

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
Faculté de Chimie



Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

En Chimie

Spécialité Chimie Physique

Par M^{me} **BELHACHEMI-ABDOUN Meriem**

Sujet

***SUBSTANCES A GRAND POUVOIR ADSORBANT A
PARTIR DE MATIERES PREMIERES LOCALES
(DERIVES LIGNOCELLULOSIQUES). PREPARATION,
CARACTERISATION ET DIVERSES APPLICATIONS.***

Soutenue publiquement le 14 octobre 2009, devant le Jury suivant :

| | |
|--|--------------------|
| Mr Moulay-Hassane Guermouche, professeur USTHB | Président |
| M ^{me} Fatima Addoun, Professeur USTHB | Directeur de thèse |
| M ^r Abdelhamid Addoun, Professeur USTHB | Examineur |
| M ^r Youcef Boucheffa, Professeur EMP | Examineur |
| M ^{me} Aicha Hassani, Professeur ENS | Examinatrice |
| M ^r Francisco Rodriguez- Reinoso, Professeur U. Espagne | Examineur |

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé sous la direction de madame Fatima Addoun, professeur à l'USTHB. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude ainsi que ma reconnaissance pour tous ses efforts, ses encouragements et pour le soutien scientifique et moral qu'elle m'a témoigné tout au long de cette étude.

Mes remerciements vont également à Monsieur Moulay-Hassane Guermouche, professeur à l'USTHB d'avoir bien voulu accepter de présider le jury de ma soutenance.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au professeur Francisco Rodriguez-Reinoso (directeur du laboratoire des matériaux avancés) de l'Université d'Alicante (Espagne) d'avoir bien voulu accepter de m'accueillir dans son laboratoire. Je le remercie également, d'avoir mis tous les moyens techniques nécessaires à ma disposition, pour les nombreuses discussions scientifiques enrichissantes et pour avoir accepté de m'honorer de sa présence dans mon jury de thèse.

Je suis très honorée de la présence au titre d'examineurs de Madame Aicha Hassani, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure, et monsieur Youcef Boucheffa, Professeur à l'Ecole Militaire Polytechnique. Je leurs remercie vivement d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie également monsieur Abdelhamid Addoun, professeur à l'USTHB pour son aide scientifique et pour avoir accepté de juger ce travail.

Mes vifs remerciements vont au professeur Antonio Sepulveda Escribano à l'Université d'Alicante (Espagne) pour sa collaboration, ses encouragements et son aide scientifique. Mes remerciements s'adressent également à toute l'équipe du laboratoire pour leur précieuse aide scientifique.

Je tiens aussi à remercier tous mes amies et collègues à l'université de Béchar pour leur soutien amical et scientifique.

Un grand merci tout particulier à M^{lle} Souad Khanfar, maître de conférence à l'USTHB pour son aide et sa gentillesse.

Je souhaite remercier mon mari pour son soutien permanent et sa patience au cours de ces années et pour son aide indispensable. Mes remerciements se dirigent également à ma belle famille.

Je tiens enfin à exprimer toute ma gratitude à mes parents dont le soutien a été essentiel tout au long de mes études, et tout particulièrement au cours de ce travail. A toute ma famille en particulier mes frères, et soeurs, pour leur aide et leurs encouragements de tous les jours.

Je ne peux pas finir sans remercier ma fille "Aya" pour ses encouragements et sa patience surtout aux moments de mon absence. Je lui dédie ce manuscrit.

Résumé

Deux séries de charbons actifs ont été préparés à partir de noyaux de datte, par activation physique au dioxyde de carbone (série C) et à la vapeur d'eau (série V). La préparation est effectuée en deux étapes, une carbonisation suivie de l'activation dans les mêmes conditions opératoires. La texture poreuse des charbons actifs obtenus a été caractérisée par l'adsorption de l'azote à -196°C et du dioxyde de carbone à 0°C . La structure chimique de la surface a été réalisée par la technique de désorption à température programmée (TPD).

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation du degré d'activation augmente le volume poreux et la surface spécifique des charbons actifs des deux séries C et V. Néanmoins, le développement de la porosité se manifeste différemment; le dioxyde de carbone crée et élargit les pores de façon continue tandis que la vapeur d'eau élargit les pores dès les faibles taux d'activation. La TPD montre que les quantités de CO dégagés augmentent avec le taux d'activation à cause de la création de nouveaux sites dus au développement de la porosité. Le traitement oxydant à l'acide nitrique entraîne une diminution du volume des micropores consécutive au blocage partiel de ces derniers par les complexes oxygénés de surface. Les quantités de CO et CO₂ dégagées augmentent en fonction du développement de la porosité et de l'agent activant. Les cinétiques d'adsorption de trois charbons actifs de structures chimiques superficielles différentes, vis-à-vis du phénol obéissent au modèle du deuxième ordre; par ailleurs, les isothermes d'adsorption montrent que la capacité d'adsorption du phénol dépend de la nature des complexes oxygénés de surface.

Mots clés: Noyaux de datte; Charbon actif; Activation physique; Traitement acide; Adsorption

Abstract

Two series of activated carbons have been prepared from date pits; series C, using carbon dioxide as activating agent, and series V, prepared by activation with steam under the same experimental conditions. Two steps were used for preparation, carbonization in nitrogen followed by activation in a flow of carbon dioxide or steam. The surface area and porosity of the obtained activated carbons were studied by N_2 adsorption at -196°C and CO_2 adsorption at 0°C . The oxygen surface complexes were characterized by temperature-programmed decomposition (TPD).

The results show that the porosity and surface area increase with increasing burn-off of both series C and V. However, the development of the porosity is different; carbon dioxide activation mainly causes the creation of microporosity, but, steam activation widens the microporosity as from the early stages of the activation process. The TPD result shows an increasing amount of CO evolving groups when increasing the burn-off, although more active sites are created during the development of porosity by activation. On the other hand, oxidation with nitric acid decreases the micropore volume and increases the amount of CO and CO_2 evolved by the decomposition of surface oxygen groups, this increase being related to the development of porosity in the carbon with the degree of activation and to the activating agent used (CO_2 versus steam).

Kinetic adsorption data of phenol on three activated carbons with different surface chemistry obeys the pseudo-second-order kinetic model. On the other hand, equilibrium data show that the maximum adsorption capacities were related to the nature of oxygenated complexes surface.

Keywords: Date pits; Activated carbon; Physical activation; Acid treatment; Adsorption

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Introduction générale | 1 |
| Références bibliographiques | 3 |
| | |
| Chapitre I : Le charbon actif | |
| I.1. Introduction | 4 |
| I.2. Origine des charbons actifs | 5 |
| I.3. La pyrolyse | 6 |
| I.4. Activation | 7 |
| I.4.1. Activation chimique | 8 |
| I.4.2. Activation physique | 8 |
| 4.2.1. Gazéification par la vapeur d'eau | 9 |
| 4.2.2. Gazéification par le dioxyde de carbone | 10 |
| I.5. Les différentes formes de charbons actifs | 11 |
| I.6. Modification des charbons actifs par oxydation | 12 |
| I.7. Structure et texture poreuse | 12 |
| I.7.1 Microstructures du charbon actif | 12 |
| I.7.2 Texture poreuse | 13 |
| I.8. Isothermes d'adsorption des gaz | 15 |
| I.8.1 Détermination de la surface spécifique des charbons actifs selon la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET) | 17 |
| I.8.2 Détermination du volume microporeux des charbons actifs selon la théorie de Dubinin Raduchkevich..... | 19 |
| I.9. Fonction de surface..... | 20 |
| Références bibliographiques..... | 22 |

Chapitre II: Adsorption en Milieux Aqueux

| | |
|---|----|
| II.1. Introduction..... | 25 |
| II.2. Adsorption en solution..... | 25 |
| II.3. Adsorption sur charbon actif..... | 26 |
| II.3.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption..... | 27 |
| 3.1.1. Modèle pseudo-premier ordre..... | 27 |
| 3.1.2. Modèle pseudo-second ordre..... | 28 |
| 3.1.3. Modèle de diffusion intraparticulaire..... | 28 |
| II.3.2. Isotherme d'adsorption..... | 29 |
| II.3.3. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption..... | 30 |
| 3.3.1. Isotherme de Langmuir..... | 31 |
| 3.3.2. Isotherme de Freundlich..... | 32 |
| II.4. Fonction de surface du charbon actif en solution..... | 33 |
| II.4.1. Caractère acide d'un charbon actif | 33 |
| II.4.2. Caractère basique d'un charbon actif..... | 34 |
| II.5. Adsorption du phénol sur charbon actif..... | 34 |
| II.5.1. Nature des interactions mises en jeu..... | 34 |
| 5.1.1. Interactions « π - π »..... | 34 |
| 5.1.2. Formation d'un complexe donneur – accepteur..... | 35 |
| 5.1.3. Effet de solvant..... | 35 |
| Références bibliographiques..... | 37 |

Chapitre III: Techniques Expérimentales

| | |
|--|----|
| III.1. Préparation des charbons actifs..... | 39 |
| III.1.1. Pyrolyse..... | 39 |
| III.1.2. L'Activation physique..... | 39 |
| III.1.3. Modification des charbons actifs préparés..... | 41 |
| 1.3.1. Oxydation des charbons activés..... | 41 |
| 1.3.2. Traitement thermique des charbons actifs..... | 41 |
| III.2. Méthodes de caractérisation du charbon actif..... | 41 |
| III.2.1. Thermogravimétrie..... | 41 |
| III.2.2. Adsorption des gaz..... | 42 |
| 2.2.1. Calcul de la surface spécifique..... | 43 |
| 2.2.2. Calcul du volume poreux..... | 43 |

| | |
|---|----|
| 2.2.3. Calcul du volume microporeux..... | 43 |
| III.2.3. TPD (Temperature Programmed Desorption)..... | 44 |
| III.3. Adsorption du phénol en milieu aqueux..... | 46 |
| III.3.1. Molécule modèle: le phénol..... | 46 |
| 3.1.1. Utilisation..... | 46 |
| 3.1.2. Toxicité | 47 |
| III.3.2. Préparation des solutions de phénol | 47 |
| III.3.3. Méthode de dosage | 48 |
| III.3.4. Protocoles expérimentaux des essais d'adsorption du phénol sur charbon actif..... | 50 |
| 3.4.1. Calcul des quantités adsorbées..... | 50 |
| 3.4.2. Cinétique d'adsorption..... | 50 |
| 3.4.3. Isotherme d'adsorption..... | 50 |
| Références bibliographiques..... | 52 |

Chapitre IV: Résultats Expérimentaux et Discussion

| | |
|--|----|
| IV.1. Préparation des charbons actifs..... | 54 |
| IV.1.1. Pyrolyse..... | 54 |
| IV.1.2. Activation physique..... | 55 |
| IV.1.3. Caractérisation texturale..... | 57 |
| 1.3.1. Allure des isothermes d'adsorption d'azote..... | 57 |
| 1.3.2. Surface spécifique et volume poreux..... | 59 |
| 1.3.3. Microporosité homogène et hétérogène des charbons actifs | 62 |
| IV.1.4. Structure chimique superficielle du charbon actif | 62 |
| IV.2.1. Caractérisation texturale | 67 |
| 2.1.1. Isothermes d'adsorption | 67 |
| 2.1.2. Surface spécifique et volume poreux | 68 |
| IV.2.2. Structure chimique superficielle des charbons actifs oxydés..... | 70 |
| IV.3. Traitement thermique des charbons actifs | 73 |
| IV.3.1. Caractérisation texturale | 73 |
| 3.1.1. Isothermes d'adsorption..... | 73 |
| 3.1.2. Surface spécifique et volume poreux | 75 |
| IV.3.2. Structure chimique superficielle..... | 76 |

| | |
|---|------------|
| IV.4. Adsorption du phénol en milieux aqueux | 80 |
| IV.4.1. Caractérisations des charbons actifs utilisés | 80 |
| 4.1.1. Caractéristiques texturales | 80 |
| 4.1.2. Structure chimique des charbons actifs..... | 82 |
| IV.4.2. Cinétique d'adsorption du phénol..... | 84 |
| IV.4.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption..... | 85 |
| 4.3.1. Modèle pseudo-premier ordre..... | 85 |
| 4.3.2. Modèle pseudo-second ordre..... | 86 |
| 4.3.3. Modèle de diffusion intraparticulaire..... | 90 |
| IV.4.4. Isotherme d'adsorption..... | 91 |
| IV.4.5. Modélisation des isothermes d'adsorption..... | 92 |
| 4.5.1. Le modèle de Freundlich..... | 94 |
| 4.5.2. Le modèle de Langmuir..... | 94 |
| a) Interactions « π - π »..... | 95 |
| b) Formation de complexes donneur – accepteur..... | 96 |
| c) Effet de solvant..... | 96 |
| Références bibliographiques..... | 98 |
| | |
| Conclusion Générale..... | 100 |
| | |
| Annexes..... | 103 |

Liste des Figures

| | |
|---|----|
| Figure I.1. Représentation schématique de la fabrication des charbons actifs..... | 8 |
| Figure I.2. Une feuille de graphène..... | 13 |
| Figure I.3. Représentation schématique des microstructures du charbon Actif | 13 |
| Figure I.4. Représentation schématique de la texture poreuse d'un charbon actif.. | 14 |
| Figure I.5. Classification des isothermes selon la classification de l'IUPAC..... | 16 |
| Figure I.6. Exemples de quelques groupes oxygénés d'un charbon actif..... | 21 |
| Figure II.1. Schéma du principe de l'adsorption sur charbon actif | 27 |
| Figure II.2. Allure des isothermes les plus connues en milieu aqueux. Γ – concentration d'adsorbant en phase solide ; C – concentration d'adsorbant en phase liquide | 30 |
| Figure II.3. Représentation des groupements fonctionnels présents en surface du charbon actif en solution..... | 33 |
| Figure III.1. Représentation schématique du montage utilisé pour l'activation à la vapeur d'eau | 40 |
| Figure III.2. Groupes fonctionnels de surface et leur décomposition par TPD.... | 45 |
| Figure III.3. Représentation schématique d'un montage de mesure de TPD..... | 46 |
| Figure IV.1. Thermogrammes ATG et ATD de la pyrolyse des noyaux de datte... | 55 |
| Figure IV.2. Variations du taux d'usure en fonction du temps d'activation du précurseur par CO ₂ et par H ₂ O (séries C et V)..... | 57 |
| Figure IV.3. Isothermes d'adsorption d'azote à -196°C, des charbons activés par le dioxyde de carbone (série C)..... | 58 |
| Figure IV.4. Isothermes d'adsorption d'azote à -196°C, des charbons activés par la vapeur d'eau (série V)..... | 58 |
| Figure IV.5. Evolution du volume poreux en fonction du taux d'usure: a) micropore N ₂ et mesopore; b) micropore CO ₂ | 61 |
| Figure IV.6. Evolution de CO et CO ₂ obtenue par TPD, des charbons actifs C50 et V49. | 64 |
| Figure IV.7. Spectre de H ₂ O désorbée par TPD..... | 64 |

| | |
|--|----|
| Figure IV.8. Evolution de CO et CO ₂ dégagés en fonction du taux d'usure : (a) évolution de CO et (b) évolution de CO ₂ | 65 |
| Figure IV.9. Isothermes d'adsorption de N ₂ à -196°C des charbons actifs non oxydés (C50 et V49) et oxydés (C50N et V49N)..... | 66 |
| Figure IV.10. Evolution de CO et CO ₂ obtenue par TPD des charbons actifs C50N et V49N..... | 69 |
| Figure IV.11. Evolution du CO et CO ₂ en fonction du taux d'usure des charbons actifs après oxydation: a) évolution de CO et b) évolution de CO ₂ | 71 |
| Figure IV.12. Isothermes d'adsorption de N ₂ des charbons actifs C50 et V49 avant et après oxydation et traitement thermique..... | 72 |
| Figure IV.13. Evolution de CO et CO ₂ obtenue par TPD des charbons actifs C50NT et V49NT..... | 74 |
| Figure IV.14. Isothermes d'adsorption de N ₂ des charbons actifs C37, C37N et C37NT..... | 77 |
| 81 | 81 |
| Figure IV.15. Profils TPD des charbons C37, C37N et C37NT: évolutions de CO et CO ₂ dégagés en fonction de la température..... | 83 |
| Figure IV.16. Cinétique d'adsorption du phénol sur les charbons actifs à 25°C... | 85 |
| Figure IV.17. Modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif C37 à 25°C..... | 87 |
| Figure IV.18. Modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif C37N à 25°C..... | 87 |
| Figure IV.19. Modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif C37NT à 25°C..... | 88 |
| Figure IV.20. Modèle de diffusion intraparticulaire de l'adsorption du phénol sur les charbons actifs C37, C37N et C37NT..... | 90 |
| Figure IV.21. Isotherme d'adsorption du phénol sur les charbons actifs à 25°C... | 91 |
| Figure IV.22. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du phénol sur le charbon actif C37 à 25°C..... | 92 |
| Figure IV.23. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du phénol sur le charbon actif C37N à 25°C..... | 93 |
| Figure IV.24. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du phénol sur le | |

| | |
|---------------------------------|----|
| charbon actif C37NT à 25°C..... | 93 |
|---------------------------------|----|

Liste des Tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau I.1. Composition biochimique des noyaux de datte bruts | 6 |
| Tableau I.2 . Taille des pores et surfaces spécifiques des charbons actifs | 15 |
| Tableau III.1. Propriétés physico – chimiques du phénol..... | 47 |
| Tableau IV.1. Nomenclature des charbons actifs préparés..... | 56 |
| Tableau IV.2. Surface spécifique et volume poreux des charbons actifs des séries C et V..... | 60 |
| Tableau IV.3. Surface spécifique et volume poreux des charbons actifs des séries C et V après oxydation..... | 70 |
| Tableau IV.4. Comparaison des surfaces spécifiques et volumes poreux des charbons actifs des séries C et V avant et après traitements..... | 75 |
| Tableau IV.5. Quantités de CO et CO ₂ dégagés des charbons actifs des séries C et V obtenus après traitement thermique..... | 78 |
| Tableau IV.6. Surface spécifique et volumes poreux des charbons actifs utilisés (C37, C37N et C37NT)..... | 82 |
| Tableau IV.7. Quantité de CO ₂ et CO dégagés des charbons actifs..... | 84 |
| Tableau IV.8. Paramètres calculés selon le modèle du premier ordre du phénol sur les trois charbons actifs..... | 89 |
| Tableau IV.9. Paramètres calculés selon le modèle du second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire du phénol sur les charbons actifs..... | 89 |
| Tableau IV.10. Paramètres des modèles de Freundlich et Langmuir pour l'adsorption du phénol sur charbons actifs..... | 95 |

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les besoins technologiques actuels nécessitent des matériaux adsorbants tels que les zéolithes, les bentonites et, particulièrement les charbons actifs, ayant une texture poreuse et une structure chimique bien définies. D'un point de vue général, l'utilisation d'un charbon actif dans un procédé donné est conditionnée par ses caractéristiques d'adsorption qui sont essentiellement fonction de son volume poreux et de ses groupes fonctionnels superficiels.

Les charbons actifs sont largement utilisés dans le traitement de l'eau, le contrôle de la pollution atmosphérique, le stockage de gaz, la séparation de composés pharmaceutiques, la catalyse... [1-3]. Cette large utilisation est due à leur grande surface spécifique, leur grande capacité d'adsorption, leur structure microporeuse très développée et leur réactivité de surface [4-6]. Toutefois, la capacité d'adsorption des charbons actifs dépend essentiellement de la nature des précurseurs, des conditions de préparation et de la nature de l'adsorbat. Ces matériaux ont été étudiés avec succès pour l'élimination de matières organiques [7-9]. Le principal avantage de l'utilisation de charbons actifs est la possibilité d'adapter leurs propriétés physiques et chimiques en fonction des applications désirées [10]. Cette approche a été appliquée avec succès en catalyse [11,12].

Les charbons actifs sont issus d'une grande variété de précurseurs (houille, bois, dérivés lignocellulosiques...) [13,14]. Le traitement thermique de ces précurseurs conduit à des matériaux de texture poreuse (volume poreux, surface spécifique) peu développée. En effet, à ce stade, la capacité d'adsorption de ces derniers n'est pas suffisante en vue des utilisations auxquelles ils sont destinés.

A cet effet, une activation est nécessaire pour développer la texture poreuse de ces matériaux en vue d'augmenter le pouvoir adsorbant de ces matériaux. Selon les conditions opératoires, on prépare industriellement de nombreuses variétés de charbons actifs. Les textures poreuses obtenues sont très différentes et chacune d'elles est adaptée à un type particulier d'utilisation [15].

Le but de la présente étude est de déterminer le changement de la texture poreuse et de la structure chimique de surface des charbons actifs, issus d'un précurseur local (les noyaux de datte), après une activation physique par le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau et après des traitements par l'acide nitrique et thermique. Les matériaux obtenus ont été appliqués à l'adsorption du phénol en milieu aqueux afin d'évaluer leur capacité d'adsorption vis-à-vis de ce polluant.

Notre travail sera présenté selon les étapes suivantes:

- ✓ Préparation de charbons actifs à différents temps d'activation physique,
- ✓ Etude comparative des deux types d'activation, particulièrement l'influence sur le développement de la texture poreuse et de la structure chimique superficielle des charbons préparés,
- ✓ Influence de l'oxydation en phase liquide par l'acide nitrique et du traitement thermique sous atmosphère inerte, sur le développement de la texture poreuse et la nature des groupements oxygénés de surface des charbons actifs obtenus.
- ✓ Détermination des paramètres texturaux et structuraux des matériaux obtenus (surface spécifique, volume poreux, groupements de fonctions de surface).
- ✓ Rôle des fonctions oxygénées de surface des charbons actifs sur l'adsorption du phénol en phase aqueuse.

Références bibliographiques

- [1] H.Marsh and F. Rodríguez-Reinoso. Activated Carbon. Elsevier, Amsterdam 2006.
- [2] J.B. Donnet, R.C. Bansal and F. Stoeckli, Carbon fibers. New York: Marcel Dekker, 1990.
- [3] S. Karaca, A. Gürses, M. Açıkyıldız, M. Ejder, Micropor. Mesopor. Mater. 115 (2008) 376-382.
- [4] Md. Ahmaruzzaman, Advances in Colloid and Inter.Sci. J. 143 (2008) 48–67
- [5] C. Morino-Castilla, Carbon 42 (2004) 83-94.
- [6] L.R.Radovic, F.Rodriguez-Reinoso, in: P.A Throver (Ed.), Chemistry and Physics of carbon, vol.25, Dekker, New York,1997.
- [7] M. Belhachemi, F. Addoun, J. S.A.C.16 (2006) 61-68.
- [8] I.A. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed, Colloid and Surface A: physicochem. Eng. 318 (2008) 88-96.
- [9] F. Villacañas, M.F.R. Pereira, J. J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, Colloid and Inter. Sci. J. 293 (2006) 128–136
- [10] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao, Carbon 37 (1999) 1379-1389.
- [11] N. Bouchenafa-Saib, P. Grange, P. Verhasselt, F. Addoun and V. Dubois, Appl.Catal.A: general 286 (2005) 167.
- [12] F. Rodríguez-Reinoso, Carbon as a catalyst support. In J.V Patric editor; Porosity in carbons: characterization and applications, London, Edward Arnold, 1995, pp. 253-290.
- [13] P. Ehrburger, A. Addoun, F. Addoun, J.B. Donnet, Fuel. 65 (1986) 1447.
- [14] M. Belhachemi, thèse de Magister, USTHB, Alger, 1998.
- [15] R.C.Bansal and M. Goyal, Activated Carbon Adsorption (Ed.) Taylor and Francisgroup, 2005.

CHAPITRE I: LE CHARBON ACTIF

I.1. Introduction

Le charbon actif est un terme utilisé pour décrire une famille de matériaux adsorbants carbonés possédant une forme cristalline très développée avec une texture interne extrêmement poreuse et une très grande surface spécifique.

Le charbon actif est un matériau utilisé depuis longtemps, d'abord comme adsorbant et, ultérieurement, comme catalyseur. Les propriétés d'adsorption du charbon ont été utilisées très tôt, par les Egyptiens en 1550 avant JC, en médecine et pour le traitement des odeurs. Un siècle plus tard, les Phéniciens furent les précurseurs de son utilisation pour rendre l'eau potable. La première utilisation industrielle du charbon n'est apparue qu'au XVIIIème siècle pour la décoloration des sirops de sucre. Aujourd'hui, l'adsorption sur charbon actif est une opération utilisée dans des domaines très variés comme la chimie fine, la pétrochimie, l'agroalimentaire, mais aussi dans des applications liées à l'environnement comme le traitement d'effluents. Dans ce domaine, les utilisations les plus courantes du charbon en tant qu'adsorbant sont le traitement de l'eau de stations d'épuration industrielles et le traitement des gaz en général. Dans le cas particulier du traitement des eaux résiduaires, l'adsorption sur charbon actif est mise en oeuvre lorsque l'effluent n'est pas biodégradable ou lorsqu'il contient des éléments organiques toxiques susceptibles de perturber l'épuration biologique.

Le développement de procédés d'adsorption sur charbon actif a mené les chercheurs à élaborer des matériaux de plus en plus spécifiques. Le charbon non traité n'a pas de propriétés adsorbantes particulièrement intéressantes. Par contre, s'il subit un traitement adapté, les modifications de ses propriétés physicochimiques lui confèrent de nouvelles caractéristiques; le terme « charbon actif » prend alors tout son sens.

Dans ce chapitre, nous décrivons la préparation et la caractérisation des charbons actifs, en détaillant le processus de pyrolyse et d'activation physique, ainsi que l'adsorption des gaz pour déterminer le volume poreux et la surface spécifique.

I.2. Origine des charbons actifs

Les charbons actifs peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone d'origine végétale, animale ou minérale. Parmi les principaux matériaux utilisés, on cite les polymères [1], la houille [2,3], les résidus de la pétrochimie [4] et les dérivés lignocellulosiques [5] tels que les coquilles de noix de coco [6], les noyaux d'abricots [7,8], les noyaux de pêches [9], les noyaux d'olives et de datte [10]...

Les noyaux de datte ont un excellent potentiel comme matériaux de base, pour la préparation de charbons actifs; en effet, leurs taux de cendre est faible car il ne dépasse pas 2.2 % (Tableau I.1). Les noyaux de dattes sont principalement constitués de cellulose. Il a été montré par Tang et Bacon [11] que le mécanisme de conversion de la cellulose en carbone suit quatre étapes successives : (a), la désorption de l'eau adsorbée à partir de 150°C; (b), la perte de l'eau structurale de la cellulose entre 150 et 300°C; (c), la rupture des chaînes ou dépolymérisation, et rupture des liaisons C-O et C-C entre 240 et 400°C; (d), l'aromatization à partir de 400°C, qui aboutit à la formation des couches de type graphitique.

Tableau I.1. Composition biochimique des noyaux de datte bruts [12].

| Eléments à doser | Deghlet-Nour (%) | Ghars (%) |
|--------------------------|------------------|-----------|
| Humidité | 15.76 | 9.00 |
| Lipide | 4.39 | 5.15 |
| Protéines | 10.71 | 13.25 |
| Sucres totaux | 11.75 | 8.88 |
| Sucres réducteurs | 6.50 | 4.70 |
| Cellulose brute | 37.00 | 33.00 |
| Cendre | 1.74 | 2.14 |
| Sodium | 0.20 | 0.26 |
| Potassium | 0.67 | 0.77 |
| Calcium | 0.23 | 0.32 |
| Phosphore | 0.32 | 0.45 |
| Magnésium | 0.06 | 0.07 |
| Matières non déterminées | 10.67 | 21.39 |

I.3. La pyrolyse

La pyrolyse est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 1000°C. Les hétéroatomes (oxygène, hydrogène, azote ...) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone restants polymérisent sous forme de feuillets aromatiques possédant une structure planaire et disposés de manière irrégulière créant ainsi des interstices. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé.

Les différents paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du pyrolysat sont:

- la vitesse de chauffe,
- la température finale de pyrolyse,
- le temps de maintien de l'échantillon à la température finale de pyrolyse,
- la nature du matériau de départ.

Il a été largement observé que la température atteinte durant la pyrolyse de nombreux matériaux (charbon, polymères synthétiques...) affecte la taille des micropores [13,14]. Par ailleurs, il a été montré que la vitesse de chauffe durant la pyrolyse influence le développement et l'accessibilité de la microporosité [15,16].

