

N° d'ordre : 24/2010-E / CH

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

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE

FACULTE DE CHIMIE



THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

DOCTORAT D'ETAT

En Chimie

Spécialité : Chimie Physique

Par

M. KHELIFI Aissa

**ETUDE DE LA MODIFICATION DE LA STRUCTURE CHIMIQUE ET
DE LA TEXTURE POREUSE D'UN CHARBON ACTIF ALGERIEN PAR
OXYDATION. APPLICATION A L'ADSORPTION EN SOLUTION.**

Soutenue publiquement, le 25 décembre 2010, devant le Jury composé de :

M. H. GHERMOUCHE	Professeur à l'U.S.T.H.B.	Président
M. A. ADDOUN	Professeur à l'U.S.T.H.B.	Examineur
Mme F. ADDOUN	Professeur à l'U.S.T.H.B.	Examinatrice
M. Y. BOUCHEFFA	Professeur à l'E.M.P.	Examineur
M. C. CHELGHOUM	Professeur à l'U.S.T.H.B.	Examineur
M. A. DAHMANI	Professeur à l'U.S.T.H.B.	Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'Etude Physico-chimique des Matériaux et Application à l'Environnement de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene sous la direction de Monsieur A. ADDOUN, Professeur à l'USTHB. Je tiens tout particulièrement à le remercier de m'avoir proposé ce sujet, et de m'avoir constamment guidé tout au long de cette thèse. Je lui suis, par ailleurs, très reconnaissant pour la liberté qu'il m'a accordé dans les orientations et l'organisation de mon travail et pour la confiance qu'il m'a toujours témoigné.

Je tiens à remercier vivement Monsieur le Professeur Z. KESSAÏSSIA, Directeur du laboratoire, pour son accueil, son soutien et ses conseils afin de mener à terme ce travail.

Je prie Monsieur M. H. GUERMOUCHE, Professeur à l'USTHB, qui me fait l'honneur de présider le jury de thèse, d'accepter mes plus vifs remerciements.

Je tiens à remercier très chaleureusement Madame F. ADDOUN, Professeur à l'USTHB, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de participer au jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur Y. BOUCHEFFA, Professeur à l'EMP, C. CHELGOUM, Professeur à l'USTHB et à Monsieur A. DAHMANI, Professeur à l'USTHB, pour avoir accepté de juger ce travail.

*Ce travail n'aurait pu être réalisé sans la collaboration précieuse :
de Mr F. J. LOPEZ-GARZON, Directeur du laboratoire de chimie inorganique de la Faculté des sciences de l'Université de Granada (Espagne) et de son équipe (M. PEREZ-MENDOZA, F. J. LOPEZ-DOMINGO, M. C. ELMAZAN-ELMAZAN, MARIA.....). Je tiens à les remercier très vivement pour m'avoir permis de profiter de leur compétence et d'avoir mis à ma disposition les équipements du laboratoire lors de mon séjour à Granada.*

Que tous mes Collègues du laboratoire trouvent ici l'expression de ma très amicale sympathie pour leurs encouragements et leur aide précieuse.

Mes remerciements vont également à tous ceux de mes amis(es) ou de ma famille qui m'ont de près ou de loin soutenu tout au long de ces années afin de mener à bien ce travail.

Je dédie enfin ce travail à toute ma famille et à tous mes amis(es).

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES CHARBONS ACTIFS	
I-1 Introduction.....	4
I-2 Préparation des charbons actifs	5
2-1 Carbonisation des précurseurs.....	5
2-2 Activation des précurseurs.....	5
2-3. Méthodes d'activation des précurseurs.....	6
2-3-1 Activations physique.....	7
2-3-2 Activation chimique	7
I-3 Caractérisation des charbons actifs.....	8
3-1 Différentes formes des charbons actifs.....	8
3-2 Structures des charbons actifs.....	9
3-3 Porosités des charbons actifs.....	11
3-3-1 Nature des pores.....	11
3-3-2 Distribution de la porosité.....	13
3-3-3 Surface spécifique.....	13
3-3-4 Volume poreux.....	15
3-4 Fonctions chimiques de surfaces.....	15
3-3-5 Caractère acide des charbons actifs.....	16
3-4-2 Caractère basique des charbons actifs.....	16
I-4 Oxydation des charbons actifs.....	17
I-5 Adsorption sur les charbons actifs.....	17
5-1 Phénomène d'adsorption	18
5-2 Importance de l'adsorption.....	19
5-3 Mode d'adsorption.....	19
5-3-1 Adsorption physique.....	19
5-3-2 Adsorption chimique.....	21
5-4 Isothermes d'adsorption.....	21
5-4 Modèles d'adsorption.....	25
5-5-1 Modèle de Freundlich.....	26
5-5-2 Modèle de Langmuir.....	26
5-5-3 Modèle de Brunauer, Emmet et Teller (BET)	26
5-5-4 Modèle de Dubinin.....	26

CHAPITRE II: PREPARATION DES ECHANTILLONS ET ANALYSE DE LA SURFACE CHIMIQUE

II-1 Préparation des échantillons	27
1-1 Charbon utilisé	27
1-2 Activation du charbon brut	28
1-2-1 Mode opératoire	28
1-3 Oxydation du charbon actif.....	29
1-3-1 Mode opératoire	29
II-2 Analyse de la surface chimique.....	30
2-1 Analyse par FTIR	30
2-1-1 Spectroscopie FTIR	30
2-1-2 Technique expérimentale.....	32
2-1-3 Résultats et discussions	32
2-2 Dosage des fonctions de surface par la méthode de Boehm	34
2-2-1 Mode opératoire.....	34
2-2 -2 Résultats et discussions	35
2-3 Détermination des points de charge nulle (PCN).....	38
2-3-1 Principe	38
2-3-2 Mode opératoire	38
2-3-3 Résultats et discussions	39
2-4 Analyse par la technique de Désorption à Température Programmée (DTP)	40
2-4-1 Mode opératoire	40
2-4-2 Résultats et discussions	40
II-3 Conclusion.....	42
CHAPITRE III : ANALYSE DE LA TXTURE POREUSE	
III-1 Introduction.....	43
III-2 Théorie d'adsorption.....	44
2-1 Théorie de BET.....	44
2-2 Théorie de Dubinin.....	46

2-3 Méthode comparative α_s	49
III-3 Etude de la texture poreuse par la méthode d'adsorption de gaz.....	52
3-1 Principe.....	52
3-2 Etude de la texture poreuse par l'adsorption d'azote.....	52
3-2-1 Technique expérimentale.....	52
3-2-2 Résultats et discussions.....	52
3-3 Etude de la texture poreuse par l'adsorption de dioxyde de carbone.....	56
3-3-1 Technique expérimentale.....	57
3-3-2 Résultats et discussions.....	57
3-4 Application de la méthode Dubinin-Radushkevich aux isothermes d'adsorption de Dioxyde de carbone.....	57
3-4 Distribution de la taille des pores.....	60
3-5-1 Généralités.....	60
3-3-2 Principe de la méthode.....	60
3-3-3 Méthode de Monte Carlo dans le cas de l'adsorption gaz-solide.....	61
3-3-4 Eensemble grand-canonique (μ, V, T).....	61
3-3-5 Modélisation de l'adsorption d'azote dans des pores modèles.....	62
3-3-6 Résultats et discussions... ..	65
3-6 Application de la méthode α_s aux Isothermes d'adsorption d'azote	67
3-7 Analyse de la texture poreuse par adsorption des vapeurs de composés organiques... ..	71
3-7-1 Mode opératoire.....	71
3-7-2 Isothermes d'adsorption des vapeurs de composés organiques.....	72
3-7-3 Application de la méthode de D-R aux isothermes d'adsorption de vapeurs de composés organiques.....	75
III-4 Conclusion.....	81
CHAPITRE IV : APPLICATION A L'ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE	
IV-1 Modélisation de l'adsorption en solution.....	82
1-1Modèle de Langmuir.....	82
1-2 Modèle de Freundlich.....	84

IV-2 Adsorption du bleu de méthylène.....	84
2-1 Loi de Beer Lambert.....	85
2-2 Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène.....	85
2-3 Protocole expérimental.....	86
2-4 Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène.....	87
IV-3 Résultats et discussions.....	87
3-1 Isothermes d'adsorption : effet du pH.....	87
IV- 4 Conclusion.....	92
CONCLUSION GENERALE	93
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	96

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les charbons actifs sont des matériaux utilisés depuis longtemps, d'abord comme adsorbants et, ultérieurement, comme support de catalyseurs [1-3]. Suite à la première guerre mondiale (usage du masque à gaz) et à l'évolution industrielle du XXème siècle, les charbons actifs ont fait l'objet de nombreuses recherches leur permettant de devenir un produit industrielle conventionnel [4] mais aussi de haute technologie. En effet, le développement des procédés d'adsorption sur les charbons actifs a mené les chercheurs à élaborer des charbons de plus en plus spécifiques. Un charbon non traité ne présente 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, ainsi, le terme "charbon actif" prend alors tout son sens.

La capacité remarquable d'adsorption de ces matériaux provient, entre autre, de leur surface spécifique élevée associée à une structure largement microporeuse [5]. Cette capacité d'adsorption est mise à profit dans toute une série d'applications où il s'agit de retenir une substance, souvent nocive, aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse. Elle intervient pour la filtration de gaz (récupération de solvants volatiles, séparation de gaz en tant que tamis moléculaire...) et la filtration de liquide (traitement de l'eau contaminée par les effluents,.....).

En solution aqueuse, les charbons actifs sont connus par leur caractère amphotère. Cependant, certaines applications de ces matériaux comme l'adsorption des composés organiques polaires et les ions métalliques, exigent la présence de groupements fonctionnels oxygénés à leur surfaces [3-6]. Leur traitement par des agents oxydants, en phase liquide ou gazeuse, comme l'air, l'oxygène, KMnO_4 , H_2O_2 et particulièrement l'acide nitrique est une méthode couramment utilisée et permet d'introduire des groupements oxygénés et d'augmenter la polarité de la surface de l'adsorbant et, en conséquence, leur sélectivité pour des composés ioniques.

La fixation d'une molécule sur la surface d'un charbon actif peut intervenir sur deux catégories de sites différents : les plans formés par les cycles aromatiques polycondensés qui constituent ce matériau et les fonctions oxygénées qui bordent ces plans. Depuis quelques années, on a accordé une attention spéciale au rôle que jouent ces fonctions oxygénées de

surface des charbons actifs. Ainsi, on a examiné le caractère acide ou basique que donnent ces fonctions [7,8], leurs participation dans le phénomène d'adsorption [1,9], leur effet sur l'adsorption des composés polaires [9,10] et leur participation dans certaines réactions (catalysées ou non) qui se produisent entre certains adsorbants et les charbons actifs [1,11-13].

Actuellement, on admet l'existence de quatre fonctions ou groupes oxygénés qui définissent le caractère acide à la surface des charbons: les groupes carboxyliques, phénoliques, lactones et quinones ou carbonyles. On n'a pas encore défini de façon satisfaisante la fonction à caractère basique, mais on [8] suppose qu'il s'agit de la fonction pyrone.

Ainsi, il est important d'acquérir des informations sur la quantité et la nature des fonctions de surface des charbons actifs, et sur l'effet des modifications de ces fonctions, pour bien évaluer leur participation éventuelle ou l'action de chacune d'entre elles dans la réaction ou processus qu'on étudie.

Dans les travaux antérieurs, il a été montré que le traitement des charbons actifs par des agents oxydants, dans des conditions modérées, entraîne un rétrécissement de l'espace accessible aux adsorbats et un élargissement du diamètre des pores. Ces deux effets ont été attribués, d'une part, à la fixation des fonctions oxygénées à la surface des adsorbants et, d'autre part, à la destruction partielle de la porosité [5,14-16]. Dans cette optique, peu de travaux ayant été consacré à l'effet de la concentration de l'agent oxydant, particulièrement dans le cas de l'oxydation à ébullition sous reflux, sur l'étendue et le mécanisme de la destruction de la porosité des charbons actifs traités.

Dans le cadre de l'axe de recherche "étude et applications des matériaux carbonés" développé par notre laboratoire, nous présentons dans ce travail, une étude qui consiste à oxyder, par l'acide nitrique à ébullition sous reflux, un charbon actif obtenu par activation chimique d'une houille provenant du bassin d'Abadla situé dans la région de Béchar. L'objectif de cette étude est d'introduire des groupements fonctionnels à la surface du charbon actif et d'étudier l'impact du traitement à ébullition sous reflux, sur la modification des propriétés physicochimiques du charbon actif en fonction de la concentration des solutions d'acide nitrique utilisées.

Ce travail sera présenté en quatre chapitres répartis comme suite :

- Dans le chapitre I, nous exposerons quelques notions générales sur les caractéristiques et les propriétés des charbons.
- Le chapitre II sera consacré à l'exposition des différentes étapes et les conditions de préparation des échantillons ainsi qu'à l'analyse de la surface chimique des échantillons par la spectroscopie FTIR, le dosage de Boehm et la Désorption à Température Programmée (DTP).
- Dans le chapitre III, nous étudierons les modifications de la texture poreuse des échantillons par l'adsorption de différents adsorbats : l'azote, le dioxyde de carbone et les vapeurs de composés organiques.
- Le chapitre IV, sera consacré à l'étude des propriétés d'adsorptions en milieu aqueux des charbons actifs oxydés et non oxydés en fonction du pH des solutions.
- En fin, pour conclure, nous ferons la synthèse des résultats obtenus.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES CHARBONS ACTIFS

I-1 introduction

Le terme charbon actif désigne le nom commun d'un ensemble de matériaux poreux constitués principalement du carbone et combiner à de petites quantités d'hydrogène, d'azote et d'oxygène. L'histoire du charbon actif remonte à l'antiquité. Les Egyptien puis les Grecs et les indous en inde l'utilisaient déjà comme antidote et aussi pour décolorer des liquides et purifier l'eau il y a de cela plusieurs millénaires. Ces propriétés, intéressantes et prometteuses, ont fait l'objet d'études scientifique depuis le XVIIème siècle à fin de le valoriser au mieux et il est utilisé depuis dans l'industrie et en médecine.

Au début du XX^{ème} siècle, les premiers procédés de fabrication de charbons activés ont été développés. Ainsi, les méthodes et les moyens matériels de fabrication s'améliorent et certains procédés comme la pyrolyse, l'activation et les conditions d'optimisations sont mis au point pour augmenter les performances de ces matériaux et répondre aux exigences de nombreuses applications principales qui sont entre autres la purification, la décoloration, la désodorisation et en générale, la désintoxication des eaux potables ainsi que la purification de l'air et des produits chimiques, alimentaires.....etc. Durant la première guerre mondiale, l'activation par la vapeur d'eau de charbon issu de noix de coco a été appliquée aux Etats-Unis d'Amérique pour fabriquer des filtres de masques à gaz. Par la suite, une compagnie américaine a réussi à produire du charbon actif à hautes performances mécaniques. C'est le départ d'une utilisation industrielle en continu. De nombreux progrès ont été obtenus sur l'optimisation de ces matériaux carbonés, aussi bien au niveau de leur fabrication (origine, contrôle de la taille des pores, mise en forme) que de leur régénération.

Le charbon activé est en fait un matériau riche en carbone, que l'on peut obtenir à partir d'une grande variété de matières premières telle que le bois, la tourbe, houille, les résidus pétroliers, les matières ligno-cellulosiques, les déchets de plastic[17-21]. Ces produits sont convertis en charbon actif par un procédé de carbonisation et d'activation utilisant la chaleur sous atmosphères contrôlées. L'origine, la nature et le mode de traitement du précurseur ont beaucoup d'influences sur les caractéristiques et les performances du charbon actif à savoir l'étendue de la texture poreuse, la nature et le diamètre des pores.

1-2 Préparation des charbons actifs

1-2-1 Carbonisation des précurseurs

La carbonisation ou appelée encore "pyrolyse" est un procédé qui concerne généralement les précurseurs mous comme les matières ligno-cellulosiques et les matières plastiques qui contiennent initialement dans leur masse une certaine quantité d'eau chimisorbée. Ce procédé consiste à enrichir le précurseur en carbone au cours du chauffage thermique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 800°C, on se débarrassant de tous les produits volatils. A la fin de la carbonisation, on obtient un matériau solide dont les atomes restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets sont arrangés d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux, ce qui donne naissance à une porosité primaire du produit carbonisé. Cette microporosité rudimentaire (pores trop petits ou en nombre restreint) doit être en fait accessible aux agents activant pour pouvoir la développer par la suite durant le processus d'activation. Dans le cas contraire, le développement de cette microporosité devient difficile voire impossible. Cependant, le développement de la texture poreuse et la performance de ces matériaux activés dépendent de quelques facteurs importants dont il faudrait tenir compte au cours du chauffage thermique du précurseur tel que la vitesse de chauffe, la température finale du traitement, la durée du maintien du précurseur à cette température, la décomposition thermique des composés chimiques et l'origine du précurseur ainsi que son état physique.

I- 2-2 Activation des précurseurs

Le carbonisât obtenu après la pyrolyse ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut pas être employé directement comme adsorbant sans une activation supplémentaire. Le procédé d'activation consiste principalement à traiter le précurseur carbonisé afin d'accroître le volume des pores créés lors de la pyrolyse et d'élargir leur diamètre, en d'autre termes, c'est d'augmenter son pouvoir adsorbant.

En général, la réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent activant à une température élevée, de manière à produire un produit poreux de masse inférieur à la masse initiale. Cette perte de masse indique le degré d'activation (ou taux d'activation)

habituellement appelé « burn-off » qui caractérise la qualité de la porosité et qu'on définit par l'équation :

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

Comme nous le remarquons dans l'équation (1), le taux de « burn-off » augmente avec la durée de la réaction d'activation, c'est-à-dire avec la perte de masse et donc avec le départ des matières volatiles.

I-2-3 Méthodes d'activation des précurseurs :

Au cours de la fabrication des charbons actifs, les matières premières constituant les précurseurs subissent deux traitements différents: la carbonisation et l'activation (physique ou chimique) que nous représentons sur la figure 1:

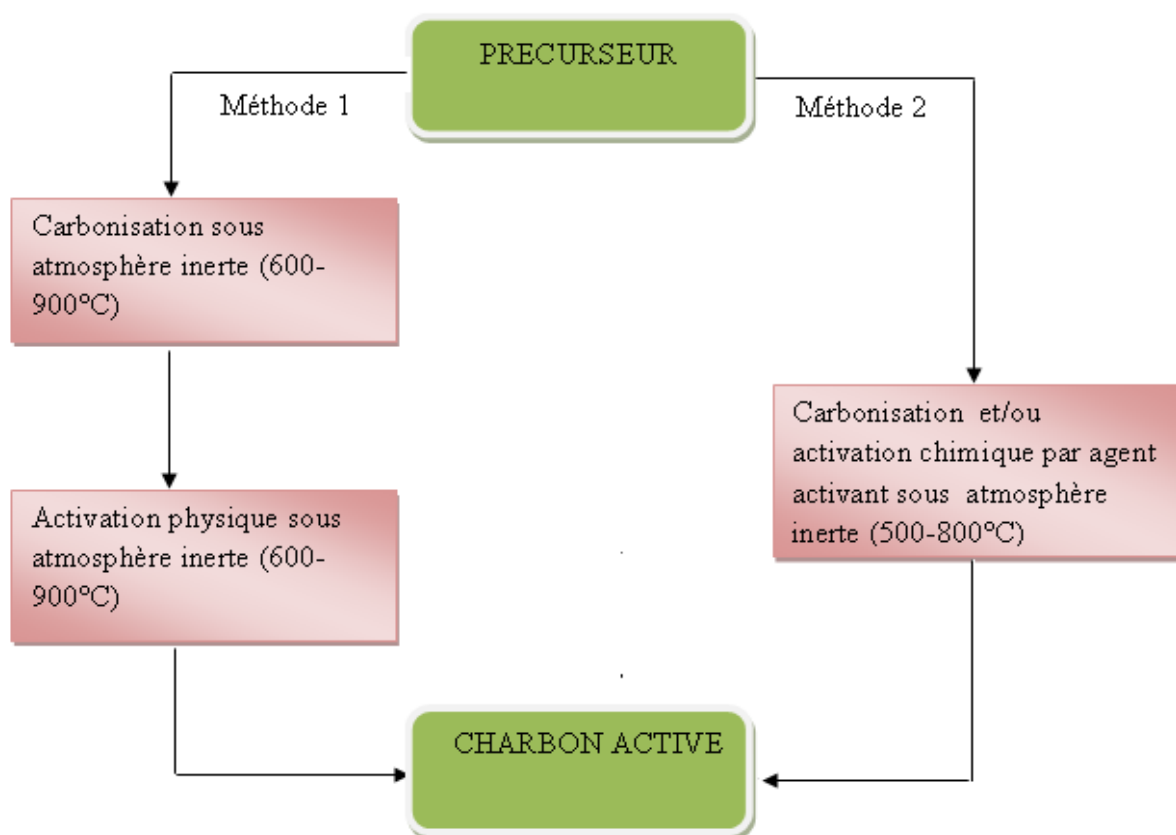


Figure 1 : Représentation schématique des méthodes de fabrications de charbons actifs.

I-2-3-1 Activation physique :

La première méthode, appelée "activation physique", consiste à gazéifier partiellement le précurseur par une atmosphère oxydante à haute température (600-900°C). Le matériau, avec un haut contenu en carbone, est soumis à une pyrolyse et fournit un résidu solide appelé carbonisât. Sa structure est rudimentaire, c'est pourquoi il est appliqué à ce carbonisât un processus d'activation. De cette façon, le carbonisât se transforme en charbon activé. Dans cette méthode, les agents activant les plus utilisés sont généralement la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou une combinaison de ces deux agents [22-25]. En fonction du gaz oxydant utilisé, la structure poreuse du charbon actif obtenue peut différer [26], par exemple, l'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges [27]. L'oxygène peut être aussi utilisé mais son emploi est assez délicat, en raison de l'exothermicité de la réaction qui exige un contrôle rigoureux de la température afin d'éviter l'inflammation du produit, préjudice principale du développement de la porosité.

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

I-2-3-2 Activation chimique :

La deuxième méthode d'activation utilisée est dite "activation chimique". Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique s'effectue en même temps que la carbonisation, après imprégnation du précurseur par un agent activant. Les réactifs utilisés peuvent être à l'état solide ou liquide tel que les hydroxydes et les carbonates des métaux alcalins et alcalino-terreux, les acides de Lewis ($ZnCl_2$, $AlCl_3$, ...) et l'acide phosphorique [28]. Cette technique consiste à chauffer, sous courant de gaz inerte, la matière première en présence de réactifs. Généralement, on opère à une température relativement basse (500-

800°C). L'agent activant peut être utilisé en grande quantité puis éliminer par lavage à la fin de la réaction d'activation.

Dans ce travail, nous avons choisi comme agent activant l'hydroxyde de potassium. Le choix de cet agent nous a été dicté par le fait qu'il conduit à l'obtention de charbon actif caractérisé par une texture très développée et essentiellement microporeuse. En effet, les études réalisées sur le mécanisme d'activation des matériaux carbonés de bas rang [22, 29-35] et en particulier le charbon Menouna [36], au cours de leur carbonisation en présence d'hydroxydes alcalins, ont montré que l'hydroxyde de potassium est l'agent le plus efficace au développement de la microporosité de ces matériaux en raison de sa meilleure dispersion dans le matériau, à basse température, sous forme de complexes de surface, considérés comme des sites privilégiés d'activation à haute température.

I-3 Caractérisation des charbons actifs

I-3-1 Différentes formes des charbons actifs

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles en poudre, en grains et sous forme de fibres.

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 μm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide. De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques.

La forme granulaire du charbon actif est caractérisée par une taille de particule supérieure à 1 mm, un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ces charbons sont préférentiellement utilisés en lit fixe pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Ils sont couramment utilisés pour le traitement de l'eau.

Dans des applications plus spécifiques, les charbons actifs peuvent subir des traitements supplémentaires : imprégnation de substituant variés à des fins catalytiques [37], recouvrement par un polymère biocompatible pour donner un revêtement lisse et perméable sans bloquer les pores [38].

I-3-2 Structure des charbons actifs

La structure d'un charbon actif évolue au cours du processus de carbonisation et d'activation. Les processus de polymérisation et de polycondensation débutent vers 400°C avec une augmentation de la teneur en carbone sous forme de cycles aromatiques condensés. La montée de température facilite le réarrangement de la matière organique et conduit à une structure solide. Cette dernière consiste en une association aléatoire des plans de carbone et formant ainsi une structure poreuse pouvant contenir encore quelques hétéroatomes (hydrogène, oxygène, soufre....). La figure 2 présente le modèle proposé par Stoeckli [1] avec des plans de carbone formant les structures microporeuses.

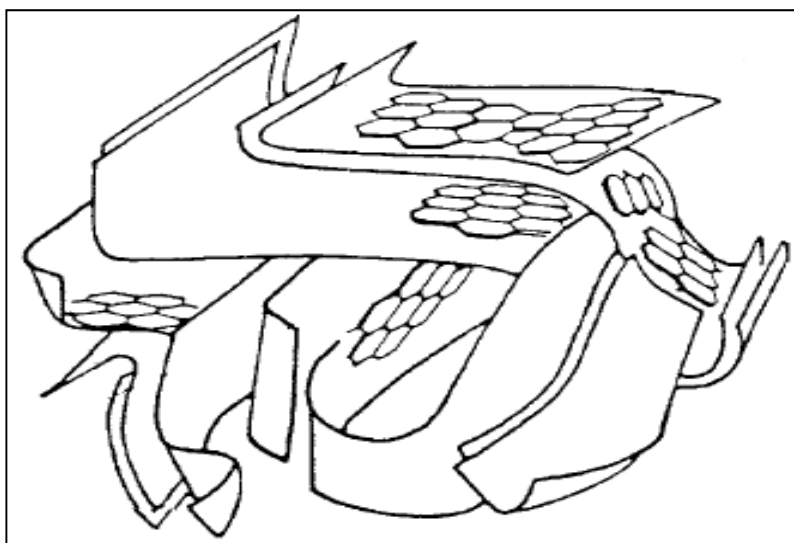


Figure 2 : Modèle schématique de la structure d'un charbon actif.

En continuant à chauffer, la structure devient de plus en plus poreuse, ce qui provoque une compression sur les parois des différents pores et par conséquent leur volume diminue. Au-delà de 1000°C, on aboutit à une structure cristalline de type turbostratique. La notion de carbone turbostratique a été introduite par Briscoe et Warren [39]. En revanche, l'ordre dans lequel sont arrangées ces cristallites ou appelée encore Unités Structurales de Base (USB) est

moins parfait que dans le cas du graphite (figure 3). Cette structure imparfaite est, de ce fait, très poreuse. Le charbon actif est donc composé de pores de tailles différentes : d'imperfections du domaine du visible jusqu'aux pores aux dimensions moléculaires.

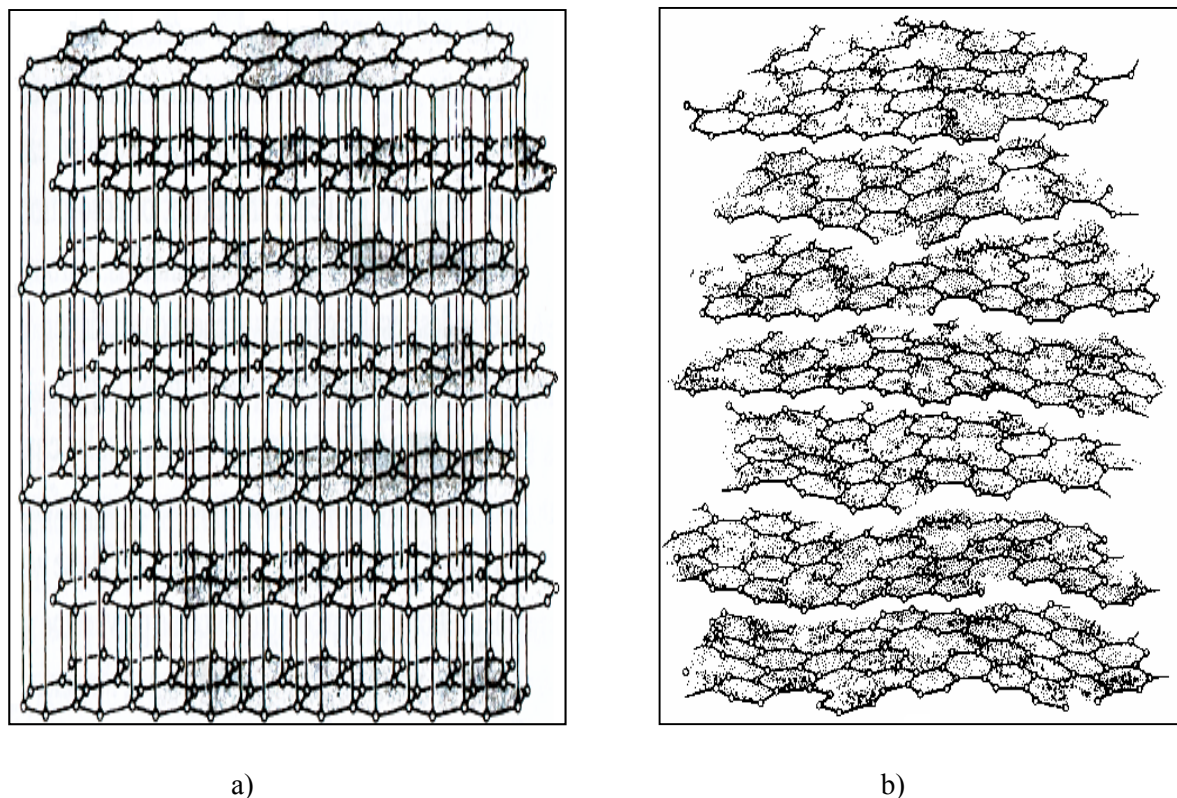


Figure 3 : Structure tridimensionnelle du graphite b) structure turbostratique d'un matériau Carboné.

Sous l'effet d'un traitement thermique à très haute température ($1000^{\circ}\text{C} < \text{THT} < 3000^{\circ}\text{C}$), un carbone turbostratique peut présenter une aptitude à évoluer vers une structure plus ou moins proche de celle du graphite. Le caractère graphitisable du solide est directement lié à l'ordre à longue distance des plans graphitiques en fonction du degré d'orientation des cristallites les uns par rapport aux autres. Franklin [40] distingue trois catégories : les carbones graphitisables, partiellement graphitisables ou non graphitisables (figure 4).

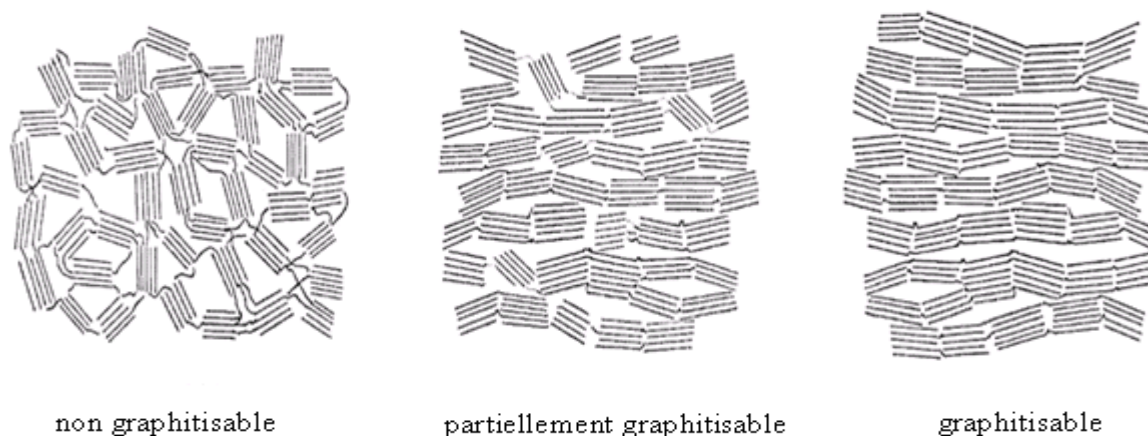


Figure 4 : Schémas de la texture des carbones turbostratiques suivant leur aptitude à la graphitisation.

I-3-3 Porosité des charbons actifs

Un charbon actif est un matériau poreux, c'est-à-dire qu'il possède des cavités ou des canaux (plus profond que large), appelés pore dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique. Cette porosité dépend notamment de la méthode et les conditions d'activation ainsi que la nature du précurseur utilisé.

