

N° d'ordre : 24/2012 - M / CH

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

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
HOUARI BOUMEDIENE (U.S.T.H.B)**

**FACULTÉ DE CHIMIE**



**Mémoire**

**Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER**

**En Chimie**

**Spécialité : Chimie Physique et Théorique**

**Par : M<sup>elle</sup> ZAABAL Moufida**

***ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS D'ADSORPTION  
DE MATERIAUX POREUX A BASE DE DERIVÉS  
LINOCELLULOSIQUES ET CARBONÉS***

Soutenue publiquement, le 11/04/2012, devant le Jury composé de :

<b>M. M. TRARI</b>	<b>Professeur à l'USTHB</b>	<b>Président</b>
<b>Mme. O. BENTURKI</b>	<b>Maître de Conférences/A à l'USTHB</b>	<b>Directrice de mémoire</b>
<b>Mme. F. ADDOUN</b>	<b>Professeur à l'USTHB</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>Mme. L. BOUDARENE</b>	<b>Maître de conférences/A à l'USTB</b>	<b>Examinatrice</b>

## **REMERCIEMENTS**

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'Etude Physico-chimique des Matériaux et Application à l'Environnement de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene USTHB sous la direction de *Melle O. BENTURKI*.

Que *Mme* et *Mr ADDOUN* Professeurs à l'USTHB, trouvent ici le témoignage de mon grand respect, pour m'avoir accueilli au Laboratoire de Chimie Physique des surfaces de la faculté de chimie.

Je tiens à exprimer tous mes sincères remerciements à *Melle O. BENTURKI*, maître de Conférences/A à l'USTHB pour m'avoir proposé ce sujet et d'avoir dirigé cette thèse. Ses compétences scientifiques, ses encouragements et la confiance qu'elle m'a accordée m'ont permis de mener à bien ce travail. Je tiens encore à lui exprimer ma profonde gratitude pour son aide et tous ses précieux conseils, et pour son côté humain.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à monsieur *TRARI Mohammed*, Professeur à L'USTHB, qui me fait l'honneur de présider le Jury de ce Mémoire. Ainsi que : *M<sup>me</sup> ADDOUN Fatma*, Professeur à L'USTHB et *M<sup>me</sup> BOUDARENE Linda*, maître de Conférences/A à l'USTHB. pour avoir accepté de participer au jury

Mes vifs remerciements vont aussi a monsieur *I.KHELIFI* pour son aide précieuse, son soutien scientifique, ces discussions fructueuses et pour ces nombreux services. Je voudrais remercier également *M<sup>r</sup> Daoud Mounir* pour l'aide et ces nombreux services.

Je tiens à remercier tout particulièrement mes collègues de Laboratoire : *Hafida HADJAR, Lilia BOUDRICH, Radia LEBIED, Radia FENNOUH, Naima BOUCHEMAL, Nihiaia* et *Souhila* pour l'aide et l'amitié qu'elles m'ont témoignées et pour leurs encouragements.

Je remercie les personnes qui mont aidé de près ou de loin, particulièrement *M<sup>r</sup> CHIRIFI Kamel, M<sup>r</sup> AROUS Omare*, *M<sup>r</sup> BOURAS Hadj daoud* et *M<sup>elle</sup> BRAHIMI Razika*.

Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à mes parents qui ont joué évidemment un très grand rôle en me donnant un environnement idéal tout au long de mes études, pour leur aide et leurs encouragements de tous les jours.

# Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents qui  
m'ont encouragée tout au long de mes études, avec ma plus  
grande estime et sincère gratitude.*

*A mes sœurs Hanane et Samiha*

*A mes frères Redouane et Issam*

*A mes chères amies : Hanane, Naoual,*

*Sarah, Zehra, Sihame, Dalila.*

*A tous ceux qui me sont chers.*

*Moufida*

## Symboles et abréviations utilisées

**CHM** : Charbon minérale brut( Ménouna)

**NOD** : Noyaux de dattes

**CM-12k** : Charbon actif préparé à partir de (100%) CHM imprégné par 12mmol/g de KOH et carbonisé à 800 °C pendant 1 heure.

**DM<sub>13</sub>-12K**: Charbon actif préparé à partir de (25 %) NOD + (75 %) CHM imprégné par 12mmol/g de KOH et carbonisé à 800 °C avec 1 heure de palier

**DM<sub>22</sub>-12K**: Charbon actif préparé à partir de (50 %) NOD + (50 %) CHM imprégné par 12mmol/g de KOH et carbonisé à 800 °C pendant 1 heure.

**DM<sub>31</sub>-12K**: Charbon actif préparé à partir de (75 %) NOD + (25 %) CHM imprégné par 12mmol/g de KOH et carbonisé à 800 °C pendant 1 heure.

**ND-12K**: Charbon actif préparé à partir de (100 %) NOD imprégné par 12mmol/g de KOH et Carbonisé à 800 °C pendant 1 heure.

**DM<sub>13</sub>-6K**: Charbon actif préparé à partir de (25 %) NOD + (75 %) CHM imprégné par 6 mmol/g de KOH et carbonisé à 800 °C pendant 1 heure.

**DM<sub>22</sub>-6K**: Charbon actif préparé à partir de (50 %) NOD + (50 %) CHM imprégné par 6 mmol/g de KOH et carbonisé à 800 °C pendant 1 heure.

**DM<sub>31</sub>-6K**: Charbon actif préparé à partir de (75 %) NOD + (25 %) CHM imprégné par 6 mmol/g de KOH et carbonisé à 800 °C pendant 1 heure.

**DM<sub>22</sub>-15K**: Charbon actif préparé à partir de (50 %) NOD + (50 %) CHM imprégné par 15 mmol/g de KOH et carbonisé à 800 °C pendant 1 heure.

**CM**: Charbon préparé à partir de (100 %) CHM non imprégné et carbonisé à 800 °C pendant 1 heure.

**DM<sub>13</sub>**: Charbon préparé à partir de (25 %) NOD + (75 %) CHM non imprégné et carbonisé à 800 °C pendant 1 heure.

**DM<sub>22</sub>**: Charbon préparé à partir de (50 %) NOD + (50 %) CHM non imprégné et carbonisé à 800 °C pendant 1 heure.

**DM<sub>31</sub>** : Charbon préparé à partir de (75 %) ND + (25 %) CHM non imprégné et carbonisé à 800 °C pendant 1 heure.

**ND** : Charbon préparé à partir de (100%) NOD non imprégné et Carbonisé à 800 °C pendant 1 heure.

**( $\Delta H$ )<sub>exp</sub>** : Enthalpies d'immersion expérimentales (J/g)

**( $\Delta H$ )<sub>Th</sub>**: Enthalpies d'immersion théorique (J/g)

**Q<sub>e</sub>** : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse à l'équilibre (mg/g)

**$\Delta H^\circ$**  : La variation de l'enthalpie standard d'adsorption

**$\Delta S^\circ$**  : La variation de l'entropie standard d'adsorption.

**$\Delta G^\circ$** : La variation de l'enthalpie libre standard

**S<sub>N2</sub>** : l'aire de la surface spécifique par adsorption de l'azote.

## SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE .....	1
<b>Chapitre I : Rappels bibliographique</b>	
<b>I.1. GENERALITE SUR LES CHARBONS ACTIFS.....</b>	<b>3</b>
I.2. Propriétés physiques et chimiques des charbons actifs.....	3
I.2.1. Propriétés physiques.....	3
I.2.1.1. Structure des charbons actifs.....	3
I.2.1.2 Distribution de la taille des pores.....	5
I.2.1.3. Surface spécifique des adsorbants.....	6
I.2.2. Propriétés chimiques.....	7
I.2.2.1. Caractère acide d'un charbon actif.....	8
I.2.2.2. Caractère basique d'un charbon actif.....	8
I.3. Elaboration des charbons actifs.....	9
I.3.1. La pyrolyse.....	9
I.3.2. L'activation.....	9
I.3.2. 1. L'activation physique .....	10
I.3.2. 2. L'activation chimique.....	10
I.4. Utilisation des charbons actifs.....	11
<b>II.POLLUTION.....</b>	<b>12</b>
II.1. Généralités.....	12
II.2. Toluène.....	13
II.2.1. Définition et caractéristiques principales.....	13
II.2.2. Propriétés.....	14
II.2.2.1. Propriétés physiques .....	14
II.2.2.2. Propriétés chimiques.....	14
II.2.3. Toxicocinétique-métabolisme.....	14
II.2.4. Utilisations.....	15
II.2.5. Rejets et présence dans l'environnement.....	16
II.2.5.1. Comportement dans l'environnement.....	16
II.2.5.2. Principales sources de rejet.....	16
II.3. Traitement des COV.....	17