Mackay et Roberts [17] montrent que la microstructure des précurseurs à base de cellulose définissant le système microporeux semble se former dès 500°C, bien que l'accès du volume poreux soit restreint à cette température par des produits de pyrolyse primaires qui vont par la suite se volatiliser à des températures plus élevées. La volatilisation s'effectue principalement à des températures inférieures à 500°C et se poursuit jusqu'à 900°C, pour la plupart des précurseurs [18,19]. En fait, pour les charbons préparés entre 500°C et 900°C, le volume des micropores est important mais on note une contraction de leur entrée. Une activation est donc nécessaire pour ouvrir et élargir ces micropores afin de permettre leur accessibilité par divers adsorbats.

I.4. Activation

La fabrication des charbons actifs peut se faire de deux façons différentes:

- la voie I où la carbonisation et l'activation se font simultanément (activation chimique),
- la voie II où l'étape de carbonisation précède celle de l'activation (activation physique).

Le mode de préparation classique des charbons actifs est représenté sur la figure I.1.

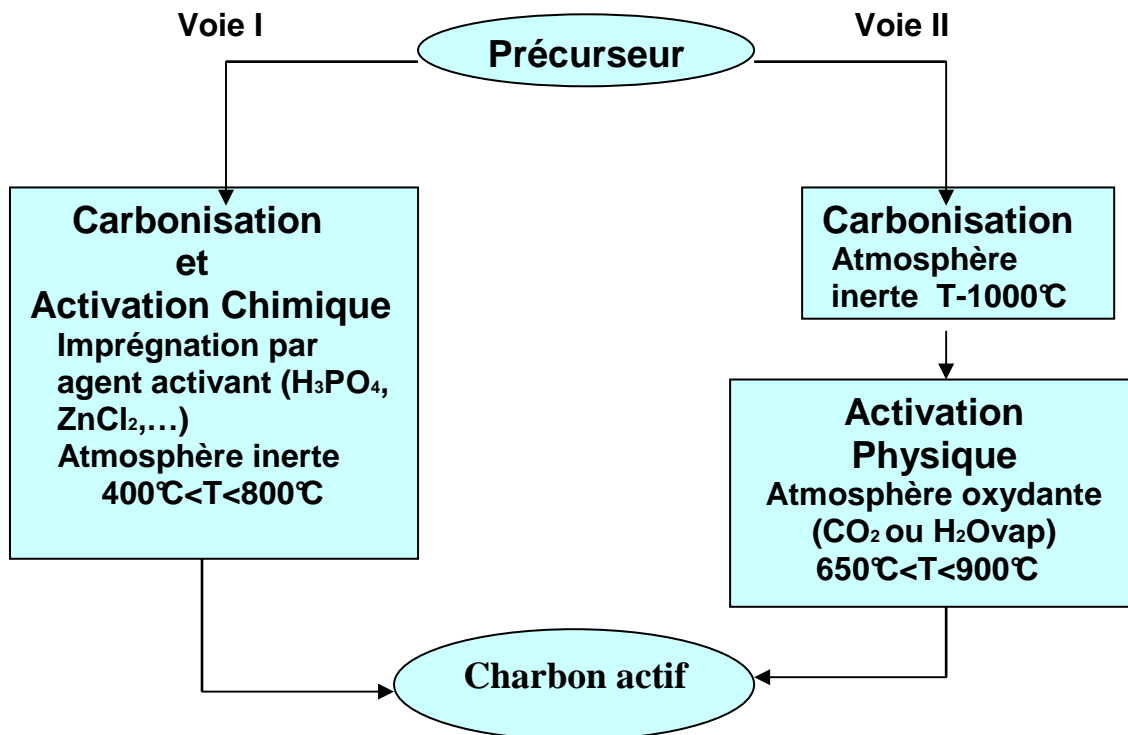


Figure I.1. Représentation schématique de la fabrication des charbons actifs.

I.4.1. Activation chimique

L'activation chimique est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique tel que H₃PO₄, H₂SO₄, ZnCl₂, KOH, MgCl₂, Na₂CO₃... favorisant la déshydratation puis une réorganisation structurale à des températures, en général, comprises entre 400 et 800°C. La pyrolyse et l'activation s'effectuent en une seule étape. La taille des pores, dans le charbon actif final, est déterminée par le taux d'imprégnation (quantité de l'agent activant/quantité du précurseur). Plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [20].

I.4.2. Activation physique

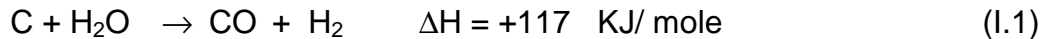
L'activation physique, dite aussi activation en phase gazeuse, est à la base de nombreux procédés industriels. Les gaz oxydants couramment utilisés sont la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone.

Pendant la gazéification la porosité du précurseur croît et la distribution des pores a tendance à s'élargir. La vitesse de gazéification et la porosité dépendent de nombreux paramètres parmi lesquels on peut citer, la nature du précurseur et notamment les impuretés minérales présentes, le gaz oxydant utilisé, la température, le débit gazeux...

Dans le cadre du présent travail, nous nous intéressons à l'activation en phase gazeuse en utilisant comme agents activants la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Ainsi, nous décrirons en détail cette méthode d'activation.

4.2.1. Gazéification par la vapeur d'eau

La vapeur d'eau est l'agent activant le plus couramment utilisé industriellement, dans la production de charbons actifs. La réaction de base du carbone avec la vapeur d'eau est endothermique et s'écrit sous la forme :



Cependant, les produits gazeux peuvent réagir ensuite d'après les réactions secondaires suivantes :



La gazéification à la vapeur d'eau peut donc s'accompagner d'une gazéification au dioxyde de carbone, plus ou moins importante, en fonction des conditions opératoires.

Des températures élevées et une combustion des produits gazeux CO et H₂, formés in situ, favorisent donc la réaction endothermique de gazéification par la vapeur d'eau.



Il a été montré par de nombreux auteurs, que l'utilisation de la vapeur d'eau conduit à la formation d'un réseau de pores plus larges que ceux obtenus avec le dioxyde de carbone [21,22] ; la réactivité de l'agent activant et les dimensions de la molécule d'eau permettent une bonne diffusion à l'intérieur du système poreux du carbone. Il faut noter qu'une température élevée avec une augmentation de la vitesse de gazéification, favorise l'élargissement des pores.

4.2.2. Gazéification par le dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone n'est pas autant utilisé dans l'industrie que la vapeur d'eau mais il l'est beaucoup plus au laboratoire à cause de sa simplicité d'utilisation. La réaction globale du carbone avec le dioxyde de carbone est:



Le mécanisme et les cinétiques de cette réaction ont été largement étudiés [23]. Les réactions C/CO₂ ont une vitesse négligeable en dessous de 850°C [24]. Cette faible vitesse de réaction permet un meilleur contrôle du processus de gazéification.

La gazéification par le dioxyde de carbone conduit à un développement continu de la porosité des matériaux. La microporosité étroite de nombreux carbones disparaît pour être transformée en supermicropores et mésopores étroits. Rodriguez-Reinoso et Col. [25,26] ont montré que l'activation de différents précurseurs d'origine végétale (noyaux de prunes, de pêche, d'olives...) par le dioxyde de carbone conduit à un développement important de la microporosité et à une augmentation considérable de la surface spécifique.

Dans tous les cas, il a été montré que l'action du dioxyde de carbone cause d'importants changements de la texture poreuse des charbons quelle que

soit leur origine. Trois mécanismes sont proposés pour expliquer le développement de la porosité durant l'activation [27]:

- a) l'élargissement des pores existants,
- b) La création de nouveaux pores par gazéification sélective de certains composants structuraux,
- c) L'ouverture des pores initialement inaccessibles.

La porosité fermée du charbon devient accessible au dioxyde de carbone dès les premières étapes de l'activation; en prolongeant celle-ci, on observe un élargissement des micropores.

Des différentes études mentionnées, il résulte que l'influence de l'agent activant sur l'évolution de la porosité est très prononcée. L'activation par la vapeur d'eau conduit à un élargissement important des pores alors que le dioxyde de carbone conduit à des volumes poreux plus faibles avec une plus grande proportion de micropores. Il faut noter que la gazéification par le dioxyde de carbone est plus aisément contrôlée [28,29].

I.5. Les différentes formes de charbons actifs

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles sous forme de poudre, de grains ou 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 dans l'adsorption de solutions en batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, 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 dans l'adsorption de gaz et de vapeurs. Ils sont couramment utilisés dans le traitement de l'eau.

I.6. Modification des charbons actifs par oxydation

Une étape d'oxydation peut avoir lieu après l'étape d'activation et mène à la modification de la porosité ou des fonctions de surface des charbons actifs. Elle peut se faire soit par des agents oxydants en solution (HNO_3 , H_2O_2 , ou $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\dots$) ou gazeux (O_2 ou N_2O). Cette étape permet d'introduire des fonctions acides de surface (acides carboxyliques, quinones, lactones et hydroxyphénols), mais aussi des fonctions basiques ou neutres; par ailleurs, elle entraîne une modification de la texture poreuse du charbon actif. L'oxydation du charbon actif en phase gazeuse s'effectue sous flux oxydant à 400°C environ et permet de développer le volume poreux du matériau tandis que l'oxydation en phase aqueuse s'effectue à faible température en imprégnant le charbon actif par l'agent oxydant pendant différents temps et développe plutôt l'acidité de surface. Les processus d'oxydation permettent d'augmenter la proportion d'oxygène en diminuant la densité électronique entraînant ainsi une diminution de la basicité à la surface du charbon actif [30].

I.7. Structure et texture poreuse

I.7.1 Microstructures du charbon actif

Suite à la carbonisation, la structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène. Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (Figure I.2). Le nuage d'électrons π délocalisés sur ces cycles donne au charbon son excellente qualité d'agent adsorbant. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés pores, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs (Figure I.3).

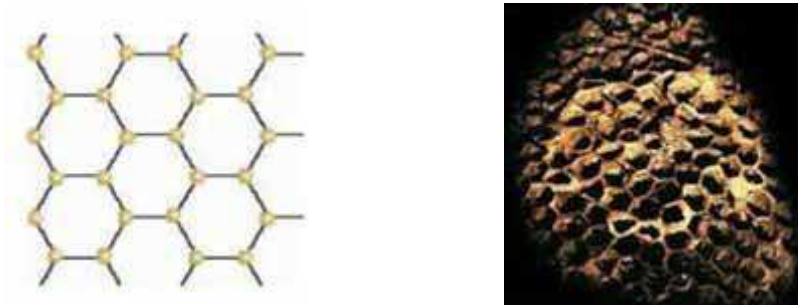


Figure I.2. Une feuille de graphène



Figure I.3. Représentation schématique des microstructures du charbon actif.

I.7.2 Texture poreuse

La texture poreuse des charbons actifs est constituée de pores de tailles généralement différentes dont la distribution varie selon la nature du matériau, des conditions de carbonisation ainsi que d'activation. La classification des pores adoptée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) est fondée sur leur taille, et selon cette classification il existe trois catégories de pores :

- les micropores de rayon inférieur à 2 nm,
- les mésopores de rayon compris entre 2 et 50 nm,
- les macropores de rayon supérieur à 50 nm.

La figure I.4 représente la texture poreuse d'un charbon actif. Les micropores et les mésopores sont produits par des taux d'usure inférieurs à 50%. Au delà de

ce degré d'activation les macropores se forment au détriment des micropores et des mésopores.



Figure I.4. Représentation schématique de la texture poreuse d'un charbon actif.

La caractéristique essentielle des charbons actifs est l'existence d'un réseau très développé de micropores. Leur surface constitue la quasi-totalité de la surface spécifique comme le montre le tableau I.2. La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption. De plus, le recouvrement des champs de force généré par les parois des micropores conduit à une augmentation du potentiel d'adsorption à l'intérieur de ces cavités. Par conséquent, l'adsorption dans les micropores est beaucoup plus grande que dans les mésopores. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les micropores.

Ce sont, donc, les micropores des charbons actifs qui sont à l'origine de leur pouvoir adsorbant alors que les mésopores et les macropores constituent des voies d'accès pour les fluides vers la surface interne et jouent un rôle important pour les cinétiques d'adsorption [31]

Tableau I.2. Taille des pores et surfaces spécifiques des charbons actifs

| | Micropores | Mésopores | Macropores |
|---|------------|------------|------------|
| Diamètre (Å) | < 20 | 20 - 500 | > 500 |
| Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹) | 0,15 – 0,5 | 0,02 – 0,1 | 0,2 – 0,5 |
| Surface spécifique (m ² .g ⁻¹) | 100 – 1000 | 10 - 100 | 0,5 – 2 |

I.8. Isothermes d'adsorption des gaz

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 texture poreuse du solide. La quantité de gaz retenu par un solide donné dépend de la nature de ce solide, de la température T, de la nature du gaz à adsorber et de sa pression de vapeur P.

$$N_a = f(P, T, \text{gaz}, \text{solide}) \quad (I.7)$$

Pour un système et une température donnés, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression

$$N_a = f(P)_{T, \text{gaz}, \text{solide}} \quad (I.8)$$

Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de l'isotherme d'adsorption peut être différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure (figure I.5).

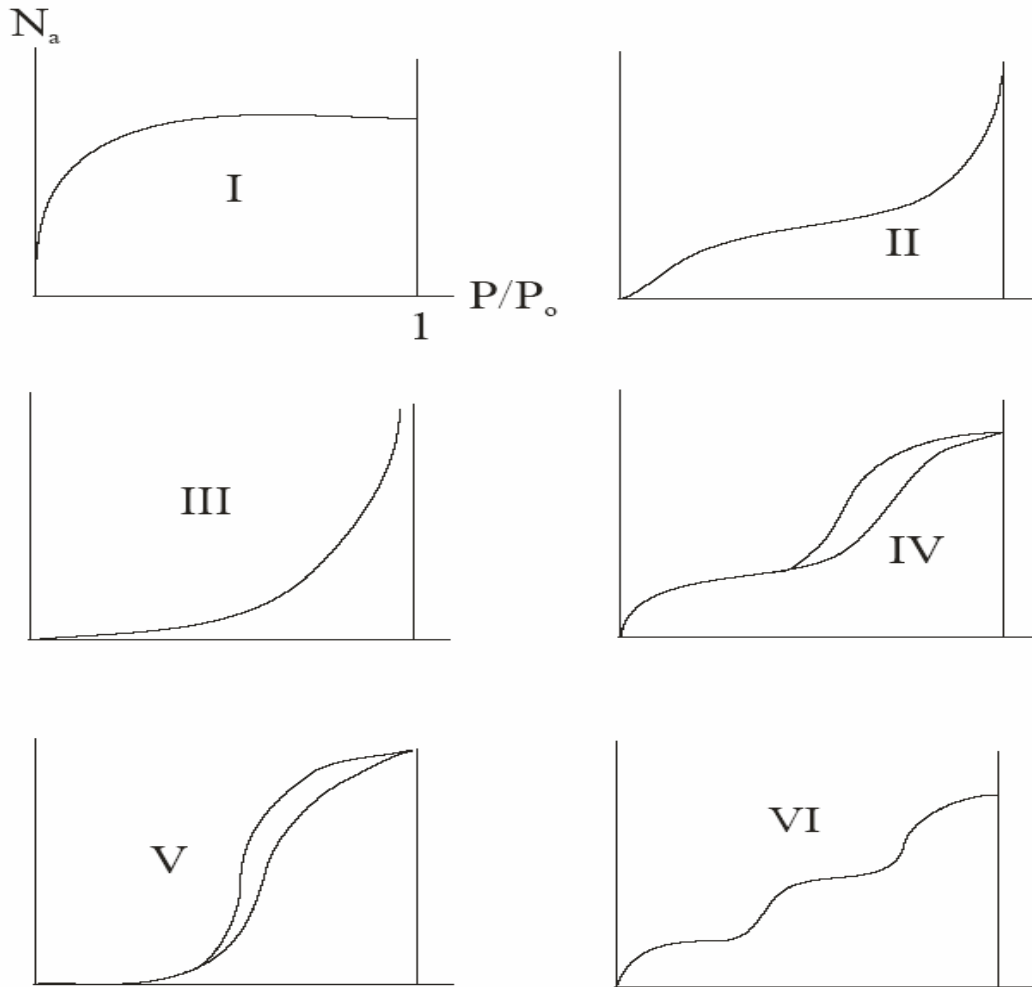


Figure I.5. Classification des isothermes selon la classification de l'IUPAC

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant [32].

Les isothermes de type I sont caractéristiques d'une adsorption en monocouche ou au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique de l'adsorption sur les charbons microporeux.

Les isothermes de type II, au contraire, correspondent en général à l'adsorption en multicouches sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption en multicouches sur une surface externe).

Les isothermes de type III reflètent une faible affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).

Les isothermes de type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. Il faut noter la présence d'une boucle d'hystérèse due à une condensation capillaire. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène [33,34].

Les isothermes de type V reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

Les isothermes de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène.

I.8.1 Détermination de la surface spécifique des charbons actifs selon la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules, y compris la surface des pores ouverts. Elle peut être déterminée expérimentalement à partir de l'adsorption d'un gaz à basse température. Elle est déterminée à partir de la théorie de BRUNAUER, EMMETT et TELLER [35] qui repose sur les hypothèses suivantes:

- la surface est homogène; tous les sites possédant la même énergie, une molécule s'adsorbe par site et il n'y a aucune interaction entre elles,
- l'adsorption se fait en plusieurs couches, les molécules de la première couche servant de site d'adsorption pour celles de la deuxième,
- existence d'un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent à la surface et celles qui s'en désorbent.

L'équation qui en découle (équation B.E.T.) est la suivante:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (I.9)$$

où - V_{ads} est le volume de vapeur adsorbée par gramme de solide sous la pression P ,

- V_m , le volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat,
- P_0 , la pression de saturation,
- C , la constante de BET reliant la chaleur d'adsorption E_1 de la première couche à la chaleur de liquéfaction E_L du gaz selon la relation:

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{R.T}\right) \quad (I.10)$$

R et T étant la constante des gaz parfaits et la température de l'adsorption respectivement.

Lorsque $C > 1$ ($E_L < E_1$), on observe un recouvrement de la surface : l'adhésion l'emporte sur la cohésion.

Suivant les valeurs de C et de V_m introduites, on obtient les isothermes d'adsorption. Néanmoins, l'équation BET n'est généralement applicable que dans un certain domaine de pressions relatives P/P_0 (0.05 - 0.35) car la théorie BET ne tient pas compte de l'hétérogénéité du solide.

D'après la relation (équation I.9), si on reporte graphiquement les valeurs de $\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$, on obtient, en principe, une droite ($y = \alpha x + \beta$) avec $\alpha = \frac{C-1}{V_m \cdot C}$ et $\beta = \frac{1}{V_m \cdot C}$; on peut alors en déduire les valeurs de V_m et C et donc celle de la surface spécifique S_{BET} selon l'équation I.11 :

$$S_{BET} = \sigma \cdot \frac{V_m \cdot N}{V_M} \quad (I.11)$$

où σ représente l'aire d'encombrement superficiel de la molécule du gaz adsorbé,

N , le nombre d'Avogadro,

V_M , le volume molaire des gaz parfaits.

Par exemple, à -196°C , σ de l'azote est égal à 16.2 \AA^2 .

I.8.2 Détermination du volume microporeux des charbons actifs selon la théorie de Dubinin Radushkevich

La théorie du remplissage des micropores développée par M.M.Dubinin dans les années 40 a contribué d'une façon considérable à la description de l'adsorption sur les solides microporeux. L'avantage majeur de cette équation vient du fait qu'elle utilise des paramètres bien définis indépendants de la température à l'exception de P_0 ce qui permet de décrire les isothermes d'adsorption avec un minimum de données. L'origine de cette théorie est basée sur la corrélation entre la quantité adsorbée et le potentiel thermodynamique de Polanyi [36].

$$A = RT \ln\left(\frac{P_0}{P}\right) = -\Delta G \quad (I.12)$$

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

En 1947, Dubinin et Radushkevich ont proposé la relation suivante permettant de développer la théorie de remplissage du volume microporeux des charbons actifs [37,38].

$$\frac{W}{W_0} = \exp\left[-\left(\frac{A}{E}\right)^2\right] \quad (I.13)$$

avec:

- W : volume de gaz adsorbé à la pression relative P/P_0 et à la température T ,

- W_0 : volume nécessaire pour remplir les micropores,
- E : énergie caractéristique d'adsorption pour un système donné.

L'équation DR est plus connue sous la forme:

$$W = W_0 \exp \left[-B(T/\beta)^2 \log^2 \frac{P_0}{P} \right] \quad (I.14)$$

Avec β : Coefficient d'affinité de l'adsorbat,
 B : constante structurale de l'adsorbant.

Elle peut également s'écrire sous la forme :

$$\log W = \log W_0 - D(RT \log \frac{P_0}{P})^2 \quad (I.15)$$

$$D = B/\beta^2 R^2 \quad (I.16)$$

Le volume W , de l'adsorbat en phase adsorbée, est relié au volume $V(T.P.N)$ de l'adsorbat en phase gazeuse par la relation:

$$W = V.M / 22.4 \cdot 10^3 \cdot d \quad (I.17)$$

où M est la masse molaire de l'adsorbat et d , la masse volumique de l'adsorbat en phase adsorbée à la température T .

L'équation de Dubinin et Radushkevich est valable dans le domaine des très faibles pressions relatives (<0.03). La représentation de $\log W$ en fonction de $(RT \log P_0/P)^2$ est donc une droite dont l'ordonnée à l'origine obtenue par extrapolation est égale à $\log W_0$, W_0 étant le volume microporeux du matériau.

I.9. Fonction de surface

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais elles dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxygénées se forment à la surface des charbons. La composition de surface en sites actifs influence la capacité d'adsorption de

ces charbons. Ces fonctions peuvent être de trois types : acides, basiques, ou neutres.

La surface des charbons actifs peut comporter différents types de groupes oxygénés, citons par exemples les fonctions carboxyliques, phénoliques, lactones, éthers, carbonyles, quinoniques, pyrones, et chromènes comme le montre la figure I.6. De très nombreux travaux ont été consacrés à la mise en évidence des groupements chimiques de surface des différents carbones (charbons actifs, noirs de carbone, fibres de carbone, etc.). On peut notamment se référer aux articles de Boehm [39], de Puri [40] et de Cookson [41] ainsi qu'aux monographies de Mattson [42] et de Bansal [43].

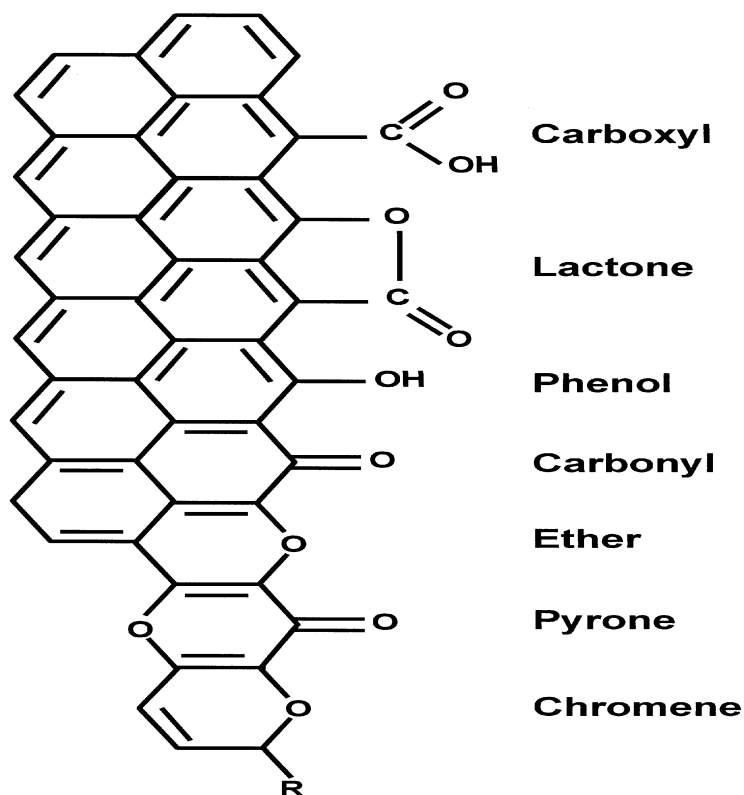


Figure I.6. Exemples de quelques groupes oxygénés d'un charbon actif [29].

Références bibliographiques

- [1] L. Y. Hsu, T.Teng, Fuel, Proc. Technol. 64 (2000) 155.
- [2] P. Ehrburger, A. Addoun, F. Addoun, J.B. Donnet, Fuel, 10(1986) 1447.
- [3] A.Martinez-Alonso, M.Jamond, M.A.Montes-Moran, J.M.D.Tascon, Microp. Mater. 11(1997) 303.
- [4] F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, Carbon 30 (1992) 1111.
- [5] F. Garcia, A.Alonso, J. Tascon, J. Anal. Pyrol. 63 (2002) 283.
- [6] H. Asfour, O. Fadali, M. Nassar, El Feundi, J. Chem.Technol. Biotechnol.35A (1985) 21.
- [7] M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, F.Cartula, M.J.Selles, Carbon 33 (1995) 1105.
- [8] Gergova, S.Eser, Carbon 34(1996) 879.
- [9] C.A.Philip, B.S.Girgis, J.Chem. Technol. Biotechnol. 67(1996) 248.
- [10] A.A.M. Daifullah, B.S. Girgis, Colloids and Surfaces A:Physicochem. Eng. Aspects 214 (2003) 181-193
- [11] M.M. Tang and Roger Bacon. *Carbon*, 20 (1964) 211.
- [12] S. Megatli and B. Aïdja, Projet de fin d'études d'Ingéniorat, Université de Blida, 1991.
- [13] P. Ehrburger, F. Addoun et J. B. Donnet, Fuel, 67 (1988) 1228.
- [14] H.Marsh et B.Rand, Proc. 3th Conf. On Ind. Carbon and graphite, S.C.I., London, 172, 1971.
- [15] S.P.Nandi, V. Ramadas et Roberts et P.L. Walker, Jr., Carbon 2 (1964) 199.
- [16] S. Miura et P.L. Silveston, Carbon 18 (1980) 93.
- [17] D.M. Mackay et P.V. Roberts, Carbon, 20 (1982) 95.
- [18] H.Marsh, M.lley, J.Berger et T. Siemieniewska, Carbon, 13 (1975) 103.
- [19] F. Gzechowski, A. Jankowska, H.Marsh, T.Siemieniewska et K.Tomkow, "Characterisation of porous solids" Ed.S.J.Gregg, K.S.W. Sing et H.F.Stoekli , London, 1979.

- [20] Z.Daas-Merzougui, thèse de doctorat d'état, USTHB, Alger, 2007.
- [21] T. Wigmans ; *Carbon* 27 (1989) 13.
- [22] H. Marsh and F. Rodríguez-Reinoso. Activated Carbon. Elsevier, Amsterdam 2006.
- [23] F.Stoeckli et L. Ballerini, *Fuel* 70 (1991) 557.
- [24] P.A. Thrower, J.C.Bouquet et G.K. Mathew, *Carbon* 20 (1982) 457.
- [25] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio and M.T. González, *Carbon* 33 (1995) 15-23.
- [26] F.Rodríguez-Reinoso, J.M.Martin-Martinez, M.Molnasabio, I. Perez-Lledo et C. Prado-Burguete, *Carbon* 23 (1985) 19.
- [27] S.Dutta, C.Y.Wen et R.J. Belt, *Ind. Engr. Chem., Proc.Des.Dev.*16 (1977) 20.
- [28] F.Rodríguez-Reinoso, " Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity" (Ed. J. Lahaye et P. Ehrburger), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 533, 1991
- [29] F. Rodríguez-Reinoso and M. Molina-Sabio, *Advances in Colloid and Interface Sci.* 77(1998) 271-294.
- [30] C. L. Mangun, K. R. Benak, M. A. Daley, *Economy J., Chem. Mater.* 11 (1999) 3476-3483.
- [31] M.M. Dubinin, *Chem. Rev.* 60 (1960) 235.
- [32] H. Jankowska, A. Swiatkowski and J. Choma; «Active Carbon». Military Technical Academy, Warsaw, Poland, 1991.
- [33] F. Stoeckli, L. Currit, A. Laederach, T. A. Centeno; *J. Chem. Soc. FaradayTransm.* 90 (1994) 3689.
- [34] F. Carrasco-Marin, A. Mueden, T. A. Centeno, F. Stoeckli, C. J. Moreno-Castilla *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93 (1997) 2211.
- [35] S. Brunauer, P.H. Emmett and E.J. Teller, *Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [36] M. Polanyi, *Deut. Physik. Ges*, 16 (1914) 1012.
- [37] M. M. Dubinin, E. D. Zaverina and L. V. Radushkevich, *Zh. Fiz. Khim*, 21 (1947) 1351.

