la Première Guerre Mondiale, l'activation à la vapeur des coquilles de noix de coco a été développée aux Etats-Unis pour une utilisation dans les masques à gaz. Ce type de charbon actif a la capacité de développer une microporosité importante qui convient particulièrement aux applications en phase

gazeuse. Après la Seconde Guerre Mondiale, des sociétés américaines sont parvenues à développer des charbons actifs agglomérés en grain à base de houille avec une structure macroscopique et une bonne résistance mécanique.

Aujourd'hui, l'adsorption sur charbon actif est une opération utilisée dans des domaines très variés comme la chimie fine, la pétrochimie, l'agroalimentaire, mais aussi dans des applications liées à l'environnement comme le traitement d'effluents.

I.2.3.Fabrication du charbon actif :

Le charbon actif est le premier matériau adsorbant utilisé à grande échelle. C'est un matériau obtenu par pyrolyse du bois, noix de coco, charbon, lignine, et en général tout composé organique. Depuis quelques années, des charbons actifs sont préparés également à partir de fibres naturelles ou synthétiques (viscose, polyacrylonitrile) [25].

Le charbon actif est un terme général qui décrit une large gamme de substance carbonée présentant un très haut degré de porosité associée à une surface spécifique élevée (700 - 1500 m²/g). Cela explique pourquoi ce matériau est très utilisé dans le traitement des eaux potables, des eaux résiduaires tertiaires (urbaines) et enfin des eaux résiduaires industrielles [26].

I.2.3.1.Choix du matériau d'origine (précurseurs) :

Tout matériau peu coûteux, contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique [27], peut servir à fabriquer des charbons actifs. Ils sont généralement obtenus à partir de bois, charbon, noix de coco, lignite, tourbe ainsi que des polymères synthétiques ou résidus de procédés pétroliers. Nous pouvons aussi citer comme autres exemples l'utilisation de résidus de la fabrication du café [28] ou de la pyrolyse de boues activées [29]. L'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets. La nature du matériau de départ, ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores.

I.2.3.1.1. précurseurs d'origine végétale (Biomasse) :

Le charbon actif peut être préparé à partir de sources carbonées fossiles diverses, charbon et résidus de son extraction (coke) par exemple, mais aussi à partir de ressources renouvelables, en particulier la biomasse issue de déchets agricoles [30]. Par exemple, des charbons actifs ont été préparés à partir des restes de cultures vivrières [31], ou des déchets produits par des scieries [32]. L'utilisation de tels précurseurs a pour but la valorisation de résidus des

productions agricoles, fournissant une source de matière première renouvelable. Environ 50% des charbons actifs utilisés dans la pratique industrielle sont des charbons actifs issus d'origine botanique (les noyaux de fruits : noyaux d'olives, de pêches ou d'abricot) Les déchets agricoles lignocellulosiques (substances organiques et inorganiques) contiennent des valeurs élevées en carbone, sont considérés comme une bonne source de production du charbon actif [33].

Les propriétés telles que la structure poreuse et la nature chimique du charbon actif sont données en fonction des matériaux précurseurs utilisés au moment de la production. Notamment, plus haute est la densité (environ 1.4 kg/L) et plus large la quantité de matière volatile (environ 60 % du matériau), plus il y aura donc de force mécanique et le volume poreux sera plus grand. Ces deux propriétés préviennent l'émiettement du matériau pendant son utilisation. Par exemple, la noix de coco, les noyaux des fruits, et la noix produisent des charbons granulaires rigides avec un large volume poreux [34]. Les charbons produits à partir du bois sont connus pour leur grande variabilité dans la taille des pores et leur grand pourcentage en mésopores et macropores.

De nos jours le lignite, la tourbe et le coke sont des sources souvent utilisées pour préparer de charbon actif en raison de leur disponibilité et leur prix attrayant. Le matériau fossile jeune comme la tourbe et le matériau provenant des végétaux comme la noix de coco, le noyau d'abricot et la noix d'amande peuvent être activés facilement donnant des produits de haute qualité avec des surfaces assez importantes. Des matériaux comme l'anhracite ont un grand contenu de carbone (90 %), tandis que pour le matériau basé sur le bois, son contenu de carbone est de 40 %.

I.2.3.1.1.1.Constitution des matériaux végétaux :

Une paroi cellulaire végétale est constituée essentiellement de quatre composants : la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et des pectines.

-La cellulose est une structure polymérique linéaire composée de résidus de glucose (entre 300 et 3000) liés par des liaisons β (1 $\rightarrow$ 4) glucosidiques. Plusieurs molécules de cellulose se regroupent en paquets et l'on obtient des structures appelées «micelles». Les micelles vont se grouper de façon parallèle et sont liées transversalement par des liaisons hydrogènes pour former les « microfibrilles » de quelques microns de diamètre. L'hémicellulose et les pectines sont perpendiculaires à ces microfibres et se disposent en formant un réseau. L'hémicellulose est liée à la cellulose par des liaisons hydrogènes situées à la surface des microfibres. Les

pectines et l'hémicellulose sont liées de façon croisée, ce qui conduit à un réseau sur la paroi des cellules végétales.

- L'hémicellulose est constituée d'environ 50 unités de sucres simples, où le composant majoritaire est le xylane, liés par des liaisons β (1 $\rightarrow$ 4) glucosidiques.
- La lignine est un polymère insoluble dans l'eau, formé de radicaux phénoliques. La lignine est un matériel de soutien spécialement abondant dans le bois, où elle se trouve également en proportions importantes dans les parois primaires et secondaires. Chacun des composants décrits ici se trouve dans les végétaux dans une proportion spécifique. Ainsi, la proportion de cellulose, d'hémicellulose et de lignine peut déterminer dans une certaine mesure les propriétés d'un charbon activé obtenu à partir d'un matériel végétal donné [13].

I.2.3.2.Procèdes de fabrication du charbon actif :

La synthèse du charbon actif, obtenu à partir de nombreuses sources de carbone [35], peut être menée à bien par voies distinctes : la carbonisation et l'activation.

I.2.3.2.1.Carbonisation :

Les résidus de production agricole doivent subir un traitement supplémentaire de façon à transformer la matière organique en graphite. Ceci se fait à l'aide d'une étape de « carbonisation ». La carbonisation est la décomposition thermique des matières organique carbonées sous vide ou sous atmosphère inerte dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées comprises entre 600 et 800 °C pour obtenir un solide amorphe riche en carbone. La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Pour finir, la carbonisation est un processus durant lequel les matériaux de départ vont être modifiés [36] comme suit :

- Enrichissement du carbone et perte des composés volatils; lors de cette étape les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés et le matériau devient plus riche en carbone.
- Développement de la porosité interne ou de l'espace, résultant de la perte des volatiles.
- Association croisée progressive du matériau enrichi en carbone et de cette manière créer un solide rigide.

Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné « carbonisât », avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation, de cette façon le carbonisât devient un « charbon activé ».

I.2.3.2.1.1. Transformations chimiques et physicochimiques pendant la pyrolyse (décomposition thermique des matériaux végétaux) :

Il a été montré par Tang et Bacon que la cellulose, l'hémicellulose et la lignine subissent une décomposition thermique dans un domaine de températures bien défini. Avec l'utilisation de techniques telles que la spectroscopie d'absorption, la diffraction des rayons X (RX), l'analyse thermogravimétrique, l'étude de l'évolution des gaz pendant la décomposition thermique ainsi que l'étude des propriétés physiques, ces auteurs ont postulé un mécanisme de conversion de la cellulose en carbone. Ce mécanisme consiste en quatre étapes successives : (a), la désorption de l'eau adsorbée à partir de 150 °C ; (b), la perte de l'eau structurale de la cellulose entre 150 et 300 °C ; (c), la rupture des chaînes ou dépolymérisation, et rupture des liaisons C-O et C-C entre 240 et 400 °C ; et finalement , (d), l'aromatisation à partir de 400°C, qui aboutit à la formation des couches de type graphitique. Tang et Bacon ont simplifié le mécanisme et toujours travaillé avec des vitesses de chauffage assez douces. Cependant, nous pouvons admettre que la décomposition thermique des végétaux est le résultat de la décomposition séparée de chacun de ses composants. On peut donc suivre ce processus par trois grandes étapes : décomposition thermique de l'hémicellulose entre 200 et 260 °C, suivie par celle de la cellulose entre 240 et 350 °C et finalement la dégradation de la lignine entre 280 et 500 °C [37].

I.2.3.2.2. Activation :

Une simple carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant une forte capacité d'adsorption car elle donne des produits ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m²/g). Donc le charbon non traité n'a pas de propriétés adsorbantes particulièrement intéressantes. Par contre, s'il subit un traitement adapté, les modifications de la physique et de la chimie de surface lui octroient de nouvelles caractéristiques, le terme « charbon actif » prend alors tout son sens.

La structure poreuse est étendue durant le processus d'activation qui constitue la deuxième étape et dont le but est d'augmenter le volume des pores. L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores (dégagement des cavités

remplies de goudron lors de la carbonisation), et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Le produit qui va résulter est un produit possédant un ensemble de paramètres au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (types de fonctions organiques présents à la surface). Ils sont essentiels dans le processus d'adsorption. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées. La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de « cristallites » de type graphitique [38]. L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon actif. Il existe deux voies d'activation sont couramment employées :

I.2.3.2.2.1.Activation physique :

Consiste en une oxydation thermique du charbon obtenu (carbonisât) à haute température (750 à 1000 °C) pendant 24 à 72 h en présence d'un gaz faiblement oxydant tel que la vapeur d'eau, le CO₂ [39], l'air ou des mélanges de ces gaz injectés sous pression (procédé d'oxydation contrôlée), qui va donner naissance à la microporosité permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres, augmentant de façon très importante sa surface spécifique et son pouvoir d'adsorption .

I.2.3.2.2.2.Activation chimique :

Est un autre procédé d'obtention des charbons actifs. La matière première est généralement 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, sulfure de potassium ...) favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale. Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400 °C et 800 °C (des températures plus faibles que dans le procédé ci-dessus) à l'abri de l'air, puis éliminé par lavage et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [40]. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques d'un charbon peuvent donc varier pour un même précurseur. La surface spécifique est la surface des pores. Le volume poreux étant important, la surface développée est énorme : de 500 à 1500 m²/g. Notons que ce sont essentiellement les micro et mésopores qui créent de la surface. La surface

spécifique est calculée en mesurant la quantité d'un gaz adsorbé à basse température (généralement l'azote à 77 K) et en supposant que la surface est recouverte par une monocouche de molécules. Connaissant le diamètre d'une molécule et donc sa surface, on déduit la surface d'adsorption.

I.2.3.2.2.3. Transformations chimiques et physico-chimiques intervenant dans l'activation :

Par charbons activés on entend les matériaux carbonés possédant une porosité bien développée et une accessibilité à la structure interne du pore [40]. En général, la réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à produire un produit poreux de masse inférieure. Cette perte de masse indique le degré d'activation (ou taux d'activation) habituellement appelé « burn-off ».

$$\text{Burn-off (\%)} = (\text{masse initiale} - \text{masse finale}) / (\text{masse initiale}) \times 100$$

Le taux de « burn-off » augmente avec la durée de la réaction d'activation.

I.2.4. Propriétés physiques :

I.2.4.1. Structure du charbon actif :

La structure et la nature chimique d'un charbon activé évoluent tout au long des processus de sa carbonisation et de son activation. Les processus de polymérisation et de polycondensation débutent vers 400 °C, avec une augmentation de la teneur en carbone sous forme de cycles aromatiques condensés. La montée en température facilite le réarrangement de la matière organique et conduit à une structure poreuse. En poursuivant le chauffage, la structure devient de plus en plus poreuse, ce qui provoque une pression sur les parois des différents pores et par conséquent une diminution de leur volume. Suite à la carbonisation, la structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène ou carbines. Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (figure I.1 (a et b)). Le nuage d'électrons π délocalisés sur ces cycles donne au charbon son excellente qualité d'agent adsorbant [41]. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière

irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés pores, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs (figure I.1(c)).

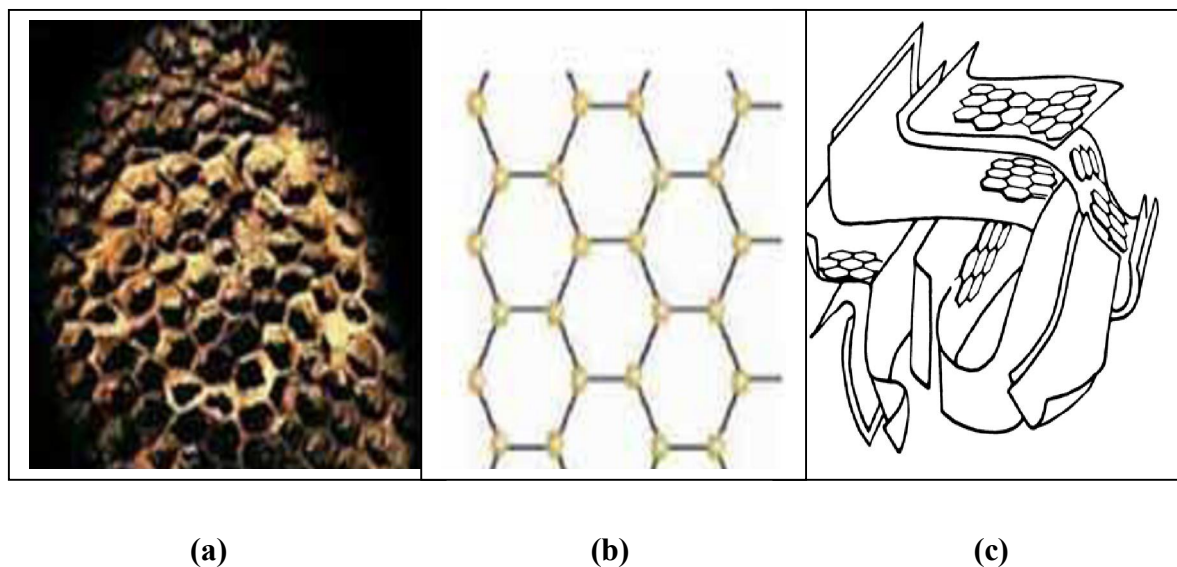


Figure I.1 : (a) et (b) une feuille de graphène, (c) représentation schématique des microstructure du charbon actif [34].

La structure du charbon actif est donc assez voisine de celle du graphite (figure I.2). Le cristal de graphite est formé de couches planes d'atomes de carbone ordonnés en hexagones réguliers, comparables aux cycles aromatiques [26, 42].

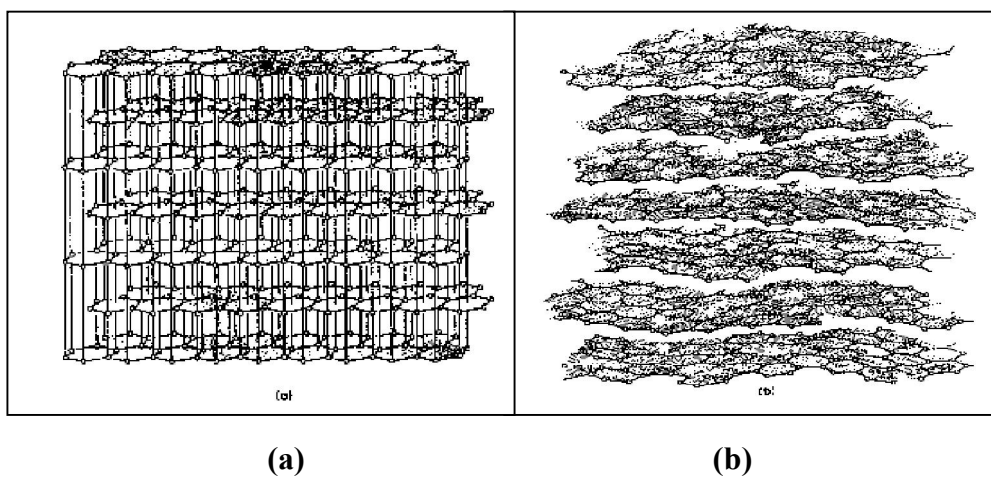


Figure I.2 : Représentation schématique de la structure cristalline du graphite (a) et de la structure "graphitique" d'un charbon actif (b) [26, 42].

En revanche l'ordre dans lequel les feuillets sont arrangés est moins parfait que dans le cas du graphite. Cette structure finale, est appelée « noir de carbone ». La structure d'un charbon activé comprend des feuillets polyaromatiques, appelés plans basaux croisés, qui contiennent différents groupes fonctionnels. Ces feuillets sont regroupés en une structure granulaire ou monolithique, traversée de pores allant de quelques Angströms (espaces inter-foliaires) à quelques dizaines de nanomètre (figure I.3 (a)) [43].

La structure du graphite est constituée de couches d'atomes de carbone arrangés en anneaux hexagonaux qui sont empilés successivement en plan ABAB... où le déplacement latéral entre le plan A et B est 2.46 Å. Les liaisons C-C mesurent 1.42 Å et la distance inter-plan 3.34 Å (figure I.3(b)). La densité théorique du graphite est de 2.25 g/cm³. Chaque atome de carbone est lié à ses trois plus proches voisins par une liaison σ coplanaire sp^2 (hybridation sp^2) [43].

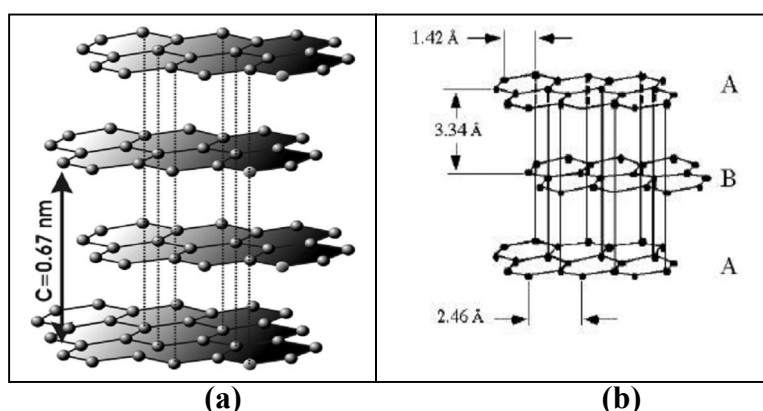


Figure I.3: (a) structure chimique du charbon actif et représentation schématique de sa structure poreuse, (b) le graphite [43].

L'analyse de diffraction aux rayons X, révèle que sa structure est graphitique [26], mais avec quelques différences, notamment par la disposition des ces couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné et par la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène...) dans le réseau cristallin [42].

D'ailleurs ces modifications de structure pourront engendrer des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant [44].

I.2.4.2. Texture du charbon actif :

Les caractéristiques texturales du charbon actif (porosité, aire spécifique) jouent un rôle

important au niveau des capacités et des cinétiques d'adsorption. Dans un charbon activé on peut trouver des pores de différentes tailles en même temps. La classification des pores proposée par Dubinin (1979) et adoptée actuellement par l'IUPAC est fondée sur leurs tailles [45]. La porosité est classifiée de la manière suivante : trois catégories de pores ont été définies : micropores, mésopores (ou pores de transition) et macropores (figure I.4).

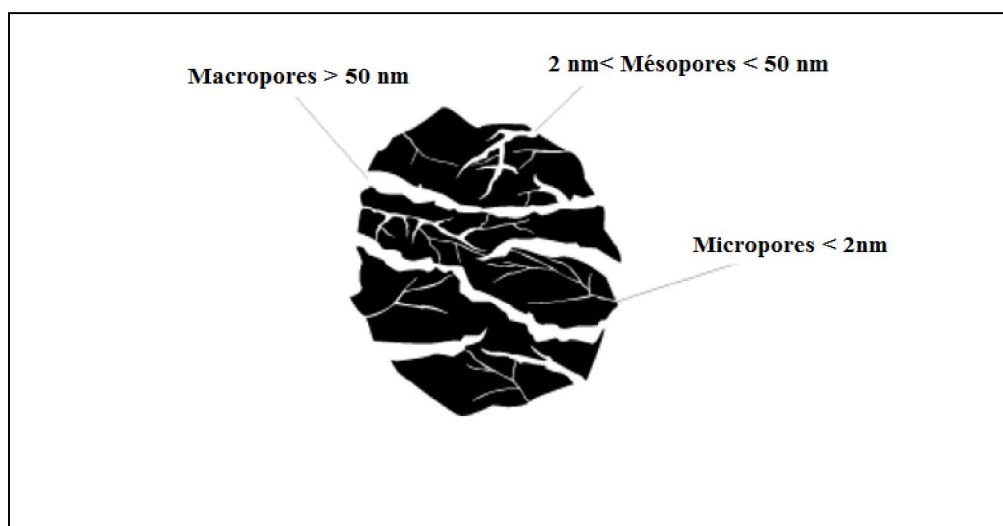


Figure I.4 : Représentation de la structure poreuse de charbon actif.

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95%). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (ultramicro pores, pour des rayons inférieurs à 0,7 nm et pour supermicropores compris entre 0,7 et 2 nm) correspond à la taille de molécules simples et du volume microporeux offerts à l'adsorption (tableau (I.2)) [46].

Les mésopores possèdent un rayon compris entre 20 et 500 Å, un volume mésoporeux de l'ordre de 0,02 à 0,10 mL/g et une aire massique qui représente environ 5 % de l'aire massique totale du charbon (soit 25 à 75 m²/g) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. Selon la classification de Dubinin (1955), les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores. Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbats vers les micropores.

Seuls les micropores et les mésopores contribuent à la capacité d'adsorption des charbons activés. Les micropores et mésopores sont produits par des burn-off inférieurs à 50 %. Au delà de ce degré d'activation les macropores se forment au détriment des autres types de pores.

Le rayon moyen des macropores est supérieur à 500 Å et peut atteindre jusqu'à 20000 Å, leur volume varie de 0,2 à 0,8 mL/g et leur faible aire massique (0,5 à 2 m²/g) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption.

Ce sont les propriétés texturales qui confèrent au charbon actif les capacités d'adsorption de multiples espèces chimiques [47]. Généralement ce sont les micropores qui constituent les sites d'adsorption, tandis que les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores. Concernant le pouvoir adsorbant du charbon actif, il a été clairement établi que la porosité peut limiter les capacités de ce matériau vis-à-vis des molécules complexes, principalement celles à haut poids moléculaire. Ce qui va contrôler la vitesse de diffusion des substrats à l'intérieur des particules du charbon actif.

Tableau (I.2) : Répartition des pores d'un charbon actif [46].

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux (cm ³ /g)	Surface spécifique (m ² /g)
Micropores	< 2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mésopores	2 – 50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macropores	> 50	0,2 – 0,8	0,5 – 2

I.2.5. Propriétés chimiques :

I.2.5.1. Composition globale du charbon actif :

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres éléments (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, ...) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption et de catalyse du CA. La partie inorganique (les minéraux) du charbon actif, (silicates, aluminosilicates, oxydes de calcium, magnésium, fer, potassium et sodium)

sont importants dans les procédés d'adsorption puisqu'ils modifient les interactions entre la surface du CA et l'adsorbat. Par ailleurs cette matière minérale peut avoir un effet catalytique sur la réaction de gazéification intervenant au cours de l'activation et être aussi à l'origine des propriétés catalytiques du charbon actif en oxydation de polluants. L'hydrogène et les hétéroatomes présents (O, N, S...) sont à l'origine de groupes fonctionnels (acides carboxyliques, cétones, amines...) situés aux extrémités des unités polyaromatiques constituant le charbon actif. Ces groupes fonctionnels déterminent les propriétés chimiques de surface du CA et donc son affinité avec le solvant et les molécules en solution.

I.2.5.2. Propriétés superficielles du charbon actif :

Comme il a été suggéré précédemment, les irrégularités et l'existence d'hétéroatomes (oxygène, hydrogène, métaux...) dans la structure cristalline du charbon actif permettent la formation de groupements fonctionnels à la surface de ce matériau. Leur identification et leur caractérisation sont liées à la nature de l'adsorbant (nature dépend essentiellement du matériau initial) et des procédés d'activation [42, 48]. Ces groupements fonctionnels confèrent au charbon actif des propriétés acido-basiques. Les techniques spectrales (IR), polarographiques et les titrations ont permis de caractériser certaines fonctions (figure I.5).

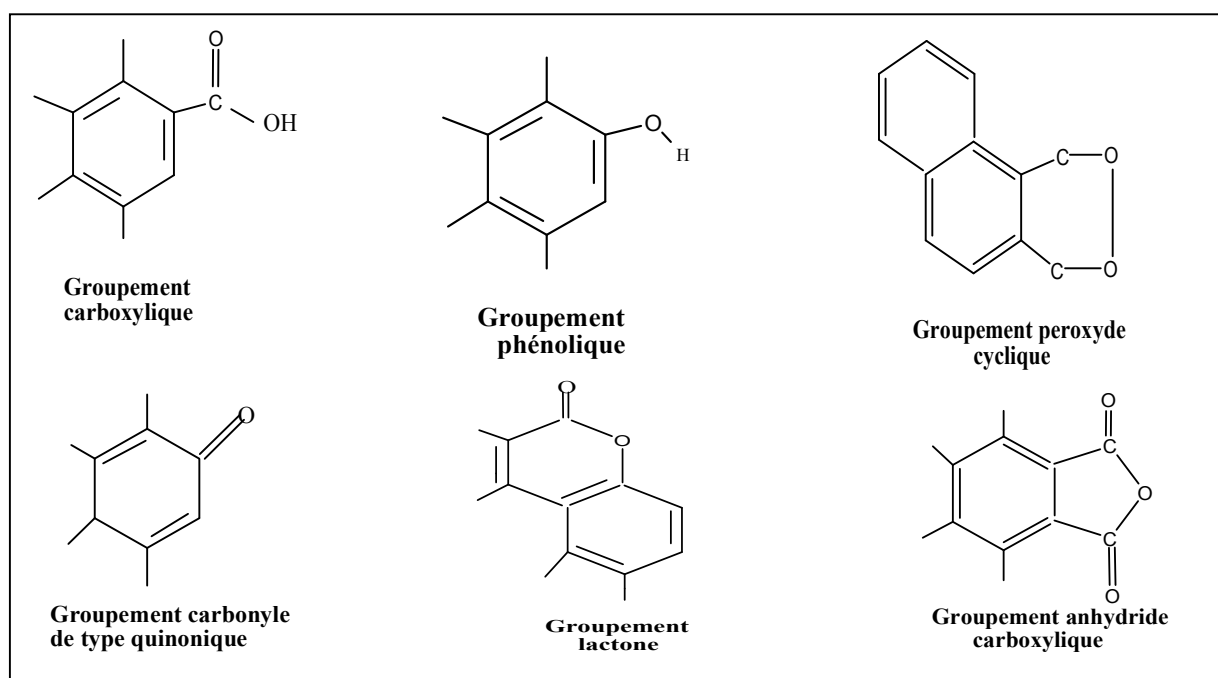


Figure I.5 : Principaux groupements fonctionnels oxygénés de la surface du charbon actif [42,48].

Les fonctions acides comme les groupements carboxyliques, phénoliques, carbonyles (de type quinoniques) et lactones sont les plus courants. Ces groupements de surface interviennent en particulier sur le caractère hydrophile du charbon actif et sur son potentiel électrocinétique [42].

I.2.5.3. Les fonctions de surfaces du charbon actif :

Les couches de graphène constituent la structure de base du charbon actif. L'activité du charbon actif est due à la présence d'autres groupement cycliques ou fonctions de surface [49]. Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais ils dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées, appelées également sites actifs [42].

A la surface des charbons activés on trouve principalement des sites oxygénés et, éventuellement des sites aminés, soufrés ou halogénés. Elles se situent en général en périphérie des molécules de graphène. Si le charbon a reçu un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement. Les complexes oxygénés sont formés quand le charbon activé est traité avec des agents oxydants en phase gazeuse ou en solution. Ces traitements créent trois types d'oxydes à la surface : acides, basiques et neutres [34]. Il est important de relever que les complexes carbone-oxygène sont différents de leurs analogues en chimie organique. Néanmoins, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores : ce sont surtout des fonctions carboxyliques, phénoliques, carbonyliques, anhydrides, éther, quinone et lactoniques [42].

Dans l'eau, un charbon actif va alors développer en surface une charge électrique qui va dépendre de ces fonctions de surface, mais aussi des molécules présentes dans la solution. Comme le montre la (figure I.6), le rôle joué par l'hétérogénéité et la diversité de la chimie de surface des charbons actifs devient encore plus complexe lorsqu'il est pris en compte le pH de la solution aqueuse de polluant [49]. Les sites acides rendent le charbon activé plus hydrophile, diminuent le pH en suspension aqueuse et augmentent la densité de charge négative à la surface [34]. Les sites basiques sont essentiellement du type de Lewis associés à des régions riches en électrons π situées aux plans basaux. Le processus d'oxydation augmente le contenu en oxygène en diminuant la densité électronique des plans basaux et, par conséquent, décroît la basicité à la surface. La connaissance de la nature chimique de la surface est essentielle pour comprendre l'adsorption de certains composés inorganiques en solution aqueuse, par des charbons activés [50].

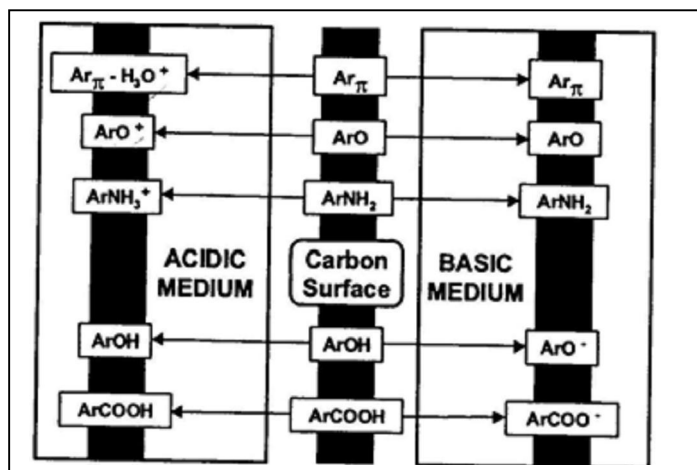


Figure I.6 : Représentation des groupements fonctionnels présents en surface du charbon actif [50].

Les charbons actifs peuvent présenter des valeurs de pH basique ou acide en solution aqueuse, ceux possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique [42].

I.2.5.3.1. Caractère acide d'un charbon actif :

Une charge négative en surface du charbon résulte de la présence de groupements carboxyliques ($Ph-COOH$), phénoliques ($Ph-OH$), carbonyles ($Ph-C=O$). Ces fonctions donnent au charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles [34]. Les groupements carboxyliques et lactoniques ont tendance à polariser la surface, diminuant l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse et augmentent son affinité pour l'eau par formation de liaisons hydrogène [41].

I.2.5.3.2. Caractère basique d'un charbon actif :

Pour certains charbons actifs, la surface se charge positivement en milieu acide pour des raisons encore incertaines. Certains auteurs associent ce phénomène à la présence des régions riches en électrons π des cycles aromatiques des couches de graphène, d'autres à la présence de complexes oxygénés de type hétérocycles (pyrone ou chromène) (figure 1.7). Ces sites riches en électrons agiraient comme des bases de Lewis en acceptant des protons [51].

D'après d'autres auteurs, il semblerait que le caractère basique de certains charbons serait dû à la chimisorption du dioxygène sur la surface formant alors un peroxyde (O_2^{2-}). Les peroxydes en surface constituent ainsi des sites actifs basiques [52].

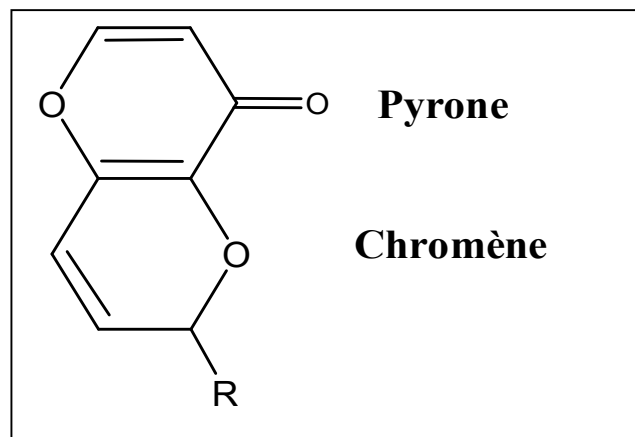


Figure 1.7 : Groupements oxygénés à caractère basique [27].

Le caractère acide et/ou basique de la surface d'un charbon activé est étudié par une variété de techniques. Récemment, il a été montré que les complexes oxygénés de surface des charbons activés peuvent être caractérisés par des combinaisons de différentes techniques. Ainsi, des méthodes comme l'adsorption de l'eau analysée, l'immersion calorimétrique, le titrage des fonctions oxygènes dosés par la méthode de Boehm sont généralement utilisées.

I.2.6.Caractérisations du charbon actif :

Le charbon actif peut être caractérisé par différentes propriétés physico-chimiques influençant ses performances en tant qu'adsorbant et/ou catalyseur. Ces propriétés sont liées à sa structure ou sa composition.

I.2.6.1.Caractérisations texturale :

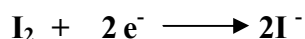
I.2.6.1.1.Caractérisation par adsorption d'iode et de bleu de méthylène :

Les molécules d'iode et de phénol (petites tailles) donnent des renseignements sur la microporosité des charbons actifs. La molécule de bleu de méthylène donne un renseignement sur la capacité d'adsorption du charbon actif vis-à-vis des grosses molécules et peut donner aussi d'utiles informations sur l'état d'ouverture des pores [53].

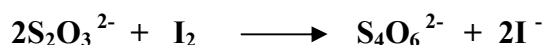
I.2.6.1.1.1. Indice d'iode :

La détermination de l'indice d'iode est un test simple et rapide, donnant une indication sur la microporosité des charbons actifs [53] 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 [54] 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 :



I.2.6.1.1.2.Caractérisation par adsorption de bleu de méthylène :

Un moyen de comparer les différents adsorbants entre eux est de déterminer leur capacité maximum d'adsorption, c'est-à-dire la plus grande quantité de polluant que le matériau est capable de fixer par unité de masse. Les mesures sont faites soit à l'aide d'un polluant spécifique, correspondant par exemple à une situation pratique donnée (composition d'effluents d'usine ou déchets chimiques identifiés), soit à l'aide de molécules considérées comme des modèles. Parmi ces dernières, le bleu de méthylène, colorant cationique, c'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines de taille moyenne, et d'utilisation assez courante pour caractériser la capacité des adsorbants, du fait de sa non toxicité et de la facilité des mesures des concentrations par spectrophotométrie UV-visible. Le bleu de méthylène est une molécule référence des polluants de taille moyenne de part, le nombre important d'études de son adsorption sur les solides, son usage pour caractériser les matières adsorbantes, pour déterminer la surface spécifique et le bleu de méthylène possède aussi une grande affinité avec les molécules d'eau.

Les surfaces spécifiques sont estimées à partir des paliers des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur l'adsorbant et la surface de la molécule de (BM) est de $135 \text{ \AA}^2$.

La comparaison des capacités d'adsorption de charbons actifs de différentes qualités montre des variations de la capacité d'adsorption maximum suivant l'origine et le procédé d'obtention du charbon actif, le mode de préparation et les matériaux précurseurs influençant la surface spécifique du charbon actif. Par ailleurs, plus les molécules polluantes sont de grande taille, moins elles sont adsorbées. L'adsorption du bleu de méthylène est utilisée depuis longtemps en vue d'évaluer la performance du charbon actif avant son emploi dans une installation d'épuration des eaux [55].

I.2.6.1.2.Caractérisation par adsorption-désorption gazeuse (N_2 à 77 K) :

Des techniques permettent d'obtenir des informations supplémentaires sur la texture d'un matériau solide poreux ainsi que son évolution, en suivant certains paramètres tels que la surface spécifique, le volume poreux et la distribution de la taille des pores, etc....