<b>III.L'ADSORPTION</b> .....	18
III.1.Historique.....	18
III.2.Définition .....	18
III.2.1. L'adsorption physique ou physisorption.....	18
III.2.2. L'adsorption chimique ou chimisorption.....	19
III.3. Isothermes d'adsorption en phase gazeuse .....	19
III.4. Théories de l'adsorption de gaz.....	22
III.4. 1. Théorie de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T).....	22
III.4. 2. Théorie de Dubinin.....	23

## **Chapitre II : Caractérisation et protocole expérimental**

<b>I. PRÉPARATION DE MATÉRIAUX CARBONÉS</b> .....	26
I.1. Préparation de déchets végétaux.....	26
I.3. Préparation des carbonisât .....	27
I.3.1.Activation chimique par l'hydroxyde de potassium (KOH).....	29
<b>II.1.CARACTÉRISATIONS PHYSIQUES</b> .....	29
II.1.1.Etude de la texture poreuse par la méthode de l'adsorption de gaz .....	29
II.1.1.1.Etude de la texture poreuse par l'adsorption de l'azote .....	29
II.1.1.2.Etude de la texture poreuse par l'adsorption de dioxyde de carbone .....	30
II.1.2.Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage.....	31
II.1.3.Distribution de la microporosité par Calorimétrie d'immersion .....	32
<b>II.2.CARACTÉRISATIONS CHIMIQUES</b> .....	37
II.2.1.Point de charge nulle (PZC) .....	37
II.2.2.Propriétés acido-basiques de surface : Dosage de Boehm.....	38
II.2.3.Analyse par spectroscopie infra rouge .....	39
<b>III. APPLICATION A L'ADSORPTION EN MILIEU AQUEUX</b> .....	40
III.1. Méthodes de dosage .....	41
III.1.1. Spectroscopie UV-Visible.....	41
III.1.1. 1. Etalonnage des solutions.....	42
III.2. Cinétique d'adsorption .....	43
III.2.1. Effet du temps de contact sur la cinétique d'adsorption.....	43
III.2.2. Calcul des quantités adsorbées .....	43
III.2.3. Modèles cinétiques d'adsorption.....	44
III.2.3.1. Modèle pseudo- premier ordre.....	44

III.2.3.2. Modèle pseudo-second ordre .....	44
III.2.4. Transfert de matière interne.....	45
III.2.4.1. Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire.....	45
III.3. Isothermes d'adsorption.....	47
III.3.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption .....	47
III.4. Effet du pH sur l'adsorption en milieu aqueux.....	49
III.5. Effet de la Température sur l'adsorption en milieu aqueux.....	50
III.5.1. Paramètres thermodynamiques.....	50

### **Chapitre III : Résultats et discussions**

I. COMPOSITION ELEMENTAIRE DES PRECURSEURS.....	52
I.1. Composition Biochimique des noyaux de dattes.....	52
I.2. Composition élémentaire, cendre-humidité des noyaux de dattes et charbon ménouna...52	
II. PERTE DE MASSE DES ECHANTILLONS A LA CARBONISATION.....	53
II.1. Effet de la composition du mélange.....	53
II.2. Effet de taux d'imprégnation.....	54
III. PROPRIETES PHYSIQUES DE SURFACE.....	56
III.1. Etude de la texture par microscope électronique à balayage (MEB).....	56
III.2. Détermination de la texture poreuse par l'adsorption de l'azote.....	58
III.3. Détermination de la texture poreuse par l'adsorption de dioxyde de carbone.....	59
III.4. Distribution de la microporosité par calorimétrie d'immersion .....	60
III.4. 1. Mélanges non imprégnés et carbonisés.....	60
III.4. 2. Mélanges imprégnés par 12mmol/g de KOH et carbonisés.....	60
III.4. 1.1. L'effet de taux d'imprégnation.....	60
III.4. 1.2. Effet de la composition du mélange.....	63
IV. PROPRIETES CHIMIQUES DE SURFACE.....	65
IV.1. Analyse élémentaire.....	65
IV.2. Point de charge nulle (PCN).....	66
IV.3. Spectroscopie FTIR.....	67
IV.4. Titration acido-basique (dosage de Boehm).....	68
V. RÉSULTATS DE L'ADSORPTION EN MILIEUX AQUEUX.....	70
IV.1. Dosage de l'adsorbat .....	70
V.2. Cinétique d'adsorption.....	70
V.3. Paramètres cinétique d'adsorption .....	74

V.3.1. Constantes de vitesse (Pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre).....	74
V.3.2. Transfert de matière interne.....	79
V.3.2.1. Coefficient de diffusion intraparticulaire.....	79
V.4. Isothermes d'adsorption.....	82
V.4.1. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	83
VI. Effet du pH sur l'adsorption en milieu aqueux .....	84
VII. Effet de la température sur l'adsorption en milieu aqueux.....	86
VIII. Paramètres thermodynamiques.....	87
Conclusion générale.....	89
Références bibliographiques.....	92

---

# ***INTRODUCTION GENERALE***

---

## **INTRODUCTION GENERALE**

Avec l'essor et le développement du secteur industriel, le problème de la pollution reste le sujet d'intérêt de nombreux scientifiques, puisqu'il touche plusieurs secteurs vitaux. Il concerne tous les compartiments de notre environnement ; l'eau, l'air, et le sol. Il est issu d'une diffusion des contaminants organiques et inorganiques lesquels peuvent nuire à la santé et le devenir de l'être vivant. La pollution de l'eau a pris la grande part des préoccupations environnementales, du fait que les ressources en eau sont limitées et que le développement économique engendre des problèmes de pollution puisque les volumes des eaux usées générées par les différents secteurs d'activités deviennent de plus en plus importants.

Les composés aromatiques en général et le toluène en particulier, qui ont une certaine toxicité, sont considérés aujourd'hui comme des micropolluants dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces. Ils ont pour source généralement les industries chimiques et pétrochimiques et sont à l'origine dans la plupart des cas de la contamination de différents endroits de notre planète.

Les procédés de traitement du toluène peuvent être variables. Il est possible d'utiliser des procédés par adsorption sur charbon actif dans le cas où les polluants sont peu concentrés.

La demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons activés à partir de matières non classiques, particulièrement à partir des déchets végétaux.

Différentes études ont été consacrées à la production et la caractérisation de charbons activés provenant de matériaux de différentes sources végétales [1, 2, 3].

Les charbons actifs sont les premiers matériaux adsorbants utilisés à l'échelle industrielle notamment pour la décoloration de sirop de sucre en Angleterre dès 1794. Suite à la première guerre mondiale (usage du masque à gaz) et à l'évolution industrielle du XXème siècle, ils ont fait l'objet de nombreuses recherches leurs permettant de devenir un produit industriel conventionnel, mais aussi de haute technologie [4]. Ils sont actuellement utilisés dans un grand nombre de procédés de traitement

de l'eau. Ils peuvent être préparés à partir d'une variété des pierres de matières premières dures, telles que le charbon à coke, charbons de bois, noix de coco, abricot et coquilles de pêche, lignine, en bois, olive et prune, ou de quelques polymères [5].

Leurs procédés de fabrication se regroupent en deux catégories :

- ✓ L'activation physique par un gaz (la vapeur d'eau, gaz carbonique).
- ✓ L'activation chimique qui met en jeu un agent chimique favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles.

Ce présent travail porte sur la caractérisation et l'étude de l'efficacité dépolluante des charbons activés issu d'un mélange de charbon minéral « **charbon ménouna** » et noyaux de dattes de la variété « **Deglet Nour** » comparée à celle d'un matériau commercial.

Ainsi notre travail sera présenté en trois chapitres répartis comme suite :

Dans le premier chapitre nous présenterons le cadre théorique de notre étude qui débute par quelques notions générales sur les caractéristiques et les propriétés des charbons. Puis une présentation générale sur la pollution et les caractéristiques du toluène. La dernière partie sera consacrée au phénomène d'adsorption.

Dans le deuxième chapitre nous présenterons les principaux travaux et techniques faites en laboratoire, nous étudierons Les caractérisations chimique et physique des charbons obtenus par la texture poreuse (BET), l'analyse élémentaire, caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB), infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), le dosage de Boehm et la Distribution de la microporosité par Calorimétrie d'immersion. Ainsi que l'étude de l'efficacité dépolluante des charbons actifs préparés, Par application directe sur des eaux polluées par un composé organique volatil (Toluène).

- L'influence de différents paramètres sur la capacité d'adsorption a été étudiée: le temps de contact, l'effet de pH et l'effet de la température sur l'adsorption du Toluène.
- Les isothermes d'adsorption sont étudiées par le modèle de Langmuir et Freundlich

Le troisième chapitre sera consacré à l'interprétation et à la discussion des différents résultats expérimentaux obtenus.

Enfin, une conclusion générale rassemble les principaux résultats de cette étude.

---

***CHAPITRE I***  
***RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES***

---

## **I.1. GÉNÉRALITÉ SUR LES CHARBONS ACTIFS**

Le charbon actif est une dénomination généralement utilisée pour caractériser des matériaux inertes à structure carbonée possédant une surface spécifique très développée et un haut degré de porosité. Ce sont des carbones que l'on a activés afin d'accroître leur pouvoir adsorbant [6].