- [38] M. M. Dubinin and E. D. Zaverina, *Zh. Fiz. Khim.*, 21 (1947) 1373.
- [39] H.P.Boehm, *Carbon* 32 (1994) 759-769.
- [40] B.R.Puri, *Chemistry and Physics of Carbon*, Walker P.L. ed ., Marcel Dekker, NewYork, 1970, 191-282
- [41] J.T.Cookson, *Carbon adsorption handbook*.Cheremisinoff P.N et Ellerbusch F. ed. Ann. Arbor Science, Chap. 7,241-279
- [42] J.S.Mattson, H.B.Mark, *Surface chemistry and adsorption from solution*, Marcel Dekker, New York, 1971, 237
- [43] R.C.Bansal, J.B.Donnet, F.Stoeckli, *Active carbon*, Marcel Dekker, New York, 1988, 482.

CHAPITRE II: ADSORPTION EN MILIEU AQUEUX

II.1. Introduction

Les ressources en eau, menacées par les activités humaines, industrielles et agricoles, et par l'évolution climatique, sont devenues un enjeu majeur, auquel le monde entier, à tout stade de développement qu'il soit, attache aujourd'hui une très grande importance. L'eau potable est bien sûr le point central de l'inquiétude des opinions publiques et des dirigeants, mais à long terme il est clair pour tous que tout rejet polluant, en particulier peu biodégradable ou toxique, est une menace et/ou une complication pour la production d'eau potable. Il convient donc de réduire au maximum les émissions polluantes au niveau des effluents.

Dans cette perspective les normes de rejets évoluent régulièrement vers des contraintes plus sévères. Cependant de nombreux composants organiques ne sont pas biodégradables et se retrouvent en faible concentration dans les cours d'eau et les nappes souterraines. On parle alors de micropolluants organiques qui sont d'origine industrielle, agricole (pesticides par exemple) ou urbaine. Ils traversent les stations d'épuration sans être dégradés. Certains peuvent être toxiques pour l'homme et pour la flore bactérienne des stations ou peuvent donner à l'eau un goût et une odeur désagréables.

L'adsorption est un processus efficace dans le traitement des eaux usées, puisqu'il permet l'élimination de polluants organiques et inorganiques présents dans les effluents industriels. Il a également servi à décontaminer les eaux souterraines.

Dans ce chapitre nous nous intéressons à présenter une étude bibliographique détaillée des phénomènes d'adsorption de soluté sur charbon actif en milieu aqueux.

II.2. Adsorption en solution

Un processus très important, mais assez mal compris, est l'adsorption du soluté d'une solution sur un adsorbant solide. Ce processus d'adsorption en

solution est même plus difficile à traiter de façon théorique, que le processus gaz-solide correspondant. Il semble cependant qu'il n'y ait formation que d'une couche monomoléculaire, toute addition supplémentaire étant fortement influencée par le pouvoir de solvatation du solvant.

Le principal adsorbant utilisé dans le traitement des eaux est le charbon actif car, du fait de sa structure, il possède une grande capacité de rétention et une bonne affinité avec une large gamme de composés. De plus, il est disponible en grande quantité et bon marché. Lorsque le charbon actif est saturé en polluant, c'est-à-dire lorsqu'il est chargé en carbone organique total, de 10 à 20% de son poids, il faut, soit le remplacer, soit le régénérer. La régénération est réalisée par un traitement thermique approprié.

II.3. Adsorption sur charbon actif

L'adsorption sur charbon actif correspond au transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du charbon actif appelé adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes (figure II.1)

- étape 1 : transfert de la particule de l'eau à la couche limite,
- étape 2 : déplacement de la particule dans la couche limite,
- étape 3 : diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration,
- étape 4 : adsorption dans un micropore.

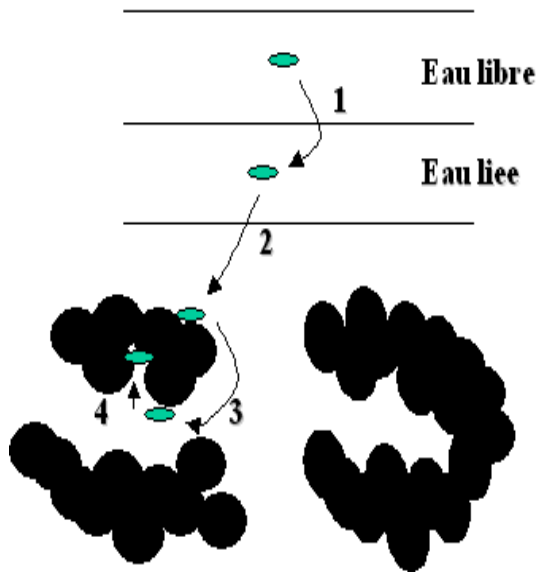


Figure II.1. Schéma du principe de l'adsorption sur charbon actif

II.3.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La modélisation des cinétiques d'adsorption, c'est-à-dire la variation de la quantité de soluté adsorbé sur un support solide en fonction du temps, a pour but l'identification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption.

Trois étapes limitantes sont généralement considérées :

- le transfert de masse de la solution vers le matériau adsorbant.
- la diffusion à l'intérieur du matériau vers les sites actifs.
- la réaction d'adsorption elle-même.

Chacune de ces étapes peut être limitante et contrôler la cinétique globale d'adsorption et plusieurs de ces étapes peuvent également intervenir simultanément. L'étude des cinétiques d'adsorption dans des systèmes permet d'identifier la ou les étape(s) limitante(s) et de choisir alors un modèle approprié à la description de la cinétique.

Trois modèles sont généralement utilisés pour décrire les données expérimentales : pseudo-premier ordre , pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire.

3.1.1. Modèle pseudo-premier ordre

Le plus ancien des modèles cinétiques, le modèle pseudo-premier ordre a été proposé par Lagergren [2].

Considérant l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif, la loi de vitesse peut être écrite par l'équation (II.1):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{ou} \quad q_t = q_e(1 - \exp^{-k_1 t}) \quad (\text{II.1})$$

q_t est la quantité de soluté adsorbé au temps t , q_e la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre et k_1 une constante cinétique. Après la linéarisation de l'équation (II.1), on obtient l'expression (II.2):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (\text{II.2})$$

3.1.2. Modèle pseudo-second ordre

Développé par Y.S. Ho et G. McKay [3] pour traduire l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle pseudo-ordre 2 suit l'équation:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (\text{II.3})$$

q_t est la quantité de soluté adsorbé au temps t , q_e la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre et k_2 une constante cinétique. Après linéarisation, on obtient l'équation II.4:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II.4})$$

Cette équation s'avère plus adaptée pour décrire les données expérimentales que le modèle pseudo ordre 1 pour de nombreux adsorbants [3].

3.1.3. Modèle de diffusion intraparticulaire

Les nombreux articles faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intraparticulaire s'appuient généralement sur des travaux de Weber et Morris [4] portant sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur un charbon actif. Ces travaux montrent que la quantité adsorbée (q_t) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ($t^{1/2}$):

$$q_t = k_p t^{1/2} \quad (II.5)$$

k_p est la constante de diffusion. Elle dépend du coefficient de diffusion de l'espèce considérée, ainsi que de la largeur des pores empruntés à l'intérieur du matériau adsorbant.

II.3.2. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par la masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase liquide après l'équilibre d'adsorption. L'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat est indispensable; elle permet d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption; en effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu.

Plusieurs auteurs ont proposé une classification des isothermes d'adsorption en milieu aqueux basée sur leur forme et sur leur pente initiale [5,6]. Récemment, Il a été montré qu'il existe cinq types d'isotherme (figure II.2).

- la forme C, dite de « partition constante » ou « linéaire »,
- la forme L, dite de « Langmuir »,
- la forme F, dite de « Freundlich »,
- la forme H, dite de « haute affinité »,
- la forme S, dite « sigmoïdale ».

La forme « C » n'est pas fréquente pour les charbons actifs, elle peut se trouver dans la partie initiale de l'isotherme. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles.

Les formes « L » et « F » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

La forme « L » s'obtient pour les solides de surface homogène tandis que la forme « F » pour les solides de surface hétérogène.

La forme « H » est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est très élevée. C'est le cas d'un soluté exhibant une forte affinité pour le solide.

La forme « S » présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée.

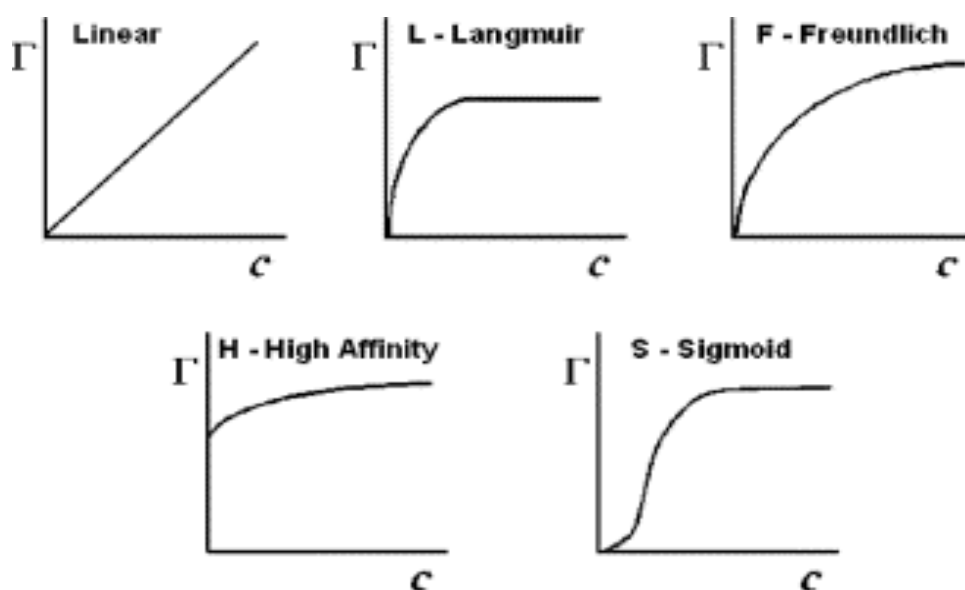


Figure II.2. Allure des isothermes les plus connues en milieu aqueux.
 Γ – concentration d'adsorbat en phase solide ; C – concentration d'adsorbat en phase liquide [7].

II.3.3. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. D'autres modèles, plus

complexes, ont été développés plus récemment pour décrire les interactions adsorbant-adsorbat.

Enfin, les modèles de Langmuir et Freundlich sont présentés dans cette étude, car ils seront utilisés par la suite.

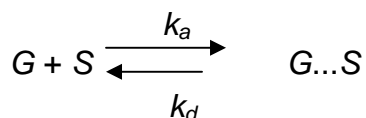
3.3.1. Isotherme de Langmuir

La théorie proposée par Langmuir [8] repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules de gaz sur une surface plane : il n'y a pas d'accumulation des molécules; les molécules sont continuellement « bombardées » sur la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules se met en place [9].

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- ✓ les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène » ;
- ✓ chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former ;
- ✓ chacun des sites a la même affinité pour les molécules en solution ;
- ✓ il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

La mise en place de l'équation suit le raisonnement suivant : l'adsorption d'une molécule gazeuse G sur une surface S est un équilibre d'adsorption et de désorption. Cet équilibre s'exprime sous la forme :



où k_a et k_d sont les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption respectivement.

A l'équilibre, si θ est le taux de recouvrement ou d'occupation des sites (q_e/Q_0), q_e la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant et p_e la pression, la quantité adsorbée par unité de temps est $k_a \cdot p_e \cdot (1-\theta)$ et la quantité désorbée est $k_d \cdot \theta$. On obtient :

$$k_a \cdot p_e (1 - \theta) = k_d \theta \quad \text{ou} \quad \theta = \frac{q_e}{Q_0} = \frac{k_a \cdot p_e}{k_d + k_a \cdot p_e} \quad (\text{II.6})$$

La constante d'équilibre de la réaction (ou constante d'adsorption) étant définie par $K_L = k_a/k_d$, nous avons donc :

$$\theta = \frac{K_L \cdot p_e}{1 + K_L \cdot p_e} \quad (\text{II.7})$$

A l'équilibre d'adsorption, la quantité adsorbée q_e (mg/g) vérifie :

$$q_e = \frac{Q_0 \cdot K_L \cdot p_e}{1 + K_L \cdot p_e} \quad (\text{II.8})$$

où Q_0 est la quantité maximale adsorbée ($\theta = 1$).

Pour l'adsorption de molécules en solution, la pression p_e est remplacée par la concentration à l'équilibre C_e . L'équation II.8 devient :

$$q_e = \frac{Q_0 \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{II.9})$$

où Q_0 est la quantité d'adsorption maximale (mg/g) ;

K_L - la constante d'équilibre d'adsorption (K_L dépendant de la température) dite constante de Langmuir (l/g).

3.3.2. Isotherme de Freundlich

Dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène (sites d'adsorption énergétiquement différents), on utilise le modèle d'adsorption de Freundlich [10] qui ne repose sur aucune théorie particulière :

$$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{II.10})$$

où k_f et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque molécule et pour chaque température.

II. 4. Fonction de surface du charbon actif en solution

Les couches de graphène constituent la structure de base du charbon actif. L'activité du charbon actif est due à la présence d'autres groupements cycliques ou fonctions de surface générées au cours de l'activation en présence d'air ou d'autres agents oxydants. Ces fonctions sont principalement des groupements oxygénés. Elles se situent en général en périphérie des couches de graphène. Dans l'eau, un charbon actif va alors développer en surface une charge qui va dépendre de ces fonctions de surface, mais aussi des molécules présentes dans la solution.

Comme le montre la figure II.3, le rôle joué par l'hétérogénéité et la diversité de la chimie de surface des charbons actifs devient encore plus complexe lorsqu'est pris en compte le *pH* de la solution aqueuse de polluant [11].

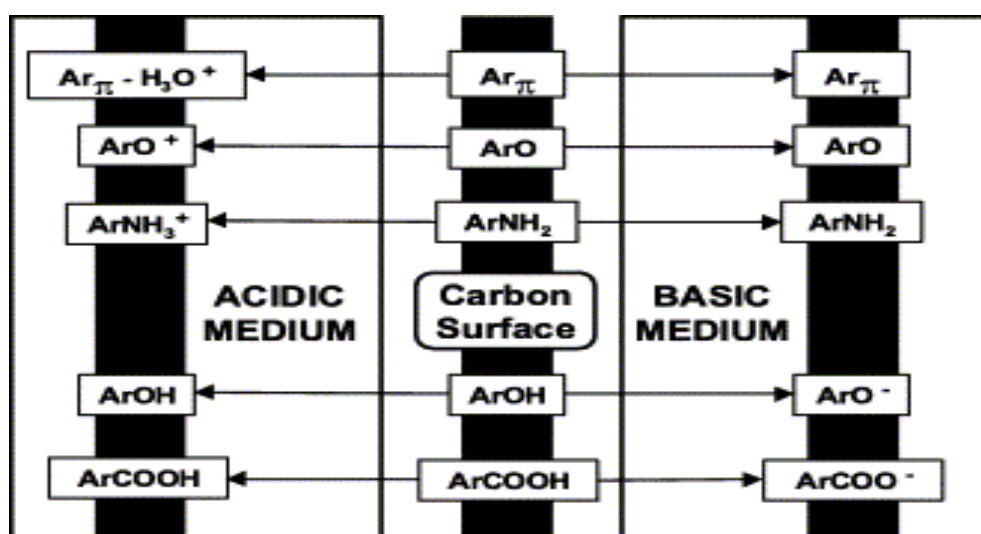


Figure II.3. Représentation des groupements fonctionnels présents en surface du charbon actif en solution [12].

II. 4.1. Caractère acide d'un charbon actif

Une charge négative en surface du charbon résulte de la présence de groupements carboxyliques (Ar-COOH), phénoliques (Ar-OH), carbonyles (Ar-C=O). Ces fonctions donnent au charbon un caractère acide et des propriétés

hydrophiles [13,14]. Les groupements carboxyliques et lactoniques ont tendance à polariser la surface, diminuant l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse [15-18].

II. 4.2. Caractère basique d'un charbon actif

Pour certains charbons, la surface se charge positivement en milieu acide pour des raisons non encore élucidées. Certains auteurs associent ce phénomène à la présence des régions riches en électrons π des cycles aromatiques des couches de graphène, d'autres à la présence de complexes oxygénés de type hétérocycles (pyrone ou chromène). Ces sites riches en électrons agiraient comme des bases de Lewis en acceptant des protons [7]. 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 [19].

II.5. Adsorption du phénol sur charbon actif

II.5.1. Nature des interactions mises en jeu

La plupart des auteurs considèrent que l'adsorption du phénol se fait « à plat » sur les couches de graphène. Seuls quelques auteurs proposent un mécanisme différent à forte concentration, avec une orientation verticale des molécules dues aux interactions latérales entre les molécules de phénol [20]. La nature des interactions mises en jeu au cours de l'adsorption sur le charbon actif a été l'objet de nombreuses études. Globalement, trois mécanismes ont été proposés pour expliquer l'adsorption du phénol sur charbon actif : les interactions dites π - π , la formation d'un complexe donneur - accepteur et l'effet du solvant.

5.1.1. Interactions « π - π »

Ces interactions dites dispersives ont lieu entre les électrons π du noyau aromatique (déficient en électrons) et les électrons π en surface du charbon actif (riche en électrons). Les groupements en surface du charbon vont directement avoir une action sur ce type d'interaction, car leur présence va avoir

tendance à délocaliser les électrons π des molécules de graphène. Un groupement donneur d'électrons concentre les électrons π du graphène le rendant plus réactif ; par contre un groupement attracteur désactive le système π du graphène. Certains auteurs pensent que ce mécanisme est favorisé dans les micropores de petites dimensions [20]. Compte tenu de la nature des interactions, ce mécanisme est réversible.

Il est connu que la présence des groupements carboxyliques et hydroxyles inhibe l'adsorption du phénol [15-18]. Ce sont les interactions π - π qui sont affectées. La présence de ces groupements attracteurs d'électrons a tendance à attirer les électrons du système π du charbon : il devient moins concentré en électrons et les interactions π - π sont moins fortes [21]. Le même phénomène se retrouve suite à l'oxydation d'un charbon actif : sa capacité d'adsorption en phénol diminue. Les fonctions carbonyles sont oxydées en fonctions carboxyliques qui ne favorisent pas l'adsorption [21,22].

5.1.2. Formation d'un complexe donneur - accepteur

Mattson *et coll.* [23] ont développé une théorie selon laquelle l'adsorption du phénol serait due aussi à la formation d'un complexe donneur - accepteur. Le noyau aromatique du phénol, déficitaire en électrons, forme un complexe donneur - accepteur avec le groupement carbonyle C=O présent à la surface du charbon actif. L'oxygène est dans ce mécanisme donneur de paires d'électrons. La liaison formée est partiellement covalente (moins de 10%) et partiellement de nature Coulombienne. Les énergies de liaison sont faibles (entre 10 et 60 kJ.mol⁻¹) : en théorie, ce type de liaison est réversible. Ce mécanisme permet d'expliquer pourquoi la présence de fonctions carbonyles sur un charbon favorise l'adsorption alors que les groupements de type carboxyliques et hydroxyles ont tendance à la diminuer. Dans ce mécanisme, seuls les groupements carbonyles peuvent former un complexe donneur - accepteur. L'effet néfaste des groupements fortement acides n'intervient que dans le mécanisme d'interaction π - π décrit précédemment [23]. Ce second mécanisme se produit dans les micropores de plus grande dimension [20].

5.1.3. Effet de solvant

Un autre mécanisme jusqu'à aujourd'hui négligé est l'effet de solvant. D'après certains auteurs l'influence de l'eau serait même prépondérante dans le mécanisme d'adsorption du phénol en solution aqueuse [7,24]. L'effet de solvant concerne des interactions de nature électrostatique entre les fonctions carboxyliques acides situées sur le charbon et les molécules d'eau formant ainsi des liaisons hydrogène. Les molécules d'eau sont elles aussi adsorbées et donc certains sites ne sont plus accessibles au phénol [11, 20,25]. Certains auteurs précisent que la nature des interactions est la même pour l'eau et le phénol : une liaison hydrogène entre le proton de chacune de ces molécules et l'oxygène de la fonction acide sur le charbon [26]. Cette compétition entre l'eau et le phénol a été mise en évidence par Moreno-Castilla [7]; ce dernier a étudié l'adsorption du phénol dans du cyclohexane pour deux charbons ne différant que par leurs fonctions acides; contrairement au cas de solutions aqueuses, la quantité de phénol adsorbée sur le charbon le plus acide est la plus élevée.

Références bibliographiques

- [1] S. Langergren, B.K. Svenka, *Veterskapsakad Handl.* 24 (1898) 1-39.
- [2] Y.S. Ho, G. McKay, *Chem. Eng.J.* 70 (1998) 115-124.
- [3] Y.S. Ho, G. McKay, *Process Biochemistry* , 34 (1999) 451-465.
- [4] W.J. Weber, J.C. Morris, *Proc.Int.Conf.Water Pollution Symp. V.2*, Pergamon, Oxford, 1962, 231.
- [5] C.H. Giles, D. Smith , A. Huitson, *Colloid Interface Science*, 47 (1974) 755–765.
- [6] C.Hinz, *Geoderma*, 99 (2001) 225-243.
- [7] C. Moreno-Castilla, *Carbon*, 42 (2004) 83-94.
- [8] I. Langmuir, *Journal of American Chemical Society*, 40 (1918) 1361–1403.
- [9] D.D. Do, *Adsorption analysis: Equilibria and Kinetics*, Series on Chemical Engineering, Imperial College Press (vol.2), 1989.
- [10] H. Freundlich, *Kapillarchemie*. Akademische Verlagsgesellschaft ,Leipzig, Germany, 1909.
- [11] A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak, *Chemosphere* 58 (2005) 1049-1070.
- [12] L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, In: Radovic LR, editor. *Chemistry and physics of carbon*, Vol. 27, Marcel Dekker, New York, 2000, 227–405.
- [13] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli, *Active Carbon*, New York, 1988.
- [14] C.A. Leon, J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic, *Carbon* 30 (1992) 797-811.
- [15] F. Villacanas, M.F.R. Pereira, J.J.M. Orfao, J.L. Figueiredo, *J. Colloid Interface Sci.* 293 (2006) 128–136.
- [16] A.A.M. Daifullah, , B.S. Girgis, *Colloids Surf. A*, 214 (2003) 181–193.
- [17] I.I. Salame, T.J. Badosz, *J. Colloid Interface Sci.* 264 (2003) 307–312.

- [18] R.C. Bansal, M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*, Taylor&Francis Group. 2005.
- [19] T. Nimali, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI France, 1996.
- [20] A.P. Terzyk, *J. Colloid Interface Sci.* 268 (2003) 301-329.
- [21] R.W. Coughlin, F.S. Ezra, *Environ. Sci. Technol.* 2 (1968) 291.
- [22] D. Nevskaja, A. Santianes, V. Munoz, A. Guerrero-Ruiz, *Carbon* 37 (1999) 1065-1074.
- [23] J.S. Mattson, H.B. Mark, *Surface Chemistry and Adsorption from Solution*, Marcel Dekker, New York. 1971.
- [24] C.C. Leng, N.G. Pinto, *Carbon* 35 (1997) 1375-1385.
- [25] K. Laszlo, A. Bota, , L.G. Nagy, I. Cabasso, *Colloid Surface A*, 151 (1999) 311–320.
- [26] J.F. Garcia-Araya, F.J. Beltran, P. Alvarez, F.J. Masa, *Adsorption*, 9 (2003) 107-115.

CHAPITRE III: TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre, nous décrivons les matériaux, l'appareillage et les méthodes employés.

III.1. Préparation des charbons actifs

Les noyaux de datte proviennent de la variété 'Feggous' de la région Saoura (Sud-Ouest de l'Algérie). Les noyaux sont lavés à l'eau distillée puis séchés à l'étuve à 120°C pendant 15 heures ; après broyage et tamisage, les grains dont le diamètre est compris entre 0.5 et 1mm sont retenus et stockés à l'abri de l'air dans des flacons hermétiquement fermés.

III.1.1. Pyrolyse

La pyrolyse des noyaux de datte est effectuée en portant le précurseur de la température ambiante à la température finale de pyrolyse sous balayage d'azote avec une montée linéaire de température de 5° C/min et maintenu pendant deux heures à la température finale de pyrolyse (825°C). Enfin, on laisse refroidir le carbonisât sous courant d'azote.

III.1.2. L'Activation physique

Pour la préparation de tous les charbons actifs, nous avons choisi l'activation physique au moyen de deux agents activants, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau.

Pour réaliser l'activation physique à la vapeur d'eau, on utilise le montage représenté dans la figure III.1. Un échantillon d'environ 5g de carbonisât est placé dans une nacelle en quartz; on procède ensuite à un balayage du carbonisât sous un courant d'azote pendant 30 minutes à température ambiante. Le système est ensuite chauffé à 5°C/min jusqu'à la température d'activation choisie. Dans l'évaporateur on chauffe de l'eau distillée jusqu'à 120°C. Lorsque le four a atteint la température désirée on fait passer la vapeur d'eau à travers le four, le gaz vecteur étant l'azote sous faible débit. Après le temps d'activation voulu, on laisse refroidir le système sous courant d'azote.

Pour l'activation physique au CO₂ on remplace la vapeur d'eau par le dioxyde de carbone. Une quantité déterminée de carbonisât est chauffée, sous courant d'azote, de la température ambiante à la température d'activation puis, on substitue l'azote par le dioxyde de carbone. L'activation est maintenue pendant la période voulue. Elle est arrêtée en remplaçant le gaz oxydant par le gaz inerte. L'échantillon est alors ramené à la température ambiante.

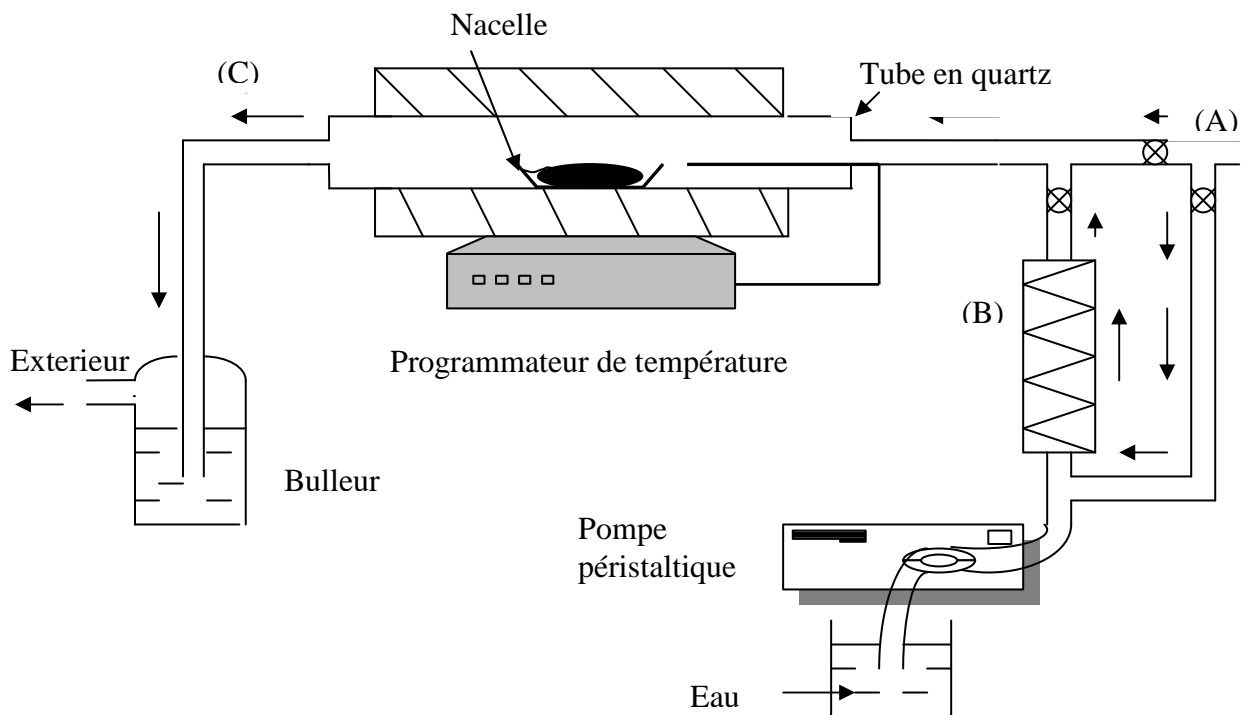


Figure III.1: Représentation schématique du montage utilisé pour l'activation à la vapeur d'eau.