La détermination de la porosité d'un matériau se fait en mesurant deux grandeurs caractéristiques :

I.2.6.1.2.1.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 I.8).

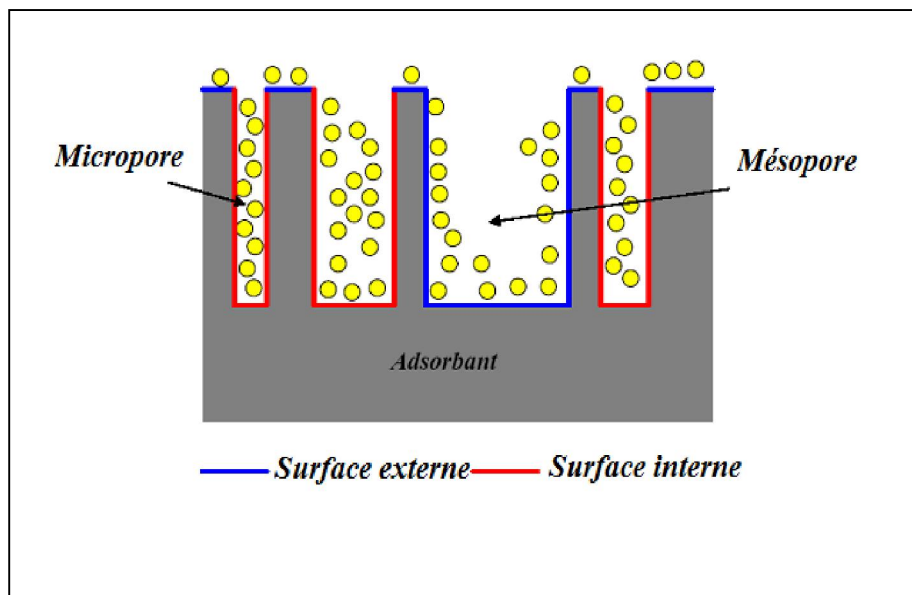


Figure I.8 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif [34].

La surface microporeuse S_m , 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 [34].

$$S_m \text{ (m}^2\text{/g)} = 2.10^3 W_0 \text{ (cm}^3\text{/g)} / L \text{ (nm)}$$

La surface externe S_e , qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface des feuillets aromatiques, varie entre 10 et 200 m²/g environ. La surface développée par le charbon actif est énorme, un gramme de charbon actif a une surface spécifique comprise entre 400 et 2500 m², il est hydrophobe. L'adsorption des gaz utilise les pores de 1 à 2 nm, alors que l'adsorption des liquides utilise les pores de 2 à 10 nm.

I.2.6.1.2.2. Le volume poreux :

Exprimé en cm³/g ou L/kg, cette grandeur désigne le volume disponible à l'intérieur des pores ouverts du matériau. Il existe de nombreuses techniques expérimentales permettant d'accéder à ces paramètres. Le choix de la technique à utiliser dépend de la nature de l'échantillon et de la dimension de ses pores. Les méthodes basées sur les phénomènes des isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à 77 K qui reportent le volume de gaz adsorbé (v) sur la surface d'un matériau solide de masse connue, en fonction de sa pression relative P/P_0 . Selon la classification de l'IUPAC pour le cas de l'adsorption en phase gazeuse, six formes d'isotherme peuvent être distinguées. La plupart des isothermes de physisorption ont été regroupées en six types montrés en (figure I.9) [56].

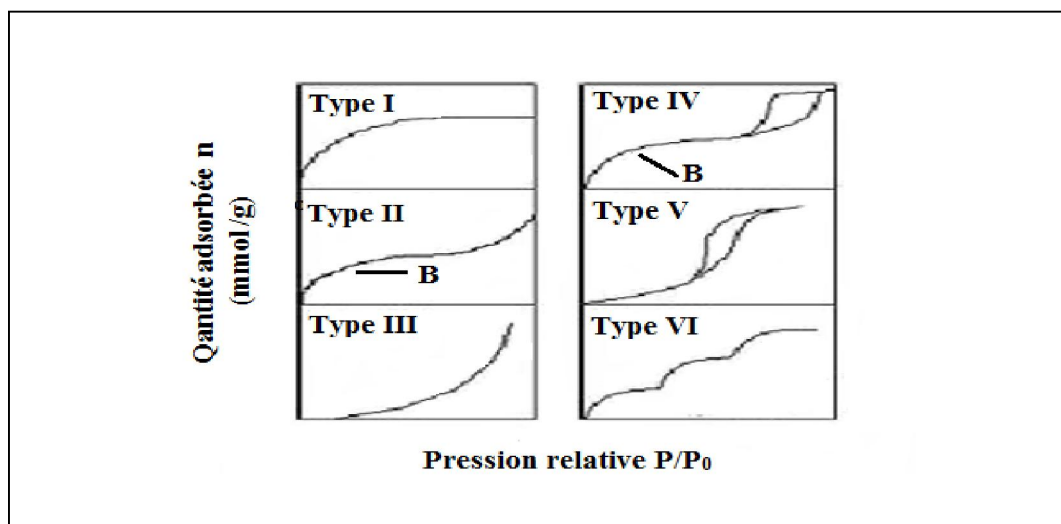


Figure I.9 : Types d'isothermes de physisorption [56].

Dans la plus part des cas, pour un recouvrement superficiel suffisamment bas, les isothermes montrent une tendance linéaire souvent dénommé comme région de la loi de Henri. Chaque type d'isotherme représente une catégorie de matériau, établie selon la dimension des pores,

c'est-à-dire selon le type de porosité et des différents mécanismes d'adsorption, le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant.

Les isothermes de type I sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. La forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir qui sera abordé plus loin. On considère dans ce cas que les sites d'adsorption sont équivalents. L'isotherme réversible de type I ou de Langmuir est concave par rapport à l'axe P/P_0 (P pression à l'équilibre, P_0 pression de vapeur saturante) et n_0 (quantité superficielle en excès) s'approche de la valeur limite lorsque $P/P_0 \longrightarrow 1$. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux avec une surface externe relativement petite. La capacité limite est réglée plutôt par le volume accessible des micropores que par l'aire superficielle interne.

Les isothermes de type II sont caractéristiques des composés non poreux ou macroporeux et représentent une adsorption de type mono-multicouche avec interactions favorables entre le gaz et la surface du matériau. Le point B est le début de la section linéaire de l'isotherme et est souvent considéré comme l'étape pour la quelle le recouvrement monocouche est complet et l'adsorption multicouche commence. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

Les isothermes de type III reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, les interactions entre le gaz et la surface sont défavorables et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes. L'isotherme de type III est convexe par rapport à l'axe P/P_0 et ne montre pas de point B et met en évidence une formation de multicouches dès les faibles concentrations. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).

Les isothermes de type II et III sont observées dans le cas d'adsorbant ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à une condensation capillaire.

Les isothermes de type IV présentent un cycle d'hystérésis qui est associé à la condensation capillaire qui a lieu dans les mésopores. La limite d'adsorption est atteinte à des valeurs de P/P_0 élevées. La partie initiale de l'isotherme de type IV est attribuée à l'adsorption

monocouche. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles entre molécules. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être remplis que lorsque la première couche est pleine.

Les isothermes de type V sont aussi caractéristiques d'échantillons mésoporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure. Les isothermes de type V sont très rares. Elles sont en relation avec les isothermes de type III mais avec une interaction adsorbant-adsorbat faible, et une forte interaction entre les adsorbats.

Les isothermes de type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorptions fortes, mais limitées) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène [57].

Enfin les isothermes de type VI montrent différentes marches qui dépendent du système et de la température et représentent des adsorptions multicouches sur des surfaces uniformes (homogènes) non poreuses. La hauteur de la marche correspond à la capacité monocouche pour chaque couche adsorbée. Comme cela a été abordé précédemment, les isothermes, peuvent montrer un cycle d'hystérésis [56].

L'isotherme de désorption est généralement superposée à l'isotherme d'adsorption. L'observation d'une hystérésis entre les isothermes d'adsorption et de désorption traduit un effet de condensation capillaire dans les pores ouverts du matériau [56].

I.2.6.1.2.3. Mesures de la surface spécifique par la méthode BET :

Pour généraliser la théorie de Langmuir, Brunauer, Emmet et Teller (1938) ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET [58]. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante. Il est relative à une adsorption par couche multiples de différents épaisseurs (monocouche, bicouche, etc...) la polycouche sera d'autant plus épaisse que l'affinité adsorbat-adsorbant est plus importante.

Le point de départ est la généralisation des hypothèses admises pour le modèle B.E.T. en multicouches et dont les principales sont les suivantes :

-L'adsorption se produit sur des centres d'adsorption déterminés, dont on ne connaît pas la nature physique. On considère que chaque centre d'adsorption peut fixer seulement une molécule de gaz et on suppose de plus, que la surface ne contient qu'une seule sorte déterminée de centres d'adsorption caractérisée par une chaleur d'adsorption uniforme. Les sites d'adsorption sont identiques et la chaleur d'adsorption est indépendante du degré de recouvrement.

-Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles, c'est à dire que la solidité du lien d'une molécule donnée avec un centre donné n'est conditionnée que par la nature de la molécule, et de la nature du centre, et ne dépend pas de la présence ou de l'absence de molécules sur les centres voisins [59].

La méthode BET utilise plus fréquemment l'azote (N_2) comme gaz adsorbant. Les mesures étant réalisées à la température de l'azote liquide, les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat sont dues exclusivement à des forces de physisorption. Il ne faut pas que l'adsorbat interagisse avec le solide, c'est pourquoi on utilise en général des gaz inertes à basse température, pour avoir une meilleure diffusion de l'adsorbat dans un réseau microporeux.

Les molécules adsorbées forment une monocouche qui interagit avec la surface du solide ou du liquide. Or, l'énergie de liaison de la seconde couche sur la première couche adsorbée est similaire à la chaleur latente de sublimation ou de vaporisation de l'adsorbé. Pour cette raison, l'adsorption à une température égale ou plus grande que le point d'ébullition de l'adsorbé (égal ou plus grand que 77 K pour l'azote) à une pression donnée permet d'obtenir l'adsorption d'une seule couche. Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, c'est-à-dire la surface spécifique de la poudre ou du solide. L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide dite équation BET est la suivante :

$$P / (V (P_0 - P)) = [(1 / (V_M \cdot C)) + (C - 1) / (V_M \cdot C)] P / P_0$$

Où :

P : est la pression à l'équilibre ;

P_0 : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure ;

V : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P ;

V_M : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat ;

C : la constante BET donnée approximativement ($C > 1$), caractéristique du système gaz- solide étudié (sans dimension).

L'équation BET de type II (figure I.9) est en générale valable dans le domaine :

$0.05 \leq P/P_0 \leq 0.35$ où l'on obtient une droite. C'est-à-dire pour des pressions pour lesquelles la condensation capillaire ne peut se produire, permet d'évaluer la quantité de gaz adsorbée par l'échantillon. La méthode consiste à déterminer le volume d'azote liquide nécessaire pour former une monocouche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon avec pour objectif de mesurer la surface spécifique.

La représentation graphique de $(P / (V (P_0 - P)))$ en fonction de P/P_0 dans le domaine linéaire ($0,05 < P/P_0 < 0,35$), conduit à une droite de pente $((C - 1) / (V_M \cdot C))$ et d'ordonnée à l'origine $((1 / (V_M \cdot C)))$ permettent de déterminer la valeur de V_M . Une fois V_M est connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation :

$$S_{\text{BET}} = V_M \cdot N_{\text{AV}} \cdot A_m / M_a \cdot m$$

S_{BET} : la surface spécifique de l'échantillon. (m^2/g) ;

N_{AV} : le nombre d'Avogadro ($6,026 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$) ;

A_m : surface occupée par une molécule de gaz (m^2) ;

M_a : la masse molaire du gaz (g/mol) ;

m : la masse de l'échantillon (g).

Le gaz utilisé étant de l'azote N_2 à 77 K de $A_m = 16,26 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ ($16,26 \text{ \AA}^2$), si l'on exprime V_m en cm^3/g .

I.2.6.1.2.4. Equation de Kelvin et hystérésis :

Les mécanismes de remplissage des pores dépendent de la forme des pores et sont influencés par les propriétés de l'adsorbat et des interactions adsorbant-adsorbat. Le volume total accessible, présent dans les micropores, est considéré comme l'espace d'adsorption et le processus est dénommé : « remplissage des micropores ». Le remplissage de micropores est considéré comme le processus de physisorption primaire alors que la physisorption dans les mésopores se fait en deux étapes distinctes : adsorption mono multicouche et condensation capillaire. La condensation capillaire de l'espace de pores résiduel, qui reste après l'adsorption multicouche, est remplie avec le condensat qui se sépare de la phase gaz en

généralisant un ménisque. Cette condensation est souvent corrélée à la formation d'un cycle d'hystérésis.

Dans de nombreux cas, l'isotherme de désorption ne se superpose pas avec l'isotherme d'adsorption dans un large domaine de pression. Il y a apparition d'un phénomène d'hystérésis. La forme des isothermes et des hystérésis donne des renseignements sur la nature et la forme de la porosité. Les isothermes présentant une hystérésis lors de la désorption sont ceux du type IV et V (figure I.9). Si la pression de vapeur saturante d'un liquide est P_0 à une température donnée, lorsque le liquide est limité par un plan, cette pression de vapeur saturante est différente de P_0 , lorsque le liquide est limité par un ménisque concave ou convexe. La loi que Kelvin permet de calculer cette pression P en fonction des caractéristiques du ménisque par la relation suivante :

$$\ln (P/P_0) = (- 2 \frac{\gamma}{r} V_m / RT) \cos\theta$$

γ tension superficielle de liquide, r rayon de cylindre, R la constante des gaz parfaits et T la température, V_m le volume molaire du liquide et θ est l'angle de contact entre le liquide et le récipient [60].

I.2.6.1.2.5.Détermination du volume microporeux :

L'information qui peut être obtenue d'une analyse d'adsorption d'azote est la détermination du volume des micropores V_M qui, est un paramètre très important pour l'adsorption des matériaux poreux. Le volume des micropores peut être déterminé par les méthodes suivantes :

I.2.6.1.2.5.1.Méthode de Dubinin-Radushkevich (DR) :

La théorie du remplissage des micropores développée par Dubinin [61] dans les années 40 a contribué d'une façon considérable à la description de l'adsorption sur les solides microporeux. L'avantage majeur de cette équation vient du fait qu'elle utilise des paramètres bien définis indépendants de la température à l'exception de P_0 ce qui permet de décrire les isothermes d'adsorption avec un minimum de données. L'origine de cette théorie est basée sur la corrélation entre la quantité adsorbée et le potentiel thermodynamique de Polanyi.

$$A = RT \ln (p_0/p)$$

La théorie de Dubinin essentiellement utilisée dans le cas du remplissage des micropores. En 1947, Dubinin et Radushkevich ont proposé la relation permettant de décrire l'adsorption de molécules organiques par les charbons actifs. Sous sa forme moderne, en supposant une distribution gaussienne de la taille des pores, l'équation de Dubinin Radushkevich (DR) s'écrit :

$$W = W_0 \exp (-K (A/ \beta)^2)$$

Où W est le volume rempli des micropores, W_0 est le volume totale de micropores, A est le potentiel d'adsorption de Polanyi, K est le paramètre caractéristique de la distribution de la taille des pores et β est le coefficient d'affinité de l'adsorbat, qui permet la comparaison des courbes caractéristiques pour divers adsorbats avec un étalon de référence (benzène) β (C_6H_6) = 1. Par combinaison cette équation avec celle de Polanyi on obtient :

$$W = W_0 \exp (-(RT/ \beta)^2 \cdot (\log (P_0/P))^2)$$

Si les données expérimentales obéissent à l'équation de DR, un graphe de $\log(W)$ en fonction de $\log^2 (P_0/P)$ devrait donner une ligne droite, dans une intervalle de pression relative entre 10^{-5} et - 0,2, avec l'intercepte à l'origine égale au volume totale de micropores W_0 . La valeur de $B ((2,303R)^2 K)$, connue sous le nom de la constante structurale d'adsorbant, peut être évalué à partir de la pente. Elle est une indication quantitative de la taille relative moyenne de micropores de l'adsorbant. Grâce à l'évaluation de K , on peut estimer la largeur de la distribution gaussienne des micropores. Quand la pente devient plus importante la distribution de micropores s'élargit, c'est-à-dire la taille moyenne des micropores devient plus grande. Les déviations de l'équation de DR donnent une idée des différences dans la distribution des micropores par rapport à celle utilisée dans le modèle théorique. Elles sont aussi une indication du degré de remplissage des micropores [62].

I.2.6.1.2.5.2.Méthode de Horvath-Kawazoé (HK) :

La distribution du volume poreux peut être déterminée à partir des données de l'isotherme d'adsorption. Le modèle de Horvath et Kawazoe a été mis en place pour l'étude du charbon actif. Moyennant une hypothèse sur la forme des pores, il est possible de calculer l'énergie gagnée par une molécule d'azote lorsqu'elle entre dans un pore de largeur d , à partir de l'expression des potentiels d'interaction avec les surfaces. Cette énergie dépend de la largeur d . En égalant cette variation d'énergie avec la variation d'enthalpie libre des molécules

d'azote, telle que mesurée sur l'isotherme d'adsorption à partir de la variation de V avec P/P_0 , on relie la variation de volume poreux à une taille de pore d [63].

I.2.6.1.2.5.3.Méthode t :

La méthode du t-plot, lorsqu'elle est utilisée avec la surface BET permet de connaître la valeur de la surface microporeuse d'un solide [64]. En effet, le nombre de couches moléculaires adsorbées à la pression P sur le solide est donné par le rapport entre le volume V de vapeur adsorbée à chaque pression P et la valeur V_m du volume de la monocouche calculée par l'équation BET. Le produit de ce nombre, c'est-à-dire V / V_m , avec l'épaisseur statistique e d'une couche monomoléculaire fournit l'épaisseur t et est donné par la relation suivante :

$$t = (V/V_m) e = e P_0 / (P_0 - P)$$

La méthode du t-plot découle de la relation entre l'épaisseur de la couche t et le rapport P/P_0 .

I.2.6.1.2.6.Détermination d'une distribution de pores :

I.2.6.1.2.6.1.La distribution de la taille des pores :

La distribution de la taille des pores (Pore Size Distribution), reflète la structure interne des adsorbants microporeux.

$$f L = dW / dL = dN / dL$$

Où : L est le rayon (cylindre) ou la largeur (fente) du pore.

Le nombre total de molécules $N(P_i)$ adsorbé à une pression donnée P_i est égale à la somme des molécules adsorbées simultanément dans les différents types de pores.

La distribution de taille des micropores $f(L)$ est calculée à partir de l'équation d'adsorption suivante :

$$N(P_i) = \int \rho(L, P_i) f(L) dL \quad (i = 1....n)$$

Où : (L, P_i) est la quantité adsorbée dans un pore modèle (isotherme modèle) de largeur L à une pression P_i , $f(L)$ est la distribution de la taille des pores et n est le nombre total d'équilibres d'adsorption considérés dans l'analyse.

I.2.6.1.2.6.2. Mesure de la distribution poreuse par la méthode BJH :

Barett, Joyner et Halenda ont montré qu'il existait une relation simple entre le rayon de

pores d'un solide, et la pression d'équilibre (P). Pour un gaz et un solide connus la relation est la suivante :

$$r_p = t + C_1 / \ln (p / p_0)$$

r_p : Rayon de pore ;

t : Epaisseur de la couche adsorbée ;

C_1 : Constante caractéristique de la couche adsorbée.

L'isotherme définit le volume de gaz adsorbé par le solide à chaque pression P. Ainsi, on peut obtenir une relation entre le volume adsorbé à la pression P et le rayon des pores. Cette relation, notée ici $V = f(r_p)$, donne le volume de gaz qui est nécessaire afin de pouvoir remplir l'ensemble des pores de rayon inférieur à r_p et permet d'accéder à la distribution poreuse du matériau. Cependant, afin de pouvoir calculer le rayon des pores r_p correspondant à la pression P en utilisant l'équation BET, il faut préalablement poser quelques conditions : premièrement la présence de pores de formes cylindriques et ouverts aux deux extrémités, et deuxièmement les mesures de pressions relatives P / P_0 prises sur l'isotherme de désorption [65].

I.2.6.2.Caractérisation chimique (Chimie de surface) :

I.2.6.2.1.La neutralisation sélective ou titrage de Boehm :

Une analyse quantitative des fonctions de surface a été proposée par Boehm [49] puis reprise par de nombreux auteurs notamment Salame et Badosz [66]. 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 acido-basique 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 pK_a 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 [27]. Par ailleurs, seuls les groupements présentant une valeur de pK_a comprise entre 3 et 11 peuvent être déterminés par cette méthode, du fait de l'effet tampon de l'eau [66].

On rappelle que la quantité de sites acides est calculée en considérant que NaHCO_3 dose uniquement les fonctions acides carboxyliques ($\text{pK}_a = 4-5$), Na_2CO_3 dose à la fois les fonctions acides carboxyliques et les fonctions lactones (pK_a autour de 6) et enfin NaOH dose l'ensemble des fonctions acides. La quantité de groupements phénols ($\text{pK}_a = 8-11$) a été ici attribuée à la différence entre les fonctions acides totales et les fonctions carboxyliques et lactones. Selon certains auteurs [67], 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 pK_a très faibles, ne devraient donc pas pouvoir être dosées par NaOH . Ces groupements semblent néanmoins réagir par addition d'éthanoate de sodium [68]. (Base encore plus forte que NaOH) pour former des sels d'hémiacétal [69]. Enfin que HCl neutralise l'ensemble des groupes basiques de surface.

1.2.6.2.2. 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 et de connaître selon le pH de la solution quelle charge de surface nette il va présenter. Si à la fois le charbon 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 [70].

Le principe de mesure du pH_{PZC} repose quant à lui sur l'établissement d'un équilibre entre la surface du charbon et la solution. Une première méthode consiste à mettre en contact une masse donnée de charbon avec des solutions électrolytiques (NaCl) (NaCl est un électrolyte support permettant de rendre négligeable le courant de migration des espèces devant la diffusion) [71]. 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. 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 $(\text{pH}_{\text{final}}) = f(\text{pH}_{\text{initial}})$

(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, la surface du charbon sera chargée positivement ce dernier va consommer des protons de la solution qui deviendra moins acide. Dans le cas inverse (la surface du charbon sera chargée négativement), le CA va céder ses protons à la solution qui deviendra plus acide.

I.2.6.2.3. La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est un des outils les plus classiques de l'étude des surfaces possédant des fonctions chimiques qui absorbent fortement dans le domaine infrarouge et participent aux interactions. Cette technique donne des informations concernant les structures, compositions et les différentes modifications dues à des traitements chimiques, et les conformations, particulièrement l'évaluation des fonctions impliquées dans le phénomène d'adsorption en suivant les déplacements en fréquence de vibration de certains groupements fonctionnels à la surface.

Les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie. Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

Généralement, le support utilisé doit, comme pour la transmission, être transparent dans l'infrarouge et ne pas être altéré par l'échantillon. L'utilisation de cette technique impose qu'il y ait parfait contact entre l'échantillon et le matériau [72].

Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (1/200 en poids). La radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption puis est réémise dans toutes les directions d'un espace hémisphérique. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\sigma = 1/\lambda$) compris entre 400 et 4000 cm^{-1} .

I.3.Adsorption :

I.3.1.Introduction :

Les colorants peuvent être éliminés avec une efficacité plus ou moins importante par des procédés physiques de traitement tel que l'adsorption sur charbon actif, la filtration et la floculation par des agents chimiques etc... Parmi ces techniques l'adsorption qui est l'objet de cette étude, a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées, surtout industrielles.

L'utilisation de la méthode d'adsorption pour traiter des eaux usées est un traitement alternatif attractif, efficace et économique, et le plus utilisé et recommandé pour l'élimination effective des polluants organiques des eaux usées, et en particulier l'élimination des colorants [73].

I.3.2.Définition de l'adsorption:

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881. L'adsorption est un processus de transfert de matière d'une phase liquide (ou gazeuse) appelée adsorbat vers une phase solide appelée adsorbant d'une manière plus ou moins réversible. Cela peut se traduire par une modification des propriétés de l'interface, c'est-à-dire une variation de la concentration de l'adsorbat [42]. Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté. La quantité du soluté adsorbée est liée donc à sa concentration résiduelle. L'adsorption est donc un phénomène d'interface pouvant se manifester entre un solide et un fluide (gaz ou liquide).

Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent de la surface des matériaux est la désorption, le terme désorption a été proposé en 1909 par Bain. L'adsorption est un phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

I.3.3.Types de l'adsorption:

L'adsorption peut être de deux natures différentes :

I.3.3.1.Adsorption chimique (ou chimisorption):

La chimisorption résulte de la formation d'une liaison chimique entre la surface d'adsorbant et le substrat. Celle-ci peut être covalente ou ionique. Comparativement à

l'adsorption physique, elle met en jeu des énergies d'adsorption plus élevées, qui sont de l'ordre de 100 Kcal/mole. Ce processus se produit à des hautes températures et, est généralement irréversible et lente, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. Comme pour la physisorption Matson et al. [74] préfère employer le mot d'adsorption spécifique qui résulte de la présence de groupements fonctionnels oxygénés se trouvant sur les contours de tout le réseau cristallin. Dans ces conditions ils peuvent être à la base d'interaction se produisant entre les diverses molécules organiques et la surface du matériau (charbon actif). Ce qui peut donc conduire à la formation de complexes avec les groupements carbonyles présents à sa surface.

La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

I.3.3.2.Adsorption physique (ou physisorption):

La physisorption est un processus caractérisé par des énergies relativement peu importantes entre la matrice solide et le substrat. C'est aussi un processus réversible et rapide qui ne s'accompagne d'aucune modification de la molécule adsorbée (son identité est conservée), qui se produit aux basses températures et pour des énergies de l'ordre de 10 Kcal/mole tout au plus. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. Cependant Matson et Mark préfèrent utiliser le terme d'adsorption non spécifique qui est due aux forces de Van Der Waals (attraction). Elles interviennent essentiellement entre la surface carbonée du support et le soluté [44].

I.3.4.Les Paramètres influençant l'adsorption :

Ils peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention. Nous pouvons citer :

I.3.4.1.Surface spécifique :

L'adsorption lui est proportionnelle. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [75].

I.3.4.2.Porosité :

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [76]. Toutefois, pour les composés pour lesquels les interactions soluté charbon sont principalement de nature physique, le volume poreux, la surface spécifique et la taille des pores ont plus d'effet sur l'adsorption du soluté que la nature chimique de la surface du charbon.

I.3.4.3.Nature de l'adsorbat :

L'adsorption d'un soluté sur charbon actif est fortement liée à la nature du soluté (taille de la molécule, polarité, nature et position de ses groupements fonctionnels, présence d'insaturation, solubilité). La taille de molécules (ou la masse molaire) de l'adsorbat qui peut influencer grandement le processus d'adsorption par leur disposition sur la surface du matériau. Nous citons en exemple, la fixation sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat dans ces conditions. Pour une même famille de composés, plus la masse molaire est grande plus l'adsorption du composé est facile [77]. D'après la règle de Lundenius : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". La solubilité joue un rôle important, puisque plus elle est forte plus l'adsorption est facile [42].

I.3.4.4.Caractéristiques de l'adsorbant :

La structure de l'adsorbant qui joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande. Ce qui va donc augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux. Les caractéristiques de l'adsorbant ont des effets sur l'adsorption physique

(distribution de la taille des pores, surface accessible) mais aussi sur l'adsorption chimique à cause des groupements fonctionnels à la surface du charbon.

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

I.3.4.5.Polarité :

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...). Par traitement chimique des charbons, Karanfil et Kilduff ont augmenté l'acidité de la surface ce qui s'est traduit par une augmentation de la polarité de la surface et donc par une diminution de l'adsorption des composés hydrophobes [79].

I.3.4.6.pH :

Le pH de la solution a un effet à la fois sur l'adsorbat et sur l'adsorbant (groupements fonctionnels). Pour les solutés qui ne se trouvent pas sous formes ionisées aux pH étudiés, l'effet du pH sera négligeable. Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption, pour les composés dont le pK_a est voisin des pH étudiés, ce paramètre aura un effet sur la capacité d'adsorption de ces solutés. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [75]. L'adsorption de composés organiques n'est pas modifiée par la présence de tampon dans le milieu.

I.3.4.7.Température :

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées, la température qui définit la nature de l'adsorption. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui attestent de la variabilité des processus thermodynamiques. Quelques

exemples sont présentés par Ramesh et al. [80] pour des adsorbants peu coûteux variés et des colorants divers. De très nombreux auteurs ont noté la diminution des capacités d'adsorption des composés organiques lorsque la température augmente. L'augmentation de la température conduite, en effet, d'une part à une augmentation des vitesses (notamment pour les étapes de diffusion), mais aussi à une désorption plus importante, ce qui se traduit globalement par une diminution des capacités d'adsorption.

I.3.5.Cinétique de l'adsorption:

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide (figure I.10). La cinétique d'adsorption traduit l'évolution du processus d'adsorption en fonction du temps. C'est un paramètre important pris en considération lors du choix d'un adsorbant. Une adsorption rapide est recommandée pour les méthodes de traitement utilisant l'adsorption comme processus de purification [81].

I.3.5.1.Description du mécanisme d'adsorption:

La dynamique d'adsorption peut être interprétée suivant un mécanisme diffusionnel ou encore à partir d'un traitement cinétique. Ces deux interprétations doivent conduire bien évidemment à des vitesses égales pour le processus. Le processus de transfert de matière (substrat) d'une phase liquide vers la phase solide (support) comprend cinétiquement trois étapes importantes (Figure I.10), si on exclut le transport du soluté au sein de la solution notamment quand le système est agité :

- La diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, appelée encore « diffusion externe » ou transfert de masse externe; elle correspond au transfert du soluté de la phase fluide (liquide) jusqu'au voisinage de la surface externe de la particule.
- La diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite « diffusion intra-particulaire » ou transfert de masse interne dans les pores; cette étape se développe dans la phase fluide contenue à l'intérieur des pores.
- La réaction d'adsorption (et de désorption) proprement dite « réaction de surface ou diffusion de surface » ; elle correspond à la fixation des molécules du soluté sur toute la surface du solide. Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitante). La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs [82]

considèrent que seules les diffusions de film externe et intraparticulaire gouvernent la cinétique d'adsorption.

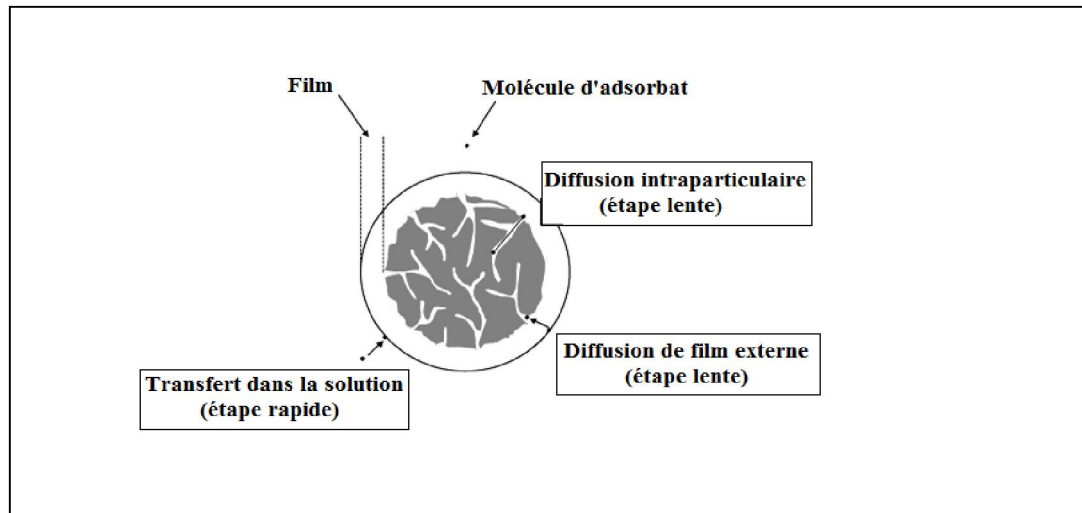


Figure I.10 : Etapes de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon actif [83].

I.3.5.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption :

Pour modéliser la cinétique d'adsorption des solutés sur une surface solide, plusieurs modèles décrivant la diffusion des solutés à la surface et dans les pores des particules ont été développés [81]. Parmi les modèles de cinétique d'adsorption il y a trois modèles sont généralement utilisés pour approcher les données expérimentales basés sur :

- La composition des milieux où la vitesse de sorption à un instant t est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant t et son état à l'équilibre ;
- Sur la diffusion ; la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire.

I.3.5.2.1. Modèles basés sur la composition des milieux :

Les modèles tels que de pseudo-cinétique de premier ordre et pseudo-cinétique de deuxième ordre ont connu une grande popularité.

I.3.5.2.1.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre :

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e , et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible.

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen [84]. La loi de vitesse s'écrit:

$$d_{qt} / dt = K_1 (q_e - q_t)$$

Avec :

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

t : le temps de contact (min) ;

k : constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min) .

L'intégration de l'équation donne:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (K_1 / 2,303) t$$

I.3.5.2.1.2. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre :

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [85]. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

$$d_{qt} / dt = K_2 (q_e - q_t)^2$$

L'intégration de l'équation donne:

$$t / q_t = 1 / K_2 q_e^2 + 1 / q_e$$

Avec :

k : constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g/mol.min) ;

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

La quantité de l'adsorption à l'équilibre (q_e) et la constante du pseudo second ordre k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t / q_t en fonction de t .

I.3.5.2.2. Modèle basé sur la diffusion moléculaire :

I.3.5.2.2.1. Modèle de la diffusion intra particule :

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris pore diffusion model (PDM) [86]. La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et

pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. En cours de route elle s'équilibre localement le long de la paroi du pore, par adsorption. Il est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_{int}^{1/2}$$

où:

k_{int} : la constante de la diffusion intra particule en (mg /g min^{1/2}).

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

I.3.6.Isothermes d'adsorption :

La performance d'un adsorbant dépend dans une très large mesure de l'équilibre entre les deux phases. Cet équilibre fixe en effet la capacité maximale qui peut être atteinte dans les conditions opératoires. L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la quantité de soluté retenue par le solide (q_e) et la concentration en équilibre en soluté (C_e) dans la phase liquide. La relation obtenue est appelée « isotherme d'équilibre » à condition que l'expérience soit effectuée à température constante. Donc l'isotherme d'adsorption est la courbe liant, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat.

Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques ($q_e = f(C_e)$), que l'on nomme isothermes, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en batch [59]. Elles permettent essentiellement :

- de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat ;
- d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire ;
- de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Il convient, Cependant, de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux.

I.3.6.1.Capacité d'adsorption :

La capacité d'adsorption est définie comme étant la quantité maximale de substrat adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. La capacité d'adsorption peut être, généralement exprimée en mg de polluant/g d'adsorbant par la relation suivante [87] :

$$q = (C_0 - C_e) V / m$$

Avec :

- q : la capacité d'adsorption (mg/g) ;
- C_0 : La concentration initiale de l'adsorbant (mg/L) ;
- C_e : la concentration à l'équilibre en soluté dans la solution (mg/L) ;
- V : le volume de la solution (L) ;
- m : la masse de l'adsorbant (g).

Le choix d'un adsorbant repose sur sa capacité d'adsorption, elle-même reliée à la grandeur de la surface spécifique et au volume poreux total. La capacité d'adsorption dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé; en effet, plus la surface spécifique et le volume poreux sont élevés, plus il y aura des sites spécifiques capables d'adsorber. La capacité d'adsorption serait donc plus élevée et l'adsorbant serait considéré plus efficace. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules le constituant etc...). D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet de sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption [59].