Le charbon actif se trouve en générale sous deux formes: charbon actif granulaire (CAG) et charbon actif en poudre (CAP). Le charbon actif en poudre, par définition se compose de particules avec des tailles supérieures à 0.2 millimètres. On estime que généralement CAG a la plus grande surface interne et les pores internes les plus petits, alors que CAP peut avoir les plus grands pores et une surface interne plus petite.

Il peut être préparé à partir de matériaux divers, tels que le bois, la paille, la houille et les résidus de pétrole. Ils sont utilisés dans les filières de traitement des eaux, adsorption de gaz etc... [7, 8]. Dans les industries agroalimentaires, l'utilisation de charbon actif est de plus en plus importante. Une forme nouvelle de charbon actif, la fibre carbonée activée dont le large spectre d'utilisation va de la fabrication de vêtements contre les vapeurs toxiques au traitement et l'épuration des fluides, a fait son apparition. Sa capacité à piéger les composés organiques semble prometteuse.

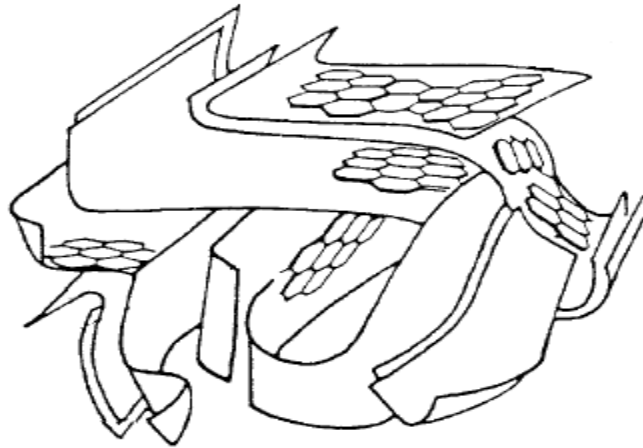
## **I.2. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DES CHARBONS ACTIFS**

### **I.2.1. Propriétés physiques**

#### **I.2.1.1. Structure des charbons actifs**

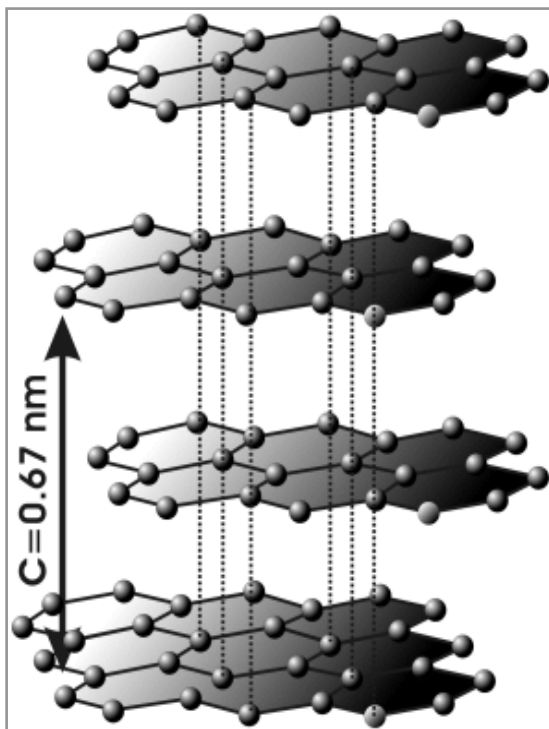
Les charbons actifs ont des textures poreuses très différentes. Au cours de la carbonisation, les atomes de carbone se réarrangent pour former une structure condensée. Dans cette structure, les atomes de carbone sont organisés sous forme de plans de cycles aromatiques ; le nuage d'électrons délocalisés sur ces cycles donne au charbon son excellente qualité d'adsorption.

L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait de façon aléatoire ce qui entraîne la formation d'interstices entre les feuillets, également appelés pores, la figure I.1 présente le modèle proposé par Stoeckli [10].

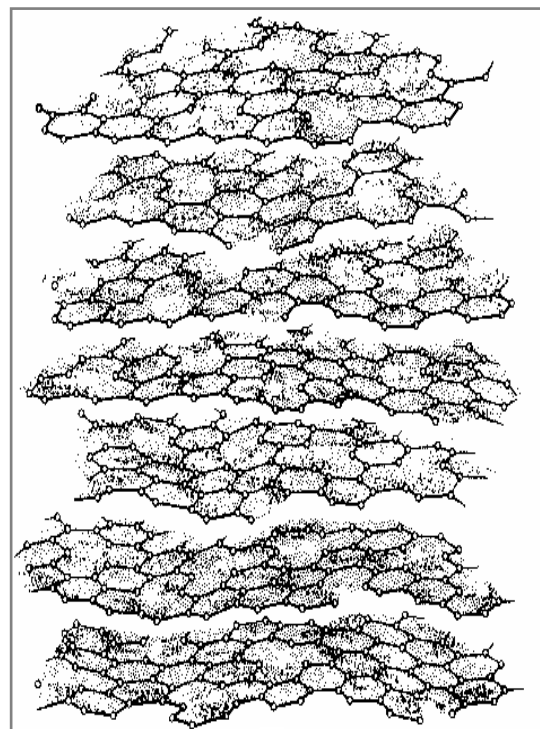


**Figure I.1.** Modèle schématique de la structure d'un charbon actif.

La structure du charbon actif est caractérisée par l'organisation interne du solide au niveau atomique. Elle peut être de nature amorphe ou cristalline. Elle dérive en tous cas de la structure idéale du graphite parfaitement connue à l'aide de la diffraction des rayons X (Figure I.2 et I.3).



**Figure I. 2. Structure tridimensionnelle  
Du graphite**

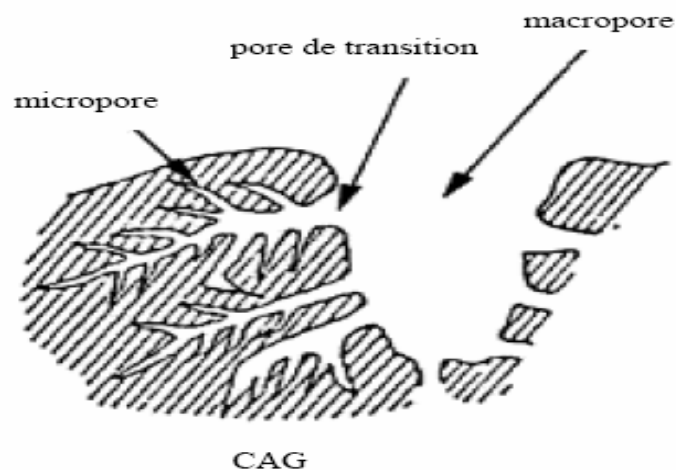


**Figure I.3. Structure turbostratique d'un  
Matériau Carboné.**

### I.2.1.2. Distribution de la taille des pores

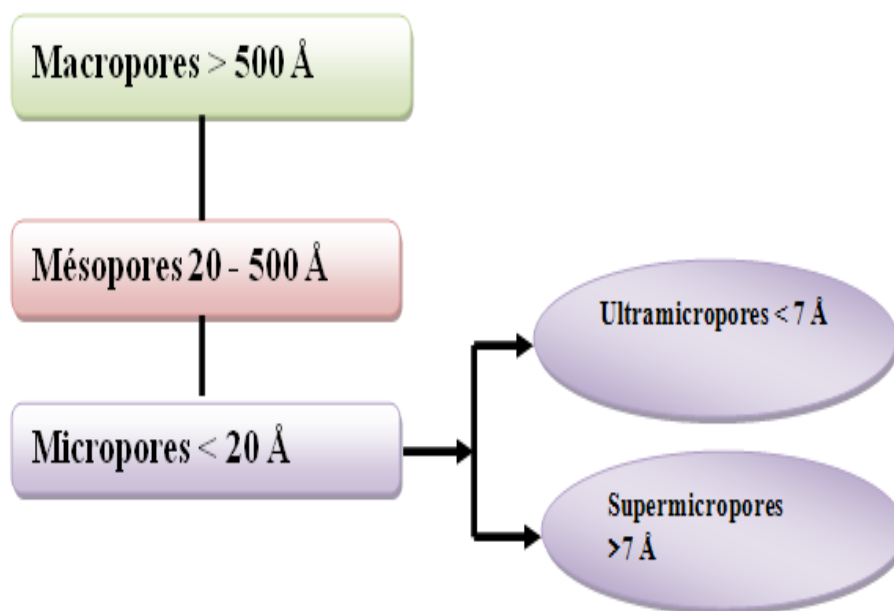
La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Ces pores sont caractérisés par leur volume massique ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ), leur rayon (nm), et leur surface ( $\text{m}^2/\text{g}$ ). Ils sont généralement classés en trois catégories selon l'IUPAC (the International Union of Pure and Applied Chemistry) [11]:

- Les micropores: ont des rayons  $< 20 \text{ \AA}$  et sont responsables de la grande capacité d'adsorption des molécules de faible poids moléculaire.
- Les mésopores : ou les pores de transition ont des rayons variant de 20 à 500  $\text{Å}$ .
- Les macropores : ont des rayons  $> 500 \text{ Å}$ . Ces macropores jouent le rôle de couloirs de passage pour les molécules du soluté, vers les mésopores et micropores



**Figure I.4. Structure schématique des pores de Charbon Actif en grains (CAG) [12]**

La texture poreuse dépend bien entendu des pores (formes et tailles) ; on remarque qu'il existe d'autres types de pores intermédiaires, supermicropores et ultramicropores ; la classification la plus usuelle est celle recommandée par l'IUPAC [11], figure I.5.