Résumé des conditions générales de l'activation à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone

- Vitesse de chauffage: 5°C/min
- Débit de H₂O_v et CO₂ : 150 cm³/ min
- Température d'activation : 800°C.
- Le taux d'usure dépend du temps d'activation.

III.1.3. Modification des charbons actifs préparés

1.3.1. Oxydation des charbons activés

L'oxydation, en solution, des charbons activés est une méthode simple d'utilisation pour introduire des groupements fonctionnels à la surface du charbon [1-3].

Dans notre cas, l'oxydation a lieu à l'aide de l'acide nitrique pour augmenter les groupements de fonction superficiels avec le minimum de changement de la texture poreuse. Pour cela, nous avons procédé au traitement suivant: des échantillons de 1g de charbon actif sont immergés dans 10 ml d'une solution concentrée de HNO_3 (14M). Le mélange est chauffé à 105°C pendant 10 min avec une agitation constante. Les charbons sont ensuite lavés à l'eau distillée jusqu'à élimination des nitrates; enfin, les échantillons sont séchés à 110°C dans une étuve pendant 12h.

1.3.2. Traitement thermique des charbons actifs

Les échantillons oxydés à l'acide nitrique, sont traités thermiquement, sous courant d'azote, jusqu'à 700°C avec une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ puis maintenu pendant une heure à cette température.

III.2. Méthodes de caractérisation du charbon actif

La caractérisation de la texture poreuse des échantillons ainsi que la nature chimique de leur surface est réalisée par les techniques et méthodes de calculs suivantes:

III.2.1. Thermogravimétrie

L'analyse thermogravimétrique (ATG), analyse préliminaire permettant de déterminer préalablement la température de pyrolyse du précurseur en vue de son activation, est une technique qui donne la perte de masse en fonction de la température. L'échantillon est porté jusqu'à 1000°C , sous courant d'azote, avec une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les phénomènes thermiques sont évalués avec une précision comprise entre 5 et 10°C .

III.2.2. Adsorption des gaz

De nombreuses techniques peuvent être utilisées pour caractériser la texture poreuse des charbons actifs : adsorption gazeuse, rayon X, calorimétrie, microscopie électronique, thermoporosimétrie...

La structure désordonnée des charbons microporeux, pour lesquels les dimensions des pores sont comparables à celles des molécules d'adsorbat, rend l'interprétation de l'adsorption physique sur ces matériaux très délicate. Il est bien établi que l'augmentation du potentiel d'adsorption dans les ultramicropores, conduit à une forte condensation des molécules d'adsorbat et ceci dès les très faibles pressions relatives [4]. D'autre part, les constriction dans le réseau microporeux (spécialement pour les échantillons peu activés) sont à l'origine du phénomène de diffusion activée à faible température d'adsorption lorsque l'adsorbat n'a pas une énergie suffisante pour pénétrer à travers l'espace microporeux (exemple: adsorption d'azote à -196°C) [5]. Ces charbons présentent aussi une sélectivité des molécules d'adsorbat suivant leur forme par adsorption préférentielle des molécules planes. Ceci s'explique aisément par la forme en fente des micropores. Signalons également que les hétéroatomes qui sont incorporés au réseau poreux et les groupes fonctionnels simples (-OH, C=O, C-O-C) qui sont rattachés à la périphérie des couches de charbon peuvent modifier la capacité d'adsorption du charbon actif.

L'adsorption des gaz, N_2 à -196°C et CO_2 à 0°C , sur laquelle est basée notre étude, est l'une des techniques les plus courantes. L'utilisation combinée de l'azote et du dioxyde de carbone fournit des informations utiles concernant la distribution de la taille des micropores et le degré d'accès de la structure poreuse [6].

L'adsorption de gaz par la méthode statique est menée dans un appareil volumétrique le « Micromeritics Accusorb ».

Les échantillons dont on veut mesurer la surface spécifique et le volume microporeux sont préalablement dégazés à 200°C pendant 15 heures sous vide

de 10^{-3} Pa. Ce traitement permet de débarrasser le solide de toutes traces d'air, d'humidité ou d'autres gaz fixés sur la surface.

La mesure de porosité se fait à -196°C , la température de liquéfaction de l'azote, en remplissant le porte - échantillon à l'aide de N_2 gazeux. Une mesure de la pression partielle permet de connaître la quantité de gaz dans le milieu autour de l'échantillon, et, par différence avec la quantité de gaz introduite, la quantité effectivement adsorbée sur la surface, exprimée en volume de gaz par unité de masse de l'échantillon. La désorption du gaz est ensuite effectuée en faisant progressivement le vide dans le porte - échantillon.

2.2.1 Calcul de la surface spécifique

L'équation de Brunauer, Emmet et Teller, plus connue sous le nom BET [7], appliquée aux isothermes d'adsorption d'azote à basse température, dans le domaine des pressions relatives [0,05-0,35], est la plus couramment utilisée pour la détermination de la surface spécifique des matériaux solides.

Elle est notée S_{BET} (m^2/g) dans la suite de cette étude.

2.2.2 Calcul du volume poreux

Le volume poreux total, V_0 (N_2) est déduit des isothermes d'adsorption à la pression relative $P/P_0 = 0.95$ [8]. Le volume des micropores, V_{mic} , est calculé à partir de la théorie de Dubinin-Radushkevich appliquée aux isothermes d'adsorption, dans le domaine des pressions relatives faibles. Enfin, le volume des mésopores, $V_{\text{més}}$, représente la différence entre les volumes total et microporeux.

2.2.3 Calcul du volume microporeux

Le volume microporeux des charbons actifs est déterminé à partir de la théorie de Dubinin-Radushkevich, plus communément notée D-R,[9] appliquée à l'adsorption d'azote à -196°C et du dioxyde de carbone à 0°C .

L'utilisation de l'équation D-R était appliquée à l'adsorption de CO_2 à 0°C . A cette température, l'énergie cinétique des molécules est suffisante pour franchir la barrière de potentiel des constriction dans les micropores [10]. L'adsorption du dioxyde de carbone à 0°C est limitée seulement aux micropores

étroits, pour lesquels un processus de remplissage primaire est attendu compte tenu des très faibles pressions relatives (<0.03).

En utilisant l'équation D-R et en introduisant les corrections adéquates, on peut calculer le volume microporeux à partir de l'adsorption d'azote à -196°C , malgré le problème de diffusion restreinte de l'azote à cette température dans les micropores [11,12].

Les théories de Brunauer, Emmet et Teller (BET) et de Dubinin-Radushkevich (D-R) sont présentées en détail dans le chapitre I

III.2.3. TPD (Temperature Programmed Desorption)

La technique de désorption thermique programmée donne des informations sur les composés oxygénés de surface qui désorbent sous forme de CO , CO_2 et H_2O , en fonction de la température et détectés par spectroscopie de masse. Dans l'analyse par désorption thermique, les groupes de fonctions de surface du charbon actif sont éliminés progressivement. La désorption de l'oxygène est considérée comme complète à 1000°C .

La figure III.2 montre la décomposition des groupements de fonction de surface par TPD et les températures correspondantes.

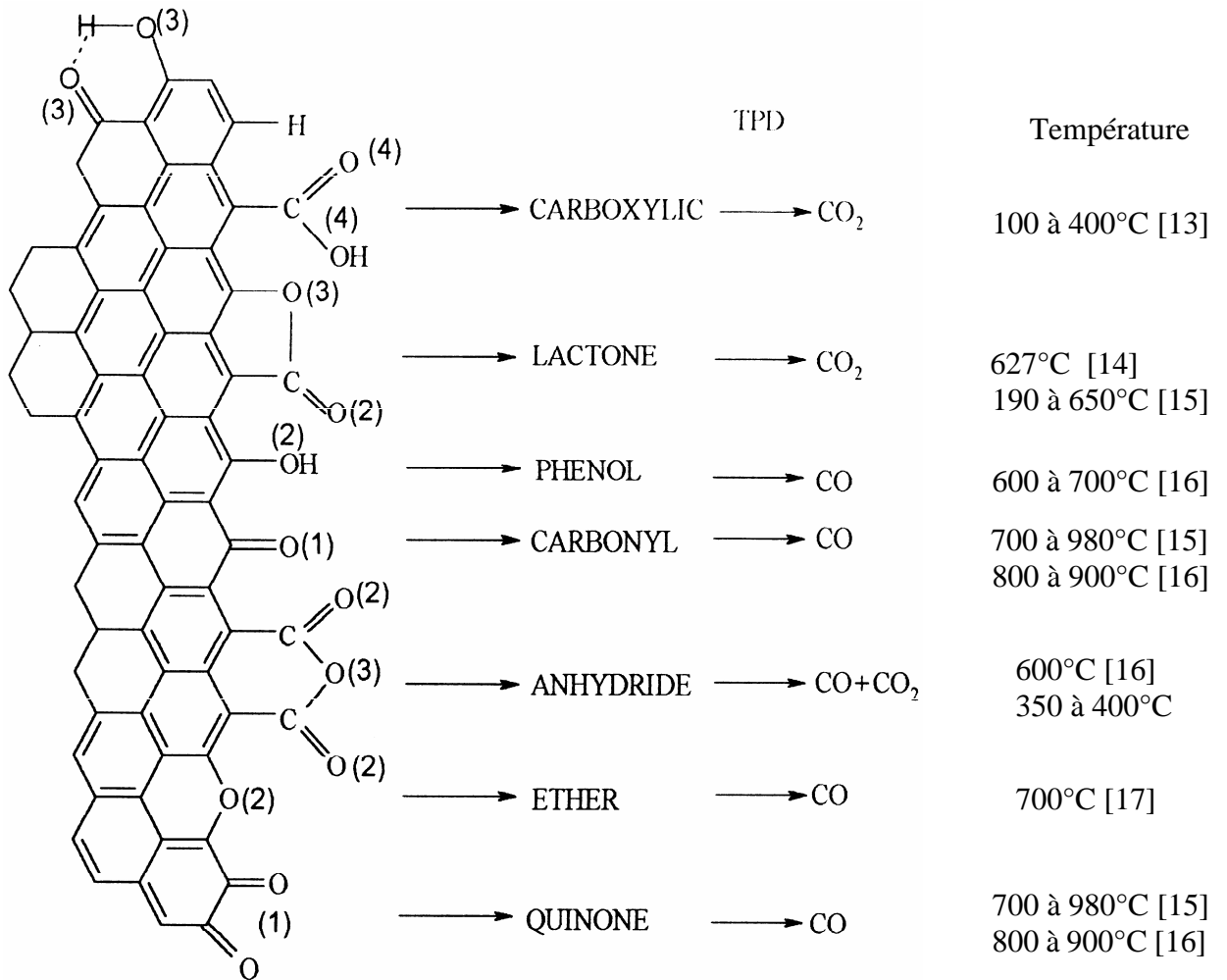


Figure III.2. Groupes fonctionnels de surface et leur décomposition par TPD [18].

Le montage utilisé est représenté dans la Figure III.3. Un échantillon d'environ 100mg, (A), est placé dans un réacteur en quartz de 1cm³ équipé de deux thermocouples , (C) qui mesurent la température de l'échantillon et (B) la température du four respectivement. L'échantillon est chauffé jusqu'à 1000°C sous un courant d'hélium de 50 cm³min⁻¹ (D) avec un gradient de 10 °C/min. Les deux thermocouples sont reliés à un contrôleur de température (E) et à un contrôleur de puissance (F).

L'analyse des gaz est assurée par un spectromètre de masse quadrupolaire Balzer MSC200 (G).

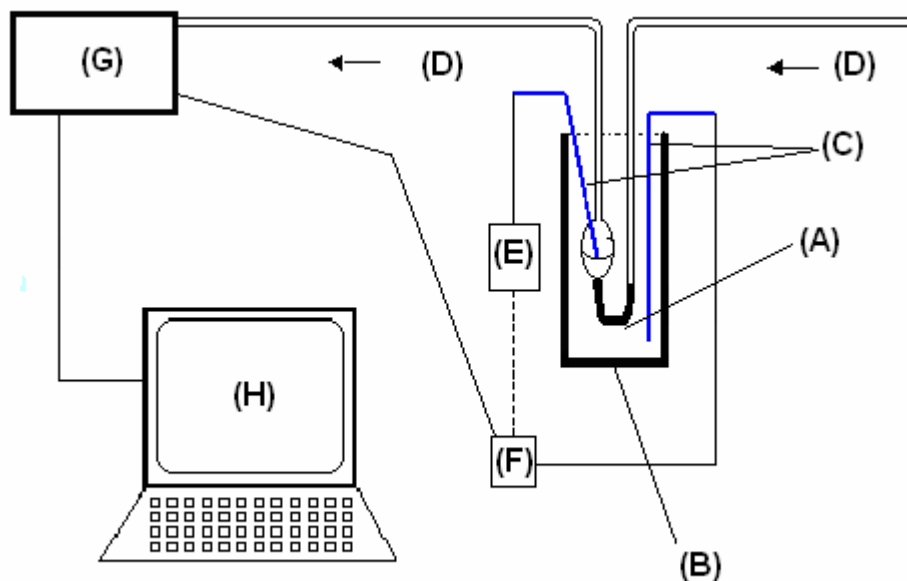


Figure III.3. Représentation schématique d'un montage de mesure de TPD.

III.3. Adsorption du phénol en milieu aqueux

Les études ont été faites sur un seul polluant organique le phénol. Le choix de cette molécule résulte de sa fréquence dans les eaux résiduaires issues des industries diverses (pétrochimique, pharmaceutique, papetière, plastique, agroalimentaire etc...).

Le phénol est l'un des polluants aromatiques modèles utilisés dans cette étude.

III.3.1 Molécule modèle: le phénol

3.1.1. Utilisation

Le phénol est principalement utilisé en synthèse organique. Il constitue la matière première pour la production de bisphénol A (2,2-bis-1hydroxyphénylpropane) utilisé dans la fabrication des résines phénoliques, de caprolactame intervenant dans la fabrication du nylon, d'alkylphénols, d'acide salicylique, de diphenyl-éthers de chlorophénols, et autres substances chimiques telles que l'acide adipique, la phénolphtaléine, l'acide picrique. Il est également utilisé dans la désinfection, la fabrication de dissolvants pour peintures et vernis,

la fabrication de laques, de peintures, de caoutchouc, d'adhésifs, de durcisseurs, de matériaux isolants et dans l'industrie pharmaceutique.

3.1.2. Toxicité

Le phénol est rapidement absorbé lors de son introduction dans l'organisme. L'adsorption est estimée à 70 à 80% en 6 heures pour une exposition à des vapeurs de phénol à des concentrations comprises entre 1.6 à 5.2 ppm. Le phénol est ensuite rapidement distribué dans tous les tissus; les organes cibles sont le cerveau et les reins. Les effets locaux rapportés sont des érythèmes ou des dépigmentations cutanées et, dans les cas les plus sévères, des corrosions pouvant même atteindre le stade de nécrose.

Selon Horn, le phénol possède un potentiel tératogène et cancérigène. Il est classé par l'Union Européenne comme mutagène catégorie 3: substance préoccupante pour l'homme en raison d'effets mutagènes [19].

III.3.2. Préparation des solutions de phénol

Le réactif, commercialisé par la société Sigma Aldrich a été utilisé. Dans le tableau III.1 sont précisées certaines propriétés du phénol.

Tableau III.1. Propriétés physico – chimiques du phénol [20].

| | |
|---|---|
| Formule brute | C ₆ H ₆ O |
| Poids moléculaire (g.mol ⁻¹) | 94,11 |
| Point d'ébullition sous pression atmosphérique (°C) | 182 |
| Solubilité | Soluble dans l'eau à raison de 8,7% en poids à 25°C (soit 925 mol.m ⁻³) |
| Point de fusion (°C) | 41 |
| Densité (solide) (g.cm ⁻³) | 1,071 |
| Densité (liquide) (g.cm ⁻³) | 1,049 |
| Densité de vapeur | 3,24 (air = 1) |
| <i>pKa</i> | 9,99 à 20°C |

Les solutions aqueuses de phénol ont été préparées avec de l'eau bidistillée à partir d'une solution mère de concentration 1g/l.

III.3.3. Méthode de dosage

L'appareil utilisé pour le dosage du phénol en solution est un spectrophotomètre de type Unicam helios δ.

La spectrophotométrie UV/Visible

La spectrophotométrie UV-visible est utilisée pour doser les molécules présentes en solution lorsque celles-ci sont capables d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde 200nm - 800nm. Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode.

Loi de Beer-Lambert

Le domaine spectral de l'UV/Visible est largement exploité en analyse quantitative. Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie, moyennant certaines conditions, l'absorption de la lumière par un composé à sa concentration.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \sum_{i=1}^n \epsilon_{\lambda,i} \cdot l \cdot C_i \quad (\text{III.1})$$

où A désigne l'absorbance;

I_0 , l'intensité du rayon incident;

I , l'intensité du rayon transmis ;

l , l'épaisseur de la solution traversée (cm) ;

C_i , la concentration molaire du composé i (mol.l^{-1}) ;

ϵ_{λ} , le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) ;

λ , la longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm).

La longueur d'onde de travail est choisie suite à un balayage spectral de l'échantillon : cette longueur d'onde correspond à un maximum d'absorbance.

La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre.

La mesure d'absorbance

La lumière arrivant sur un échantillon peut être transmise, réfractée, réfléchi, diffusée ou absorbée. La loi de Beer-Lambert, qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes:

- la lumière utilisée doit être monochromatique ;
- les concentrations doivent être faibles;
- la solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène ;
- le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques.

Expérimentalement, on étalonne le spectrophotomètre $A = f(C)$ à partir de solutions de concentrations connues du composé à doser.

Le domaine de linéarité est généralement compris entre $A = 0$ et $A = 1,5$.

Détermination de λ_{max}

Pour le composé modèle utilisé (phénol) dans cette étude, la longueur d'onde maximale d'absorption obtenue est $\lambda_{max} = 269$ nm. Elle est obtenue par balayage automatique entre 200 et 300 nm. Les mesures ont été faites avec des solutions préparées par dilution de la solution mère.

Étalonnage des solutions

Dans le but de déterminer la concentration en phénol pour toute adsorbance mesurée, nous avons établi la courbe d'étalonnage du phénol afin de déterminer le domaine des concentrations pour lequel, la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite).

Pour cela, nous avons préparé à partir de la solution mère, par dilutions successives une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-Visible. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage (Annexe 1).

La valeur maximale de l'absorbance mesurée est fixée à 1,5. Le domaine de linéarité pour l'absorbance varie entre 0 et 1,5.

III.3.4. Protocoles expérimentaux des essais d'adsorption du phénol sur charbon actif

3.4.1 Calcul des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir la quantité du phénol fixée.

La quantité de phénol adsorbée par le charbon actif est calculée par l'équation suivante:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (\text{III.2})$$

où q_e représente la quantité de phénol adsorbée,

C_0 , la concentration initiale,

C_e , la concentration d'équilibre du polluant dans la phase aqueuse,

m , la masse de charbon actif,

V , le volume de la solution.

3.4.2 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbant nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption. Pour cela, on verse dans chaque erlenmeyer 10 mg de charbon actif dans 10 ml de solution de concentration en phénol égale à 100mg/l; l'ensemble est agité pendant des intervalles de temps de contact bien définis. Les solutions sont ensuite récupérées par une simple filtration et analysée par UV-Visible.

Les différents résultats obtenus sont représentés sous forme de courbes: $q_e=f(t)$

3.4.3 Isotherme d'adsorption

On prépare plusieurs solutions aqueuses de phénol de concentrations comprises entre 20 et 1000 mg/l. On introduit dans chaque erlenmeyer de 100 ml, 10 mg de charbon actif et 10 ml de solution de phénol initiale. Ces erlenmeyers fermés ont été placés sur une table d'agitation avec une oscillation horizontale régulée pendant un temps au bout duquel l'équilibre est supposé atteint. Ce dernier est déterminé après l'étude des cinétiques d'adsorption du

phénol. Enfin, les solutions sont filtrées pour être analysées dans les mêmes conditions, par spectrophotométrie UV-Visible afin de déterminer la concentration résiduelle à l'équilibre.

L'isotherme d'adsorption est obtenue en traçant la courbe $q_e=f(C_e)$.

Références bibliographiques

- [1] V. Dubois, Y. Dal ,G. Jannes, in E. Gaigneaux et al. (Eds). Stud. Surf. Sci. Catal. (2000) 143.
- [2] C.O. Ania, J.B. Parra, J.J. Pis, Fuel Process. Technol. 79 (2002) 265-271.
- [3] A.Gil, G.de la Puente , P.Gränge, Microporous Mater.12 (1997) 51-61.
- [4] N.A. Seaton, J.P.R.B. Walton et N. Quirke, Carbon, 27, (1989) 853.
- [5] P.L.Walker, Jr.et M. Shelef, Carbon, 5, 7 (1967)
- [6] H. Marsh and F. Rodríguez-Reinoso. Activated Carbon. Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [7] S. Brunauer, P.H. Emmett and E.J. Teller, Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309.
- [8] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, surface and porosity.Academic Press, London.1982.
- [9] M.M. Dubinin, J. Colloid Interface Sci. 23 (1967) 487.
- [10] D. Lozano-Castello, D. Cazorla-Amoro´s, A. Linares-Solano, Fuel Process. Technol. 77–78 (2002) 325– 330.
- [11] F. Rodríguez-Reinoso and M. Molina-Sabio, Advances in Colloid and Interface Sci. 77(1998) 271-294.
- [12] D. Lozano-Castello, D. Cazorla-Amor_os, A. Linares-Solano,Carbon, 42 (2004) 1233–1242.
- [13] Q-L Zhuang, T. Kyotany, A. Tomita. Carbon 32(1994)539.
- [14] Q-L Zhuang , T. Kyotany, A. Tomita. Ext. Abstracts Carbon 94, Granada, Spain, (1994) 466.
- [15] B. Marchon, J. Carrazza, H. Heinemann, GA. Somorjai. Carbon 26(1988) 507.
- [16] U. Zielke , KJ. Huttinger, WP. Hoffman. Carbon 34(1996) 983.
- [17] R.V.R.A.Rios, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects, 300 (2007) 180-190.
- [18] J.L. Figuirodo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao, Carbon 37 (1999) 1379-1389.

[19] <http://www.sfc.fr/donnees/orga/cumene/texcum.htm>

[20] C. M. Creanga, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France (2007).

CHAPITRE IV: RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

IV.1. Préparation des charbons actifs

IV.1.1. Pyrolyse

Dans le but d'obtenir un produit fortement carboné, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation, la pyrolyse a constitué la première étape de préparation de nos charbons actifs.

L'analyse thermogravimétrique constitue une analyse préliminaire avant l'étape de pyrolyse; elle permet de déterminer préalablement la température de pyrolyse du précurseur en vue de son activation.

La figure IV.1 représente les thermogrammes ATG (analyse thermogravimétrique) et ATD (analyse thermique différentielle) de la pyrolyse des noyaux de datte.

La décomposition thermique des noyaux de datte se fait en deux étapes (figure IV.1). En effet, nous remarquons la présence de deux segments de pentes différentes dans le tracé ATG; ce qui se traduit par un pic dans la courbe ATD. La première étape concerne la faible perte de masse dans la zone de température comprise entre 180°C et 250°C. La seconde étape, celle de la carbonisation, correspond à l'intervalle de températures 250-450°C. Il a été montré que la décomposition de la cellulose se fait entre 240 et 350°C [1,2]; ceci confirme que la composition majoritaire de noyau de datte est la cellulose (voir tableau I.1). La courbe ATD présente un seul pic aigu qui représente une réaction de carbonisation rapide. Dans cette étape, le matériau subit des changements physicochimiques et structuraux [3]. Enfin, La perte de masse demeure pratiquement constante à partir de 500°C et ne subit plus de variations après 800°C.

En conséquence, les noyaux de datte ont subi une pyrolyse jusqu'à 825°C avec une vitesse de chauffe de 5°C/min, et maintenus pendant 2 heures à cette température [4] afin de s'assurer de la volatilisation complète des produits de pyrolyse.

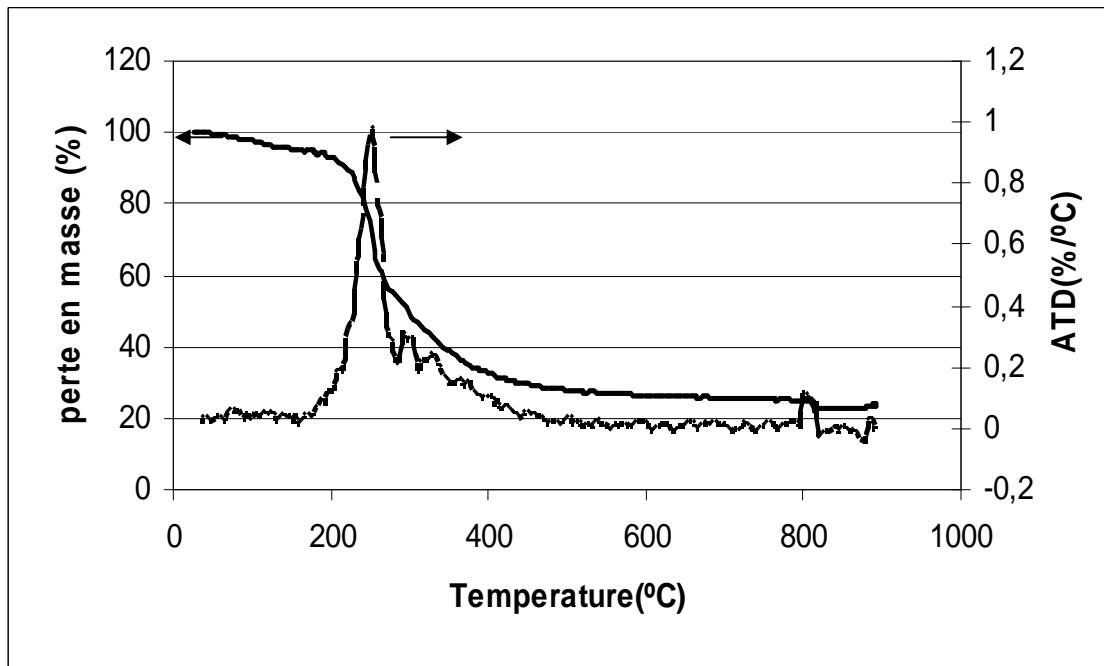


Figure IV.1. Thermogrammes ATG et ATD de la pyrolyse des noyaux de datte.

IV.1.2. Activation physique

Nous avons réalisé l'activation physique en deux étapes. Les carbonisats obtenus sont activés par CO_2 et H_2O successivement dans les conditions générales décrites dans le chapitre III. Ainsi, nous avons obtenu deux séries de charbons actifs: la série C (activation au dioxyde de carbone) et la série V (activation à la vapeur d'eau).

La perte de masse consécutive au phénomène d'activation indique le degré d'activation (ou taux d'activation) habituellement appelé taux d'usure

$$\text{Taux d'usure} = \frac{\text{masse}_{\text{initiale}} - \text{masse}_{\text{finale}}}{\text{masse}_{\text{initiale}}} \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

Le tableau IV.1 donne le temps d'activation, avec la nomenclature utilisée, pour les deux séries C et V, de charbons actifs.

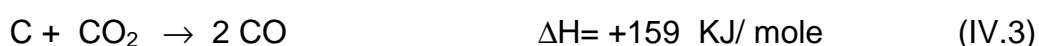
Tableau IV.1. Nomenclature des charbons actifs préparés

| Série | Temps d'activation (min) | Taux d'usure (%) | Charbon actif |
|-------|--------------------------|------------------|---------------|
| C | 120 | 16 | C16 |
| | 180 | 28 | C28 |
| | 270 | 37 | C37 |
| | 440 | 50 | C50 |
| | 580 | 64 | C64 |
| V | 45 | 11 | V11 |
| | 75 | 34 | V34 |
| | 120 | 49 | V49 |

La durée d'activation permet de fixer le taux d'usure; ainsi, on obtient des charbons actifs de différentes textures poreuses.

Les variations du taux d'usure en fonction du temps d'activation des deux séries de charbons actifs C et V sont représentées dans la figure IV.2.