I.3.6.2.Classification des isothermes d'adsorption :

Plusieurs auteurs, dont Giles et al. [88], ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Les revues de Hinz [89] et, plus récemment, de Limousin et al. [90] présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification. Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent quatre types principales sont représentées sur la (figure I.11) :

I.3.6.2.1.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 [90]. 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.

I.3.6.2.2.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 [90]. 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.

I.3.6.2.3.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.

I.3.6.2.4.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) [77]. Le type S, indique une croissance de l'adsorption lorsque la concentration de l'adsorbat augmente. Il est traduit souvent des interactions entre molécules adsorbées sur une surface.

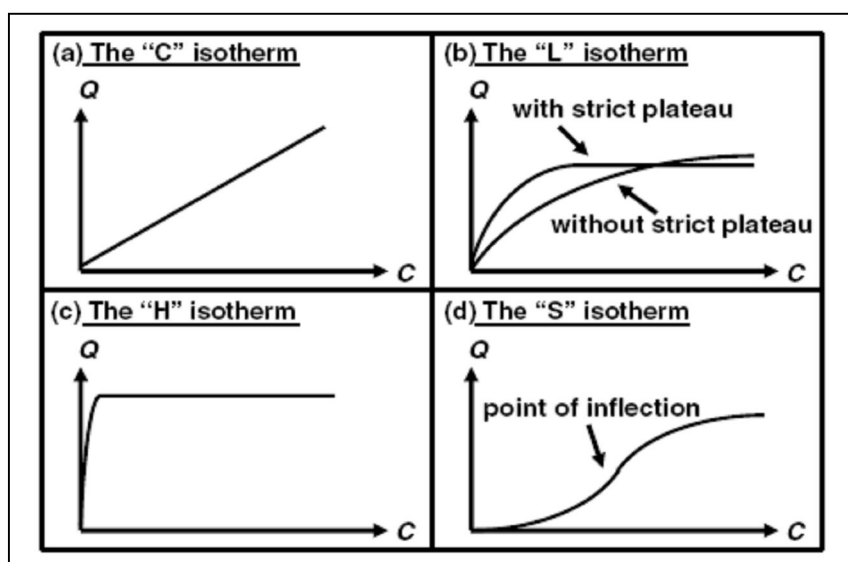


Figure I.11 : Les quatre types d'isothermes (d'après Giles 1974) [88,90].

I.3.6.3. Modélisation des isothermes d'adsorption :

De nombreux modèles théoriques mathématiques ont été développés pour décrire l'allure de l'isothermes d'adsorption et mis en place pour quantifier la relation entre q_{eq} et C_{eq} [91] dont les largement utilisées sont les modèles de Langmuir et de Freundlich.

I.3.6.3.1. Modèle de Langmuir (1916) :

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. L'isotherme de Langmuir est appliqué pour l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes [92]. Elle repose sur les hypothèses suivantes [93] :

- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption) ;
- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du support ;
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène) ;
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule et par conséquent, une seule couche de molécule peut être adsorbée (l'adsorption est monocouche) ;
- Chacun des sites à la même affinité pour les molécules en solution ;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface. L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$q = q_m \times [K \times C_e / (1 + K \times C_e)]$$

Avec :

q : la quantité adsorbée est liée à la capacité maximale ;

q_m: la capacité maximale d'adsorption (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche ;

K : la constante de l'équilibre d'adsorption. (L/ mg) ;

C_e : la concentration de la substance adsorbée à l'équilibre (mg/L) ;

La linéarisation de cette fonction par passage aux inverses donne :

$$1/q = [(1/q_m \times K) \times (1/ C_e)] + (1/ q_m)$$

En portant **1/ q** en fonction de **1/C_e** on obtient une droite de pente **(1/q_m× K)** et d'ordonnée à l'origine : **1/q_m** ce qui permet de déterminer les deux paramètres caractéristiques de l'équilibre **q_m** et **K**. On peut également déduire **q_m** à partir de la courbe expérimentale représentée par **q = f (C_e)** qui n'est rien d'autre que l'adsorption isotherme. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation.

I.3.6.3.2.Modèle de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich est un modèle empirique largement utilisé pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption dans des systèmes aqueux. Elle ne repose sur aucune base théorique, on utilise le modèle d'adsorption de Freundlich dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène (sites d'adsorption énergétiquement différents). Il est représenté par une équation à deux paramètres (**K_f** et **1/n**). Ce modèle consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées.

Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [94].

Elle repose sur l'équation empirique suivante :

$$q = K_f \times C_e^{(1/n)}$$

q: quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g) ;

C_e: concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/L) ;

K_f : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant ;

$1/n$: l'affinité du soluté pour l'adsorbant ; constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques ($n < 1$).

Cette relation, proposée par Boedecker (1859) et par Kuster (1894) est généralement appelée équation de Freundlich (1909) qui le premier à l'étudier et l'appliquer.

La constante n est toujours inférieure à 1, elle est souvent de l'ordre de 0,3 – 0,5. $1/n > 1$ on a une forte adsorption tandis que pour $1/n < 1$ on a une faible adsorption.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique:

$$\ln q = \ln K_f + 1/n \ln C_e$$

En traçant $\ln q$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$.

I.4.Applications des charbons actifs :

I.4.1.Introduction :

Après avoir détaillé les propriétés physico-chimiques du charbon actif, nous allons à présent nous intéresser à ses utilisations possibles. En effet, les différentes caractéristiques du CA peuvent expliquer son large spectre d'applications incluant les traitements d'eau et d'air. D'abord reconnu pour son efficacité en tant qu'adsorbant de multiples molécules, il a été également utilisé dans de nombreuses applications en tant que support catalytique du fait de sa surface spécifique élevée permettant une bonne dispersion du métal, et aussi comme catalyseur direct de nombreuses réactions incluant hydrogénation, oxydation, halogénéation, hydratation et polymérisation [95]. Le charbon actif est dernièrement utilisé pour son haut contenu en carbone et ses propriétés spécifiques, notamment dans la fabrication des électrodes et des fibres de carbone.

I.4.2.Charbon actif comme adsorbant:

Les utilisations les plus courantes du charbon actif en tant qu'adsorbant sont le traitement de l'eau de stations d'épuration industrielles et le traitement des gaz en général.

Les propriétés d'adsorption des charbons actifs liées à leurs porosités et à leurs surfaces spécifiques sont exploitées dans de nombreuses applications en phase liquide ou gazeuse. Les applications en phase liquide comptent le traitement de l'eau potable, le traitement de nappes

phréatiques, la décoloration, la rétention d'impureté dans différents procédés chimiques et dans les fabrications alimentaires, la séparation de composés pharmaceutiques ou de composés minéraux. Les applications en phase gazeuse sont tout aussi diverses ; il est employé comme adsorbant dans le traitement des gaz toxiques (composés organiques volatils [96], composés soufrés [97]), dans la récupération de solvants, la protection contre des polluants atmosphériques, la séparation de composés gazeux et enfin le stockage de gaz.

I.4.2.1.Applications dans le traitement des eaux :

Grace a ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le CA est capable d'adsorber toute sorte de composés organiques et inorganiques. Les charbons actifs sont utilisés dans [98] :

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produits à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces ;
- Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles : il peut être considéré comme un complément au traité biologique ;
- Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le charbon actif éliminé ainsi les composés toxiques non biodégradables.
- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales) [98].

I.4.2.1.1.Adsorption des composés organiques :

Dans le cas particulier du traitement d'eaux résiduaires, l'adsorption sur charbon actif est mise en œuvre lorsque l'effluent n'est pas biodégradable ou lorsqu'il contient des éléments toxiques organiques susceptibles de perturber l'épuration biologique. Cette technique est utilisée également en traitement tertiaire, le charbon fixe alors les composés organiques dissous, réfractaires au traitement biologique situé en amont.

Les composés organiques utilisés dans l'industrie constituent parfois des polluants difficiles à éliminer. Du fait de sa structure poreuse, le charbon actif va être capable de séquestrer un

grand nombre de molécules organiques. La charge organique globale d'une eau, mesurée par l'oxydabilité au permanganate est diminuée par le charbon actif en poudre (CAP) d'environ 10% dès l'étape de décantation. Cette adsorption élimine indifféremment la matière organique biodégradable et non biodégradable [99]. Parmi les composés organiques simples, les composés aromatiques s'adsorbent bien comme le montrent divers travaux [100]. Le phénol s'adsorbe très rapidement sur les charbons quelque soit leur texture avec un abattement de 50% en une demi-heure.

Même si depuis de nombreuses années l'adsorption des composés phénoliques en phase aqueuse a été largement étudiée, des interrogations subsistent quant au(x) phénomène(s) prépondérant(s) qui explique(nt) les performances de certains charbons par rapport à d'autres. Plusieurs mécanismes possibles ont pourtant été mis en évidence.

Par exemple, dans les années 60, Mattson et al. [101] ont conclu que l'adsorption du phénol était gouvernée par une interaction de type donneur-accepteur entre le noyau aromatique de la molécule et la surface du CA. Ce mécanisme implique que les groupements carbonyles jouent le rôle de donneurs d'électrons et le noyau aromatique du phénol le rôle d'accepteur. Haydar et al. [102] ont conclu que cette contribution était en fait minoritaire car ils ont obtenu des capacités d'adsorption de nitrophénol bien supérieures à la quantité de groupes carbonyles présents sur le charbon. Par ailleurs, d'autres travaux ont montré que les autres groupements oxygénés tels que les groupements carboxyliques et hydroxyles inhibent l'adsorption du phénol en augmentant l'affinité du charbon pour l'eau [49]. Ces groupements ont en effet tendance à former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau favorisant leur adsorption compétitive et conduisant à la formation de véritables agrégats qui bloquent l'accès des micropores aux molécules de polluants. Cet effet solvant a notamment été mis en évidence par des mesures faites dans d'autres milieux, comme le cyclohexane, où il apparaît que les groupements carboxyliques du charbon peuvent avoir au contraire un effet positif sur l'adsorption des molécules aromatiques [103]. D'autres interactions ont encore pu être mises en évidence lors de l'adsorption de molécules aromatiques sur le CA : interactions dispersives entre les électrons π du noyau aromatique et les électrons π du graphène « interactions $\pi - \pi$ » et interactions électrostatiques (répulsives ou attractives) lorsque la molécule est chargée ($\text{pH} > \text{pKa}$). Avec « l'effet solvant », ce sont généralement ces derniers mécanismes qui sont mis en avant pour expliquer l'adsorption des polluants phénoliques sur le charbon [49, 51].

Diverses études sur les molécules aliphatiques ont prouvé que celles-ci ne s'adsorbent que peu. L'éthanol et l'alanine, qui sont des molécules aliphatiques, s'adsorbent très peu sur deux

types de charbon actifs (Le picactif et le Norit). On aboutit à une rétention de soluté sur le support de l'ordre de 0.5 à 1 mg/L au bout d'une dizaine d'heures [104].

Le charbon actif en poudre (CAP) donne d'excellents résultats pour l'élimination des colorants basiques. Des capacités de rétention élevées ont été obtenues : pour les colorants cationiques, le « Basic red 2GL » et « basic Yellow 21 ». Pour un temps de contact de 14 jours les capacités ont été respectivement de l'ordre de 390 mg/g et 1240 mg/g [105].

Des travaux récents menés sur des colorants industriels du type rouge, bleu et jaune ont montré l'efficacité quant à leur rétention sur du charbon en poudre. Les capacités d'adsorption ont été de l'ordre de 94,25 mg/g, 333,34 mg/g et 185,87 mg/g respectivement et pour un temps de contact de 30 minutes [105].

Le charbon actif en grain (CAG) est utilisé dans les colonnes et peut être utile dans le traitement des eaux usées [98].

I.4.2.1.2. Adsorption de composés inorganiques (Adsorption de métaux lourds) :

Au-delà de l'adsorption de molécules aromatiques, le CA a aussi été largement appliqué pour l'élimination de métaux en solution. Les métaux lourds dans les eaux proviennent essentiellement des rejets industriels et des eaux résiduelles. Ils sont présents sous forme d'oxydes ou de sels. Parmi les métaux lourds les plus problématiques, citons le chrome (Cr^{3+}), l'arsenic (As^{3+}), le plomb (Pb^{2+}), le mercure (Hg^{2+}), le cadmium (Cd^{2+}), le zinc (Zn^{2+}) et le cuivre (Cu^{2+}). À côté de leurs effets nocifs sur la santé humaine (troubles neurologiques, affaiblissement du système immunitaire, anémie, ...etc), les métaux lourds sont des micro-polluants qui peuvent altérer les fonctions biochimiques et physiologiques des plantes et des animaux aquatiques. Par exemple, les travaux de Park et al. [106] montrent que les métaux lourds tels que Pb, Cr et Cd peuvent être retenus sur un CA commercial traité par HNO_3 (avec 100 % d'élimination de Pb, 90 % de Cd et 25 % de Cr). De même, l'arsenic peut être adsorbé sur du charbon actif imprégné de fer [107].

Notons enfin que les traitements utilisant le charbon actif en poudre ou en grains sont d'un intérêt croissant car ils se caractérisent essentiellement par :

- Un faible coût dynamique ;
- Une mise en œuvre simple ;
- Une meilleure compétitivité par rapport à d'autres procédés de traitement tels que la biodégradation [98].

CHAPITRE II

**Préparation des charbons activés par
activation phosphorique et
caractérisation de la chimie de
surface et de la texture poreuse**

II.1. Les Charbons actifs :

II.1.1. Charbon actif végétal commercial (CAC) :

Un charbon actif commercial (CAC) utilisé en traitement des eaux a été étudié afin de comparer ses propriétés texturales et d'adsorption aux charbons actifs préparés (CAPs). Le CAC (dimension des particules de 1,5 mm, origine : Sigma-Aldrich) est produit à partir du bois par activation à la vapeur. Ce charbon granulaire a été également broyé et tamisé pour obtenir des particules de diamètre inférieur à 75 μm .

II.1.2. Préparation des charbons actifs à partir des coques des noyaux d'abricots :

II.1.2.1. Mode de préparation :

Des pierres d'abricots, obtenus d'une zone de Metarfa située dans la région de M'sila (Algérie), ont été utilisés comme matière première pour la production de carbones activés. Cette matière première a été écrasée manuellement dans un mortier et tamisée dans un tamis à agitation manuelle afin d'obtenir des particules dont le diamètre est inférieur à 800 μm . En suite, elle a été lavée plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les impuretés (la poussière et des substances hydrosolubles) puis elle est introduite dans une étuve préchauffée à 50 °C pendant 48 h afin de réduire la teneur en humidité. Ce dernier granulat lavé et séché obtenu a été imprégné par une masse donnée d'acide phosphorique (H_3PO_4) en solution aqueuse puis séché à 110 °C pendant 24 h et traité thermiquement à 450 °C sous air atmosphérique. La température d'activation de 450 °C a été utilisée car tous les carbones activés provenant de précurseurs issus de la biomasse possèdent les plus grandes surfaces spécifiques lorsqu'ils sont activés dans l'intervalle de température 450 – 500 °C [108,109, 110,111].

Le rapport d'imprégnation (X_p , % en poids), est défini comme étant le rapport de la masse de H_3PO_4 (g) sur la masse de précurseur du coque d'abricot (g). Les charbons actifs préparés avec $X_p = 30, 60, 90, 120, 150$ et 180 % en poids respectivement dénommés CAP30, CAP60, CAP90, CAP120, CAP150 et CAP180.

Le précurseur du coque d'abricot lavé et séché (20 g) est imprégné pendant 4 h à 20 °C dans un appareil de DBO par une solution d'acide phosphorique (60 mL) pour former une barbotine. Puis, les suspensions sont été évaporées dans l'étuve à 110 °C pendant 24 h. Les échantillons de précurseur du coque d'abricot imprégnés et secs sont ensuite chauffés pendant

2 h à 450 °C dans un four à calcination (CARBOLITE) de type AAF 11/3 (vitesse de chauffage : 17 °C.min⁻¹). Les résidus d'acide phosphorique (P₂O₅) sont éliminés du charbon actif par lavage avec de l'eau distillée bouillante à 100 °C dans un entonnoir de verre frittée. Le lavage est effectué jusqu'à ce que les ions phosphate ne soient pas détectés dans l'eau par un test au nitrate de plomb Pb(NO₃)₂ (0,1M). Après séchage à 110 °C pendant 3 h, les matériaux finaux ont ensuite été broyés et tamisés pour obtenir des particules de diamètre < 75 µm.

II.1.2.2. Rendement de la production et perte de masse (« burn-off ») lors du traitement thermique d'activation :

Le rendement de synthèse des charbons actifs est défini comme le rapport du poids du charbon actif obtenu (W₁) à celui du précurseur de la coque d'abricot sec (W₀) :

rendement % = (W₁ / W₀) x 100. Le « burn-off » représente la perte de masse du précurseur de la coque d'abricot imprégné par l'acide phosphorique due au traitement thermique à l'étape d'activation.

Les rendements obtenus par le processus d'activation (tableau (II.1)) sont plus élevés que ceux d'une carbonisation simple du même précurseur (23,83 %) ce qui indique que l'activation résulte d'une réaction de H₃PO₄ avec le précurseur qui limite la perte de masse en matière volatile. Les rendements d'activation des charbons actifs préparés sont situés dans la gamme 38,41 – 28,92 % (tableau (II.1)). Ces rendements indiquent que la décomposition du précurseur de coque d'abricot est plus importante suite à l'augmentation du rapport d'imprégnation en acide (X_p). Les valeurs de ces rendements sont très comparables à celles obtenues par l'activation de déchets agricoles par l'acide phosphorique à 450 °C [112]. Les pertes de masse « burn-off » dues au traitement thermique à 450 °C (tableau (II.1)) sont dans le même ordre de grandeur (environ 61,59 – 71,08 %) et augmentent légèrement avec l'augmentation du rapport d'imprégnation.

Tableau (II.1) : Rendement de production et perte de masse « Burn-off » de l'activation chimique des CAPs en fonction du rapport d'imprégnation en acide phosphorique.

Rapport d'imprégnation de H_3PO_4 X_p (en poids %)	Rendement de production de charbons actifs (%)	Perte de masse « Burn-off % »
30	38,41	61,59
60	37,25	62,75
90	30,16	69,84
120	28,92	71,08
150	30,71	69,29
180	32,62	67,38

La transformation des matériaux lignocellulosiques en carbone activé par traitement thermique implique le départ des atomes de O et de H sous la forme de gaz : H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , d'aldéhydes, etc, ou la distillation sous forme d'hydrocarbures plus lourds (goudrons) [110, 113]. Ainsi, 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. La diminution de rendement de 38,41 % (61,59 % de « burn-off ») à 32,62 % (67,38 % de « burn-off ») avec l'augmentation de rapport d'imprégnation de 30 % à 180 % peut être due à l'augmentation de la combustion du carbone par l'excès de H_3PO_4 qui conduit à un élargissement des micropores en mésopores. Ainsi, l'évolution de la teneur en matière volatile du charbon activé chimiquement ne dépend pas seulement de la température de traitement thermique [110] mais également des conditions d'imprégnation [112]. Le « burn-off » des matériaux augmente légèrement avec le volume poreux total correspond de l'intervalle de rapport d'imprégnation de 30 % à 120 % puis il reste presque constant. Ce dernier augmente aussi légèrement avec la surface BET correspond de l'intervalle de rapport d'imprégnation de 30 % à 120 % puis il reste presque constant confirmant que le volume total est directement lié à la perte de masse due aux réactions d'activation du précurseur de la coque d'abricot (figure II.1 et figure II.2).

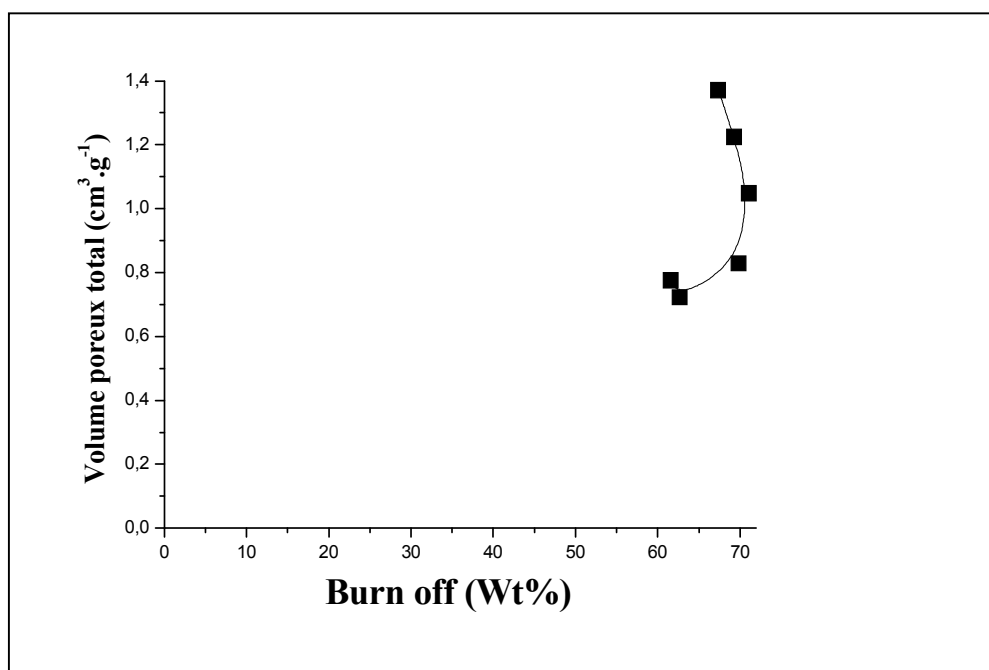


Figure II.1 : Evaluation de volume poraux total en fonction du « Burn-off » pour différents charbons actifs.

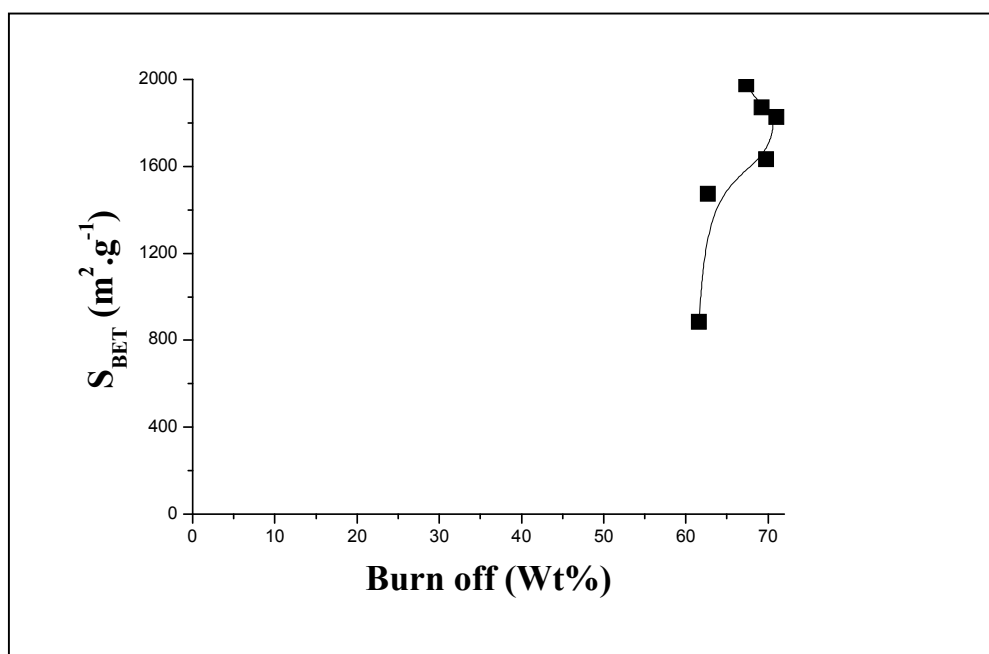


Figure II.2 : Evaluation de la surface BET en fonction du « Burn-off » pour différents charbons actifs.

II.1.3.Caractérisation des charbons actifs :

II.1.3.1.Caractérisation chimique :

II.1.3.1.1.pH des charbons, le pH du point de charge zéro pH_{PZC} et les groupes fonctionnels de surface :

II.1.3.1.1.1.Détermination de pH des charbons actifs :

Le pH de chaque charbon actif a été mesuré dans une suspension d'eau distillée (12,5 mL) de 0,5 g d'adsorbant après chauffage à (90 °C) et puis refroidissement à la température ambiante. Le pH des charbons actifs (CAC et CAPs) obtenus sont reportés dans le tableau (II.2).

Les valeurs du pH des charbons actifs CAP30, CAP60, CAP90, CAP120 et CAP150 sont très semblables et autour de 5. Les valeurs de pH de CAP180 et de CAC sont plus élevées et égales à 6,23 et à 9,96 respectivement. Le CAC est plutôt un charbon actif basique en accord avec sa faible teneur en groupes fonctionnels oxygénés totaux sur la surface et sa forte teneur en groupes fonctionnels basiques totaux sur la surface. La valeur légèrement acide du pH pour CAP180 (6,23) par rapport à d'autres CAPs ($pH \sim 5$), peut être attribuée à l'augmentation du rapport d'imprégnation d'acide phosphorique à un certain niveau qui diminue la teneur de groupes fonctionnels oxygénés totaux sur la surface (tableau (II.2)).

II.1.3.1.1.2.Les valeurs de pH du point de charge zéro (pH_{PZC}) des charbons actifs :

Nous avons utilisé la méthode de dérive du pH pour déterminer le pH_{PZC} de l'ensemble des charbons actifs étudiés [114] qui consiste à placer 50 cm³ de solution de NaCl (0,01 M) en béchers de 100 mL fermés et ajuster le pH initial de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1M) à l'aide d'un pH-mètre de marque (HANNA pH210). On ajoute ensuite, à chaque bécher, 0,15 g d'échantillon de charbon actif à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à 20 °C, pendant 48 h, et le pH final est alors déterminé. Nous avons tracé l'évolution du pH final (après addition du charbon actif) en fonction du pH initial ajusté. Le pH_{PZC} est le point où la courbe pH_{final} en fonction de $pH_{initial}$ intercepte la ligne droite $pH_{final} = pH_{initial}$.

La figure II.3 montre la courbe pH_{final} en fonction de $\text{pH}_{\text{initial}}$ pour chaque échantillon de charbon actif à partir duquel les pH_{PZC} sont déduits. Le pH_{PZC} des charbons actifs (CAC et CAPs) obtenus sont reportés dans le tableau (II.2).

Les valeurs de pH_{PZC} de CAP30, CAP60, CAP90, CAP120 et CAP150 sont très semblables et autour de 6. Les valeurs de pH_{PZC} de CAC et de CAP180 sont plus élevées et égales à 9,4 et à 6,5 respectivement. Le CAC est plutôt un charbon actif basique en accord avec sa faible teneur en groupes fonctionnels oxygénés totaux sur la surface et sa forte teneur en groupes fonctionnels basiques totaux sur la surface. La valeur du pH_{PZC} pour CAP180 (6,5) par rapport à d'autres CAPs préparés ($\text{pH}_{\text{PZC}} \sim 6$), peut être attribuée à l'augmentation du rapport d'imprégnation d'acide phosphorique à un certain niveau qui diminue la teneur des groupes fonctionnels oxygénés totaux sur la surface (tableau (II.2)).

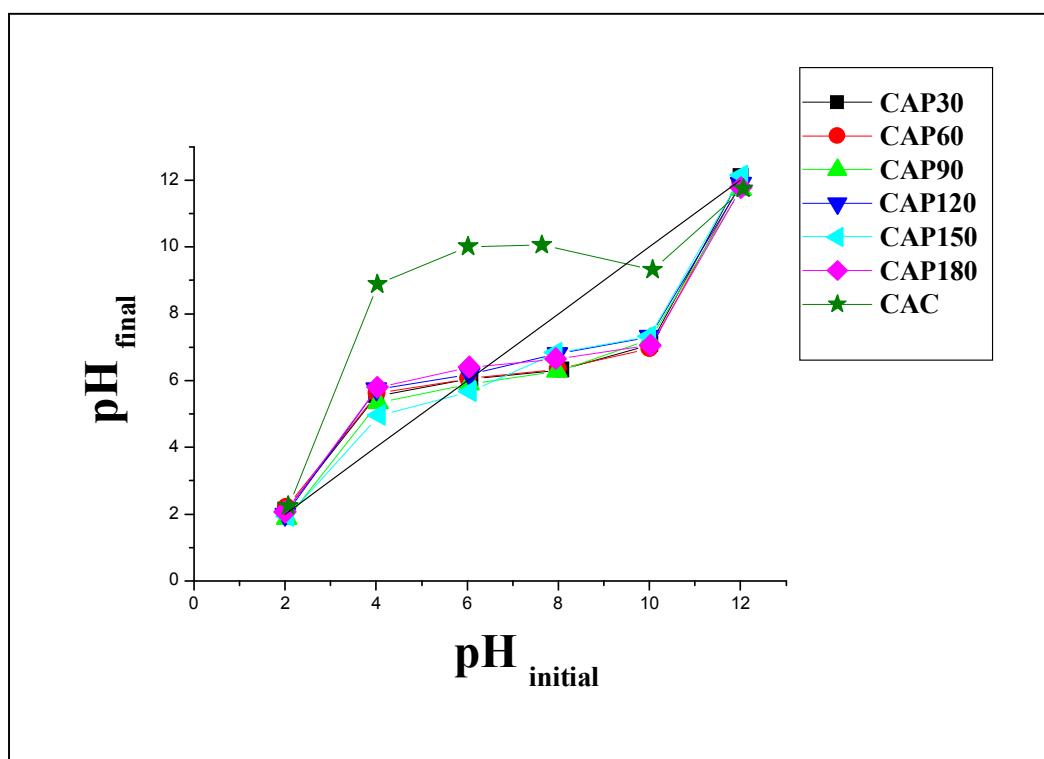


Figure II.3 : Évolution du pH_{final} en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$.

II.1.3.1.1.3. La neutralisation (titrage de Boehm) :

Les titrages de Boehm quantifient les groupes de surface acides oxygénés et basiques sur les charbons actifs [48,115]. Dans cette étude, des groupes fonctionnels de surface ;

carboxyliques ($R-COOH$), lactone ($R-OCO$), phénol ($ph-OH$), carbonyles ou quinone ($RR'C=O$) et les groupes basiques ont été déterminés.

Des solutions de $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , $NaOH$, $NaOC_2H_5$ et HCl (0,1 N) ont été préparées en utilisant de l'eau distillée. Environ 0,15 g de chaque échantillon (CAPs ou CAC) a été mélangé dans un bécher en verre fermé de 100 mL avec 50 mL d'une solution aqueuse de 0,1 $mol.L^{-1}$ de réactif ($NaOH$, ou Na_2CO_3 , ou $NaHCO_3$, ou HCl). Dans le cas de $NaOC_2H_5$, seulement 0,1 g de charbon actif a été ajouté dans 50 mL de solution d'éthanol de concentration 0,1 $mol.L^{-1}$. Les béchers sont ensuite placés sur une plaque d'agitation (6 postes), pendant 48 h à une vitesse constante : 300 t/min à 20 °C. A la fin de cette période, les suspensions sont filtrées sur des filtres de papier Whatman N° 1. Pour déterminer la teneur en groupes oxygénés, des titrages en retour du filtrat (30 mL) ont été réalisés avec une solution d' HCl (0,1 $mol.L^{-1}$). Les teneurs en groupes basiques ont été également déterminées par le titrage en retour du filtrat par une solution d' $NaOH$ (0,1 $mol.L^{-1}$) après agitation du charbon actif (150 mg) dans HCl (0,1 $mol.L^{-1}$) pendant 48 h.

Les dosages acido-basiques ont été réalisés à l'aide de burettes graduées (10 mL), les mesures ont été effectuées par un pH-mètre (HANNA pH210).

Les groupes fonctionnels ont été quantifiés en supposant que $NaOC_2H_5$ a réagi avec tous les groupes ; $NaOH$ n'a pas réagi avec les groupes de $RR'C=O$; Na_2CO_3 ne réagit pas avec les groupes de $RR'C=O$ et de $R-OH$; et que $NaHCO_3$ réagit seulement avec des groupes $R-COOH$. Et enfin que HCl neutralise l'ensemble des groupes basiques de surface (plus détaillée, voir chapitre I). Les teneurs en groupes fonctionnels oxygénés des charbons actifs (CAC et CAPs) obtenus par les titrages de « Boehm » sont reportés dans le tableau (II.2).

Les titrages de « Boehm » du CAC (tableau (II.2)) montrent moins de groupes acides que de groupes basiques confirmant son caractère basique. Les CAPs obtenus à partir des rapports d'imprégnation 30, 60, 90, 120, 150 et 180 % contiennent principalement des groupes carboxyliques et phénoliques (tableau (II.2)) expliquant leurs caractères acides. L'augmentation du rapport d'imprégnation à 180% en poids produit une très petite quantité de groupes lactoniques, une diminution de la teneur en groupes carboxyliques et une petite augmentation de la teneur de groupes phénoliques. Ainsi, le charbon actif CAP180 est plus riche en groupes de surface oxygénés possédant des valeurs élevées de pK_a , ce charbon est moins acide ($pH = 6,23$) que les charbons actifs préparés aux rapports d'imprégnation plus faibles.

Tableau (II.2): Caractéristiques chimiques de surface des charbons actifs.

Groupes fonctionnels (meq.g ⁻¹)	Charbons actifs						
	CAP30	CAP60	CAP90	CAP120	CAP150	CAP180	CAC
Groupes carboxyliques	1,580	1,343	1,483	1,483	0,254	1,260	0
Groupes phénoliques	0,710	0,656	0,669	0,843	0,841	1,134	0,539
Groupes lactones	1,753	1,656	1,466	1,849	1,635	0,406	0
Groupes carbonyles	0,375	0,366	0,334	0,465	0,350	0,408	0,998
Groupes oxygénés totaux	4,418	4,021	3,952	4,640	3,080	3,208	1,537
Groupes basiques totaux	0	0	0	0	0	0	2,223
pH _{PZC}	6	6	5,9	6,25	5,5	6,5	9,4
pH	5,21	5,47	5,47	5,27	5,12	6,23	9,96

II.1.3.1.2. Etudes par spectroscopie infrarouge (IRTF) :

La spectroscopie infrarouge a souvent été utilisée dans l'étude des surfaces. Surtout dans l'objectif de déterminer les groupements superficiels ou l'acido-basicité de différents matériaux.

II.1.3.1.2.1. Technique expérimentale :

Les spectres d'absorption d'infrarouge des charbons actifs ont été saisis entre (400 et 4000 cm⁻¹), sur un spectrophotomètre SHIMADZU-8300 E.

La méthode d'échantillonnage consiste à obtenir des pastilles par compression des échantillons avec du bromure de potassium (KBr), cette technique doit être utilisée avec précaution, il peut se produire des modifications physico-chimiques de l'échantillon au broyage ou à la mise sous pression. L'échantillon est finement broyé pour éviter les effets de diffusion. On broie aussi intimement que possible, 99 mg de bromure de potassium pur et sec avec 1 mg d'échantillon à analyser. Ce mélange est comprimé à 80 KN pendant 10 min et à

température ordinaire. On obtient ainsi des pastilles translucides qui permettent l'obtention de spectres infrarouges corrects. Ces pastilles sont séchées dans une étuve pendant 48 h à 110 °C avant l'analyse.

II.1.3.1.2.2. Résultats et discussion :

II.1.3.1.2.2.1. Attribution des bandes d'absorption IR :

Nous avons utilisé l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) pour identifier des groupes fonctionnels présents à la surface des charbons actifs préparés à partir de la coque d'abricot. Les charbons actifs préparés par activation thermochimique à l'acide phosphorique, présentent plusieurs bandes d'absorption.