**Figure I.5. Classification en taille de pores.**

### I.2.1.3. Surface spécifique des adsorbants

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$ . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption.

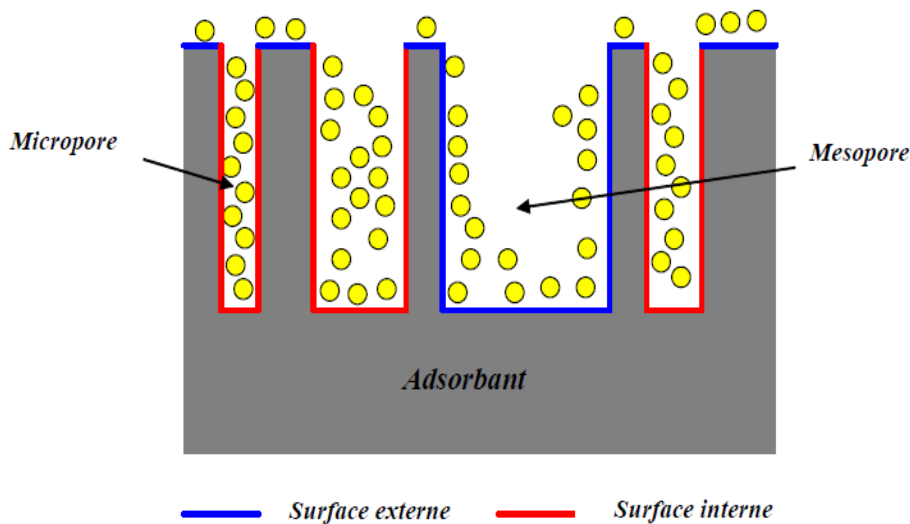
Le principe de la mesure de surface spécifique consiste à adsorber physiquement un gaz (l'adsorbat) à basse température. Les adsorbats utilisés sont l'argon pour les solides de très grande aire spécifique, l'azote pour les aires spécifique comprises entre 10 et quelques centaines de  $\text{m}^2/\text{g}$ , le krypton pour les aires spécifiques de l'ordre du  $\text{m}^2/\text{g}$ .

La méthode de Brunauer, Emmett, et Teller (BET) permet de connaître le volume d'une monocouche d'adsorbat à partir de la quantité de gaz adsorbé. En connaissant ce volume ainsi que l'encombrement des molécules d'adsorbat, on calcule l'aire spécifique [13].

Il est nécessaire de distinguer la surface interne et la surface externe d'un adsorbant (Figure I.6). La première est la surface microporeuse  $S_{mi}$  représentée par les parois des micropores, elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme. Cette surface est reliée au volume  $W_o$  et à la largeur  $L$  par une simple relation géométrique [14]

$$S_{mi} (m^2 / g) = \frac{2 \cdot 10^3 W_o (cm^3 \cdot g^{-1})}{L (nm)}$$

La deuxième est la surface non-microporeuse ou la surface externe ; elle correspond, à la surface des mésopores et des macropores,



**Figure I.6. Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon Actif**

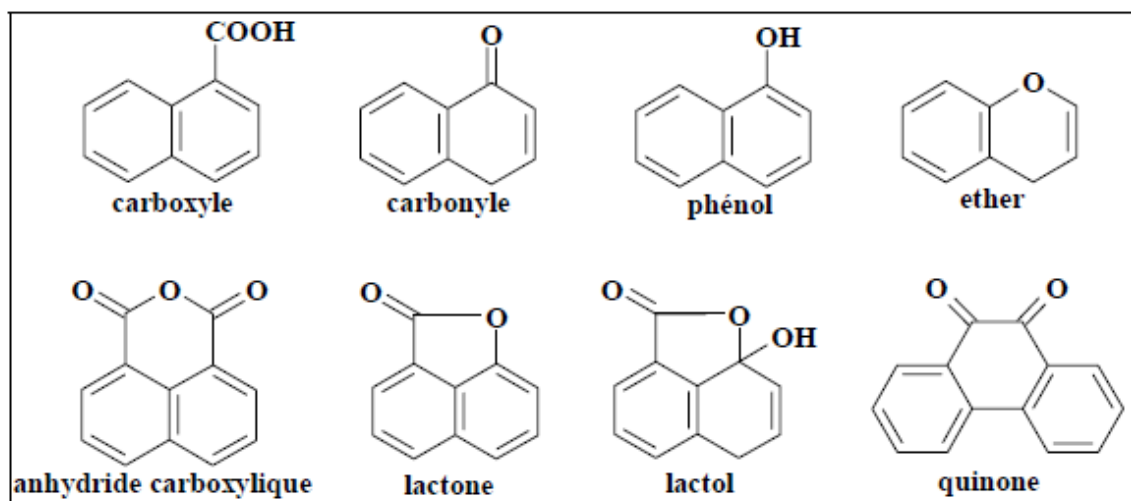
### I.2.2. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques superficielles d'un charbon actif dépendent fortement de la présence et de la nature des complexes oxygénés. Ceux-ci sont responsables en grande partie de ses propriétés acido-basiques superficielles, lesquelles jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption.

Les charbons sont classés en deux types, selon leur caractère acido-basique :

- Les charbons de type L qui présentent un caractère acide, et qui possèdent des caractéristiques de nature hydrophile.
- Les charbons de type H au caractère basique possédant une surface de nature hydrophobe.

Néanmoins, il y a une majorité de groupes acides qui prédominent à la surface de ces adsorbants: ce sont surtout des fonctions acides carboxyliques, phénoliques, lactones, et carbonyles. (Figure I.7).



**Figure I.7.** Différents groupes fonctionnels oxygénés de surface du charbon actif.

### I.2.2.1. Caractère acide d'un charbon actif

On associe le caractère acide d'un charbon à la présence de groupements carboxyliques (Ar-COOH), phénoliques (Ar-OH), lactoniques et anhydrides. Ces fonctions donnent au charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles [15-16]. Les groupements carboxyliques et lactoniques ont tendance à polariser la surface diminuant l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse [17-18].

### I.2.2.2. Caractère basique d'un charbon actif

La basicité du charbon est également associée à des groupements oxygénés de surface (certains éthers et carbonyles (figure I.7)), et à la présence de régions riches en électrons  $\pi$  à l'intérieur des couches de graphène [19]. Ces sites riches en électrons joueraient le rôle de bases de Lewis en acceptant des protons [20].

### **I.3. Elaboration des charbons actifs**

#### **I.3.1. 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, soufre...) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux.

Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé. Les différents paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement des échantillons sont :

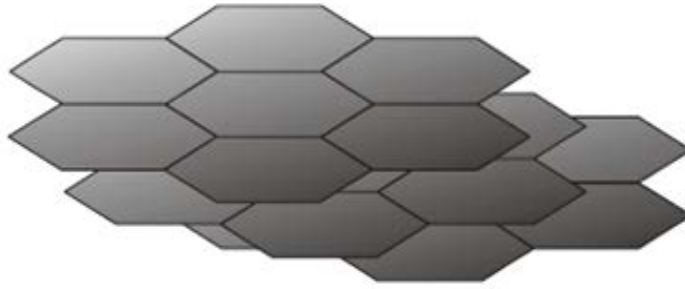
- ✓ La vitesse du chauffage du four.
- ✓ La température finale de pyrolyse.
- ✓ Le temps de résidence dans le four.
- ✓ La nature du matériau du départ.

Le produit obtenu par la pyrolyse ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut pas être employé comme adsorbant sans une activation supplémentaire.

#### **I.3.2. L'activation**

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux agents d'activation. La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de «cristallites» de type graphitique, appelés par la suite

Unités Structurales de Base (USB). L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon.



**Figure I.8. Modèle de l'USB**

Il existe deux procédés d'activation, l'activation physique et l'activation chimique.

### **I.3.2. 1.L'activation physique**

Consiste en une oxydation à haute température (750- 1000°C) du carbonisât par un agent oxydant gazeux. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, dans ce procédé sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de taille de pore homogène dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité [21].