La vitesse de gazéification est sensiblement constante quelque soit le degré d'avancement de la réaction pour les deux séries C et V. En effet, le taux d'activation par rapport au temps est de 0.104%/min pour les échantillons activés au CO₂ alors que, pour les activations effectuées avec la vapeur d'eau, ce facteur est de 0.429%/min; autrement dit, la cinétique de gazéification par la vapeur d'eau est plus rapide que celle de la gazéification par le dioxyde de carbone. Ceci est expliqué par l'énergie de réaction d'activation de l'agent activant avec le carbone du carbonisât [5]; les processus d'activation peuvent être décrits par les réactions suivantes:



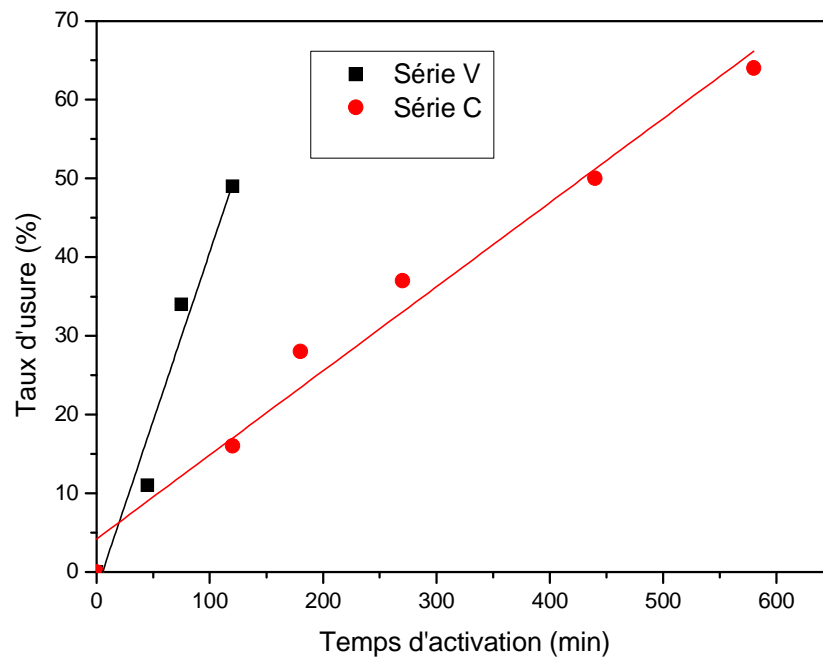


Figure IV.2. Variations du taux d'usure en fonction du temps d'activation du précurseur par CO₂ et par H₂O (séries C et V).

L'évolution de la texture poreuse et de la structure chimique superficielle en fonction du taux d'usure des deux séries de charbons actifs peuvent être caractérisées.

IV.1.3. Caractérisation texturale

1.3.1. Allure des isothermes d'adsorption d'azote

La première étape à effectuer pour l'étude de la texture poreuse des matériaux préparés est la réalisation des isothermes d'adsorption d'azote à -196°C; ces dernières sont représentées sur les figures IV.3 et IV.4.

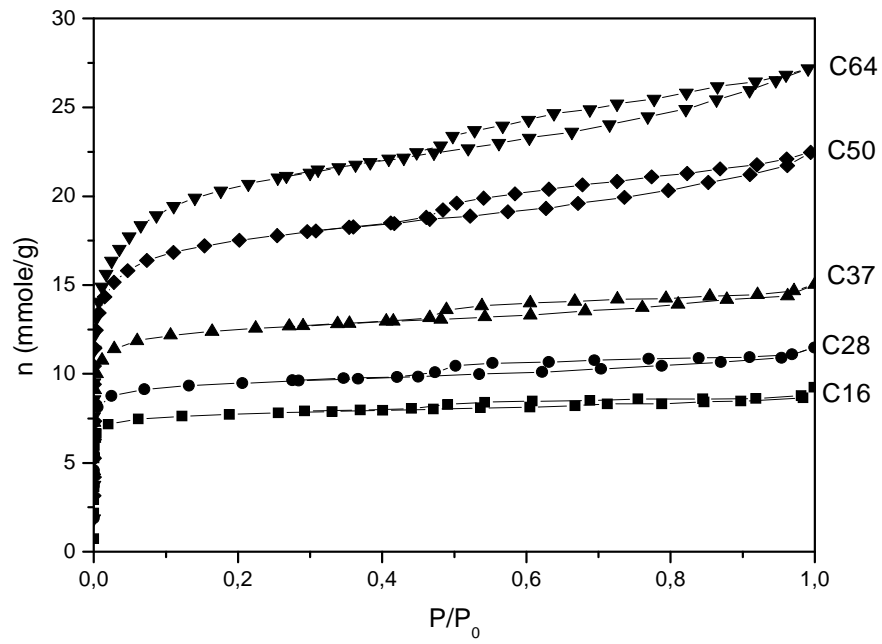


Figure IV.3. Isothermes d'adsorption d'azote à -196°C , des charbons activés par le dioxyde de carbone (série C).

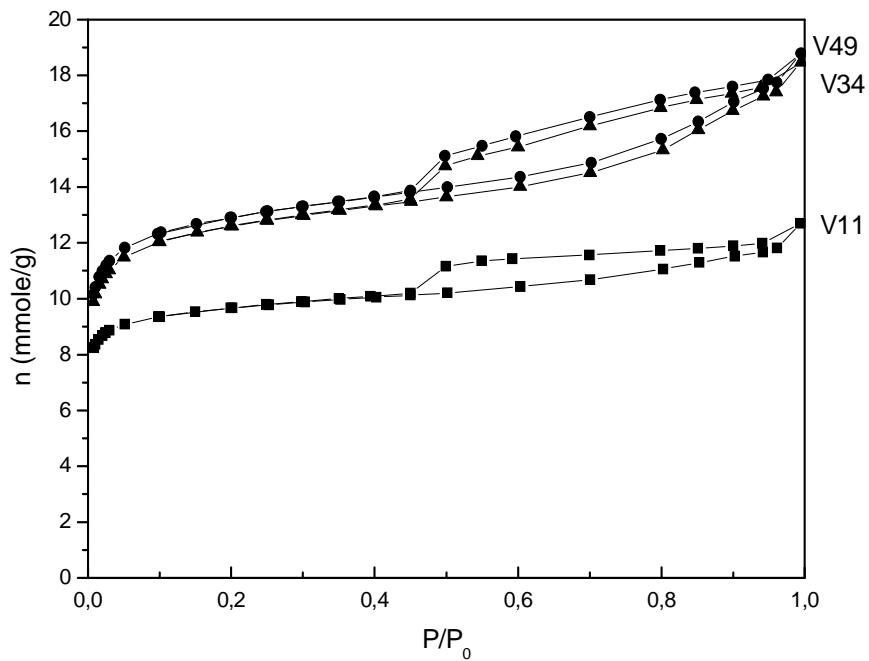


Figure IV.4. Isothermes d'adsorption d'azote à -196°C , des charbons activés par la vapeur d'eau (série V).

On remarque que, l'augmentation du taux d'usure fait augmenter la quantité de gaz adsorbé.

On constate, par ailleurs que, pour la série C (activés au dioxyde de carbone), il y a un élargissement du diamètre des pores; en effet, les isothermes d'adsorption passent du type I (matériaux microporeux) au type IV (matériaux mésoporeux) avec des boucles d'hystérésis de plus en plus larges montrant ainsi la transformation partielle de micropores en mésopores.

Pour les charbons actifs de la série V (activés à la vapeur d'eau), on constate que les isothermes d'adsorption sont similaires et l'élargissement des pores a lieu dès les faibles taux d'usure [5,6]. Notons que les boucles d'hystérésis de cette série sont plus accentuées que celles de la série C indiquant la présence de mésopores plus larges.

La caractérisation de la texture poreuse des charbons actifs préparés nécessite la détermination de la surface spécifique et des volumes total $V_{0,95}$, microporeux [$V_0(N_2)$ et $V_0(CO_2)$] et mésoporeux $V_{0,95}-V_0(N_2)$.

Il est donc nécessaire d'utiliser la technique d'adsorption de l'azote et du dioxyde de carbone en vue d'une analyse plus fine de la texture microporeuse.

1.3.2. Surface spécifique et volume poreux

La surface spécifique et les volumes microporeux sont déterminés à partir des théories de Brunauer, Emmett et Teller (BET) et de Dubinin-Radushkevich (DR) respectivement, appliquées aux isothermes d'adsorption; les valeurs de ces paramètres sont rassemblées dans le tableau IV.2.

Rappelons que:

- $V_0(N_2)$ et $V_0(CO_2)$ représentent les volumes microporeux déduits des isothermes d'adsorption d'azote à $-196^\circ C$ et de dioxyde de carbone à $0^\circ C$ respectivement.
- $V_{0,95} - V_0(N_2)$, le volume mésoporeux, $V_{0,95}$ étant le volume poreux total,
- et S_{BET} , la surface spécifique du charbon actif.

Les valeurs du tableau IV.2 montrent que la surface spécifique augmente avec le taux d'usure pour les deux séries (C et V); les activations par le dioxyde de carbone et par la vapeur d'eau développent des surfaces spécifiques importantes pouvant atteindre $1669 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $1096 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la série C et V respectivement.

Tableau IV.2. Surface spécifique et volume poreux des charbons actifs des séries C et V.

| Charbon actif | S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | $V_0(\text{N}_2)$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | $V_{0.95} - V_0(\text{N}_2)$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | $V_0(\text{CO}_2)$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) |
|---------------|--|--|---|---|
| C0* | --- | ---- | ---- | 0.20 |
| C16 | 685 | 0.27 | 0.03 | 0.27 |
| C28 | 831 | 0.33 | 0.05 | 0.32 |
| C37 | 1069 | 0.44 | 0.08 | 0.36 |
| C50 | 1443 | 0.59 | 0.17 | 0.42 |
| C64 | 1669 | 0.67 | 0.24 | 0.41 |
| V11 | 851 | 0.33 | 0.07 | 0.33 |
| V34 | 1067 | 0.43 | 0.17 | 0.33 |
| V49 | 1096 | 0.44 | 0.17 | 0.35 |

(*) C0=V0 (carbonisat)

Il faut noter que la surface spécifique des charbons actifs de la série C, évolue de façon continue avec l'augmentation du taux d'usure. Par contre, la surface spécifique des charbons actifs de la série V augmente faiblement pour des taux d'usure supérieurs à 34%.

Par ailleurs, la figure IV.5 représente l'évolution des volumes $V_0(\text{N}_2)$, $V_0(\text{CO}_2)$ et $V_{0.95} - V_0(\text{N}_2)$ en fonction du taux d'usure. Les courbes de cette figure permettent de suivre de manière plus précise l'évolution de la texture poreuse au cours des deux différents procédés d'activation.

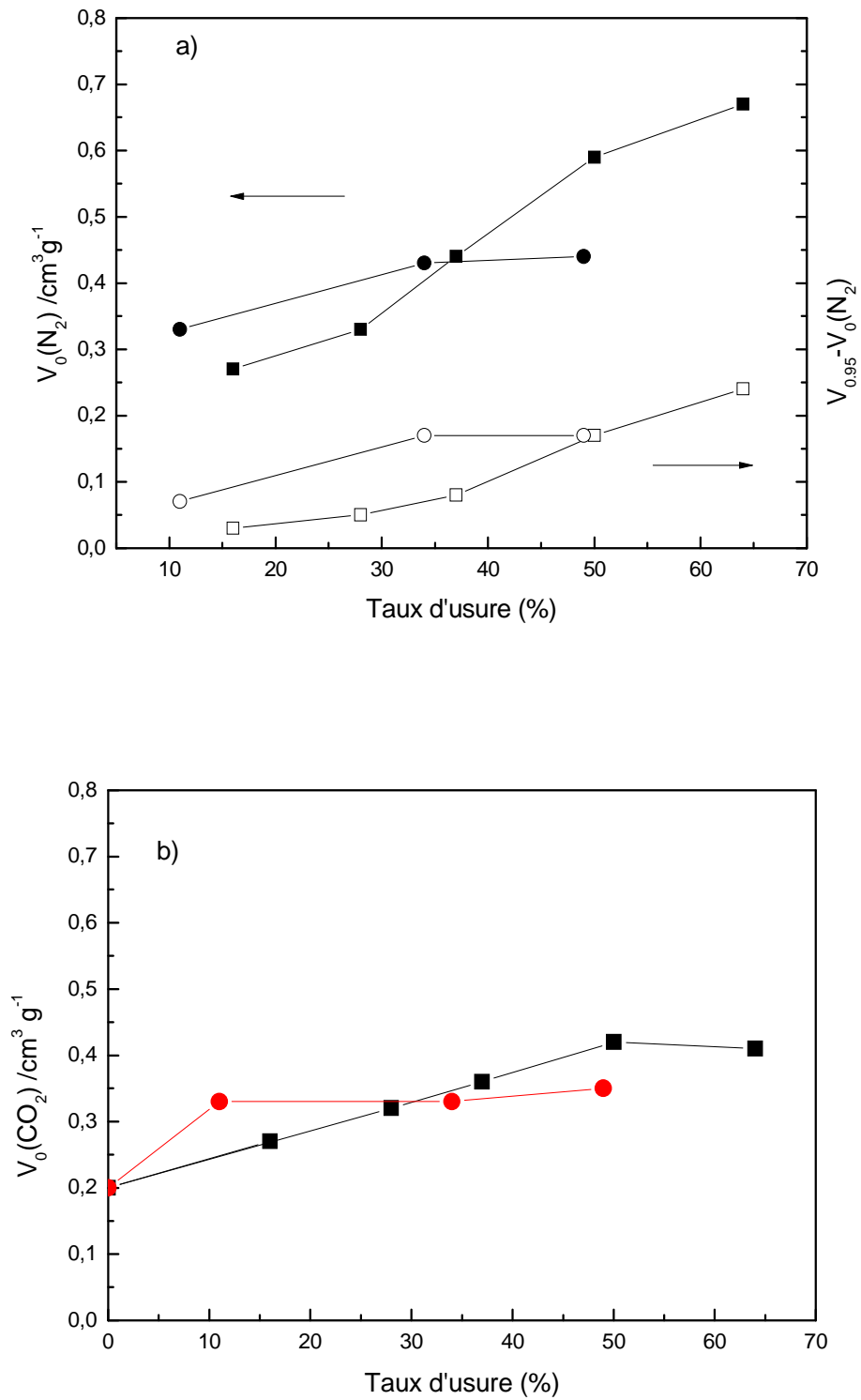


Figure IV.5. Evolution du volume poreux en fonction du taux d'usure:
 a) micropore N_2 , ■ série C; ●, série V; et mesopore, □ série C;
 ○ série V; b) micropore CO_2

De ces résultats, nous pouvons déduire que:

- le volume poreux des charbons actifs des deux séries C et V augmente avec le degré d'activation.
- pour les échantillons faiblement activés au dioxyde de carbone (série C), il y a création et élargissement des pores, puisque $V_0(\text{CO}_2)$ et $V_0(\text{N}_2)$ augmentent. Lorsque l'activation se poursuit au-delà de 50%, $V_0(\text{N}_2)$ continue d'augmenter et $V_0(\text{CO}_2)$ se stabilise voire décroît. L'activation au dioxyde de carbone développe aussi bien la microporosité que la mésoporosité dont les volumes sont d'autant plus élevés que le taux d'activation est plus grand [7].
- aux faibles taux d'activation (11-34%), le volume microporeux total $V_0(\text{N}_2)$ et le volume mésoporeux, $V_{0,95} - V_0(\text{N}_2)$, des échantillons activés à la vapeur d'eau (série V), sont nettement plus élevés que ceux de la série C alors que pour des taux d'usure élevés, on observe une inversion.
- l'activation au dioxyde de carbone fait accroître de façon significative le volume microporeux $V_0(\text{CO}_2)$ alors que l'activation à la vapeur d'eau n'a pratiquement pas d'influence sur ce paramètre (figure IV.5). On peut conclure que l'activation à la vapeur d'eau entraîne seulement un élargissement des micropores.

1.3.3. Microporosité homogène et hétérogène des charbons actifs

Les échantillons activés à moins de 37% et 34% d'usure, pour les séries C et V respectivement, ont une microporosité accessible au dioxyde de carbone à 0°C et à l'azote à -196°C. La microporosité est homogène, $V_0(\text{CO}_2) = V_0(\text{N}_2)$ [8,9]. Au-delà de ces taux d'activation, les valeurs du volume microporeux mesurées par adsorption d'azote deviennent supérieures à celles obtenues par adsorption de dioxyde de carbone ($V_0(\text{N}_2) > V_0(\text{CO}_2)$). En effet, le volume microporeux $V_0(\text{CO}_2)$ ne représente plus l'intégralité du volume poreux pour les échantillons très activés.

IV.1.4. Structure chimique superficielle du charbon actif

La thermodésorption à température programmée (TPD) des charbons actifs permet d'évaluer la quantité, la nature et la stabilité thermique des fonctions oxygénées de surface qui désorbent progressivement sous forme de CO et CO₂.

A titre d'exemple, nous représentons sur la figure IV.6 les profils TPD de deux charbons actifs obtenus avec le même taux d'usure ($\cong 50\%$), l'un appartenant à la série C (C50) et l'autre à la série V (V49). L'évolution des profils de CO₂ de ces deux matériaux montre un pic large à basse température (200-300°C) correspondant aux fonctions acides carb oxyliques . Il faut noter que le pic de faible intensité, indique une faible quantité de ces groupes de surface dans les deux charbons actifs C50 et V49.

Les profils CO présentent un seul pic à haute température à 900°C et 980°C pour V49 et C50 respectivement. Ces deux températures sont supérieures à celle de l'activation. La température de décomposition des groupes CO de la série C est plus élevée que celle de la série V. Ainsi, la stabilité thermique des complexes oxygénés dépend de l'agent activant et est plus importante pour l'activation par le dioxyde de carbone. Des résultats similaires ont été obtenus avec des charbons actifs préparés à partir des noyaux d'olive [10].

Les analyses TPD de la série C sont données dans l'annexe 2. Nous remarquons que les pics de CO des échantillons C16, C28 et C37 correspondent à la même température (900°C); tandis que les matériaux très activés (C50 et C64) présentent des pics à une température plus élevée de 980°C, indiquant la stabilité des groupements de fonction de surface de ces charbons actifs. Selon la littérature [11,12] ces deux températures de décomposition correspondent aux groupes de surface carbonyle et quinone.

L'analyse par TPD a également révélé la présence d'eau (figure IV.7). La courbe présente deux pics, le premier est dû à la désorption des molécules d'eau physisorbée à la surface du solide alors que le deuxième, apparaissant à une

température plus élevée supérieure à 900°C pour les deux charbons actifs, correspondrait aux molécules d'eau associée par liaison hydrogène aux complexes oxygénés acides et à celles qui proviendraient de la condensation des groupes phénoliques et carboxyliques présents dans les charbons actifs [13].

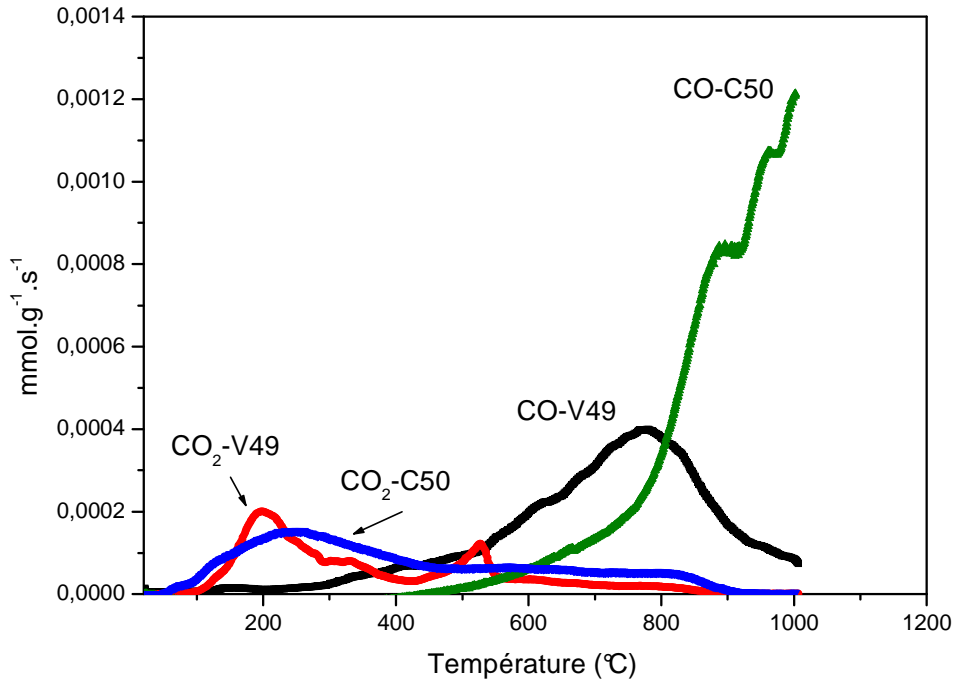


Figure IV.6. Evolution de CO et CO₂ obtenue par TPD, des charbons actifs C50 et V49.

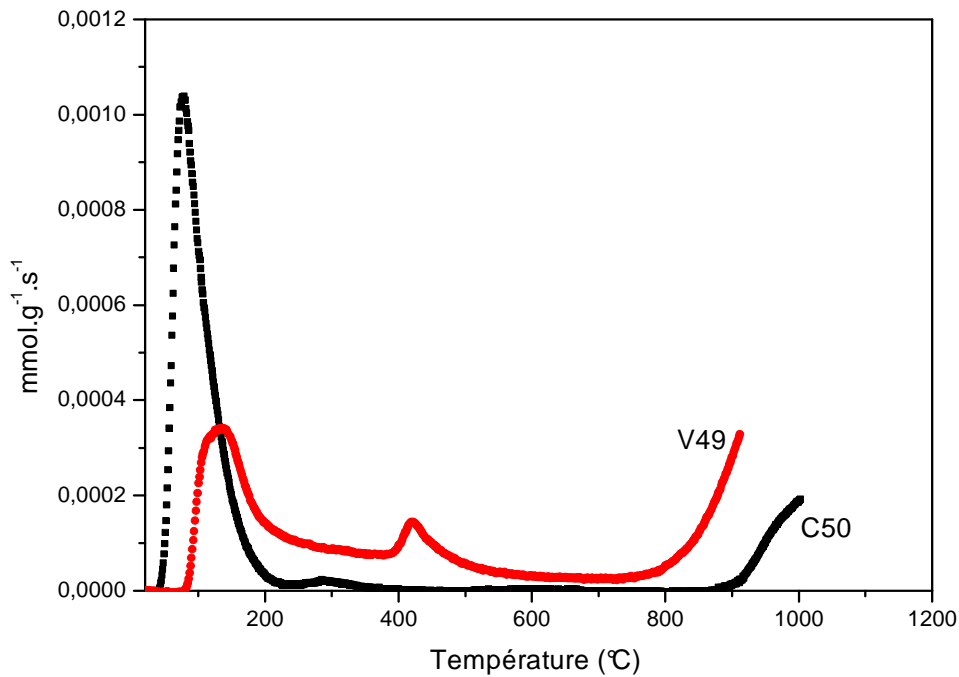


Figure IV.7. Thermogramme de H₂O désorbée par TPD

Le nombre total de moles de CO et CO₂ dégagés par unité de masse de charbon actif a été calculé par intégration des courbes de désorption. Les valeurs correspondantes sont représentées par les histogrammes de la figure IV.8, en fonction du taux d'usure, des charbons actifs des séries C et V. Les quantités de CO et CO₂ correspondant aux charbons actifs des deux séries C et V sont relativement faibles, puisque l'activation à haute température produit des quantités limitées de fonctions de surface [14].

Le nombre de moles de CO dégagé augmente avec le degré d'activation pour les deux séries (figure IV.8.a); mais il n'y a pas d'évolution significative de la quantité de CO₂ (figure IV.8.b); ceci peut être expliqué par la stabilité thermique des fonctions de surface qui désorbent sous forme de CO par rapport aux fonctions de surface, moins stables, qui désorbent sous forme de CO₂. Par ailleurs, la quantité de CO dégagé dépend de l'agent activant et est plus importante pour les échantillons activés par le dioxyde de carbone (figure IV.6); ceci est expliqué par la création de micropores et par conséquent, la formation concomitante de nouveaux groupes de surface en parallèle.

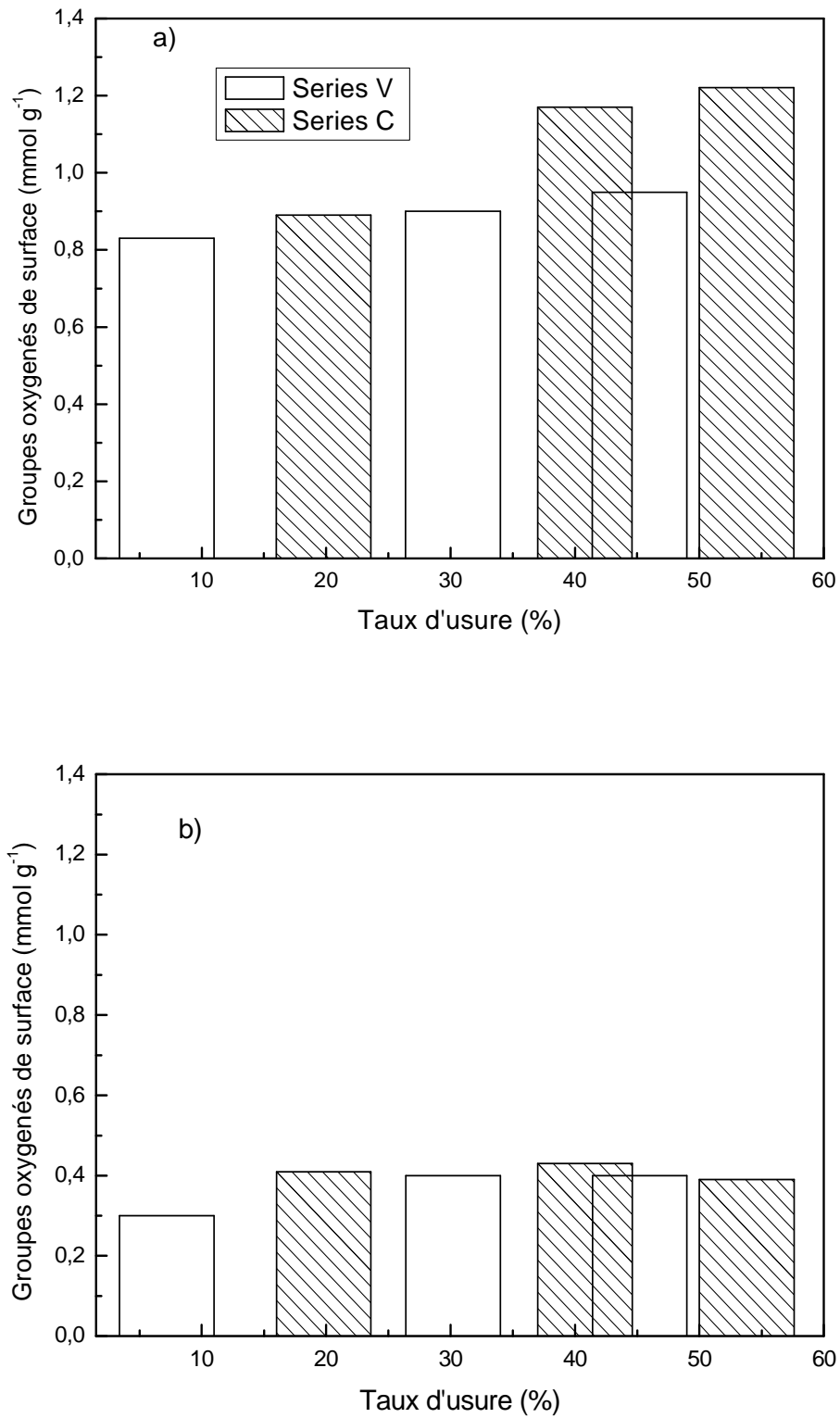


Figure IV.8. Evolution de CO et CO₂ dégagés en fonction du taux d'usure : (a) évolution de CO et (b) évolution de CO₂.

A la fin de cette étape de préparation des deux séries de charbons actifs C (activé au dioxyde de carbone) et V (activés à la vapeur d'eau), nous pouvons conclure que:

- ✓ la température de carbonisation à laquelle la décomposition thermique complète des noyaux de dattes est assurée se situe à partir de 500°C .
- ✓ l'augmentation du taux d'usure entraîne une augmentation du volume poreux et de la surface spécifique des deux séries (C et V) des charbons actifs préparés.
- ✓ l'activation par le dioxyde de carbone développe de façon continue la microporosité et la mésoporosité lorsque le taux d'usure augmente.
- ✓ l'activation par la vapeur d'eau entraîne principalement un élargissement des micropores dès les faibles taux d'usure.
- ✓ la microporosité des échantillons faiblement activés, est étroite et homogène tandis que les échantillons très activés présentent une microporosité hétérogène.
- ✓ l'étude des volumes microporeux montre que l'adsorption de l'azote à -196°C et du dioxyde de carbone à 0°C permet une bonne description de la texture microporeuse des charbons actifs.
- ✓ la stabilité thermique des complexes oxygénés dépend de l'agent activant et est plus importante dans le cas de l'activation par le dioxyde de carbone. Les quantités de CO₂ et CO désorbés sont faibles à cause de la température d'activation qui est élevée. Néanmoins, les quantités de CO augmentent en fonction de l'augmentation du taux d'usure. Elles sont plus importantes pour les charbons actifs de la série C.