I-3-3-1 Nature des pores

La nature des pores est déterminée par rapport à la classification en taille établie par Dubinin [39] et adoptée par l'Union International de la Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) [40], ce qui permet de distinguer trois catégories de pores classés selon leur diamètre : les macropores, les mésopores et les micropores (figure 5). Les micropores peuvent quand à eux être divisés en deux sous catégories : les ultramicropores est les supermicropores.

Comme indiqué ci-dessous, la définition des différents types de pores est basée sur leur largeur qui représente la distance séparant les parois latérales d'un pore. Un schéma illustrant ces catégories de pores est représenté sur la figure 6.

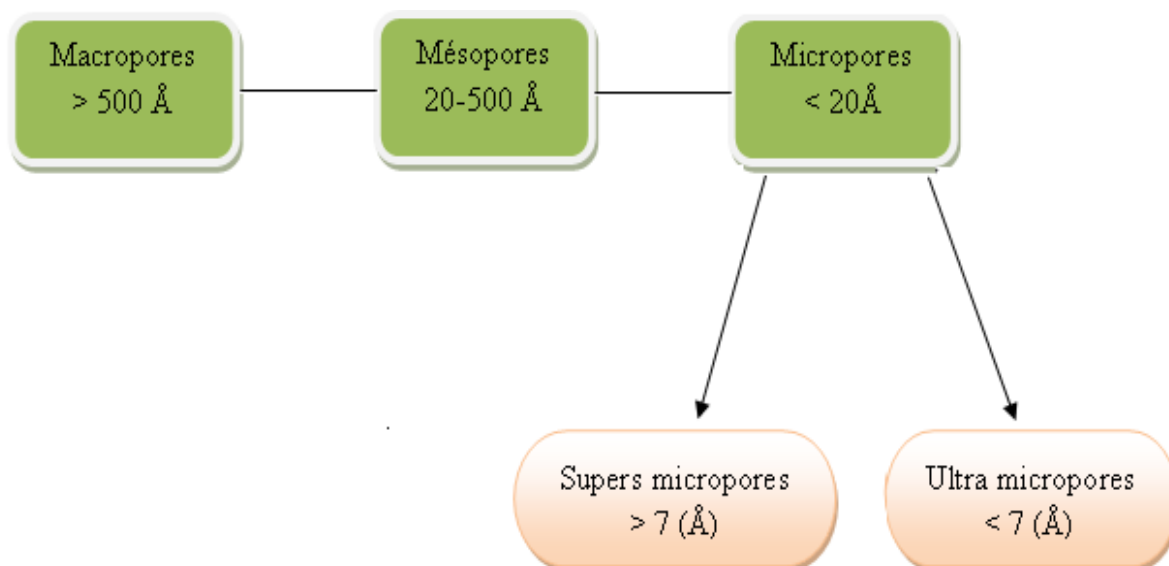


Figure 5 : Différentes catégories de pores.

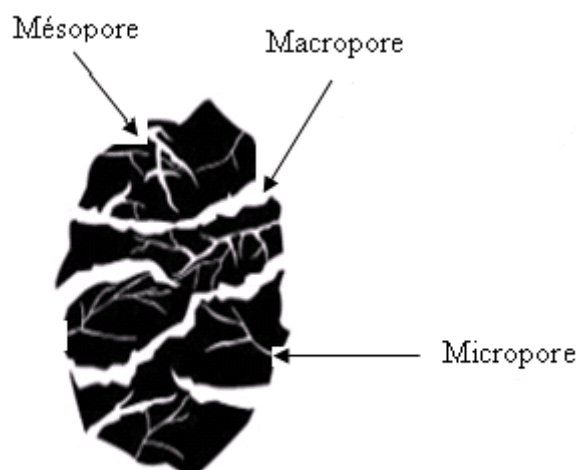


Figure 6: Représentation schématisée d'un grain poreux.

Il convient de noter que seuls les micropores et, à un degré moins, les mésopores (pores de transition) contribuent à la capacité d'adsorption des charbons actifs. En effet, les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actifs, les mésopores favorisent le transport de ce fluide jusqu'aux micropores qui constituent les sites d'adsorptions. Les micro- 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 micro- et mésopores.

I-3-3-2 Distribution de la porosité

La distribution de la taille des pores, reflète la structure interne des adsorbants microporeux.

$$f(L) = dW / dL = dN / dL \quad (2)$$

où W représente le volume des pores, L est le rayon (cylindre) ou la largeur des (fente) du pores.

Le nombre total de molécules $N(P_i)$ adsorbées à une pression donnée P_i est égale à la somme des molécules adsorbées simultanément dans les différents types de pores. Dans ce travail, la distribution de taille des micropores $f(L)$ est recalculée à partir de l'équation d'adsorption suivante :

$$N(P_i) = \int \rho(L, P_i) f(L) dL \quad \text{avec } i = 1, 2, \dots, n \quad (3)$$

où $\rho(L, P_i)$ 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-3-3-3 Surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique, exprimée en $m^2.g^{-1}$, est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules d'adsorbat. Toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure 7).

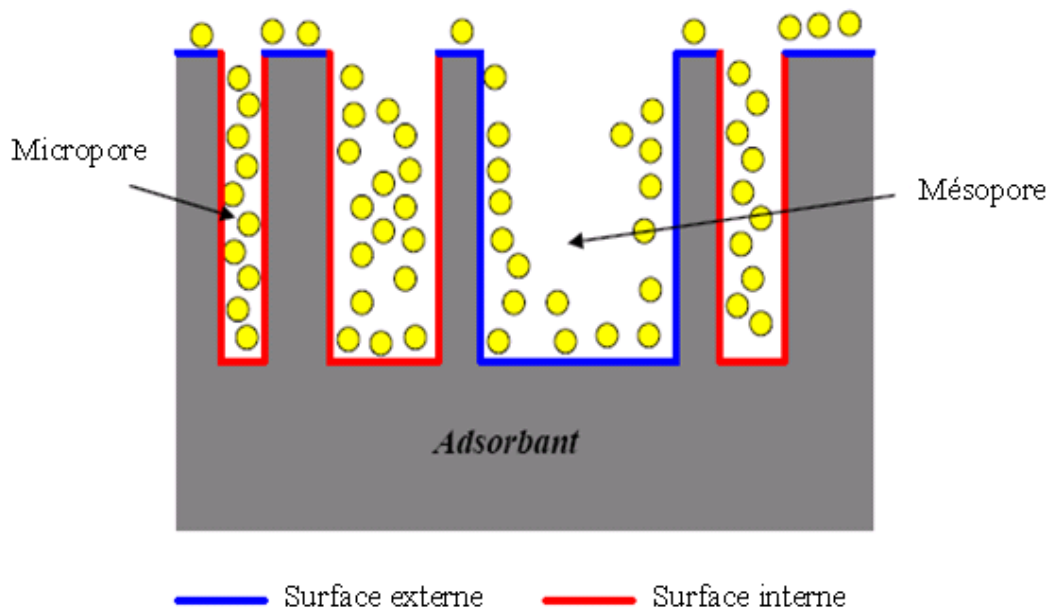


Figure 7. Représentation de la surface interne et externe d'un adsorbant

La surface interne est la surface microporeuse, représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ environ.

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore.

Une autre différence essentielle entre l'adsorption dans les micropores et les pores les plus larges réside dans les mécanismes même de l'adsorption. L'adsorption graduelle multicouche ne s'opère que dans les mésopores et macropores comme le décrit la méthode B.E.T [41].

I-3-3-4 Volume poreux :

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée, supposée liquide, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts. Ce dernier débouche à la surface du grain et est donc accessible au fluide. Ce volume poreux est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte. Il est habituellement exprimé en centimètres cube par gramme d'adsorbant et déterminé à partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K et par la porosimétrie au mercure.

I-3-4 Fonctions chimiques de surfaces

Les performances d'un charbon actif ne sont pas liées à la seule étendue de sa surface poreuse et de la nature des pores mais aussi à la nature et à la concentration des groupements fonctionnels présents à sa surface qui influent sur les propriétés adsorptives et catalytiques de surfaces de ces matériaux [42].

Les fonctions oxygénées de surface (sites actifs) peuvent être introduites pendant le processus d'activation du charbon actif et, spontanément, lors de son exposition à l'air ambiant [1]. Si le charbon a reçu un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement. Ces fonctions peuvent être de trois types : acides, basiques, ou neutres [43]. Suite à la fixation de ces groupements fonctionnels de surface, les charbons actifs peuvent présenter, en solution aqueuse, des valeurs de pH basique ou acide en solution aqueuse [44]. Les charbons 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 [45].

Bien que la détermination de la teneur et de la nature chimique de ces surfaces a débuté depuis la moitié d'un siècle, l'identification précise de ces fonctions n'est pas encore bien établie. Plusieurs tentatives d'identifications et d'estimations de ces groupements fonctionnels ont été faites en utilisant diverses techniques d'analyse physiques et chimiques et parmi elles nous citons : la neutralisation, la désorption des groupes fonctionnels de surfaces, la potentiométrie, la spectrométrie photo électronique X (XPS), la spectroscopie aux rayons-x, la spectroscopie infrarouge. Les résultats de ces investigations ont révélés l'existence de plusieurs structures de groupes fonctionnels oxygénés que nous présentons sur la figure 8. Néanmoins, il y a une majorité de groupes acides qui prédominent à la surface de ces

adsorbants: ce sont surtout des fonctions acides carboxyliques, phénoliques, lactones, et carbonyles.

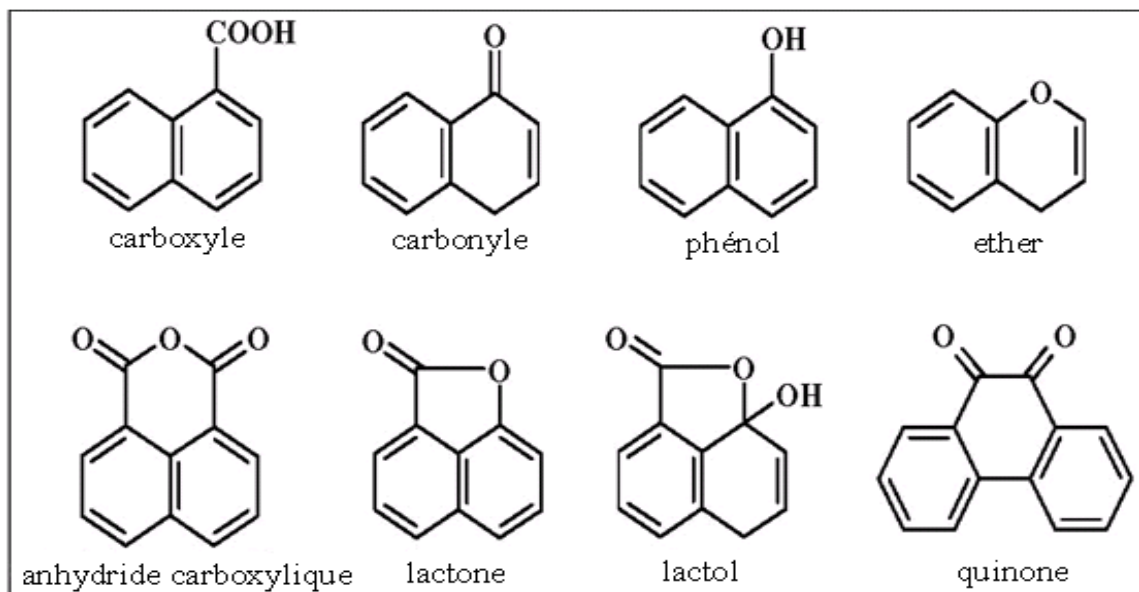


Figure 8 : Différents groupes fonctionnels oxygénés de surface du charbon actif.

I-3-4-1 Caractère acide des charbons actifs

Une charge négative en surface du charbon actif résulte de la présence de groupes carboxyliques (Ar-COOH), phénoliques (Ar-OH) et carbonyles (Ar-C=O). Ces fonctions donnent à la surface du charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles [1, 46]. Les groupes carboxyliques et lactones ont tendance à polariser la surface, diminuant l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse [47-53].

I-3-4-2 Caractère basique des charbons actifs

Pour certains charbons, 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 graphènes, d'autres l'associent à la présence de complexes oxygénés de type hétérocycles (pyrone ou chromène). Ces sites riches en électrons agissent comme des bases de Lewis en acceptant des protons [54]. 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 [55].

I-4 Oxydation des charbons actifs

La surface des charbons activés est essentiellement hydrophobe. Cependant, les propriétés et les caractéristiques de leur surface chimique peuvent être modifiées par l'introduction de groupements fonctionnels.

L'oxydation provoquée des charbons actifs par des agents oxydants, en phase liquide ou gazeuse, est une méthode facile et couramment utilisée pour introduire des groupes fonctionnels (acides carboxyliques, quinones, lactone, hydroxyphénol.....), mais aussi des fonctions basiques ou neutres à la surface des charbons [56] et diversifier leur nature chimique ; ce qui induira, en conséquence, un changement considérable dans les propriétés d'adsorption du matériau. Les agents couramment utilisés sont l'oxygène, l'ozone et l'air pour la phase gazeuse et KMnO_4 , H_2O_2 et l'acide nitrique pour le traitement en phase liquide. Ce dernier est généralement le plus utilisé à cause de son fort pouvoir oxydant et permet d'introduire une quantité assez suffisante de fonctions acides qui confèrent aux charbons actifs oxydés un caractère spécifique hydrophile, ce qui lui permet une meilleure dispersion dans l'eau et augmenter la capacité d'échange cationique dans le cas de l'adsorption des composés polaires en phase liquide ou gazeuse.

Ce processus d'oxydation est bien évidemment réalisé après le processus d'activation du matériau. Ce pendant, cette opération engendre, en conséquence, un changement plus ou moins prononcé dans la texture poreuse des charbons actifs ; ceci dépendra principalement du mode de traitement oxydant (oxydation à température modérée ou à reflux), de la durée du traitement et de la nature de l'agent oxydant et de sa concentration.

I-5 Adsorption sur les charbons actifs

La surface des charbons actifs possède un caractère unique dans son genre. Elle a une texture poreuse qui détermine sa capacité d'adsorption et une structure chimique qui influe les interactions avec les molécules des adsorbats polaires et non polaires. Elle comporte des sites actifs sur les périphéries de la structure poreuse, des dislocations et une discontinuité du réseau. Par conséquent, les performances d'un charbon actif ne peuvent pas être interprétées uniquement sur la base de l'aire de surface accessible aux molécules d'adsorbats et la distribution de la porosité. En effet, des charbons actifs ayant les mêmes valeurs de surface

spécifique mais préparés par différentes méthodes montrent des caractéristiques d'adsorption nettement différentes. La détermination d'un modèle correct pour l'adsorption sur les charbons actifs présentant des structures chimiques complexes est, cependant, un problème très compliqué puisqu'il doit prendre en considération non seulement la texture poreuse de l'adsorbant en question mais aussi doit inclure les différentes structures chimiques de surface ainsi que les caractéristiques physiques et chimiques de l'adsorbat comme sa structure chimique, sa polarité et sa dimension moléculaire. Il est cependant essentiel de caractériser les surfaces de carbone en tenant compte de la nature et de la concentration des groupements fonctionnels, la polarité de surface, la distribution des pores, le volume des pores et l'air de surface.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le procédé d'activation donne aux charbons actifs un vaste réseau de pores microscopiques et d'innombrables orifices de différentes grosseurs, qui deviennent des pièges pour les substances étrangères. Ce phénomène par lequel le charbon actif capte et retient des substances étrangères est connu sous le nom "adsorption".

I-5-1 Phénomènes d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent spontanément sur la surface solide d'un adsorbant selon divers processus plus ou moins intenses. Le solide sur lequel l'adsorption a lieu est appelé adsorbant et le fluide qui va s'adsorber est appelé adsorbat. Les interactions de surface entre l'adsorbant et l'adsorbat dépendent fortement de la nature chimique des constituants mis en jeu. Les quantités adsorbées, quant à elles, sont proportionnelles aux surfaces développées mais également à la température et à la pression. Un solide adsorbe moins lorsque la température augmente. Sur chaque adsorbant, il existe des sites appropriés dits d'adsorption ou sites actifs qui possèdent des propriétés physico-chimiques compatibles avec l'adsorbable.

L'adsorption de gaz sur un solide est une réaction exothermique. Les chaleurs mises en jeu sont souvent supérieures à celle de la condensation de l'adsorbat, l'écart entre les deux chaleurs dépendant fortement de la nature du couple adsorbant-adsorbat. En effet, si les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant sont plus fortes que celles que peuvent échanger

deux molécules d'adsorbat, alors la chaleur d'adsorption sera supérieure à celle de la condensation de l'adsorbable.

I-5-2 Importance de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption a une importance capitale dans de nombreuses applications industrielles et environnementales. En effet, il est utilisé pour piéger les molécules indésirables existant dans un fluide ou encore pour récupérer les éléments précieux solubles dans un liquide. Les phénomènes d'adsorption sont présents également en catalyse, en électrochimie et en beaucoup d'autres sciences. L'adsorption joue un rôle très important dans les phénomènes d'adhésion entre surfaces solides.

I-5-3 Mode d'adsorption

L'adsorption est le résultat de l'interaction d'une molécule ou d'un atome libre avec une surface. Lors de l'adsorption, l'affinité de l'adsorbât vers l'adsorbant est liée à plusieurs facteurs dont il faudrait prendre en considération tel que le type d'adsorbant, le temps de contact adsorbât-adsorbant, la nature et la concentration de l'adsorbât ainsi que la température à laquelle s'effectue l'adsorption. De ce fait, on distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

I-5-3-1 Adsorption physique

L'adsorption physique ou appelée encore physisorption est un processus instantané qui est due à des forces d'interactions de nature physique entre les atomes ou groupement d'atomes du solide et les molécules d'adsorbât. La fixation des molécules ou des atomes sur une surface solide est régie par des forces d'attractions de Van Der Waals. Celles-ci sont en fait la somme de toutes les forces d'interactions qui se produisent entre les atomes ou molécules et la surface. Les différentes forces mises en jeu se résument en :

- Forces de dispersion de London, qui s'exercent entre les molécules possédant des dipôles fluctuants instantanés. Elles agissent à courtes distances et donc limitées dans l'espace.
- Forces de Keesom, qui s'exercent entre les molécules possédant des dipôles permanents.

- Forces d'induction de Debye, qui s'exercent entre une molécule possédant un dipôle et une molécule possédant un dipôle induit par le précédent.
- Forces de répulsions, qui s'exercent entre les nuages électroniques des molécules. Ces forces agissent en courtes distances.

Les interactions de London donnent naissance à des liaisons qui maintiennent ensemble des molécules ne possédant pas de charges électriques permanentes. Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Un petit dipôle local peut induire sur une autre molécule un autre dipôle instantané orienté de sorte que l'interaction entre les deux dipôles soit attractive.

Ces interactions mettent en jeu des énergies de liaisons faibles (de l'ordre de 20 KJ/mole). Elles se produisent bien avant que le gaz n'atteigne sa pression de vapeur saturante. Elle se produit aussi à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée.

En général, le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapide (quelques secondes à quelques minutes) mais dans certains cas, cet équilibre peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion du gaz dans ces structures de dimension voisines du diamètre des molécules de gaz.

En physisorption, le phénomène d'adsorption est réversible. En effet, la structure des molécules adsorbées ne subit aucune modification notable par rapport à l'état liquide ou gazeux. Il est à noter que l'une des caractéristiques importantes de l'adsorption physique est son utilisation pour la détermination des paramètres texturaux des adsorbants.

Dans certains cas, l'interaction entre les atomes du solide et les molécules de gaz conduit à la formation de liaisons chimiques. Il s'agit alors de la chimisorption.

I-5-3-2 Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique ou chimisorption, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbât. L'adsorption met en jeu des énergies importantes qui peuvent être de l'ordre de 200 à 400 kJ/mole. L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules ou atomes adsorbés. Les forces mises en jeu sont de même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et engendre une couche monomoléculaire [57]. La chimisorption est responsable de la présence permanente des couches adsorbées (oxygène, eau, dioxyde de carbone.....) sur la surface des solides. Ce type d'adsorption intervient également dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat.

Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons :

- a) soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons ;
- b) soit une liaison purement covalente.

La présentation la plus utilisée de cet équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide.

I-5-4 Isothermes d'adsorption-désorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe reliant l'activité de l'adsorbant contenu dans une atmosphère donnée et connue à la quantité d'adsorbat adsorbée sur un solide en équilibre avec cette atmosphère. La quantité d'adsorbat adsorbée sur le solide est souvent exprimée en fonction du domaine ou de l'application dont il est question.

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. A température

constante, la quantité de gaz retenue par un échantillon donné dépend de la pression p de la vapeur, et de la nature du gaz et du solide :

$$N_a = f(p, \text{gaz}, \text{solide})_T$$

Après avoir atteint la saturation ($P/P_0 = 1$), en déterminant les quantités de vapeur restant adsorbée sur le solide pour les valeurs de pressions relatives (P/P_0) décroissantes, on peut obtenir l'isotherme de désorption. La désorption est le mouvement des molécules de gaz s'éloignant de la surface du solide, donc la diminution de la concentration des molécules de gaz à la surface par rapport à la concentration totale du gaz. Souvent l'isotherme de désorption ne coïncide pas avec l'isotherme d'adsorption. Il y a alors apparition d'un phénomène d'hystérésis : la quantité de vapeur restant adsorbée lors de la désorption pour une valeur P/P_0 donnée est supérieure à celle retenue lors de l'adsorption à la même pression. L'examen d'un grand nombre de résultats publiés par divers auteurs a permis à Brunauer, L. Deming, et Teller (1940) de classer les isothermes d'adsorption physique d'un gaz sur un solide en six catégories représentées sur la figure 9 et adopté par l'IUPAC [55].

Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente et permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant [58].

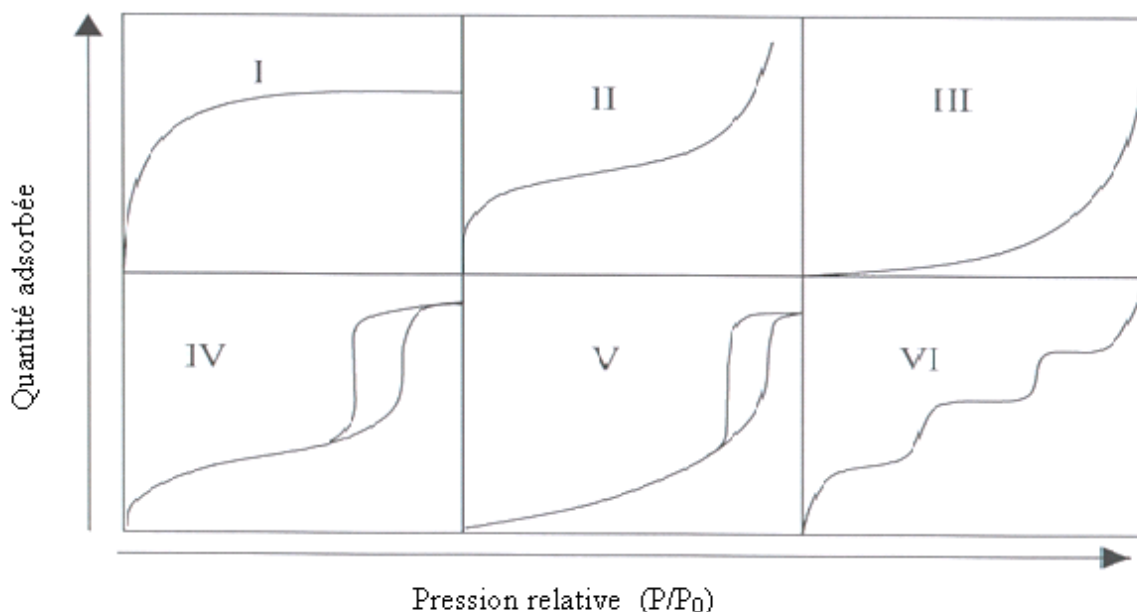


Figure 9: Les six types d'isothermes d'adsorption physique selon Brunauer

L'isotherme de type I correspond à l'adsorption sur des adsorbants microporeux. C'est le cas le plus fréquent rencontré pour les charbons actifs. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression relative et présente un plateau horizontal jusqu'à saturation ($P/P_0=1$) qui reflète la formation d'une couche monomoléculaire. Ce type d'isotherme est caractéristique du remplissage de micropores (de dimension moléculaire) à faibles pressions relatives, souvent décrit par une isotherme de Langmuir. Pour les charbons microporeux, l'isotherme de type I peut se présenter sous trois types d'isothermes, représentées sur la Figure 10. L'isotherme de type (a) correspond à un charbon exclusivement microporeux avec une distribution de pores étroite et, par conséquent, une fois que les micropores sont remplis, l'adsorption s'arrête. L'isotherme du type (b) représente l'adsorption d'un charbon avec une distribution de micropore plus hétérogène que pour (a). Finalement si le charbon activé a une large distribution de microporosité et une mésoporosité bien développée, l'isotherme obtenue sera du type (c).

Les isothermes des autres types impliquant la formation de couches polymoléculaires. L'adsorption de la première couche peut être physique ou chimique, mais les suivantes sont adsorbées physiquement.

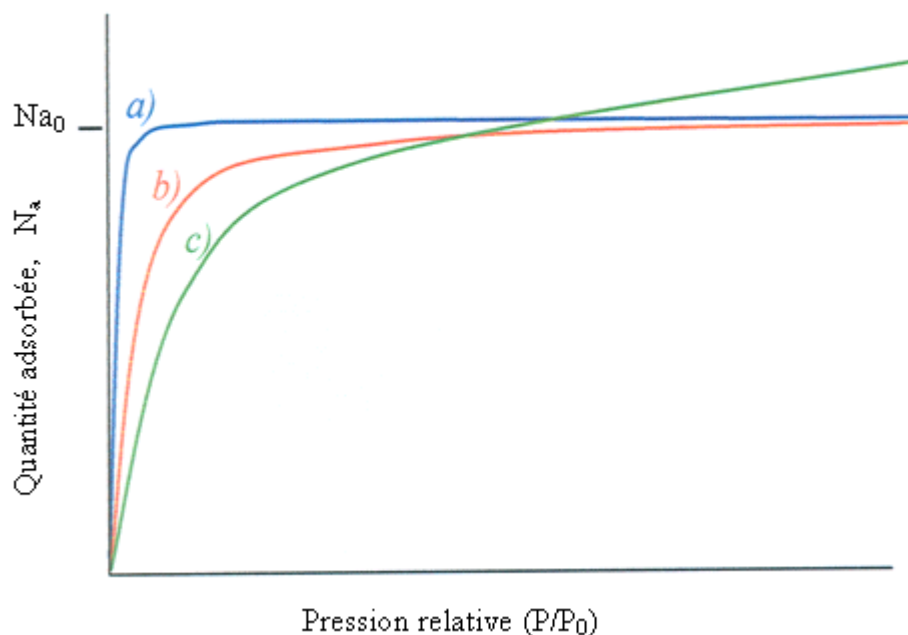


Figure 10 : Les trois types d'isothermes du type I.

L'isotherme de type II, rencontrée très fréquemment, s'obtient quand les couches polymoléculaires n'apparaissent que lorsque la surface du solide est presque entièrement recouverte d'une couche monomoléculaire. Ce type d'isotherme est donné par des solides peu poreux et par ceux dont les pores sont d'un diamètre relativement grand ($> 200 \text{ \AA}$ environ). La montée continue de la quantité adsorbée est le signe d'une hétérogénéité énergétique de la surface vis à vis des interactions adsorbat/adsorbant. Cette isotherme peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

L'isotherme de type III correspond à des solides non poreux ou macroporeux (diamètre des pores $> 50 \text{ \AA}$), caractéristique de faibles interactions adsorbat/adsorbant comparées aux interactions adsorbant/adsorbant. L'adsorption est plus facile sur la première couche adsorbée que sur la surface. La constante C de la théorie BET reste inférieure à 2.

L'isotherme de type IV correspond au remplissage de mésopores et à la condensation capillaire. Ce type d'isotherme peut présenter différents types d'hystérèses (figure 11): H1 (type IVa) où les branches d'adsorption et de désorption sont quasiment parallèles, H2 (type IVb) où la branche de désorption présente une plus grande pente que la branche d'adsorption.

Le type H₃ (type IVc), peu fréquent, ne présente pas d'hystérèse et est complètement réversible ; il serait dû à des pores cylindriques. Le type H₄, est caractéristique des matériaux composés de pores en forme de fentes et dont la distribution de la taille se situe principalement dans le domaine microporeux.

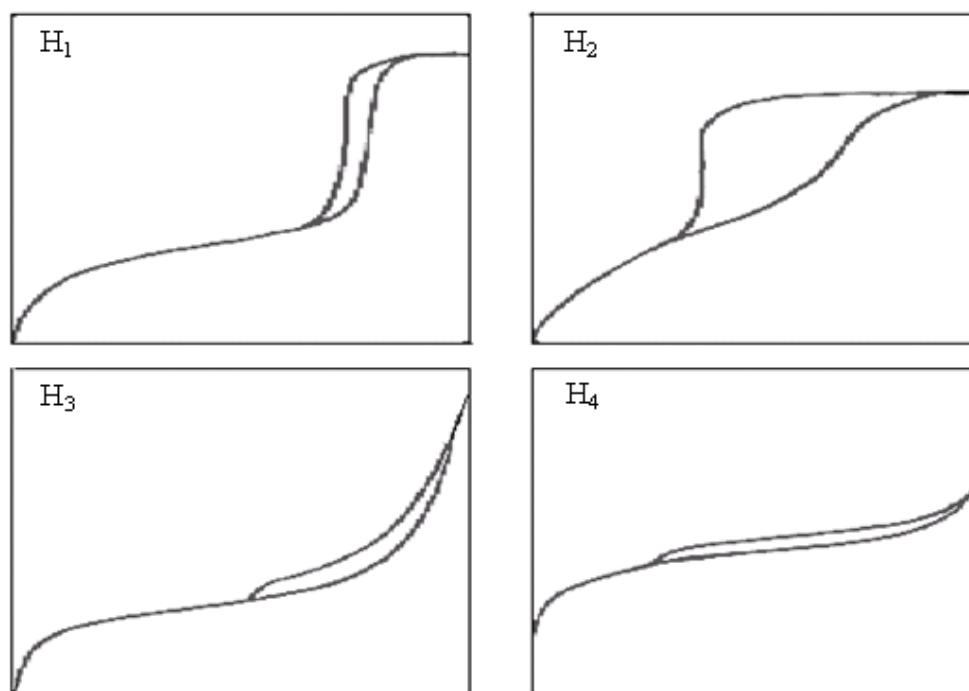


Figure 11 : Les boncles d'hystérésis selon l'IUPAC [55].

Dans le cas de l'isotherme de type V, nous assistons à un remplissage de mésopores et à une condensation capillaire, comme pour le type IV, mais les interactions adsorbat/adsorbant sont plus faibles.

Quant à l'isotherme de type VI ou isotherme en « marches », celle-ci est très rare et ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes.

I-5-5 Modèles d'adsorption

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

a) **Modèle de Freundlich** [59] : Il relie la pseudo-concentration à la surface du solide à la concentration dans la phase poreuse fluide. Ce modèle est facilement applicable ; il permet de calculer de façon satisfaisante la capacité d'adsorption des adsorbants [60].

b) **Modèle de Langmuir** [61]: il s'applique de façon simple et satisfaisante dans de nombreuses situations expérimentales. Ce modèle repose sur plusieurs hypothèses lesquelles sont :

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

Le modèle de Langmuir permet de calculer la surface spécifique des matériaux adsorbants ainsi que leur capacité d'adsorption [62].

c) **Modèle de Brunauer, Emmet et Teller (BET)** [63] : Ces auteurs généralisent la théorie de Langmuir à l'adsorption de multicouches en considérant les hypothèses suivantes :

- La vitesse d'évaporation des molécules adsorbées dans une couche est égale à la vitesse de condensation sur la couche du dessous,
- La chaleur d'adsorption dans les couches (à l'exception de la première) est égale à la chaleur de liquéfaction du gaz,
- A la saturation, on peut considérer que le nombre de couches adsorbées est infini.

d) **Modèle de Dubinin** [64] : L'origine de cette théorie est basée sur la corrélation entre la quantité adsorbée et le potentiel de Polanyi [65].