### **I.3.2. 2.Activation chimique**

La deuxième méthode d'activation utilisée est dite "activation chimique". Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique s'effectue en même temps que la carbonisation, après imprégnation du précurseur par un agent activant. Les réactifs utilisés peuvent être à l'état solide ou liquide tel que les hydroxydes et les carbonates des métaux alcalins et alcalino-terreux, les acides de Lewis ( $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$ , ...) et l'acide phosphorique [22]. Cette technique consiste à chauffer, sous courant de gaz inerte, la matière première en présence de réactifs. Généralement, on opère à une température

relativement basse (500 - 800 °C). L'agent activant peut être utilisé en grande quantité puis éliminé par lavage à la fin de la réaction d'activation.

Dans ce travail, nous avons choisi comme agent activant l'hydroxyde de potassium. Le choix de cet agent nous a été dicté par le fait qu'il conduit à l'obtention de charbon actif caractérisé par une texture très développée et essentiellement microporeuse. En effet, les études réalisées sur le mécanisme d'activation des matériaux carbonés de bas rang [23, 24-32], et en particulier le charbon Ménouna [26], au cours de leur carbonisation en présence d'hydroxydes alcalins, ont montré que l'hydroxyde de potassium est l'agent le plus efficace au développement de la microporosité de ces matériaux en raison de sa meilleure dispersion dans le matériau, à basse température, sous forme de complexes de surface, considérés comme des sites privilégiés d'activation à haute température.

Dans ce qui suit, nous présenterons en détail l'un des trois procédés classiques d'activation chimique les plus utilisés : l'activation aux hydroxydes et carbonates alcalins.

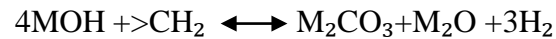
- **Activation par l'hydroxyde et carbonate alcalins**

Le rôle des hydroxydes et carbonates alcalins, sur le développement de la porosité des matériaux a été largement étudié [25]. Il résulte de ces travaux que l'ordre de réactivité des hydroxydes et des carbonates dépend essentiellement de l'élément alcalin associé. L'hydroxyde est plus réactif que le carbonate correspondant. Ainsi, l'imprégnation des charbons de bas rang d'hydroxyde de potassium conduit à une augmentation importante du volume microporeux du carbone résultant. De plus, un élargissement de la taille des pores est observé simultanément à l'augmentation du volume microporeux, montrant qu'un procédé d'activation intervient durant la pyrolyse du précurseur en présence de potasse. Cette hypothèse est appuyée par la formation plus importante  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$  durant cette pyrolyse. Les expériences réalisées, montrent que trois réactions principales interviennent entre les hydroxydes et le charbon [26] :

- la formation de carbone
- la formation de  $\text{CO}_2$
- la formation de  $\text{CO}$

- la formation de carbonate joue un rôle primordial dans la gazéification du charbon.

Yamashita et Ouchi [82] ont proposé la réaction suivante pour illustrer les interactions entre hydroxydes alcalins et matériaux carbonés :



Où M représente l'élément K et Na.

#### I.4. Utilisation des charbons actifs

Les domaines d'application des charbons actifs sont nombreux et variés : En médecine, les charbons actifs sont prescrits pour soulager les douleurs d'estomac ou lutter contre les vers. Actuellement, les charbons actifs représentent également une part importante du marché des supports de catalyseurs [27]. Leur faible coût offre l'avantage en catalyse de pouvoir récupérer le catalyseur en brûlant le charbon actif support [28].

Tseng et al [29], utilisent des charbons actifs comme support de catalyseurs pour la réduction catalytique de NO et SO<sub>2</sub>. L'oxyde de vanadium réduit NO. Le cuivre et le fer réduisent le SO<sub>2</sub>.

Séparation de composés minéraux et organiques, traitement des odeurs, décoloration, récupération de métaux précieux, l'or en particulier, purification d'effluents liquides et gazeux par extraction de polluants

## II. Pollution

### II.1. Généralités

L'industrie a souvent privilégié les sites situés à proximité de cours d'eaux (oueds, lacs), d'un canal ou de la mer pour des raisons diverses : commodités de transport des matières premières et des produits finis, possibilité de faire accomplir à l'eau des tâches industrielles multiples et variées et possibilités de rejets des effluents. Pendant des dizaines d'années, les oueds ont « hérité » des eaux résiduaires industrielles, déchets liquides résultant de l'extraction ou de la transformation de matières premières et de toutes les formes d'activités de production.

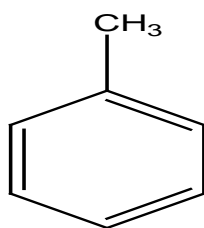
L'établissement d'un répertoire circonstancié des pollutions des effluents industriels suivant les types d'industries s'avère difficile à réaliser en raison de sa complexité et aussi du caractère évolutif de certaines fabrications [30] sans négliger les apports de l'agriculture et des rejets domestiques, les activités industrielles peuvent ainsi être considérées comme responsables d'une partie importante des polluants organiques, métalliques et inorganiques présents dans l'eau [31]; la nécessité de réduire cette pollution n'est plus discutée.

Nous allons dans ce qui suit rappeler quelques notions sur les polluants organiques volatils comme le toluène.

## II.2. Toluène

### II.2.1. Définition et caractéristiques principales

Le toluène est un composé de la famille des hydrocarbures aromatiques issus des matières fossiles. Sa forme simple en fait une des molécules de base de la chimie et de la pétrochimie. Il se présente sous la forme d'un liquide volatil et fait donc partie de la famille des composés organiques volatils (COV).



Toluène

Synonyme : Méthylbenzène

Phénylméthane

## **II.2.2. propriétés**

### **II.2.2.1. propriétés physiques**

Le toluène est un liquide incolore, mobile, d'odeur aromatique. Il est pratiquement insoluble dans l'eau (0,535 g/L à 25 °C), miscible à de nombreux solvants organiques (acétone, oxyde de diéthyle, chloroforme, éthanol...), soluble dans l'acide acétique glacial.

C'est un excellent solvant pour un grand nombre de substances naturelles ou de synthèse (huiles, graisses, résines...) [89].

### **II.2.2.2. propriétés chimiques**

Le toluène est un produit stable dans les conditions normales d'utilisation. Il réagit avec de nombreux composés organiques. Les réactions peuvent être violentes avec des produits tels que l'acide nitrique concentré, le dichlorure de soufre, le trifluorure de brome, des mélanges acide nitrique/acide sulfurique. Le toluène peut former des mélanges explosifs avec le tetranitrométhane.

Il peut réagir vivement avec les oxydants forts (risque d'incendie et d'explosion). Il ne corrode pas les métaux usuels. Par contre, certaines matières plastiques subissent des dégradations au contact du toluène [89].

## **II.2.3. Toxicocinétique-métabolisme**

Le toluène suit un métabolisme comparable chez l'homme et l'animal : il est bien absorbé par les tractus gastrointestinal et respiratoire et, à un degré moindre, par voie cutanée, il se distribue dans les tissus riches en lipides, en particulier le cerveau, il est éliminé tel quel dans l'air expiré et, après transformation, dans l'urine, majoritairement sous forme d'acide hippurique.

- **Absorption**

Chez l'homme et l'animal, l'absorption respiratoire est rapide, le toluène apparaît dans le sang après 10 à 15 minutes d'exposition, avec une forte corrélation, pendant et après l'exposition, entre la concentration alvéolaire et la concentration sanguine.

L'absorption (environ 50 % de la concentration) est fortement influencée par le taux de ventilation pulmonaire. Chez le rat, les pics sanguins et cérébraux sont atteints après 53 et 58 minutes respectivement.

Le toluène est absorbé complètement par le tractus gastro-intestinal de l'homme et du rat. Chez l'animal, le taux de pénétration cutanée est faible pour le toluène liquide et pratiquement inexistant pour la forme vapeur (4,6  $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{h}$  pour la souris exposée à 1000 ppm). Sur la peau de rat, la pénétration est de 0,78  $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$  [89].

#### II.2.4. Utilisations

Le toluène commercial a une multitude d'applications que l'on peut détailler dans le tableau I.1:

**Tableau I. 1. Applications du toluène commercial [90].**

Synthèse de Benzène	32 %
Produits de dismutation du toluène	16 %
Synthèse de Diisocyanate de toluène	11 %
Synthèse de Phénol	7 %
Adjuvant pour moteur	3 %
Synthèse de Nitrotoluène/ Caprolactam/ Phtalates	2 %
Solvant	19 %
Divers	10 %

## **II.2.5. Rejets et présence dans l'environnement**

### **II.2.5.1. Comportement dans l'environnement**

Dans l'atmosphère, le toluène se décompose principalement par réaction photochimique, entrant dans le cycle de formation de l'ozone. Selon différentes études, on peut estimer le temps de demi-vie du toluène dans l'air à 2 jours. Dans les milieux aqueux, le toluène semble être facilement biodégradable [33], toutefois aucune durée de demi-vie précise n'est disponible, mais celle-ci est considérée comme inférieure à 1 jour

Le toluène est très présent dans les milieux aquatiques. Lors de la campagne de surveillance sur les cours d'eau réalisée en 2002, cette substance a été retrouvée dans 91 stations de mesures [90].