IV.2. Oxydation des charbons actifs

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la création des groupes oxygénés à la surface des charbons actifs sans altérer la structure. A cet effet, les échantillons des séries C et V sont traités par une solution d'acide nitrique concentrée pendant 10 minutes. Nous avons donc opté pour ce temps de traitement car il a été montré [15] que cette courte période de traitement change faiblement la texture des charbons actifs.

Les charbons actifs oxydés des deux séries C et V sont notés CnN et VnN respectivement, n étant le taux d'usure; par exemple, C16N signifie que le précurseur est activé par le CO₂ jusqu'à un taux d'usure de 16% puis oxydé par une solution d'acide nitrique.

IV.2.1. Caractérisation texturale

2.1.1. Isothermes d'adsorption

La figure IV.9 donne quelques isothermes d'adsorption-désorption d'azote à -196°C des charbons actifs des séries C et V avant et après oxydation par une solution aqueuse d'acide nitrique. Pour l'étude de l'influence de l'oxydation, nous avons choisi les échantillons de même taux d'usure C50 et V49.

Nous constatons que les isothermes d'adsorption des charbons oxydés sont du type IV caractéristiques de la présence de mésopores. Par ailleurs, il est important de noter que les capacités d'adsorption des charbons oxydés sont plus faibles que celles des charbons non oxydés; ce résultat est en accord avec la réduction de l'accessibilité des pores à la molécule d'azote consécutive à la présence de fonctions oxygénées de surface créées par l'oxydation; ces dernières provoquent l'encombrement partiel de l'entrée des pores et donc réduisent l'adsorption.

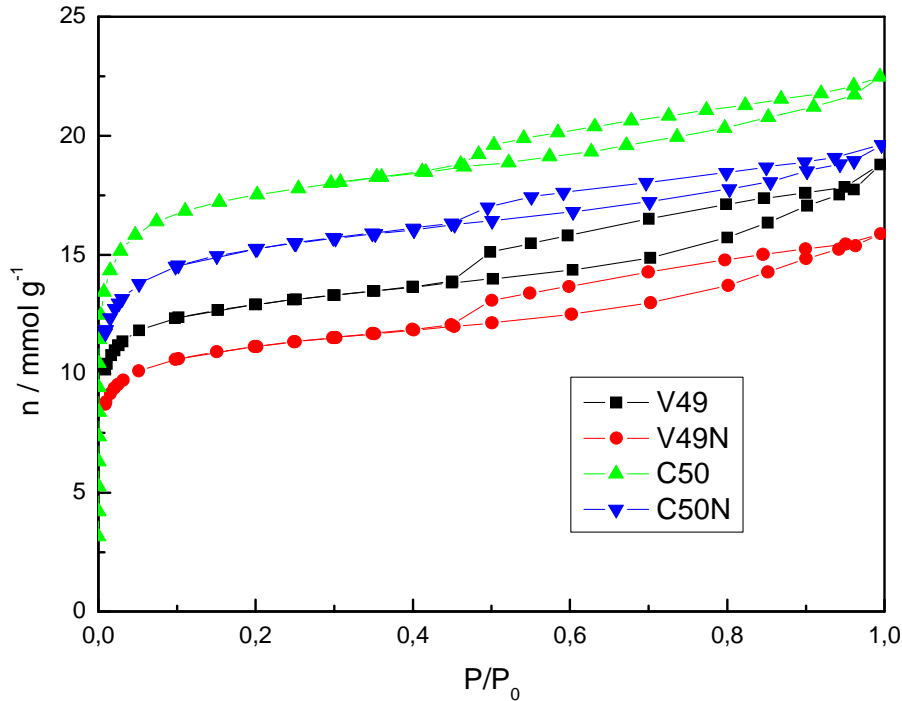


Figure IV.9. Isothermes d'adsorption de N_2 à -196°C des charbons actifs non oxydés (C50 et V49) et oxydés (C50N et V49N).

2.1.2. Surface spécifique et volume poreux

Le tableau IV.3 regroupe les valeurs des surfaces spécifiques et volumes poreux des charbons actifs oxydés à l'acide nitrique.

Après oxydation, tous les charbons actifs présentent une diminution de la surface spécifique et du volume microporeux, la diminution étant plus importante pour des taux d'usure supérieur à 37% et 34% pour les séries C et V respectivement. En effet, la perte de la surface pour les échantillons C16% et V11% est négligeable; par conséquent, les charbons actifs C37% et V34% perdent 11% et 16% respectivement de leur surface. C'est une conséquence de la fixation des groupes de fonction de surface qui bloquent l'entrée de la microporosité [16,17].

Quant au volume mésoporeux, il diminue pour tous les échantillons des deux séries C et V, à l'exception des échantillons de faibles taux d'activation

(C16N et V11N), qui peut être attribué à la destruction et l'élargissement partiel de la microporosité durant le procédé d'oxydation.

Tableau IV.3. Surface spécifique et volume poreux des charbons actifs des séries C et V après oxydation.

| Echantillon oxydé | S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$) | $V_0(N_2)$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$) | $V_{0.95}$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$) | $V_{0.95} - V_0(N_2)$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$) | $V_0(CO_2)$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$) |
|-------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|--|
| C16 | 685 | 0.27 | 0.30 | 0.03 | 0.27 |
| C16N | 652 | 0.25 | 0.28 | 0.03 | 0.27 |
| C37 | 1069 | 0.44 | 0.52 | 0.08 | 0.36 |
| C37N | 950 | 0.37 | 0.42 | 0.05 | 0.35 |
| C50 | 1443 | 0.59 | 0.76 | 0.17 | 0.42 |
| C50N | 1256 | 0.52 | 0.65 | 0.13 | 0.35 |
| V11 | 851 | 0.33 | 0.40 | 0.07 | 0.33 |
| V11N | 792 | 0.31 | 0.38 | 0.07 | 0.29 |
| V34 | 1067 | 0.43 | 0.60 | 0.17 | 0.33 |
| V34N | 891 | 0.37 | 0.52 | 0.15 | 0.28 |
| V49 | 1096 | 0.44 | 0.63 | 0.17 | 0.35 |
| V49N | 916 | 0.38 | 0.53 | 0.15 | 0.28 |

IV.2.2. Structure chimique superficielle des charbons actifs Oxydés

Le traitement des charbons actifs des deux séries (C et V) par l'acide nitrique produit des structures chimiques de surface de stabilités thermiques différentes (voir figure IV.10).

La décomposition des acides carboxyliques à basse température produit des émissions de CO_2 à des températures inférieures à $400^\circ C$. Les fonctions anhydrides carboxyliques se décomposent en CO_2 et CO à $550^\circ C$ environ. Tandis que le CO_2 dégagé vers $627^\circ C$ est attribué aux lactones.

Le dégagement de CO présente un grand pic à haute température (700-900°C), résultant de la décomposition des fonctions phénols, éthers et carbonyles comme l'indique la littérature pour les charbons actifs traités à l'acide nitrique [18-19].

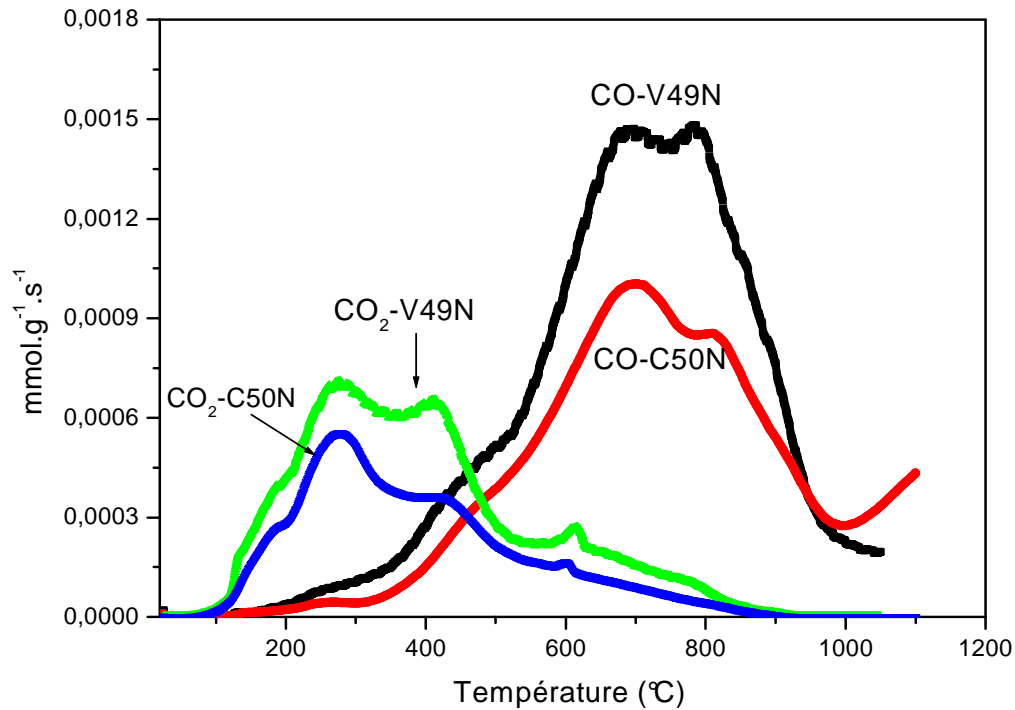


Figure IV.10. Evolution de CO et CO₂ obtenue par TPD des charbons actifs C50N et V49N

Le traitement à l'acide nitrique des charbons actifs des deux séries entraîne une augmentation importante de la quantité des complexes de fonction de surface.

Les quantités de CO et CO₂ dégagés (figure IV.11) augmentent avec le taux d'usure qui favorise le développement de la texture poreuse des charbons actifs. La différence est importante entre les échantillons à faible et moyen taux d'usure.

Par ailleurs, l'activation par la vapeur d'eau entraîne une création plus importante de fonctions de surface (charbons actifs de la série V) que l'activation par le dioxyde de carbone (charbons actifs de la série C). Ce phénomène peut

être expliqué par une meilleure accessibilité de l'acide nitrique à la texture poreuse plus développée des charbons actifs de la série V [5].

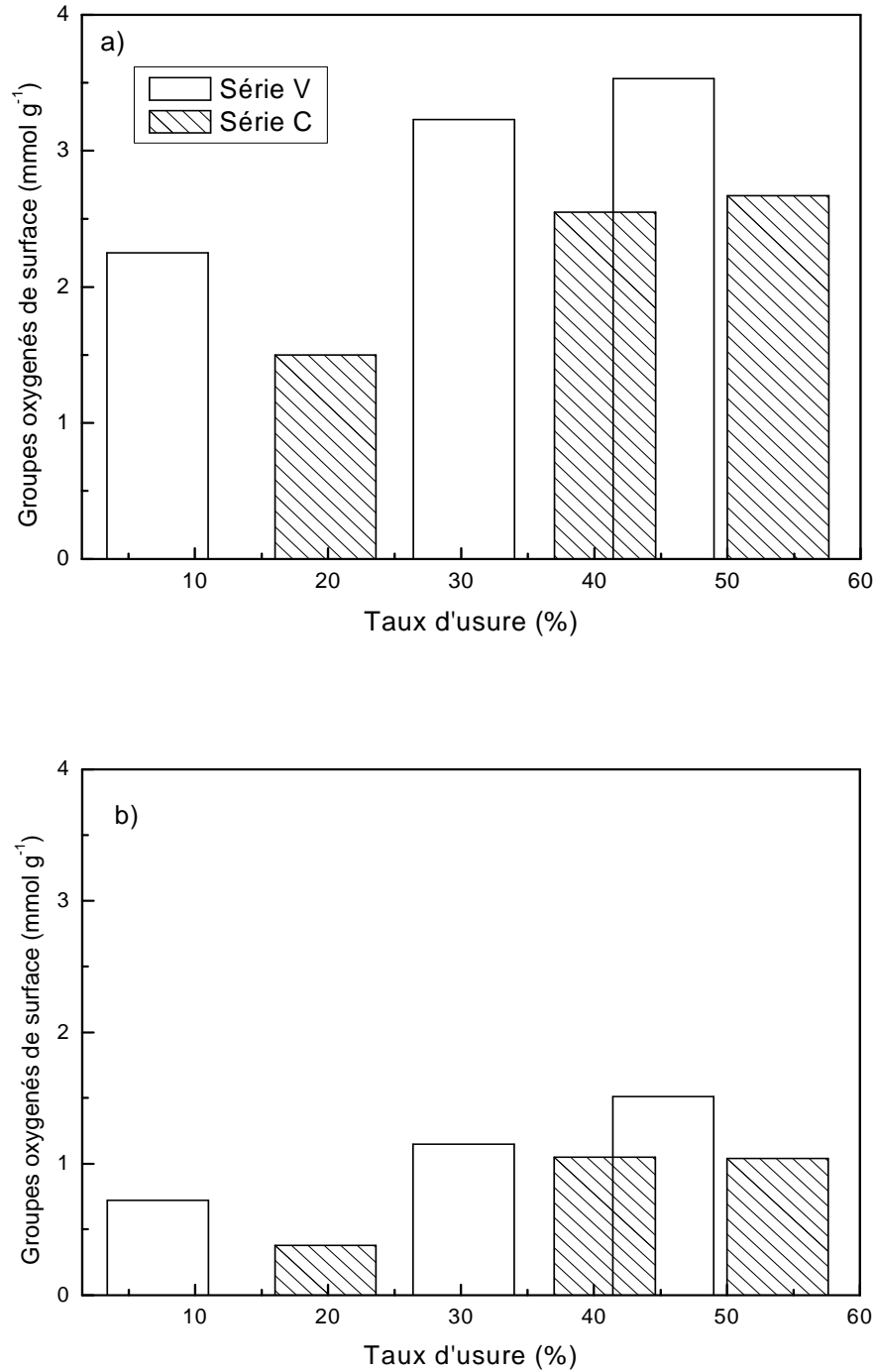


Figure IV.11. Evolution du CO et CO₂ en fonction du taux d'usure des charbons actifs après oxydation: a) évolution de CO et b) évolution de CO₂.

Après oxydation des charbons actifs préparés des deux séries C (activé au dioxyde de carbone) et V (activée à la vapeur) par l'acide nitrique, on peut conclure que:

- ✓ Le traitement par HNO_3 produit surtout des groupes oxygénés à caractère acide.
- ✓ La surface spécifique et le volume microporeux des charbons actifs des deux séries C et V diminuent après traitement à l'acide, suite à la fixation des groupes de fonction de surface qui bloquent l'entrée de la microporosité.
- ✓ Les quantités de CO et CO_2 désorbés augmentent avec le taux d'usure qui favorise le développement de la texture poreuse des charbons actifs.
- ✓ La concentration des groupes oxygénés créés par l'oxydation est plus importante à la surface des charbons actifs de la série V qu'à la surface des charbons de la série C.

IV.3. Traitement thermique des charbons actifs

Dans le cadre de notre étude, nous avons également examiné l'influence du traitement thermique des charbons actifs oxydés, sur la texture poreuse et la structure chimique de surface.

Les charbons actifs oxydés des deux séries C et V subissent un traitement thermique à 700°C sous courant d'azote. Les charbons obtenus sont notés CnNT et VnNT. Les lettres C et V correspondent aux séries de charbons activés par le dioxyde de carbone et par la vapeur d'eau respectivement. La lettre n représente le taux d'usure tandis que N correspond au traitement à l'acide nitrique et T au traitement thermique.

IV.3.1. Caractérisation texturale

3.1.1. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption d'azote des charbons actifs C50 et V49 avant et après les modifications effectuées sont représentées sur la figure IV.12; ce sont des isothermes de type IV. On remarque que, les isothermes des charbons C50NT et V49NT traités thermiquement, n'ont pas changé de forme;

cependant, il faut noter que leurs capacités d'adsorption vis-à-vis de l'azote augmentent. Cette augmentation est expliquée par l'élimination des fonctions oxygénés de surface qui désorbent et donc libèrent l'entrée des micropores.

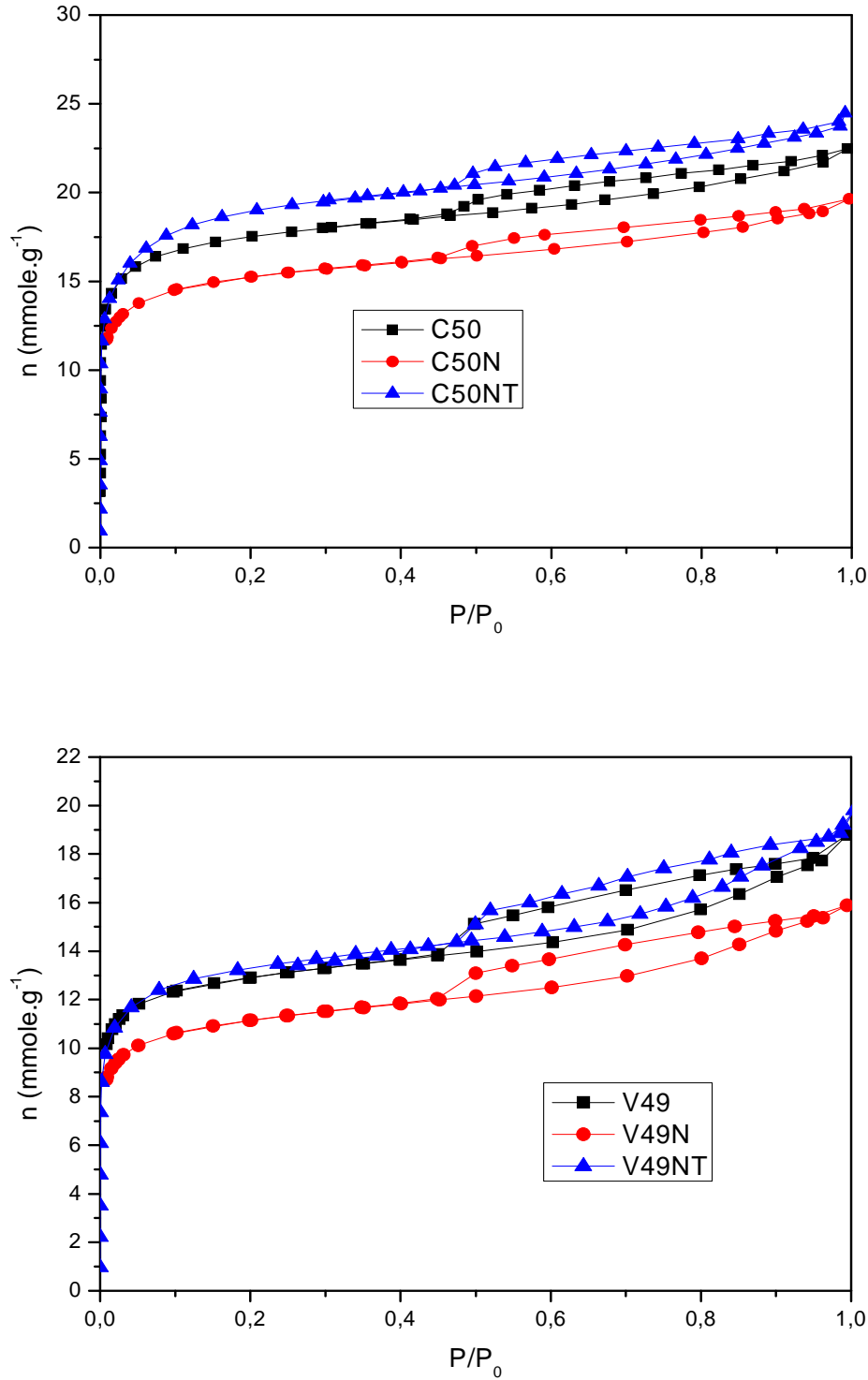


Figure IV.12. Isothermes d'adsorption de N₂ des charbons actifs C50 et V49 avant et après oxydation et traitement thermique.

3.1.2. Surface spécifique et volume poreux

Le tableau IV.4 résume les valeurs des surfaces spécifiques et volumes poreux de tous les charbons actifs des séries C et V qui ont subi le traitement thermique; le tableau reprend aussi les valeurs des charbons actifs avant et après oxydation afin de comparaison.

Tableau IV.4. Comparaison des surfaces spécifiques et volumes poreux des charbons actifs des séries C et V avant et après traitements.

| Echantillon traité | S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | $V_0(\text{N}_2)$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | $V_{0.95} - V_0(\text{N}_2)$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | $V_0(\text{CO}_2)$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) |
|--------------------|--|--|---|---|
| C16 | 685 | 0.27 | 0.03 | 0.27 |
| C16N | 652 | 0.25 | 0.03 | 0.27 |
| C16NT | 663 | 0.27 | 0.03 | 0.27 |
| C37 | 1069 | 0.44 | 0.08 | 0.36 |
| C37N | 950 | 0.37 | 0.05 | 0.35 |
| C37NT | 1160 | 0.46 | 0.07 | 0.39 |
| C50 | 1443 | 0.59 | 0.17 | 0.42 |
| C50N | 1256 | 0.52 | 0.13 | 0.35 |
| C50NT | 1552 | 0.59 | 0.22 | 0.39 |
| V34 | 1067 | 0.43 | 0.17 | 0.33 |
| V34N | 891 | 0.37 | 0.15 | 0.28 |
| V34NT | 1048 | 0.42 | 0.18 | 0.31 |
| V49 | 1096 | 0.44 | 0.17 | 0.35 |
| V49N | 916 | 0.38 | 0.15 | 0.28 |
| V49NT | 1111 | 0.43 | 0.21 | 0.32 |

Au regard de ce tableau, on constate que la surface spécifique des charbons actifs des deux séries, augmente après le traitement thermique; en général les valeurs atteintes dépassent même celles des échantillons avant oxydation; cette augmentation de surface est significative pour les charbons actifs correspondant à un taux d'activation élevé (1.6%, 18% et 19% pour C16NT, C37NT et C50NT

respectivement). On observe la même augmentation pour le charbon V49NT de la série V (17.5%).

Quant au volume poreux, nous remarquons que le volume microporeux déduit de l'adsorption d'azote, $V_0(N_2)$, augmente pour atteindre celui des charbons n'ayant subi aucun traitement, tandis que le volume microporeux déduit de l'adsorption de CO_2 , $V_0(CO_2)$, et qui représente le volume des ultramicropores, augmente faiblement pour les charbons actifs obtenus pour des taux d'activation élevés.

Enfin, le volume mésoporeux augmente et dépasse même le volume des charbons actifs avant oxydation surtout pour C50NT et V49NT.

En conclusion, l'augmentation de la surface spécifique et du volume poreux, après traitement thermique, du charbon actif oxydé, est due à l'élimination des fonctions de surface qui libèrent l'entrée des micropores et cause une activation thermique; cette dernière, provoquée par la désorption des groupes oxygénés de surface sous forme de CO_2 et CO qui jouent le rôle d'agents activants, expliquerait le gradient de surface entre le charbon Cn et CnNT ($S_{BET}(Cn) < S_{BET}(CnNT)$).

L'évolution de la surface spécifique et du volume poreux est la même pour les deux séries de charbons actifs C et V.

IV.3.2. Structure chimique superficielle

Le traitement thermique entraîne l'élimination progressive des fonctions de surface. La thermodesorption programmée (TPD) permet de mettre en évidence les profils d'évolution de CO et CO_2 des deux charbons C50NT et V49NT, représentés sur la figure IV.13.

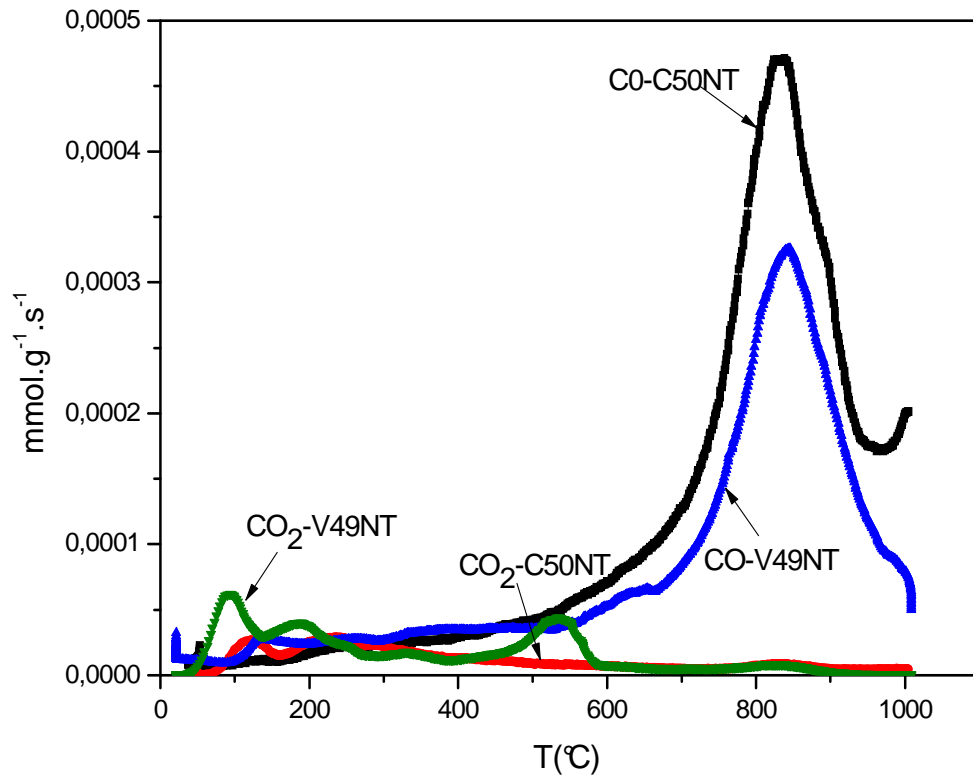


Figure IV.13. Evolution de CO et CO₂ obtenue par TPD des charbons actifs C50NT et V49NT

Nous remarquons que les quantités de CO₂, qui désorbent des charbons actifs C50NT et V49NT, sont négligeables; il faut noter que le traitement thermique élimine la presque totalité des fonctions de surface (acides carboxyliques, anhydride carboxyliques et lactones) qui désorbent sous forme de CO₂.

Les profils CO présentent un seul pic à haute température (800°C et 900°C pour V49NT et C50NT respectivement). Ces deux températures sont supérieures à celle du traitement thermique (700 °C) subi par les charbons oxydés. La température de décomposition des groupes CO de la série C est plus élevée que celle de la série V. La stabilité thermique des complexes oxygénés, désorbant sous forme de CO, dépend de la nature de l'agent activant et est plus importante pour les charbons actifs de la série C (activation par le dioxyde de carbone).

Les quantités de CO et CO₂ dégagés lors du traitement thermique des charbons actifs des deux séries C et V sont consignées dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5. Quantités de CO et CO₂ dégagés des charbons actifs des séries C et V obtenus après traitement thermique.

| Echantillon | CO (mmol.g ⁻¹) | CO ₂ (mmol.g ⁻¹) | CO/CO ₂ |
|-------------|----------------------------|---|--------------------|
| C16 | 0.89 | 0.41 | 2.1 |
| C16N | 1.5 | 0.38 | 3.9 |
| C16NT | 0.82 | 0.27 | 3.0 |
| C37 | 1.17 | 0.43 | 2.7 |
| C37N | 2.55 | 1.05 | 2.4 |
| C37NT | 0.92 | 0.14 | 6.5 |
| C50 | 1.22 | 0.39 | 3.1 |
| C50N | 2.67 | 1.04 | 2.5 |
| C50NT | 0.74 | 0.06 | 12.3 |
| V34 | 0.90 | 0.40 | 2.2 |
| V34N | 3.23 | 1.15 | 2.8 |
| V34NT | 0.59 | 0.10 | 5.9 |
| V49 | 0.95 | 0.40 | 2.3 |
| V49N | 3.53 | 1.51 | 2.3 |
| V49NT | 0.49 | 0.09 | 5.4 |

L'étude réalisée précédemment (§ IV.1.4 et § IV.2.2) nous a permis de suivre l'évolution des groupes oxygénés avant et après oxydation; on a montré que:

- pour les charbons actifs, n'ayant subi aucun traitement, les quantités de CO₂ et CO désorbés sont faibles; la quantité de CO augmente en fonction de l'augmentation du taux d'usure et dépend de l'agent activant.
- après oxydation des charbons actifs par l'acide nitrique, les quantités de CO et CO₂ augmentent fortement et sont fonction du développement de la porosité.