CHAPITRE II

PREPARATION DES ECHANTILLONS ET ANALYSE DE LA SURFACE CHIMIQUE

II-1 Préparation des échantillons

II-1-1 Charbon utilisé

La matière première ayant servi à la préparation du charbon actif, objet de cette étude, est un charbon minéral (appelé charbon "Ménouna") provenant du bassin d'Abadla situé dans la région de Béchar. Un échantillon typique de ce charbon est représenté sur la figure 12. Ce charbon est un combustible solide résultant de la fossilisation de végétaux accumulés principalement dans les grandes forêts marécageuses de l'époque carbonifère (300 millions d'années).



Figure 12 : Echantillon du charbon brut utilisé.

La composition élémentaire de ce charbon brut, son taux de cendre et de matière volatiles sont rassemblés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Composition élémentaire et préliminaire du charbon Menouna [66].

Charbon	Analyse élémentaire (%)					Cendre (%)	Matières Volatiles (%)	Eau (%)
	C	H	N	S	O*			
Menouna Brut	81,4	5,0	1,0	1,5	11,1	3,4	33,1	2

(O* Obtenu par différence)

Il semble, à la vue de ces résultats, que le charbon brut présente un taux de matières volatiles relativement élevé et un faible taux de cendre et d'humidité.

II-1-2 Activation du charbon brut par l'hydroxyde de potassium

II-1-2-1 Mode opératoire

Le charbon minéral a été tamisé pour ne retenir que la fraction comprise entre 0.5 et 1 mm puis imprégné par l'hydroxyde de potassium (proportion 1 : 1 en masse). La technique utilisée est dite "contact mécanique, ou imprégnation sèche". Le mélange est introduit à l'intérieur d'un réacteur de carbonisation (tube en alumine) qui est lui-même placé dans un four électrique équipé d'un programmateur régulateur de température. Il est soumis à un balayage d'azote (6L/h) pendant une heure afin de purger d'air le réacteur. Le mélange est chauffé sous courant d'azote avec une vitesse de 5°C/mn jusqu'à la température de 800°C et maintenu pendant une heure à cette température. Après la réaction de carbonisation, le carbonisât est refroidi sous courant d'azote pour éviter toute réaction d'oxydation avec l'air. L'échantillon imprégné et carboniser est ensuite traité par une solution d'acide chlorhydrique (0.1N) à ébullition sous reflux pendant trois heures afin d'extraire les composés de potassium. Le charbon actif obtenu (appelé CA) est récupéré après filtration et lavage successifs à l'eau distillée bouillante jusqu'à ce que le test, sur le filtrat, au nitrate d'argent soit négatif. Il est ensuite séché dans une étuve à la température de 110°C pendant trois heures. Le four de carbonisation en présence d'hydroxyde de potassium est représenté sur la figure 13.

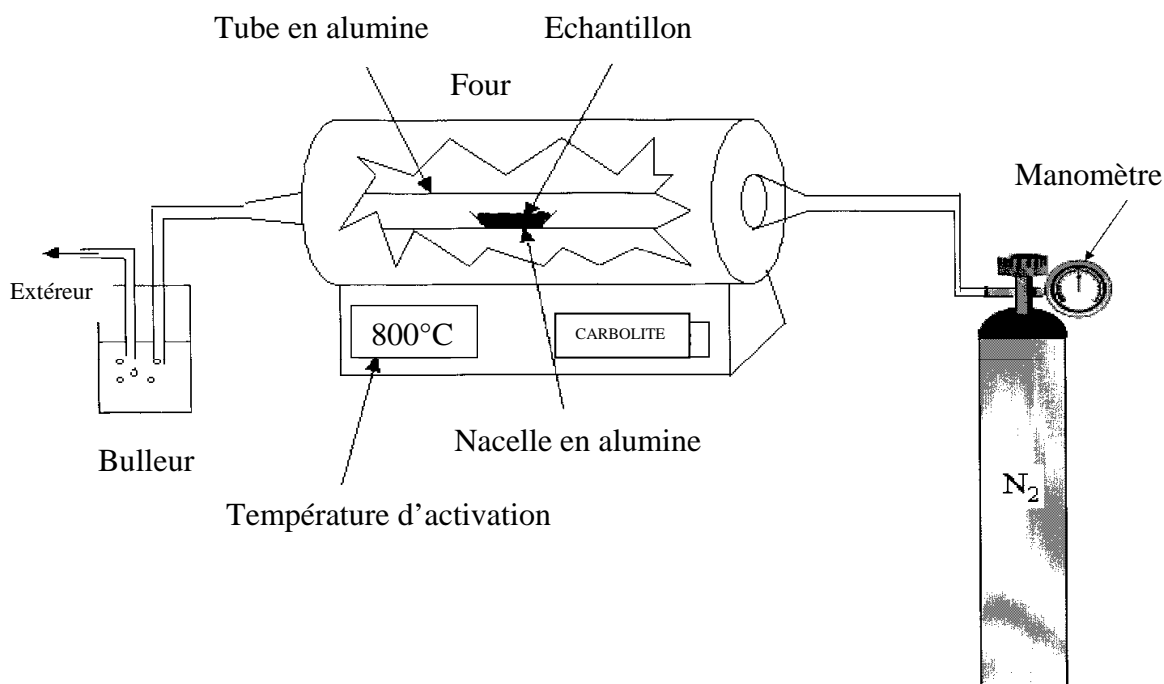


Figure 13 : Représentation schématique du montage utilisé pour l'activation.

II-1-3 Oxydation du charbon actif

Nous avons fait subir au charbon actif, préparé précédemment, une oxydation à ébullition sous reflux, par des solutions d'acide nitrique de différentes concentrations. L'objectif de cette opération est d'introduire des groupements fonctionnels à la surface du charbon actif traité et de modifier, en conséquence, ses propriétés physicochimiques de surface qui font l'objet de notre étude.

II-1-3-1 Mode opératoire

Une masse m de charbon actif, CA, est mise en suspension dans un volume, V , d'une solution d'acide (10 ml de solution pour 1g de charbon). Le mélange est porté à reflux pendant trois heures afin d'introduire un maximum de fonctions de surface. A la fin de la réaction d'oxydation, l'échantillon est lavé par une eau distillée jusqu'à ce que le pH du filtrat soit constant. Finalement, le charbon actif oxydé est séché à 110°C dans une étuve pendant cinq heures. C'est ainsi que nous avons préparé une série d'échantillons oxydés par des concentrations de 2N, 4N et 6N d'acide nitrique que nous avons désignés, dans la suite de cette étude, par CA2N, CA4N et CA6N. Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 14.

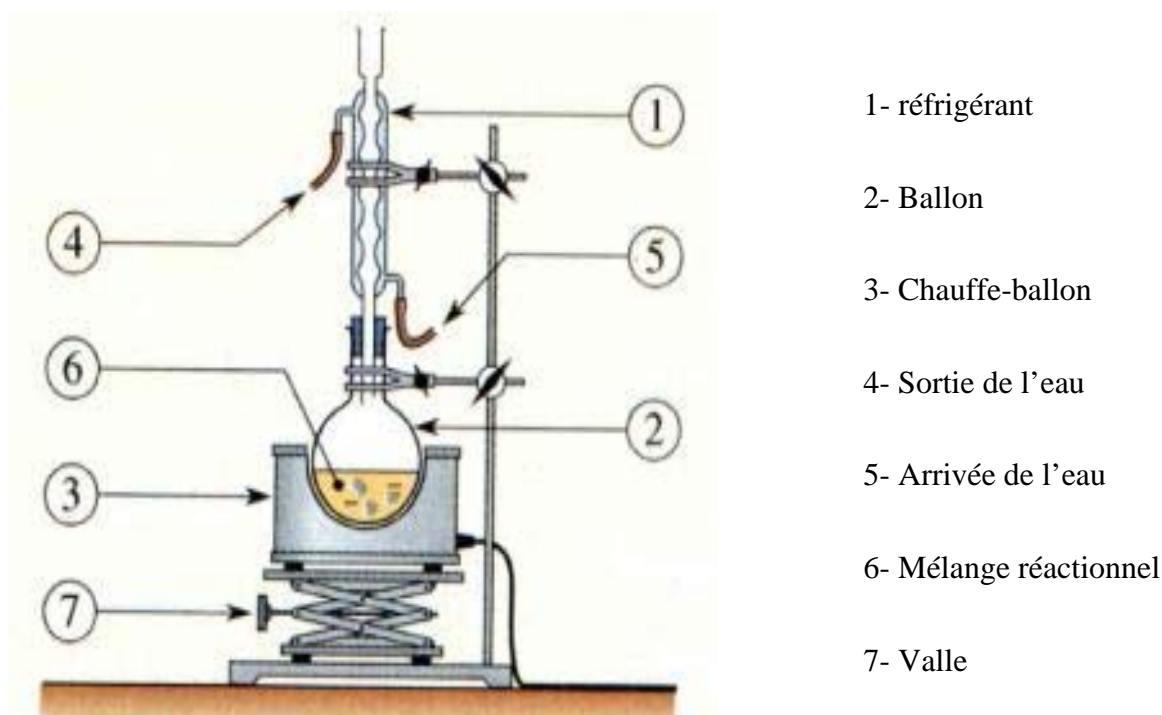


Figure 14 : Schéma du dispositif expérimental de l'oxydation sous reflux.

II-2 Analyse de la surface

Dans cette partie, nous examinerons l'effet de la concentration des solutions d'acide nitrique sur les modifications apportées à la structure chimique superficielle des échantillons lors de l'opération d'oxydation à ébullition sous reflux. Cet examen sera mené par la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), le dosage de Boehm et la Désorption à Température Programmée (DTP).

II-2-1 Analyse par FTIR

II-2-1-1 Spectroscopie FTIR

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'une radiation lumineuse dans le domaine $400-4000\text{ cm}^{-1}$ par le matériau à analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure 15 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme (Figure 16), c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

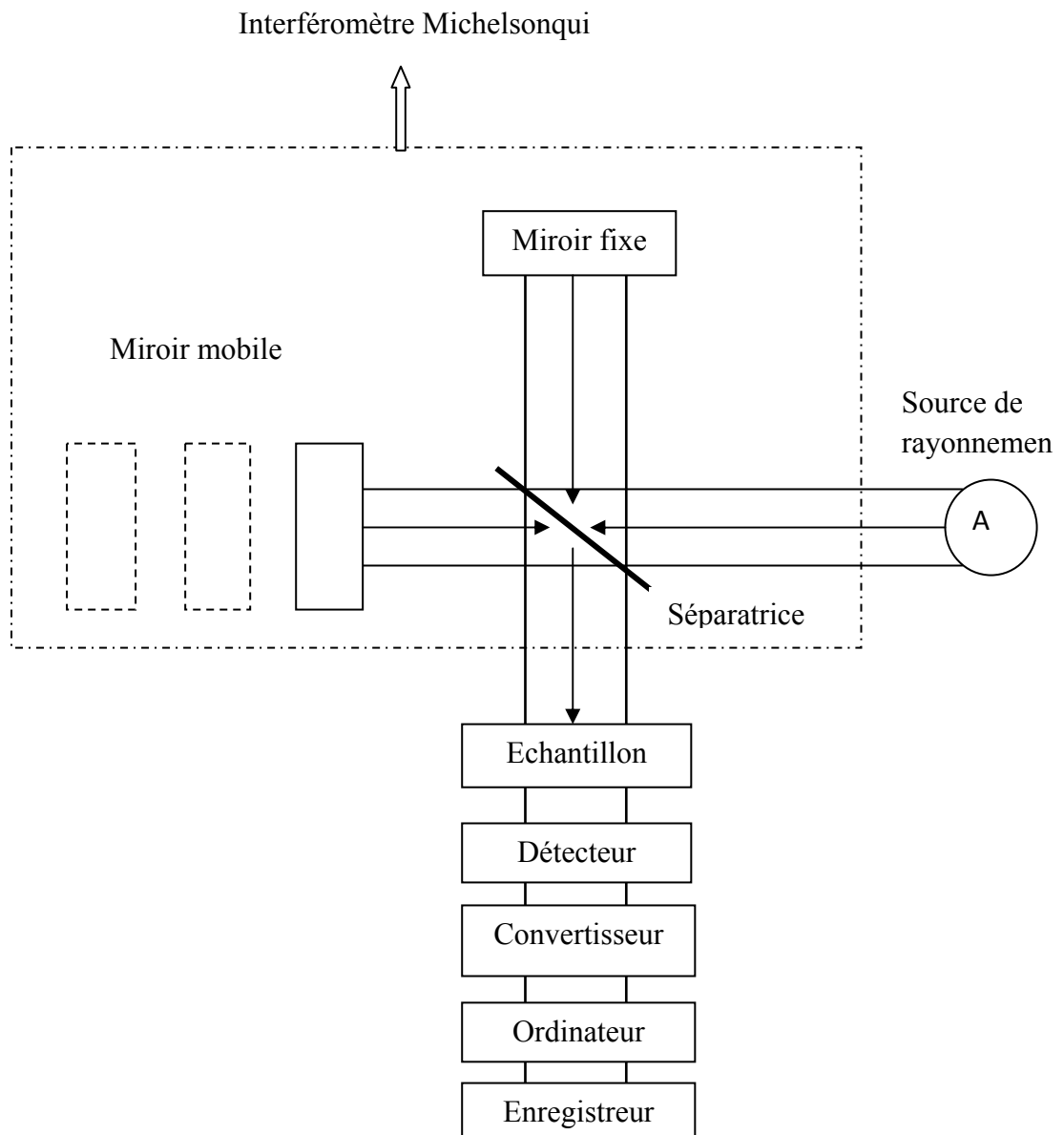


Figure 15 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

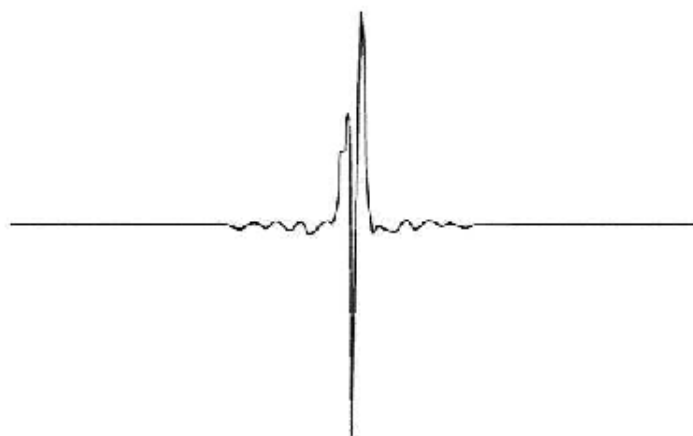


Figure 16 : Interférogramme en sortie du détecteur.

II-2-1-2 Technique expérimentale

La nature des groupements fonctionnels de surface ont été analysés par la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier. Les spectres infrarouge en phase solide ont été enregistrés avec un spectromètre infrarouge de type Mattson 5000. Le domaine des fréquences étudié est compris entre 4000 et 400 cm^{-1} ; ce qui permet de caractériser les groupements fonctionnels de surface qui nous intéressent. Pour observer les vibrations du réseau, les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans des pastilles de KBr.

II-2-I-3 Résultats et discussions

Les spectres FTIR du charbon actif non oxydé et oxydé par les différentes solutions d'acide nitrique à ébullition sous reflux pendant trois heures sont représentés sur la figure 17. Nous remarquons que les quatre spectres sont similaires. La seule différence observée entre eux est l'intensité relative des pics. En général, cette intensité augmente avec la concentration de l'acide nitrique. Ce fait nous montre clairement que le traitement du charbon actif (CA) par les solutions d'acide nitrique sous reflux a permis d'introduire des groupements fonctionnels à la surface du charbon actif.

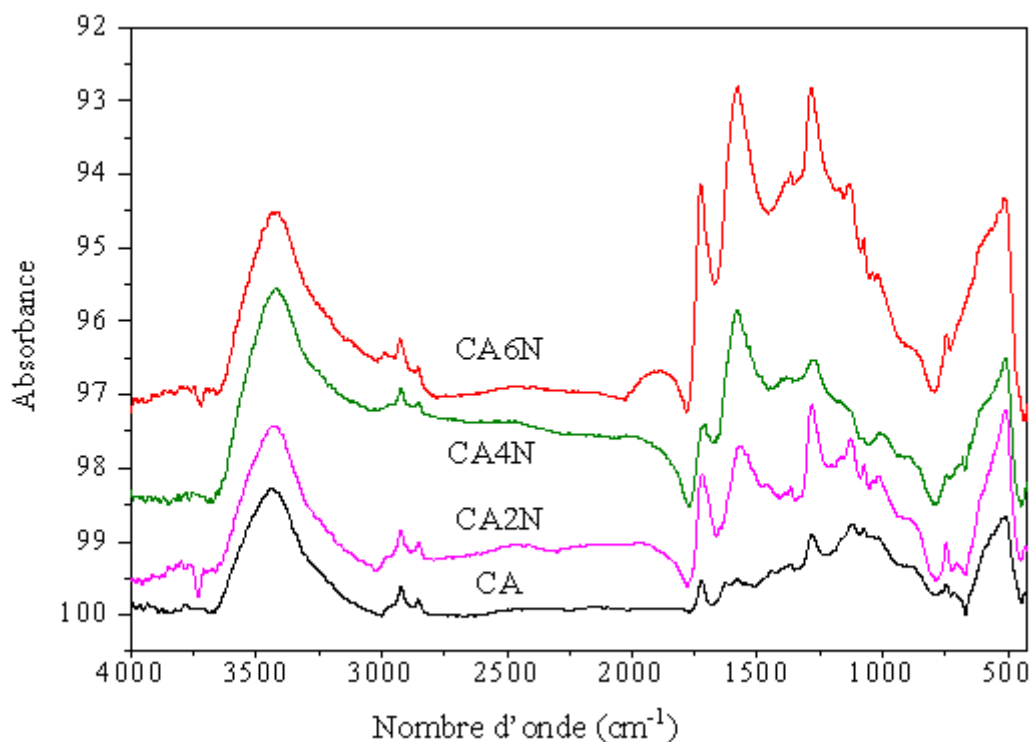


Figure 17 : Spectre FTIR des différents échantillons.

Les larges bandes observées dans les spectres sont attendues pour les groupes fonctionnels qui existent dans un environnement électronique différents. Ces bandes sont assignées comme suite [46, 56, 67-70]:

- La bande à 3440 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyliques O-H, appartenant aux composés phénoliques et aux groupements carboxyliques.
- Les bandes caractéristiques à 2854 et 2920 cm^{-1} sont dues aux vibrations d'élongation de C-H symétrique et asymétrique et suggèrent la présence de structures aliphatiques -CH, -CH₂ et -CH₃ [71].
- La bande à 1723 cm^{-1} est généralement attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=O des cétones, aldéhydes, des lactones ou des groupements carboxyliques [56, 67-70]. La forte augmentation dans les intensités relatives des bandes à 1660 cm^{-1} et $1250\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, suggère que la bande à 1723 cm^{-1} est principalement due à la présence des groupements acide carboxylique. La bande à 1660 cm^{-1} est généralement attribuée à des vibrations de

déformation de la liaison O-H des groupes carboxyle et / ou à l'existence de structures carboxyles-carbonates, et les pics correspondant à $1250-1300\text{ cm}^{-1}$ ont été attribués aux vibrations de la liaison C-O et aux vibrations d'élongation de la liaison O-H des groupements alcooliques, phénoliques et carboxyliques.

- Les bandes autour de $1560-1580\text{ cm}^{-1}$, qui deviennent de plus en plus intense lorsque la concentration de l'acide augmente, sont généralement attribuées aux vibrations de la double liaison C=O dans les groupes carbonyle conjugué avec les systèmes aromatiques [46] ou affectés aux vibrations d'élongations des noyaux aromatiques conjugués aux groupements carbonyles (C = C) [68].

II-2-2 Dosage des fonctions de surface par la méthode de Boehm

La teneur des fonctions acides et basiques introduites, lors du traitement acide du charbon actif, a été déterminée en utilisant la méthode de dosage proposé par Boehm [15]. Cette dernière est basée sur l'utilisation des bases de force croissante suivantes :

- le bicarbonate de sodium (NaHCO_3)
- le carbonate de sodium (Na_2CO_3)
- L'hydroxyde de sodium (NaOH)

Les groupements basiques ont été neutralisés par une solution d'acide chlorhydrique.

III-2-2-1 Mode opératoire

Pour chaque échantillon, une masse de 0.5 g est mise en suspension dans 25 ml de solutions de concentration 0.1 N de HCl, NaOH, NaHCO_3 et Na_2CO_3 (produits Fluka, pureté supérieure à 98%) contenues dans des flacons et maintenues en agitation constante dans un bain thermostaté à $25\pm 1^\circ\text{C}$ pendant 48h. Il a été constaté que ce temps de traitement suffit pour obtenir des résultats de dosage reproductibles [72, 73]. Après filtration, les solutions sont ensuite dosées par HCl ou NaOH de concentration 0.05N. Un témoin constitué 25 ml de solutions acide ou basique sans ajout de charbon et mis dans les mêmes conditions opératoire que les suspensions avec les charbons a été également dosé. Le nombre de sites de divers fonctions acides est calculé selon le schéma de la figure 18 où en considérant que NaHCO_3 neutralise les groupes carboxyliques, Na_2CO_3 neutralise les groupes carboxyliques et les groupes lactones et NaOH neutralise les groupes carboxyliques, lactones et phénoliques. Le nombre de sites basique est calculé à partir de la quantité de HCl qui a réagit avec le charbon.

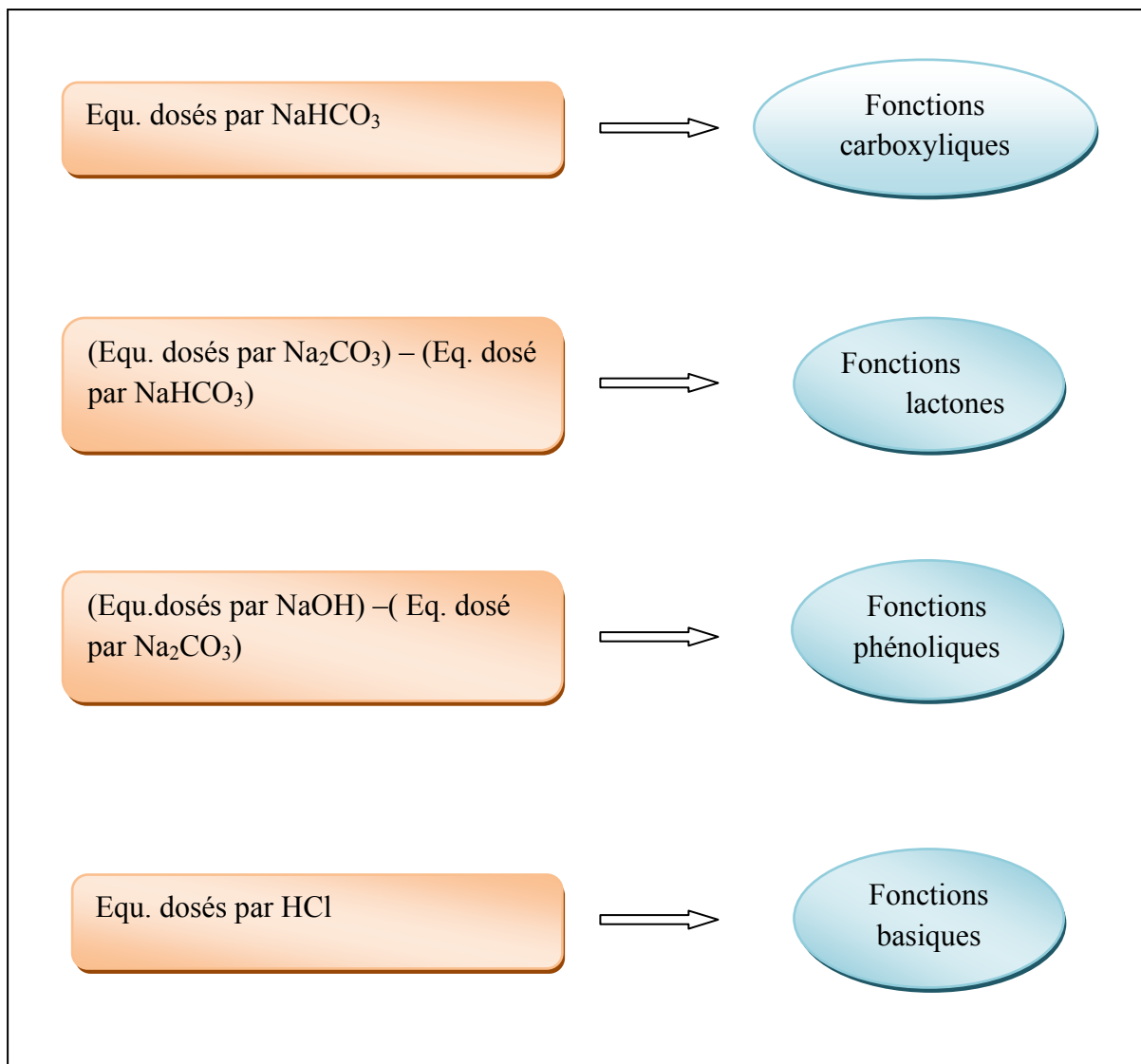


Figure 18 : Méthode de calcul des teneurs des différents groupements fonctionnels de Surface

II-2-2-2 Résultats et discussions

Dans le tableau 2, nous avons rassemblé les résultats obtenus, après le dosage des différents sites acides et basiques, sur l'ensemble des échantillons.

Nous constatons que le charbon actif, CA, non traité par l'acide nitrique possède un caractère mixte, bien que la teneur en fonctions basiques est plus importante. L'examen du spectre FTIR pour cet échantillon (figure 17) ne montre aucune teneur élevée en groupements

fonctionnels de surface ; par conséquent, la basicité de cet échantillon, selon les travaux de Molina Sabio et Gomez Serrano [74,75], est due partiellement à l'oxygène libre des sites basiques de Lewis qui est souvent attribué aux électrons π des plans graphitiques.

Tableau 2 : Teneur des fonctions de surface des échantillons (meq/g)

Echantillon	Groupes carboxyliques	Groupes lactones	Groupes phénoliques	Acidité totale	Basicité totale	Site total
CA	0,014	0,248	0,170	0,432	0,836	1,268
CA2N	1,480	0,052	1,174	2,706	0,288	2,994
CA4N	1,606	0,272	1,490	3,368	1,162	4,530
CA6N	1,466	1,074	1,452	3,996	1,462	5,458

L'oxydation du charbon actif, CA, par les différentes solutions d'acide nitrique fait augmenter considérablement la teneur en groupements acides. Ceci peut être expliqué en tenant compte du fait que l'acide nitrique est un oxydant fort, il peut oxydé des atomes de carbone de surface et leur fait perdre des électrons pour être chargés positivement. En même temps, l'oxygène (en solution) serait un anion qui pourrait se fixer sur les carbones chargés et ceci entraîne la formation des oxydes de surface [76]. Il est intéressant de remarquer que le nombre total de groupements fonctionnels introduits lors du traitement acide est proportionnel à la concentration des solutions d'acide nitrique comme la montre la figure 19. Cette linéarité permet de déterminer graphiquement la teneur théorique en groupements fonctionnels de surface pour toute concentration d'acide nitrique comprise entre 0 et 6N.

Comme le montre les valeurs du tableau 2, la teneur en groupements carboxyliques et phénoliques augmente jusqu'à une concentration de 4N en acide nitrique et décroît légèrement pour des concentrations plus élevées. Ce fait est en très bon accord avec le changement de l'intensité des bandes correspondantes et en particulier celle à 3440 cm^{-1} (figure 17). Par contre, à partir de cette concentration (4N), la teneur des groupes lactones augmente ; ceci peut être attribué à la condensation partielle des groupes carboxyliques et phénoliques pour former les groupes lactones [43]. En effet, lorsque la concentration de

l'acide nitrique augmente, les fonctions hydroxyle ($-OH$) des fonctions carboxyliques et phénoliques deviennent de plus en plus nombreuses et très proches l'une de l'autre et c'est ce qui facilite leur condensation.

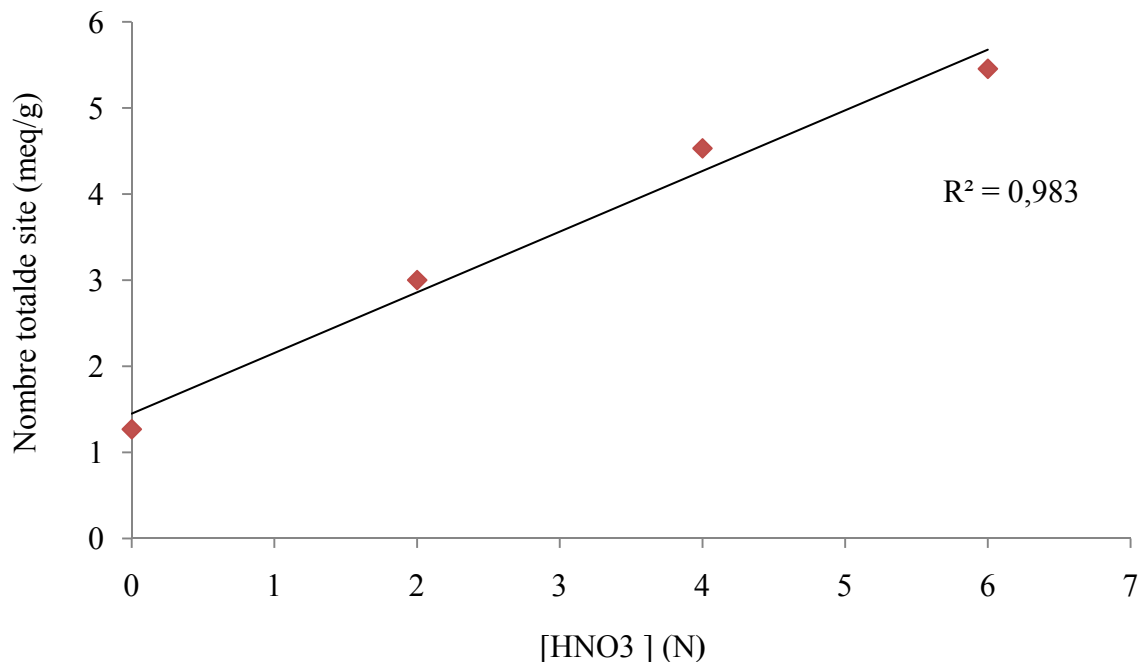


Figure 19 : Evolution du nombre total des fonctions chimiques en surface en fonction de la concentration de HNO_3

Dans le cas de l'échantillon oxydé par une solution de concentration 2N d'acide nitrique (CA2N), le traitement produit une diminution importante des groupements basiques ; cela est dû, probablement, à la fixation des fonctions oxygénées qui font diminuer la densité électronique des plans basaux et, en conséquence, font diminuer la basicité à la surface du charbon oxydé. Néanmoins, cette basicité augmente clairement dans le cas des échantillons traités par les solutions de concentrations 4N et 6N d'acide ; elle est liée vraisemblablement à la création de carbone aromatique après élimination du carbone amorphe à haute concentration. En effet, les spectres FTIR de ces deux échantillons montrent que le traitement acide produit une forte augmentation de l'intensité relative de la bande à $1560-1580\text{ cm}^{-1}$, attribuée aux vibrations d'élongations de la liaison $C=C$ des noyaux aromatiques conjugués aux fonctions carbonyles.

La variation irrégulière de la concentration des groupes lactones observée pour le charbon actif non oxydé et oxydé par la solution de concentration 2N d'acide nitrique est probablement due aux modifications de la surface chimique et de la texture poreuse survenues durant le processus d'oxydation. En effet, il a été signalé que ces transformations physicochimiques conditionnent la titration chimique, c'est-à-dire qu'elles limitent l'accessibilité à certaines fonctions chimiques de surface [43, 76, 77].

III-2-3 Détermination des points de charge nulle (PCN)

III-2-3-1 Principe

Un charbon actif présente des propriétés d'échange d'anions à sa surface. Une corrélation existe entre la capacité d'échange et la charge de surface nette portée par le solide. Lorsque le charbon actif est mis en suspension dans un environnement qui provoque la désorption des cations, il présente une charge de surface nette négative. Sa charge sera évidemment positive quand il y aura migration d'anions du support vers la solution.