### **II.2.5.2. Principales sources de rejet**

Bien que le toluène puisse être présent de façon naturelle dans l'environnement (feu de forêt, pétrole brut...), les rejets sont essentiellement d'origine humaine. La principale source est due à la forte présence de toluène dans les essences. Dans ce cas, le toluène est émis soit directement lors de la vaporisation des essences (station essence, transport et stockage des carburants...), soit dans les gaz d'échappements des véhicules à essences (imbrûlés, volatilisation...).

Les autres émissions proviennent des vapeurs de toluène utilisé comme solvant, des rejets de production et des rejets d'incinération. Selon, et diverses entreprises pétrolières [90], les émissions se répartissent selon les pourcentages suivant :

- Trafic routier : 65% ;
- Solvant : 34% ;
- Rejets de production et de transformation : 2%.

Les émissions de toluène ont lieu vers l'atmosphère. Mais une partie de ces émissions constitue néanmoins une source très importante des rejets indirects de toluène vers les milieux aqueux (par dépôts secs et humide).

### II.3. Traitement des COV

Le toluène est un composé organique volatil, ses émissions sont essentiellement atmosphériques. Elles représentent même les  $\frac{3}{4}$  des émissions industrielles et peuvent intervenir aux différents stades de production et d'utilisation du produit. Comme pour tous les autres COV, les rejets gazeux représentent la très grande majorité des rejets de toluène. Il existe pour traiter ces rejets différents procédés, le plus souvent généralisables à l'ensemble des COV [90]. On distingue les procédés de récupération et les procédés de destruction.

**Tableau I.2.** Présentation des différents procédés applicable aux traitements des COV.

Procédé	Application	Description	Performance du traitement
<b>Séparation membranaire</b>	Solvants et vapeurs d'hydrocarbures	Séparation des gaz en fonction de la perméabilité avec possibilité de recyclage	> 99,9 % pour COV 90-99 % pour hydrocarbure
<b>Condensation</b>	Recondensation des COV concentrés pour la réutilisation	Condensation et récupération des vapeurs par réduction de la température	Division des concentrations de 500 à 1000
<b>Adsorption</b>	Récupération des COV pour réutilisation ou abattement de la pollution	Adsorption de surface des gaz sur des solides (charbon actif, zéolites)	COV : 80-95% Toluène : 90%
<b>Lavage des gaz</b>	Pour solvants solubles (ammonium, SO <sub>2</sub> ) en vue d'une réutilisation	Les gaz solubles sont transférés dans la phase aqueuse	COV : 50-95%
<b>Biofiltration</b>	Pour polluant facilement biodégradable (hydrocarbures...)	Les effluents gazeux passe à travers un lit biologique où les polluants sont détruits	Toluène : 80-95% Hydrocarbures : 75-95%

## III L'ADSORPTION

### III.1. Historique

L'adsorption a été observée dans les liquides pour première fois par Lowitz en 1785. La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux.

C'est au début du 20<sup>ème</sup> siècle que les techniques d'adsorption se sont développées grâce aux connaissances scientifiques accumulées dans ce domaine. Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence. Ces matériaux ont été utilisés dans les industries chimiques, pétrochimiques, pharmaceutiques et alimentaires.

Actuellement, les applications de l'adsorption dans le traitement des eaux sont prédominantes dans l'élimination des polluants des rejets industriels [34, 35, 36].

### III.2. Définition

L'adsorption à l'interface soluté-solide est le phénomène physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un liquide se fixent à la surface d'un solide [37]. Ce phénomène provient de l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique conduisant à deux types d'adsorption :

#### III.2.1. L'adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique est un phénomène spontané [38], toujours exothermique ; le déplacement de l'équilibre (dans le sens de l'adsorption) est favorisé aux basses températures. Les forces d'interaction mises en jeu sont de l'ordre de 30 à 40 kJ mol<sup>-1</sup>, ce sont des forces de types Van der Waals ou forces de London, des forces polaires résultant d'un champ électrique à la surface de l'adsorbant ou des liaisons hydrogène dues à la présence de certains groupements à la surface. L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches.

### III.2.2. L'adsorption chimique ou chimisorption

La chimisorption est en réalité beaucoup plus proche d'une réaction chimique. Les molécules adsorbées chimiquement sont fortement liées au solide par des forces d'interaction variant entre 80 et 800 kJ mol<sup>-1</sup>.

Elle est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.

### III.3. Isothermes d'adsorption en phase gazeuse

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité de gaz retenue par un échantillon donné dépend de la température T, de la pression p de la vapeur, et de la nature du gaz et du solide

$$Na = f(p, T, \text{gaz}, \text{solide})$$

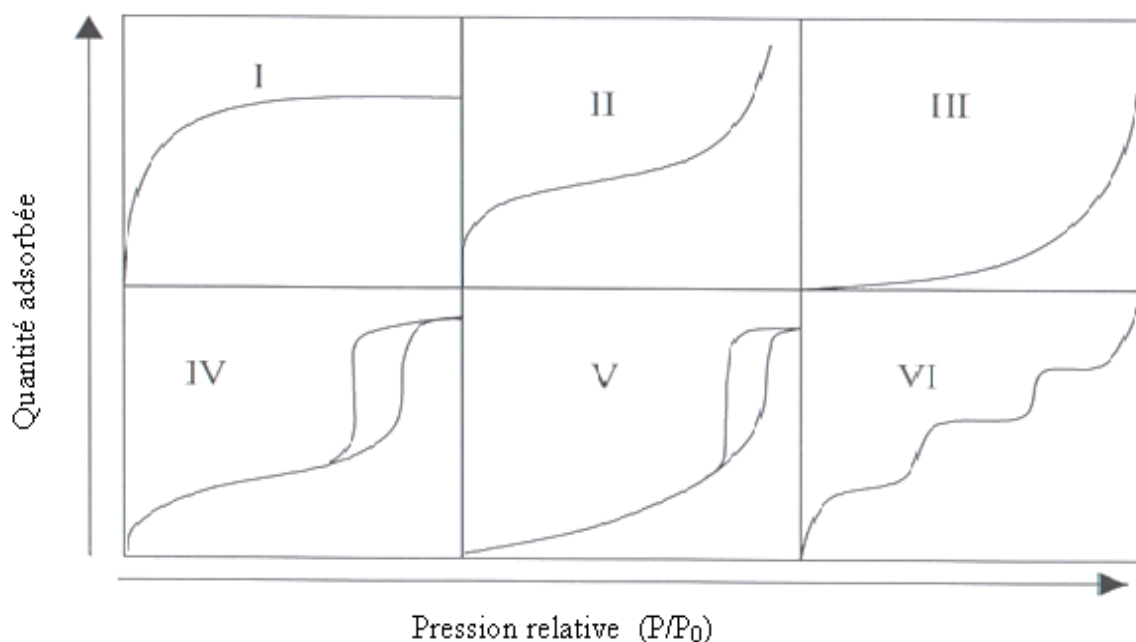
Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression

$$Na = f(p)_{T, \text{gaz}, \text{solide}}$$

P : pression partielle de l'adsorbât en phase fluide.

Na : quantité adsorbée

Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure.

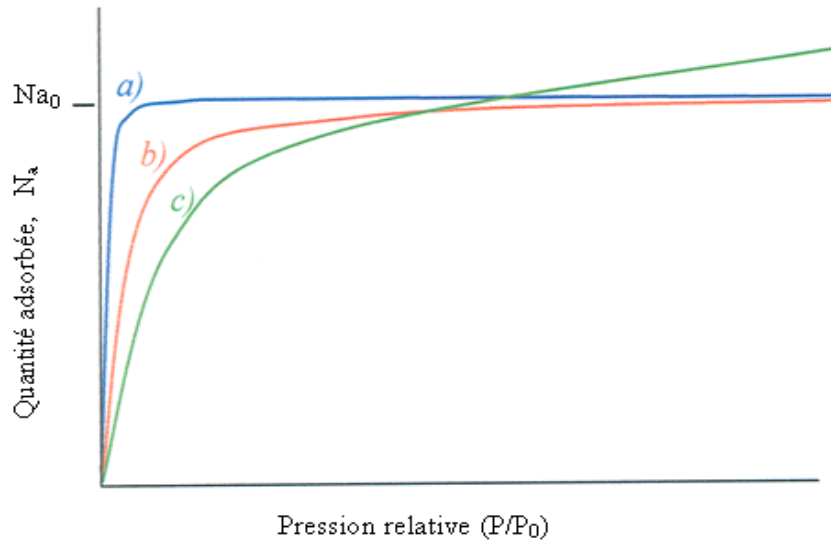


**Figure I.9. Classification des isothermes selon Brunauer et al [1,2]**

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant [39].