- après traitement thermique, les charbons actifs de la série C ont un comportement similaire à ceux de la série V; en effet, tous les matériaux oxydés perdent la majorité des groupements oxygénés de surface; cette perte s'explique par la diminution des quantités de CO₂ et CO dégagés; les valeurs correspondantes sont mêmes inférieures à celles déduites des charbons actifs n'ayant subi aucun traitement.

Pour mieux suivre la variation des quantités de CO₂ et CO désorbés, les résultats sont présentés sous forme de rapport CO/CO₂. Globalement, le rapport des charbons traités par l'acide nitrique, est inférieur à ceux des autres charbons actifs alors que les charbons actifs ayant subi le traitement présente les plus grandes valeurs de ce rapport, particulièrement pour les matériaux de la série C à forts taux d'usure.

Ainsi, nous pouvons confirmer que l'oxydation par l'acide nitrique produit surtout des fonctions oxygénées superficielles acides qui désorbent sous forme de CO₂ que le traitement thermique élimine presque complètement. Les groupements de type carbonyle, pyrone et chromène, à caractère basique, existant en petite quantité, se décomposent sous forme de CO à haute température.

En conclusion, le traitement thermique à 700°C sous courant d'azote des charbons actifs oxydés, élimine la majorité des groupes fonctionnels de surface. De grande stabilité thermique, les groupements oxygénés qui se décomposent en CO, ne sont pas éliminés. C'est ainsi qu'on explique la basicité des charbons actifs obtenus après traitement thermique. La désorption des groupements oxygénés de surface, favorise l'augmentation de la surface spécifique et du volume poreux.

IV.4. ADSORPTION DU PHENOL EN MILIEU AQUEUX

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes intéressés à comprendre les interactions qui existent entre un adsorbat organique (le phénol) et les groupements de fonction de surface des charbons actifs et à tester la capacité d'adsorption de ces derniers. Pour cela, nous avons choisi les échantillons C37, C37N et C37NT. Nous rappelons que C37 est le charbon actif préparé par activation au dioxyde de carbone et C37N le même charbon traité à l'acide nitrique. Ce dernier a été traité thermiquement en vue de modifier sa structure chimique superficielle ; ce charbon actif est noté C37NT. Par conséquent, l'adsorption du phénol en milieu aqueux portera sur les charbons C37, C37N et C37NT.

Comme première étape, nous allons étudier la texture poreuse et la structure chimique de surface des charbons actifs utilisés. La deuxième étape sera consacrée à l'adsorption du phénol sur les trois charbons, en phase aqueuse.

IV.4.1. Caractérisations des charbons actifs utilisés

4.1.1. Caractéristiques texturales

La Figure IV.14 représente les isothermes d'adsorption de l'azote à -196°C des charbons actifs (C37, C37N et C37NT). Par ailleurs, le tableau IV.6 rassemble les valeurs des volumes microporeux et mésoporeux calculés à partir des isothermes d'adsorption de N_2 et CO_2 .

On constate que les isothermes d'adsorption sont de type I, caractéristiques de matériaux microporeux, présentant une boucle d'hystérésis traduisant la présence de mésopores. Comme le montre la figure IV.14, le charbon actif oxydé C37N présente la plus faible capacité d'adsorption, due à la présence de fonctions oxygénées de surface qui réduisent partiellement l'accessibilité de sa texture poreuse comme il a été mentionné précédemment (première partie); en effet, il correspond à ce charbon, la surface spécifique et le volume microporeux

les plus faibles. Le volume poreux V_0 (N_2) montre une diminution plus importante que le volume V_0 (CO_2), probablement à cause des aires d'encombrement superficiel des molécules d'azote et de dioxyde de carbone ; par traitement thermique à 700 °C, sous courant de gaz inerte, les fonctions oxygénées du charbon C37N désorbent sous forme de CO et CO_2 , libérant ainsi l'entrée des pores: on obtient le charbon actif C37NT; il en résulte une augmentation de la surface spécifique et du volume poreux; il est intéressant de noter que le charbon actif C37NT présente une texture poreuse comparable au charbon actif non oxydé C37, avec, cependant une surface spécifique significativement plus élevée consécutive au phénomène d'activation induit par le traitement thermique.

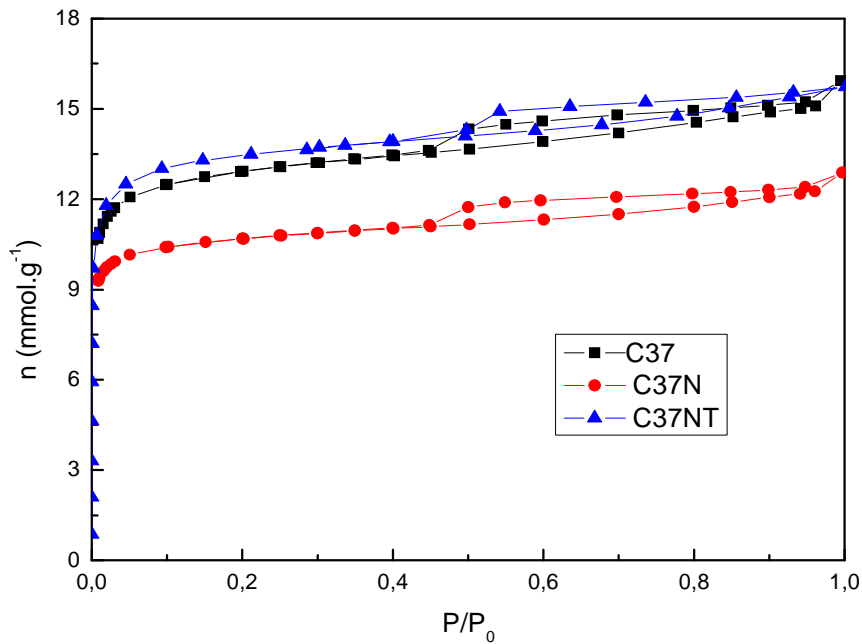


Figure IV.14. Isothermes d'adsorption de N_2 des charbons actifs C37, C37N et C37NT.

Tableau IV.6. Surface spécifique et volumes poreux des charbons actifs Utilisés (C37, C37N et C37NT).

| Charbon actif | S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$) | $V_0(N_2)$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$) | V_{meso} ($cm^3 \cdot g^{-1}$) | $V_T(N_2)$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$) | $V_0(CO_2)$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$) |
|---------------|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|
| C37 | 1069 | 0.44 | 0.08 | 0.52 | 0.36 |
| C37N | 950 | 0.37 | 0.05 | 0.42 | 0.35 |
| C37NT | 1160 | 0.46 | 0.07 | 0.53 | 0.39 |

4.1.2. Structure chimique des charbons actifs

Les profils de la thermodésorption à température programmée (TPD) des charbons actifs C37, C37N et C37NT sont portés sur la Figure IV.15 et les quantités correspondantes de CO_2 et CO dégagés, dans le tableau IV.7. L'augmentation des quantités de CO_2 et de CO dégagés est prévisible pour le charbon C37N puisqu'il est connu que l'acide nitrique entraîne une augmentation des fonctions carboxyliques et des fonctions anhydrides et lactones qui désorbent sous forme de CO_2 à basse température (200-500°C) et à température plus élevée (650°C) respectivement ; quant au monoxyde de carbone CO, il présente deux pics à températures élevées (700°C et 800°C) qui peuvent être attribués aux groupements carbonyles, éthers et quinones. En ce qui concerne les charbons C37 et C37NT, les dégagements de CO se font à des températures plus élevées (850-950°C); ces groupes sont attribués aux fonctions carbonyles, quinones. Il a été montré que le traitement thermique de charbons actifs par N_2 et H_2 donne un caractère basique aux échantillons [20].

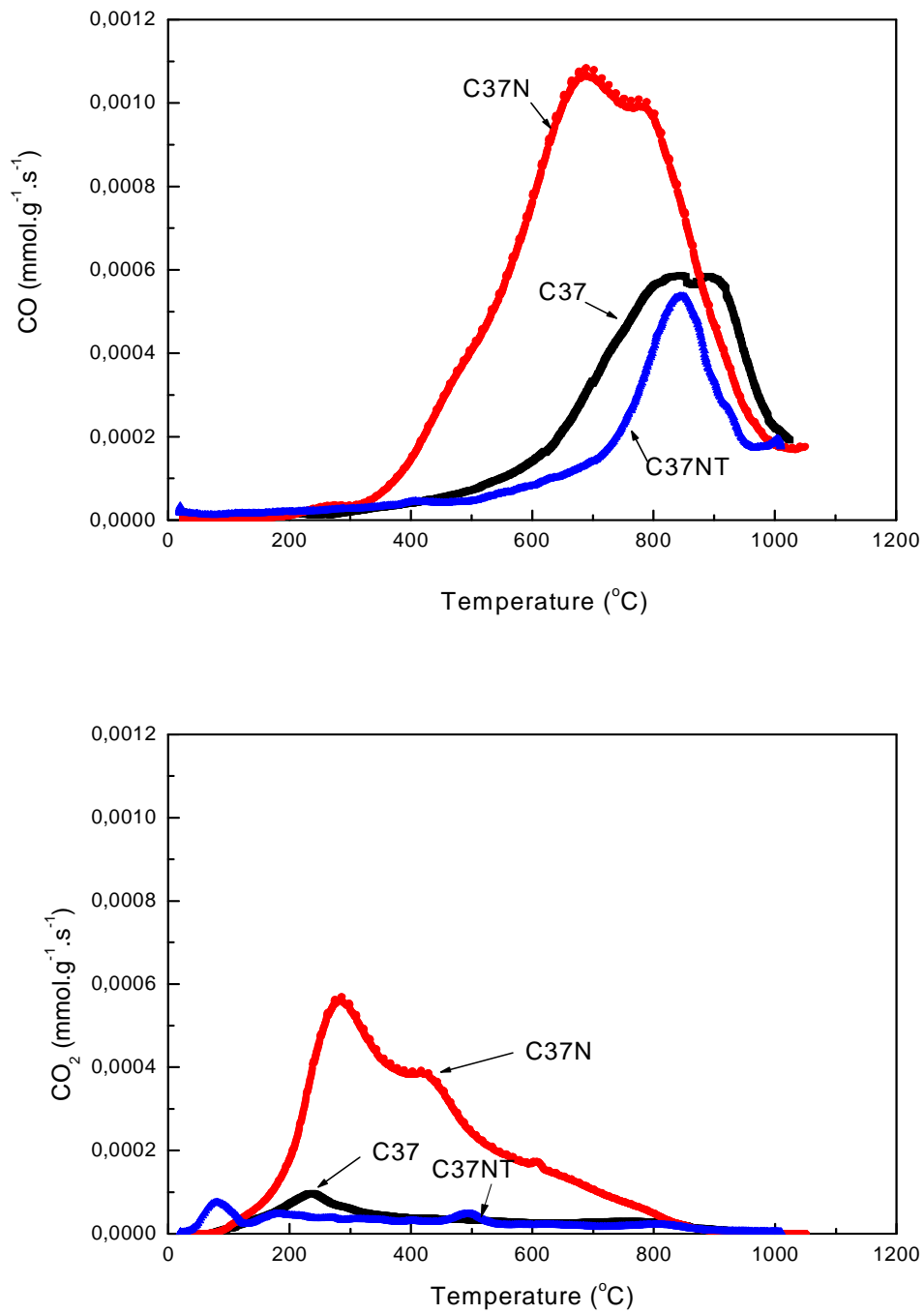


Figure IV.15. Profils TPD des charbons C37, C37N et C37NT: évolutions de CO et CO₂ dégagés en fonction de la température.

Tableau IV.7 Quantité de CO₂ et CO dégagés des charbons actifs.

| Charbons Actifs | CO ₂ (mmol.g ⁻¹) | CO (mmol.g ⁻¹) | CO/CO ₂ |
|-----------------|---|----------------------------|--------------------|
| C37 | 0.43 | 1.17 | 2.7 |
| C37N | 1.04 | 2.55 | 2.4 |
| C37NT | 0.15 | 0.92 | 6.5 |

IV.4.2. Cinétique d'adsorption du phénol

Les cinétiques réalisées ont pour objectif de mesurer le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre chimique de fixation du phénol sur les charbons actifs; ainsi de préciser l'étape (ou les étapes) déterminante(s) de la sorption.

La variation, en fonction du temps, de la quantité de phénol retenue par les charbons actifs C37, C37N et C37NT est montrée sur la figure IV.16. Nous observons une rapide augmentation de la quantité adsorbée au cours des 20 premières minutes de contact, montrant ainsi l'existence de sites libres à la surface de l'adsorbant. A cette phase d'adsorption rapide, succède une phase d'adsorption lente durant laquelle la quantité adsorbée ne croît que très lentement pour atteindre un état d'équilibre, ce dernier étant pratiquement atteint au bout de 120 minutes [21].

Il faut noter que le charbon actif C37 présente la capacité d'adsorption la plus élevée. En effet, la quantité de phénol adsorbée par unité de masse de solide à l'équilibre est de l'ordre de 93.8mg/g pour C37, de l'ordre de 81.4 pour C37N et de l'ordre de 91.3 pour C37NT. On déduit que la capacité d'adsorption de l'échantillon oxydé C37N est la plus faible, indiquant que la présence des groupements acides défavorise la rétention du phénol [22].

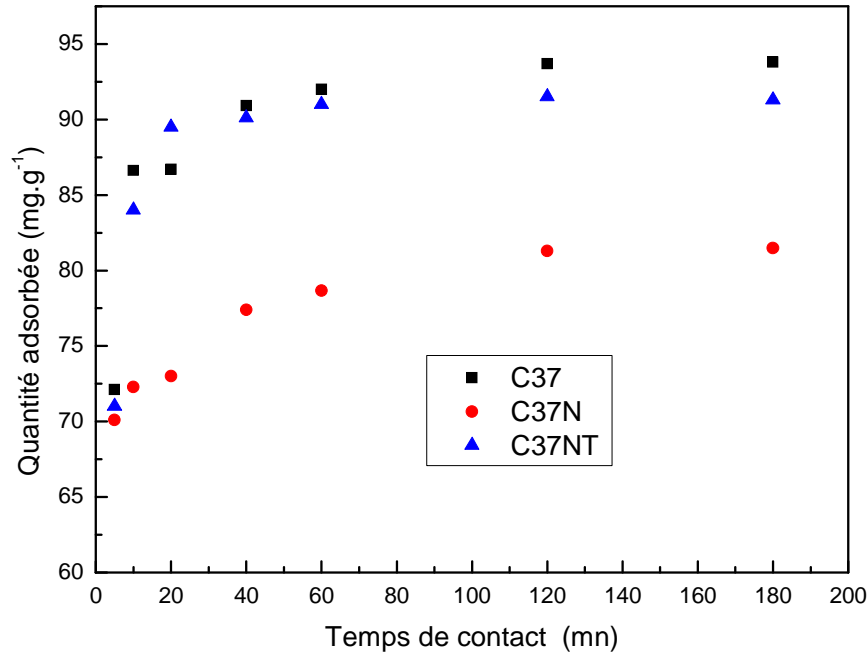


Figure IV.16. Cinétique d'adsorption du phénol sur les charbons actifs à 25°C.

IV.4.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Les résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption du phénol sur les charbons actifs C37, C37N et C37NT sont analysés en appliquant trois modèles: le pseudo-premier ordre, le pseudo-deuxième ordre et la diffusion intraparticulaire. Ils sont décrits au chapitre II.

Pour les deux premiers modèles, nous avons utilisé la forme non linéaire et linéaire des équations.

4.3.1. Modèle pseudo-premier ordre

En appliquant l'équation du pseudo-premier ordre $q_t = q_e (1 - \exp^{-k_1 t})$ (IV.4)

et sa transformée linéaire $\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303}$ (IV.5) pour décrire l'ordre des réactions d'adsorption, le tracé de $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps t donne une droite de pente $k_1 / 2.303$ et d'ordonnée à l'origine $\log q_e$. Les valeurs obtenues permettent de déterminer les constantes de vitesse d'adsorption k_1 , les

capacités d'adsorption des matériaux à l'équilibre q_e ainsi que les coefficients de corrélation. Il faut noter que q_t est la quantité de phénol adsorbée au temps t .

4.3.2. Modèle pseudo-second ordre

Le deuxième modèle ou modèle de deuxième ordre est donné par

l'équation $q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$ (IV.6) après sa linéarisation elle devient $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$

(IV.7). En appliquant ces deux équations, on obtient les paramètres k_2 , la constante de vitesse du second ordre et q_e , la quantité adsorbée de phénol à l'équilibre. L'étude selon l'équation (IV.7) est réalisée par le tracé de $\frac{t}{q_t}$ en

fonction du temps t , qui donnera une droite de pente $\frac{1}{q_e}$ et d'ordonnée à

l'origine $\frac{1}{k_2 q_e^2}$. Les valeurs obtenues permettent de déterminer les paramètres k_2

et q_e .

Nous trouvons les droites obtenues après la linéarisation du modèle cinétique du second ordre dans l'annexe 3.

Les figures IV.17, IV.18, IV.19 représentent les cinétiques d'adsorption obtenues par le traitement des données expérimentales suivant les deux modèles mathématiques abordés. En comparant les courbes obtenues on peut observer que le modèle de pseudo-second ordre donnera la meilleure modélisation. Malgré cela, il nous a semblé intéressant de faire représenter les paramètres du pseudo-premier ordre modèle pour confirmer cette observation.

Les résultats obtenus de l'application des équations de pseudo-premier ordre et pseudo deuxième ordre (régression linéaire et non linéaire) sont regroupés dans les tableaux IV.8 et IV.9.

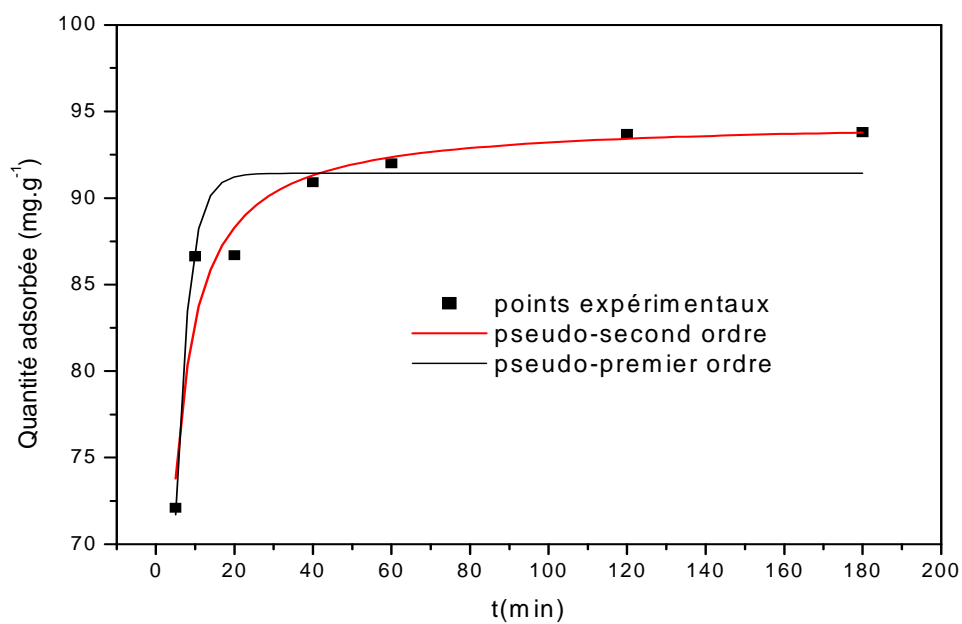


Figure IV.17. Modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif C37 à 25°C

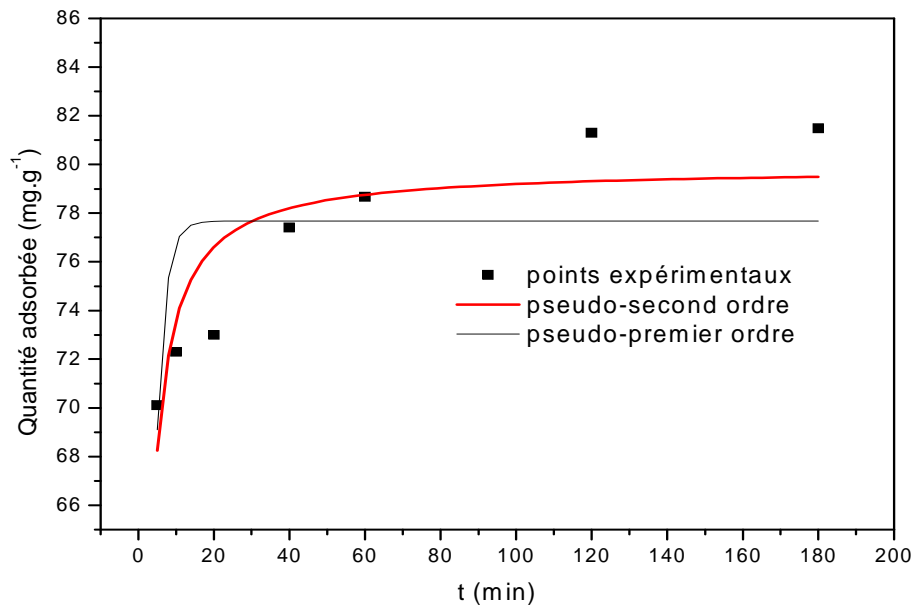


Figure IV.18. Modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif C37N à 25°C

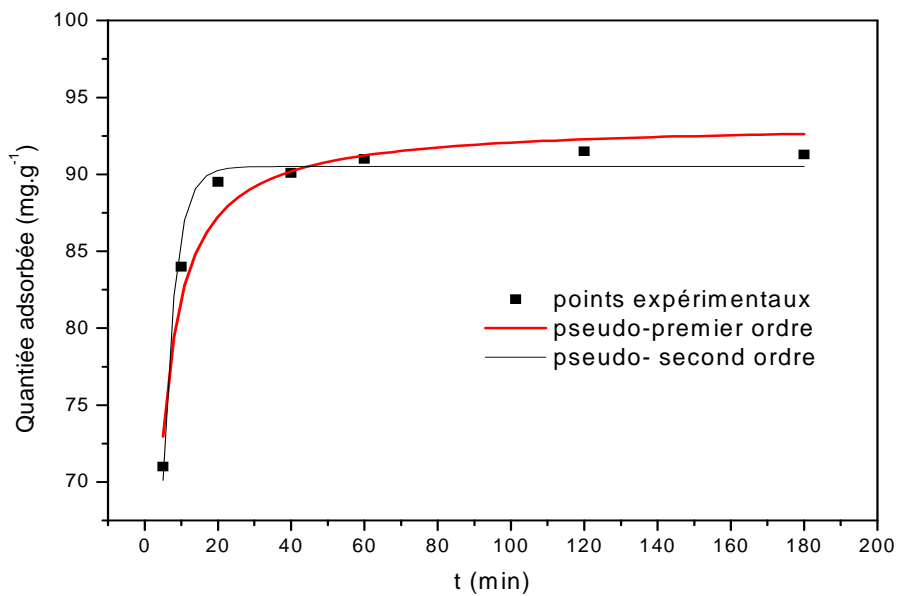


Figure IV.19. Modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif C37NT à 25°C

De ces résultats, on note que la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif obéit au modèle du deuxième ordre. En effet, pour les résultats obtenus après la linéarisation de l'équation du pseudo-second ordre modèle indiquent que le coefficient de corrélation est toujours égale à 1 et les quantités adsorbées calculées par ce modèle q_e concordent avec les valeurs expérimentales $q_{e,exp}$.

Toutefois, les valeurs des paramètres obtenues par la modélisation de régression non linéaire des cinétiques d'adsorption par les modèles du premier et second ordre sont proches de celles expérimentales. Cependant, les résultats obtenus par la régression non linéaire du pseudo-premier ordre semblent intéressants par rapport à ceux de la régression linéaire.

Tableau IV.8. Paramètres calculés selon le modèle du premier ordre du phénol sur les trois charbons actifs.

| Charbon actif | modèle premier ordre | | | | | | |
|------------------|--------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------|--------------------------------|-------------------------------|-------|
| | $q_{e,exp}$ (mg.g ⁻¹) | régression Linéaire | | | régression non linéaire | | |
| | | q_e (mg.g ⁻¹) | k_1 (min ⁻¹) | R^2 | q_e (mg.g ⁻¹) | k_1 (min ⁻¹) | R^2 |
| C37 | 93.80 | 16.34 | $7.4 \cdot 10^{-3}$ | 0.93 | 90.50 | $2.9 \cdot 10^{-1}$ | 0.97 |
| C37N | 81.48 | 12.64 | $4.9 \cdot 10^{-3}$ | 0.98 | 77.67 | $4.4 \cdot 10^{-1}$ | 0.42 |
| C37NT | 91.30 | 17.75 | $12.9 \cdot 10^{-3}$ | 0.91 | 91.42 | $3.0 \cdot 10^{-1}$ | 0.90 |

Tableau IV.9. Paramètres calculés selon le modèle du second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire du phénol sur les charbons actifs.

| charbon actif | modèle deuxième ordre | | | modèle Intraparticule | | | | |
|------------------|---|--|----------------|---|--|----------------|------|----------------|
| | régression Linéaire | | R ² | régression non linéaire | | | kp | R ² |
| | q _e (mg.g ⁻¹) | k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹) | | q _e (mg.g ⁻¹) | k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹) | R ² | | |
| C37 | 94.78 | 7.1 10 ⁻³ | 1.00 | 94.51 | 7.1 10 ⁻³ | 0.94 | 1.42 | 0.77 |
| C37N | 82.10 | 6.7 10 ⁻³ | 1.00 | 79.87 | 9.7 10 ⁻³ | 0.78 | 1.05 | 0.95 |
| C37NT | 92.50 | 9.5 10 ⁻³ | 1.00 | 93.34 | 7.1 10 ⁻³ | 0.95 | 1.25 | 0.69 |

4.3.3. Modèle de diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire est basé sur la théorie de Weber et Morris [24] pour identifier le mécanisme de diffusion. Ce modèle est décrit par l'équation:

$$q_t = k_p t^{1/2} \quad (IV.8)$$

Où k_p (mg/g min^{1/2}), représente la constante de diffusion.

Les paramètres déduits du modèle de diffusion intraparticulaire sont regroupés dans le tableau IV.9.

Les coefficients de régression du modèle de diffusion intraparticulaire indiquent que la diffusion n'est pas la seule étape d'adsorption. Comme le montre la figure IV.20, le mécanisme de l'adsorption du phénol sur le charbon actif suit deux étapes, la première étant attribuée au transfert de matière et la deuxième à la diffusion des molécules de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant [23].

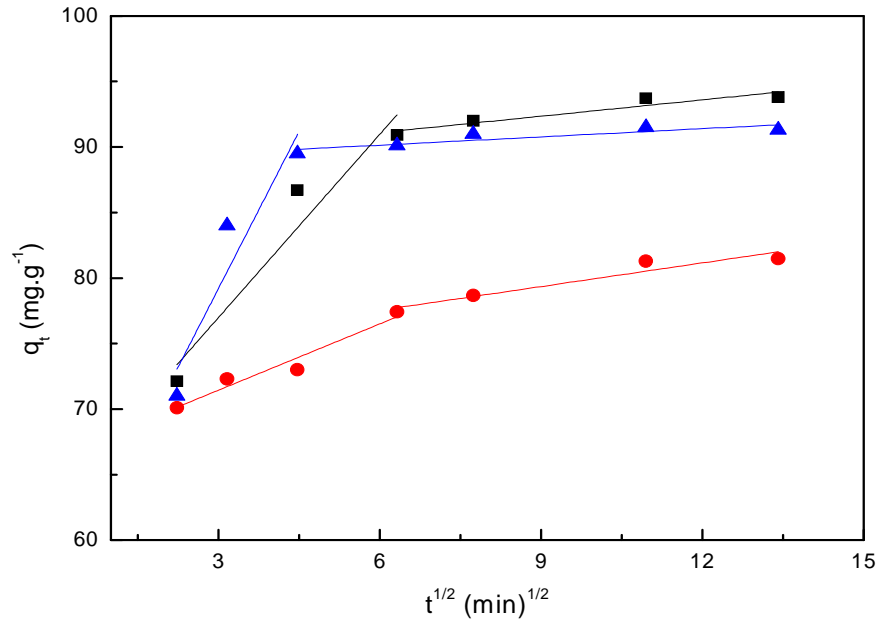


Figure IV.20. Modèle de diffusion intraparticulaire de l'adsorption du phénol sur les charbons actifs C37, C37N et C37NT.