Les spectres (IRTF) présentés sur la figure II.4, nous montre l'analyse de charbon actif commercial et les charbons actifs préparés ; nous constatons qu'il y a une similitude surtout entre la partie des bandes de vibrations ($600 - 2350 \text{ cm}^{-1}$) (charbon actif commercial : $667 - 752 - 1018 - 1396 - 1450 - 1535 - 1650 - 1704 \text{ cm}^{-1}$, et charbons actifs préparés : exemple CAP180 : $663 - 740 - 999 - 1380 - 1438 - 1704 - 2364 \text{ cm}^{-1}$). La large bande d'absorption à 3400 cm^{-1} dans les CAPs et non dans le CAC est caractéristique de la vibration d'élongation (stretching) de l'hydrogène des groupes hydroxyles (de carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau physisorbée sur les charbons actifs préparés (figure II.4). L'intensité de cette bande augmente avec l'augmentation de rapport d'imprégnation.

Le spectre de IRTF du charbon actif commercial et de CAPs (rapports 30 , 60 , 90 , 120 , 150, 180 % en masse) montrent des bandes d'absorption à 2930 et 2860 cm^{-1} résultant principalement des vibrations d'élongation des C-H aliphatiques, dans les groupes méthoxyles aromatiques. Les bandes à $885, 818, 756 \text{ cm}^{-1}$ sont dues au mode de déformation hors du plan (γ) de C-H dans des cycles aromatiques différemment substitués et elles sont élargies quand le rapport d'imprégnation augmente.

La bande vers 1700 cm^{-1} est habituellement attribuée aux vibrations d'élongation «stretching» ($\square$) de C=O des cétones, aldéhydes, lactones ou des groupes carboxyliques. L'intensité faible de la bande IR de carbonyle dans le charbon actif CAC et la diminution vers le zéro de la quantité des groupes carboxyliques comme observé précédemment par des titrations sélectives de «Boehm» suggère la présence de groupes cétone.

Les spectres des charbons actifs préparés et du charbon actif commercial montrent également une bande forte à 1590 et 1510 cm^{-1} respectivement peut être attribuée à la vibration du squelette aromatique (un groupement C=C dans la structure aromatiques) [116].

La région vers 1400 cm^{-1} donne une certaine idée de l'abondance relative des groupes CH_2 et CH_3 . La bande faiblement intense à $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ observée sur le spectre du CAC peut être attribuée à la fois aux vibrations de déformation (bending) (δ) de CH_2 et/ou à la bande de déformation (bending) de O–H soutenue par l'existence des phénols puisque que ce charbon actif ne contient pas les groupes carboxyliques et/ou cette bande est attribuée à la présence des groupes de pyrone (groupes basiques totaux ; tableau (II.2)) [117]. Cependant, cette bande n'est pas observée dans les CAPs qui contiennent des quantités plus élevées de groupes phénoliques (voir tableau (II.2)). La bande des vibrations de déformation de O–H est observée à $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ dans les charbons actifs préparés (CAPs) et elle diminue avec l'augmentation du rapport d'imprégnation comme prévu par la diminution du caractère acide observée précédemment par la mesure de pH, pH_{PZC} et les titrations de « Boehm » (groupes oxygénés totaux). Une bande d'absorption caractéristique du groupe méthyle (vibrations de déformation des CH dans CH_3) est observée près de 1390 cm^{-1} dans tous les spectres infrarouges des CAPs.

Tous les spectres (figure II.4) montrent également une bande dans la région spectrale d'empreinte digitale principale entre 1300 et 900 cm^{-1} avec des maximums à 1165, 1080 et 1165 cm^{-1} pour les CAPs et CAC respectivement.

La large bande à 1300–1000 cm^{-1} surtout dans le spectre de CAC est communément décrite dans les carbones oxydés, et elle a été attribuée à l'élongation de C–O dans les groupes acides, alcools, phénols, éthers et esters, mais cette bande est également caractéristique du phosphore et des composés phosphocarbonés présents dans les charbons actifs activés par l'acide phosphorique [118]. Comme des bandes d'absorption de beaucoup des composés de l'oxygène et du phosphore sont superposées dans cette région, l'interprétation est difficile. L'épaulement à 1080–1070 cm^{-1} est attribué à la liaison chimique ionisée $\text{P}^+ - \text{O}^-$ dans les esters de phosphate acide [118] et aux vibrations symétriques dans les chaînes P–O–P (polyphosphate) [119]. Ces bandes sont de mieux en mieux définies lorsque le rapport d'imprégnation en H_3PO_4 augmente et sont absentes dans le charbon actif commercial préparé par activation à la vapeur. Le CAC montre dans la région 900–1300 cm^{-1} un maximum à 1165 cm^{-1} . Le maximum à 1165 cm^{-1} est également observé dans les signaux d'IR des

charbons actifs préparés et est plus prononcé dans le spectre IR de CAP30. La bande à 1050 cm^{-1} dans CAP30 est attribuée à l'élongation asymétrique de C-O-C. La bande à 1165 cm^{-1} , qui est plus visible sur le spectre de CAC que sur celui des CAPs est attribuée aux vibrations d'élongation de C-O des phénols, acides, éthers et / ou groupes d'esters [120]. D'après la titration sélective (titrage de Boehm) (tableau (II.2)) cette bande est attribuée aux vibrations d'élongation de C-O. Conformément à la référence [118], l'épaule à $990 - 1000\text{ cm}^{-1}$ observé clairement dans les spectres CAPs, pourrait correspondre aux vibrations d'élongation de P-O-C (aliphatique), d'élongation asymétrique de P-O-C (aromatiques), d'élongation de P-O dans $>\text{P}=\text{OOH}$, de déformation de P-OH, d'élongation asymétrique P-O-P dans les polyphosphates et/ou d'élongation asymétrique de PO_2 et de PO_3 dans des complexes phosphate-carbone.

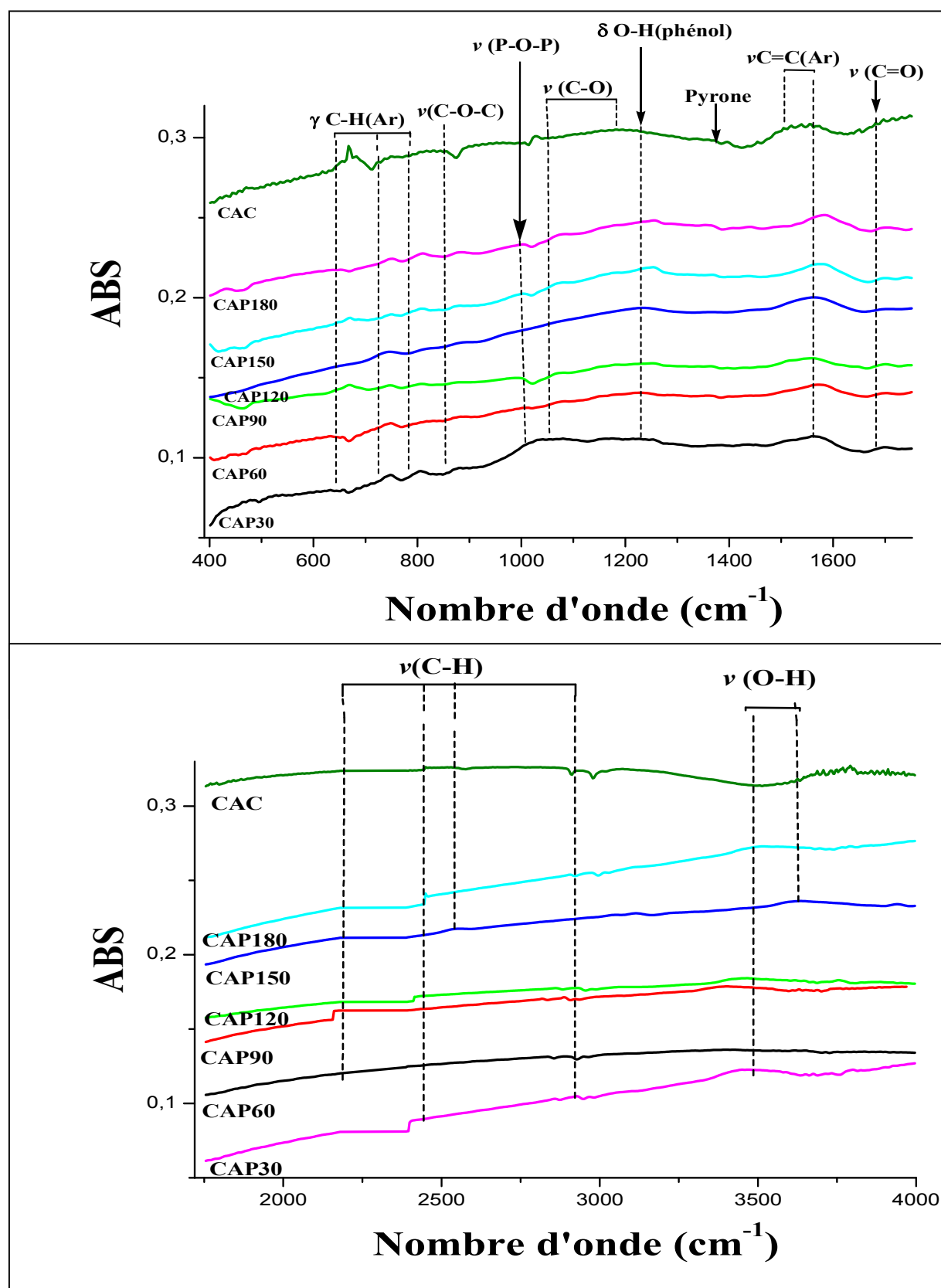


Figure II.4 : Spectres de IRTF de charbons actifs.

II.1.3.2. Caractérisation de la texture poreuse :

II.1.3.2.1. La texture poreuse observée par adsorption/désorption de N₂ à 77 K :

Les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ des charbons actifs ont été mesurées au moyen d'un sorptomètre automatisé (ASAP 2020, Micromeritics) à la température de l'azote liquide (77 K). Préalablement à l'analyse, les échantillons des charbons actifs ont été dégazés à 300 °C pendant 12 h sous vide. Les aires des surfaces spécifiques (S_{BET}) des charbons actifs ont été calculées en utilisant l'équation BET (Brunauer-Emmett-Teller) en considérant une aire de la molécule d'azote de 0,162 nm². Le volume microporeux et l'aire de la surface microporeuse ont été déterminés par la méthode t (t-plot) [121]. L'aire de la surface externe (c'est-à-dire la surface couverte par le volume mésoporeux et macroporeux) a été calculée par la différence entre l'aire de la surface BET et celle de la surface microporeuse calculée à partir du t-plot. Le volume total des pores a été estimé comme étant le volume d'adsorbat (N₂) liquide adsorbé à une pression relative de $P/P_0 = 0,99$.

La figure II.5 montre les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ des charbons actifs (CAPs et CAC). L'isotherme de CAP30 est typique des matériaux microporeux (type Ia) où le remplissage des micropores peut se produire par le remplissage primaire à P/P_0 très faible [121]. Dans le cas de CAP60 et de CAP90, les isothermes sont typiques des matériaux microporeux où peut se produire un remplissage coopératif dans des micropores plus larges (type Ib) sur une gamme de P/P_0 plus élevée que dans le type Ia [122]. Néanmoins, pour CAP120, le plateau n'est pas clairement atteint, ce qui indique un élargissement des pores. Cette isotherme montre une boucle d'hystérésis de type H₄, caractéristique de pores en forme de fente. Et enfin, le CAP150, CAP180 et le CAC montrent des isothermes de type IIb avec une boucle d'hystérésis de type H₄, indiquant la présence simultanée de micro et mésopores. La boucle d'hystérésis pour le CAC est moins prononcée que pour CAP150 et CAP180 ce qui signifie que le volume mésoporeux de ces derniers charbons actifs est le plus grand.

Le rapport d'imprégnation (poids de H₃PO₄ / poids de précurseur du coque d'abricot) % est le paramètre le plus décisif dans l'activation chimique de précurseur du coque d'abricot par l'acide phosphorique sur l'aire de la surface BET (S_{BET}), l'aire de la surface microporeuse (S_{micro}) et l'aire de la surface externe (S_{ext}).

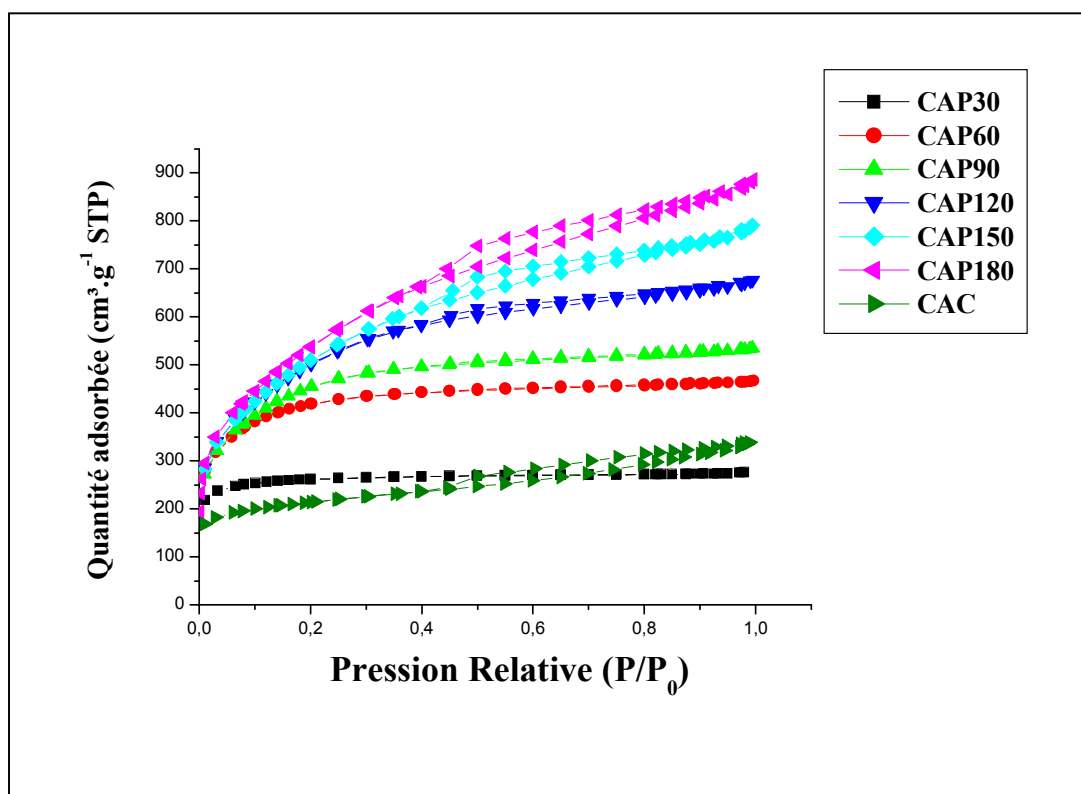


Figure II.5 : Isothermes d'adsorption / désorption de N_2 à 77 K sur les charbons actifs.

Les valeurs des aires de la surface BET ($S_{BET} = 884,61 - 1974,98 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) reportées dans le tableau (II.3) sont comparables à celles d'autres charbons actifs produits à partir de la coque d'abricot [123, 124] mais elles sont supérieures à celle du charbon actif commercial CAC ($732,07 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). L'aire S_{BET} et l'aire de la surface externe des charbons actifs préparés augmentent avec X_p , plus fortement pour des faibles rapports d'imprégnation et légèrement au-dessus de 120 % en masse. En revanche, l'aire de la surface microporeuse déduite par la méthode t (t-plot) diminue presque linéairement vers le zéro de $X_p = 30$ à 180 % (figure II.6). Les CAPs sont plus ou moins microporeux en fonction du rapport d'imprégnation (tableau (II.3)). Quand le rapport d'imprégnation augmente, le volume microporeux des CAPs diminue (figure II.7) et le volume mésoporeux augmente (tableau (II.3)). Les CAPs obtenus pour de faibles rapports d'imprégnation ($X_p = 30$ et 60 % en masse) sont essentiellement microporeux comme prévu par le profil des isothermes d'adsorption qui dénote un genou prononcé (figure II.5). Par exemple, les mésopores représentent seulement $\sim 46,67$ % du volume total des pores pour CAP60 et $\sim 84,24$ % pour CAP120 (tableau (II.3)). Quand les quantités de H_3PO_4 augmentent, des pores de tailles plus larges se développent de sorte que

pour des rapports X_p plus élevés que 60 %, les charbons préparés par activation phosphorique deviennent principalement mésoporeux, si bien que le volume total et le volume mésoporeux augmentent fortement (tableau (II.3)).

Les charbons CAP 90 et CAC possèdent approximativement le même volume microporeux mais ce dernier est légèrement plus élevé pour CAC (figure II.7).

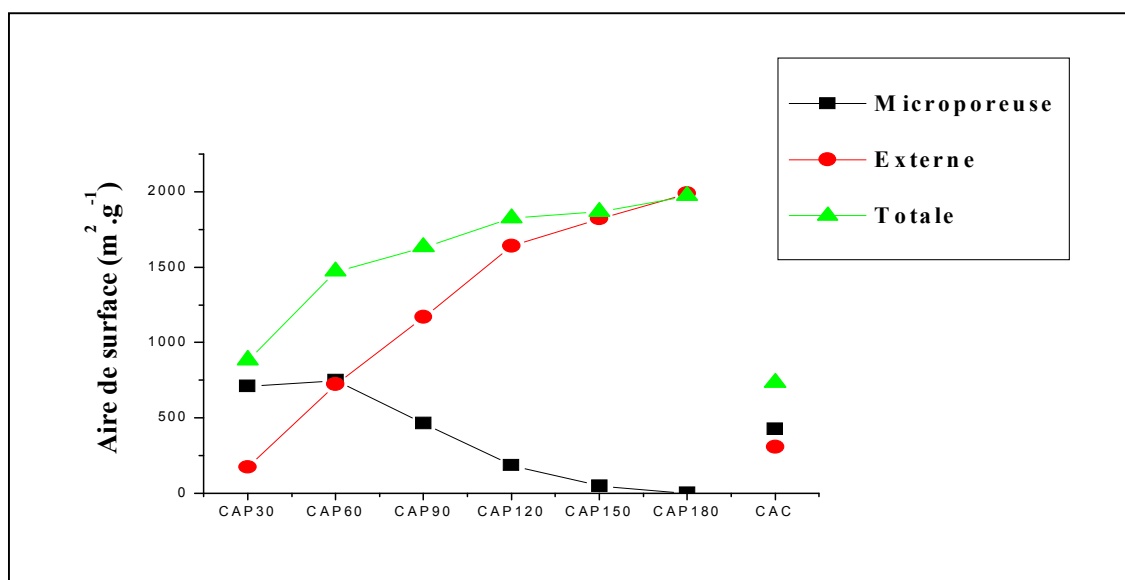


Figure II.6 : Aire de surface des charbons actifs en fonction du X_p % en poids.

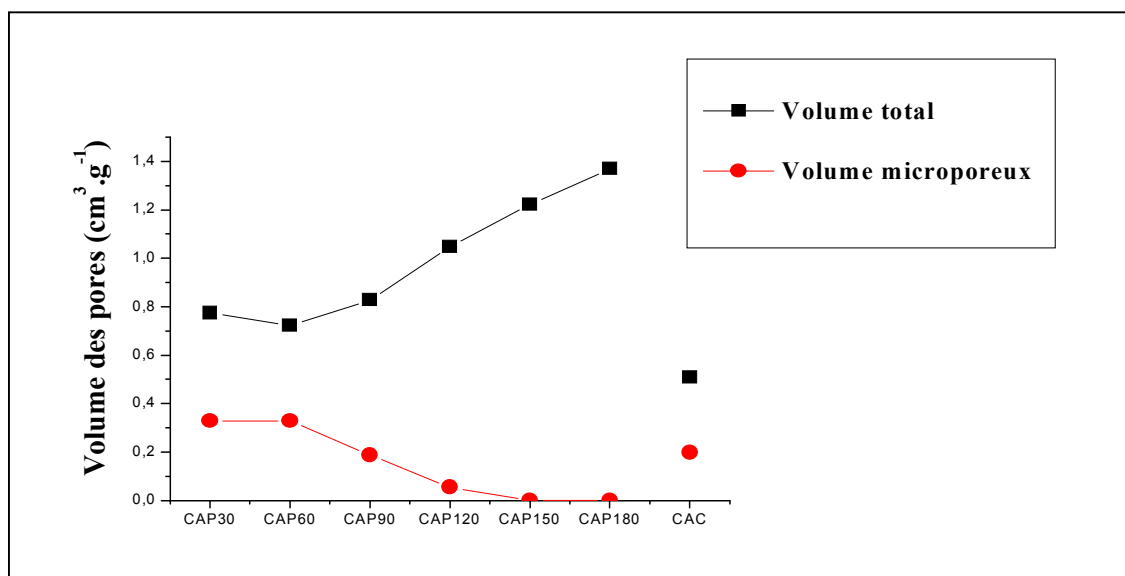


Figure II.7: Volume des pores des charbons actifs en fonction de X_p % en poids.

D'autres auteurs [110, 111, 125] ont relaté pour d'autres précurseurs lignocellulosiques, que la quantité d'acide phosphorique joue sur le développement de la porosité. Jagtoyen et al. [110]

ont tenté de donner une explication au processus d'activation, en proposant que H_3PO_4 réagisse à l'intérieur de la structure interne de la cellulose pour produire une dépolymérisation conduisant à une augmentation du volume de pore (volume poreux) et donc à une expansion de volume global. En outre, ces auteurs ont montré que quand la quantité d'acide phosphorique utilisé pour l'activation augmente, le volume auquel il accède et la teneur en divers polyphosphates associés sont également augmentés, si bien qu'il en résulte un plus grand volume poreux avec une taille des pores élargie, ce qui donc favorise la formation des mésopores [110].

L'activation par l'acide phosphorique conduit à une distribution poreuse très étendue. Elle est généralement utilisée pour des précurseurs lignocellulosiques [34, 126] mais dans des travaux plus récents, elle a également été appliquée aux charbons bitumineux [127]. Le traitement à l'acide phosphorique permet d'accélérer la carbonisation du précurseur à des températures plus basses que celles utilisées lors de la carbonisation directe du précurseur seul. Par son action comme acide, il intervient comme catalyseur de déshydratation du bois. Il peut aussi être promoteur de séparation entre la cellulose et la lignite et agent de dégradation des unités de la cellulose [128]. La rupture de liaisons au cours de la pyrolyse telles que C–O et C–H, est suivie par des réactions de recombinaison pour former des liaisons fortes (double liaisons et condensation). Ces liaisons vont permettre la formation des unités structurales, puis de les réticuler pour former une texture tridimensionnelle. Au delà de 200 °C, l'acide phosphorique est transformé en composés très hydrophiles lesquels peuvent réagir avec des fonctions hydroxyles du précurseur, par un mécanisme analogue à celui de la formation des phosphates organiques [129,130]. Ces groupes de surface inhibent alors efficacement l'oxydation du carbone aux hautes températures par un mécanisme proche des ceux invoqués pour la protection du graphite contre l'oxydation par des phosphates organiques ou par l'oxyde borique [131]. Cela pourrait expliquer en partie pourquoi l'activation chimique donne de plus forts rendement en carbone bien qu'elle s'opère sous air. Les travaux de Magne et al. [132] et Hippo et al. [133] ont mis en évidence le rôle des phosphates comme agents inhibiteurs de la réaction d'oxydation de la surface du graphite par l'air. Ces phosphates neutralisent d'abord les impuretés minérales susceptibles de jouer un rôle catalytique pour l'oxydation. Ils interviennent ensuite pour inhiber la réactivité d'atomes de carbone avec l'oxygène en formant des complexes. Les charbons actifs CAP120, CAP150 et CAP180 possèdent une teneur élevée en mésopores, et ils pourraient être des excellents adsorbants pour les polluants organiques de taille moléculaire moyenne (> 2 nm).

Tableau (II.3): Propriétés de texture obtenues par des études d'adsorption/désorption de N₂ à 77 K.

		Charbons actifs						
		CAP 30	CAP 60	CAP 90	CAP 120	CAP 150	CAP 180	CAC
Aire de la surface totale S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	BET*	884,61	1472,46	1632,31	1827,04	1870,33	1974,98	732,07
Aire de la surface microporeuse (m ² .g ⁻¹)	(t-Plot)	711,57	747,93	463,05	185,54	48,95	0	427,21
Aire de la surface externe S _{ext} (m ² .g ⁻¹)	(t-Plot)	173,03	724,52	1169,26	1641,50	1821,38	1990,34	304,85
Aire de la surface Mésoporeuse (m ² .g ⁻¹)	Adsorption de BJH ⁺	126,47	569,39	904,43	1335,65	2063,37	2046,82	256,94
	Désorption de BJH ⁺	157,66	714,24	1117,23	1570,27	1984,87	2163,09	307,37
Aire de Langmuir (m ² .g ⁻¹)		1173,57	1990,78	2255,86	2548,80	2615,54	2758,33	986,31
Volume total des pores (cm ³ .g ⁻¹)	Adsorption du point unique «single point [#] »	0,7745	0,7222	0,8280	1,0472	1,2237	1,3706	0,5098
Volume microporeux (cm ³ .g ⁻¹)	(t-Plot)	0,3294	0,3290	0,1881	0,0551	0	0	0,1983
Volume mésoporeux (cm ³ .g ⁻¹)	Adsorption de BJH ⁺	0,4279	0,3376	0,5445	0,8826	1,4464	1,5042	0,3098
	Désorption de BJH ⁺	0,4408	0,3971	0,6296	0,9755	1,4717	1,5956	0,3313

* : calculé dans la gamme de P/P₀ 0,05-0,30 ;

+ : Aire de la surface cumulative de BJH (Barrett Joyner Halenda) des pores de diamètres entre 17 Å et 1000 Å ;

: à P/P₀ = 0,99 pour CAC et CAPs .

II.1.3.2.2.Caractérisation par adsorption d'iode et de bleu de méthylène :

L'adsorption du bleu de méthylène et l'indice d'iode ont été respectivement utilisés pour suivre l'évolution de mésoporosité et microporosité des charbons actifs préparés.

II.1.3.2.2.1.Détermination de l'indice d'iode :

Les échantillons étudiés ont été caractérisés par la mesure de leur indice d'iode (mg.g^{-1}) en utilisant une solution d'iode de 0,1N selon (IAS : 2752). 10 mL d'acide chlorhydrique (5 %) est mis en contact avec 0,2 g de charbon actif en poudre ($\phi < 75 \mu\text{m}$) dans un bécher de 250 mL. La suspension est agitée jusqu'à ce que le charbon actif soit mouillé, le bécher est ensuite placé sur une plaque chauffante pour bouillir le mélange qui contient, après 30 secondes d'ébullition puis la refroidissement à la température ambiante, un volume de 100 mL de la solution titrée de l'iode 0,1N a été ajouté dans le bécher fermé. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 30 secondes à température ambiante. A la fin de cette durée, la suspension est filtrée à l'aide d'un filtre de papier Whatman N°2. 50 mL d'iode restant dans le filtrat a été titré par 0,1N de thiosulfate de sodium, on ajoute à la fin de titrage 2mL d'empois d'amidon et après la décoloration de la couleur bleu on lire le volume final de thiosulfate versé. L'indice d'iode est donné par la formule suivante :

$$\text{Indice d'iode} = ((V_1 - V_2) \times N \times 126,93) / m$$

Où :

V_1 : Volume de thiosulfate pour le titrage à blanc ;

V_2 : Volume de thiosulfate pour le titrage à l'équivalence ;

N : La normalité de la solution de thiosulfate utilisée ;

m : La masse de charbon actif (g).

Les indices d'iode exprimés en (mg.g^{-1}) des charbons actifs (CAC et CAPs) obtenus par l'iodométrie sont reportés dans le tableau (II.4). A partir de ces résultats nous permettent de constater que les valeurs d' I_2 des six charbons élaborés sont beaucoup plus importantes que celle de CAC. Elles sont augmentées avec l'augmentation du rapport d'imprégnation d'acide phosphorique, ceci est en bon accord avec les valeurs de surfaces spécifique trouvées (tableau (II.3)).

II.1.3.2.2. Caractérisation par adsorption du colorant bleu de méthylène :

Le bleu de méthylène (BM) possède un poids moléculaire de 319,85 g. mol⁻¹. La formule moléculaire du BM est C₁₆H₁₈ClN₃S (CAS 61-73-4). La structure moléculaire de ce colorant est comme représentée sur la figure II.8.

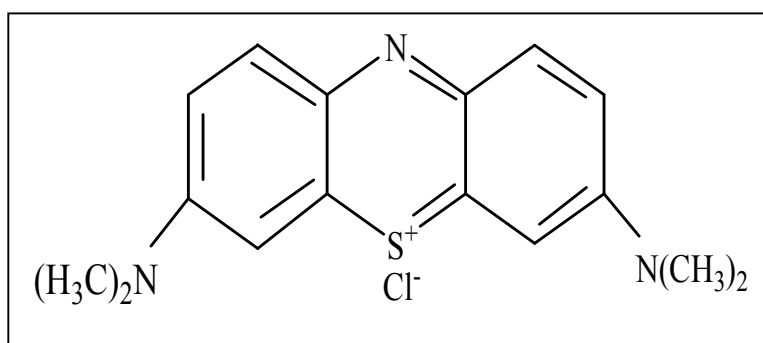


Figure II.8 : Formule chimique du bleu de méthylène.

En raison de sa taille (1,43 x 0,1 x 0,40 nm³), le célèbre colorant cationique bleu de méthylène est couramment utilisé pour sonder le volume mésoporeux des charbons actifs par des expériences d'adsorption [134]. Une solution mère de BM avec une concentration de 1000 mg.L⁻¹ a été préparée en mélangeant une quantité appropriée de BM avec de l'eau distillée. La solution mère a été convenablement diluée par l'eau distillée à la concentration initiale désirée. Ainsi, l'adsorption du bleu de méthylène a été étudiée sur les CAPs et CAC. Des études d'adsorption ont été réalisées avec 100 mg de charbon actif introduit dans 100 mL de solution de BM avec différentes concentrations initiales dans la gamme 50 – 900 mg.L⁻¹. Le pH des solutions a été ajusté à pH = 6, en utilisant des solutions d'acide nitrique (0,1 et 1 mol.L⁻¹) ou de l'hydroxyde de sodium (0,1 et 1 mol.L⁻¹). L'équilibre d'adsorption du BM sur les matériaux a été atteint après 24 h d'agitation à 20 °C et à 300 t/mn. Après filtration (filtres de papier Whatman N° 5), les concentrations à l'équilibre de BM ont été déterminées par spectrophotométrie à 663,5 nm (SHIMADZU UV-2401PC).

Cette longueur d'onde correspond au pic d'absorption maximum du BM. La quantité à l'équilibre de BM adsorbé sur les charbons (q_e en mg.g⁻¹), a été calculée par l'équation suivante : $q_e = [(C_0 - C_e) V] / m$ où C_0 est la concentration initiale de colorant (mg.L⁻¹), C_e est la concentration à l'équilibre de colorant (mg.L⁻¹), V est le volume de la solution (100 mL) et m est la masse de l'adsorbant (g).

Des isothermes d'adsorption du BM ont été simulées par le modèle de Langmuir en utilisant l'équation linéarisée de Langmuir : $C_e / q_e = 1 / (k_L \cdot q_m) + C_e / q_m$; où, k_L est la constante de Langmuir et q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) est la quantité maximale de colorant qui peut être adsorbée. La quantité maximale de BM adsorbé permet l'estimation de l'aire de la surface spécifique de l'échantillon couverte par la molécule de BM (S_{BM}) à partir de l'équation :

$S_{\text{BM}} = q_m \times A_m \times 6.02 \times 10^{23} / M_{\text{BM}}$, avec une surface moléculaire du BM (A_m) de $1,30 \text{ nm}^2$ et une masse molaire (M_{BM}) de BM de $319,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ [135].

Les isothermes d'adsorption du BM sur les charbons actifs (CAC ou CAPs) sont de type I (figure II.9) suggérant que l'adsorption se produit sur des sites spécifiques formant une monocouche [136]. Pour les CAPs, la capacité d'adsorption du BM augmente régulièrement avec le rapport d'acide phosphorique utilisé pour l'imprégnation. Le CAC montre une capacité d'adsorption inférieure du BM ($\sim 359 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) que CAP30 ($\sim 386 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Un bon accord des isothermes d'adsorption du BM est obtenu avec les équations de Langmuir ($R^2 \geq 0,99$) (tableau (II.4)), comme relaté par Qian et al. [137] dans des études d'adsorption sur les charbons actifs préparés à partir de compost de fumier de bétail (bovins). L'aire de la surface couverte par le BM (S_{BM}) (tableau (II.4)) est estimée en utilisant la valeur de q_m , en considérant que l'aire de la molécule de BM A_m est de $1,3 \text{ nm}^2$ [135] (calculée à partir de l'équation donnée précédemment).

Le taux de couverture de la surface par le BM sur les CAPs (tableau (II.4)) est directement proportionnel à l'aire de la surface BET. En effet, il représente pour chaque charbon actif préparé presque 44 à 74% de l'aire de la surface BET totale quel que soit le rapport d'imprégnation (X_p). Ce taux de couverture n'est pas en accord avec la teneur en mésopores et macropores qui augmente avec X_p . Ceci signifie que les molécules de BM ne remplissent pas tout le large volume mésoporeux et macroporeux des charbons actifs préparés pour des rapports élevés d'imprégnation (90, 120, 150 et 180 % en masse). Pour le CAC, principalement microporeux, le taux de couverture du BM est plus grand que la teneur en mésopores et macropores ce qui indique qu'une certaine fraction des micropores est également occupée par des molécules de BM. Ces résultats sont en accord avec le travail de Graham qui a mentionné une taille minimum de pore de $1,33 \text{ nm}$ requise pour l'adsorption du BM [138] et les études de Kasaoka et al. [139] qui ont rapporté que l'adsorption peut se produire seulement quand le diamètre de pore est environ 1,7 fois plus grand que la largeur des molécules

(> 1 nm pour la molécule de BM). Ainsi, le BM qui n'est pas généralement considéré comme étant capable d'entrer dans les pores d'un diamètre moyen plus petit que 1 nm peut pénétrer dans des micropores plus larges (également nommés des supermicropores) qui sont présents dans le CAC.

L'adsorption peut également être expliquée sur la base d'une interaction électrostatique entre la molécule ionique de colorant et le substrat de charbon actif chargé. À pH = 6 où les isothermes d'adsorption de BM ont été étudiées, les charbons actifs CAP30, CAP60, CAP90, CAP120, CAP150 et CAP180 sont non chargés (le pH de la solution est égal au pH_{PZC}). Dans ce cas, seules des interactions non ioniques sont possible. Dans le cas contraire, le CAC est chargé positivement (le pH de la solution inférieur au pH_{PZC}) les interactions ioniques sont prépondérantes.

La molécule de BM est ionisée positivement à pH = 6, si bien que l'adsorption ne devrait pas être maximale pour les charbons actifs chargés positivement en raison de la répulsion entre l'adsorbat ionique et la surface du charbon actif commercial (CAC).

De plus, les solutés aromatiques ont une grande affinité pour les plans de base en raison d'une possible interaction π - π . De nombreux auteurs font la distinction entre des interactions électrostatiques et les forces dispersives [50, 51, 140], ce qui revient au même. Le premier type (interactions électrostatiques) intervient quand le soluté est dissocié dans les conditions expérimentales utilisées (fonction du pH notamment). Pour le second type (interaction dispersives), différents mécanismes ont été proposés : un mécanisme d'interaction π - π , un mécanisme de formation de liaisons hydrogène proposé par Coughlin et Ezra [141] et un mécanisme de complexation donneur – accepteur d'électron proposé par Mattson et al. [101]. Le mécanisme π - π est le plus accepté [41, 50, 51, 102].