**Les isothermes de type I :** sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isotherme est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.

L'isotherme de type I peut se présenter sous trois types d'isothermes, représentées sur la Figure 10. L'isotherme de type (a) correspond à un charbon exclusivement microporeux avec une distribution de pores étroite et, par conséquent, une fois que les micropores sont remplis, l'adsorption s'arrête. L'isotherme du type (b) représente l'adsorption d'un charbon avec une distribution de micropore plus hétérogène que pour l'isotherme de type (a). Finalement si le charbon activé a une large distribution de microporosité et une mésoporosité bien développée, l'isotherme obtenue sera du type (c).



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

$N_{a_0}$  : la quantité adsorbée à l'équilibre

**Les isothermes de type II :** au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche 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 multicouche sur une surface externe).

**Les isothermes de type III :** reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbé, et des interactions adsorbant-adsorbant 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. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène [40-41].

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

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

### III.4. THEORIES DE L'ADSORPTION DE GAZ :

#### III.4. 1. Théorie de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T) [42].

La théorie de BET proposée en 1938, repose sur l'adsorption en multicouches d'un gaz par un solide, en fonction de la pression, à température constante.

Cette théorie se base sur les hypothèses suivantes :

- la chaleur d'adsorption est égale à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat, dans Les couches adsorbées, sauf dans la première.
- Chaque molécule adsorbée dans une couche donnée est un site d'adsorption Pour une molécule de la couche suivante.
- Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.

L'équation de BET s'écrit sous la forme :

$$\frac{(P/P_0)}{V_a[1-(P/P_0)]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (\text{I.1})$$

Avec :

$V_a$  (cm<sup>3</sup>/g) : volume de gaz adsorbé à la pression relative  $\frac{P}{P_0}$ .

$V_m$  (cm<sup>3</sup>/g) : volume de gaz adsorbé par toute la surface recouverte d'une monocouche.

$C$  : constante de BET donné par la relation :  $C = \exp\left[\frac{(E_a - E_L)}{RT}\right]$  (I.2)

Où  $E_a$ ,  $E_L$  et  $R$  représentent la chaleur d'adsorption de la première couche, l'enthalpie de liquéfaction de l'adsorbat et la constante des gaz parfaits, respectivement.

En traçant  $\frac{(P/P_0)}{V_a[1-(P/P_0)]}$  en fonction  $\frac{P}{P_0}$ , on obtient théoriquement, une droite de pente

$\frac{(C-1)}{V_m C}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{V_m C}$  ; mais, en pratique, la linéarisation est, en général,

valable dans le domaine  $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$  ; on en déduit alors, les valeurs de  $V_m$  et  $C$ .

La connaissance du volume de la monocouche  $V_m$ , conduit à la détermination de la surface spécifique à partir de la relation :

$$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g}) = \frac{V_m}{22400} \cdot \sigma \cdot N \quad (\text{I.3})$$

Où  $\sigma$  et  $N$  représentent l'aire d'encombrement superficiel de la molécule d'adsorbé et le nombre d'Avogadro, respectivement. Dans le cas de l'azote, à 77 K,  $\sigma_{\text{N}_2} = 16,2 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$

### III.4. 2. Théorie de Dubinin [43-44].

L'origine de la théorie Dubinin est basée sur la corrélation entre la quantité adsorbée et la potentielle thermodynamique de Polanyi [45] :

$$A = RT \cdot \log \left( \frac{P_0}{P} \right) \quad (\text{I.4})$$

La théorie de Dubinin est utilisée dans le cas du remplissage du volume des micropores ( $W_0$ ) du solide par l'adsorbé.

L'équation de Dubinin-Astakov (DA) [43,46] régissant l'adsorption par les solides microporeux s'écrit :

$$W = W_0 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{\beta \cdot E_0} \right)^n \right] \quad (\text{I.5})$$

Avec :  $W$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) : volume de gaz adsorbé par gramme de solide sous la pression relative

$\left( \frac{P}{P_0} \right)$  Et à la température  $T$ .

$W_0$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) : volume maximal des micropores de l'adsorbant accessible à la phase adsorbée.

$A$  : potentiel de Polanyi.

$\beta$  : coefficient d'affinité de l'adsorbé.

$n$  : exposant reflétant l'hétérogénéité du solide.

L'équation de Dubinin-Radushkevich (DR) [47,44], dérivant de l'équation de Dubinin-Astakhov (DA) et utilisée dans le cas des charbons actifs pour lesquels  $n$  est égale à 2,

$$\text{s'écrit sous la forme : } W = W_0 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{RT \cdot \log \frac{P_0}{P}}{\beta \cdot E_0} \right)^2 \right] \quad (\text{I.6})$$

**Remarque :** il faut noter que les équations (5) et (6) sont équivalentes.

L'équation (6) peut aussi s'écrire sous les formes :

$$\log W = \log W_0 - \frac{BT^2}{\beta^2} \left( \log \frac{P_0}{P} \right)^2 \quad \text{avec } B = \left( \frac{R}{E_0} \right)^2 \quad (\text{I.7})$$

$$\text{Ou encore, } \log W = \log W_0 - D \left( RT \log \frac{P_0}{P} \right)^2 \quad (\text{I.8})$$

$$\text{Avec : } D = \frac{B}{\beta^2 R^2}$$

Où  $B$  représente la constante structurale de l'adsorbant reliée à son énergie caractéristique  $E_0$  [81].

$$E_0 (\text{KJ/mol}) = \frac{0,01915}{\sqrt{B}} \quad (\text{I.9})$$

La représentation graphique de  $\log W$  en fonction de  $\left( RT \log \frac{P_0}{P} \right)^2$ , donne une droite de pente  $D$  et d'ordonnée à l'origine  $\log W_0$ ; on peut alors en déduire les valeurs de  $W_0$ ,  $B$  et  $E_0$ .

La relation liant le volume des micropores ( $W$ ), de l'adsorbat en phase adsorbée, au volume de l'adsorbat en phase gazeuse, supposé gaz parfait, s'écrit :

$$W (\text{cm}^3/\text{g}) = \frac{V \cdot M}{22400 \cdot d} \quad (\text{I.10})$$

Où  $d$  : densité de l'adsorbat à l'état adsorbé.

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

$M$  : masse molaire de l'adsorbat.

---

***CHAPITRE II***  
***CARACTERISATION ET PROTOCOLE***  
***EXPERIMENTAL***

---

## I. PRÉPARATION DE MATÉRIAUX CARBONÉS

Dans le but de valoriser les matériaux locaux, nous avons préparé des charbons actifs à partir de deux sortes de précurseurs qui sont :

- Charbon minérale "**CHM**": il s'agit d'une houille provenant du sud ouest algérien (région de Bechar) nommé "**Charbon Ménouna**".
- Noyaux de dattes "**NOD**": d'une variété appelée «**Deglet Noir**», provenant de la région de« Biskra» qui se trouve au sud algérien.

### I.1. Préparation de déchets végétaux

Une fois débarrassés de leurs fruits, les noyaux de dattes ont été abondamment lavés à l'eau distillée puis séchés à l'étuve pendant 24 heures à 120 °C. Ils sont ensuite broyés et tamisés à l'aide des tamiseurs de type AFNOR. La fraction inférieure à 0.5 mm est retenue. Les échantillons sont ensuite conservés à l'abri de l'air dans des flacons hermétiquement fermés.

- **Composition des mélanges**

Les mélanges préparés à partir de deux précurseurs **NOD** et **CHM** sont les suivants :

- ❖ NOD
- ❖ NOD (75%) + CHM (25%)
- ❖ NOD (50%) + CHM (50%)
- ❖ NOD (25%) + CHM (75%)
- ❖ CHM

## I.2. Produits utilisés

Nous avons utilisé une variété de produits chimiques, qui sont caractérisés dans le tableau II.1.

**Tableau II.1.** Produits utilisés

<b>Produit</b>	<b>Fournisseur</b>	<b>Pureté (%)</b>	<b>Poids moléculaires (g/mol)</b>
<b>hydroxyde de potassium</b>	<b>Prolabo</b>	<b>85</b>	<b>56.11</b>
<b>hydroxyde de sodium</b>	<b>Riedel-de Haen</b>	<b>98</b>	<b>40</b>
<b>Acide chlorhydrique</b>	<b>Riedel-de Haen</b>	<b>32</b>	<b>36.46</b>
<b>Azote</b>	<b>ENGI</b>	<b>90</b>	<b>28</b>
<b>bicarbonate de sodium</b>	<b>Fluka</b>	<b>98</b>	<b>84.01</b>
<b>carbonate de sodium</b>	<b>Fluka</b>	<b>99</b>	<b>286.14</b>

## I.3. Préparation des carbonisât

La préparation des carbonisât se fait en plaçant une masse donnée de la poudre imprégnée ou non dans une nacelle en nikel. La nacelle est positionnée au centre d'un tube en alumine de 40 mm de diamètre ; ce dernier est introduit au centre d'un four horizontal de marque carbolite équipé d'un programmeur de température (Figure II.1).