IV.4.4. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du phénol sur les charbons actifs C37, C37N et C37NT sont représentées sur la figure IV.21. Lorsque la concentration du phénol à l'équilibre augmente, la quantité fixée augmente jusqu'à atteindre le seuil de saturation maximale. Ces isothermes sont du type I qui peuvent être traitées et modélisées par les équations de Freundlich et Langmuir.

L'étude comparative des trois isothermes et en terme d'efficacité de rétention du phénol sur les trois charbons actifs, montre une bonne adsorption. Globalement, l'adsorption du phénol s'est réalisé selon la séquence suivante: C37N < C37NT < C37. En effet, la quantité maximale du phénol adsorbée par les charbons actifs est de l'ordre de 103, de 130 et de 141 mg/g respectivement pour les charbons C37N, C37NT et C37.

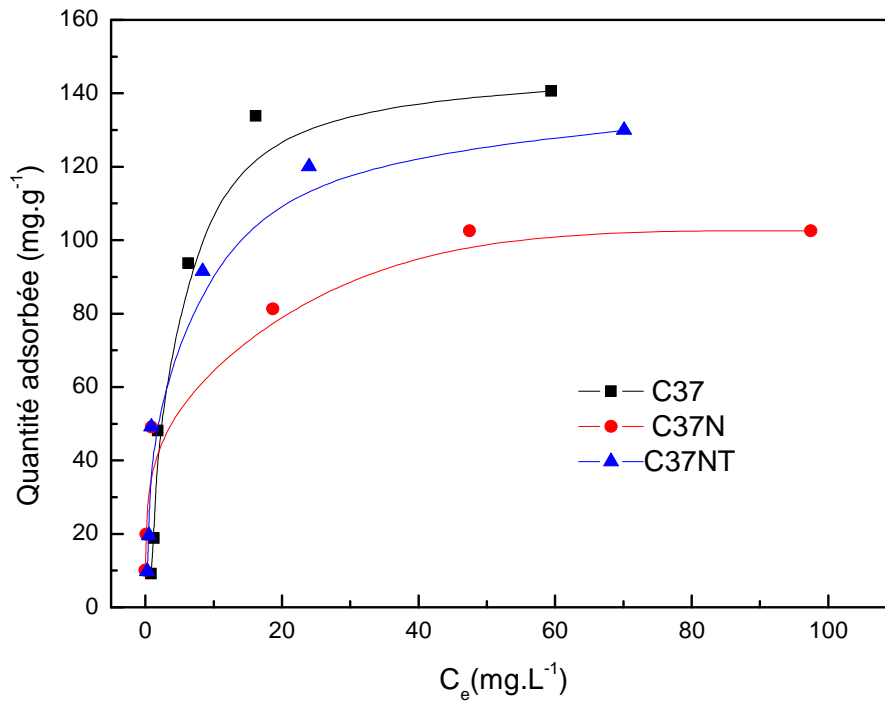


Figure IV.21. Isotherme d'adsorption du phénol sur les charbons actifs à 25°C.

IV.4.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les figures IV.22, IV.23 et IV.24 représentent les isothermes d'adsorption sur les charbons actifs C37, C37N et C37NT, du phénol en milieu aqueux obtenues expérimentalement et les deux modèles mathématiques (Freundlich et Langmuir). L'analyse de la régression non linéaire des modèles utilisés dans cette étude, montre que l'ensemble des valeurs expérimentales peuvent être mieux interprété par le modèle de Langmuir. En effet le coefficient de régression obtenu pour les trois solides est supérieur à 0.952 pour Langmuir tandis qu'il ne dépasse pas 0.953 pour Freundlich.

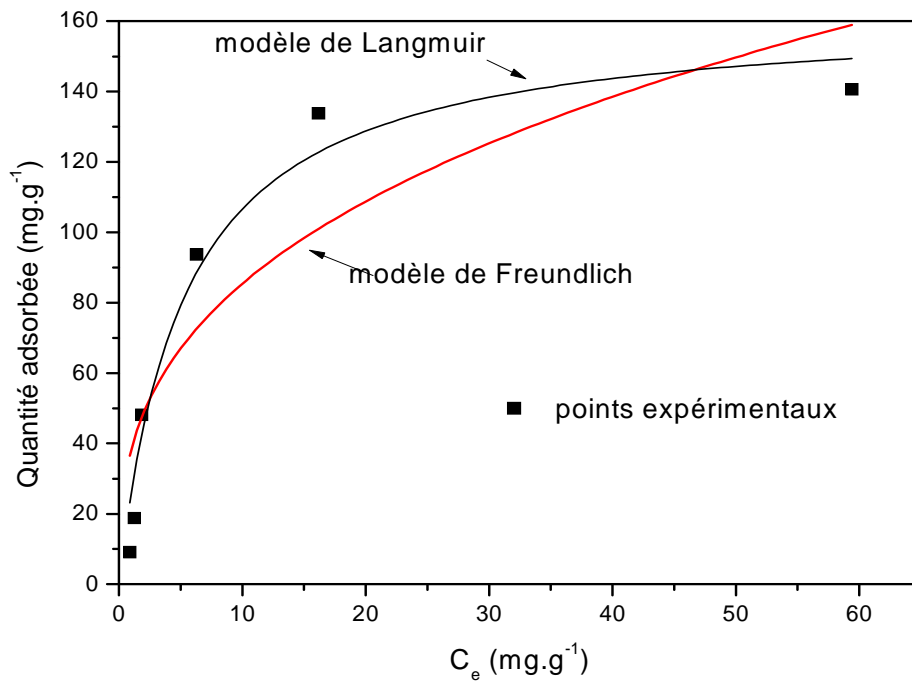


Figure IV.22. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du phénol sur le charbon actif C37 à 25°C

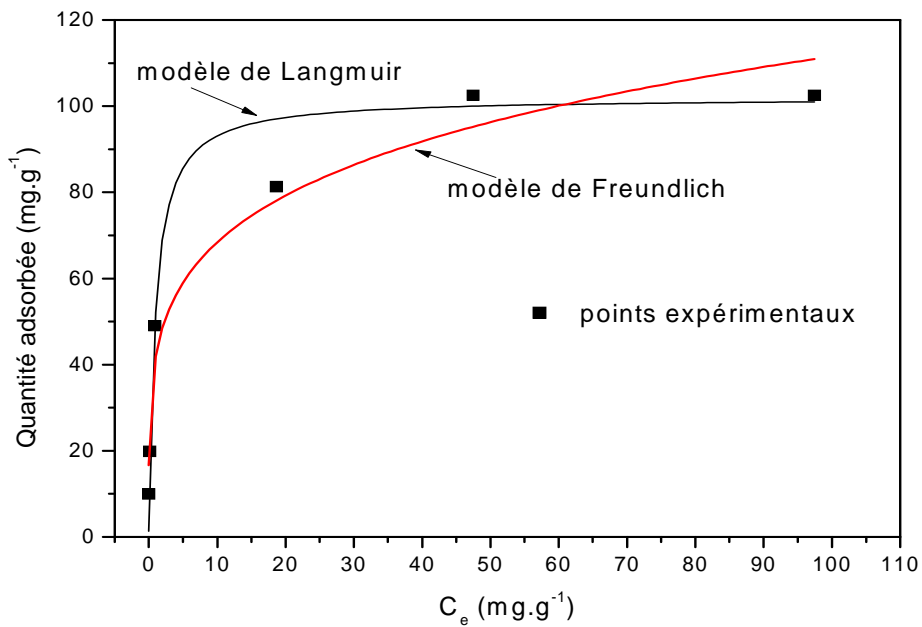


Figure IV.23. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du phénol sur le charbon actif C37N à 25°C.

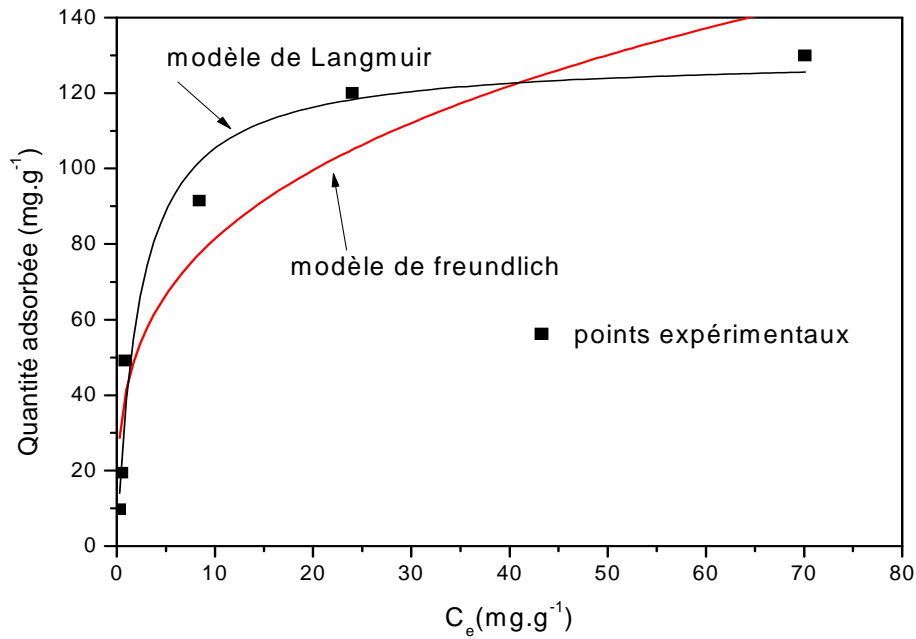


Figure IV.24. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du phénol sur le charbon actif C37NT à 25°C

4.5.1. Le modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est défini par la relation suivante :

$$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad (IV.9)$$

Les paramètres K_f et n sont déterminés graphiquement en traçant $\text{Log } q_e$ en fonction de $\text{Log } C_e$. Le coefficient de régression linéaire exprime la corrélation entre les points expérimentaux et le modèle.

4.5.2. Le modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir peut être représenté par la relation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 \cdot \beta} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (IV.10)$$

Q_0 étant la capacité d'adsorption (mg/g), et β la constante de Langmuir (l/g).

Pour obtenir ces deux paramètres (Q_0 et β) de la forme linéaire de l'équation de Langmuir (IV.10), on trace $\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de C_e , on obtient des droites (annexe

3) d'où on détermine ces paramètres.

L'ensemble des paramètres obtenus pour les deux modèles Freundlich et Langmuir sont rassemblés dans le tableau IV.10.

Tableau IV.10. Paramètres des modèles de Freundlich et Langmuir pour l'adsorption du phénol sur charbons actifs.

| Charbon actif | modèle Freundlich | | | modèle Langmuir | | |
|---------------|--------------------------------------|------|----------------|--------------------------------|------------------|----------------|
| | k_f (mg/g.(mg/l) ⁿ) | 1/n | R ² | Q_0 (mg.g ⁻¹) | β (l/g) | R ² |
| C37 | 6.5 | 0.57 | 0.96 | 161.8 | 0.13 | 0.98 |
| C37N | 36.0 | 0.26 | 0.98 | 103.7 | 0.69 | 0.99 |
| C37NT | 28.1 | 0.43 | 0.92 | 135.5 | 0.32 | 1.00 |

Les coefficients de régression linéaire R², montrent que l'équation de Langmuir donne la modélisation la plus fidèle aux points expérimentaux.

Les valeurs de 1/n déduites de l'équation de Freundlich sont comprises entre 0 et 1 pour les trois charbons actif: ceci confirme que l'adsorption du phénol obéit au modèle de Langmuir [24] qui sera utilisé dans la suite de la discussion.

Les traitements des charbons actifs modifient complètement leur structure chimique (groupements de fonction de surface), responsable du changement de leur capacité d'adsorption, particulièrement en milieu aqueux. L'interprétation des résultats reposera essentiellement sur la nature de la structure chimique des charbons actifs ; ainsi, trois mécanismes ont été proposés pour expliquer l'adsorption du phénol sur charbon actif : les interactions dites π - π , la formation de complexes donneur - accepteur et l'effet de solvant.

a) Interactions « π - π »

Ces interactions dites dispersives ont lieu entre les électrons π du noyau aromatique et les électrons π en surface du charbon actif (riche en électrons) . Les groupements de surface des charbons vont avoir tendance à délocaliser les électrons π des molécules de graphènes (surface des charbons) et donc influenceront sur les interactions « π - π ».

b) Formation de complexes donneur - accepteur

Selon la théorie de Mattson *et coll.* [25], l'adsorption du phénol serait due aussi à la formation d'un complexe donneur - accepteur. Le noyau aromatique du phénol, forme un complexe donneur - accepteur avec le groupement carbonyle C=O présent à la surface du charbon actif, l'oxygène étant, dans ce mécanisme, donneur de paires d'électrons.

c) Effet de solvant

D'après Moreno-Castilla [26], l'influence de l'eau (solvant) serait même prépondérante dans le mécanisme d'adsorption du phénol en solution aqueuse. L'effet de solvant concerne des interactions de nature électrostatique entre les fonctions carboxyliques acides de surface du charbon et les molécules d'eau, suite à la formation des liaisons hydrogènes.

Le charbon actif oxydé (C37N) présente la plus faible capacité d'adsorption car la forte présence de groupements attracteurs a tendance à attirer les électrons du système π du charbon ; les interactions π - π sont donc moins importantes car le charbon devient déficitaire en électrons π . La capacité d'adsorption du charbon C37NT augmente; mais reste cependant inférieure à celle du charbon C37. Cette augmentation dans l'adsorption dépend de l'élimination des groupements acides par rapport aux groupes carbonyles qui favorise l'adsorption du phénol.

En fin de cette partie de notre étude, qui est l'application de trois types de charbons actifs à différentes structures chimique de surface, nous pouvons conclure que:

- les cinétiques d'adsorption du phénol sur les trois charbons actifs C37, C37N et C37NT choisis, sont rapides; l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 120 min.
- la modélisation des cinétiques d'adsorption par régression non linéaire et linéaire des modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre, nous mène à déduire que les cinétiques d'adsorption obéissent au modèle du deuxième ordre.
- les isothermes d'adsorption du phénol sur les charbons actifs sont de type I. Le modèle de Langmuir est le mieux adapté pour décrire cette adsorption.
- la capacité d'adsorption maximale suit la séquence suivante: C37N<C37NT<C37, montrant par ailleurs que les groupes oxygénés acide dans la surface diminuent l'adsorption du phénol en solution aqueuse, tandis que leur absence et la présence des groupes carbonyles favorisent l'adsorption.

Références bibliographiques

- [1] E. Soltes and T. Elder. *Pyrolysis, in Organic Chemicals from Biomass*. CRC press, Boca Raton, FL, 1981
- [2] Tsamba, A.J., Yang, W.H., Blasiak, W., *Fuel Process. Technol.* 87(2006) 523–530.
- [3] A. Zeriouh, L. Belkbir, *Thermochimica Acta* 351 (2000)171-175
- [4] F. Rodríguez-Reinoso. Controlled gasification of carbon and pore structure Development, J. Lahaye and P. Ehrburger (1991) 533-47
- [5] M. Belhachemi, R.V.R.A. Rios, F.Addoun, J.Silvestre-Albero, A.Sepulveda-Escribano, F.Rodríguez- Reinoso, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 86(2009) 168-172.
- [6] H. Marsh and F. Rodríguez-Reinoso. *Activated Carbon*. Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [7] F. Rodríguez-Reinoso and M. Molina-Sabio, *Advances in Colloid and Interface Sci.* 77(1998) 271-294.
- [8] D. Lozano-Castello´ , D. Cazorla-Amoro´ s, A. Linares-Solanoa, *Fuel Process. Technol.* 77–78 (2002) 325– 330.
- [9] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio and M.T. González, *Carbon* 33 (1995) 15-23.
- [10] B. Marchon, J. Carrazza, H. Heinemann, GA. Somorjai. *Carbon* 26(1988) 507.
- [11] U. Zielke , KJ. Huttinger, WP. Hoffman. *Carbon* 34 (1996) 983.
- [12] Y. Otake, R.G. Jenkins, *Carbon* 31 (1993) 109.
- [13] M.J. Lázaro, M.E. Gálvez, S. Artal, J.M. Palacios, R. Moliner, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 78 (2007) 301-315.
- [14] V. Dubois, Y. Dal ,G. Jannes, in E. Gaigneaux et al. (Eds). *Stud. Surf. Sci. Catal.* (2000) 143.
- [15] M. Belhachemi, Thèse de Magíster, USTHB, 1998
- [16] C.O. Ania, J.B. Parra, J.J. Pis, *Fuel Process. Technol.* 79 (2002) 265-271

- [17] R.V.R.A. Rios, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Aspects* 300 (2007) 180.
- [18] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao, *Carbon* 37 (1999) 1379-1389.
- [19] C. Moreno-Castilla, M.V. López-Ramón, F. Carrasco-Marín, *Carbon* 38 (2000) 1995-2000.
- [20] P.C.C. Faria, J.J.M. Orfao, M.F.R. Pereira, *Water Research* 38 (2004) 2043-2052.
- [21] M. Belhachemi et F. Addoun, *J. Soc. Alger. Chem.* 16 (2006) 61-68.
- [22] Z. Merzougui and F. Addoun, *Desalination* 222 (2008) 394-403.
- [23] V. Fierro, V. Torné-Fernández, D. Montané, A. Celzard, *Micropor. Mesopor. Mater.* 111 (2008) 276-284
- [24] I.A. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed, *Colloid and Surface A: physicochem. Eng.* 318 (2008) 88-96.
- [25] J.S. Mattson, H.B. Mark, *Surface Chemistry and Adsorption from Solution*, Marcel Dekker, New York. 1971.
- [26] C. Morino-Castilla, *Carbon* 42 (2004) 83-94.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les travaux décrits dans cette thèse se rapportent à la préparation de charbons actifs à base de noyaux de datte par activation physique par le dioxyde de carbone (série C) et par la vapeur d'eau (série V) ainsi qu'à leurs traitements acide et thermique. Trois charbons actifs, de différentes structures chimiques, ont été appliqués à l'adsorption du phénol en milieux aqueux.

L'analyse thermogravimétrique a montré que la température de décomposition thermique des noyaux de datte débute à 500°C .

L'augmentation du degré d'activation augmente le volume poreux des charbons actifs des deux séries C et V. L'activation par le dioxyde de carbone développe toutes les dimensions de pores et l'augmentation du taux d'activation entraîne un accroissement des volumes microporeux et mésoporeux. Quant aux charbons obtenus par activation par la vapeur d'eau (série V), le volume microporeux total $V_0(N_2)$ et le volume mésoporeux $V_{0.95} - V_0(N_2)$ augmentent fortement dès les faibles degrés d'activation montrant que l'élargissement des pores s'effectue dès les faibles taux d'usure.

L'activation par le dioxyde de carbone développe de façon continue la microporosité et la mésoporosité lorsque le taux d'usure augmente tandis que l'activation par la vapeur d'eau entraîne principalement un élargissement des micropores.

Après oxydation à l'acide nitrique, tous les charbons actifs présentent une diminution de la surface spécifique et du volume microporeux par rapport aux matériaux initiaux; cette diminution est expliquée par la création de groupements de fonction de surface qui bloquent l'entrée des pores. Après traitement thermique à 700°C des charbons actifs oxydés, la surface spécifique et le volume poreux augmentent et dépassent même ceux des charbons actifs avant oxydation, suite à l'élimination des fonctions de surface qui libèrent l'entrée des micropores et entraînent une activation thermique.

L'étude des groupements de surface des charbons actifs par TPD montre que les quantités de CO dégagé augmentent avec l'accroissement du degré d'activation pour les deux séries, qu'elles dépendent de l'agent activant et qu'elles sont plus importantes pour les charbons activés par le dioxyde de carbone. Ceci peut être expliqué par la stabilité thermique des fonctions de surface se décomposant, à haute température, sous forme de CO par rapport aux fonctions de surface se décomposant, à plus faible température, sous forme de CO₂.

Le traitement à l'acide nitrique des charbons actifs des deux séries, permet d'augmenter d'une manière appréciable la quantité des fonctions acides carboxyliques de surface. Les quantités de CO et CO₂ dégagés augmentent avec le taux d'usure; ceci est attribué au développement de la porosité des charbons actifs avec l'accroissement du degré d'activation. Les charbons actifs de la série V sont caractérisés par une création plus importante de groupes de fonction de surface que les charbons actifs de la série C. Ce phénomène peut être expliqué par une meilleure accessibilité de l'acide nitrique à la texture poreuse plus développée des charbons actifs de la série V. Le traitement thermique élimine la presque totalité des fonctions qui se décomposent sous forme de CO₂ (acides carboxyliques, anhydrides carboxyliques et lactones); seule une faible quantité de fonctions se décompose sous forme de CO à haute température.

L'adsorption du phénol a été menée sur trois charbons actifs (C37, C37N et C37NT) présentant différents complexes oxygénés de surface. Les résultats obtenus montrent que:

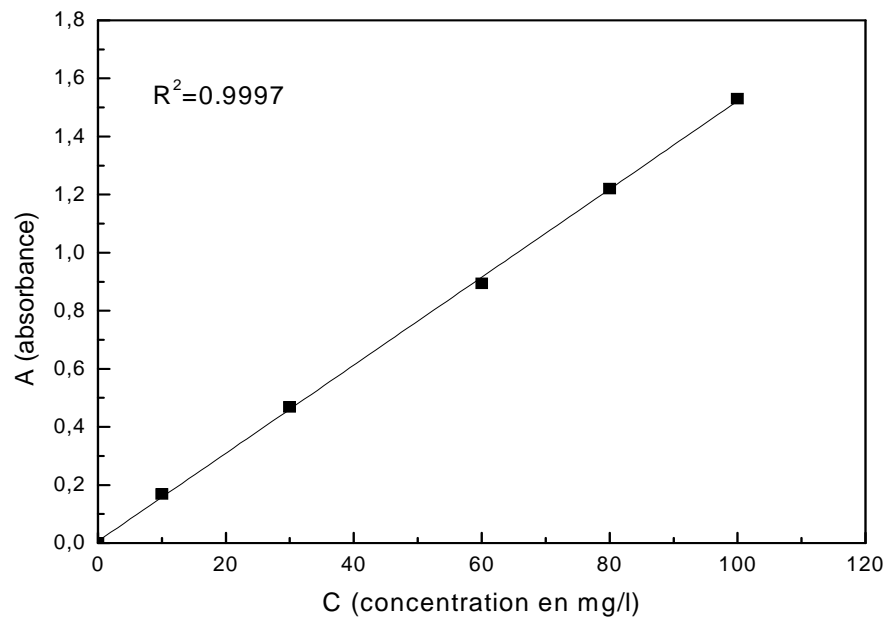
- ✓ la cinétique d'adsorption du phénol sur les charbons actifs obéit au modèle du deuxième ordre; ce résultat est obtenu par la modélisation des cinétiques d'adsorption par régression non linéaire et linéaire.
- ✓ l'adsorption du phénol sur les charbons actifs suit deux étapes, la première étant attribuée au transfert de matière et la deuxième à la diffusion des molécules de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant.
- ✓ Le modèle de Langmuir est le mieux adapté pour décrire les isothermes d'adsorption.

- ✓ la capacité d'adsorption du phénol sur les différents charbons actifs dépend des groupements de surface. Les groupements acides défavorisent l'adsorption du phénol tandis que groupes carbonyles la favorisent.

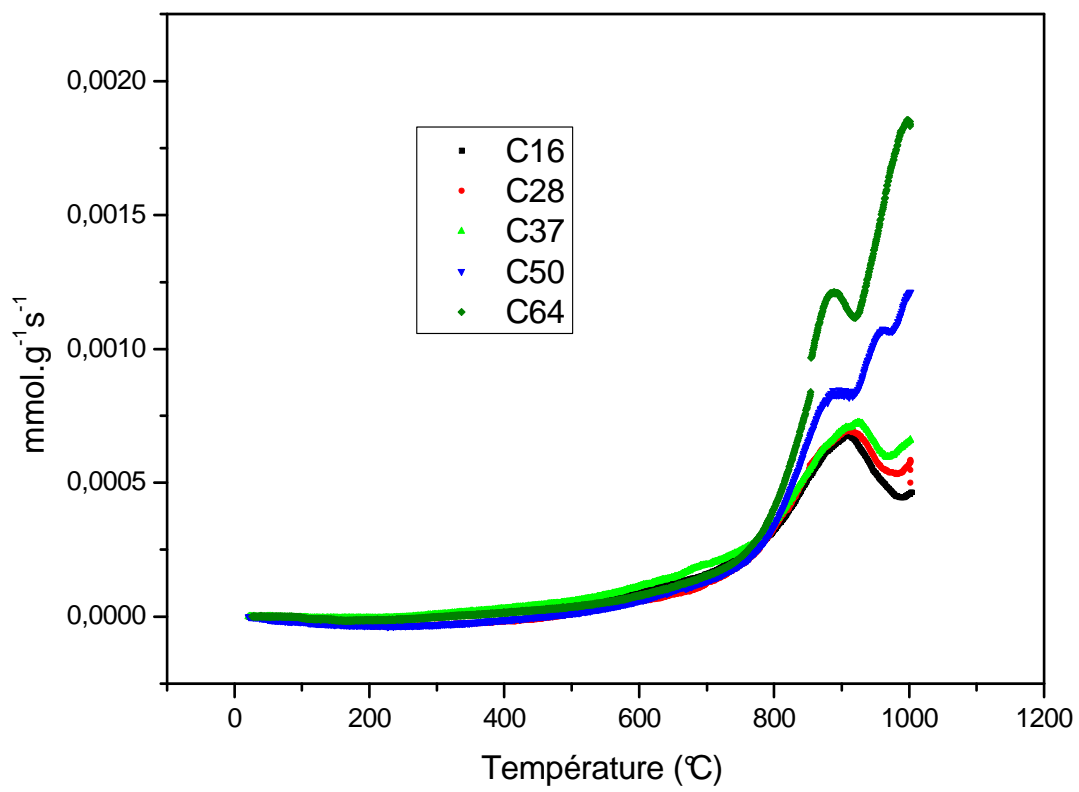
Enfin, l'ensemble des résultats obtenus montre qu'à partir des noyaux de dattes, on peut obtenir, par activation physique, des charbons actifs de surface spécifique et de volume poreux élevés. Les traitements adaptés dans cette étude modifient d'une façon adéquate la structure chimique de surface de nos matériaux. L'adsorption de gaz (N_2 et CO_2) et l'analyse par TPD permettent de donner une caractérisation presque complète de la texture poreuse et de la structure chimique de surface des charbons actifs.

ANNEXES

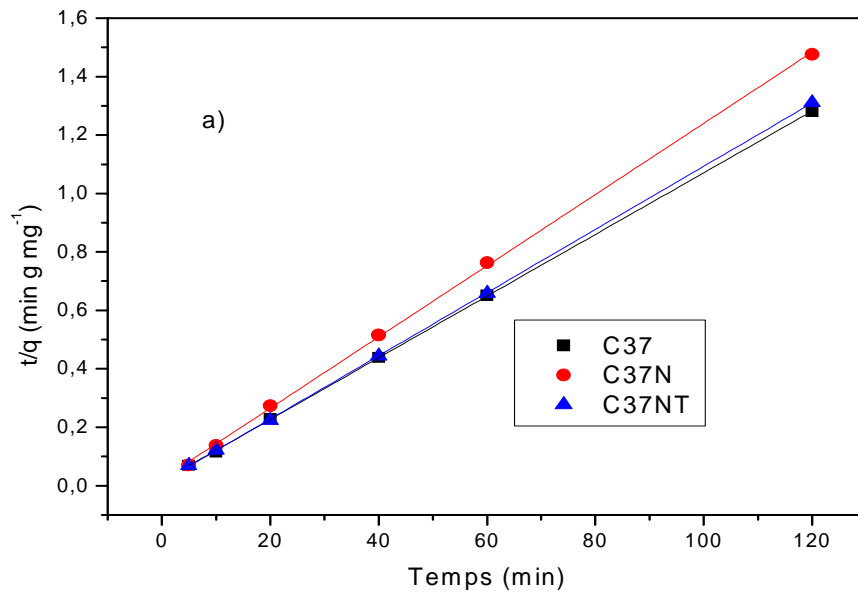
Annexe 1: Courbe d'étalonnage du phénol



Annexe 2: Evolution de CO dégagé obtenue par TPD, des charbons actifs
De la série C.



Annexe 3: a) Linéarisation du Modèle de second ordre de l'adsorption du phénol sur les charbons actifs C37, C37N et C37NT.



b) Linéarisation de l'équation Langmuir pour l'adsorption du phénol sur les charbons actifs C37, C37N et C37NT à 25°C