La valeur du pH requise pour avoir une charge nette de surface nulle est le point de charge nulle ou PCN. C'est donc le pH pour lequel le nombre de charges négatives de la surface vaut le nombre de charges positives de cette même surface.

Quand un charbon actif est placé en suspension, le pH de la solution varie en fonction de la quantité du charbon ajoutée. Dans le cas d'une solution où le pH est supérieur, la surface du solide doit être chargée négativement, soit par désorption d'ions H^+ , soit par adsorption d'ions OH^- . Ceci entraîne évidemment une baisse de la valeur du pH et se rapproche donc de celle de PCN.

II-2-3-2 Mode opératoire

Le point de charge nulle (PCN) des échantillons a été déterminé par titration massique. Pour chaque échantillon, des quantités variables exprimées en gramme (1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8) sont mis dans des flacons et auxquels est ajouté 50 ml d'une solution 0,1 M de NaCl (la solution de NaCl a été préparée avec une eau bidistillée et préalablement bouillie pour éliminer le CO_2). Les flacons ont été scellés pour éliminer tout contact avec l'air. Ils ont ensuite été placés dans un bain thermostaté à $25 \pm 1^\circ C$ et maintenus en agitation constante

pendant 24 heures. Les pH des surnageant ont été ensuite mesurés. Le PCN est considéré comme étant la moyenne des 3 valeurs limites de pH (valeurs asymptotiques).

II-2-3-3 Résultats et discussions

Les courbes donnant la variation du pH en fonction des ajouts des charbons sont représentées sur la figure 20. Les valeurs de PCN obtenues à la fin du titrage sont regroupées dans le tableau 3.

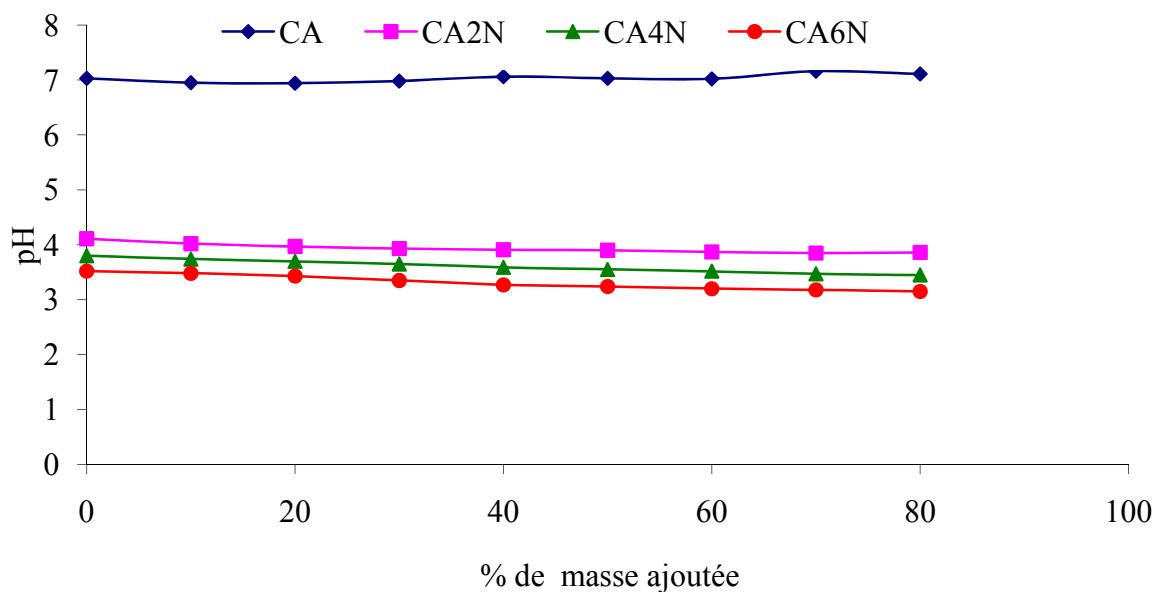


Figure 20 : Evolution de pH des échantillons en fonction des ajouts de charbon.

Les valeurs de point de charge nulle (tableau 2) montrent que le charbon actif, CA, présente un caractère plus ou moins basique. Par contre, les échantillons CA2N, CA4N et CA6N présentent un caractère fortement acide qui traduit le nombre important de sites acides introduit lors du processus d'oxydation.

Tableau 3 : Evolution de PCN des échantillons en fonction de la concentration de HNO_3 .

Echantillon	CA	CA2N	CA4N	CA6N
PCN	7,25	3,87	3,48	3,17

II-2-4 Analyse par la technique de Désorption à Température Programmée (DTP)

Parmi les instruments de base employés dans les laboratoires de chimie des surfaces solides, se trouve l'appareil de Désorption à Température programmée (DTP), imaginé et bâti en 1963 par deux scientifiques canadiens: M. Y. Amenomiya et M.R.J. Cvetanovic. Cette méthode d'analyse est simple, elle consiste à chauffer linéairement un matériau, sous courant de gaz inerte, de la température ambiante jusqu'à une température qui avoisine les 1300°C. Au cours de ce traitement thermique, les groupes oxygénés présents à la surface du matériau, suite à une exposition à l'air ou à une oxydation provoquée en phase liquide ou gazeuse, se décomposent, en fonction de la température, en produits légers tel que H₂, H₂O, O₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆,et détectés par spectroscopie de masse. Leur nature chimique indique clairement qu'ils proviennent de la décomposition des structures chimiques différentes.

II-2-4-1 Mode opératoire

Pour cette analyse, nous avons procédé au protocole expérimental suivant : environ 10 mg d'échantillon sont placés à l'intérieur d'un tube en U en quartz qui est lui-même placé à l'intérieur d'un four électrique équipé d'un programmeur régulateur de température. L'ensemble est chauffé de la température ambiante jusqu'à 1300 K sous un débit d'hélium de 50 l/h et une vitesse de chauffe de 10 °C/min. Les espèces désorbées sont balayés par le gaz inerte (l'hélium) vers un spectromètre de masse quadripolaires où ils sont quantifiés et identifier. Cette analyse est réalisée au département de chimie inorganique de l'université d'Alicante en Espagne

II-2-4-2 Résultats et discussions

Les spectres DTP du charbon actif non oxydé et oxydé par l'acide nitrique à différentes concentrations sont représentés sur la figure 21. Celle-ci montre clairement que les dégagements de monoxyde et de dioxyde de carbone ont lieu dans deux domaines de température différents. La décomposition des oxydes de surface pour former le CO₂ commence à partir de 450 K alors que celle relative à ceux donnant lieu au dégagement de CO commence à partir d'une température plus élevée (650 K).

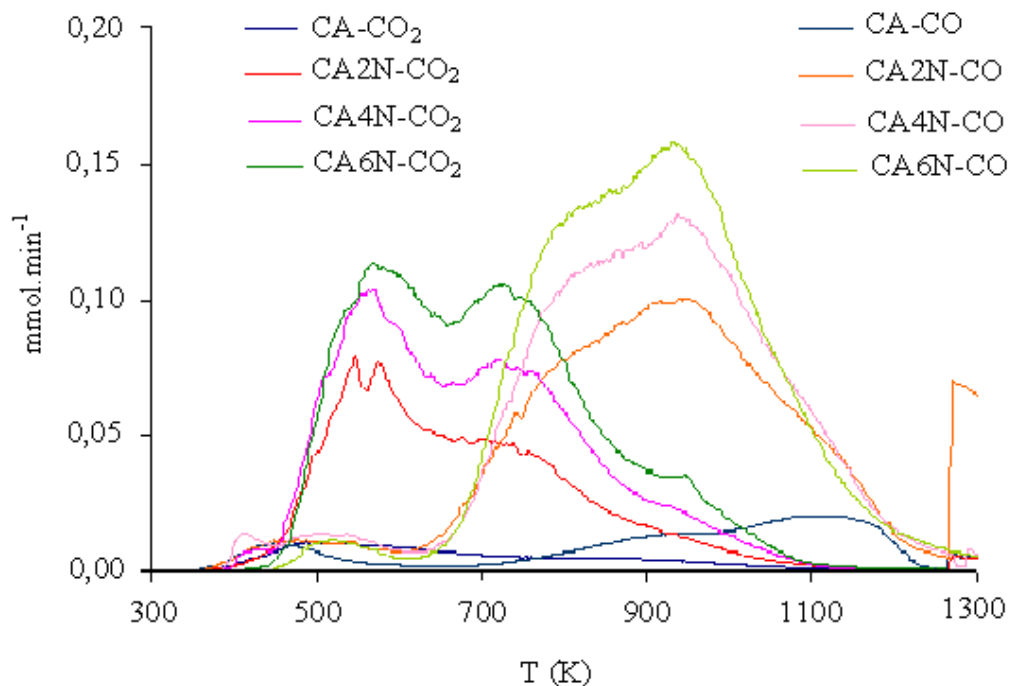


Figure 21 : Vitesse de dégagement de CO et CO₂ en fonction de la température.

Nous remarquons également que l'intensité des pics relatifs aux dégagements de ces deux gaz de pyrolyse augmente dans l'ordre suivant : CA, CA₂N, CA₄N, CA₆N. Cet ordre été prévisible et est en parfait accord avec les résultats de dosage de Boehm.

Dans le cas de dégagement du dioxyde de carbone, deux pics sont apparus : le premier à 550 K, attribué à la décomposition des groupes carboxyliques et quinones [15,68], le 2eme pic est observé vers 740 K et seulement dans le cas des échantillons CA₄N et CA₆N ; attribué vraisemblablement à la décomposition des groupes lactones. En effet, le dosage de Boehm a révélé que la concentration de ces groupes est négligeable dans le cas des échantillons CA et CA₂N devant celles des échantillons CA₄N et CA₆N. Cette constatation nous a permis de confirmer la conclusion faite précédemment quant à la formation des groupes lactones par condensation des fonctions carboxyliques et phénoliques.

Les résultats des expériences de désorption à température programmée réalisées sur l'ensemble des échantillons sont résumés dans le tableau 4. La concentration en oxygène de surface est calculée à partir des quantités totales de CO et CO₂ dégagés au cours de la

pyrolyse des échantillons à une température de 1300 K. Ces valeurs montrent que les teneurs en dioxyde et monoxyde de carbone augmentent avec la concentration des solutions d'acide nitrique utilisés. En effet ; la teneur en oxygènes de surface de ces composés passe de 1.606 pour le charbon actif non oxydé (CA) à 13.289 mmol/g pour le charbon traité par une solution de concentration 6N d'acide (CA6N). Par ailleurs, l'évolution du rapport CO/CO₂ est inversement proportionnelle à la concentration de l'acide nitrique. Cette évolution peut s'expliquer par le fait que le traitement de CA par l'acide nitrique (oxydant fort) favorise probablement la formation des composés acides à deux atomes d'oxygènes tel que les groupements carboxyliques et lactones [78].

Tableau 4 : Teneur en CO et CO₂ désorbés au cours du traitement thermique

Echantillon	[CO] (mmol/g)	[CO ₂] (mmol/g)	[O] (mmol/g)	CO/CO ₂
CA	0,854	0,376	1,606	2,271
CA2N	4,630	2,261	9,152	2,069
CA4N	4,793	3,222	11,24	1,487
CA6N	5,297	3,996	13,289	1,325

II-2-5 Conclusion

Les résultats obtenus par les différentes méthodes d'analyse de la surface chimique des échantillons montrent que l'oxydation à ébullition sous reflux du charbon actif par les différentes solutions d'acide nitrique a permis d'implanter des groupements fonctionnels oxygénés à la surface des échantillons. La teneur de ces groupements fonctionnels est d'autant plus importante que la concentration des solutions d'acide utilisée est élevée.

CHAPITRE III

ANALYSE DE LA TEXTURE POREUSE

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que le traitement du charbon actif (CA) par les différentes solutions d'acide nitrique, à ébullition sous reflux, a permis d'introduire des fonctions oxygénées à la surface des charbons. La teneur de ces fonctions chimiques est proportionnelle à la concentration des solutions. Dans ce chapitre, nous étudierons l'impact du traitement acide, en fonction de la concentration des solutions, sur la modification de la structure poreuse des charbons engendré par le processus d'oxydation. Cette étude sera menée au moyen de l'adsorption d'azote, du dioxyde de carbone et les vapeurs de composés organiques de dimensions moléculaires différentes.

III-1 Introduction

Dans la littérature, plusieurs adsorbats ont été proposés pour caractériser les matériaux poreux [41]. On trouve notamment l'azote, le dioxyde de carbone, l'hélium, l'argon, le méthane et le benzène. Ces adsorbants présentent souvent des caractéristiques physicochimiques communes :

- ils sont chimiquement inertes ;
- ils ont une pression de saturation assez élevée, par conséquent, une grande plage de pression relative peut être utilisée ;
- ils ont une structure chimique relativement sphérique, ce qui permet d'éviter les erreurs commises lors de l'estimation du volume des pores.

Parmi ces gaz, l'azote, à 77 K, est fréquemment l'adsorbat le plus utilisé. L'avantage majeur de cet adsorbat étant qu'il peut couvrir une plage de pressions relatives allant de 10^{-6} à 1mm de mercure. L'inconvénient c'est qu'il présente des problèmes de diffusion dans les micropores dont le diamètre est inférieur 0,7 nm. Pour surmonter ce problème, d'autres adsorbats ont été préconisés, principalement, l'hélium à 4,2 K [79] et le dioxyde de carbone à 273 K [80].

L'hélium à 4.2K a été utilisé en raison de sa géométrie simple (molécule sphérique monoatomique). Kuwabara et al ont montré que l'hélium estime correctement le volume des micropores [81]. En revanche, la mesure des isothermes demande un appareillage sophistiqué et toutes les isothermes doivent être mesurées dans un intervalle de 8h, le temps de maintenir

la température de l'échantillon à 4,2K. Ces conditions expérimentales plus au moins compliquées, rendent cette molécule moins compétitive que le dioxyde de carbone.

III-2 Théorie d'adsorption

III-2-1 Théorie de BET

Dès 1938, Bru-nauer, Emmet et Teller [63] généralisent, sur une surface énergétiquement homogène, la théorie de Langmuir [61] et développe un modèle appelé ultérieurement modèle BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées: les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération. Cette théorie suppose que les molécules gazeuses se fixent sur des sites qui en première couche sont déterminées par la surface solide et qui, pour les couches suivantes, sont constituées par la couche sous-jacente (figure 22).

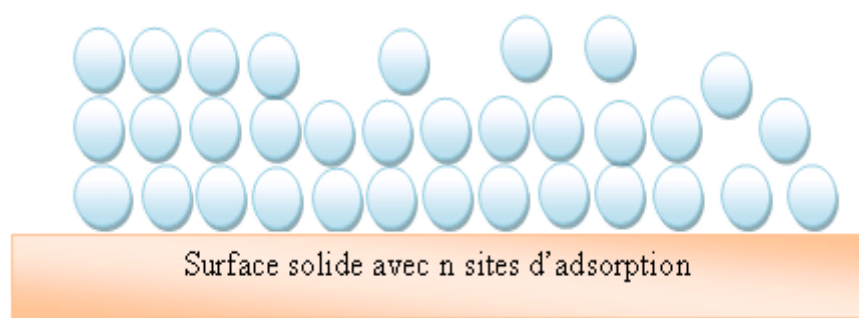


Figure 22 : Modèle d'adsorption de BET

Ce modèle est décrit par l'équation:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (4)$$

où

V : est la quantité de gaz adsorbé sous la pression P,

V_m : la quantité de gaz adsorbé pour former la monocouche recouvrant toute la surface du Solide.

P₀ : pression saturante de l'adsorbât à la température considérée.

C : est une constante adimensionnelle en relation avec la chaleur d'adsorption dans la première couche adsorbée. Elle est donnée par l'équation :

$$C = \exp [(E_1 - E_L)/RT] \quad (5)$$

E_1 est la chaleur d'adsorption de la première couche et E_L la chaleur de liquéfaction. Cette constante, appelée constante BET, est un indicateur de l'affinité de la molécule adsorbée pour le solide.

La mesure de surface spécifique d'un corps solide par cette méthode nécessite la connaissance du début d'une isotherme d'adsorption (courbe donnant la quantité adsorbée en fonction de la pression relative P/P_0) à une température bien définie.

L'intervalle de linéarité est limité à une partie de l'isotherme, habituellement dans le domaine de pression relative ($0,05 < P/P_0 < 0,35$). Dans cette région, le taux de recouvrement est égal à 1 où, en effet, le graphe BET permet d'obtenir des valeurs réelles du nombre de molécules adsorbées sur le solide pour former la monocouche. Dans le cas des systèmes qui possèdent des énergies d'adsorption plus élevées, on observe un décalage de cet intervalle vers des valeurs de pression relative plus basses.

La seconde étape de l'application de la méthode BET est le calcul de la surface spécifique équivalente à partir du nombre de molécules d'adsorbant adsorbées dans la première couche (à partir de la capacité monocouche). Si N_m est le nombre de molécules nécessaires pour former une monocouche complète sur la surface solide et σ , l'air occupée par une molécule, il est clair que l'air, S , de la surface du solide est : $S = N_m \cdot \sigma$. Le tracé de la quantité $P / (V(P-P_0))$ en fonction de P/P_0 dans l'intervalle $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$, donne une droite de pente $(C-1) / V_m \cdot C$ et d'ordonnée à l'origine $1 / (V_m \cdot C)$. La détermination graphique de la valeur du volume de la monocouche, V_m , permet de calculer la surface spécifique, S , du solide à partir de la relation:

$$S_{\text{BET}} \text{ (m}^2\text{/g)} = \frac{V_m}{22400} \cdot \sigma \cdot N \quad (6)$$

Où N représente le nombre d'Avogadro et σ l'aire d'encombrement superficiel de la molécule d'adsorbat.

Une autre caractéristique très importante pour les matériaux poreux, que nous avons signalés dans le chapitre I, est la texture poreuse qui est définie grâce à la géométrie des vides (interstices ou espaces entre les particules) et des pores qui sont présents à l'intérieur de ces composés. Un autre concept en relation avec la texture est la porosité qui est associée à l'espace occupé par les pores dans un matériau.

Le volume total des pores (V_p) est souvent déterminé à partir de la quantité de gaz (ou de vapeur) adsorbé à une pression relative proche de l'unité en supposant que les pores soient remplis par condensation du gaz dans l'état liquide. La dernière information qui peut être obtenue d'une analyse d'adsorption de gaz est la détermination du volume des micropores (V_m).

Le processus d'adsorption dans les micropores est beaucoup plus fort que sur des surfaces planes de méso et macropores. La molécule d'adsorbat dans le micropore est étroitement entourée par les murs des pores. En raison de la relation force-distance caractéristique des forces d'adsorption (forces dispersives d'attraction pour une molécule proche d'une surface solide) dans des pores petits, l'adsorbat interagit avec le plus grand nombre d'atomes présents à la surface du mur du solide, par rapport aux pores plus larges, où la proximité d'un mur génère des interactions beaucoup plus faibles en comparaison des autres murs. Par adsorption de la phase gazeuse, la théorie de remplissage du volume des micropores a été proposée par Dubinin-Radushkevich (DR).

III-2-2 Théorie de Dubinin

Le modèle du remplissage des micropores développé par Dubinin dans les années 40 a contribué à la description de l'adsorption dans les solides microporeux. Ce modèle est basé sur la corrélation entre la quantité adsorbée et le potentiel d'adsorption. Ce potentiel représente le changement d'énergie libre entre la phase solide et la phase adsorbée (à température T et à pression d'équilibre P), en supposant que la phase adsorbée et la phase vapeur soient en équilibre. Ce potentiel d'adsorption (A) est défini par [65] :

$$A = RT \ln(P_0/P) = - \Delta G \quad (7)$$

Ce potentiel représente le changement d'énergie libre de Gibbs entre la phase liquide (à température T et à pression de saturation P_0) et l'état adsorbé (à température T et à pression d'équilibre P).

En 1947, Dubinin et Radushkevich ont proposé la relation permettant de décrire l'adsorption de molécules organiques par les charbons actifs [64]. Sous sa forme moderne, l'équation de Dubinin-Radushkevich (DR) s'écrit :

$$W = W_0 \exp - \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \quad (8)$$

On remplaçant le potentiel thermodynamique de Polanyi, A, par son expression (équation (7)) dans l'équation (8) on déduit l'équation de Dubinin-Radushkevich :

$$W = W_0 \exp - [(RT/\beta E_0) \ln(P_0/P)]^2 \quad (9)$$

La linéarisation de l'équation (9) donne :

$$\ln W = \ln W_0 - \frac{R^2 T^2}{\beta^2 E_0^2} \ln^2 P_0/P \quad (10)$$

Ou encore

$$\ln W = \ln W_0 - \frac{BT^2}{\beta^2} \ln^2 P_0/P \quad (11)$$

où W est le volume de gaz adsorbé à la pression relative P/P₀,

W₀ : le volume maximal des micropores de l'adsorbant accessible à l'adsorbat,

B : constante structurale de l'adsorbant,

β : le coefficient d'affinité de l'adsorbat, il permet de prendre en considération la nature de l'adsorbat, ce qui permet la comparaison des courbes caractéristiques pour divers adsorbats avec un étalon de référence qui est le benzène dont la valeur de $\beta = 1$.

E_0 : l'énergie caractéristique du solide. Ce dernier est une fonction inverse de la largeur L des pores [82] :

$$L_0 = 10,8/(E_0 - 11.4) ; (E_0 > 20 \text{ kJ mol}^{-1}) \quad (12)$$

$$L_0 = 24/E_0 ; (E_0 < 20 \text{ kJ mol}^{-1}) \quad (13)$$

En pratique, si les données expérimentales obéissent à l'équation (11), le graphe $\ln(W)$ en fonction de $\ln^2 \frac{P_0}{P}$ devrait donner une ligne droite dans un intervalle de pression relative entre 10^{-5} et 0,2 avec l'intercepte à l'origine égal au volume total des micropores W_0 . Les valeurs des constantes B et E_0 peuvent être évaluées à partir de la pente de la droite. Lorsque la pente devient plus importante, la distribution des micropores s'élargit, c'est-à-dire la taille moyenne des pores devient plus grande.

Le volume W (cm^3/g) de l'adsorbat en phase adsorbée est lié au volume V (cm^3/g , TPN) de l'adsorbat en phase gazeuse par la relation :

$$W (\text{cm}^3/\text{g}) = \frac{V.M}{22400.\rho} \quad (14)$$

Avec :

M : la masse molaire de l'adsorbat,

V : volume de l'adsorbat à l'état gazeux supposé gaz parfait

ρ : la masse volumique de l'adsorbat en phase adsorbée à la température T .

La relation liant la surface spécifique, S (m^2/g) au volume maximal des micropores, W_0 , est donnée par :

$$S (\text{m}^2/\text{g}) = W_0.N.\sigma (\rho/M) \quad (15)$$

où σ est l'aire d'encombrement superficiel d'une molécule d'adsorbat et N le nombre d'Avogadro. Cependant, Dubinin [39] estime que ce concept de surface spécifique des micropores est dénué de toute signification physique et qu'il est préférable de caractériser un matériau microporeux par son volume microporeux.

En 1971 Dubinin et Asthakov ont généralisé l'équation (8) sous la forme (16) [83-85] prise comme conséquence des diverses études réalisées sur des charbons activés et des zéolites et applicable généralement pour les solides poreux.

$$W = W_0 \exp - \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^n \quad (16)$$

L'exposant n reflète l'hétérogénéité énergétique de la surface du solide. En effet, plus il est élevé, plus la structure du solide est homogène. Dans le cas des charbons actifs, il est normalement compris entre 1,5 et 3, la valeur $n = 2$ étant la plus fréquente.

Pour de nombreux adsorbants microporeux, Marsh et Rand [86] ont montré que le tracé de l'équation (11) présente souvent des écarts par rapport à la linéarité. Pour les basses pressions relatives (correspondant aux hauts potentiels), cet écart peut être dû à une hétérogénéité de surface faisant intervenir d'autres énergies que l'énergie caractéristique E_0 . Si cet écart se produit aux hautes pressions relatives (correspondant aux bas potentiels), il est en général dû à l'adsorption en multicouche dans des pores plus larges qui peut faire intervenir également d'autres énergies que l'énergie E_0 . Dans le cas où une adsorption multicouche sur la surface externe a lieu, l'isotherme d'adsorption est de type II. Afin d'analyser correctement ce type d'isotherme par la méthode DR, il est nécessaire de retirer la contribution de l'adsorption sur la surface externe (autre que celle des micropores) à chaque point de l'isotherme d'adsorption. On retrouve ainsi une isotherme d'adsorption de type I ou plus généralement une isotherme dont le palier est plus horizontal que l'isotherme initiale. L'aire de la surface externe peut être obtenue par la méthode comparative dite méthode α_s .

III-2-3 Méthode comparative α_s

Dans le cas d'une microporosité hétérogène, les déviations observées aux basses pressions relatives, mentionnées dans le paragraphe précédent, sont attribuées à un second processus de remplissage intervenant dans des pores plus larges (supermicropores). Dans ce cas, l'application de la méthode de Dubinin-Radushkevich à l'adsorption d'azote à -196°C ne permet pas une bonne estimation du volume total des micropores et de la surface externe (autres que celle des ultramicropores). De nombreux travaux ont permis d'établir que la

méthode α_s appliquée à l'adsorption d'azote conduit à l'évaluation du volume microporeux total [80,87].

L'évaluation de l'aire externe a été proposée par Lippens et de Boer [88] par la « méthode t » qui consiste à comparer les épaisseurs (t) de la couche adsorbée sur un adsorbant à une certaine pression relative, avec l'épaisseur de la couche adsorbée sur un solide non poreux pris pour référence à la même pression relative. Pour déterminer la quantité adsorbée, la « méthode t » fait intervenir le volume adsorbé pour former la monocouche (V_m), obtenu par la méthode BET. Pour ne pas utiliser le résultat du modèle BET, Sing [89] propose de modifier la « méthode t » en ne faisant plus intervenir V_m mais la quantité adsorbée à P/P_0 égale à 0,4 ($V_{0,4}$). Le choix de cette valeur est dicté par le fait qu'à cette pression relative tous les micropores sont remplis. La quantité α_s d'un échantillon est alors définie par la relation :

$$\alpha_s = V_a / V_{0,4} \quad (17)$$

V_a étant le volume adsorbé à une pression relative P/P_0 .

La courbe représentant la variable α_s en fonction de P/P_0 pour un échantillon non poreux pris comme référence est appelée « courbes- α_s » de référence. On peut déduire de l'ordonnée à l'origine de la partie linéaire de cette courbe l'aire de la surface externe de l'échantillon de référence.

Pour caractériser un échantillon par la méthode α_s , il faut disposer d'une courbe α_s de l'échantillon de référence. La courbe dite α_s -plot est la représentation paramétrée par P/P_0 de α_s de l'échantillon (α_s , éch) en fonction de α_s du matériau de référence (α_s , réf). Cette courbe est obtenue en pratique par l'interpolation des points de l'isotherme d'adsorption de référence aux pressions relatives de l'isotherme d'adsorption de l'échantillon que l'on cherche à caractériser. La Figure 23 représente l'allure générale d'une courbe α_s -plot.

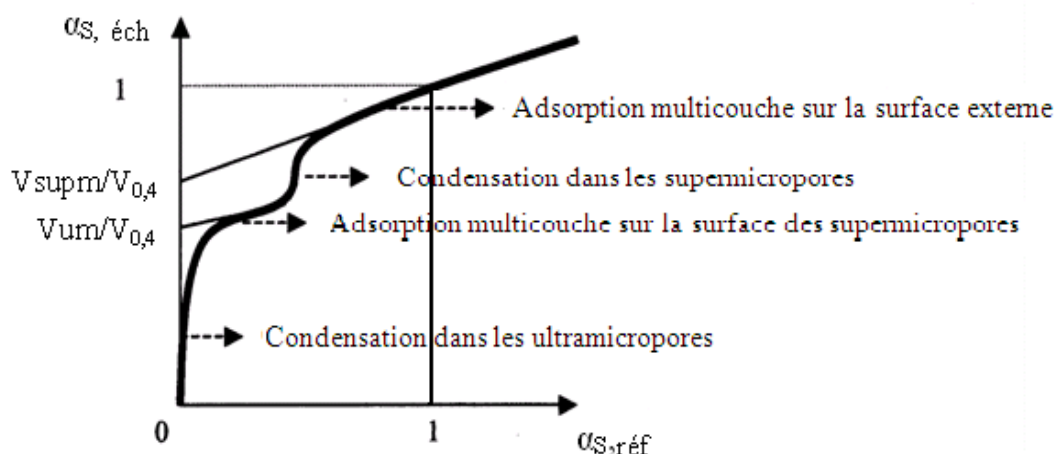


Figure 23 : Représentation d'une courbe α_s

Les ruptures de pente de la courbe traduisent, tout comme les ruptures de pente des isothermes d'adsorption, des changements d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant [90]. L'allure de la courbe permet ainsi d'avoir des informations sur le type de pores de l'échantillon. De manière générale dans le cas d'échantillon poreux, les portions linéaires représentées sur la figure 3 nous permettent de déduire les volumes des ultramicropores et des supermicropores, ainsi que les aires de la surface externe et des supermicropores.

Le début de la courbe correspond à l'adsorption de gaz à des pressions relatives de l'ordre de 10^{-6} dans les pores les plus étroits : les ultramicropores. Pour des valeurs de α_s inférieures à 0,5, on peut parfois observer une portion linéaire correspondant à une adsorption multicouche sur les surfaces des supermicropores. L'intersection de cette portion linéaire avec l'axe des ordonnées permet d'obtenir le volume d'ultramicropores (V_{um}) [91]. S'il existe une portion linéaire pour des valeurs de α_s supérieures à 0,5, alors cette portion traduit l'adsorption multicouche sur la surface externe. La quantité de micropores (V_m) est alors donnée par l'intersection de la partie linéaire avec l'axe des ordonnées.

III-3 Etude de la texture poreuse par la méthode d'adsorption de gaz

III-3-1 Principe

Une quantité connue de gaz est mise au contact de l'adsorbant, à une température définie, dans une enceinte dont on connaît exactement le volume. Une partie du gaz s'adsorbe sur la surface solide. Après avoir laissé l'équilibre d'adsorption s'établir, on mesure la variation de pression. L'application de la loi des gaz parfaits permet de calculer la quantité de molécules qui restent en phase gazeuse. La différence entre les quantités de gaz en phase gazeuse avant et après adsorption représente la quantité adsorbée par le solide.

III-3-2 Etude de la texture poreuse par l'adsorption d'azote

III-3-2-1 Technique expérimentale :

Avant toutes mesures d'adsorption, les échantillons ont subi un dégazage pendant quinze heures à la température de 140°C sous vide de 10^{-6} mmHg. Ce traitement permet de débarrasser les échantillons de toutes traces d'air, d'humidité ou d'autre gaz fixés sur leurs surfaces. Les mesures d'isothermes d'adsorptions, mesurées à la température de l'azote liquide (-196°C), ont été réalisées au moyen d'un appareil volumétrique conventionnel au département de chimie inorganique de l'université de la Grenade (Espagne). Le temps d'adsorption alloué à chaque mesure est d'une heure. Le volume de la rampe de mesure et le volume de l'ampoule (appelé volume mort) sont mesurés par détente d'hélium.

VI-3-2-2 Résultats et discussions

Les isothermes d'adsorption d'azote mesurées sur le charbon actif non oxydé et oxydé par les différentes concentrations des solutions d'acide nitrique à ébullition sous reflux, sont représentées sur la figure 24.

A première vue, les quatre isothermes sont de type I en accord avec la classification de l'IUPAC, ce qui est caractéristique d'une adsorption dans les micropores. Aux faibles pressions relatives, l'adsorption d'azote sur les échantillons CA et CA2N est plus forte dans les petits micropores en raison des fortes interactions gaz-solide. Aux pressions relatives plus élevées, les isothermes d'adsorptions mesurées sur ces deux échantillons présentent une branche linéaire (asymptote horizontale) et parallèle à l'axe P/P_0 . Ces allures indiquent une

microporosité homogène et correspondent à un remplissage des micropores qui ne peuvent contenir plus d'une couche moléculaires. Par contre, dans le cas des échantillons traités par les solutions de concentrations 4N et 6N d'acide, cette linéarité disparaît ; ce qui suggère l'existence d'une microporosité plus large pour ces deux échantillons. Il est à noter que la capacité d'adsorption de l'échantillon CA6N est presque nulle.