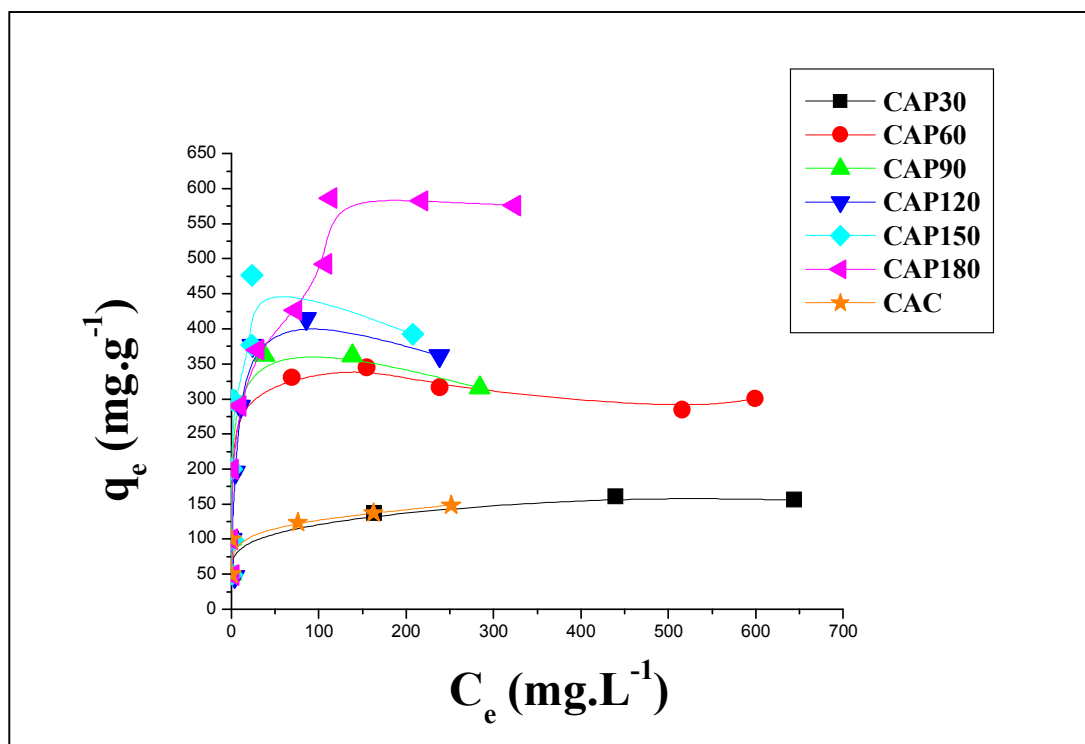


Figure II.9 : Isothermes expérimentales d'adsorption à pH = 6 et à 20 °C du bleu de méthylène (BM) sur les charbons actifs.

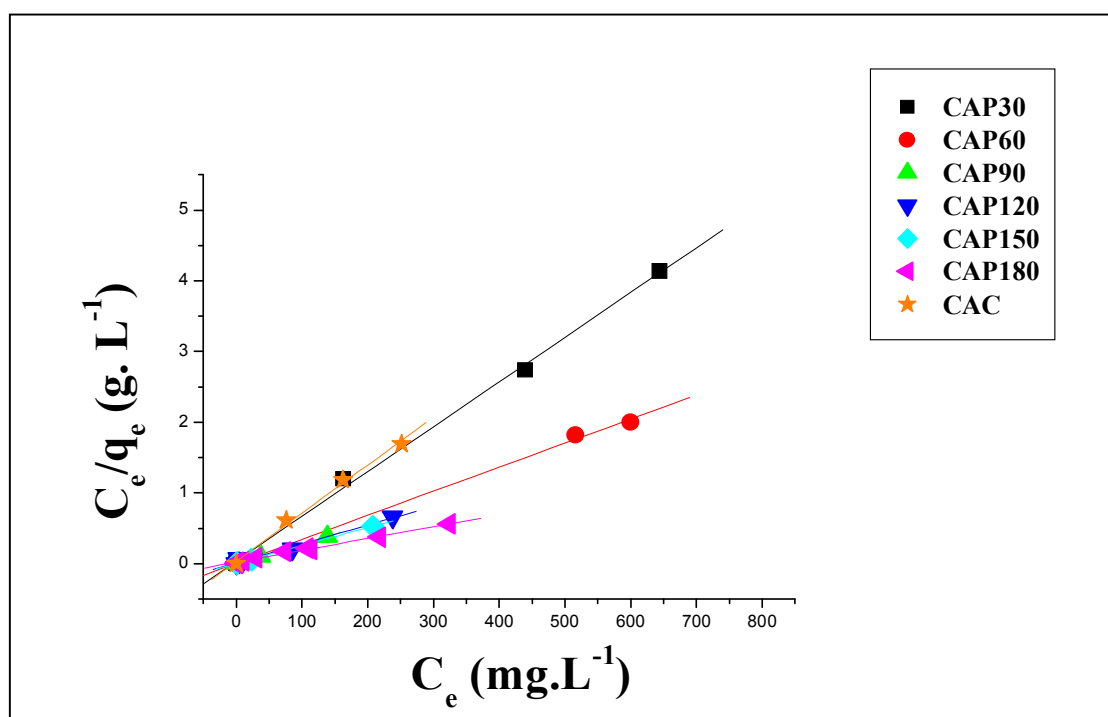


Figure II.10 : Linéarisations selon le modèle de Langmuir des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène par les CAPs et le CAC à T = 20 °C.

Tableau (II.4): Paramètres de Langmuir pour une modélisation des l'isothermes d'adsorption du bleu de méthylène par sept charbons actifs.

Charbons actifs	Paramètres de modèle de Langmuir			Aire de la surface couverte par le bleu de méthylène	Taux de couverture du bleu de méthylène	Taux de couverture des Mésopores et des Macropores	Indice d'iode (mg.g^{-1})
	q_e (mg.g^{-1})	k_L (L.mg^{-1})	R^2	S_{BM} (m^2/g)	S_{BM}/S_{BET} (%)	S_{ext}/S_{BET} (%)	
CAP 30	157,977	0,181	0,998	386,535	43,695	19,560	739,367
CAP60	294,117	1,497	0,998	719,638	48,873	49,204	917,069
CAP90	362,318	4,451	0,999	886,512	54,310	71,632	974,187
CAP120	375,939	0,207	0,986	919,839	50,345	89,844	974,187
CAP150	395,256	1,049	0,998	967,104	51,707	97,382	1018,613
CAP180	595,238	0,086	0,992	1456,412	73,742	100,777	961,494
CAC	146,842	0,220	0,995	359,291	49,078	41,642	745,713

CHAPITRE III

Adsorption de colorant Rouge Nylosan N-2RBL sur les charbons étudiés

III.1.Caractéristiques physico-chimiques du colorant Rouge Nylosan N-2RBL :

III.1.1.Choix du colorant :

Le Rouge Nylosan N-2RBL nous a été fourni par la société TINDAL de M'SILA ALGERIE (acheté à la compagnie Clariant), est un colorant azoïque de nature anionique (acide). Le choix du colorant étudié répond au critère suivant :

- Solubilité élevée dans l'eau : il est soluble dans l'eau grâce au groupement sulfonate qui rend la molécule anionique soluble en milieux aqueux.

L'ensemble de leurs propriétés sont récapitulés dans le tableau (III.1) et leur structure chimique est représentée sur la figure III.1 :

Tableau (III.1) : Caractéristiques physico-chimiques du Rouge Nylosan N-2RBL.

Nom commercial	Rouge Nylosan N-2RBL
Nom chimique	sodium 6-amino-5- [[4-chloro-3-[(2,4 dimethylphenyl) amino] sulphonyl]phenyl]azo]-4-hydroxynaphthalene-2-sulphonate
Index de Couleur (C.I)	Acid Red 336
Formule chimique	$C_{24}H_{21} ClN_4O_6 S_2, Na$
Masse Molaire ($g.mol^{-1}$)	587,97
Numéro de CAS	71873-39-7
Solubilité dans l'eau	Elevée ($80 g.L^{-1}$ (90°))
Etat	Granulé
Couleur	Rouge foncé
$\lambda_{max(nm)}$	502
pH	10 -11 ($20^{\circ}C$, $10 g.L^{-1}$)
pka ₁	6,8
pka ₂	9,2
Utilité	Colorant pour textile (polyamide)

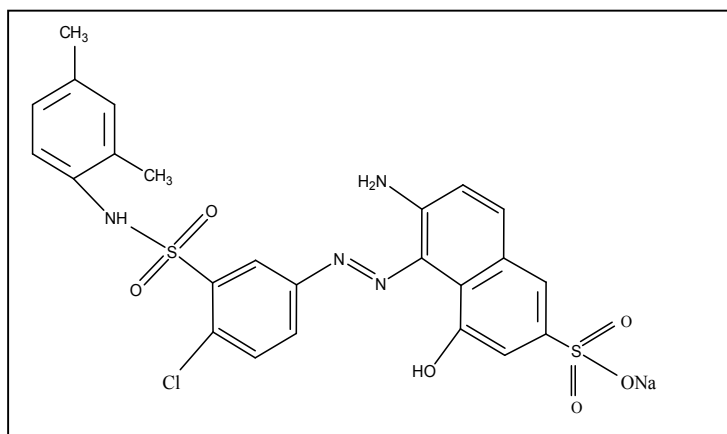


Figure III.1: Formule développée du Rouge Nylosan N-2RBL.

III.1.2.Spectre d'absorption en UV-visible :

Le spectre d'absorption du colorant Rouge Nylosan N-2RBL (figure III.2) à été effectué à l'aide d'un spectrophotomètre de type SHIMADZU UV-2401 PC. La longueur d'onde maximale d'une solution de colorant à 100 mg.L⁻¹ est obtenue directement par balayage spectral entre 190 et 800 nm. La longueur d'onde du maximum d'absorption de colorant Rouge Nylosan N-2RBL est de : 502 nm.

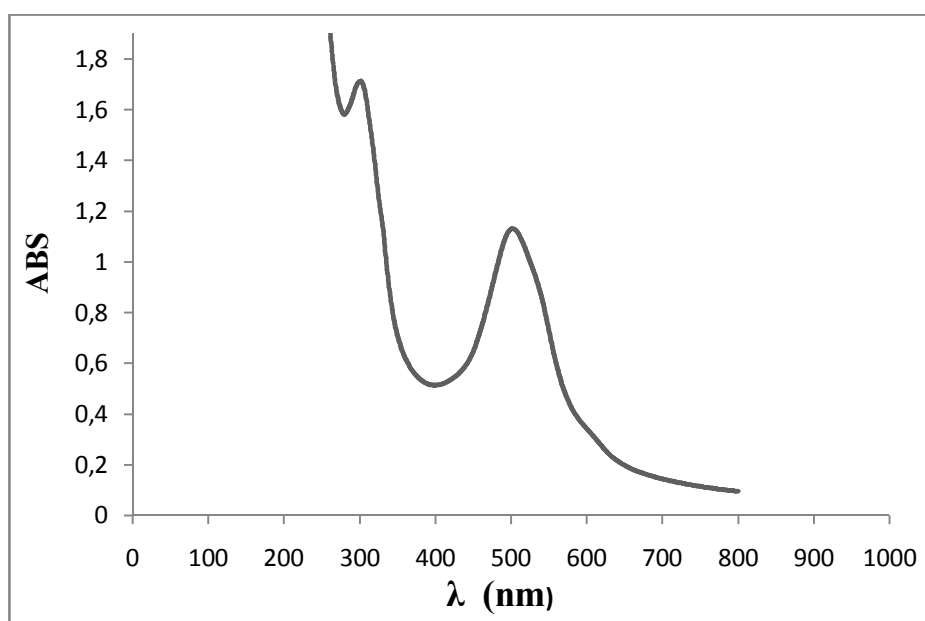


Figure III.2 : Spectre d'absorption en UV-visible du colorant Rouge Nylosan N-2RBL.

III.2. Protocoles expérimentaux :

III.2.1. Préparation des solutions du colorant Rouge Nylosan N-2RBL :

Les solutions mères en Rouge Nylosan N-2RBL ont été préparées par dissolution d'une masse précise de leur sel dans l'eau distillée. Nous avons préparé des volumes importants (1 litre) de solution mère de colorant à une concentration de 1 g.L^{-1} . Ces solutions mères sont agitées pour faciliter la dissolution. Les solutions filles ont été obtenues par des dilutions jusqu'aux concentrations désirées. Une courbe d'étalonnage du colorant a été établie pour déterminer les concentrations résiduelles.

III.2.2. Méthode de dosage des solutions du colorant Rouge Nylosan N-2RBL :

Plusieurs méthodes peuvent être mise en œuvre pour le dosage des colorants. Parmi les nombreuses méthodes d'analyse quantitative, la spectrophotométrie UV-visible a été retenue du fait de leur large domaine d'application et de leur adéquation avec nos besoins.

III.2.2.1. Dosage par spectrophotométrie UV-visible :

La spectrophotométrie d'absorption dans le domaine du visible est une méthode d'analyse largement exploitée en analyse quantitative, depuis fort longtemps.

La spectrophotométrie UV-visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière. Elle est utilisée pour doser les molécules présentes en solution lorsque celles-ci sont capables d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde : 190 – 800 nm. Cette technique sera utilisée pour déterminer les concentrations de colorant employé comme modèle de polluant organique ; le Rouge Nylosan N-2RBL.

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les absorbances. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre de type SHIMADZU UV-2401 PC piloté par un ordinateur ; c'est un spectrophotomètre à double faisceaux ; une source de lumière blanche émet un rayon lumineux ; celui-ci passe dans un monochromateur permettant de sélectionner une longueur d'onde, puis est séparé en deux faisceaux. L'un est dirigé vers la cuve de référence contenant seulement du solvant, l'autre traverse l'échantillon à analyser. Deux photorécepteurs permettent de mesurer l'intensité lumineuse de chaque faisceau. Les mesures ont été effectuées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1cm.

Les mesures de l'UV-visible reposent sur la loi de B  er Lambert qui relie dans certaines conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution.

Loi de B  er- Lambert :

$$A = \text{Log } I_0 / I = \epsilon \cdot L \cdot C$$

Et

$$T = I / I_0$$

Où :

A : désigne l'absorbance (sans dimension) ;

I₀ : intensité de faisceau lumineux incident (avant l'absorption) ;

I : intensité de faisceau lumineux sortant (après l'absorption) ;

   : coefficient d'absorption molaire (L. mol⁻¹.cm⁻¹) ;

L : l'épaisseur de la solution traversée ou trajet optique (cm) ;

C : la concentration molaire de l'échantillon dans la solution (mol.L⁻¹) ;

T : transmittance (sans unité).

Le coefficient d'extinction spécifique du soluté ϵ (L. mol⁻¹.cm⁻¹) est dépendant de la longueur d'onde. La quantité $\epsilon \cdot L$ est déterminée par un étalonnage à la longueur d'onde λ_{max} sélectionnée avant de mesure (figure III.2).

III.2.3.Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Pour tracer la courbe d'étalonnage du colorant Rouge Nylosan N-2RBL, nous avons déterminé les valeurs de l'absorbance correspondant aux différentes concentrations des solutions de colorant. Nous avons utilisés une méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration 1000 mg.L⁻¹, à partir de cette solution mère, nous préparons par dilutions successives une série de solutions étalons "filles", de concentration comprise entre 2,5 et 100 mg.L⁻¹. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotomètre (SHIMADZU UV-2401 PC)    une longueur d'onde de 502 nm. Nous établissons la droite d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration en colorant ($A = f(C)$) et qui obéit à la relation de B  er- Lambert. La courbe d'étalonnage du colorant est montr  e sur la figure III.3.

La courbe obtenue est linéaire ; les données expérimentales rapportées dans la figure III.3 indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation plus élevé ($R^2 = 0,999$). La valeur haute du coefficient de corrélation de la courbe d'étalonnage observée nous permet de considérer que le coefficient d'extinction molaire est constant sur la gamme de concentration étudiée. Ainsi, la concentration en Rouge Nylosan N-2RBL sera déterminée avec une bonne précision. La valeur du coefficient d'extinction molaire obtenue à partir de la pente de la droite d'étalonnage est $\varepsilon = 6526,46 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. La concentration en colorant déterminée à partir de l'équation de la droite de régression linéaire est : $C (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = [(ABS - 0,0033) / 0,01110]$ ou ABS est l'absorbance.

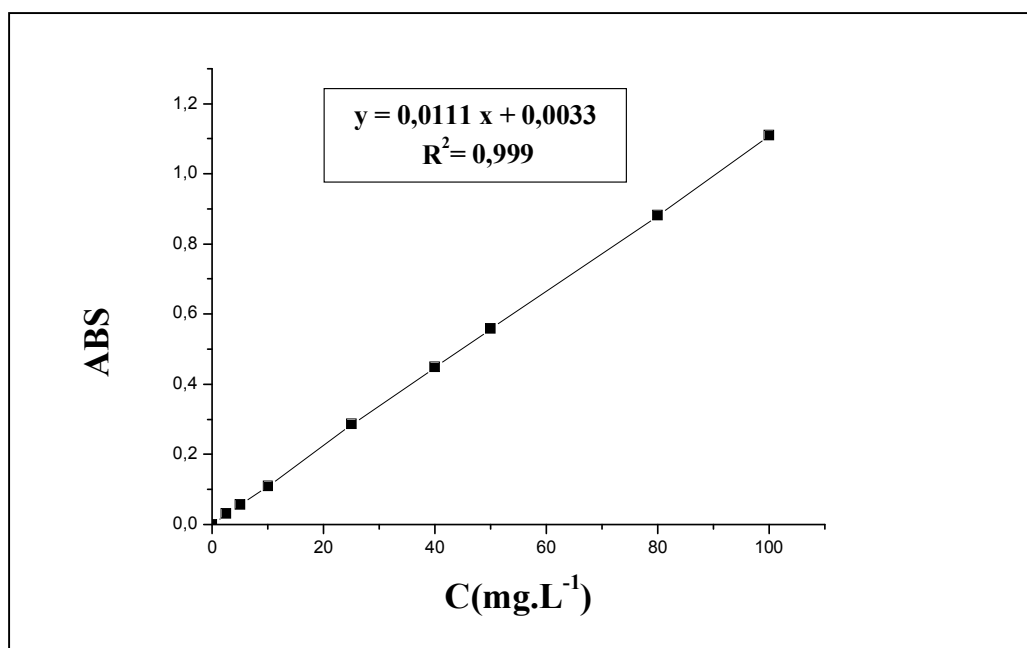


Figure III.3 : Droite d'étalonnage en spectrophotométrie UV-visible de Rouge Nylosan N-2RBL.

III.2.4. Contrôle du non dégradation du colorant Rouge Nylosan N-2RBL à la lumière du jour :

Deux solutions, à 10 et 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, du colorant Rouge Nylosan N-2RBL ont été préparées et leur absorbance a été mesurée. Une fraction de chaque solution a été conservée à l'abri de la lumière et l'autre partie a été exposée à la lumière du jour, dans une fiole en verre

blanc transparent. Nous avons suivi l'absorbance de ces solutions pendant deux mois (60 jours). Les résultats obtenus (tableau (III.2)) ont montrés que l'absorbance des deux solutions du colorant Rouge Nylosan N-2RBL (10 et 100 mg.L⁻¹) a très peu changé au cours du temps. Les solutions du colorant Rouge Nylosan N-2RBL sont donc non dégradées par la lumière.

Tableau (III.2) : Evolution du colorant Rouge Nylosan N-2RBL à la lumière du jour après 60 jours d'exposition.

Concentration du colorant préparée (mg.L ⁻¹)	Concentration du colorant (mg.L ⁻¹) en Lumière	Concentration du colorant (mg.L ⁻¹) en Obscurité
10	9,6063	9,9212
100	95,9842	94,1732

III.3. Protocole expérimental d'adsorption en « batch » :

Les essais d'adsorption de colorant Rouge Nylosan N-2RBL sur les charbons actifs en poudre ; CAPs et CAC, ont été réalisés en batch dans des béchers en verre de 250 ml, un échantillon de 0.1 g des différents charbons étudiés sont introduits dans 100 mL des solutions de Rouge Nylosan N-2RBL de concentrations initiales connues C_0 (en mg.L⁻¹). Le pH initial des solutions a été ajusté à l'aide d'un pH-mètre du type « HANNA pH 210 », en utilisant des solutions d'acide nitrique (1 M et 0,1M) et d'hydroxyde de sodium (1 M et 0,1M). La série de béchers fermés avec un parafilm est disposée sur une plaque d'agitation multipostes de DBO (6 postes) de température constante de 20 °C et de vitesse de 300 tr/min. Dans la majorité des tests d'adsorption, nous avons choisi un temps de 24 heures afin de s'assurer l'équilibre entre les différentes phases. Les suspensions sont filtrées à l'aide de filtre en microfibre de verre de porosité 1 µm (PALL, type A/E, P/N 61631). Les filtrats sont ensuite analysés par un spectrophotomètre UV-visible (SHIMADZU UV-2401PC) à 502 nm afin de déterminer les concentrations résiduelles du colorant en solution. La quantité (q_t) de colorant adsorbée par les charbons actifs est obtenue par la relation suivante :

$$q_t = [(C_0 - C_t) V] / m$$

Avec :

q_t : quantité adsorbée de colorant par gramme d'adsorbant (mg. g^{-1}) ;

C_0 : concentration initiale du colorant (mg. L^{-1}) ;

C_t : concentration résiduelle en colorant à l'instant t (mg. L^{-1}) ;

V : volume de la solution (L);

m : masse de l'adsorbant (g).

Par cette méthode, nous avons réalisé :

- En premier lieu l'influence du pH sur l'équilibre d'adsorption.
- Ensuite, les cinétiques d'adsorption.
- Enfin, nous avons réalisé les isothermes d'adsorption de nos supports, ceci afin d'évaluer la capacité d'adsorption à saturation de ces derniers.

III.4.Effet du pH sur l'adsorption de colorant Rouge Nylosan N-2RBL et identification du mécanisme d'adsorption:

L'élimination des colorants par le phénomène d'adsorption dépend du pH qui est un paramètre important dans toute étude d'adsorption, qui conditionne à la fois l'état de la surface du solide (influence de la charge de surface des adsorbants) ainsi que l'état moléculaire dans lequel se trouve le composé présent dans la solution. Il peut donc affecter la capacité d'adsorption du solide. Pour compléter l'étude des mécanismes mis en jeu lors de l'adsorption du Rouge Nylosan N-2RBL par les CAPs et CAC, nous avons étudié l'influence du pH sur l'équilibre d'adsorption. Nous effectuons la même procédure en batch, le pH initial des solutions du colorant de concentration initiale constante 100 mg.L^{-1} a été varié aux valeurs désirées de 2 à 12 par ajustement par addition de HNO_3 (1M et 0.1M) ou NaOH (1M et 0.1M) selon le cas.

Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans les conditions opératoires suivantes :

- Volume des solutions 100 mL.
- Masse des adsorbants 0,1 g.
- Température $T = 20^\circ\text{C}$.
- Vitesse d'agitation = 300 tr/min.
- Temps de contact = 24h.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.4 :

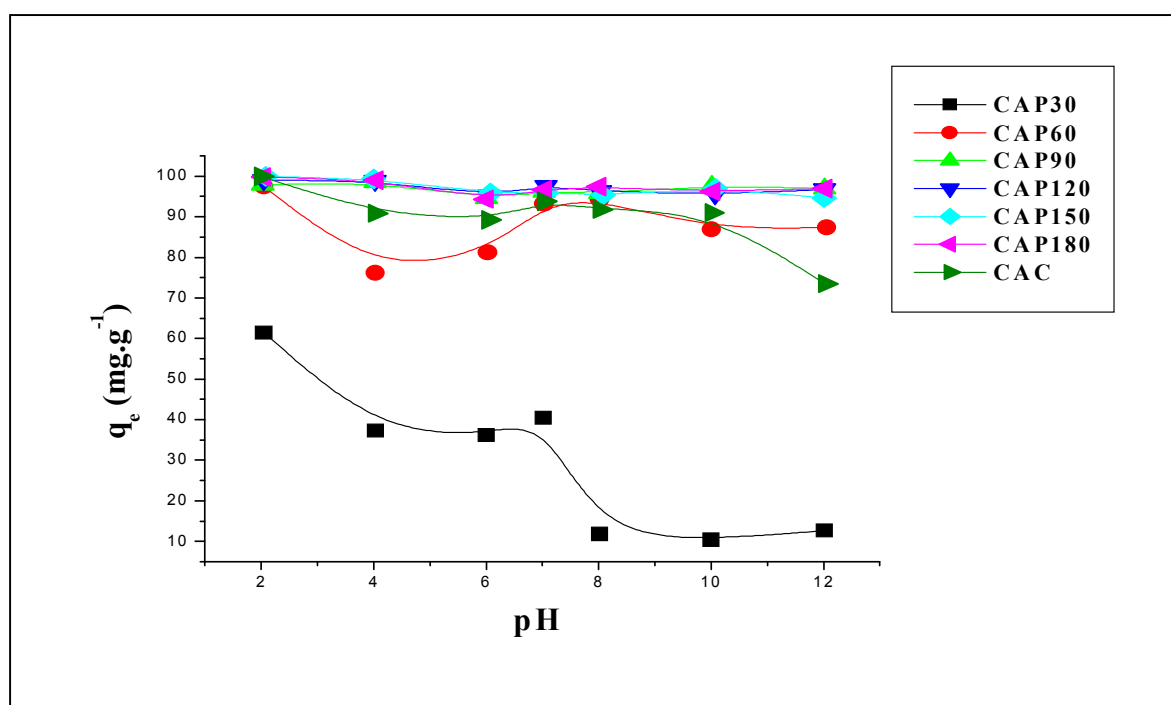


Figure III.4 : Les variations des quantités de colorant adsorbé à l'équilibre en fonction du pH.

Les résultats de l'effet du pH obtenus montrent que quelle que soit la valeur de ce paramètre, une influence sur la capacité d'adsorption est montrée. D'une façon générale, lorsqu'un composé est partiellement ionisé ou porteur de fonctions chargées, il faut considérer les interactions électrostatiques qui peuvent avoir lieu entre l'adsorbant et ce composé. Elles sont fonction du pH de la solution, du pH_{PZC} du matériau adsorbant et du ou des pK_a du composé adsorbé.

Pour comprendre le mécanisme d'adsorption, les points de charge nulle (pH_{PZC}) des adsorbants ont été déterminés (voir chapitre II). Lorsque le pH est inférieur au pH_{PZC} de l'adsorbant, sa surface devient positive. Pour des valeurs de pH supérieures à pH_{PZC} , la surface de l'adsorbant est chargée négativement.

L'adsorption des colorants anioniques tel que le Rouge Nylosan N-2RBL est favorisée à $pH < pH_{PZC}$ par des interactions électrostatiques. Le pH affecte aussi principalement le degré d'ionisation du Rouge Nylosan N-2RBL et donc la charge électrique de la molécule.

Dans la solution aqueuse, le groupe sulfonate du colorant anionique ($D-SO_3Na$) est dissocié en anion à $pH > -2,8$. Cela signifie que dans la plage de pH étudié, le groupe sulfonique est chargé négativement.

D'autres groupes peuvent aussi changer la charge électrique du colorant tel que les groupes amine $R-NH_2$ et R_1-NH-R_2 qui peuvent se protoner aux pH acides (pK_a de l'aniline proche de 4,2) et le groupe hydroxyle $R-OH$ dont le pK_a (ROH/RO^-) est proche de 10 (proche du pK_a du phénol). Ce fait, nous a amené à déterminer les pK_a du couple acido-basique du Rouge Nylosan N-2RBL en traçant le pH du colorant en fonction de volume d'acide chlorhydrique (HCl 0,1N) versé. D'après les résultats reportés dans la (figure III.5) les valeurs du pK_a du colorant déterminés expérimentalement sont de 6,8 et 9,2. Les différentes espèces ioniques du colorant sont représentées en fonction du pH sur la figure III.6. Ces pK_a impliquent que la molécule de colorant est chargée positivement pour des $pH < 6,8$, puis possède une charge négative entre 6,8 et 9,2 et, elle est aussi chargée négativement à $pH > 9,2$, ou le groupe sulfonique et le groupe hydroxyle sont tous les deux négatifs tandis que les deux groupes amines sont sous forme moléculaires.

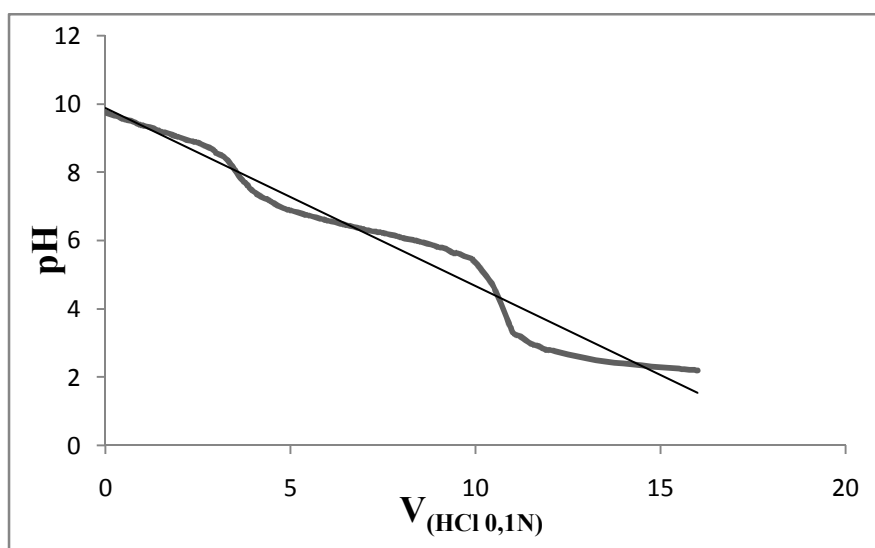


Figure III.5 : Détermination des pK_a du Rouge Nylosan N-2RBL de concentration 10 g.L^{-1} par un dosage pH-métrique avec une solution de HCl (0,1N) à température ambiante.

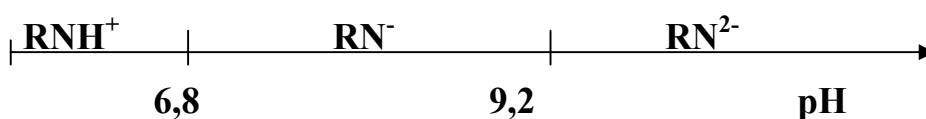


Figure III.6 : Evolution de la charge de la molécule de Rouge Nylosan N-2RBL en fonction du pH en tenant compte des pK_a mesurés dûs à la réactivité acido-basique des groupes amines et hydroxyle.

L'effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant a été étudié dans des conditions identiques pour les sept charbons actifs choisis pour cette étude. Généralement, il est conclu qu'à des pH fortement acides, la quantité d'adsorption est plus importante et maximale. Les meilleurs résultats sont obtenus pour des pH inférieurs au pH_{PZC} de ces adsorbants. Nous constatons d'après ces courbes (figure III.4) que la capacité maximale d'adsorption pour les sept charbons actifs étudiés est à $pH = 2$. Dans cette valeur de pH, les sept charbons actifs ont de meilleures capacités d'adsorption envers le colorant et sont caractérisées par des quantités adsorbées de l'ordre de : 61,44, 97,47, 97,83, 99, 99,90, 99,81 et de 99,92 $mg.g^{-1}$ pour les six charbons actifs élaborés (CAP30 % jusqu'à CAP 180%) et le CAC respectivement.

Les données expérimentales présentées sur la figure III.4, indiquent que l'évolution de l'adsorption avec le pH des charbons actifs (CAP90, CAP120, CAP150, CAP180) et (CAP 30, CAP 60 et CAC) apparaît très semblable et semblable respectivement.

La capacité d'adsorption des charbons CAP90, CAP120, CAP150, CAP180 montre trois domaines lorsque le pH augmente :

- À $pH\ 4 < pH < 6$: pendant ce domaine la quantité adsorbée pour les quatre charbons est constante qui diminue très faiblement.
- À $6 < pH < 9$: on constate une augmentation moins importante (petite et courte augmentation) de la quantité du colorant adsorbée dans cette zone de pH.
- À $pH > 9$: au delà de ce pH où le milieu est basique, la quantité d'adsorption est relativement constante.

Pour les charbons CAP 30, CAP 60 et CAC trois zones distinctes lorsque le pH augmente :

- La première (i) à $pH < 6$, dans un pH ($pH\ 4-6$), il y a une diminution de quantité de fixation du Rouge Nylosan N-2RBL qui s'atténue pour $pH = 6,8$.
- La deuxième (ii) $6 < pH < 9$ diminution de la quantité du colorant adsorbée d'une manière considérable notamment pour CAP30 dans cette gamme de pH.
- La troisième (iii) $pH > 9$ constante et forte diminution de la quantité adsorbée en milieu basique pour un $pH\ \sim 10-12$, pour les (CAP 30, CAP 60) et CAC respectivement.

L'évolution de l'adsorption dans le domaine (i) s'explique par le fait que le pH est inférieur au pH_{PZC} des charbons (30 % et 60 %) qui est d'environ (~ 6). Dans ce cas, le charbon est chargé positivement. La molécule de colorant l'est aussi globalement et elle est très polarisée car elle comporte deux charges positives sur les groupes amines et une charge négative sur le groupe sulfonique. L'adsorption peut s'envisager par une interaction électrostatique entre le groupe sulfonique $D-SO_3^-$ et la charge positive du carbone actif qui est peut être renforcée par

la polarité de la molécule de colorant (interaction entre dipôles permanents). Cette interaction va diminuer lorsque le pH augmente en tendant vers le pH_{PZC} du charbon actif car la charge de surface du charbon actif devient peu à peu nulle puis change de signe pour $pH > pH_{PZC}$. Cependant il y a globalement toujours une attraction électrostatique (augmentation de la quantité d'adsorption) pour des pH compris entre 6 et 6,8 ~ 7 puisque le colorant reste chargé positivement et la surface du carbone devient négative : l'attraction est alors renforcée et on observe une augmentation de la quantité adsorbée (la diminution de la capacité d'adsorption lorsque le pH augmente s'atténue) dans ce domaine de pH. Par ailleurs, l'adsorption n'est pas seulement due à des interactions électrostatiques mais aussi à des interactions dispersives (forces de Van der Waals).

La diminution de l'adsorption pour des pH de plus en plus grands dans les domaines ($pH > 6,8 \sim 7$ pour CAP 30 et CAP 60) s'explique par la répulsion électrostatique entre la molécule de colorant de charge négative et la surface de plus en plus négative du charbon actif lorsque le pH devient basique ; alors que, l'adsorption du Rouge Nylosan N-2RBL dans les milieux basiques est défavorisée par les forces répulsives qui existent entre les groupements $D-SO_3^-$ de la molécule du colorant, prédominant dans ce domaine de pH, avec la surface des charbons actifs chargées négativement. Il faut noter aussi qu'à ce pH, tous les fonctions amines sont déprotonées, laissant apparaître ensuite une répulsion électrostatique. Ce qui explique la diminution des quantités adsorbées [49]. Ces résultats indiquent que l'adsorption du colorant sur les sept charbons actifs est essentiellement de nature électrostatique [142].

Le changement de pente observé (figure III.4) pour le $pH > 9$ (domaine (iii) particulièrement pour le CAC ($pH > pH_{PZC} = 9,4$) est dû au doublement de la charge négative du colorant (le pH devient supérieur à $pK_{a2} = 9,2$) qui renforce la répulsion électrostatique et augmente la diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation du pH.

La figure III.4, montre aussi une évolution très similaire de la capacité d'adsorption en fonction du pH pour les charbons actifs CAP90, CAP120, CAP150 et CAP180. Dans ces charbons actifs, les pH_{PZC} égaux et différents des pH_{PZC} des autres charbons actifs (CAP30 et CAP 60) ($pH_{PZC} = 6$) et CAC ($pH_{PZC} = 9,4$) respectivement. Du fait que le pH_{PZC} est basique pour CAC, la force de répulsion électrostatique qui intervient pour $pH > pH_{PZC}$ (les adsorbants sont chargés négativement et la molécule de colorant est chargée négativement) produit une forte réduction de l'adsorption de colorant aux conditions fortement basiques.