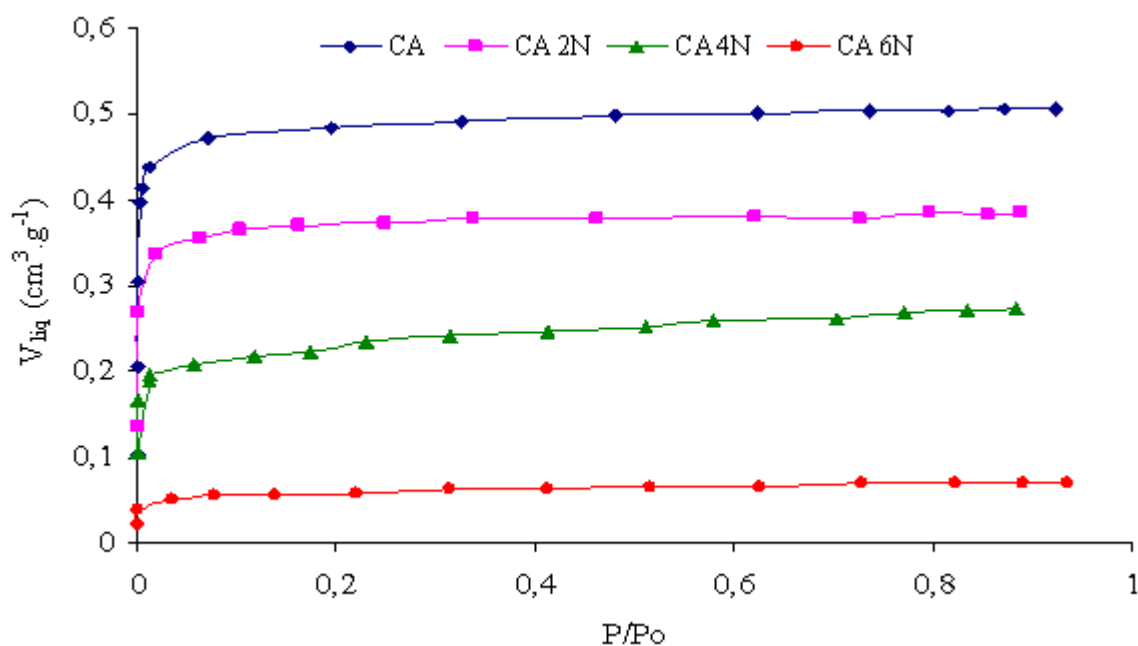


Figure 24 : Isothermes d'adsorption de N₂ sur CA et CA oxydé par HNO₃ à différentes concentrations.

On peut observer également que le traitement du charbon actif, CA, en fonction de la concentration des solutions d'acide nitrique fait diminuer la capacité d'adsorption des échantillons dans l'ordre suivant : CA > CA2N > CA4N > CA6N.

Dans le tableau 5, nous avons reporté les valeurs des paramètres texturaux des différents échantillons déterminées à partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K. Le volume des micropores, W_0 , l'énergie caractéristique des échantillons, E_0 et le diamètre moyen des pores, L_0 , sont déterminés par la théorie de Dubinin-Radushkevich appliquée aux isothermes d'adsorptions d'azote. Le volume total des pores, V_s , est déterminé à partir des isothermes d'adsorption d'azote à la pression relative $P/P_0 = 0,97$. Il ressort des valeurs de ce

tableau que le traitement à l'acide nitrique du charbon actif initial, CA réduit considérablement les valeurs des paramètres texturaux (S_{N_2} , W_0 , V_s). Cette réduction dépend principalement de la concentration des solutions de l'acide nitrique utilisée comme le montrent clairement la figure 25 (a et b). Il est intéressant de remarquer que ces trois paramètres varient linéairement avec la concentration de la solution de HNO_3 . Cette linéarité permet de déduire facilement mais d'une manière approximative, les valeurs des paramètres du charbon actif oxydé pour toute concentration de solution d'acide comprise dans l'intervalle [0-6N].

Table 5 : Paramètres texturaux obtenus à partir des isothermes d'adsorption de N_2 à 77 K.

Echantillon	S_{N_2} (m^2/g)	W_0 ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	E_0 ($kJ \cdot mol^{-1}$)	L_0 (nm)	V_s ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
CA	1241	0,49	25,17	0,78	0,51
CA 2N	945	0,38	23,11	0,92	0,40
CA 4N	553	0,22	22,66	0,96	0,27
CA 6N	138	0,06	20,92	1,15	0,08

La chute importante de ces trois paramètres et particulièrement pour les concentrations élevées (4N et 6N), peut être attribuée à la destruction partielle des cloisons des micropores du charbon actif initial [92,93]. Ceci est confirmé par l'augmentation du diamètre moyen des pores, L_0 , et la diminution des valeurs de l'énergie caractéristique des échantillons, E_0 . La réduction du volume microporeux, W_0 , et de la surface équivalente peut être aussi attribuée à la fixation de groupements oxygénés de surface introduits lors du traitement acide (tableau 2). Ces groupement fonctionnels sont probablement fixés sur la plus part des sites actifs, c'est-à-dire à l'entrée des pores ; ce qui gêne bien évidemment l'accessibilité des molécules d'azote à l'intérieur de la microporosité et en conséquence, le volume d'adsorption diminue [6,7,94-99]. Il est à remarquer aussi que lorsque le charbon actif, CA, est traité avec la concentration 2N d'acide, l'étendue de la modification de la texture poreuse est moins importante.

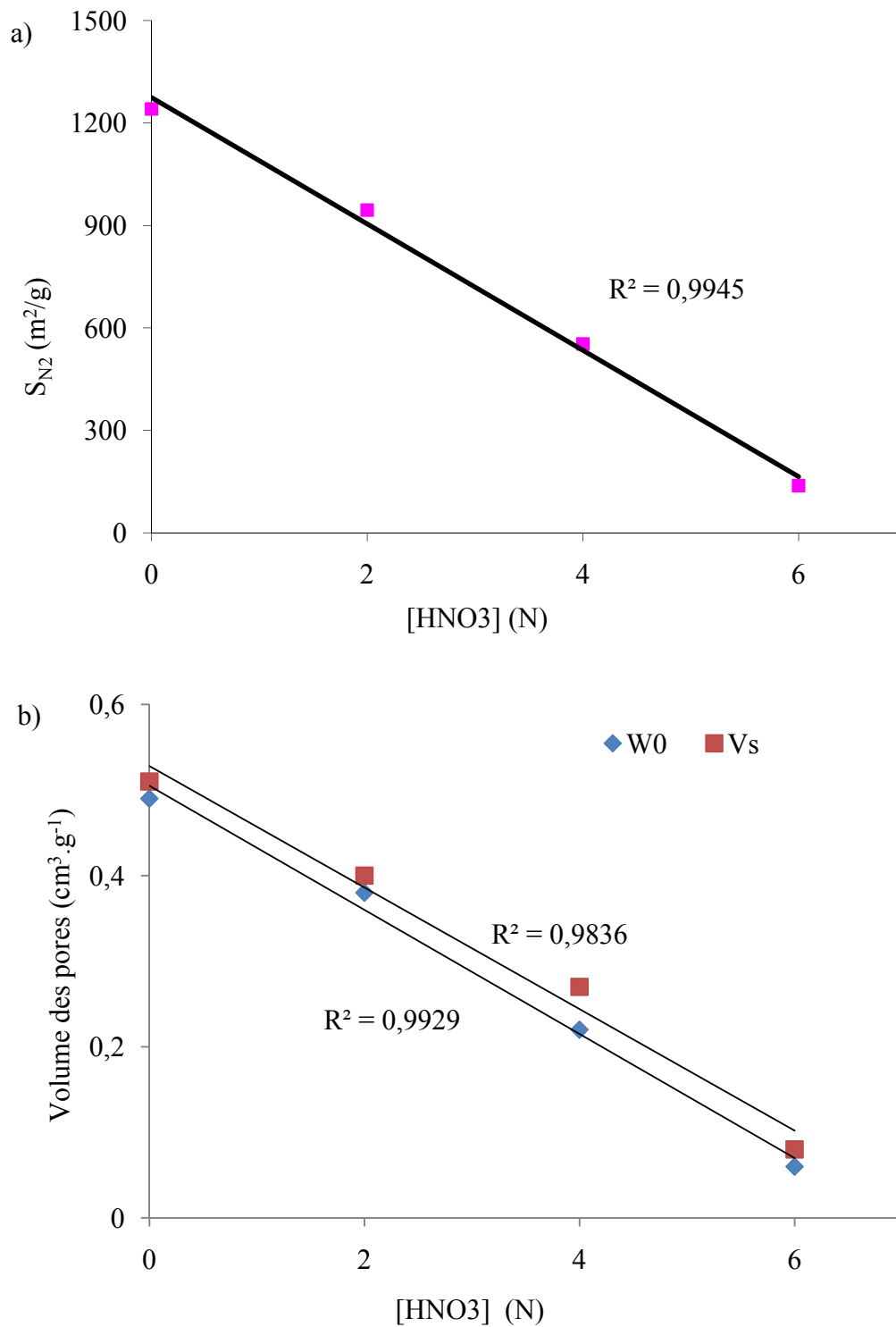


Figure 25 : a) Evolution de S_{N_2} en fonction de la concentration de HNO₃. b) Evolution de W_0 et V_s en fonction de la concentration de HNO₃.

Pour vérifier le phénomène de destruction de la porosité des échantillons, sous l'effet de la concentration des solutions d'acide nitrique, nous avons traité le charbon actif, CA, par une solution de concentration 6N d'acide mais cette fois-ci à une température de 80°C (traitement doux) pendant trois heures. Les paramètres texturaux de cet échantillon, déduits à partir de l'isotherme d'adsorption d'azotes (tableau 6), montrent clairement que la destruction de la microporosité est principalement attribuée au mode de traitement à l'acide du charbon actif CA. En effet ; dans le cas du traitement à température modérée, c'est-à-dire à 80°C (sans reflux), nous assistons à une réduction de 14% des paramètres, S_{N_2} et W_0 , par rapport aux valeurs du charbon actif, CA, alors que dans le cas de CA6N (traitement à reflux), cette réduction est de l'ordre de 89% .

Table 6 : Effet du mode de traitement acide sur destruction de la microporosité

Echantillon	S_{N_2} (m ² /g)	W_0 (cm ³ . g ⁻¹)	E_0 (kJ. mol ⁻¹)	L_0 (nm)
CA	1241	0,49	25,17	0,78
CA 6N	138	0,06	20,92	1,15
CA6N-80	1064	0,42	23,65	0,88

III-3-3 Etude de la texture poreuse par l'adsorption de dioxyde de carbone

Depuis que la méthode BET [63] à été développée en 1938, les mesures des surfaces spécifiques des adsorbants poreux sont déterminées à partir des isothermes d'adsorption d'azote à la température de -196°C. En 1953, Maggs [98] a montré que dans l'intervalle de température (-160, -80°C), la capacité d'adsorption d'azote sur les charbons microporeux augmente avec l'augmentation de la température. Ces observations suggèrent qu'il existe un phénomène de diffusion activée de l'azote à -196°C. En tenant compte de ce phénomène, il a été admis que l'adsorption d'azote à -196°C ne mesure pas la totalité de l'aire de surface de ces charbons.

C'est pour cette raison qu'on a eu recours, pour la mesure des surfaces spécifiques, à des gaz dont la température critique est plus élevée et de faible dimension moléculaire. C'est ainsi que Marsh et Siemieniowska [99] préconisent, pour évaluer l'air de la surface des solides microporeux, l'utilisation de l'équation de Dubinin [39] appliquée à l'adsorption de dioxyde de carbone (diamètre moléculaire = 3,3 Å et de température critique égale à 31,5°C) à la température ambiante. A titre comparatif, le diamètre moléculaire et la température critique de l'azote sont respectivement 3,65 Å et -196°C.

III-3-3-1 Technique expérimentale

Les isothermes d'adsorption du dioxyde de carbone sont mesurées à 273 K dans le même appareil volumétrique utilisé pour la détermination des isothermes d'adsorption d'azote. Le temps d'équilibre correspondant à chaque point de l'isotherme est de 60 minutes.

III-3-3-2 Résultats et discussions

III-3-4 Application de la méthode Dubinin-Radushkevich aux isothermes d'adsorption de dioxyde de carbone

Les résultats de l'application de la méthode de Dubinin-Radushkevich aux isothermes d'adsorption de dioxyde de carbone à la température de 0°C, sur les différents échantillons, sont consignés dans le tableau 7 et dans lequel nous avons fait figurer, à titre comparatif, les paramètres texturaux obtenus à partir des isothermes d'adsorption d'azote.

A l'exception de l'échantillon traité par la concentration 6N d'acide nitrique, les valeurs des surfaces spécifiques équivalentes, $S(\text{CO}_2)$ et celles des volumes microporeux, $W_0(\text{CO}_2)$, déterminées par la méthode Dubinin-Radushkevich appliquée aux isothermes d'adsorption de dioxyde de carbone à 273 K sont inférieures à celles déduites par la méthode BET appliquée aux isothermes d'adsorption d'azote à 77 K. Ceci montre que, lors de l'adsorption, les molécules d'azotes ne rencontrent aucun problème de diffusion dans les micropores. Cette conclusion est même soutenue par les transformées de Dubinin-Radushkevich (figure 26) dont lesquelles nous remarquons qu'aucun échantillon présente une déviation de la linéarité à basses pression relative. Dans le cas des échantillons CA4N et CA6N, cette déviation est observée à des pressions relatives élevées qui avoisine l'unité ; ce qui pourrait être le signe d'une adsorption en multicouche [100]. Cependant, ces écarts ne

nous permettent pas de conclure qu'ils sont dus à une adsorption dans les petites mésopores, car les petites différences observées entre W_0 (N₂) et V_s (tableaux 5 et 7) semblent indiquer qu'il n'y a pas de condensation capillaire dans les mésopores, de plus, ces volumes ne sont pas vraiment significatif et, particulièrement dans le cas de l'échantillon CA6N.

Tableau 7 : Paramètres texturaux obtenus à partir des isothermes d'adsorption de CO₂ à 0°C.

Echantillon	Adsorbat	S (m ² /g)	W ₀ (cm ³ . g ⁻¹)	E ₀ (kJ . mol ⁻¹)	L ₀ (nm)	V _s (cm ³ . g ⁻¹)
CA	N ₂	1241	0,49	25,17	0,78	0,51
	CO ₂	1223	0,43	27,17	0,68	---
CA2N	N ₂	945	0,38	23,11	0,92	0,40
	CO ₂	863	0,32	29,35	0,60	---
CA4N	N ₂	553	0,22	22,66	0,96	0,27
	CO ₂	459	0,16	34,55	0,47	---
CA6N	N ₂	138	0,06	20,92	1,15	0,08
	CO ₂	342	0,12	34,96	0,46	---

Le volume microporeux (W_0) de l'échantillon CA6N déterminé par l'adsorption de dioxyde de carbone est légèrement supérieur à celui déterminé par l'adsorption d'azote (tableau 5 et 7). L'écart observé ne peut pas être dû aux problèmes de diffusion des molécules d'azote puisqu'aucune déviation par rapport à la linéarité n'est observée pour cet échantillon à basse pression relative (figure 26). Il est dû probablement au fait que le traitement du charbon actif, CA, par une concentration élevée (6N) d'acide, affecte la microporosité accessible aux molécules d'azote, c'est-à-dire les pores dont le diamètre est supérieur à 0,7 nm.

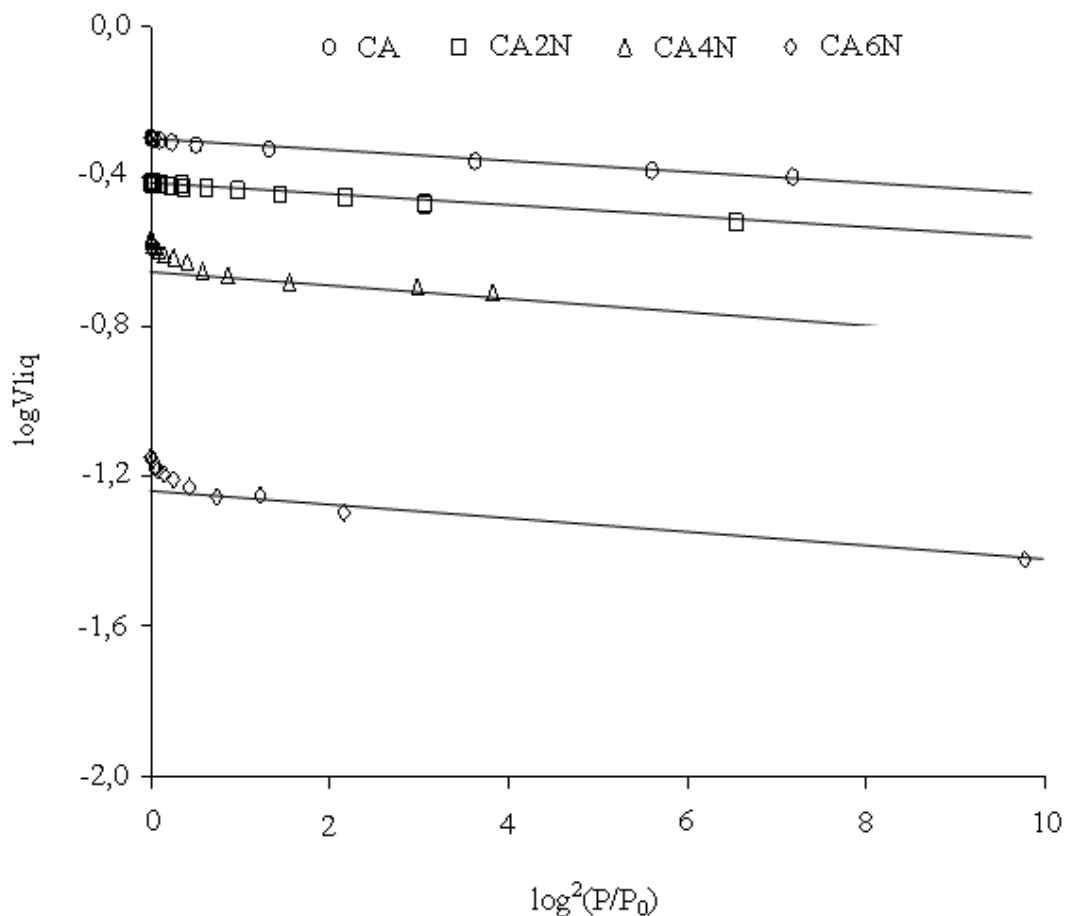


Figure 26: Courbes caractéristiques de Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption de N_2 à 77K.

Comme nous le constatons dans les tableaux 5 et 7, le diamètre moyen des pores des échantillons, déterminé par adsorption d'azote, augmente avec la concentration d'acide ; alors que celui déterminé par adsorption de dioxyde de carbone diminue. Ces faits, en plus des valeurs des volumes d'adsorption de CA6N, nous suggèrent que les deux effets de traitement, c'est-à-dire la fixation des groupements fonctionnels de surface susceptibles de bloquer l'entrée des pores et la destruction partielle des cloisons séparant les micropores, sont produits essentiellement dans une gamme très spécifique de la microporosité.

Il est intéressant de noter que, pour une valeur de 0,35 du paramètre β , utilisée dans l'équation de Dubinin-Radushkevich, la limite supérieure de la taille des micropores accessibles au dioxyde de carbone, c'est-à-dire la gamme des ultramicropores, est de 0,7 nm. Néanmoins, la gamme des micropores accessibles aux molécules d'azote s'étend des ultramicropores aux

super micropores (petits mésopores). Ainsi, il semble que le traitement acide entrave l'accès aux micropores constituant la limite supérieure dans le cas de l'adsorption du dioxyde de carbone ; ce qui limite l'adsorption à une microporosité étroite c'est-à-dire aux ultras micropores. Contrairement à l'adsorption d'azote, cette gamme de micropores correspond à la limite inférieure. Alors, la destruction ou le blocage des pores provoque une augmentation des valeurs de leur diamètre moyen, L_0 .

III-3-5 Distribution de la taille des pores

La structure poreuse des adsorbants constitue un élément clef pour la mise en œuvre de toutes applications industrielles. La description quantitative et qualitative de cette structure en termes de distribution de la taille des pores, PSD, (Pore Size Distribution) joue un rôle très important dans la prédiction de l'adsorption des charbons actifs. Dans ce travail, cette distribution est évaluée par le calcul des isothermes individuelles dans des pores modèles en utilisant la technique de Monte Carlo dans l'ensemble Grand Canonique (GCMC) qui permet de décrire l'adsorption dans chaque classe de pore et, par conséquent, prédire une isotherme totale par pondération sur toutes les isothermes individuelles. L'ajustement de cette isotherme à l'isotherme expérimentale permet de calculer la distribution de la taille des micropores.

III-3-5-1 Généralités

La méthode de simulation Monte Carlo doit son nom à Metropolis et Ulam dans les années quarante [101]. En effet, ces auteurs sont les premiers à avoir décrit cette méthode pour des applications militaires concernant les premières bombes atomiques. En effet, les travaux réalisés à Los Alamos consistaient à simuler directement les problèmes de dispersion et d'absorption de neutrons dans les matériaux fissibles. Grâce au développement informatique, ces techniques sont aujourd'hui introduites dans de nombreux champs d'applications, qui peuvent avoir peu en commun.

VI-3-5-2 Principe de la méthode

Cette méthode de simulation, dont les fondements s'appuient sur la mécanique statistique, l'élément de base des simulations est le champ de force qui permet de calculer l'énergie totale du système en sommant l'énergie de chacune des interactions du système. Il s'agit d'établir une suite de configuration de l'ensemble (appelé chaîne de Markov), et une base statistique sur laquelle on pourra effectuer des moyennes. La réussite dépend de la

rigueur employée pour construire un ensemble aussi représentatif que possible de l'espace complet des configurations.

VI-3-5-3 Méthode de Monte Carlo dans le cas de l'adsorption gaz-solide

La première approche utilisée pour calculer l'adsorption dans des pores modèles fut la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) du mot anglais Density Functional Theory. Dans cette approche, les interactions entre molécules sont divisées en deux parties, une partie répulsive à courte portée et une partie attractive à longue portée. Ces deux parties sont traitées séparément [102]. Walton et Quirke [103] ont montré que pour des pores larges, la théorie conduit à des résultats satisfaisants, contrairement aux pores étroits où les résultats sont moins bons. En effet, dans cette dernière classe de pores, les interactions à courte portée et à grande portée sont extrêmement corrélées et ne peuvent pas être traitées séparément.

Avec les progrès de l'informatique, les simulations numériques de type Monte Carlo sont devenues courantes. Ainsi, Gusev et al ont été les premiers à utiliser les simulations numériques de Monte Carlo dans l'ensemble Grand Canonique (GCMC) pour calculer la fonction de distribution des micropores [104]. Un nombre intéressant de publications a suivi, notamment pour l'adsorption du dioxyde de carbone [105,106], l'azote [107-109] et le méthane [104].

VI-3-5-4 Ensemble grand-canonique (μ , V, T)

La Simulation de Monte Carlo dans l'ensemble Grand Canonique (GCMC) est une méthode très utile pour fournir des informations importantes concernant l'adsorption des gaz sur des matériaux poreux. Celle-ci conserve le potentiel chimique, la température et le volume constant alors que le nombre de molécules dans la cellule de simulation (pore modèle dont la géométrie est définie) est autorisé à fluctuer jusqu'à ce que l'équilibre s'établisse, comme c'est le cas dans des mesures expérimentales réelles. Le système progresse par déplacement, suppression ou addition de molécules en acceptant ou non les différentes configurations moléculaires selon la valeur du facteur de Boltzmann appropriées [110,111]. Le nombre de molécules par unité de volume des pores peut être obtenu par une moyenne sur les configurations générées. Par conséquent, La partie principale des algorithmes utilisés dans ces simulations est basé sur le calcul de l'énergie potentielle en fonction des différentes configurations des molécules d'adsorbat. Celle-ci est déterminée en utilisant un potentiel

d'interactions adéquat qui représente les forces d'attraction et de répulsion entre les adsorbats d'un côté, et entre les adsorbats et les atomes de carbones constituant les parois du pore d'un autre côté.

VI-3-5-5 Modélisation de l'adsorption d'azote dans des pores modèles

Pour déterminer le potentiel de ces interactions, il est nécessaire de définir une géométrie adéquate de pore modèle. Dans le cas de l'adsorption par les charbons actifs, nous avons adopté la géométrie en forme de fente que nous présentons sur la figure 27. Chaque paroi du pore est constituée de trois couches de graphite séparées par une hauteur, h , dans le plan x, y . Classiquement, cette hauteur, utilisée dans les calculs, représente la distance entre deux atomes de carbone des plans de surface des parois opposées. Ce pore modèle, appelé aussi cellule de simulation, est soumis à des conditions aux limites dans les directions (x, y) ce qui nous permettra de faire des simulations sur plusieurs pores modèles de largeurs différentes, il suffit pour cela d'augmenter la hauteur, h , entre les deux parois du pore. Les plans de graphène sont séparés par une distance uniforme de $0,335 \text{ nm}$.

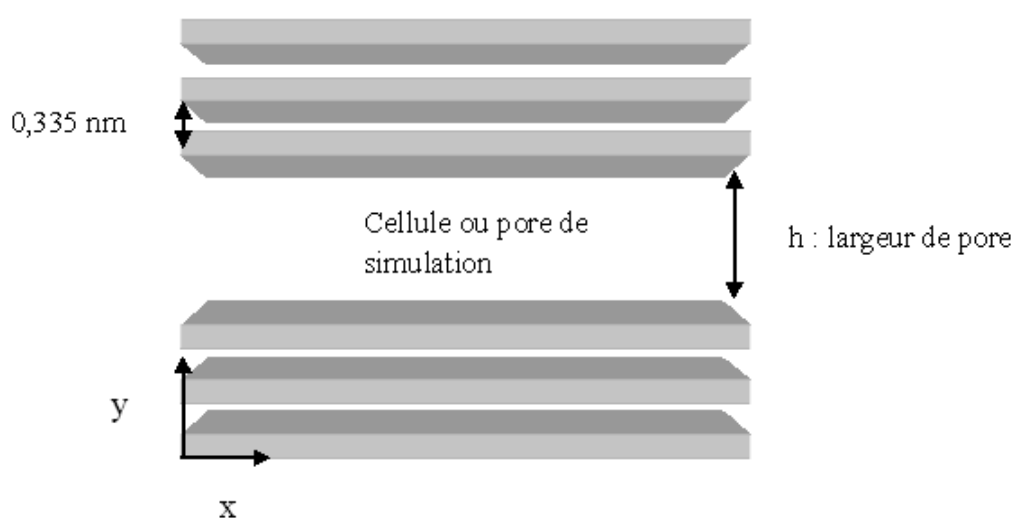


Figure 27 : Géométrie de pore modèle en forme de fente.

L'adsorption est due au recouvrement des forces sur les deux parois du pore. Au fur et à mesure que la largeur du pore augmente, le potentiel d'adsorption diminue. A la limite, le pore correspond à deux surfaces graphitiques distinctes (Figure 28).

Dans ce travail, les interactions entre les molécules d'azote (interactions gaz-gaz) d'une part, et entre les atomes de graphite et les molécules d'azote (interaction solide-gaz) d'autre part, sont calculées au moyen du potentiel de Lennard-Jones 12 :6.

$$U_{gg}(r) = 4\varepsilon_{gg} \left[\left(\frac{\sigma_{gg}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{gg}}{r} \right)^6 \right] \quad (18)$$

$$U_{sg}(r) = 4\varepsilon_{sg} \left[\left(\frac{\sigma_{sg}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{sg}}{r} \right)^6 \right] \quad (19)$$

où ε est le minimum de l'énergie potentielle, σ la distance de contact et r la distance entre une molécules d'azote et un atome de carbone.

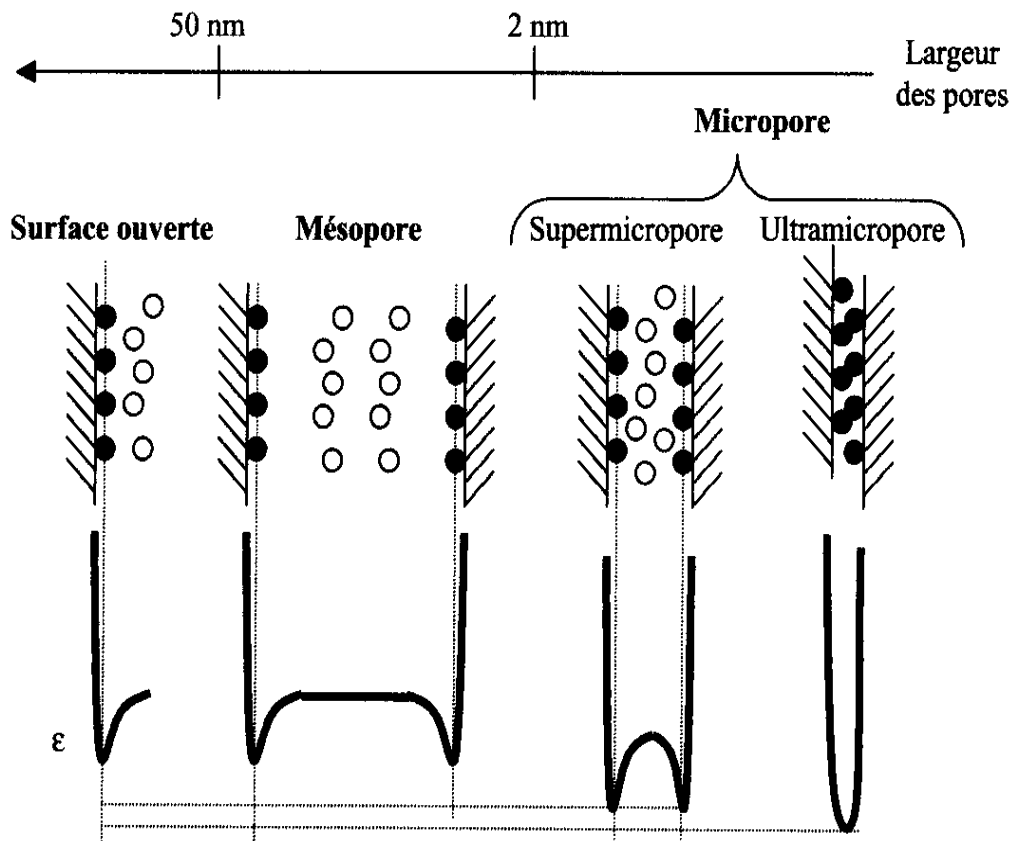


Figure 28 : Schémas de l'adsorption sur une surface ouverte, un macropore, un mésopore et un micropore.

Les valeurs des paramètres de Lennard-Jones, ε et σ , relevées dans la littérature, sont portées dans le tableau 8.

Tableau 8 : Paramètres de Lennard-Jones et longueur de liaison (d) utilisés dans la simulation de GCMC

Echantillon	σ (Å)	ε/K_B (k)	d (Å)
C (graphite) [112]	3,40	28,0	1,42
N ₂ [113]	3,31	37,3	1,09

Les isothermes modèles ainsi obtenues représentent le nombre de molécules d'azote adsorbées dans chaque classe de pores. Ce nombre doit être corrigé pour tenir compte de la différence entre une isotherme simulée et une isotherme expérimentale. En effet, l'adsorption calculée par les simulations de Monte Carlo est appelée isotherme absolue, et représente le nombre total de molécules adsorbées dans un pore de volume donné. En revanche, une isotherme expérimentale est une isotherme d'excès, elle représente la différence entre le nombre total de molécules adsorbées et le nombre de molécules qui peuvent exister dans le même volume en l'absence d'interaction gaz-solide. Comme le montre la figure 29, ce nombre de molécules (b) est soustrait du nombre total adsorbé dans le pore (a) pour avoir le nombre de molécules adsorbées en excès dans le pore (c).

Une fois les isothermes absolues converties en isothermes d'excès, le nombre de molécules adsorbées en excès est transformé en une densité d'excès par l'équation suivante :

$$N_{\text{ex}} (\text{mmol/cm}^3) = \frac{N_{\text{ex}} (\text{molécules / maille})}{V_g (\text{cm}^3) N_{\text{AV}}} \quad (20)$$

où N_{AV} est le nombre d'Avogadro et V_g , le volume correspond au volume réel de la maille élémentaire.