À pH de la solution inférieur à pH_{PZC} , de CAP90, CAP120, CAP150 et CAP180, la capacité d'élimination est presque constante, peut être parce qu'il y a une compétition entre la répulsion électrostatique (charge positive de la surface carbonée et charge globale positive du colorant) et l'attraction entre le groupe sulfonate (chargé négativement) et la surface de l'adsorbant.

Le charbon actif peut également interagir avec les molécules de colorant par l'intermédiaire de la liaison hydrogène et des mécanismes hydrophobes - hydrophobes [143, 144].

III.5. Evaluation du pH final en fonction du pH initial :

Sur les courbes de la figure III.7 nous avons représenté le pH final d'une suspension de charbon actif ; (0,1g de chaque charbon étudié avec un volume de 100 mL de solution de Rouge Nylosan de concentration constante de 100 mg.L^{-1} , après 24h d'agitation et avant la filtration de ces mélanges pour le dosage) en fonction du pH initial des solutions de Rouge Nylosan ajusté aux valeurs entre 2 et 12. A partir de ces représentations, on observe que y'a une augmentation du pH final en fonction du pH initial dans les deux intervalles de pH (2–4) et (10–12) tandis que le pH final en fonction de pH initial reste presque constant dans l'intervalle de pH (4–10). Ces graphes ont les mêmes allures de celles de points de charge nulle pH_{PZC} (chapitre II) et les valeurs d'entrecroisement de ces courbes avec la ligne droite de ($pH_f = pH_i$) (figure III.7), sont reportées dans le tableau (III.3). Ces valeurs sont très similaires à celles de pH de points de charge nulle de sept charbons actifs étudiés.

Tableau (III.3) : Comparaison entre les valeurs d'entrecroisement des courbes de ($pH_f = pH_i$) et les pH_{PZC} .

Charbons actifs	Valeurs d'entrecroisement	pH_{PZC}
CAP30	6	6
CAP60	6	6
CAP90	5,7	5,9
CAP120	6,2	6,25
CAP150	5,6	5,5
CAP180	6,5	6,5
CAC	9,3	9,4

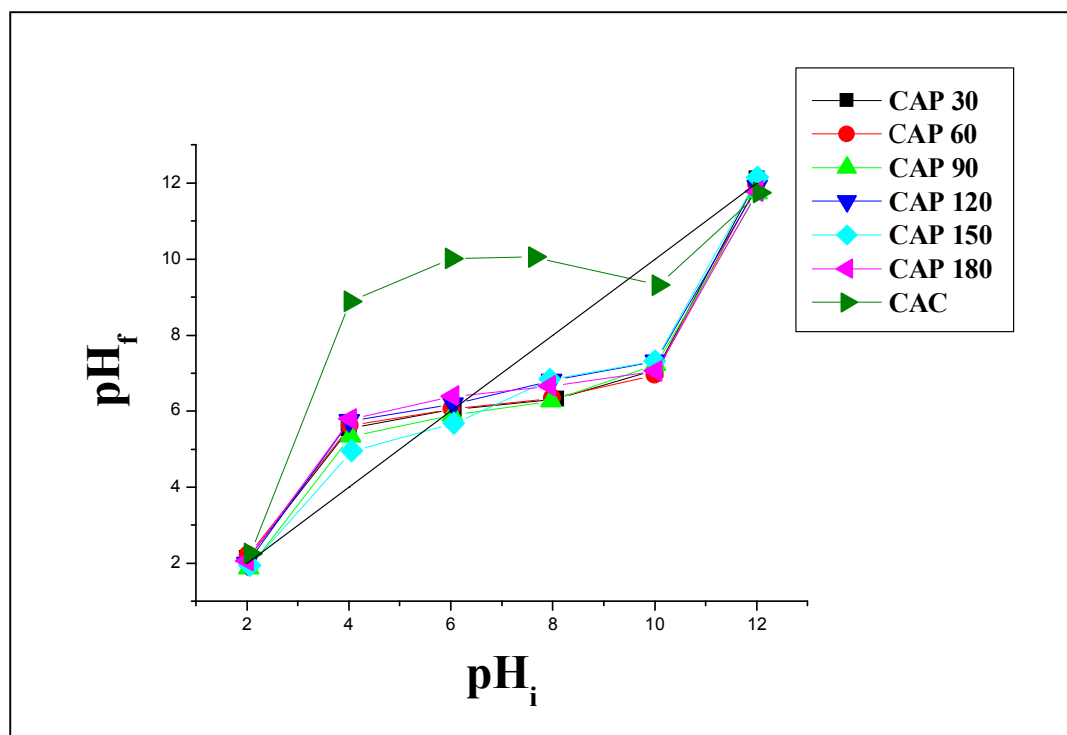


Figure III.7 : Evaluation du pH final (pH de mélange après 24h) en fonction du pH initial (pH ajusté de la solution).

III.6.Variation du pH avec le temps de contact pour l'élimination de colorant par des charbons actifs :

Le pH de la solution de colorant, est ajusté avant l'expérience. L'évolution de ce paramètre en fonction du temps de contact (5 min à 24 h) dans les suspensions des charbons actifs lors de processus d'adsorption est contrôlée à l'aide d'un pH-mètre de type « HANNA pH 210 ». La figure III.8 illustre, la variation du pH des suspensions des charbons actifs en fonction du temps de contact.

Les courbes de la figure III.8 montrent que :

Le pH des suspensions des charbons actifs préparés (RN/CAPs et H₂O/CAPs) change rapidement pendant les 15 premières minutes d'adsorption et ensuite, il se stabilise. A partir de ces 15 minutes, le pH des suspensions de CAPs reste presque invariable avec le temps de contact. Le pH de suspension (RN/CAC et H₂O/CAC) est changé rapidement pendant les 120 premières minutes et ensuite, il se stabilise. La variation maximale de pH est remarqué pour CAC où la valeur du pH augmente de 4,01 (pH initial) jusqu'à 7,53 (pH d'équilibre à 120 min) avec de différence de 3,52. Pour les CAPs élaborés : CAP30, CAP60, CAP90, CAP120,

CAP150 et CAP180, les différences entre les valeurs initiales et d'équilibre (à 15 min) de pH sont respectivement de 1,5, 1,16, 0,79, 0,91, 0,64, 0,89. Elles sont inférieures par rapport à celle de CAC. En quelque sorte, les évaluations de pH pour CAC et CAPs observées sur la figure III.8 sont entièrement expliquées par les équilibres chimiques entre les groupes de surface oxygénés du charbon actif et le milieu aqueux sans colorant. Il n'y a en aucun cas une modification du pH qui serait expliquée par le phénomène d'adsorption du colorant. Cela signifie que l'adsorption ne se fait pas sur les sites oxygénés de surface des charbons actifs (par exemple les groupes carboxyliques).

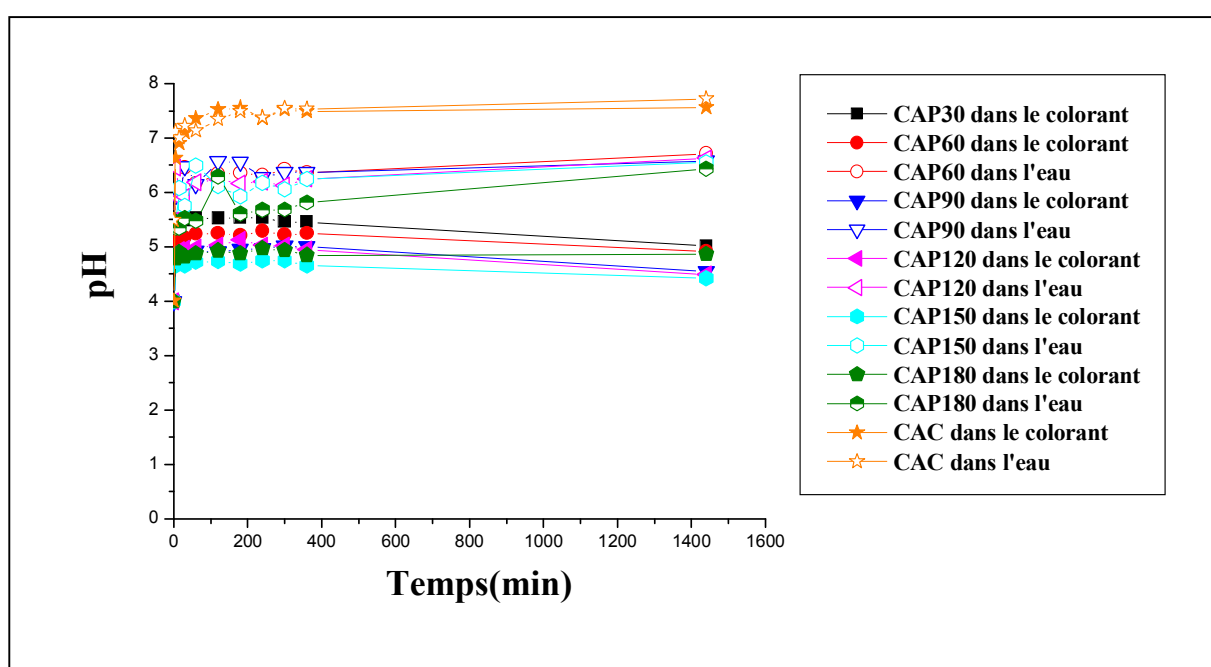


Figure III.8 : Variation du pH des suspensions de charbons actifs en fonction du temps lors de l'adsorption de colorant; conditions : $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $V=100 \text{ mL}$, $\text{pH}_i = 4$, $m= 0,1\text{g}$, $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$.

III.7.Cinétique d'adsorption :

L'étude cinétique de l'adsorption est indispensable pour la détermination du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation d'adsorbant par l'adsorbat. Elle fournit des informations relatives aux mécanismes d'adsorption et sur le transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Elle permet également de déterminer, de façon comparative, les quantités de colorant adsorbées en fonction du temps de

contact. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées d'adsorbat (colorant) depuis sa mise en contact jusqu'à l'équilibre.

La procédure expérimentale suivie est simple (en batch) et consiste à mettre en contact, 0,1g des différents charbons actifs avec 100 mL de solution du colorant de concentration initiale égale à 100 mg.L^{-1} à pH initial = 4. Les suspensions sont agitées à 20°C pendant des durées variables allant de 5 à 480 min. La quantité de colorant adsorbée en fonction du temps

$q_t = f(t)$ sont indiqués sur la figure III.9 :

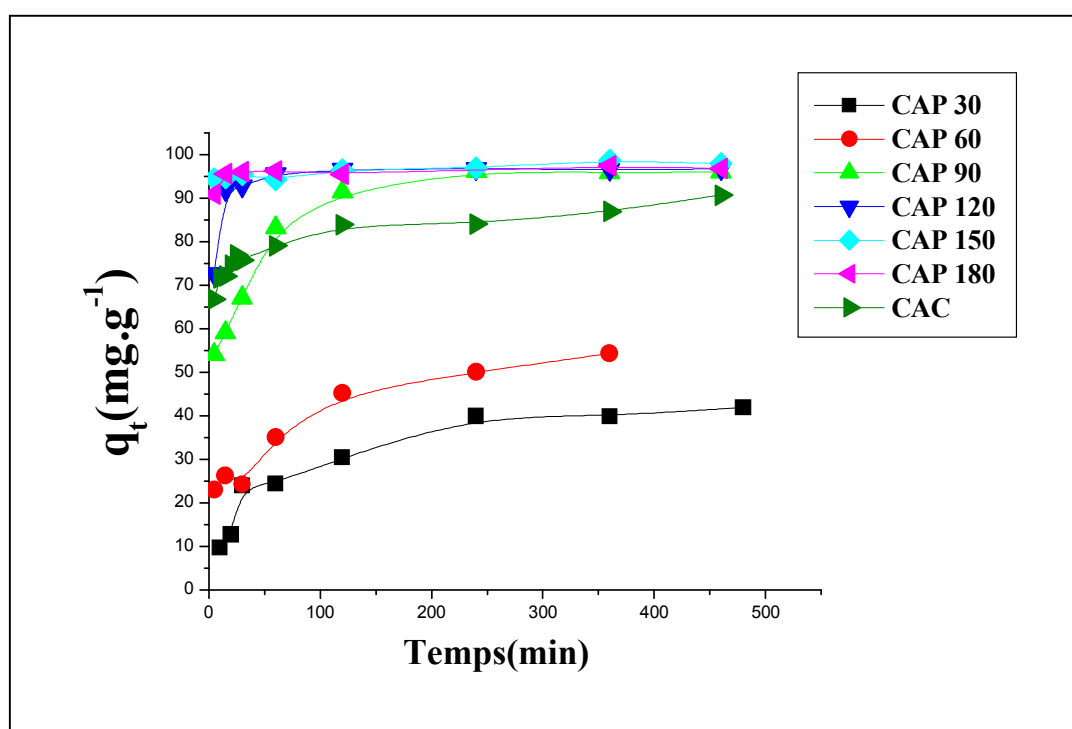


Figure III.9 : Cinétiques d'adsorption du Rouge Nylosan N-2RBL sur les charbons actifs.

Ces graphes représentant les cinétiques d'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL sur les CAPs et le CAC montrent clairement qu'une augmentation du temps de contact entraîne une amélioration de l'élimination du colorant par les sept adsorbants. On remarque aussi que ces courbes possèdent la forme des courbes de saturation, ainsi que l'adsorption se fait rapidement en début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre.

L'allure de ces courbes est similaire permet de mettre en évidence trois phases différentes :

- Une première phase courte qui correspond à une adsorption rapide avec une proportion importante de la quantité de colorant adsorbée par l'adsorbant durant les 30 premières minutes de contact entre le soluté et l'adsorbant.
- La seconde est de rapidité moyenne montre un équilibre progressif, à mesure que l'on se rapproche du remplissage des pores. Elle se situe dans l'intervalle compris entre 30 et 120 minutes.
- Dans la troisième phase, l'adsorption du soluté est lente [145, 146] et stable. Les quantités adsorbées évoluent plus lentement jusqu'à atteindre un plateau ou un palier de saturation correspondant à l'équilibre où les capacités d'adsorption du soluté sont maximales et constantes, qui nous indiquent une probable saturation des pores. L'équilibre d'adsorption est atteint après 120 minutes de contact. La durée de cette phase varie principalement selon la porosité des charbons actifs utilisés, mais pas en fonction des groupements de surface, donc l'état de la surface des charbons actifs. Ce même comportement cinétique a été rapporté par plusieurs auteurs [147, 148].

Il peut être conclu que les résultats obtenus pour les six adsorbants préparés montrent qu'ils ont un comportement assez similaire vis-à-vis du Rouge Nylosan N-2RBL dans les conditions fixées, conduit à une amélioration significative des capacités d'adsorption de ce colorant. Cependant on note que, la quantité d'adsorption augmente en fonction du rapport d'imprégnation (tableau (III.4)). Il est remarquable que la quantité adsorbée de colorant augmente de 39,9 à 97,48 mg.g⁻¹ pour le CAP30 et CAP180 respectivement. Cette différence est due à la nature des charbons actifs préparés.

Selon plusieurs auteurs [149, 150], l'adsorption peut être contrôlée par l'étape de transfert de l'adsorbat à travers le film liquide externe et /ou celle de la diffusion du soluté à l'intérieur de la particule d'adsorbant. Pour cela plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés pour modéliser le mécanisme d'adsorption d'un corps dissous (soluté) sur un adsorbant.

III.7.1.Modélisation (Ordre cinétique de l'adsorption) :

Différents modèles sont décrits dans la littérature pour rendre compte des cinétiques d'adsorption, les plus couramment utilisés sont le modèle pseudo-ordre 1 et le modèle pseudo-ordre 2 [85] dépendant des réactions d'adsorption et le modèle de diffusion intraparticulaire. Ces trois modèles sont détaillés dans le chapitre I, les équations et leurs formes linéarisées sont présentées dans les paragraphes ultérieurs.

III.7.1.1. Modèle du pseudo-premier ordre :

L'équation du modèle cinétique du premier ordre dit de Lagergren [84] est de la forme :

$$dq_t / dt = K_1 (q_e - q_t)$$

Dont la forme linéaire s'écrit :

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (K_1 / 2,303) t$$

Avec q_e et q_t (mg.g^{-1}) respectivement les quantités de colorant adsorbées à l'équilibre et à un temps 't', et k_1 (min^{-1}) est la constante de vitesse de la cinétique de pseudo premier-ordre.

Le tracé de $\log (q_e - q_t)$ en fonction du temps pour l'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL par différents charbons actifs donne une forme linéaire (figure III.10). Les valeurs de k_1 et q_t ont été calculées à partir des pentes et de l'ordonnée à l'origine de ces droites.

L'ensemble des paramètres cinétiques de ce modèle déterminés à partir de ces droites sont rassemblés dans le tableau (III.4).

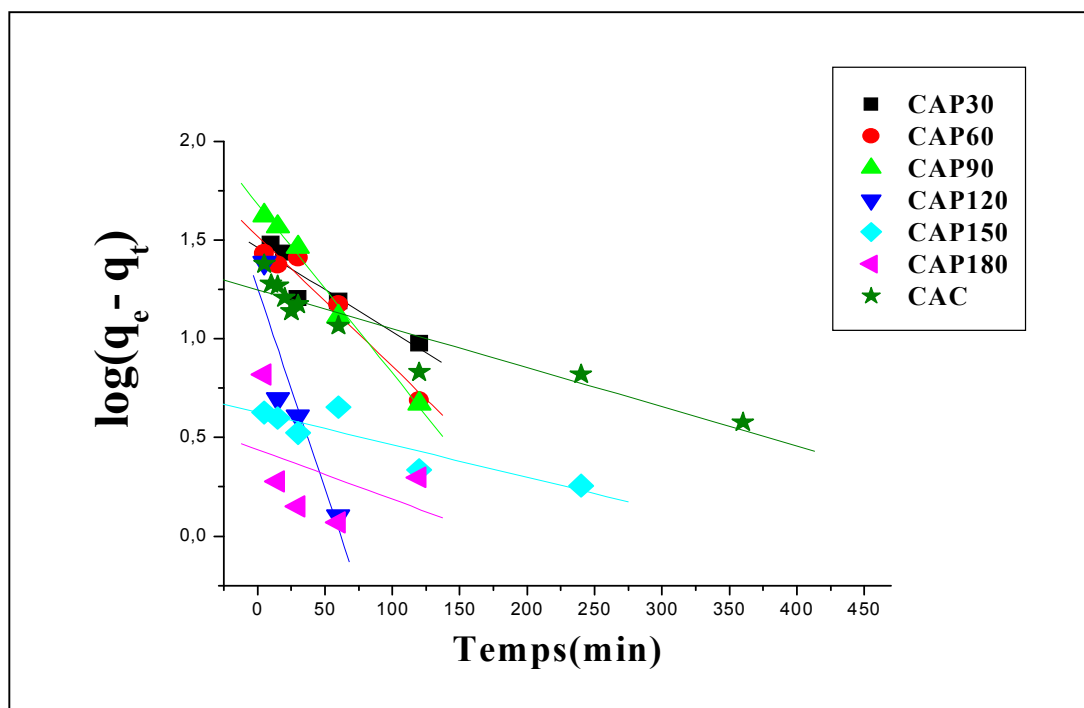


Figure III.10 : Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre de Rouge Nylosan N-2RBL sur les différents charbons actifs.

Les valeurs de K_1 calculées à partir des courbes représentées sur la figure III.10 et regroupées dans le tableau (III.4) expliquent que le mécanisme d'adsorption se déroule instantanément

dés qu'il ya contact entre les adsorbants et le colorant. Les courbes représentent de mauvais coefficients de corrélation R^2 par rapport aux celles de seconde ordre. Nous observons dans ce cas aussi, des écarts importants entre les valeurs de q_e (théorique) et q_e (expérimentale). Ce qui montre que la cinétique d'adsorption du Rouge Nylosan N-2RBL sur les différents charbons actifs ne s'applique pas correctement par l'équation de Lagergren.

III.7.1.2.Modèle de pseudo-deuxième ordre :

L'équation du modèle cinétique du deuxième ordre est de la forme [151]:

$$dq_t / dt = K_2 (q_e - q_t)^2$$

Linéarisation :

$$(t/q_t) = (1/k_2 q_e^2) + (1/q_e) t$$

Où : q_e et q_t (mg.g^{-1}) respectivement les quantités de colorant adsorbées à l'équilibre et a un temps t , et k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption. Les constantes de vitesse k_2 d'adsorption du colorant sur les charbons actifs pour le pseudo second ordre sont déterminées graphiquement. Nous avons calculé les constantes de vitesses à partir des droites obtenues $1/q_t$ en fonction du temps t (figure III.11). L'ensemble des paramètres cinétiques calculés et illustrés dans le tableau (III.4).

Les courbes t/q_t en fonction du temps t donne des droites comme il est montré sur la figure III.11. Les constantes cinétiques de ces droites est citées dans le tableau (III.4). Ce tableau indique que les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) pour ce modèle étaient plus proche à un que ceux du modèle du premier ordre. Le modèle du deuxième ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption par rapport au modèle du premier ordre. Nous remarquons que l'augmentation des valeurs de K_2 est en accord avec l'augmentation de la capacité d'adsorption et sont dans l'ordre décroissant selon la séquence : $\text{CAP180} > \text{CAP150} > \text{CAP120} > \text{CAP90} \geq \text{CAP60} > \text{CAP30}$.

De même, et d'après les valeurs de q_e citées dans le tableau (III.4), nous remarquons que ces valeurs calculées par le modèle de pseudo second ordre sont très proches de celles déterminées expérimentalement. Ceci justifie encore que le modèle de réaction de surface de pseudo-second ordre s'applique vraiment très bien, et plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du colorant Rouge Nylosan N-2RBL par les CAPs et CAC.

Ce modèle décrit une adsorption rapide sur les sites réactifs et une adsorption lente sur les sites de faible énergie [85].

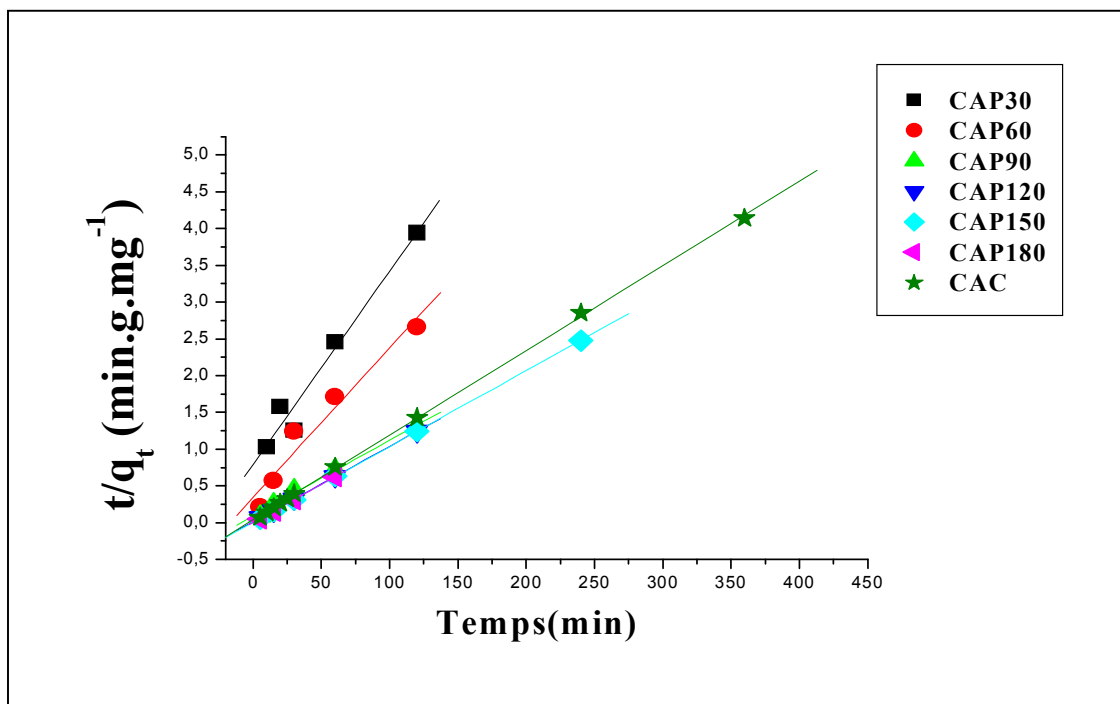


Figure III.11 : Cinétique d'adsorption de pseudo deuxième -ordre de Rouge Nylosan N-2RBL sur les différents charbons actifs.

III.7.1.3. Modèle de diffusion intraparticulaire :

Pour le modèle de diffusion intraparticulaire, nous utilisons la relation cinétique suivante :

$$q_t = k_d \cdot t^{0,5}$$

Avec q_t (mg.g^{-1}) est la quantité de colorant adsorbées à l'instant t , k_d est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire.

Les courbes q_t en fonction du temps ($t^{0,5}$) donnent des lignes droites comme il est montré sur la figure III.12. Cette linéarité nous permet le calcul des différentes constantes de diffusion, intraparticulaire k_d , q_e et I . Les valeurs de k_d , q_e et I sont résumées dans le tableau (III.4). La figure III.12 montre les courbes q_t (mg.g^{-1}) en fonction de $t^{0,5}$ ($\text{min}^{0,5}$) pour les charbons actifs étudiés. Les valeurs de l'ordonnée à l'origine I (figure III.12 et tableau (III.4)) donnent une idée sur l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est important. Selon le modèle de diffusion

intraparticulaire, la courbe représentant la quantité adsorbée en fonction de $t^{0.5}$ doit être linéaire et passer par l'origine si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus d'adsorption. Dans ce cas, la diffusion intraparticulaire est l'étape qui contrôle la vitesse d'adsorption [152, 153, 154, 155]. Lorsque les courbes $q_t = f(t^{0.5})$ ne passent pas par l'origine, ceci est indicatif d'un certain degré de contrôle de la couche limite qui s'explique par le fait que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule vitesse limitant l'étape, comme montré dans la figure III.12. Dans ce cas, d'autres modèles cinétiques peuvent aussi contrôler la vitesse d'adsorption, qui s'ajoute à la diffusion intraparticulaire, reportées dans le tableau (III.4).

En analysant ces résultats, nous remarquons que les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) étaient faibles par rapport au modèle du seconde ordre, et on observe aussi un écart très grand entre les données expérimentales de q_e et les valeurs théoriques de q_e obtenues par modélisation selon le modèle de Weber et Morris.

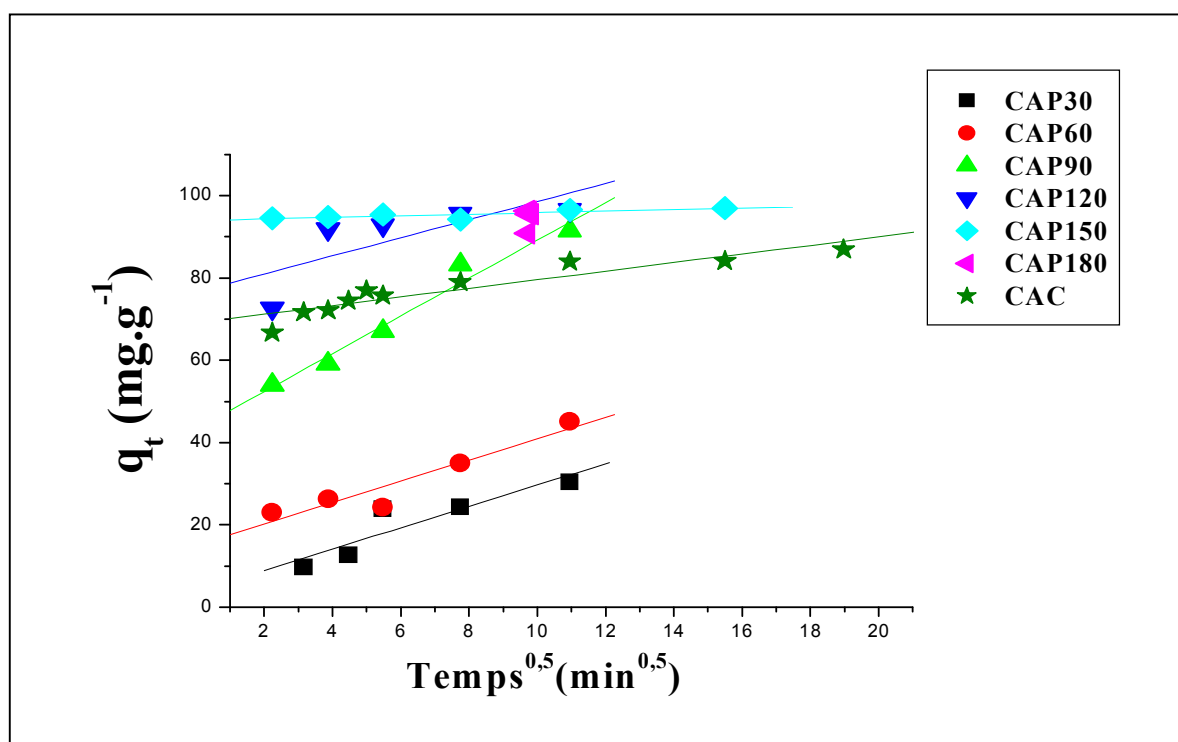


Figure III.12 : Cinétiques d'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL par les charbons actifs étudiées : modèle de diffusion intraparticulaire.

Tableau (III.4) : Résultats d'application du modèle de pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre, et de diffusion intraparticulaire des différents charbons actifs utilisées dans l'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL.

Modèle	Pseudo premier-ordre				
Paramètres cinétiques Charbons actifs	k_1 (min ⁻¹)	q_e (the) (mg/g)	q_e (exp) (mg/g)	R^2	
CAP30	0,009	28,968	39,909	0,852	
CAP60	0,015	33,135	50	0,956	
CAP90	0,019	48,137	96,216	0,991	
CAP120	0,046	18,016	96,846	0,851	
CAP150	0,003	4,345	98,738	0,793	
CAP180	0,025	4,324	97,4803	0,629	
CAC	0,004	17,766	90,708	0,880	
Modèle	Pseudo second-ordre				
Paramètres cinétiques Charbons actifs	k_2 (g.mg ⁻¹ /min)	h mg/g.min	q_e (the) (mg/g)	q_e (exp) (mg/g)	R^2
CAP30	0,0008	1,157	38,037	39,909	0,967
CAP60	0,001	2,419	49,188	50	0,952
CAP90	0,001	9,425	97,087	96,216	0,994
CAP120	0,007	66,886	97,751	96,846	1
CAP150	0,015	141,388	97,087	98,738	1
CAP180	0,041	383,473	96,711	97,4803	1
CAC	0,003	22,684	86,956	90,708	0,999
Modèle	Modèle de diffusion intraparticulaire				
Paramètres cinétiques Charbons actifs	k_d	I	q_e (the) (mg/g)	q_e (exp) (mg/g)	R^2
CAP30	2,593	3,714	43,900	39,909	0,975
CAP60	2,601	14,960	55,268	50	0,903
CAP90	0,072	2,731	3,851	96,216	0,962
CAP120	2,198	76,574	110,634	96,846	0,579
CAP150	0,190	39,950	97,569	98,738	0,697
CAP180	0,072	2,731	16,450	97,4803	0,962
CAC	1,045	69,099	91,518	90,708	0,857

III.7.2.Comparaison des modèles cinétiques :

Le tableau (III.4) regroupe les constantes cinétiques (K_1 , K_2 , K_d), les coefficients de régression linéaire et les valeurs de la capacité d'adsorption d'équilibre calculées $q_{e(the)}$ (théorique) et $q_{e(exp)}$ (expérimentale) de chaque modèle cinétique testé pour les différents charbons actifs, et aussi les valeurs de h ; vitesse initiale d'adsorption ($h = K_2 q_e^2$) en $mg.g^{-1}.min^{-1}$ [156] et de la constante I , caractéristique au modèle de second-ordre et de diffusion intraparticulaire respectivement.

Pour compléter les interprétations précédentes, la validité des modèles cinétiques est examinée à partir de la valeur R^2 du coefficient de régression linéaire, reportée dans le tableau (III.4). Pour le modèle de pseudo premier-ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire, le coefficient de corrélation est respectivement toujours inférieur ou égal à (0,956 ~ 0,96 sauf pour CAP90 égal à 0,99) et 0,96, ce qui indique une mauvaise corrélation. En revanche, l'application du modèle de pseudo second-ordre conduit à des coefficients de régression linéaire bien meilleurs supérieurs ou égaux à 0,997 sauf aux CAP60 et CAP30 qui sont 0,952 et 0,967 respectivement à cause au cendre volante. Les valeurs estimées de $q_{e(the)}$, par les modèles cinétiques de premier ordre et de diffusion intraparticulaire (tableau (III.4), figure III.10 et figure III.12) ont donné des valeurs significativement différentes avec un écart assez importants (ces écarts devaient être faibles pour une cinétique d'ordre 2) par rapport aux valeurs expérimentales, et les coefficients de corrélation ont été trouvé assez faibles. Cependant, pour le modèle cinétique de pseudo second-ordre les valeurs calculées de $q_{e(the)}$ sont très proches de $q_{e(exp)}$ pour les différents charbons actifs, par exemple pour le CAP60 la valeur de $q_{e(the)}$ calculée par le modèle de pseudo second ordre ($49,188 mg.g^{-1}$) est très proche de celle déterminée expérimentalement ($50 mg.g^{-1}$). Pour le modèle de pseudo second-ordre, la constante de vitesse augmente avec une augmentation du rapport d'imprégnation (par H_3PO_4) des charbons actifs, on peut noter une augmentation significative, tandis que la vitesse initiale d'adsorption (h) augmente généralement avec une augmentation du rapport d'imprégnation des charbons actifs (tableau (III.4)).

La comparaison des résultats de $q_{e(exp)}$ et $q_{e(the)}$ (figure III.13) indique que l'équation de pseudo second ordre fournit le meilleur coefficient de corrélation (est le plus élevé) pour tous les processus d'adsorption du Rouge Nylosan N-2RBL. Le modèle qui reproduit le mieux les données expérimentales, est le modèle de pseudo second ordre pour tous les processus

d'adsorption des carbones activés étudiés. L'analyse des données cinétiques par d'autres chercheurs a également montré que l'équation de la vitesse de pseudo second ordre permet de simuler avec un bon accord l'adsorption de colorants : vert de malachite et safranine O [157].

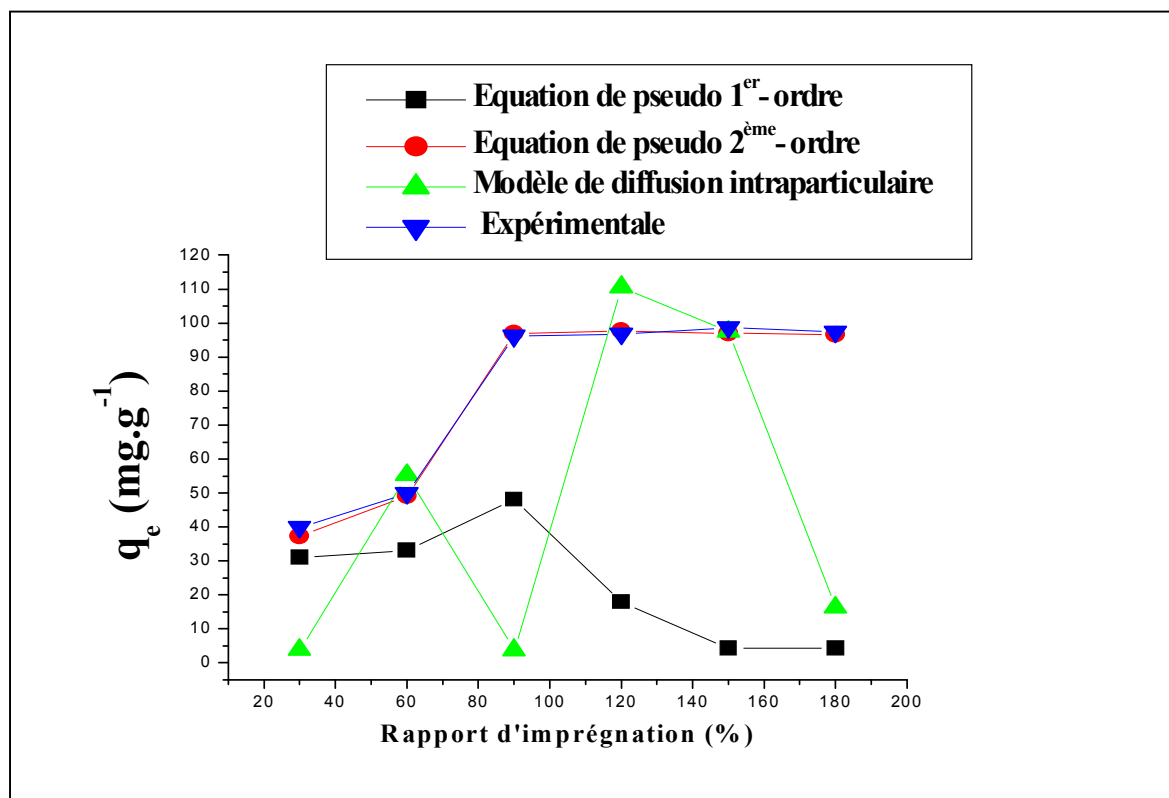


Figure III.13 : Comparaison des cinétiques mesurées et modélisées pour l'adsorption du colorant anionique Rouge Nylosan N-2RBL sur les CAPs (condition : $m= 0,1\text{g}$ vitesse d'agitation 300 t/min, taille de la particule 75 μm , $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH} = 4$).

III.8.Isothermes d'adsorption du Rouge Nylosan N-2RBL :

Rappelons qu'à température donnée et en solution aqueuse, l'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Il est fondamentalement important pour le design des systèmes d'adsorption. Les isothermes d'adsorptions jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire en monocouches ou multicouches. Elles expriment la quantité d'adsorbat fixée sur l'adsorbant q_e (exprimée en mg par g d'adsorbant) en fonction de la concentration résiduelle à l'équilibre d'adsorbat en solution C_e (exprimée en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Comme pour les cinétiques d'adsorption, les isothermes d'adsorption ont été réalisées suivant le mode opératoire présenté auparavant (nous effectuons la même procédure en batch), avec les conditions expérimentales suivantes :

- Les concentrations initiales de Rouge Nylosan N-2RBL varient de 50 à 900 mg.L⁻¹, pour une quantité de charbon actif de 0,1g dans 100 mL de solution de Rouge Nylosan N-2RBL.
- Le pH initial a été fixé à 4.
- Les isothermes d'adsorption sont réalisées à température 20 °C. 24 heures de contact du charbon actif-colorant sont suffisantes pour atteindre (assurer) l'équilibre d'adsorption.

Après l'équilibre, les filtrats sont analysés dans les mêmes conditions par la spectrophotométrie UV-visible (SHIMADZU UV-2401PC) au longueur d'onde maximale appropriée ($\lambda_{\text{max}} = 502 \text{ nm}$). Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini par la droite d'étalonnage (figure III.3), les solutions seront diluées.

Les isothermes sont obtenues par la représentation graphique de $q_e = f(C_e)$ où q_e et C_e sont respectivement la quantité de colorant adsorbée par g de charbon actif et la concentration résiduelle à l'équilibre de colorant. Afin de faciliter la comparaison des isothermes, elles sont toutes reportées sur la même figure (figure III.14).

Les isothermes d'adsorption obtenues expérimentalement pour les sept adsorbants illustrées dans la figure III.14 montrent les mêmes allures que l'isotherme de type « L » (voir chapitre I), donc ces isothermes sont de type « L » dite de « Langmuir » selon la classification de Giles et al. [88, 89].

A partir de ces courbes on peut constater que ces adsorbants présentent une bonne affinité vis à vis du colorant de Rouge Nylosan N-2RBL où on peut remarquer deux zones distinctes : la première où les capacités d'adsorption croissent avec la concentration initiale et la seconde où des plateaux de saturation sont atteints, ce qui indique que les sites d'adsorption de l'ensemble des charbons actifs sont saturés dans la gamme de concentrations de Rouge Nylosan N-2RBL introduites (50 à 900 mg.L⁻¹) et ce qui aussi permet de déterminer la capacité d'adsorption maximum des charbons actifs vis-à-vis de ce colorant. Des différences importantes au niveau des capacités d'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL sont néanmoins observées, selon la nature de la matière adsorbante, les valeurs maximales de la capacité d'adsorption à l'équilibre

sont respectivement : 95, 111, 175, 480, 645, 704 et 252 mg.g^{-1} pour les charbons actifs CAP30, CAP60, CAP90, CAP120, CAP150, CAP 180 et CAC. Les charbons actifs CAP180 et CAP30 adsorbent respectivement une plus grande et petite quantité de Rouge Nylosan. Ceci nous laisse dire que l'augmentation du rapport d'imprégnation favorise l'élimination du colorant.

L'isotherme d'adsorption de RN dépend clairement du volume décroissant de micropores. Les charbons CAP150 et CAP180 possèdent une surface de mésopores (Adsorption BJH) très similaires, et leurs isothermes d'adsorption de Rouge Nylosan sont presque superposées (figure III.14).

La capacité d'adsorption de RN est inversement proportionnelle au surface de micropores (tableau (III.5)). Ce tableau montre que cette surface microporeuses non accessible au colorant est clairement moins grande pour le carbone activé mésoporeux 180 (tableau (III.5)).

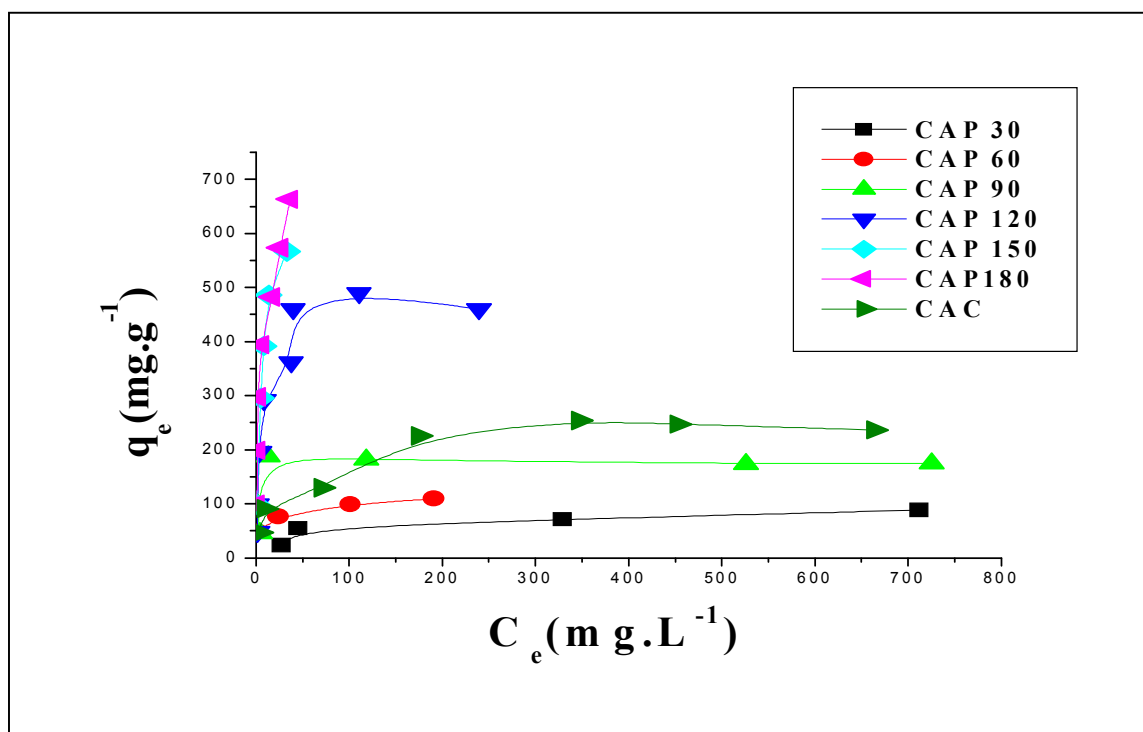


Figure III.14 : Isothermes d'adsorption du Rouge Nylosan N-2RBL sur différents charbons actifs utilisées, conditions : $m=0,1\text{g}/100\text{mL}$, $\text{pH}=4$, $T=20^\circ\text{C}$, $V=300\text{tr/min}$.

Les isothermes de type L peuvent être expliquées par les modèles de Langmuir et de Freundlich c'est pourquoi nous allons appliquer ces modèles à nos expériences d'adsorption.

III.8.1.Modélisation des isothermes d'adsorption :

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire l'adsorption de molécules à l'interface solide-solution. Deux modèles sont fréquemment utilisés dans la littérature : les modèles de Langmuir et de Freundlich. C'est pourquoi, les données expérimentales des isothermes d'adsorption ont été décrites à l'aide de ces deux modèles afin de pouvoir comparer nos résultats aux données de la littérature. Les formalismes de Langmuir et Freundlich, largement employés pour la modélisation des isothermes d'adsorption, ont été utilisés dans ce travail pour décrire l'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL. Ces deux équations sont caractérisées par certaines constantes dont les valeurs expriment les propriétés de surface ainsi que l'affinité des adsorbants solides, pour l'espèce à adsorber [158].

III.8.1.1.Modèle de Langmuir :

Comme mentionné auparavant, la forme du model de Langmuir est exprimée comme suit :

$$q_e = (q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e) / (1 + K_L \cdot C_e)$$

La forme linéaire correspondante est donnée comme suit :

$$C_e / q_e = 1 / q_{\max} K_L + C_e / q_{\max}$$

Avec q_e en ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) la capacité d'adsorption à l'équilibre, C_e est la concentration du soluté en solution à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), $q_{\max}$ est la quantité maximale du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant pour former une monocouche à la surface et K_L un coefficient appelé constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption.

Pour obtenir les deux paramètres d'équilibre du modèle de Langmuir $q_{\max}$ et K_L , les droites $C_e / q_e = f(C_e)$ représentées sur la (figure III.15) sont tracées à partir des points expérimentaux de l'isotherme (figure III.4), les valeurs de $q_{\max}$ sont déduites à partir de la pente de la droite ($1/q_{\max}$) et K_L de son ordonnée à l'origine ($1/q_{\max} K_L$). Ces résultats ainsi que les coefficients de corrélation (R^2) sont reportés dans le tableau (III.5).

Les caractéristiques essentielles d'une isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en terme de facteur constant (sans dimension) de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est favorable ou défavorable. Le facteur de séparation, R_L est défini par l'équation suivante :

$$R_L = 1 / (1 + k_L C_0)$$

C_0 est la concentration initiale en corps dissous Rouge Nylosan N-2RBL (mg.L^{-1}) et k_L est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L.mg^{-1}). L'isotherme est défavorable lorsque $R_L > 1$, elle est linéaire lorsque $R_L = 1$, elle est favorable lorsque $0 < R_L < 1$ et elle est irréversible lorsque $R_L = 0$.

La constante de Langmuir K_L (L.mol^{-1}) permet de déterminer l'énergie libre molaire de réaction (ΔG en J.mol^{-1}) qui représente la différence entre l'état initial du système (colorant libre en solution) et l'état final (colorant entièrement adsorbé). On utilise la relation :

$$\Delta G = - RT \ln K_L$$

Où R est la constante des gaz parfaits ($\text{J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T la température (K). Pour une réaction spontanée, la valeur de ΔG est négative (l'énergie décroît au cours de la réaction). Cette valeur de ΔG est souvent utilisée pour indiquer que le processus d'adsorption est favorable et confirme l'affinité de l'adsorbant pour le colorant [159, 160].

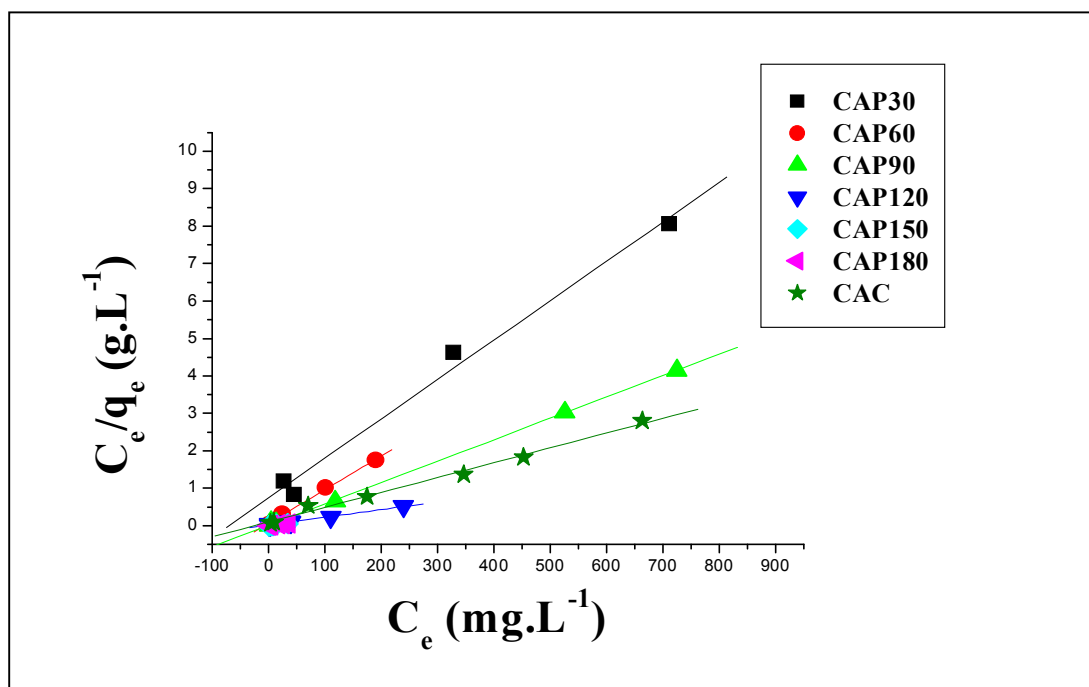


Figure III.15 : Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL sur CAPs et CAC à température 20 °C.

III.8.1.2.Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich est défini par la relation suivante :

$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$

La forme linéarisée de cette relation est :

$$\log (q_e) = \log K_f + 1/n \log (C_e)$$

Avec K_f et n les constantes de Freundlich. Elles donnent une idée sur la capacité et l'intensité d'adsorption ; l'affinité de la surface avec le soluté [161], respectivement.

Les valeurs du paramètre d'intensité d'adsorption, $1/n$, indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité :

- Lorsque $n=1$, l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.
- Lorsque $1/n < 1$, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.

Et lorsque $1/n > 1$, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue.

Les paramètres K_f et n sont déterminés en traçant la fonction $\log q_e = f(\log C_e)$. Les droites obtenues (figure III.16) présentent une pente égale à $1/n$ et une ordonnée à l'origine égale à $\log K_f$. Les constantes caractérisant ce modèle ont été déterminées et données au tableau (III.5).

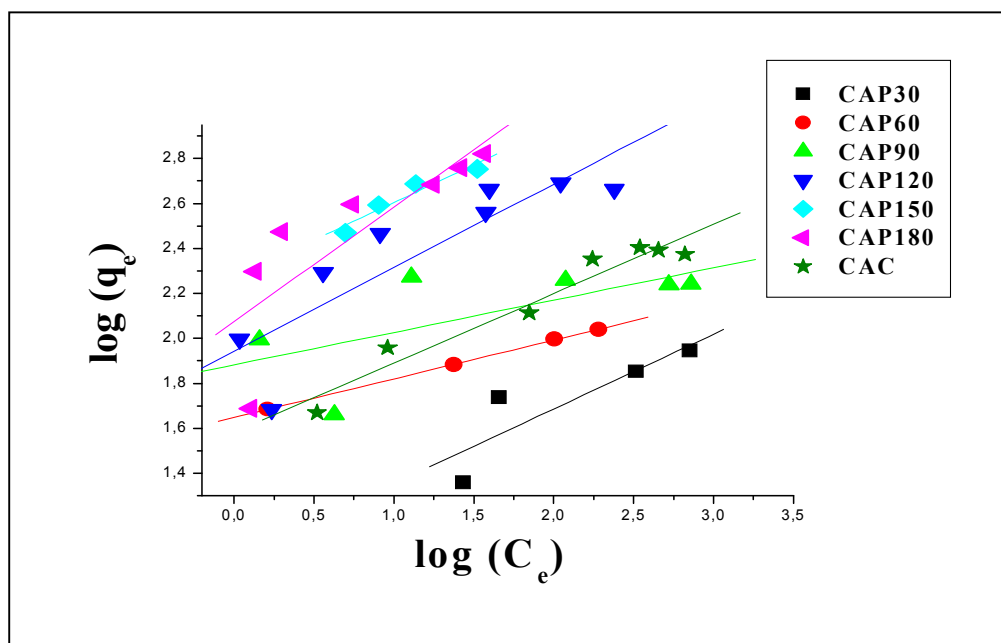


Figure III.16 : Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL sur CAPs et CAC à température 20 °C.

Tableau (III.5) : Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour une modélisation de l'isotherme d'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL sur CAPs et CAC.

Modèles	Modèle de Langmuir					Modèle de Freundlich		
Paramètres Charbons actifs	q_e (the) (mg/g)	k_L (L/mg)	ΔG (J/mol)	R_L $0 < R_L < 1$	R^2	K_f	n	R^2
CAP30	95,057	0,014	-21962	0,416	0,989	10,523	3,014	0,763
CAP60	111,856	0,129	-27371	0,071	0,996	44,453	5,8169	0,999
CAP90	175,438	0,411	-30194	0,023	0,999	76,362	6,964	0,437
CAP120	480,769	0,152	-27771	0,061	0,995	87,641	2,689	0,765
CAP150	645,161	0,213	-28593	0,044	0,995	186,827	3,003	0,922
CAP180	704,225	0,212	-28582	0,045	0,978	113,091	1,900	0,722
CAC	252,525	0,040	-24561	0,197	0,991	38,150	3,239	0,943

Tous les coefficients de corrélation de modèle de Langmuir R^2 sont supérieurs ou égaux à 0,98 indiquant que ce modèle reproduit bien les données expérimentales. Le tableau (III.5) présente pour le modèle de Langmuir, le paramètre thermodynamique (ΔG) à la température 20 °C, calculé pour les différents charbons actifs CAPs et CAC. Les valeurs négatives de ΔG pour les charbons actifs étudiés CAPs et CAC indiquent la nature spontanée et thermodynamiquement favorable de l'adsorption de colorant (RN) sur les CAPs et CAC. Les valeurs de R_L sont respectivement 0,416, 0,071, 0,023, 0,061, 0,044, 0,045 et 0,197 pour CAP30, CAP60, CAP90, CAP120, CAP150, CAP180 et CAC (pour concentration initiale de

Rouge Nylosan N-2RBL $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ et $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Ces valeurs de R_L sont comprises entre 0 et 1, ce qui indique que l'adsorption du Rouge Nylosan N-2RBL sur les charbons actifs étudiés (CAPs et CAC) est favorable. La figure III.15 et le tableau (III.5) montrent que le modèle d'adsorption de Langmuir reproduit bien les isothermes d'adsorption des charbons actifs CAPs et CAC à température $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$. D'après le tableau (III.5), nous observons aussi que l'accord du modèle de Freundlich avec les données expérimentales n'est pas satisfaisant pour CAPs et CAC ($R^2_{\text{Langmuir}} > R^2_{\text{Freundlich}}$, pour tous les charbons actifs sauf pour CAP60). Ces résultats montrent que, le Rouge Nylosan N-2RBL est adsorbé de manière homogène à l'aide d'interactions ioniques assurées par la surface des charbons actifs. Les valeurs de q_e du modèle de Langmuir augmentent avec l'augmentation de rapport d'imprégnation, confirmant de ce fait que la surface spécifique augmente. Les valeurs de paramètre d'énergie (ΔG) sont faibles ($-21,96 \text{ KJ.mol}^{-1}$ à $-30,19 \text{ KJ.mol}^{-1}$). En conséquence, l'énergie faible de l'adsorption est caractéristique d'une adsorption physique du Rouge Nylosan N-2RBL par les sept charbons actifs étudiés.

La capacité d'adsorption du colorant Rouge Nylosan N-2RBL suit l'ordre suivant pour les différents charbons actifs : $\text{CAP180} > \text{CAP150} > \text{CAP120} > \text{CAC} > \text{CAP90} > \text{CAP60} > \text{CAP30}$ (tableau (III.5)). Les capacités différentes d'adsorption peuvent être attribuées aux différentes textures de ces adsorbants. La présence de mésopores favorise l'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL puisque cette molécule n'est théoriquement adsorbable que dans les mésopores.

Les valeurs négatives de ΔG indiquent la nature spontanée d'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL sur les charbons actifs étudiés. Il convient de noter que la grandeur des valeurs de ΔG n'est pas dans la gamme d'adsorption multicouche [162, 163] pour laquelle ΔG est généralement supérieure à -20 kJ.mol^{-1} .

Les valeurs de K_f déterminées à partir du modèle de Freundlich augmentent avec l'augmentation du rapport d'imprégnation. Les valeurs de K_f montrent une capacité d'adsorption élevée de CAP150 et CAP180. Le tableau (III.5) montre également que le paramètre n_f du modèle de Freundlich, représentant l'hétérogénéité de surface d'après la littérature $1/n_f$, s'étend de 0 à 1 [164], c, à, d $1/n_f < 1$, l'adsorption est favorable. Cependant, la forme linéaire de l'équation de Freundlich suggère qu'il n'existe pas de limite pour q_e lorsque C_e augmente, ce qui est impossible physiquement. En réalité, l'équation de Freundlich n'est utilisable que pour les faibles valeurs de C_e .

L'adsorption en multicouches des colorants peut aussi produire étant donné leur tendance à former des agrégats, surtout lorsque les solutions sont très concentrées [165]. Cette forme d'adsorption complique les études, notamment lorsqu'ils s'agit de faire une corrélation entre le nombre de sites créés sur l'adsorbant et la quantité de colorant adsorbé. Pour éviter ces problèmes, on peut travailler soit avec des solutions peu concentrées, soit s'assurer de la solubilisation totale du colorant. Les conditions utilisées dans le système « batch » doit donc être indiquées lors de la mise en évidence du mécanisme d'adsorption. Ceci explique pourquoi il est difficile de comparer des résultats provenant de différentes conditions expérimentales [159, 166].

Conclusion Générale :

La première partie de ce travail a été consacrée à l'étude du processus d'activation en utilisant un matériau d'origine végétale dur « la coque des noyaux d'abricot », il s'agit de l'étude de rendement de production.

Dans la deuxième partie nous avons mis l'accent sur l'étude de la nature chimique de la surface et la texture des six charbons activés et un charbon activé commercial. Nous avons réalisée cette étude au moyen de :

I) L'analyse de la surface en utilisant la caractérisation chimique suivantes :

- 1- pH des charbons actifs ;
- 2- pH du point de charge nulle (pH_{PZC}) ;
- 3- Groupes fonctionnels de surface ;
- 4- Etude par spectroscopie infrarouge (IRTF).

II) Caractérisation de la texture poreuse :

- 1- Texture poreuse observée par adsorption/désorption de N_2 à 77K ;
- 2- Etude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène (BM) ;
- 3-Test de l'indice d'iode.

En terminera par une troisième partie qui est consacré à la contribution de l'étude de l'adsorption de colorant organique anionique de l'industrie textile.

En ce qui concerne la deuxième partie. Un effort considérable a été fait pour caractériser les charbons actifs préparés à base de la coque des noyaux d'abricot par activation phosphorique du point de vue de la chimie de surface et de la texture poreuse.

Différentes méthodes ont été utilisées pour caractériser la chimie de surface : mesure du pH_{PZC} , neutralisation sélective « titrages de Boehm » et analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF). Ces méthodes ont permis de déterminer des variations de comportement des charbons activés obtenus pour différents rapport d'imprégnation et d'identifier les groupements fonctionnels responsables de ce comportement.

La caractérisation par spectroscopie infrarouge a permis également de confirmer les résultats obtenus par les autres méthodes d'investigation. La caractérisation texturale des matériaux adsorbants a permis de déterminer l'effet du rapport d'imprégnation sur la distribution des types de pores et la structure poreuse du matériau adsorbant. Il a été déterminé à ce niveau qu'une forte activation favorise la formation de mésopores et conduit à l'obtention d'une grande surface spécifique.

Nous avons montré que le traitement thermique à 450 °C de la coque des noyaux d'abricot imprégné par l'acide phosphorique conduit à la formation de charbons activés dont la texture poreuse et la chimie de surface peuvent être aisément contrôlées en faisant simplement varier le rapport d'imprégnation. Des rapports d'imprégnation faibles ($X_p \leq 30$ % massique) permettent d'obtenir des charbons actifs microporeux et légèrement acides ($pH_{PZC} \sim 6$) avec peu de mésopores et de faible surface spécifique ($S_{BET} \sim 880 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). L'accroissement du rapport d'imprégnation de 30 à 180 %, permet, de rendre la surface moins acide puisque la teneur en groupes oxygénés diminue de 4,418 à 3,208 méq/g. A un rapport d'imprégnation de 180 %, la surface du charbon actif obtenu devient très légèrement acide ($pH_{PZC} = 6,5$), avec une diminution de la teneur en groupes carboxylique, produit une petite quantité en groupes lactones et une petite augmentation de la teneur en groupes carbonyles mis en évidence par l'analyse infrarouge et par la neutralisation sélective « titrage de Boehm ». Par comparaison le charbon actif commercial (CAC) est fortement basique (la teneur en groupes oxygénés est 1,537 méq/g).

L'utilisation de forts rapport d'imprégnation ~ 180 % permet d'obtenir des carbones activés exclusivement mésoporeux de surface spécifique d'environ $1975 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et de volume poreux $1,37 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ correspond à une amélioration du « burn-off » (ou perte de masse %) d'activation qui atteint ~ 67 %.

Dans la troisième partie avant d'étudier la possibilité d'éliminer le colorant anionique (acide), Rouge Nylosan N-2RBL présent en solution aqueuse, par adsorption sur des charbons activés préparés à partir de la coque des noyaux d'abricot, nous avons déterminé les performances pour l'élimination de ce colorant, d'un charbon actif commercial (Ségma Aldrich). Nous avons utilisé ce produit commercial pour obtenir des éléments de comparaison afin d'évaluer ultérieurement les performances des charbons activés préparés à partir de la coque des noyaux d'abricot. Les caractérisations texturales et chimiques ont montré que le charbon actif commercial, et les charbons actifs à base de la coque des noyaux d'abricot présentent des propriétés bien distinctes.

L'élimination de colorant Rouge Nylosan N-2RBL à $pH = 4$ dépend essentiellement des

caractéristiques texturales des charbons activés qui varient en fonction du rapport d'imprégnation phosphorique. Les différentes capacités des charbons activés suivent l'ordre suivant : CAP180 > CAP150 > CAP120 > CAC > CAP90 > CAP60 > CAP30. Ce classement suit le rapport d'imprégnation phosphorique car le Rouge Nylosan N-2RBL s'adsorbe préférentiellement dans les mésopores qui sont accessibles à cette molécule.

Le modèle de Langmuir généralement, possède un meilleur coefficient de corrélation que le modèle de Freundlich à la température étudiée (20 °C) pour tous les charbons actifs. Les valeurs négatives de l'enthalpie libre (ΔG) d'adsorption du colorant Rouge Nylosan N-2RBL ont été déterminées par les simulations du modèle de Langmuir indiquent la nature spontanée d'adsorption et qu'il s'agirait plutôt d'une physisorption monocouche (énergie faible).

Les résultats ont indiqué que l'équation de pseudo second-ordre a fourni la meilleure corrélation pour les données d'adsorption obtenus.

La capacité d'adsorption des charbons actifs (CAP30, CAP60) et CAC est très sensible aux variations du pH et des transitions dans le régime d'adsorption, dues aux interactions électrostatiques, qui ont été observées aux pH_s correspondants aux changements d'espèce ionique de la molécule de colorant ($pH = PK_{ai}$ du colorant) et aussi en fonction de la polarité de surface du charbon actif, ($pH > pH_{PZC}$) la surface de charbon actif est chargée négativement et $pH < pH_{PZC}$ la surface de charbon actif est chargée positivement.

Il a été constaté que le pH de solution change rapidement pendant les 30 minutes initiales et, ensuite reste presque constant avec le temps. La variation de pH est gouvernée par les équilibres chimiques entre les surfaces des charbons actifs légèrement acides et la solution aqueuse et il est proche du pH des charbons actifs utilisés dans l'eau. Cela signifie que l'adsorption de colorant n'a pas d'effet sur le pH de la solution.

Conclusion Générale :

La première partie de ce travail a été consacrée à l'étude du processus d'activation en utilisant un matériau d'origine végétale dur « la coque des noyaux d'abricot », il s'agit de l'étude de rendement de production.

Dans la deuxième partie nous avons mis l'accent sur l'étude de la nature chimique de la surface et la texture des six charbons activés et un charbon activé commercial. Nous avons réalisée cette étude au moyen de :

I) L'analyse de la surface en utilisant la caractérisation chimique suivantes :

- 1- pH des charbons actifs ;
- 2- pH du point de charge nulle (pH_{PZC}) ;
- 3- Groupes fonctionnels de surface ;
- 4- Etude par spectroscopie infrarouge (IRTF).

II) Caractérisation de la texture poreuse :

- 1- Texture poreuse observée par adsorption/désorption de N_2 à 77K ;
- 2- Etude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène (BM) ;
- 3-Test de l'indice d'iode.

En terminera par une troisième partie qui est consacré à la contribution de l'étude de l'adsorption de colorant organique anionique de l'industrie textile.

En ce qui concerne la deuxième partie. Un effort considérable a été fait pour caractériser les charbons actifs préparés à base de la coque des noyaux d'abricot par activation phosphorique du point de vue de la chimie de surface et de la texture poreuse.

Différentes méthodes ont été utilisées pour caractériser la chimie de surface : mesure du pH_{PZC} , neutralisation sélective « titrages de Boehm » et analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF). Ces méthodes ont permis de déterminer des variations de comportement des charbons activés obtenus pour différents rapport d'imprégnation et d'identifier les groupements fonctionnels responsables de ce comportement.

La caractérisation par spectroscopie infrarouge a permis également de confirmer les résultats obtenus par les autres méthodes d'investigation. La caractérisation texturale des matériaux adsorbants a permis de déterminer l'effet du rapport d'imprégnation sur la distribution des types de pores et la structure poreuse du matériau adsorbant. Il a été déterminé à ce niveau qu'une forte activation favorise la formation de mésopores et conduit à l'obtention d'une grande surface spécifique.

Nous avons montré que le traitement thermique à 450 °C de la coque des noyaux d'abricot imprégné par l'acide phosphorique conduit à la formation de charbons activés dont la texture poreuse et la chimie de surface peuvent être aisément contrôlées en faisant simplement varier le rapport d'imprégnation. Des rapports d'imprégnation faibles ($X_p \leq 30$ % massique) permettent d'obtenir des charbons actifs microporeux et légèrement acides ($pH_{PZC} \sim 6$) avec peu de mésopores et de faible surface spécifique ($S_{BET} \sim 880 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). L'accroissement du rapport d'imprégnation de 30 à 180 %, permet, de rendre la surface moins acide puisque la teneur en groupes oxygénés diminue de 4,418 à 3,208 méq/g. A un rapport d'imprégnation de 180 %, la surface du charbon actif obtenu devient très légèrement acide ($pH_{PZC} = 6,5$), avec une diminution de la teneur en groupes carboxylique, produit une petite quantité en groupes lactones et une petite augmentation de la teneur en groupes carbonyles mis en évidence par l'analyse infrarouge et par la neutralisation sélective « titrage de Boehm ». Par comparaison le charbon actif commercial (CAC) est fortement basique (la teneur en groupes oxygénés est 1,537 méq/g).

L'utilisation de forts rapport d'imprégnation ~ 180 % permet d'obtenir des carbones activés exclusivement mésoporeux de surface spécifique d'environ $1975 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et de volume poreux $1,37 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ correspond à une amélioration du « burn-off » (ou perte de masse %) d'activation qui atteint ~ 67 %.

Dans la troisième partie avant d'étudier la possibilité d'éliminer le colorant anionique (acide), Rouge Nylosan N-2RBL présent en solution aqueuse, par adsorption sur des charbons activés préparés à partir de la coque des noyaux d'abricot, nous avons déterminé les performances pour l'élimination de ce colorant, d'un charbon actif commercial (Ségma Aldrich). Nous avons utilisé ce produit commercial pour obtenir des éléments de comparaison afin d'évaluer ultérieurement les performances des charbons activés préparés à partir de la coque des noyaux d'abricot. Les caractérisations texturales et chimiques ont montré que le charbon actif commercial, et les charbons actifs à base de la coque des noyaux d'abricot présentent des propriétés bien distinctes.

L'élimination de colorant Rouge Nylosan N-2RBL à $pH = 4$ dépend essentiellement des

caractéristiques texturales des charbons activés qui varient en fonction du rapport d'imprégnation phosphorique. Les différentes capacités des charbons activés suivent l'ordre suivant : CAP180 > CAP150 > CAP120 > CAC > CAP90 > CAP60 > CAP30. Ce classement suit le rapport d'imprégnation phosphorique car le Rouge Nylosan N-2RBL s'adsorbe préférentiellement dans les mésopores qui sont accessibles à cette molécule.

Le modèle de Langmuir généralement, possède un meilleur coefficient de corrélation que le modèle de Freundlich à la température étudiée (20 °C) pour tous les charbons actifs. Les valeurs négatives de l'enthalpie libre (ΔG) d'adsorption du colorant Rouge Nylosan N-2RBL ont été déterminées par les simulations du modèle de Langmuir indiquent la nature spontanée d'adsorption et qu'il s'agirait plutôt d'une physisorption monocouche (énergie faible).

Les résultats ont indiqué que l'équation de pseudo second-ordre a fourni la meilleure corrélation pour les données d'adsorption obtenus.

La capacité d'adsorption des charbons actifs (CAP30, CAP60) et CAC est très sensible aux variations du pH et des transitions dans le régime d'adsorption, dues aux interactions électrostatiques, qui ont été observées aux pH_s correspondants aux changements d'espèce ionique de la molécule de colorant ($pH = PK_{ai}$ du colorant) et aussi en fonction de la polarité de surface du charbon actif, ($pH > pH_{PZC}$) la surface de charbon actif est chargée négativement et $pH < pH_{PZC}$ la surface de charbon actif est chargée positivement.

Il a été constaté que le pH de solution change rapidement pendant les 30 minutes initiales et, ensuite reste presque constant avec le temps. La variation de pH est gouvernée par les équilibres chimiques entre les surfaces des charbons actifs légèrement acides et la solution aqueuse et il est proche du pH des charbons actifs utilisés dans l'eau. Cela signifie que l'adsorption de colorant n'a pas d'effet sur le pH de la solution.