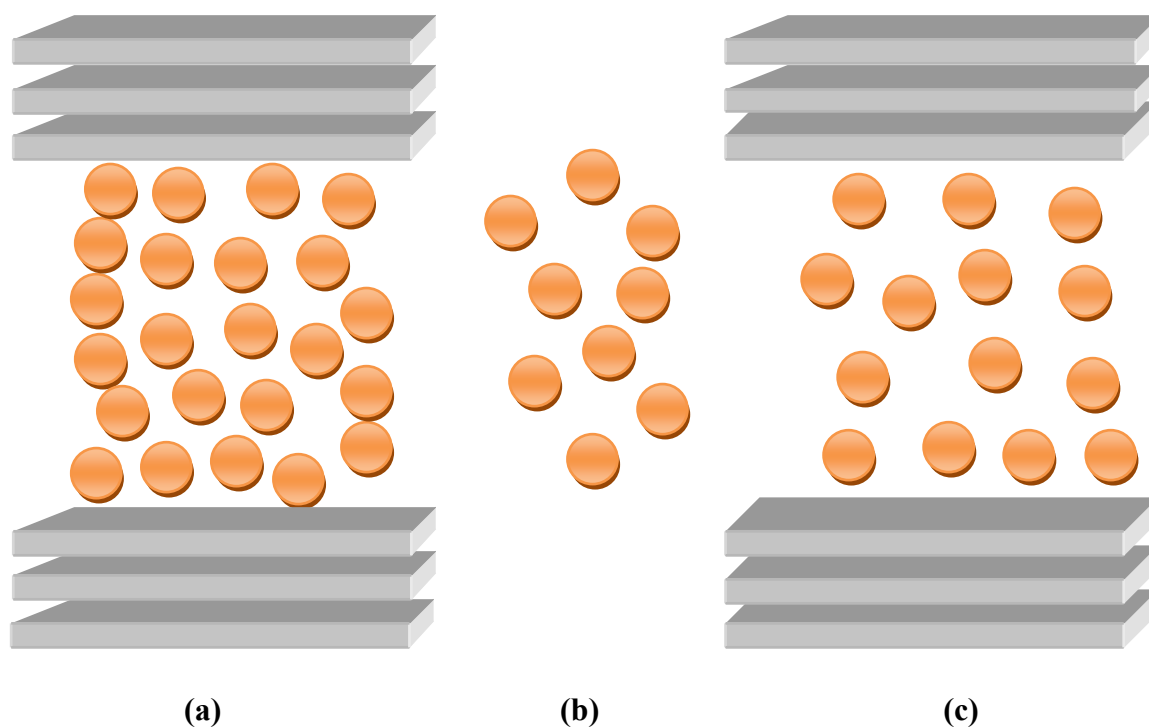


Figure 29 : Isotherme absolue (a) et isotherme d'excès (c)

III-3-5-6 Résultats et discussions

Afin de déterminer la distribution de la taille des pores de nos échantillons, nous avons calculé, pour chaque échantillon, les isothermes modèles (appelées aussi isothermes de Monte Carlo dans l'Ensemble Grand Canonique) pour différents pores modèles couvrant toute la gamme de la microporosité (0,3 à 4,2 nm) avec un intervalle variable allant de 0,1 à 0,4 nm en tenant compte des résultats obtenus par les isothermes expérimentales d'adsorption d'azote à -196°C sur les différents échantillons. Les isothermes obtenues sont représentées comme exemple sur la figure 30 où nous remarquons une bonne superposition des isothermes simulées et expérimentales.

La distribution de la taille des pores (PSD) des différents échantillons, obtenue par simulation des données expérimentales d'adsorption d'azote à -196°C (figure 31), montre que les courbes PSDs sont principalement unimodales dans toute la gamme des micropores. Les valeurs des diamètres moyennes des pores, correspondant au maximum des courbes, semblent être en très bon accord avec les valeurs L_0 du tableau 5. En effet, au fur et à mesure que la concentration des solutions d'acide nitrique augmente, les sommets des pics se déplacent vers les valeurs élevées de L_0 . Cette constatation témoigne la transition des ultras micropores aux supermicropores, provoquée par le processus de destruction partielle de la porosité par l'action de l'acide nitrique.

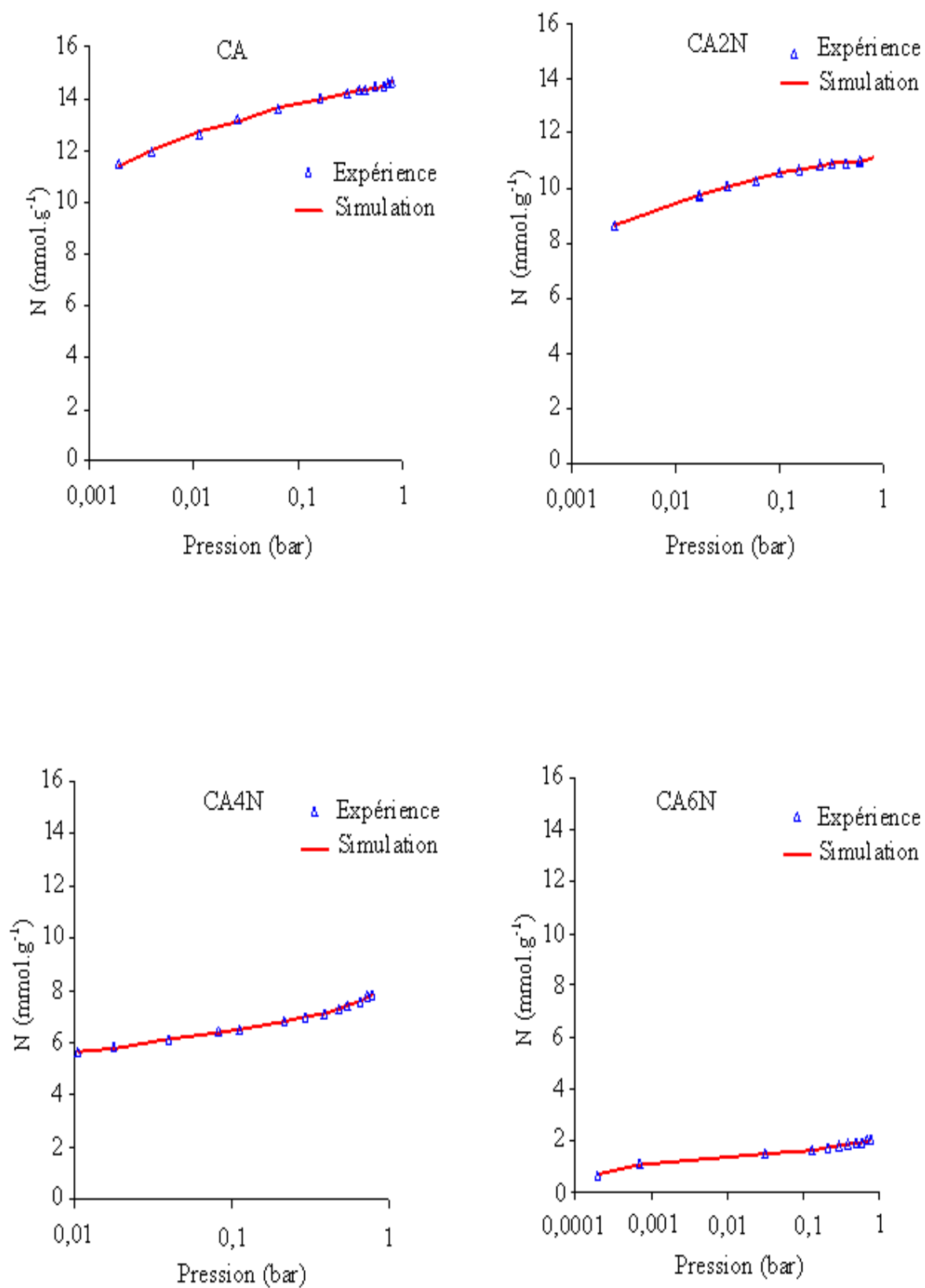


Figure 30 : Simulation des isothermes d'adsorption d'azote sur les quatre échantillons

Dans le cas du charbon actif traité par les concentrations 4N et 6N d'acide, les courbes de distribution de la taille des pores révèlent l'existence d'un deuxième pic beaucoup moins intense dans la région des mésopores (au-dessus de 2 nm) et dans lesquels il peut y avoir une adsorption en multicouche. Cette révélation confirme la déviation, soupçonnée à haute pression relative, des linéarités observées dans cette fraction de mésopores (figure 26) pour ces deux échantillons.

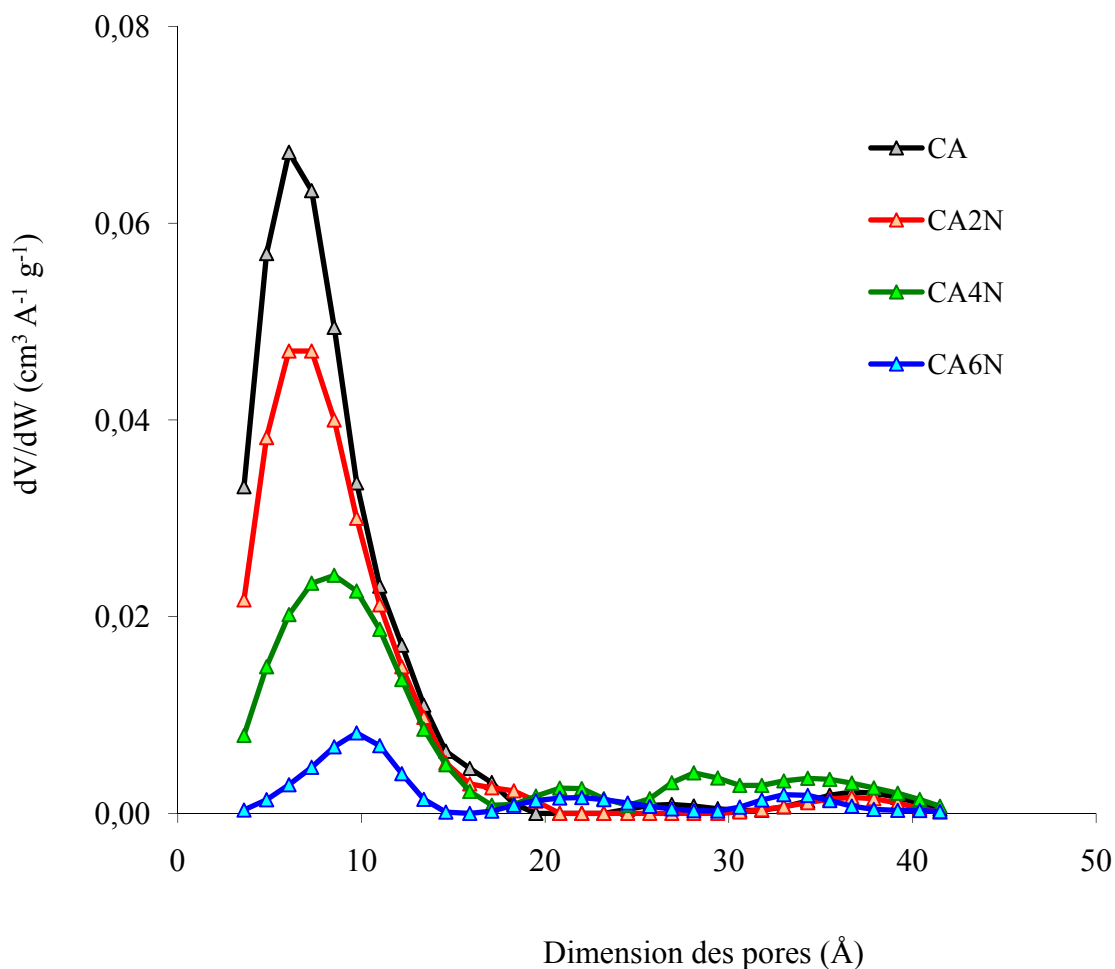


Figure 31 : Distribution de la taille des pores obtenue par simulation moléculaire

III-3-6 Application de la méthode α_s aux isothermes d'adsorption d'azote

La méthode α_s est particulièrement bien adaptée à la quantification à partir des isothermes d'adsorption de molécules sonde, de la surface externe, du volume des micropores et des ultramicropores. Une étude comparative des analyses issues de la méthode α_s sur les isothermes d'adsorption d'azote présentées précédemment va nous permettre d'évaluer ces

valeurs. Pour obtenir des résultats cohérents, il est nécessaire de choisir un échantillon de référence non poreux. A partir des données relevées de la littérature sur l'étude de surfaces graphitiques, nous avons choisi, pour les isothermes d'adsorption d'azote, le V3G comme matériau de référence.

En plus de la bonne estimation des valeurs des paramètres textural, l'application de la méthode α_s aux isothermes d'adsorption d'azote, nous permettra d'analyser le mécanisme du processus d'adsorption, c'est-à-dire le remplissage des micropores, l'adsorption en monocouche ou en multicouches et la condensation capillaire.

Les courbes α_s obtenus à partir des isothermes d'adsorption d'azote sur le charbon actif non oxydé et oxydé par les différentes concentrations des solutions d'acide nitrique à ébullition sous reflux sont représentées sur la figure 32.

Les valeurs du volume total des micropores, $V_{mic}(\alpha_s)$, et celles de leur surfaces spécifique, $S_{mic}(\alpha_s)$, déterminées par la méthode α_s appliquée aux isothermes d'adsorption d'azote à 77 K, sont rassemblées dans le tableau 9 et dans lequel nous avons inséré, à titre comparatif, les valeurs des surfaces spécifiques, S_{BET} , ainsi que celles du volume microporeux, $W_0(DR, N_2)$, calculées à partir de l'équation de Dubinin-Radushkevich appliquée aux isothermes d'adsorption d'azote. Le volume total des micropores, $V_{mic}(\alpha_s)$, est déduit à partir de l'extrapolation à la valeur de $\alpha_s = 0$ de la région linéaire aux valeurs élevées de α_s (figure 32) quant aux valeurs des surfaces spécifiques, $S_{mic}(\alpha_s)$, elles sont calculées à partir de la pente de la droite passant par l'origine et par le point correspondant à $\alpha_s = 0,5$ [90,114].

Les courbes α_s des échantillons CA et CA2N présentées sur la figure 32 montrent une branche linéaire à partir de la valeur $\alpha_s = 0,7$ et s'étend jusqu'aux valeurs élevées. Cette linéarité permet de conclure que ces deux courbes sont de type α_s -1a de la classification de Selles-Pérez [49], caractéristique des adsorbants microporeux. Il est à remarquer également que ces branches sont parallèles à l'axe des abscisses, ceci indique qu'il n'existe pas de pores responsables du phénomène de condensation capillaire pour ces deux échantillons.

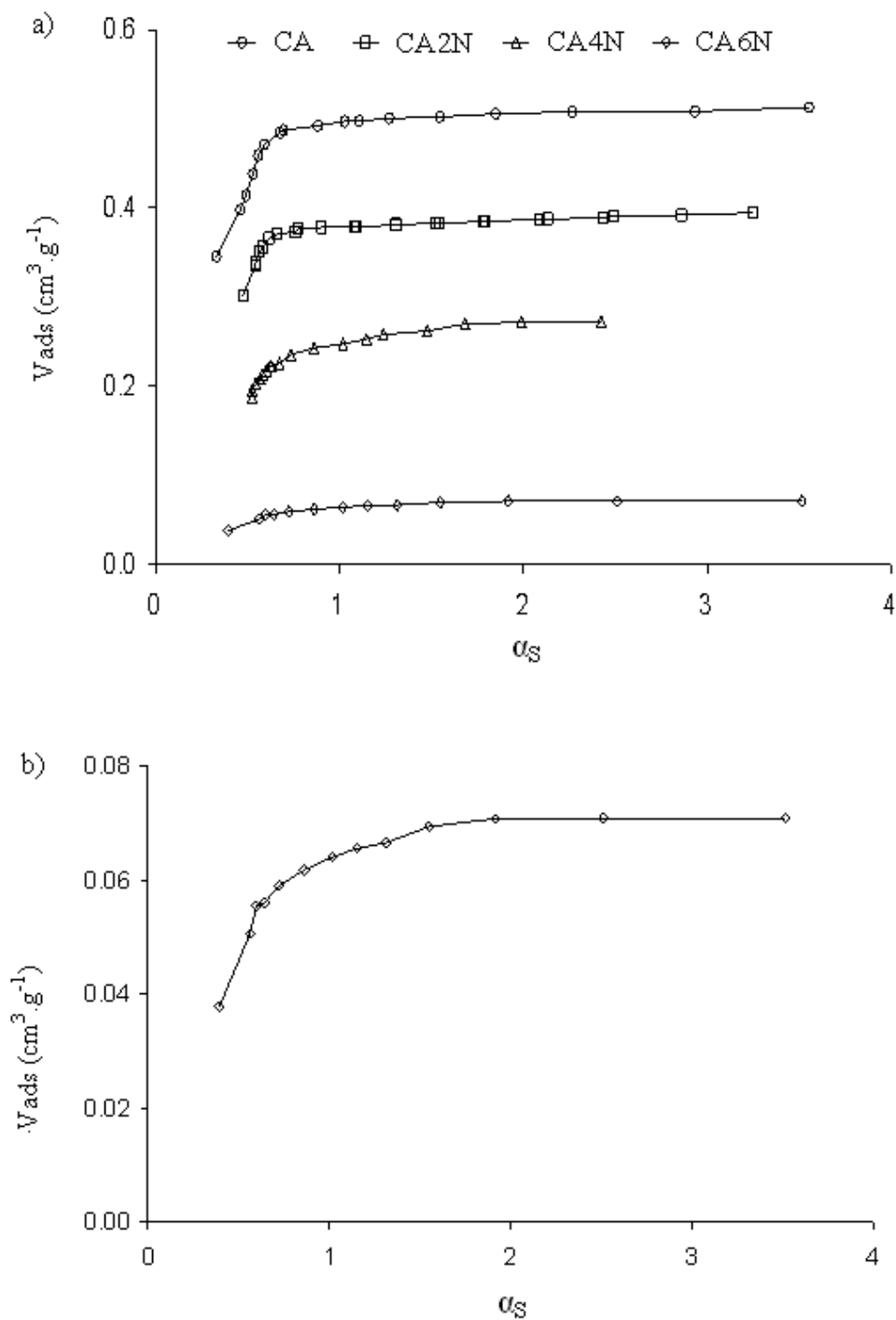


Figure32 : Courbes α_s établi à partir des isothermes d'adsorption de N_2 sur : a) sur les quatre échantillons b) sur CA6N

Tableau 9: Paramètres texturaux déterminés par la méthode α_s appliquée aux isothermes d'adsorption d'azote à 77 K.

Echantillon	$S_{mic}(\alpha_s)$ (m ² /g)	S_{BET} (m ² /g)	$V_{mic}(\alpha_s)$ (cm ³ .g ⁻¹)	$W_0(DR,N_2)$ (cm ³ .g ⁻¹)
CA	1258	1241	0,50	0,49
CA2N	952	945	0,37	0,38
CA4N	567	553	0,27	0,23
CA6N	140	138	0,07	0,06

D'après les résultats de ce tableau, nous remarquons que pour les quatre échantillons examinés, les valeurs des paramètres texturaux obtenues par la méthode α_s sont similaires à celles obtenues par la méthode BET et Dubinin-Radushkevich appliquées aux isothermes d'adsorption d'azote. Ceci semble indiquer que l'adsorption d'azote a lieu dans les pores dont le diamètre est égal à environ deux fois le diamètre de la molécule d'azote [90].

La courbe α_s de l'échantillon non oxydé, CA, présente une légère déviation aux valeurs de α_s inférieurs à 0,5. Cette déviation correspond au mécanisme de remplissage des ultramicropores dont le diamètre est inférieur à 1 nm et dans lesquels le potentiel d'interaction entre la surface du charbon actif et les molécules d'azote est plus élevé [90] ; ce qui est en bon accord avec la valeur 0,78 nm de L_0 (tableau 5) évaluée par la méthode de Dubinin-Radushkevich. Par contre, l'échantillon traité par une concentration 2N d'acide (CA2N) ne présente pas cette déviation aux valeurs de α_s inférieur à 0,5. Ceci semble indiquer une légère destruction de la microporosité en accord avec les valeurs de L_0 du tableau 5 et les courbes PSDs de la figure 31.

Dans le cas des échantillons traités par des concentrations élevées d'acide, CA4N et CA6N, les courbes α_s obtenues sur ces deux derniers sont de type α_s -2 [115]. Ces deux courbes montrent une branche linéaire dans l'intervalle [0,5 – 0.7] des valeurs de α_s et dont

l'extrapolation passe par l'origine des axes, indiquant un remplissage des micropores dans lesquels l'adsorbat (l'azote) forme deux couches dans les pores de diamètre compris entre 0,7 et 0,9 nm. Cette constatation est même soutenue par la similarité des valeurs des surfaces des micropores ($S_{mic}(\alpha_s)$) calculées par la méthode α_s à celles calculées par la méthode BET (S_{BET}) et par les valeurs du diamètre moyen des pores L_0 du tableau 5 et 7. Les volumes des pores $V_{mic}(\alpha_s)$ sont pratiquement identiques aux volumes des pores calculés par la méthode Dubinin-Radushkevich appliquée aux isothermes d'adsorption d'azote, à l'exception de l'échantillon CA4N qui présente une différence un peu significative et suggère le remplissage d'une fraction de micropores plus large dont le diamètre moyen oscille autour de la valeur 2 nm. En effet, les transformés de Dubinin-Radushkevich de la figure 26 et les courbes de distribution de la taille des pores (figure 31) montrent que ces deux échantillons présentent des pores plus larges par rapport aux deux autres échantillons.

III-3-7 Analyse de la texture poreuse par adsorption des vapeurs de composés organique

III-3-7-1 Mode opératoire

Les expériences d'adsorption des vapeurs de composés organiques sur les charbons actifs non traités et traités par les solutions d'acide nitrique à ébullition sous reflux ont été réalisées au moyen d'un système gravimétrique basé sur l'augmentation de la masse de l'adsorbant lors de l'adsorption. Une masse d'environ 0,1 g d'échantillon dont on veut mesurer l'isotherme, est placée dans une nacelle en aluminium, le tout est suspendu à un ressort en quartz de constante de raideur k . Avant le début de chaque expérience, l'échantillon est dégazé à la température de 150°C pendant quinze heures au moyen d'une pompe turbomoléculaire couplée à une pompe primaire à l'huile de silicone. Après l'opération du dégazage et ajustement du système gravimétrique (température d'adsorption et position du ressort), la vapeur de l'adsorbat (benzène, dichlorométhane, cyclohexane, 2,2-diméthyle butane), préalablement débarrassée d'impuretés, est introduite à l'intérieur du système sous une pression P . L'adsorption de la vapeur sur l'échantillon fait augmenter la masse de la nacelle et provoque l'allongement du ressort que l'on mesure au moyen d'une lunette micrométrique mobile. Cette opération est répétée toute les vingt quatre heures (temps d'équilibre alloué à chaque mesure) et à chaque fois on injecte une pression supérieure à la précédente jusqu'à ce que la pression finale injectée soit égale à la pression de saturation de vapeur de l'adsorbat.

III-3-7-2 Isothermes d'adsorption des vapeurs de composés organiques

Les isothermes d'adsorption des vapeurs de composés organiques obtenues sur le charbon actif non oxydé sont représentées sur la figure 33 et sur laquelle est également représentée l'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K, afin de la comparer à celle du benzène dont la dimension moléculaire est proche de celle de la molécule d'azote.

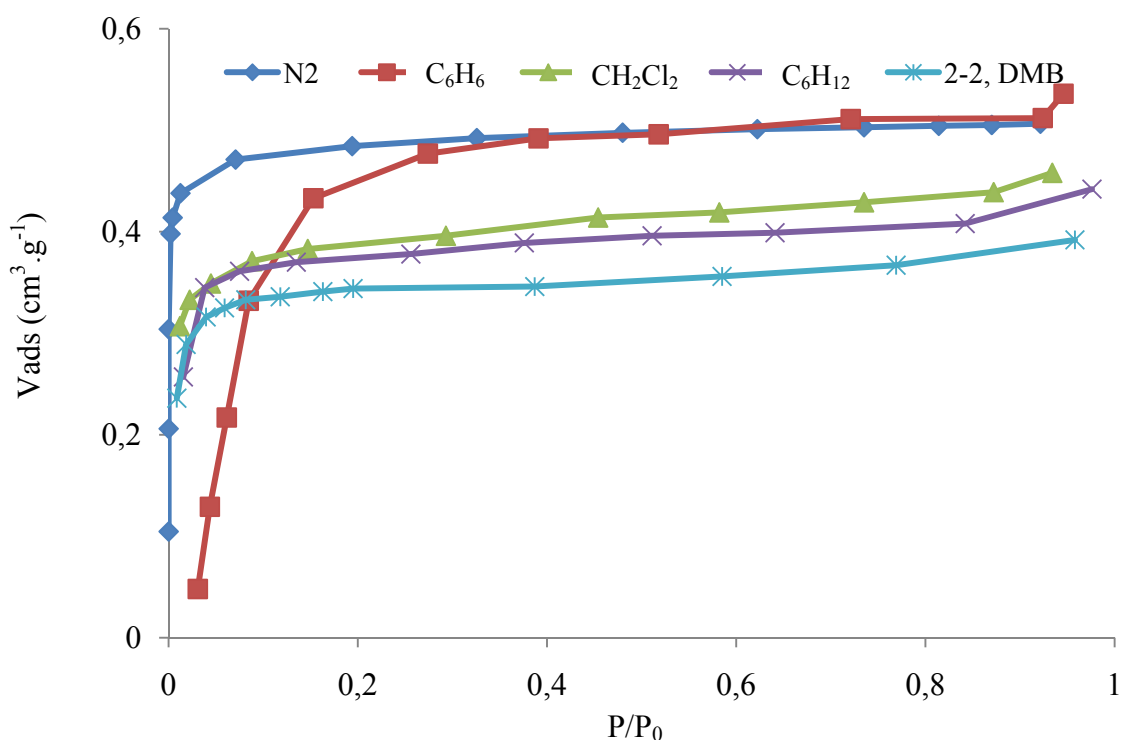


Figure 33. Isothermes d'adsorption des vapeurs des composés organiques sur CA

Cette figure (33) montre clairement que la capacité d'adsorption du charbon actif, CA, vis-à-vis des vapeurs des composés organiques diminue lorsque le diamètre moléculaire de l'adsorbat augmente. En effet, les dimensions moléculaires sont classées comme suite : ($d(\text{benzène}) > d(\text{dichlorométhane}) > d(\text{cyclohexane}) > d(2,2\text{-DMB})$). Il semble, à la vue de ces isothermes que l'adsorption d'azote et du benzène sur le charbon actif, CA, sont similaires à partir de la pression relative 0,4. Il y a lieu de noter que les dimensions critiques de ces deux molécules sont très proches. Le comportement du benzène observé à $P/P_0 < 0,4$ est dû probablement au fait que l'équilibre d'adsorption pour cette molécule n'est pas atteint à cause des problèmes de diffusion rencontrés par cette molécule (changement de conformation) ; la

cinétique d'adsorption de la molécule du benzène est, a priori, relativement lente par rapport à celle de l'adsorption de la molécule d'azote et par conséquent, il faudrait peut être alloué à cette molécule un temps d'adsorption plus long.

Quand aux isothermes d'adsorption des différents vapeurs de composés organiques sur chacun des échantillons étudiés, elles sont illustrées sur les figures 34 à 37.

Comme le montre la figure 34, nous remarquons qu'à l'exception des faibles déviations observées aux valeurs élevées de la pression relative, attribuées à la condensation des vapeurs, les isothermes d'adsorption de benzène sur les quatre échantillons sont similaires aux isothermes d'adsorption d'azote (figure 24) mesurées sur les mêmes échantillons. La capacité d'adsorption des échantillons vis-à-vis des vapeurs de molécules organiques (figure 34 à 37) dépend principalement du volume des micropores des échantillons accessible et des dimensions moléculaires des adsorbats.

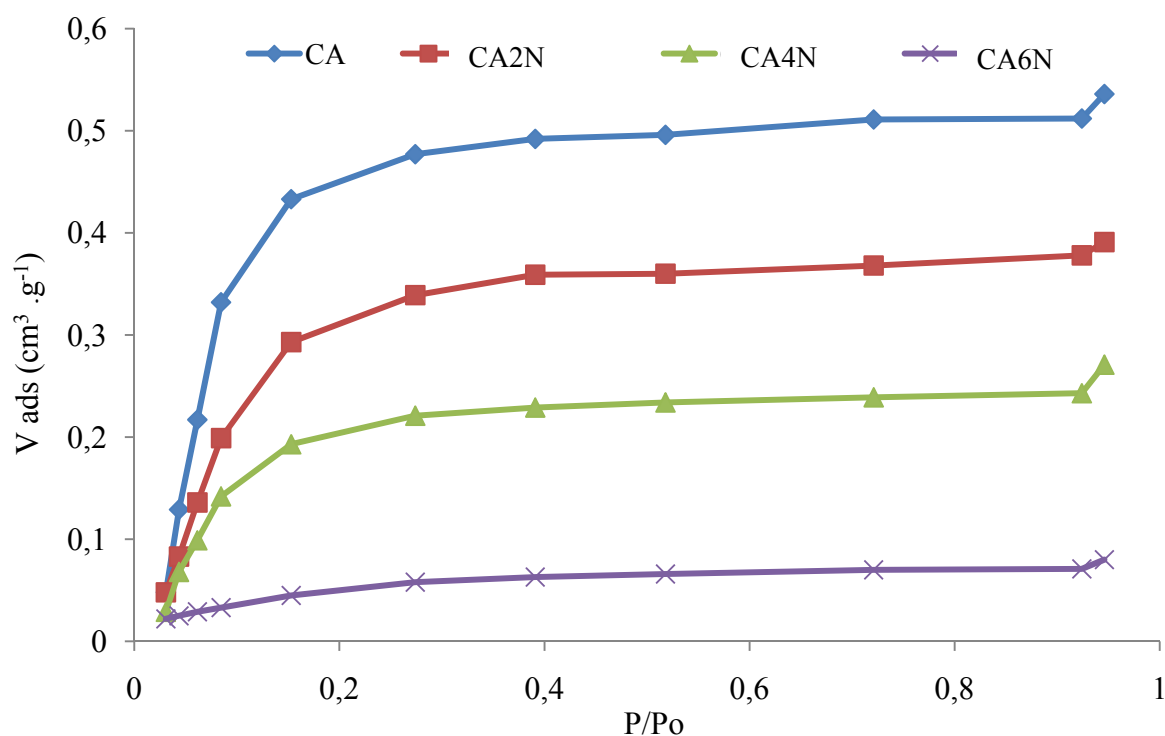


Figure 34 : Isothermes d'adsorption du benzène sur les quatre échantillons

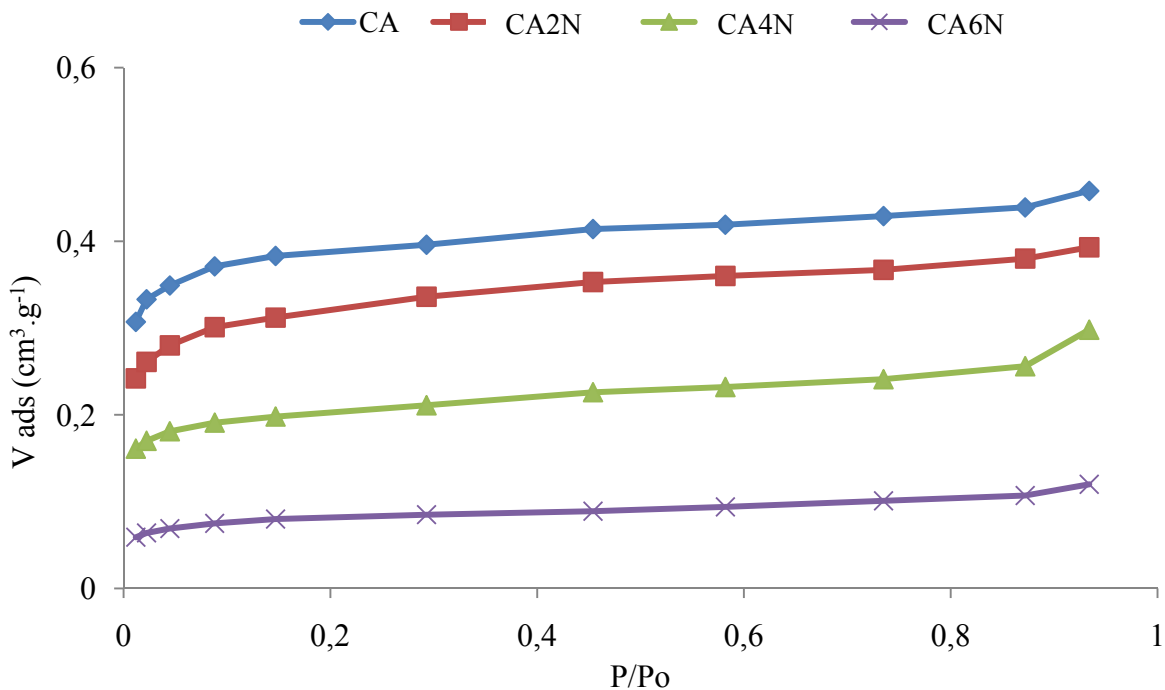


Figure 35 : Isothermes d'adsorption du dichlorométhane sur les quatre échantillons

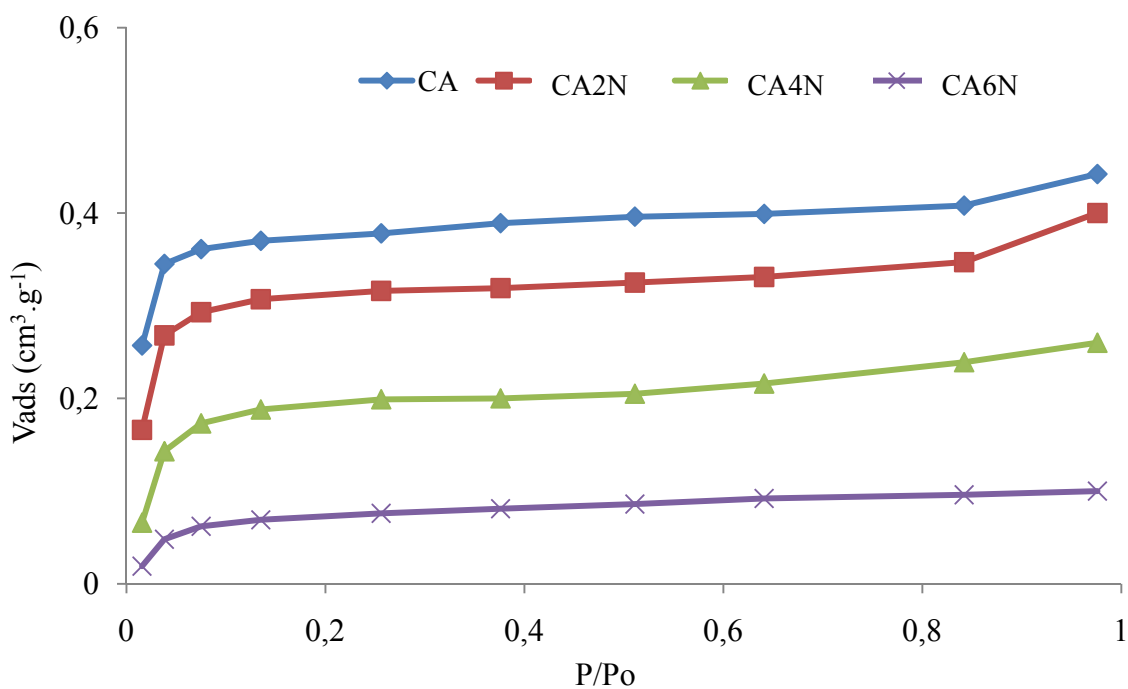


Figure 36 : Isothermes d'adsorption du cyclohexane sur les quatre échantillons

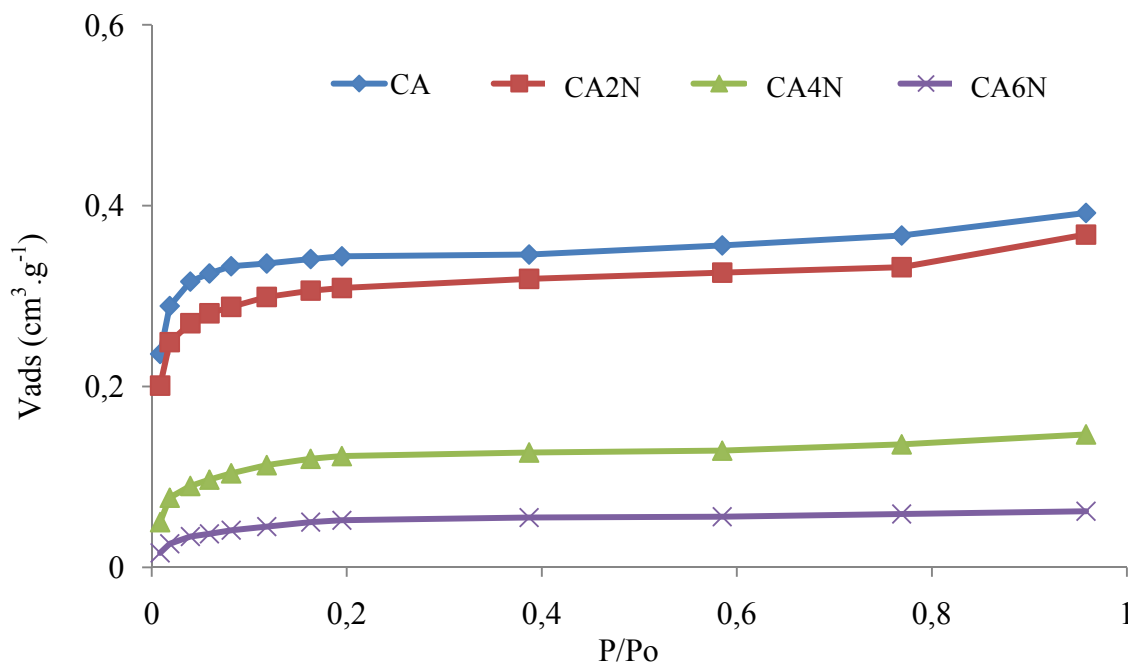


Figure 37 : Isothermes d'adsorption du 2,2- DMB sur les quatre échantillons

VI-3-7-3 Application de la théorie de Dubinin-Radushkevich aux isothermes d'adsorption de vapeurs de composés organiques.

Pour en avoir plus d'informations sur l'adsorption de ces vapeurs organiques, nous avons représenté sur la figure 38 (a et b) les courbes caractéristiques obtenues par la théorie de Dubinin-Radushkevich appliquée aux isothermes d'adsorption de ces vapeurs sur le charbon actif non oxydé, CA, et sur le charbon actif traité par la concentration 4N d'acide nitrique, CA4N. Les courbes caractéristiques des deux autres échantillons sont similaires à celles des deux échantillons susdits.

Cette figure montre qu'à haute pression relative, l'adsorption du benzène sur les deux échantillons est similaire à celle d'azote, en revanche, pour les faibles valeurs de pression relative, nous observons une déviation de la courbe caractéristique par rapport à la linéarité des transformées de Dubinin-Radushkevich. Il est tout à fait clair que les molécules de benzène trouvent des difficultés à se diffuser dans le réseau poreux des deux échantillons et c'est ce qui explique la différence de comportement observé entre l'adsorption d'azote et celle du benzène dans le domaine de P/P_0 inférieur à 0,4 (figure 33). Ce phénomène est probablement dû aux constriction à l'entrée des micropores provoquées par la fixation des

groupements fonctionnels de surface lors du traitement acide. A l'exception de l'azote et de dichlorométhane, tout les autres adsorbats présentent le même problème de diffusion mais d'une façon moins prononcé que dans le cas du benzène.

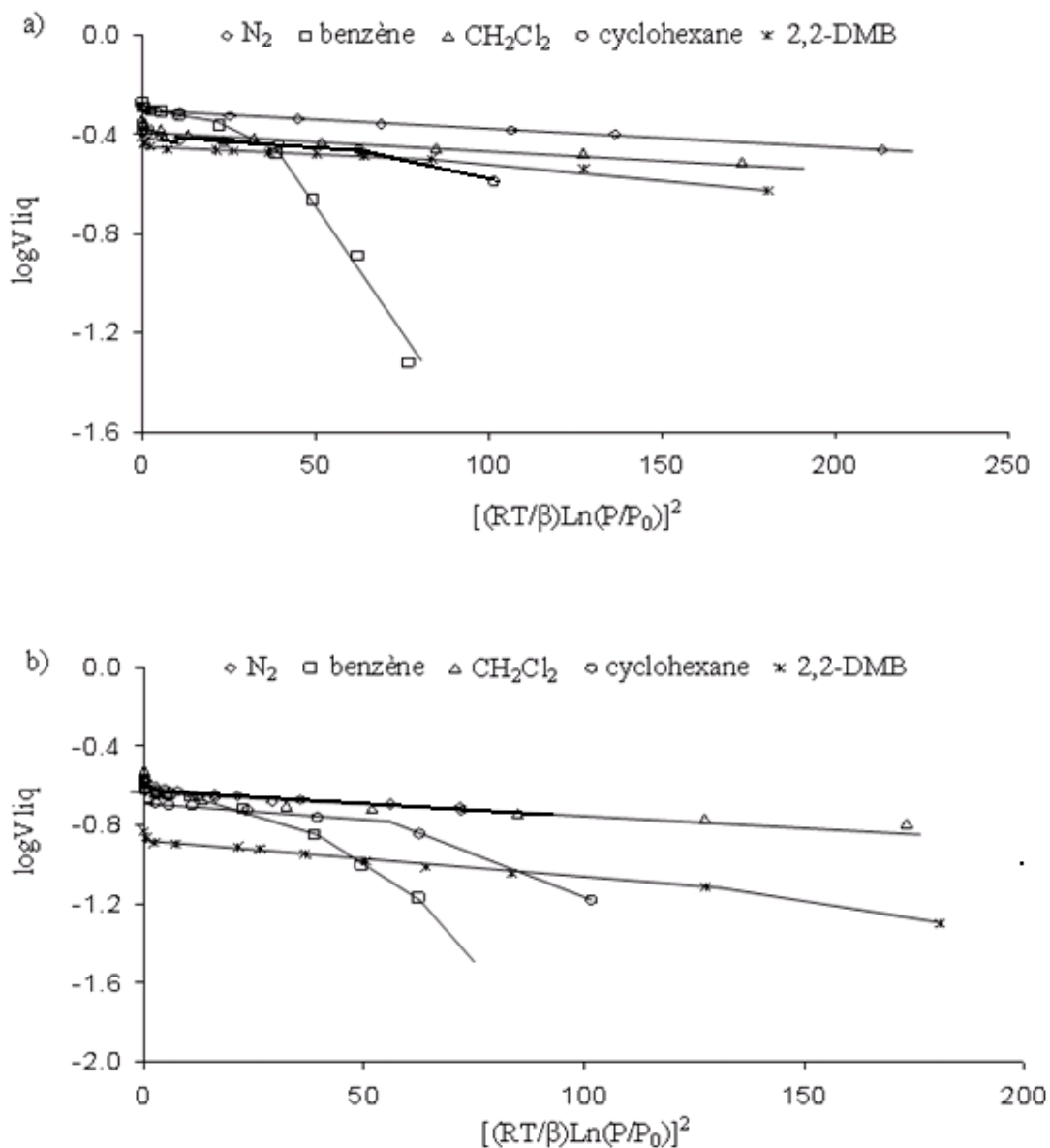


Figure 38. Courbes caractéristiques: a) échantillon CA, b) échantillon CA4N

Mise à part les déviations enregistrées dans l'adsorption des composés organiques, nous pouvons remarquer sur ces figures que les courbes caractéristiques de ces composés ont une branche linéaire aux faibles pressions relatives et parallèle à celle d'azote. Ceci suggère

apparemment que les vapeurs des molécules organiques et les molécules d'azote sont adsorbées dans la même catégorie de pores, c'est-à-dire dans des pores de dimensions similaires. Cependant, bien que les valeurs du diamètre moyen des pores, L_0 , déterminé par l'adsorption de l'azote (tableau 5) soient plus larges que les dimensions des molécules en question, la capacité d'adsorption des charbons actifs vis-à-vis de ces molécules diminue avec l'augmentation de la dimension moléculaire. La diminution de cette capacité est attribuée à la fixation de groupements fonctionnels à l'entrée des pores, ce qui gêne l'accessibilité de ces molécules organique à l'intérieur de la microporosité fine des échantillons. Ce fait est beaucoup plus prononcé dans le cas des échantillons traités par une concentration élevée d'acide nitrique.

Dans le tableau 10, nous avons rassemblé les différents paramètres texturaux calculés par la théorie de Dubinin-Radushkevich appliquée aux isothermes d'adsorption des vapeurs de composés organiques à la température de 303 K.

D'après ces valeurs, nous remarquons que, pour les quatre échantillons examinés, le volume des micropores accessible aux molécules du benzène est similaire à celui déterminé par l'adsorption d'azote. Ceci montre clairement que ces deux molécules sont adsorbées dans la même gamme de pores au quelle est abouti notre précédente conclusion. Les valeurs du diamètre moyen des pores, L_0 , sont largement supérieures à celles déterminées par l'adsorption d'azote. Ces valeurs, quelque peu erronées, traduisent la conséquence des problèmes de diffusion rencontrés par les molécules des composés organiques lors de l'adsorption sur les différents échantillons.

Comparativement au benzène, l'adsorption du dichlorométhane ne manifeste aucune restriction de diffusion à l'intérieur des pores. La géométrie de la molécule semble jouée un rôle important dans ce genre de situation, en effet, la molécule du dichlorométhane est plus sphérique que celle de benzène et dans ce cas, il est tout à fait normal que la valeur de L_0 , pour cette molécule, soit similaire à celle obtenue à partir de l'adsorption d'azote. La différence observée entre les volumes microporeux, $W_0(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ et $W_0(\text{N}_2)$, est due au fait que la molécule de dichlorométhane est légèrement plus grosse que celle de l'azote.

Tableau 10: Paramètres texturaux de Dubinin-Radushkevich déterminés à partir des isothermes d'adsorption des composés organiques à l'état vapeur.

Echantillon	Adsorbat	$W_0(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$E_0(\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$L_0(\text{nm})$
CA	N ₂	0,49	25,17	0,78
	benzène	0,51	11,69	-
	CH ₂ Cl ₂	0,41	24,54	0,82
	cyclohexane	0,39	22,63	0,96
	2,2-DMB	0,36	25,58	0,94
CA2N	N ₂	0,38	23,11	0,92
	benzène	0,37	11,28	-
	CH ₂ Cl ₂	0,34	22,53	0,97
	cyclohexane	0,32	19,87	1,21
	2,2-DMB	0,33	20,14	1,19
CA4N	N ₂	0,22	22,66	0,96
	benzène	0,24	10,13	-
	CH ₂ Cl ₂	0,21	21,96	1,02
	cyclohexane	0,21	14,96	1,60
	2,2-DMB	0,13	15,14	1,59
CA6N	N ₂	0,06	20,92	1,15
	benzène	0,05	9,99	-
	CH ₂ Cl ₂	0,09	21,30	1,13
	cyclohexane	0,08	11,37	-
	2,2-DMB	0,06	11,96	-

Les valeurs des diamètres moyens des pores du charbon actif non oxydé, CA, sont pratiquement similaires, ceci signifie que les adsorbats sont adsorbés dans le même domaine de la microporosité. Par contre, le volume d'adsorption, W_0 , accessible aux molécules d'adsorbats diminue avec l'augmentation de la dimension des molécules d'adsorbats. Cette diminution est probablement attribuée au fait que les molécules de dimension inférieures comme l'azote, le benzène et le dichlorométhane sont adsorbées dans des pores dont le diamètre est compris entre 0,78 et 0,96 nm (tableau 5) et formant ainsi deux couches de molécules, comme cela a été discuté par la méthode α_s , tandis que l'adsorption des molécules de dimension supérieures comme le cyclohexane et le 2,2-diméthyle butane forme une seule couche.

Dans le cas des charbons actifs oxydés, et particulièrement les échantillons CA2N et CA4N, nous constatons que le traitement de CA à l'acide nitrique fait, d'une part, augmenter les valeurs du diamètre moyen des pores, L_0 , déterminées par la méthode de Dubinin-Radushkevich appliquée aux isothermes d'adsorption d'azote et aux molécules organiques, et d'autre part, ce traitement fait diminuer en même temps le volume des pores, W_0 , accessible aux adsorbats. Néanmoins, la diminution des valeurs de ce paramètre n'est pas suffisamment importante pour conclure que l'adsorption de ces molécules a lieu dans des régions différentes de la microporosité car, il semblerait que l'augmentation des valeurs de L_0 , peut être due à l'accès de ces molécules dans les micropores déjà entravés par les groupements oxygénés ou encore, à un degré moins, nous assistons à une légère destruction de la microporosité dont le diamètre des nouveaux pores reste toujours dans le domaine des micropores. Ces constatations nous permettent de conclure que l'adsorption des molécules organiques a lieu dans la même catégorie de pores pour ces deux échantillons, en bon accord avec les courbes de la distribution de la taille des pores (figure 31) et les résultats du tableau 10 et les courbes caractéristiques de la figure 38. En outre, il semblerait que l'effet prédominant du traitement acide est la fixation des groupements fonctionnels à l'entrée des pores, ce qui entraîne une restriction de l'accès à la microporosité.

Quant au charbon actif traité par une concentration de 6N d'acide, CA6N, sa capacité d'adsorption vis-à-vis de l'ensemble des adsorbats est négligeable (figure 37). Ceci suggère que le traitement par une concentration élevée d'acide produit non seulement un blocage des pores par la fixation de nombre élevé de fonctions chimiques de surface mais aussi une destruction quasi-totale de la microporosité.

Afin de confirmer, d'une part, l'effet prédominant du traitement à l'acide nitrique dans le cas de CA2N et d'autre part, et la destruction structurale dans le cas de CA6N, nous avons porté, sous courant d'azote (débit 6L/h), les échantillons CA2N et CA6N à une température de 800°C. Le but de cette opération est d'éliminer les groupements fonctionnels de surfaces fixés lors du traitement acide et libérer la microporosité. Les textures poreuses de ces deux échantillons obtenus (CA2N-800 et CA6N-800) sont analysées par l'adsorption d'azote à 77 K. Les caractéristiques texturales, calculées par la méthode BET et Dubinin-Radushkevich, sont portées dans le tableau 11 et dans lequel nous avons fait figurer, à titre comparatif, celles des échantillons CA, CA2N et CA6N.

Tableau 11 : Paramètres texturaux déterminés sur les échantillons traités à 800 °C.

Echantillon	S_{BET} (m ² /g)	$W_0(\text{DR},\text{N}_2)$ (m ³ .g ⁻¹)	E_0 (kJ.mol ⁻¹)	V_s (cm ³ .g ⁻¹)
CA	1241	0,49	25,17	0,51
CA2N	945	0,38	23,11	0,40
CA2N-800	1182	0,47	18,30	0,50
CA6N	138	0,06	20,92	0,08
CA6N-800	190	0,08	19,12	0,12

Il ressort, à la vu de ces résultats, qu'il est intéressant de constater que le traitement thermique de l'échantillon CA2N à 800 °C produit une texture poreuse similaire à celle du charbon actif non traité, CA. En effet, la différence observée entre les paramètres texturaux des deux échantillons est négligeable. La décomposition des différents groupements fonctionnels de surface, lors du traitement thermique de cet échantillon, a donc permis de libérer la microporosité et devient ainsi accessible aux molécules d'azote. Dans ce cas précis, il semble que l'effet principal de l'oxydation du charbon actif, CA, est l'introduction de fonctions chimiques sans modification notable de la microporosité.

D'autre part, le traitement thermique à 800°C de l'échantillon CA6N pour obtenir CA6N-800, ne produit presque aucun changement dans la texture poreuse. Ceci souligne que le traitement de CA avec la concentration 6N d'acide modifie profondément sa texture poreuse.

III-3-8 Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus montre que le traitement acide du charbon actif CA à ébullition sous reflux fait diminuer les valeurs des paramètres texturaux (surfaces spécifiques et volumes poreux) et particulièrement pour les concentrations élevées. Cette réduction est, d'une part, attribuée à la fixation des fonctions chimiques de surface à l'entrée des pores et, d'autre part, à la destruction partielle des cloisons des pores. Ces deux effets sont même soutenus par l'augmentation des valeurs du diamètre moyen des pores déterminés à partir des isothermes d'adsorption d'azote et des vapeurs de molécules organiques et confirmé par les résultats de la simulation moléculaire de Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique.

Le colmatage des pores est confirmé par le traitement thermique de l'échantillon traité par une solution d'acide nitrique de concentration 2N à la température de 800°C. En effet, les caractéristiques texturales de cet échantillon (CA2N-800) sont relativement proches du charbon actif non oxydé. Ceci nous a permis de constater que le traitement avec cette concentration a pour effet d'introduire des groupements fonctionnels à la surface du charbon sans modification notable de sa structure poreuse. Quand au phénomène de destruction de la porosité, celui-ci est observé dans le cas des échantillons traités par des concentrations élevées d'acide.

Par ailleurs, le traitement oxydant du charbon actif, CA, par une solution d'acide nitrique de concentration 6N, dans des conditions modérées, a révélé que le phénomène de destruction de la porosité est imputé aux conditions expérimentales du traitement acide. En effet, les valeurs des paramètres texturaux de cet échantillon sont supérieures à celles du charbon actif traité par une solution d'acide de concentration 2N à ébullition sous reflux.

CHAPITRE IV

APPLICATION A L'ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE

Dans l'introduction de ce manuscrit, nous avons souligné que le charbon actif trouve son application dans la dépollution des gaz et des eaux. Cette dépollution se fait par adsorption des molécules polluantes sur la surface du charbon. Lors du phénomène d'adsorption, les échanges à l'interface solide-fluide dépendent fortement de la nature du couple adsorbant-adsorbé. La capacité d'adsorption varie selon la nature du polluant. Ceci est une conséquence de la dimension des diamètres des pores du matériau adsorbant, de la taille des molécules polluantes, des fonctions chimiques à la surface du charbon activé, de la charge et de l'acidité du polluant.....etc. Il en résulte que certaines molécules ont plus d'affinité vis-à-vis de certains charbons actifs. Dans cette partie, nous tenterons d'étudier l'effet des modifications physicochimiques du charbon actif engendré par le traitement acide sur l'adsorption d'une molécule basique à savoir le bleu de méthylène.

Pour réaliser cette étude, nous avons eu recours à l'utilisation des isothermes d'adsorption et à l'application des modèles théoriques tels que le modèle de Langmuir [55] et celui de Freundlich [59] qui sont à l'heure actuelle les plus utilisés dans l'adsorption en solution. D'une manière générale, les isothermes d'adsorption traitent le partage de l'adsorbant en solution et la surface du matériau adsorbant. Ce partage obéit à des relations précises qui représentent la quantité de matière adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre.

IV-1 Modélisation de l'adsorption en solution

IV-1-1 Modèle de Langmuir

C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

- l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini (adsorption localisée);
- chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée;
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins. Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant.

Il est décrit par l'expression suivante :

$$Q_e = \frac{Q_0 \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (21)$$

avec

Q_e : la quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant ;

Q_0 : la capacité maximale théorique ;

C_e : la concentration résiduelle du soluté non adsorbé à l'équilibre ;

K_1 : la constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption ;

Dans le cas d'une faible adsorption le terme $K_1.C_e$ tend vers zéro car il est très inférieur à l'unité et peut être donc négligé et, dans ce cas, la relation de Langmuir deviendra :

$$Q_e = Q_0.K_1.C_e \quad (22)$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le produit $K_1.C_e$ devient largement supérieur à l'unité ce qui implique que Q_e tend vers Q_0 . La linéarisation de l'équation (22) donne :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_1.Q_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (23)$$

et on obtient l'équation d'une droite de pente $1/Q_0.K_1$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_0$. On traçant C_e / Q_e en fonction de la concentration résiduelle à l'équilibre d'adsorption, et si le système obéit au modèle de Langmuir, on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent d'accéder aux paramètres Q_0 et K_1 .

Par ailleurs, connaissant l'aire d'encombrement superficielle d'une molécule d'adsorbat, on peut facilement calculer approximativement la surface spécifique de l'adsorbant en utilisant l'équation suivante :

$$S = \sigma . N_{av} . N_m \quad (24)$$

avec :

S , la surface spécifique de l'adsorbant ;

N_{av} , le nombre d'Avogadro ;

N_m est le nombre de molécules adsorbées à la surface de l'adsorbat et formant la Monocouche ;

σ , l'aire occupée par une molécule d'adsorbat.

IV-1-2 Modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide. Elle se présente sous la forme :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (25)$$

où K_f est la constante de Freundlich liée à la capacité d'adsorption et n un paramètre qui traduit l'état de surface de l'adsorbant (degré d'homogénéité).

La linéarisation de l'équation de Freundlich (25) donne l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$:

$$\ln Q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_e \quad (26)$$

En portant $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$, et si le système obéit au modèle de Freundlich, on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent d'accéder aux paramètres n et K_f .

IV-2 Adsorption du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant organique soluble dans l'eau ; sa formule chimique, représentée sur la figure 39, est bi-(diméthylamino)-3,7 phénazathionium chlorure. Outre ces applications dans divers domaines (industrie, aquaculture, médecine...), il est souvent utilisé pour évaluer et comparer les performances des adsorbants en général et les charbons actifs en particulier [116-119]. Le choix de ce colorant pour ce genre d'études, vient du fait qu'il est à la fois de nature organique, basique et de taille moyenne (1.13 nm).

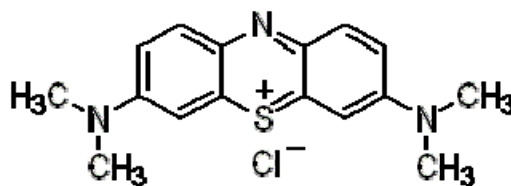


Figure 39 : formule chimique du bleu de méthylène

IV-2-1 Loi de Beer Lambert

On associant les travaux de Beer à ceux de Lambert, il en résulte une loi (appelée loi de Beer Lambert) qui permet de calculer la quantité de lumière transmise après passage à travers une épaisseur donnée d'un composé en solution dans une matrice non absorbante. Cette loi s'écrit sous la forme :

$$A = \varepsilon.l.C \quad (27)$$

où

A : Absorbance, paramètre optique sans unité ;

ε : coefficient d'extinction molaire ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) ;

l : épaisseur de la solution traversée (cm) ;

C : concentration molaire de la solution (mol/l).

Pour déterminer la droite de calibration, nous avons préparé une solution de concentration égale à 100 mg/l de bleu de méthylène. A partir de cette solution initiale, nous avons préparé, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations inférieures et pour lesquelles les absorbances ont été mesurées au moyen d'un spectrophotomètre UV-Visible de type Jasco au maximum de la bande d'adsorption qui se situe à la longueur d'onde de 663 nm. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration C des solutions et qui obéit à la relation de Beer.

IV-2-2 Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant donné nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Ainsi, La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène à une température donnée, représentée par la quantité adsorbée en fonction de temps de contact adsorbat-adsorbant, permet de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption, c'est-à-dire le temps nécessaire pour saturer la surface de l'adsorbant en adsorbat.

IV-2-3 Protocole expérimental

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbant depuis sa mise en contact jusqu'à 48 heures d'agitation. Les concentrations en polluant, les masses de l'adsorbant et les flacons sont tous identiques et un tube témoin sans adsorbant a servi de référence. Les échantillons sont prélevés à intervalles de temps bien définis. Ces expériences ont été testées uniquement sur le charbon actif non oxydé.

Le protocole expérimental est comme suite : une quantité de 0.1 g de CA, préalablement séchée à 120°C, est mise en contact avec 100 ml d'une solution de BM de concentration égale à 100 mg/l. L'ensemble est maintenu en agitation constante dans un bain thermostaté à 25 ±1°C. Les concentrations résiduelles sont déterminées par spectrophotométrie UV-Visible de type Jasco à la longueur d'onde de 663 nm en utilisant la droite de calibration préalablement établie et régie par la loi de Beer-Lambert. Les quantités de bleu de méthylène adsorbées ramenées à un gramme d'échantillons ont été calculées à partir de l'équation:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (28)$$

où

Q_e est la quantité de BM adsorbée (mg/g) ;

C_0 : est la concentration initiale (mg/l) ;

C_e : est la concentration résiduelle au temps t ;

V : est le volume de la solution de BM exprimé en litre ;

m : est la masse de l'échantillon exprimée en gramme.

Après avoir tracé la quantité adsorbée en fonction du temps de contact, il a été constaté que l'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif CA est atteint au bout de 48 heures, en bon accord avec les résultats des travaux antérieurs. En effet, il a été signalé que l'équilibre d'adsorption de cette molécule sur plusieurs charbons actifs d'origines différentes, étant atteint au bout de 48 heures d'adsorption [120] alors que sur d'autres charbons, ce temps ne dépasse pas 24h [16,121]. Cette différence du comportement du bleu de méthylène vis-à-vis de ces charbons actifs réside, bien évidemment, dans leurs origines, leur mode de fabrication et leur texture poreuse.

IV-2-4 Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène

Les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sont mesurées sur le charbon actif non traité et sur ceux traités à ébullition sous reflux par les différentes concentrations des solutions d'acide nitrique.

Ces isothermes sont mesurées dans les mêmes conditions opératoires que ceux de la cinétique d'adsorption. Pour chaque échantillon, nous avons introduit 0,1 g dans une série d'Erlenmeyer de 250 ml et auxquels nous avons ajouté 100 ml de la solution de bleu de méthylène de concentration allant de 25 à 200 mg/l. Après 48h d'agitation, on déduit la concentration du bleu de méthylène à l'équilibre (C_e) et la quantité adsorbée (Q_e) à partir de l'équation (28). Ces isothermes sont mesurées à pH = 5 et à pH = 10. Les valeurs du pH sont ajustées par une solution de HCl ou de NaOH de concentration 0.1N, au moyen d'une microseringue.

IV-3 Résultats et discussions

IV-3-1 Isothermes d'adsorption : effet du pH

Les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène, en fonction du pH, sur le charbon actif non oxydé et oxydé par différentes solutions d'acide nitrique à ébullition sous reflux, sont représentées sur la figure 40. Le tableau 12 résume l'ensemble des paramètres calculés à partir des transformés des modèles de Langmuir et Freundlich appliqués aux résultats expérimentaux d'adsorption du bleu de méthylène.

L'analyse qualitative de ces isothermes révèle que, dans le cas des échantillons oxydés, l'adsorption de ce colorant est contrôlée non seulement par la texture poreuse mais aussi par les propriétés chimiques de surface de l'adsorbant puisqu'un accroissement du pH fait augmenter la quantité maximale de bleu de méthylène adsorbée, Q_0 , (tableau 12) calculée à partir des transformées du modèle de Langmuir (figure 41). Le pH des solutions est donc un facteur important qui affecte le comportement de la molécule de bleu de méthylène à la surface des charbons oxydés. En effet ; il contrôle les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant [122].