Références bibliographiques

Références

- [1].Mckay G., Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions with activated carbon, *J. chem. Techno bitechnol*, 1982,32, p.759-772.
- [2].Mckay G.,Waste colour removal from textile effluents, *Am dyestuffs Rep*, 1979, 68, p.29-34.
- [3].Nigarn P, Bonat L.M, Singh D, Marchant R., Use of activated carbons prepared from sawdust, *Process biochem*, 1996,31, p.435- 442.
- [4].Fu Y, Viraraghavan T., Fungal de colorization of dye waste waters, *review.Bioressource technology*, 2001,79, p.251-262.
- [5].Gomez V, Larrechi M.S, Callao M.p., Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon, *Chemosphere*, 2007, 69, p.1151-1158.
- [6].Bhattacharya A.K, Venkobachar C., Removal of Cadmium (II) by Low Cost Adsorbents, *J. Environ EngASCE*, 1984, 110, p.110-122.
- [7].Khare S.K, Srivastava K.K, Singh R.M., Jute Stick Powder As a Potential Biomass for The Removal of Congo Red and Rhodamine B From Their Aqueous Solution, *J.chem. techno biotechnol*, 1987, 38, p.99-104.
- [8].Khan M.N, Wahab M.F., Characterization of Activated Carbon and Application of Copper, *J.Hazard.Mater*, 2007, 141, p.237-244.
- [9].Gulnaz O, Kaya A, Matyar F, Arikan B., Sorption of basic dyes from aqueous solution by activated sludgemore, *J.Hazard.Mater*, 2004, B 108, p.183-188.
- [10].Tan I.A.W, Ahmad A.L, Hameed B.H., Optimization of preparation conditions for activated carbons from coconut husk using response surface methodology, *J.Chem. Eng*, 2008,136, p.164-172.
- [11].Aziz A, Ouali M, Elandalousi E., Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions, *J .Hazardous Materials*,2009,163, p.441- 447.
- [12].Reffas A, Bernardet V, David B, Reinert L, Bencheikh Lehocine M, Duboisc M, Batissec N, Duclaux L ., Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL, *J.Hazardous Materials*, 2010,175, p.779-788.
- [13].Elena Fernandez I., Etude de la carbonisation et de l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, Thèse de doctorat, université de neuchatel, (2002).
- [14]. Sekirifa M.L, Hadj-Mahammed M., Etude comparative de la capacite adsorbante d'un charbon actif issu de noyaux de dattes et un charbon actif commercial, *Sciences & Technologie*, 2005,23, p.55-59.

- [15].Gergova K, Petro Nv, Eser S., Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis, *Carbon*, 1994, 32, p.693-702.
- [16].Rodriguez-Reinoso F, Martin-Martinez J.M, Molina-Sabio M, Perz-Liedo I, Prado Burguete C., A comparison of the porous texture of two CO₂ activated botanic materials, *Carbon*, 1985, 23, p.19-24.
- [17].Arnauld P., Cours de chimie organique, 15^{ème} edition, Bordas, Paris, 1990, p.262-424.
- [18].Guillard C, Disdier J, Monnet C, Dussaud J, Malato S, Blanco J, Maldonado M.I, Herrmann J-M ., Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst : chlorophenol, pesticide and dye removal applications, *J. App. Catal. B, Environ*, 2003, 46, p.319.
- [19]. Capon M, Capon V, Courilleu C, Valette., Chimie des couleurs et des odeurs, Vo l31, Nantes, Culture et technique, 1999, p.2198-2203.
- [20]. Caillard J.F ., Document pour le médecin de travail, n°104, 4^{ème} trimestre, Paris : INRS, 2004,p.285-290.
- [21].Pagga U, Brown D., The degradation of dyestuffs: Part II, Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation test, *Chemosphere*, 1986,15, p.479–491.
- [22].Stolte M, Vieth M ., Pathologic basis of mucosal changes in the esophagus-what the endoscopist can (and must) see, *Acta Endoscopy*, 2001, 31, p.125-130.
- [23].SHORE J., Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties, second edition ,Shirley, Society of dyers and Colourists, Angleterre, 1990, p.440.
- [24]. Bashkova, S., Activated carbon catalyst for selective oxidation of hydrogen sulphide : On the influence of pore structure, surface characteristics, and catalytically active nitrogen, *Carbon*, 2007,45, p.1354-1363.
- [25].Brasquet C, Oussy J, Subrenat E, Le cloirec P., Adsorption and selectivity of activated carbon fibers application to organics, *Environmental technology*, 1996,17, p.1245-1252.
- [26].Smisek M, Cerny S., Active Carbone; Manufacture, properties and applications, Vol 1, Elsevier Publishing Company, Netherlands, 1970, p 479.
- [27].Rodriguez-Reinoso F, Molina-Sabio M., Textural and chemical characterization of microporous carbons, *Advances in Colloid and Interface Science*, 1998, 76, p. 271-294.
- [28].Boonamnuyvitaya V, Chaiya C, Tanthapanichakoon W., The preparation and characterisation of activated carbon from coffee residue, *J. Chem. Eng. Japan*, 2004, 37, p.1504-1512.
- [29].Rio S, Faur-Brasquet C, Le Coq L, Le Cloirec P., Structure Characterization and Adsorption Properties of Pyrolyzed Sewage Sludge, *Environ. Sci. Technol*, 2005, 39, p. 4249-4257.
- [30].Ioannidou O, Zabaniotou A., Agricultural residues as precursors for activated carbon production- A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2007, 11, p.1966-2005.

- [31].Daifullah A. A. M, Girgis B. S, Gad H. M. H., A study of the factors affecting the removal of humic acid, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 235, p. 1-10.
- [32].Liu M.Y, Tsang D.C.W, Hu J., Adsorption of Methylene Blue and Phenol by Wood Waste Derived Activated Carbon, *J.Environmental Engineering-Asce*, 2008, 134, p.338-345.
- [33].Haimour N.M, Emeish S., Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid, *Waste Management*, 2006,26, p.251-660.
- [34].Bansal R.C, Donnet J.B, Stoecki F., Active Carbon, 2nd edition, Marcel Dekker, NewYork, 1988, p.8.
- [35].Bagreev A, Bandoz T.J., On the Mechanism of Hydrogen Sulfide Removal from Moist Air On Catalytic Carbonaceous Adsorbents, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44, p.530-538.
- [36].Byrne C, Nagle D.C., Carbonized wood monoliths-characterization, *Carbon*, 1997, 35, p.267-273.
- [37].Tang M.M, Roger Bacon., Pyrolysis in Organic Chemicals from Biomass, *Carbon*, 1964,2, p.211-20.
- [38].Slaslia M, Jorge M, Stoeckli F, Seaton N.A., Modelling of water adsorption by activated carbons: effects of microporous structure and oxygen content, *Carbon*, 2004, 42, p. 1947-1952.
- [39].Manivannan A, Chirila M, Giles N.C, Seehva M.S., Microstructure, dangling bonds and impurities in activated carbons, *Carbon*, 1999, 37, p. 1741-1747.
- [40].Wigmans T., Industrial aspects of production and use of activated carbons, *Carbon*, 1989, 27, p.13-22.
- [41].Villacanas F, Pereira M.F.R, Orfao J.J.M, Figueiredo J.L., Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons, *J.Colloid and Interface Science*, 2006, 293, p. 128-136.
- [42].Cookson J.T., Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in carbon adsorption, Vol 7, Ann Arbor Science Publishers-USA, 1978, p. 241-279.
- [43].Zabel H, Solin S.A., Graphite Intercalation Compounds I: Structure and Dynamics, Vol 14 Springer Verlag, Berlin, 1990, p .221.
- [44].Matson J.S, Mark H.B., Activated carbon. Surface chemistry and adsorption from solution, Vol 7, Marcel Dekker, Inc. New york, 1971, p.64 - 68.
- [45].International Union of Pure and Applied Chemistry., methods for the characterization of macroporous materials, *Pure & Appl. Chem*, 1985, 57, p. 603.
- [46].Dubinin M.M., Absorption equations for active carbons with inhomogeneous microporous structures Carbon, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim*, 1979,17, p.505-506.
- [47]. Stuber F, Font J, Fortuny A, Bengoa C, Eftaxias A, Fabregat A., Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater, *Topics in Catalysis*, 2005, 33, p.3-50.

- [48].Boehm H.P., Chemical identification of surface groups, in *Advances in Catalysis*, Vol 16, Academic press News-York, 1966, p.179-274.
- [49].Dabrowski A, Podkoscielny P, Hubicki Z, Barczak M., Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review, *Chemosphere*, 2005, 58, p .1049-1070.
- [50].Ljubisa R. Radovic, Carlos Moreno-Castilla, Jose Rivera-Utrilla., *Chemistry and Physics of Carbon; A series of Advances*, Vol 27, *Marcel Dekker, Inc New York, Basel*, 2000, p.227-405.
- [51].Moreno-Castilla C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, 2004, 42, p. 83-94.
- [52].Nimali T., Rôle des charbons actifs dans les réactions d'oxydation par le dioxygène : application à l'oxydation de divers acides carboxyliques, Thèse de doctorat, université Pierre et Marie Curie, Paris VI (France), (1996).
- [53].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.
- [54].Mckay G., Use of adsorbent for the removal of pollutions from wastewaters, second edition, CRC Press.Inc, London, 1996, p.48-50.
- [55].Kaewprasit C, Hequet E, Abidi N, Gourelot J.P., Application of Methylene Blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurement, *J. Cotton Sci*, 1998, 2, p.164-173.
- [56].Sing K.S, Evere D.H,Haul R.A.W, Moscon L, Pierotti R.A,Rouquérol J, Siemieniewska T.,Reporting Physisorption Data for Gas/Solid systems, *Pure and Applied Chemistry*, 1985,57, p. 603-619.
- [57].Carrasco-Marin F, Mueden A, Centeno T.A, Stoeckli F, Moreno-Castilla C., Water adsorption on activated carbons with different degrees, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 1997, 93, p.2211.
- [58].Brunauer S, Emmett P. H, Teller E., Adsorption of gases in multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*, 1938, 60, p.309-19.
- [59].Slejko F. L, Dekker M., Adsorption technologie: a step by step approach to process evaluation and application, first edition, M.Dekker, New York, 1985, p.37.
- [60].Chitour S-E ., *Chimie des surfaces introduction à la catalyse* ,2^{ème} Edition, O.P.U.Hydra Alger, 1981, p.186-189.
- [61].Dubinin M.M., Surface and porosity of adsorbents, *Uspekki Khim*, 1955, 24,p. 3.
- [62].Ustinov E.V, Polyakov N.S, Petukhova G.A., Statistical interpretation of the Dubinin-Radushkevich equation, *Chemical Bulletin*, 1999, 48, p.261-265.
- [63].Horvath G, Kawazoe K., Mercury pore size distributions and the corresponding nitrogen sorption, *J. Chemical Engineering of Japan*, 1983, 16, p.470-475.

- [64].Lippens B.C., Studies on Pore Systems in *Catalysts*. V. The t Method, *J.Catalysis*, 1965, 4, p.319-323.
- [65].Zapatta-Massot C., Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico-chimique et d'usage des matériaux, Thèse de doctorat, INP Toulouse (France), (2004).
- [66].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.
- [67].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.
- [68].Toles C.A, Marshall W.E, Johns M.M., Surface functional groups on acid-activated nutshell carbons, *Carbon*, 1999,37, p.1207-1214.
- [69].Boehm H., Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon*, 1994, 32, p. 759-769.
- [70].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.
- [71].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.
- [72].Degremont G., Polyamines adsorbés sur silice, caractérisation physico-chimique. Application au traitement des eaux : étude préliminaire', Thèse de doctorat, université des Sciences et Technologie de Lille (France), (1996).
- [73].Figueiredo S.A, Boaventura R.A, Loureiro J.M., color removal with natural adsorbents, *purification Technology*, 2000, 20, p.129-141.
- [74].Matson J. S, Mark H. B, Malkin M.B, Weber W. J., Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols, *J. colloid Interface science*, 2000, 31, p.116.
- [75].Masschelein W.J., Processus unitaires du traitement de l'eau potable, Cebedoc Sprl, Liège, 1996, p 109-129.
- [76].Ubago-perez R, Carrasco-marin F, Fairen-jimenez D, Moreno-castilla ., Granular and monolithic activated carbons from KOH activation of olive stones ,*Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 92,p. 64-70.
- [77].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.
- [78].Warta C.L, Papadimas S.P, Sorial G.A, Suidan M.T, Speth T.F., The effect of molecular oxygen on the activated carbon adsorption of natural organic matter in Ohio River Water, *Water Research*, 1995, 29, p. 551-562.

- [79].Karanfil T, Kilduff J.E., Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds.1 Priority pollutants ,*Environmental Science and Technology*, 1999, 33, p .3217-3224.
- [80].Ramesh A, Lee D.J, Wong J.W., Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents, *J. Colloid and Interface Science*, 2005, 291, p.588 -592.
- [81].Ho Y.S, Ng I.Y, McKay G., Kinetics of pollutant sorption by biosorbents, *Purif. Methods*, 2000, 29, p. 189-232.
- [82].Cook D, Newcombe G, Sztajn bok P., The application of PAC for MIB and Geosmin removal: Predicting PAC doses in four raw waters, *Water Research*, 2001, 35, p.1325-1333.
- [83].Knappe D.R.U, Snoeyink V.L., Predicting the removal of atrazine by powdered and granular activated carbon - Rapport final pour, Compagnie Générale des Eaux, 1995, p .229.
- [84].Lagergren S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K Svenska Vetenskapsakad Handl*, 1898, 24, p. 1.
- [85].Ho Y.S, Mckay G., Sorption of dye from aqueous solution by peat, *J. Chem. Eng*, 1998, 70, p.115-124.
- [86].Wu F-C, Tseng R-L, Juang R-S., Kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay, *Environnemental Technologie*, 2001,22,p .721-729.
- [87].Gregoryl Rorrer, Tzu-Yang Hsein., Synthesis of porous magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from wastewater, *J.Ind. Eng. Chem. Res*, 1993, 32, p. 2170-2178.
- [88].Giles C.H, Smith D, Huitson A., A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, *J.Colloid Interface Science*, 1974, 47, p .755–765.
- [89].Hinz C., description of sorption data with isotherm equations, *geoderma*, 2001, 99, p. 225- 243.
- [90].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.
- [91].Volesky B., Biosorption process simulation tools, *Hydrometallurgy*, 2003, 71, p. 179-190.
- [92].Yu B, Zhang Y, Alka Shukla, Shyam S, Kenneth L, Dorris M., The removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption – removal of copper, *J. Hazardous Material*, 2000, B80, p.33-42.
- [93].Weber W. J, McGinley R.M, Katz L.E., Sorption phenomena in effects on contaminant transport, *Water. Research*, 1991, 25, p.499-528.
- [94].Calvet R, Terce M, Arvieu J.C., Adsorption des pesticides par les sols, *Ann. Argon*, 1980, 31, p.239-257.

[95].Rodriguez-reinoso F., The role of carbon materials in heterogeneous catalysis ,*Carbon*, 1998, 36, p.159-175.

[96].Aizppuru A., Biofiltration of a mixture of volatile organic compounds on granular activated carbon, *Biotechnology and bioengineering*, 2003, 83, p.479-488.

[97].Cui H.S.Q.T, Reese M .A., Removal of sulfur compounds from utility pipelined synthetic natural gas using modified activated carbons ,*Catalysis Today*, 2009, 139,p.274-279.

[98].Dégremont., Memento technique de l'eau, 9^{ème} Edition, Lavoisier, Paris, 1989, p.592.

[99].Pujol E, Vullierme M, Prados M, Druoton J.C., Adsorption des matières organiques sur charbon actif en poudre, *L'Eau, L'Industrie, Les Nuisances*, 1994, 171, p .39-42.

[100].Julien F, Gueroux B, Mazet M., Comparaison de l'élimination de molécules organiques par coagulation-floculation et par adsorption sur floes d'hydroxyde métallique préformés, *Water. Res*, 1994, 28, p. 2567-2574.

[101].Mattson J.A, Mark H.B, Malbin M.D, Weber W.J, Crittenden J.C., Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols, *J. Colloid and Interface Science*, 1969, 31, p.116-130.

[102].Haydar S, Ferro-Garcia M.A, Rivera-Utrilla J, Joly J.P., Adsorption of p-nitrophenol on an activated carbon with different oxidations, *Carbon*, 2003, 41, p.387-395.

[103].Franz M, Arafat H.A, Pinto N.G., Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon, *Carbon*, 2000, 38, p .1807-1819.

[104].Mccreary J.J, Snoeyink V.L., Characterisation and activated carbon adsorption of several humic substances, *Wat. Res*, 1980, 14, p. 151-160.

[105].Baudu M, Le cloirec P, Martin G., Modélisation des isothermes d'adsorption sur charbon actif de composés organiques en solution aqueuse, *Chemical Engineering*, 1989, 41, p. 81-89.

[106].Park G, Lee J, Ryu J, Hyung J., Effect of two-step surface modifications of activated carbon on the adsorption characteristics of metal ions in wastewater I. Equilibrium and batch adsorption, *Carbon Science*, 2002, 3, p. 219-225.

[107].Gu Z, Fang J, Deng., Preparation and Evaluation of GAC-Based Iron Containing Adsorbents for Arsenic Removal, *Environ. Sci. Technol*, 2005, 39, p. 3833-3843.

[108].Girgis B.S, El-Hendawy A-N.A., Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid, *Micropor, Mesopor, Mater*, 2002, 52, p. 105–117.

[109]. Laine J, Calafat A, Labady M., Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated, *Carbon*, 1989, 27, p. 191–195.

[110].Jagtoyen M, Derbyshire F., Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation, *Carbon*, 1998, 36, p .1085-1097.

- [111].Molina-Sabio M, Rodriguez-Reinoso F., Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloids Surf. A: Physicochem, Eng, Aspects*, 2004, 241, p.15-25.
- [112].Molina-Sabio M, Caturla F, Rodriguez-Reinoso F., Influence of the atmosphere used in carbonization of phosphoric acid impregnated peach stones ,*Carbon*, 1995,33, p.1180-1182.
- [113].Caturla F, Molina-Sabio M, Rodrigues-Reinoso F., Preparation of activated carbon by chemical activation with $ZnCl_2$, *Carbon*, 1991, 29, p. 999-1007.
- [114].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.
- [115].Boehm H.P., Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon*, 2002, 40, p.145-149.
- [116].Okllhara A., Activated carbon : manufacture and regeneration, Noyes TataCo, NY ,1996.
- [117].Mourão P.A.M, Laginhas C, Custódio F, Nabais J.M.V, Carrott P.J.M, Ribeiro Carrott M.M.L., Influence of oxidation process on the adsorption capacity of activated carbons from lignocellulosic precursors, *Technology - Fuel Process Technol*, 2011, 92, p .241-246.
- [118].Puziy A.M, Poddubnayaa O.I, Martinez-Alonso A, Suarez-Garcia F,Tascon J.M.D., Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion binding properties, *Carbon*, 2002, 40, p.1493-1505.
- [119].Bourbigot S, Le Bras M, Delobel R., Carbonization mechanisms resulting from Intumescence.II.Association with an ethylene terpolymer and the ammonium polyphosphatepentaerythritol fire retardant system, *Carbon*, 1995, 33, p. 283-294.
- [120].Coates J., Interpretation of infrared spectra, a practical approach, in:R.A, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2000, 150, p.1081-1103.
- [121].Rouquerol F, Rouquerol J, Sing K., Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications, 6th edition, Academic Press, London, 1999, p.439-467.
- [122].Barrett E.P, Joyner L.J, Halenda P.H., The determination of pore volume and area distribution on porous solids I: computation from nitrogen isotherms, *J. Amer, Chem, Soc*, 1951, 73, p. 373-380.
- [123].Soleimani M, Kaghazchi T., Activated hard shell of apricot stones : a promising adsorbent in gold recovery, *J. Chin. Chem Eng*, 2008, 16, p.112-118.
- [124].Youssef A, Radwan N, Abdel-Gawad I, Singer G .,Textural propeties of activted carbons from apricot stons, *Colloids Surf A* ,2005, 252 ,p.143-151.

- [125].Suárez-García F, Martínez-Alonso A, Tascón J.M.D., Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp, *Carbon*, 2001, 39, p.1103–1116.
- [126].Jagtoyen M, Derbyshire F., Chemistry on Modified Oxide and Phosphate Surfaces: Fundamentals, *Carbon*, 1993, 31, p.1185.
- [127].Jagtoyen M, Thwaites M, Stencil J, Mcenaney B, Derbyshire F., Adsorbent carbon synthesis from coals by phosphoric acid activation, *Carbon*, 1992, 30, p.1089.
- [128].Solum M.S, Pugmire R.J, Jagtoyen M, Derbyshire F., Evolution of carbon structure in chemically activated wood, *Carbon*, 1995, 33, p.1247.
- [129].Mckee D.W, Spiro C.L, Lamby E.J., The inhibition of graphite oxidation by phosphorus additives, *Carbon*, 1984, 22, p.285.
- [130].Mckee D.W., Effect of adsorbed phosphorus oxychloride on the oxidation behavior of graphite, *Carbon*, 1972, 10, p.491.
- [131].Mckee D.W, Spiro C.L, Lamby E.J., The effects of boron additives on the oxidation behavior of carbons, *Carbon*, 1984, 22, p.507.
- [132].Magne P, Amariglio H, Duval X., Carbon Based Solids and Materials, *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1971,6, p.2005.
- [133].Hippo E.J, Murdie N, Kowwbel W., The effect of acid treatments on subsequent reactivity of carbon-carbon composites, *Carbon*, 1989, 27, p.331.
- [134].Pelekani C, Snoeyink V.L., Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution, *Carbon*, 2000,38, p.1423- 1436.
- [135] .Hang P.T, Brindley G.W., Methylene blue adsorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities, *Clays, Clay, Miner*, 1970, 18, p. 203-212.
- [136].Lin Y.R, Teng H., Mesoporous carbons from waste tire char and their application in wastewater discoloration, *Micropor, Mesopor, Mater*, 2002,54, p.167-174.
- [137].Qian Q, Machida M, Tatsumoto H ., Textural and surface chemical characteristics of activated carbons prepared from cattle manure compost ,*Waste Manage*, 2008, 28, p. 1064-1071.
- [138].Graham, D., Characterization of physical adsorption systems III. The separate effects of pore size and surface acidity upon the adsorbent capacities of activated carbons, *J.Phys, Chem*, 1955, 59, p .896-900.
- [139].Kasaoka S, Sakata Y, Tanaka E, Naitoh R., Preparation of activated fibrous carbon from phenolic fabric and its molecular sieve properties, *Int, Chem, Eng*, 1989, 29, p. 101-114.

- [140].Radovic L.R, Silva I.F, Ume J.I, Menéndez J.A, León y León C.A, Scaroni A.W., An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electronwithdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons ,*Carbon*, 1997, 35, p.1339-1348.
- [141].Coughlin R.W, Ezra F.S., Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon, *Environ, Sci, Technol*, 1968, 2, p. 291-297.
- [142].Bandara J.A, Mielczarski J, Kiwi., Molecular Mechanism of surface recognition Azo dyes degradation on Fe,Ti, and Al oxides through metal sulfonate complexes, *Langmuir*, 1999,15, p.7670–7679.
- [143].Newcombe G, Drikas M., Adsorption of NOM activated carbon : electrostatic and non-electrostatic effects, *Carbon*, 1997, 35, p. 1239-1250.
- [144].Newcombe G, Donati C, Drikas M, Hayes R., Adsorption onto activated carbon : electrostatic and non-electrostatic interactions, *Water Supply*, 1996, 14, p .129-144.
- [145].Chen J.P, Pehkonen S.O, Lau C.C., Phorate and Terbufos Adsorption onto Four Tropical. Soils, *Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 240, p. 55-61.
- [146].Chen J. P, Wang L., Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors, *Chemosphere*, 2004, 54, p.397–404.
- [147].Malik P.K., Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36, *Dye and pigment*, 2003,56, p.239-249.
- [148].Karagozoglu B, Tasdemir M, Demirbas E, Kobya M., The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous , *J.Hazardous Materials*, 2007,147, p.297-306.
- [149].Weber W.J, Vanvliet B.M., Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Vol 1, Ann Arbor, Michigan, 1980, p.492.
- [150].Costa C.A, Rodrigues A.E., Adsorption at the gaz-solid and liquid-solid interface, Second Edition, Elsevier Sci, Publisher Company, Amestrdam, 1982, p. 135-196.
- [151].Sebti S, Solhy A, Tahir R, Boulaajaj S, Mayoral J.A, Fraile J.A, Kossir J.M, Oumimoun A. H., Calcined sodium nitrate/natural phosphate: an extremely active catalyst for the easy synthesis of chalcones in heterogeneous media, *Tetrahedron Lett*, 2001,42, p.7953-7955.
- [152].Weber W.J, Morris J.C., Kinetics of adsorption of carbon from solutions, *J. Sanit, Eng, Division American Society of Civil Engineers*, 1963, 89, p.31-63.
- [153].Mall I.D, Srivastava V.C, Agarwal N.K, Mishra I.M., Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Chemosphere*, 2005, 61, p. 492-501.

- [154].Ozcan A, OzcanA.S., Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite, *J. Hazard, Mater*, 2005, B125, p.252-259.
- [155].Senthilkumaar S, Kalaamani P, Porkodi K, Varadarajan P.R, Subburaam C.V, Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste ,*Bioresour, Technol*, 2006, 97, p.1618-1625.
- [156].Ho Y.S, McKay G., Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem*, 1999, 34, p. 451–465.
- [157].Attouti Salima, Bestani Benaouda, Benderdouche Noureddine, Laurent Duclaux., Application of *Ulva lactuca* and *Systoceira stricta* algae-based activated carbons to hazardous cationic dyes removal from industrial effluents, *J. Water. Research*, 2013, 47, p. 3375-3388.
- [158].Ghoul M., Silice polyethyleneimine modifiées, élaboration, caractérisation et application à la dépollution métallique dans les eaux, Thèse de doctorat, université des Sciences et Technologie de Lille (France), (2003).
- [159].Noll K.E, Gounaris V, Hou W.S., Adsorption theory in : Adsorption technology for air and water pollution control, Vol 2, CRC Press, 1991, p.21.
- [160].Crittenden B.D, Thomas W.J., Fundamentals of adsorption equilibria, Vol 3, Elsevier, 1998, p.31.
- [161].Hameed B. H, El-Khaiary M. I., Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling, *J. Hazardous Materials*, 2008, 154, p. 237-244.
- [162].Serpen A, Atac B, Gökmen V., Adsorption of Maillard reaction products from aqueous solutions and sugar syrups using adsorbent resin, *J. Food, Eng*, 2007, 82, p. 342-350.
- [163].Bekci Z, Seki Y, Yurdakoc M.K., Equilibrium studies for trimethoprim adsorption on montmorillonite KSF, *J. Hazard, Mater B*, 2006, 133, p 233–242.
- [164].Ahmaruzzaman M, Sharma D.K., Adsorption of phénols from wast water, *J. Colloid Int, Sci*, 2005, 287, p.14-24.
- [165].Crini G., Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal, *Bioresour Technol*, 2006,97, p.1061.
- [166].Crini G., Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Prog, Polym, Sci*, 2005, 30, p .38-167.

Résumé

Des charbons actifs ont été préparés par l'activation thermochimique à 450 °C du coque de noyau d'abricot pour différents rapports d'imprégnation d'acide phosphorique : 30, 60, 90, 120, 150 et 180 % en masse. Ces charbons actifs ont été caractérisés, pour leur chimie de surface, par analyse en spectroscopie infrarouge (IRTF), neutralisation sélective " titrage de Boehm", mesure du point de charge nulle pH_{PZC} , et pour leur structure poreuse, par adsorption de l'azote à 77K, adsorption de bleu de méthylène et test d'indice d'iode.

Les charbons actifs préparés à partir du coque de noyau d'abricot de surfaces légèrement acides ($\text{pH}_{\text{PZC}} \sim 6$) ont été comparés à un charbon actif commercial (Sigma Aldrich) de surface basique ($\text{pH}_{\text{PZC}} \sim 9,4$) et de ($S_{\text{BET}} \sim 732 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) pour leurs propriétés d'adsorption du bleu de méthylène, d'iode et d'un colorant anionique « Rouge Nylosan N-2RBL ».

Un rapport d'imprégnation faible ($X_p \leq 30$ % en masse) conduit à des charbons actifs microporeux avec peu de mésopores et de faible surface spécifique ($S_{\text{BET}} \sim 880 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) tandis qu'un rapport élevé ($X_p > 30$ % en masse) produit des carbones actifs essentiellement mésoporeux avec une aire spécifique qui atteint $\sim 1975 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, et un volume poreux de $1,37 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour un CAP180 exclusivement mésoporeux, correspond du perte de masse d'activation $\sim 67\%$.

Des expériences d'adsorption ont été effectuées en fonction du pH de milieu entre 2 et 12, du temps de contact et de la concentration en colorant azoïque (anionique) « Rouge Nylosan N-2RBL ». Une loi de deuxième ordre est bien adaptée pour simuler les cinétiques d'adsorption du colorant sur les charbons actifs. Les isothermes d'adsorption du colorant « Rouge Nylosan N-2RBL » ont été étudiées à une température 20 °C. Le modèle de langmuir, typique d'une adsorption monocouche, est celui qui reproduit le mieux les isothermes d'adsorption expérimentales.

Les différentes capacités d'adsorption des charbons actifs suivent l'ordre suivant : CAP180 > CAP150 > CAP120 > CAC > CAP90 > CAP60 > CAP30 ce qui indique que le colorant azoïque (anionique) « Rouge Nylosan N-2RBL » s'adsorbe préférentiellement dans les mésopores qui sont accessibles à cette molécule.

La capacité d'adsorption des charbons actifs (CAP30 et CAP60) et CAC est très sensible aux variation du pH et des transition dans le régime d'adsorption, dues aux interactions électrostatiques, observées aux pH_s correspondants aux changements d'espèce ionique de la

molécule de colorant ($pH = PK_{ai}$ du colorant) et aussi en fonction de la polarité des sites de surface du charbon actif, ($pH < pH_{PZC}$) la surface du charbon actif est chargée positivement et $pH > pH_{PZC}$ la surface du charbon actif est chargée négativement.

Mots clés : La coque de noyaux d'abricot ; charbons activés par H_3PO_4 ; chimie de surface ; porosité ; adsorption de colorant azoïque (anionique).

ملخص

في هذه الدراسة قمنا بتحضير فحوم منشطة بواسطة التنشيط الحراري الكيميائي عند $450^\circ C$ لبقايا مادة نباتية "غلاف نوى المشمش" لمنطقة المطارفة ولاية المسيلة (الجزائر) وذلك بتبليها بنسب مختلفة من حمض الفوسفوريك : 180, 150, 120, 90, 60, 30 % بالكتلة. هذه الفحوم المنشطة المحضرة ميزت بسطوحها الكيميائية بواسطة التحليل بمطيافية الأشعة تحت الحمراء لتحويل فوري IRTF، التعديل الإنتقائي "معايرة بوهيم" و قياس الشحنة المعدومة pH_{PZC} ، وكذا ببنيتها المسامية عن طريق إمتزاز الأزوت في 77 كلفن، إمتزاز أزرق الميثيلين وتعين دليل اليود .

الفحوم المنشطة المحضرة إنطلاقا من غلاف نوى المشمش ذات أسطح قليلة الحمضية ($pH_{PZC} \sim 6$) قورنت بفحم منشط تجارى ذو سطح قاعدي ($pH_{PZC} \sim 9,4$) و سطح نوعي ($S_{BET} \sim 732 \text{ م}^2 \cdot \text{غ}^{-1}$)، بخواصها لإمتزاز أزرق الميثيلين واليود وملون أنيوني "أحمر النيلوزان" ، نسبة تبلل ضعيفة ($X_p \geq 30\%$ بالكتلة) تؤدي إلى فحوم منشطة ذات مسامية صغيرة مع قليل من المسامات المتوسطة و سطح نوعي ضعيف ($S_{BET} \sim 880 \text{ م}^2 \cdot \text{غ}^{-1}$) في حين أن نسبة تبلل عالية ($X_p < 30\%$ بالكتلة) تنتج أساسا فحوم منشطة متوسطة المسامات مع سطح نوعي يصل إلى $1975 \text{ م}^2 \cdot \text{غ}^{-1}$ وحجم مسامي قدره 1, 37 سم³·غ⁻¹ ذو مسامات كلها متوسطة الموافق لضياح في الكتلة أثناء التنشيط قدره 67 %.

تجارب الإمتزاز أجريت بدلالة pH الوسط بين 2 و 12، زمن الاتصال وتركيز الملون الأنونيوني "أحمر النيلوزان". قانون الدرجة الثانية مناسب تماما لمحاكاة (تشبيه) حركات إمتزاز هذا الملون على الفحوم المنشطة. متساويات الدرجة لإمتزاز الملون "أحمر النيلوزان" درست في درجة حرارة 20 م°، نموذج لنغيمير نوعي للإمتزاز أحادي الطبقة وهو الذي ينتج الإمتزازات التجريبية متساوية الدرجة الأفضل . ساعات الإمتزاز المختلفة للفحوم المنشطة تتبع الترتيب التالي :

$$CAP30 < CAP60 < CAC < CAP90 < CAP120 < CAP150 < CAP180$$

هذا يدل أن الملون "أحمر النيلوزان" يفضل الإمتزاز في المسامات المتوسطة القابلة لهذا الجزيء.

سعة إمتزاز الفحوم المنشطة ($CAP60, CAP30$) و CAC حساسة جدا لتغيرات الـ pH وانتقالات في نظام الإمتزاز

بسبب التداخلات الكهروستاتيكية، لوحظت في الـ pH_s الموافقة لتحويلات النوع الأيوني لجزئ الملون $(pK_{ai} = pH)$ (الملون) وكذلك بدلالة إستقطاب مواقع سطح الكربون $(pH_{PZC} > pH)$ سطح الفحم المنشط يكون مشحون إيجابيا و في حالة $(pH_{PZC} < pH)$ سطح الفحم المنشط يكون مشحون سلبيا.

الكلمات الأساسية : غلاف نواة المشمش ، فحوم منشطة بحمض الفوسفوريك، كيمياء السطح ، المسامية ، إمتزاز الملون الأزوتي (الأنثوني).

Abstract

Activated carbon were prepared by thermochemical activation at 450 °C of the shell of apricot stone for varions ratios of impregnation of phosphoric acid : 30, 60, 90, 120,150 and 180 % by mass. These coals were characterized, for their surface chemistry, by infra-red spectroscopy (FTIR) analysis, selective neutralization « Boehm titration », measurements of the point of zero charge (pH_{PZC}), and for their porous structure, by nitrogen adsorption at 77 K, methylene bleu adsorption and iodine index test.

Activated carbons prepared from shell of apricot stone of slightly acid surfaces ($pH_{PZC} \sim 6$) were compared with a commercial activated carbon (Sigma Aldrich) ($S_{BET} \sim 732 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) of basic surface ($pH_{PZC} \sim 9,4$) for their properties of adsorption of the methylene bleu, of iodine and an anionic dye « Red Nylosan N-2RBL ».

Alow ratio of impregnation ($X_P \leq 30 \%$) leads to microporous activated carbon with few mesopores and low specific surface area ($S_{BET} \sim 880 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), while a high ratio ($X_P > 30\%$) produces essentially mesoporous active carbon with a specific surface area reaching $1975 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ and a porous volume of $1,37 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ for an exclusively mesoporous CAP180, corresponds of the loss of mass activation $\sim 67\%$.

The adsorption experiments were carried out according to the pH of medium between 2 and 12, the contact time and the concentration of azo (anionic) dye « Red Nylosan N-2RBL ». A law of second order is well adapted to simulate the kinetics of dye adsorption on activated carbon. The adsorption isotherms of the dye « Red Nylosan N-2RBL » were studied at a temperature 20 °C. The langmuir model, a typical monolager adsorption, which reproduces the best experimental adsorption isotherms.

The different adsorption capacities of activated carbons fallow the fallowing order : CAP180 > CAP150 > CAP120 > CAC > CAP90 > CAP60 > CAP30 indicating that the azo

(anionic) dye « Red Nylosan N-2RBL » preferably adsorbed in the mesopores which are accessible to this molecule.

The adsorption capacity of the activated carbons (CAP30 and CAP60) and CAC is very sensitive to the pH variation and the transition in the mode of adsorption, due to electrostatic interactions observed at pH_S corresponding to the changes of ionic species of the molecule of dye ($pH = pK_{ai}$ of the dye) and also depending on the polarity of the surface sites of the activated carbon ($pH < pH_{PZC}$) the surface of activated carbon is positively charged and ($pH > pH_{PZC}$) the surface of activated carbon is negatively charged.

KeyWords: The shell of apricot stone, H_3PO_4 activated carbons, surface chemistry, porosity, azo (anionic) dye adsorption.