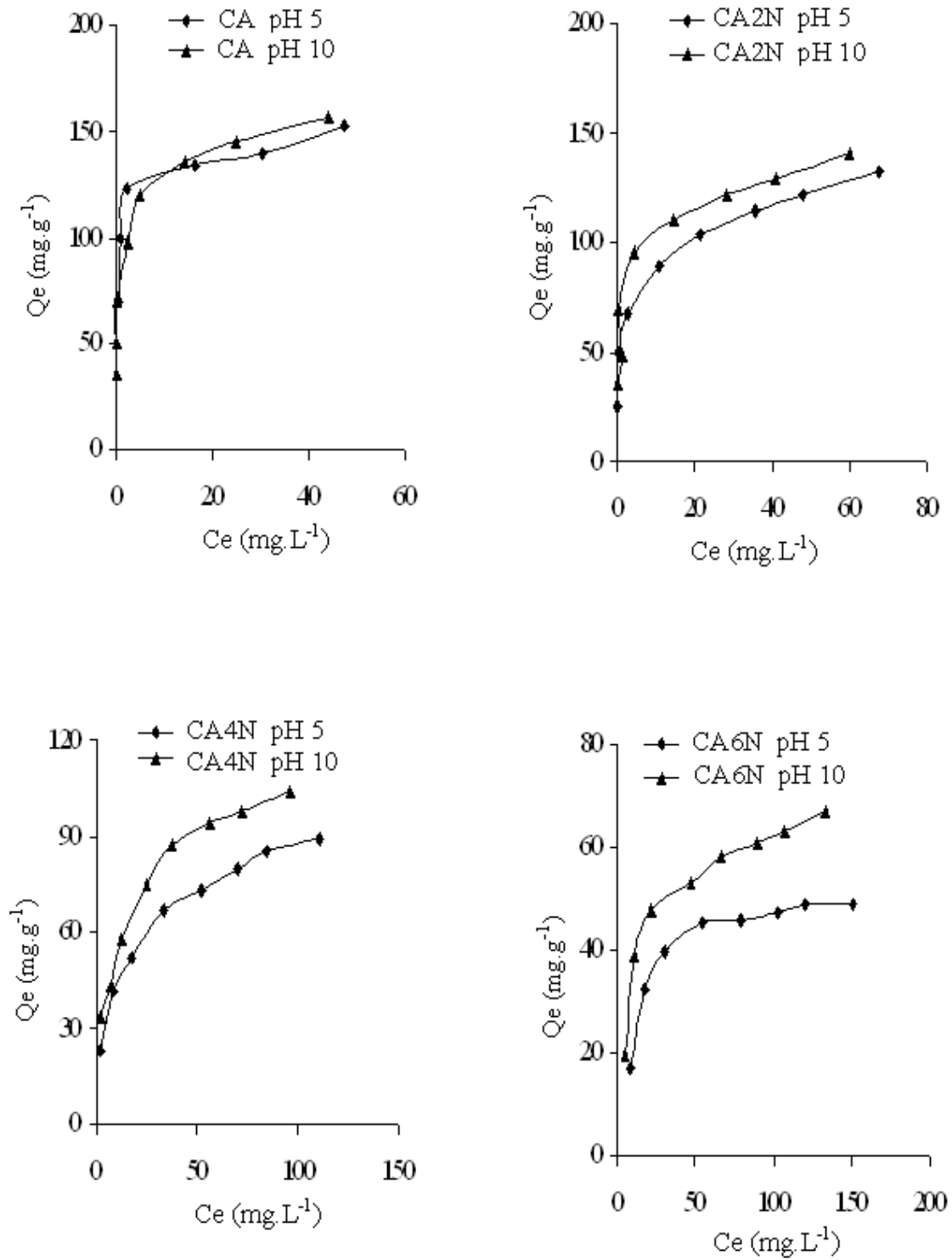


Figure 40 : Isothermes d'adsorption du BM sur les 4 échantillons en fonction du pH des solutions.

Il a été établi également que le caractère amphotère d'un charbon actif ne dépend pas seulement des fonctions de surface mais aussi de la valeur de son point de charge nulle (PZC) [123]. L'adsorption des molécules cationique est favorisée à $\text{pH} > \text{PZC}$ alors que l'adsorption anionique est favorisée à $\text{pH} < \text{PZC}$ [123]. Le PZC des échantillons étudiés (tableau 2) se situe entre 3,17 et 3,87 pour les charbons oxydés.

L'augmentation du pourcentage d'adsorption du BM avec le pH peut s'expliquer par le fait que lorsque le pH des solutions augmente, la surface du charbon actif oxydé devient de plus en plus chargée négativement, ceci fait augmenter les interactions entre les molécules du BM (chargées positivement) et la surface des charbons. Dans le cas du charbon actif non oxydé et malgré que le pH de la solution est inférieur au PZC, nous remarquons une faible différence d'adsorption entre les deux valeurs de pH. Vu la faible teneur en fonctions chimique de surface, il nous semble que l'adsorption du BM est beaucoup plus contrôlée par la texture poreuse.

Dans le tableau 12, nous avons fait figurer également la surface occupée par les molécules du bleu de méthylènes sur la surface des charbons et le rapport entre cette surface et la surface BET. Pour ces calculs, nous avons considéré que la surface occupée par une molécule du BM est de 1.2 nm^2 [16]. Ces valeurs montrent, d'une part, que pour chaque échantillon, la surface occupée par les molécules du BM adsorbées augmente avec l'augmentation du pH des solutions et d'autre part, le rapport $S_{\text{BM}}/S_{\text{BET}}$ augmente avec l'augmentation du diamètre des pores, L_0 , (tableau 5) et de la teneur des groupements fonctionnels de surface (tableau 2). L'échantillon CA6N présente, à pH 10, la valeur de $S_{\text{BM}}/S_{\text{BET}}$ la plus élevée et même supérieure à 1. Pour cet échantillon, l'adsorption du bleu de méthylène a lieu probablement en multicouche [123,124], due aux fortes interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, en effet la valeur de PZC de cet échantillon est la plus basse.

Dans le cas du CA, le pourcentage d'adsorption du BM est faible par rapport à la surface totale des pores (S_{BET}). Ce résultat était prévisible puisque les diamètres moyens des pores (tableau 11), déterminés par l'adsorption des différents adsorbats (azote, CO_2 et les vapeurs des molécules organiques) sur cet échantillon, sont inférieurs à la dimension de la molécule de bleu de méthylène (1,13 nm).

La figure 41 représente la linéarisation des modèles de Langmuir et Freundlich. Elle montre que les valeurs du coefficient de linéarité, R^2 , sont meilleures dans le cas du modèle de Langmuir ; l'adsorption du bleu de méthylène est donc régie par ce modèle.

Tableau 11 : Paramètres d'adsorption du BM sur les 4 échantillons et surface recouverte par le BM.

Echantillon	Langmuir			Freundlich				
	Q ₀ (mg/g)	K _l (l/mg)	R ²	K _f (l/mg)	n	R ²	S _{BM} (m ² /g)	S _{BM} /S _{BET}
CA à pH = 5	149,25	0,95	0,9968	66,25	4,101	0,8507	337	0,271
CA à pH = 10	156,25	1,13	0,9966	86,93	6,105	0,9137	353	0,284
CA2N à pH = 5	131,57	0,33	0,9899	59,19	5,543	0,9944	297	0,314
CA2N à pH = 10	138,88	0,54	0,9943	63,11	5,068	0,8448	313	0,332
CA4N à pH = 5	97,08	0,07	0,9921	18,72	2,906	0,9899	219	0,396
CA4N à pH = 10	112,35	0,09	0,9939	26,34	3,217	0,9798	253	0,459
CA6N à pH = 5	53,76	0,07	0,9974	3,24	3,055	0,8321	121	0,880
CA6N à pH = 10	71,42	0,07	0,9961	8,80	3,117	0,8762	161	1,169

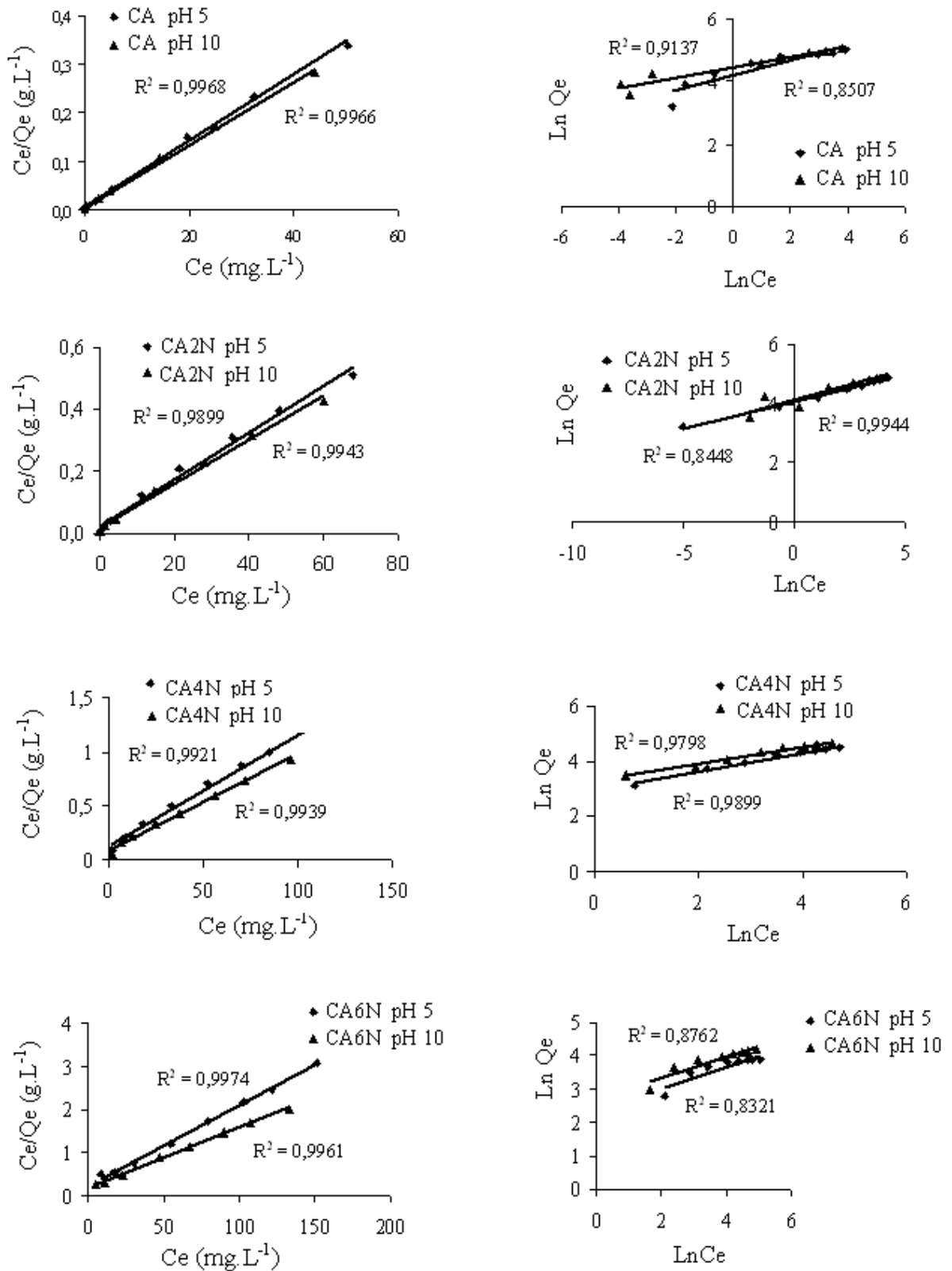


Figure 41 : Transformées des modèles de Langmuir, $C_e/Q_e = f(C_e)$ et de Freundlich, $\ln Q_e = f(\ln C_e)$ appliquées aux isothermes d'adsorption du BM sur les 4 échantillons

IV- 4 Conclusion

Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption maximale du charbon actif non oxydé et oxydés par l'acide nitrique à ébullition sous reflux vis-à-vis du bleu de méthylène dépend d'une part de l'étendue de la texture poreuse, c'est-à-dire du volume poreux accessible à la molécule de BM et, d'autre part, à la nature chimique de la surface des échantillons, en l'occurrence la charge, l'acidité et surtout la taille de la molécule de bleu de méthylène.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons oxydé, à ébullition sous reflux, un charbon actif par différentes solutions d'acide nitrique pendant trois heures. L'objectif principal de cette oxydation est d'implanter des fonctions chimiques oxygénées à la surface des charbons traités et d'étudier, par la suite, l'impact de ce traitement acide sur les modifications physico-chimiques de surface en fonction de la concentration des solutions d'acide.

Dans un premier temps, nous avons préparé un charbon actif à partir d'un charbon brut (houille du bassin d'Abadla) carbonisé à 800°C en présence d'hydroxyde de potassium. Il en ressort que le charbon actif obtenu présente une texture poreuse très développée. En effet, les valeurs de l'aire de la surface spécifique et du volume poreux du précurseur carbonisé non activé sont pratiquement nulles alors que celles du même précurseur activé sont égales à 1240 m²/g et 0.50 cm³/g respectivement.

La deuxième partie de cette étude a été consacrée à la caractérisation de la surface chimique des différents échantillons par les techniques de la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR), le dosage de Boehm et la thermodésorption programmée.

Une vue de l'ensemble des résultats obtenus par ces premières analyses montre que le traitement acide a modifié sensiblement les teneurs en groupements chimiques oxygénés en surface des échantillons. A l'exception du charbon actif CA, la teneur des groupements acides est plus importante que celle des groupements basiques ; ce qui donne aux échantillons traités un caractère fortement acide. De plus, nous avons montré que ces teneurs (acides et basiques) sont proportionnelles à la concentration des solutions d'acide nitrique utilisées pour le traitement.

Dans la troisième partie de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la texture poreuse des charbons oxydés et non oxydés. Celle-ci a été caractérisée à partir des isothermes d'adsorption d'azote, du dioxyde de carbone et des vapeurs de composés organiques. Pour le calcul des paramètres texturaux, nous avons appliqué la théorie de BET à l'adsorption d'azote et la théorie de Dubinin-Radushkevich à l'adsorption de dioxyde de carbone et aux vapeurs des composés organiques.

Il ressort de cette étude que les charbons actifs traités et non traités sont caractérisés par une texture essentiellement microporeuse. En effet, les paramètres texturaux (surface spécifique et volume poreux) obtenus par la méthode α_s et ceux obtenus par la théorie de BET sont similaires; ceci montre que les échantillons étudiés sont dépourvus de la mésoporosité.

Le traitement acide fait diminuer considérablement les valeurs des surfaces spécifiques et celles des volumes poreux des échantillons et particulièrement pour les concentrations plus élevées d'acide. Cette diminution est attribuée à deux effets principaux :

- Les restrictions à l'entrée des pores, provoquées par la fixation des groupements fonctionnels introduits lors du processus d'oxydation.
- La destruction partielle des parois des micropores sous l'effet de la concentration des solutions d'acide nitrique. Ce deuxième point peut être expliqué par le fait que le charbon actif initial présente une texture poreuse très développée; les parois des micropores deviennent alors très fragiles et c'est ce qui facilite leur destruction.

La destruction de la microporosité entraîne systématiquement un élargissement du diamètre des pores. Ce fait est confirmé, d'une part, par les valeurs calculées par la théorie de BET appliquée aux isothermes d'adsorption d'azote et, d'autre part, par la distribution de la taille des pores déduite à partir des isothermes simulées par la méthode de Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique. Par ailleurs, les résultats obtenus par ces deux méthodes sont en très bon accord avec ceux obtenus par la théorie de Dubinin-Radushkevich, appliquée aux isothermes d'adsorption de dioxyde de carbone.

Nous avons montré que le traitement du charbon actif initial par les faibles concentrations d'acide entraîne une fixation des fonctions chimiques sans altérer la texture poreuse de l'échantillon, par contre, le traitement par des concentrations élevées entraîne une destruction de la porosité. Par ailleurs, nous avons pu montrer que cette destruction est imputé aux conditions du traitement acide. En effet, le traitement du charbon initial par une concentration de 6N d'acide dans des conditions modérées n'affecte pas la texture poreuse.

Bien que les diamètres des pores déterminés par l'adsorption d'azote soient largement supérieurs à celles des dimensions moléculaires des composés organiques, il semble que ces composés trouvent des difficultés à accéder à l'intérieur de la microporosité. Il faut noter un effet de tamis moléculaire des quatre charbons vis-à-vis de ces composés organiques, la

molécule la plus grosse donnant le volume microporeux le plus faible et une distribution de la taille des pores vers les valeurs les plus élevées.

La capacité d'adsorption des charbons actifs non oxydés et oxydés vis-à-vis du bleu de méthylène est régie par les propriétés physiques et chimiques de surface. Les caractéristiques physicochimiques de l'adsorbant et de l'adsorbat sont des facteurs importants qui influencent le processus d'adsorption.

Toutes ces observations suggèrent que, du point de vue pratique, le traitement avec une solution d'acide nitrique de concentration inférieure ou égale à 2N peut être très utile, car il introduit une quantité importante de groupements oxygénés sans modification des caractéristiques texturales. Ils seraient alors susceptibles d'être utilisés dans le traitement des eaux polluées par des composés polaires de faibles dimensions moléculaires.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R. C. Bansal, J. B. Donnet, H. F. Stoeckli; Active Carbon, Marcel Dekker, New York, 1988.
- [2] H. Jankowska, A. Swiatkowski; J. Choma, Active Carbon, Ellis Horwood, Chichester, 1991.
- [3] L. R. Radovic, F. Rodriguez-Reinoso in: P. A. Thrower (Ed.), Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 25, Dekker, New York, 1997, p. 243.
- [4] F. Rodriguez-Reinoso; Carbon, 1998, **36**, 159.
- [5] S. Sato, K. Yoshihara, K. Moriyama, M. Machida, H. Tatsumoto; Applied Surface Science, 2007, **253**, 8554.
- [6] J. P. Cheng, S. N. Wu; Langmuir, 2004, **20**, 2233.
- [7] J. B. Donnet; Carbon, 1968, **6**, 161.
- [8] M. Voll, H. P. Boehm; Carbon, 1971, **9**, 473.
- [19] H. Oda, C. Yokokawa; Carbon, 1983, **21**, 303.
- [10] H. Oda, M. Kishida, C. Yokokawa; Carbon, 1981, **19**, 243.
- [11] A. S. C. Chen, R. A. Larson, V. L. Snoeyink; Carbon, 1984, **22**, 63.
- [12] G. S. Szymanski, G. Rychlicki ; Carbon, 1993, **31**, 247.
- [13] H. Preiss, G. Lischke, R. Eckelt, H. Miessner, K. Meyer; Carbon, 1994, **32**, 587.
- [14] H. P. Boehm; Carbon, 1994, **32**, 758.
- [15] J. W. Shim, S. J. Park, S. K. Ryu; Carbon 2001, **39**, 1635.
- [16] A. N. A. El-Hendawy; Carbon, 2003, **41**, 716.
- [17] V. Boonamnuayvitaya, C. Chaiya, W. Tanthapanichakoon; J. Chem. Eng. Japan, 2004, **37**, 1504-1512.
- [18] S. Rio, C. Faur-Brasquet, L. Le Coq, P. Le Cloirec; Environ. Sci. Technol, 2005, **39**, 4249- 4257.
- [19] A. Colin-Cruz, C. Barrera-Diaz, M. C.MJiménez Maleon , F. Cheick ; Activated Carbon from Sewage Suldges, 4th European Congress of Chemical Engineering ECCE 4; Granada (Spain); 21-25 Septembre, 2003.
- [20] Fernandez-MoraleS, M. C. Almazán-Almazán, M. Pérez-Mendoza, M. Domingo-García, F. J. López-Garzón; Microporous and mesoporous material, 2005, **80**, 107-115.
- [21] M. Perez-Mendoza, C. Schumacher, F. Suárez-García, M. C. Almazán-Almazán, M

- Domingo-García, F. J. López-Garzón, N. A. Seaton; *Carbon*, 2006, **44**, 638-645.
- [22] J. A. Moulijn, M. B. Cerfontain, F. Kapteijn; *Fuel*, 1984, **63**, 1043-47.
- [23] D. W. Mckee, D. Chatterji; *Carbon*, 1978, **16**, 53-57
- [24] D. W. Mckee; *Carbon*, 1982, **20**, 59-66.
- [25] K. J. Huttinger, R. Minges; *Fuel*, 1985, **64**, 486-94.
- [26] D. Cazorla-Amoros, C. Salinas-Martinez, J. Alcaniz-Monge, M. Gardner, N. North, J. Dore; *Carbon*, 1998, **36**, 309-312.
- [27] J. Alcaniz-Monge, J. Cazorla-Amoros, D. Linares-Solano, S. Yoshida, A. Oya.; *Carbon*, 1995, **33**, 1085-1090.
- [28] T. Wigmans; *Carbon*, 1989, **27**, 13-22.
- [29] Y. Yamashita, K. Ouchi; *Carbone*, 1981, **20**, 47-53
- [30] F. Huhn, J. Klein, H. Juntgen; *Fuel*, 1983, **62**, 196-99.
- [31] F. Delannay, W. T. Tysoe, H. Heinemann, G. A. Somorjal; *Carbone*, 1984, **22**, 401-7.
- [32] S. K. Srivastava, T. Saran, J. Sinha; *Fuel*, 1988, **67**, 1680-84.
- [33] [34] C. A. Mims, J. K. Pabst, *Proceedings of the Inter. Conf. on Coal Science*, 730, 1980, Verlag Gluckauf GmbH, Essen, 1981.
- [34] C. A. Mims, J. K. Pabst, *Am. Soc. Div.; Fuel Chem.*, 1980, **25**, 258.
- [35] A. Khelifi, A. Addoun; *J. Soc. Alger. Chim.*, 2000, **10** (2), 209-219.
- [36] P. Ehrburger, A. Addoun, F. Addoun, J. B. Donnet; *Fuel*, 1986, **65**, 1447-1449.
- [37] S. Piccione, J. E. Urbanic; *U.S. Patent*, 1996, **3**, 294, 572.
- [38] J. Fennimore, G. Ruder, D. Simmonite; *U.S. Patent*, 1978, **4**, 892.
- [39] M. M. Dubinin; *Chemistry and Physics Carbon*, 1966, **2**, 51-120.
- [40] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Pure & Appl. Chem.*, 57 (1985), 603.
- [41] S. J. Gregg, K. S. Sing; *Adsorption, surface area and porosity*; Academic Press, London, 1982.
- [42] E. Dimotakis, M. Cal, Economy J., Rood M., Larson S.; *Chemistry of materials*, 1995, **7**, 2269-2272.
- [43] M. Domingo-Garcia, F. J. Lopez-Garzon, M. J. Perez-Mendoza; *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, **248**, 116-122.
- [44] J. Lahaye; *Fuel*, 1998, **77**, 543-547.
- [45] A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, A. Martinez-Alonso, F. Suarez-Garcia, J. M. D. Tascon; *Carbon*, 2002, **40**, 1493-1505.
- [46] C. A. Leon, J. M. Solar, V. Calemma, L. R. Radovic; *Carbon*, 1992, **30** (5), 797-811.

- [47] F. Villacanas, M. F. R. Pereira, J. J. M. Orfao, J. L. Figueiredo; *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **293**, 128–136.
- [48] P. M. Alvarez, J. F. Garcia-Araya, F. J. Beltran, F. J. Masa, F. Medina; *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, **283**, 503–512.
- [49] A. A. M. Daifullah, B. S. Girgis; *Colloids Surf. A*, 2003, **214**, 181–193.
- [50] M. Franz, H. A. Arafat, N. G. Pinto; *Carbon*, 2000, **38**, 1807–1819.
- [51] Li, L. Quinlivan, P. A. Knappe, D.R.U. ; *Carbon*, 2002, **40**, 2085–2100.
- [52] D. M. Nevskaja, E. Castillejos-Lopez, A. Guerrero-Ruiz, V. Munoz; *Carbon*, 2004, **42**, 653- 665.
- [53] I. I. Salame, T. J. Badosz ; *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, **264**, 307–312.
- [54] C. Moreno-Castilla; *Carbon*, 2004, **42**, 83-94.
- [55] T. Nimali,. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (France), 1996.
- [56] B. K. Pradhan, N. K. Sandle; *Carbon*, 1999, **37**, 1323-1332.
- [57] F. Fripiat, J. Chaudisson, A. Jelli ; *chimie physique des phénomènes de surfaces*, Masson, Paris, 1971.
- [58] S. Brunauer, L. Deming, W. Deming, E. J. Teller; *Journal of the American Chemical Society*, 1940, **62**, 1723-1732.
- [59] H. Freundlich; *colloid and capillary chemistry* English translation of 3rd Germany ed, Methuen, London, 1926.
- [60] R. J. Empleby, S. C. Maxter, M. Bode, J. K. Jr. Berch, R. N. Shah, K. D. Shimizu; *Analytica Chimica Acta*, 2001, **435**, 35-42.
- [61] I. Langmuir; *Journal of American Chemistry society*, 1918, **40**, 1361.
- [62] J. Avom, J. K. Mbadcam, M. R. L. Matip, P. Germain; *African Journal of Science and Technology*, 2001, **22**, 1-7.
- [63] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller; *Journal of American Chemistry society*, 1938, **60**, 309.
- [64] M. M. Dubinin, E. D. Zaverina, L. V. Radushkevich, *Zh. Fiz. Khim*, 1947, **21**, 1351.
- [65] M. Polanyi, *Deut. Physik. Ges*, 1914, **16**, 1012, *Z. Electrochem*, 1920, **26**, 370.
- [66] P. Ehrburger, F. Addoun, J. B. Donnet; *Fuel*, 1988, **67**, 1228.
- [67] J. Zawadzki, in: P. A. Thrower (Ed.); *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 21, 479 Dekker, New York, 1989, p. 147- 480.
- [68] P. Painter, M. Starsinic, M. Coleman; *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, vol. 481 4, Academic Press, New York, 1985, p. 169- 482.

- [69] P. E. Fanning, M. A. Vannice; Carbon, 1993, **31**, 721- 483.
- [70] A. Dandekar, R. T. K. Baker, M. A. Vannice; Carbon, 1998, **36**, 1821- 485.
- [71] P. Vinke, M. van der Eijk, M. Verbree, A. F. Voskamp, H. van Bekkum; Carbon, 1994, **32**, 675.
- [72] H. Marsh; Fuel, 1965, **44**, 253.
- [73] J. B. Donnet; Bull. Soc. Chim. Fr., 1968, **3**, 929.
- [74] N. Wibowo, L. Setyadhi, D. Wibowo, J. Setiawan, S. Ismadji; Journal of Hazardous Materials, 2007, **146**, 237.
- [75] M. C. Almazán-Almazán, M. Pérez-Mendoza, M. Domingo-García, I. Fernández-Morales, 489 F. del Rey-Bueno, A. García-Rodríguez, F.J.López-Garzón; Carbon, 2007, **45**,1777.
- [76] J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, M. V. Lopez-Ramon, F. Carrasco-Marin, M.A. Ferro-Garcia; Colloid Interface Science, 1997, vol. 1.
- [77] C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, A. Mueden, Cabon, 35, 1619, (1997).
- [78] F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, V. Lopez-Ramon; Carbon, 2001, **39**, 2235.
- [79] N. Setoyama, M. Ruike, T. Kasu, T. Suzuki, K. Kaneko; Langmuir, 1993, **9**, 2612.
- [80] J. Garrido, A. Linares-Solano; J. M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, R. Torregrosa; Langmuir, 1987, **3**, 76.
- [81] H. Kuwabara, T. Suziki, K. Kaneko; J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1991, **87**, 1915.
- [82] D. Hugi-Cleary, F. Stoeckli; Carbon, 2000, **38**, 1309.
- [83] F. Stoeckli; Adsorption Science and Technology **10**, 1993.
- [84] F. Stoeckli; Carbon, 1998, **36**, 363-368.
- [85] F. Stoeckli, A. Lavanchy, D. Hugi-Cleary; Fundamentals of adsorption, 1998, **6**, 24-28.
- [86] H. Marsh, B. Rand, J. Colloid Interface Sci., 1970, **33**, 101.
- [87] J. Garrido, A. Linares-Solano, J. M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez, R. Torregrosa; J. Chem. Soc., Faraday I, 1987, **83**, 1081.
- [88] B. C. Lippens, J. H. De Boer; J. Catal., 1965, **4**, 319.
- [89] K. Sing; Empirical method for analysis of adsorption isotherms. Chemistry and Industry, 1968, p. 1520.
- [90] N. Setoyama, T. Suzuki, K. Kaneko; Carbon, 1998, **36** (10), 1459-1467.
- [91] G. G. Stavropoulos, A. A. Zabaniotou, Microporous Mesoporous Mater., 2005, **82** (1-2), 79-85.

- [92] F. J. López-Garzón, M. Domingo-García, M. Pérez-Mendoza, P. M. Alvarez, V. Gómez-Serrano; *Langmuir*, 2003, **19**, 2838.
- [93] A. khelifi, M. C. Almazán-Almazán, M. Pérez-Mendoza, M. Domingo-García, F. J. López-Domingo, L. Temdrara, F. J. López-Garzón, A. Addoun; *Fuel Processing Technology*, 2010, **91**, 1338–1344.
- [94] A. Vishnyakov, P.J. Ravikovitch, A.V. Neimark; *Langmuir*, 1999, **15**, 8736.
- [95] C.O. Ania, J. B. Parra, J. J. Pis; *Fuel Processing technology*, 2002, **79**, 267.
- [96] M. P. Seco, P. Marzal, C. Gabaldon, J. Ferrer; *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1997, **68**, 23
- [97] H. P. Boehm In: D. D Eley, H Pines, PB. Weisz, (Ed). In *Advances In Catalysis*, Vol 16, Academic Press, New York, 1966, p. 179.
- [98] F. A. P. Maggs, *Res. Corresp.*, 1953, **6**, 138.
- [99] H. Marsh et T. Siemieniewska; *Fuel*, 1967, **44**, 335 et 1967, **46**, 441.
- [100] A. Martínez-Alonso, M. Jamond, M. A. Montes-Morán, J. M. D. Tascón; *Microporous Materials*, 1997, **11**, 303.
- [101] N. Metropolis. S. Ulam; *The Monte Carlo*, J. of the Am. Stast. Asso., 1949, **44**, 335.
- [102] N. A. Seaton, J. P. R. B. Walton and N. Quirke; *Carbon*, 1989, **27** (6), 853.
- [103] J. P. R. B. Walton and N. Quirke; *Chem. Phys. Lett*, 1986, **129**, 382.
- [104] V. Y. Gusev, J. A. O'Brien and N. A. Seaton; *Langmuir*, 1997, **13**, 2815.
- [105] S. Samios, A. K. Stubos, N. K. Kanellopoulos, G. K. Papadoploulos, D. Nicholson, F. Rigas. In : Meunier F Editor, «Fundamentals of Adsorption. FOA-6», Paris: Elsevier 1998, p. 605.
- [106] S. Samios, A. K. Stubos, N. K. Kanellopoulos, R. F. Cracknell, G. K. Papadopoulos, D. Nicholson; *Langmuir*, 1997, **13**, 2795.
- [107] K. T. Thomson, K. Gubbins; *Langmuir*, 2000, **16**, 5761.
- [108] P. J. M. Carrott, M. M. L. Ribiero-Carrott, T. Mays. In : Meunier F Editor, «Fundamentals of Adsorption. FOA-6», Paris : Elsevier, 1998, p. 677.
- [109] T. Ohba, T. Suzuki, K. Kaneko; *Carbon*, 2000, **38**, 1892.
- [110] D. Frenkel, B. Smit. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. San Diego: Academic Press; 2001.
- [111] M. P. Allen D. J. Tildesly. *Computer simulation of liquids*. Oxford: Clarendo Press; 1989.
- [112] W. A. Steele; *Surf. Sci.*, 1973, **36** (1), 317–52.
- [113] Murthy CS, Singer K, Klein ML, Mcdonald IR. Pairwise additive effective potentials

- for nitrogen. *Mol Phys.*, 1980, **41**(6), 1387–99.
- [114] P. J. M. Carrott, K. S.W. Sing, in: J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K. S .W. Sing, K. K. Unger (Eds.), *Characterisation of Porous Solids III*, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [115] M. J. Sellés-Pérez, J. M. Martín-Martínez; *Fuel*, 1991, **70**, 877.
- [116] G. G. Stavropoulos, *Fuel processing technology*, 2005, **86**, 1165 – 1173.
- [117] M. Alvarez – Merino, V. Lopez Ramon, C. Moreno – Castilla; *Journal of colloid and Interface Science*, 2005, **288**, 335 – 341.
- [118] M. Mazet, B. Farkhani, M. Baudu, *Wat. Res*, 1994, **28** (7), 1609 – 1617
- [119] T. K. Budinova, K. M. Gergova, N. V. Petro; *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1994, **60** (2), 177 – 182.
- [120] Z. Selhan Karago, Tay. Turgay, Suat Ucar, Murat Erdem; *Bioresource Technology*, 2008, **99**, 6214–6222.
- [121] K. P. Singh, D. Mohan, S. Sinha, G. S. Tondon, D. Gosh; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, **42**, 1965.
- [122] S. B. Wang, G. Q. Lu; *Carbon*, 1998, **36**, 283.
- [123] S. Wang, Z. H. Zhu, Anthony Coomes, F. Haghseresht, G. Q. Lu; *J. of Colloid and interface sient*, 2005, **284**, 440-446
- [124] A. Khelifi, L. Tamedrara, A. Addoun, *J. Soc. Alger. Chim.*, 2009, **19** (1), 13-25.