## Charbons actifs préparés

**Tableau II.2.** Récapitulatif des conditions expérimentales pour la fabrication des charbons actifs.

Echantillon	Activation	Taux de l'agent activant (mmol/g)	Température de Pyrolyse (°C)	Vitesse de chauffage (°C/mn)	Durée du palier (heure)
CM-12k	Chimique par KOH	12	800	5	1
DM <sub>31</sub> -12K					
DM <sub>22</sub> -12K					
DM <sub>13</sub> -12K					
ND-12K	Chimique par KOH	6	800	5	1
DM <sub>31</sub> -6K					
DM <sub>22</sub> -6K					
DM <sub>13</sub> -6K	Chimique par KOH	15	800	5	1
DM <sub>22</sub> -15K	Non imprégnés	0	800	5	1
CM					
DM <sub>31</sub>					
DM <sub>22</sub>					
DM <sub>13</sub>					
ND					

Et nous avons choisi le mélange NOD (75 %) + CHM (25 %), pour préparer des charbons imprégnés par différents taux de KOH (1,5, 3, 6, 9,15 mmol/g) et carbonisés à 800 °C pendant une heure sous courant de l'azote.

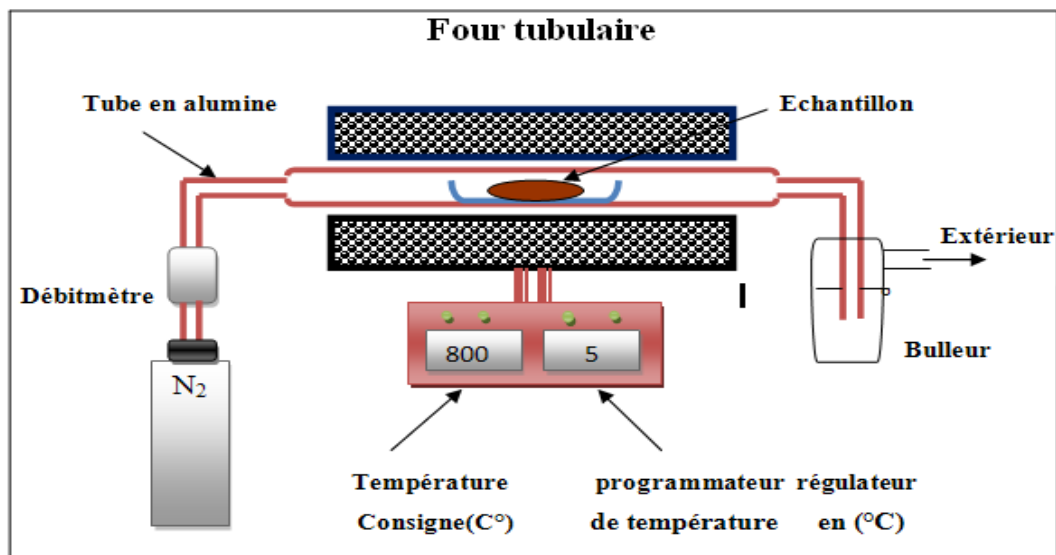


Figure II.1. Représentation schématique du montage utilisé pour la pyrolyse.

### II.3.1. Activation chimique par l'hydroxyde de potassium (KOH)

L'adjuvant utilisé pour l'imprégnation de nos échantillons est l'hydroxyde de potassium à l'état poudre, il est ajouté à une masse d'échantillon, L'activation se fait par pyrolyse sous atmosphère d'azote à un débit de 6L /h, jusqu'à  $800^{\circ}C$  et maintenu à cette température pendant une heure. Après refroidissement chaque échantillon est lavé avec de l'acide chlorhydrique (0,1N) dans de l'eau distillée à reflux pendant 3 heures. Il est ensuite lavé avec de l'eau distillée bouillante afin d'éliminer toute trace de chlore (test au nitrate d'argent négatif). L'échantillon est alors séché pendant 24 heures.

## II.1. CARACTÉRISATIONS PHYSIQUES

### II.1.1. Etude de la texture poreuse par la méthode de l'adsorption de gaz

#### II.1.1.1. Etude de la texture poreuse par adsorption d'azote

Les paramètres texturaux des matériaux étudiés, ont été déterminés à partir des isothermes d'adsorption. La surface spécifique, le volume microporeux ainsi que le volume poreux total ont été évalués à partir de ces différentes isothermes.

La surface est déterminée par la méthode BET [48]. La physisorption d'azote a été réalisée avec un appareil volumétrique, Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (77 K).

Les mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que toute la surface soit accessible aux molécules d'azote.



**Figure II.2. Appareil Micromeritics ASAP2010**

#### **II.1.1.2. Etude de la texture poreuse par adsorption de dioxyde de carbone**

Depuis que la méthode de BET a été développée en 1938, les mesures des surfaces spécifiques des adsorbants poreux sont déterminées à partir des isothermes d'adsorption d'azote à la température de (77 K). En 1953, Maggs [50] a montré que dans l'intervalle de température de -160 °C à -80 °C, la capacité d'adsorption d'azote sur les charbons microporeux augmente avec l'augmentation de la température. Ces observations suggèrent qu'il existe un phénomène de diffusion activée de l'azote à -196°C. En tenant compte de ce phénomène, il a été admis que l'adsorption d'azote à -196°C ne mesure pas la totalité de l'aire de surface de ces charbons.

C'est pour cette raison qu'on a eu recours, pour la mesure des surfaces spécifiques, à des gaz dont la température critique est plus élevée et de faible dimension moléculaire.

C'est ainsi que Marsh et Siemieniowska [51-52] préconisent, pour évaluer l'air de la surface des solides microporeux, l'utilisation de l'équation de Dubinin [53] appliquée à l'adsorption de dioxyde de carbone (diamètre moléculaire = 3,3 Å et de température critique égale à 31,5°C) à la température ambiante. A titre comparatif, le diamètre moléculaire et la température critique de l'azote sont respectivement 3,65 Å et -196°C.

### II.1.2. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB), a permis d'observer la surface externe et d'évaluer la composition chimique majoritaire des charbons actifs.

- **Principe**

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Il est constitué d'une enceinte où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier. Les électrons étant fortement absorbés par l'air à l'intérieur du microscope (Figure II.3).

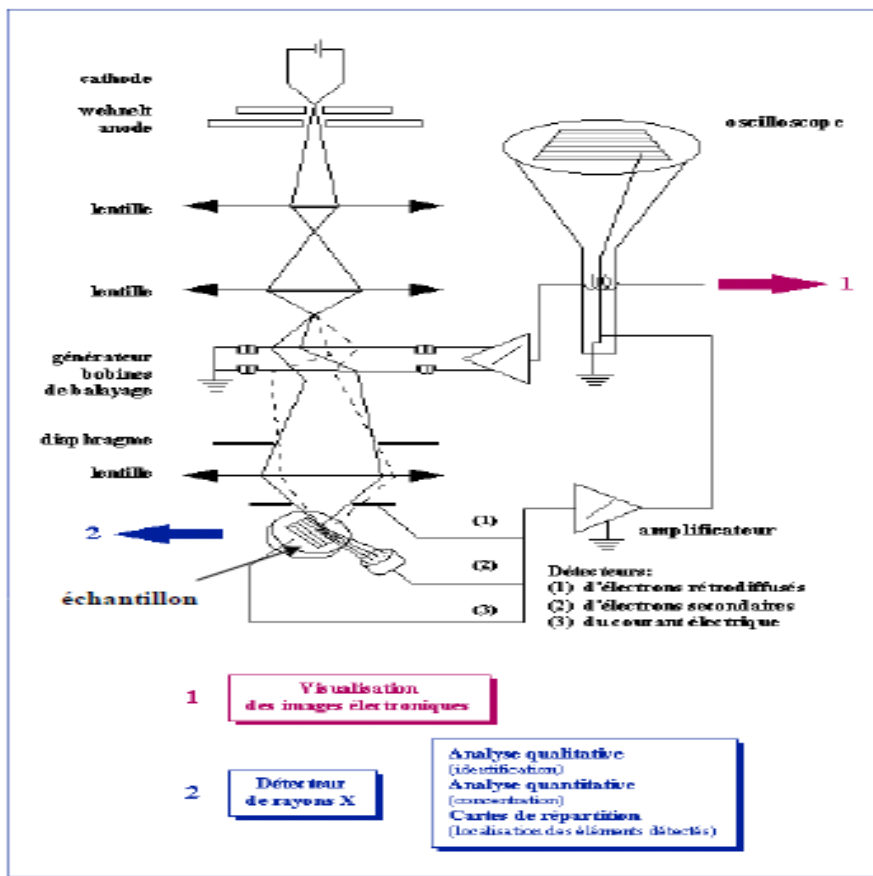
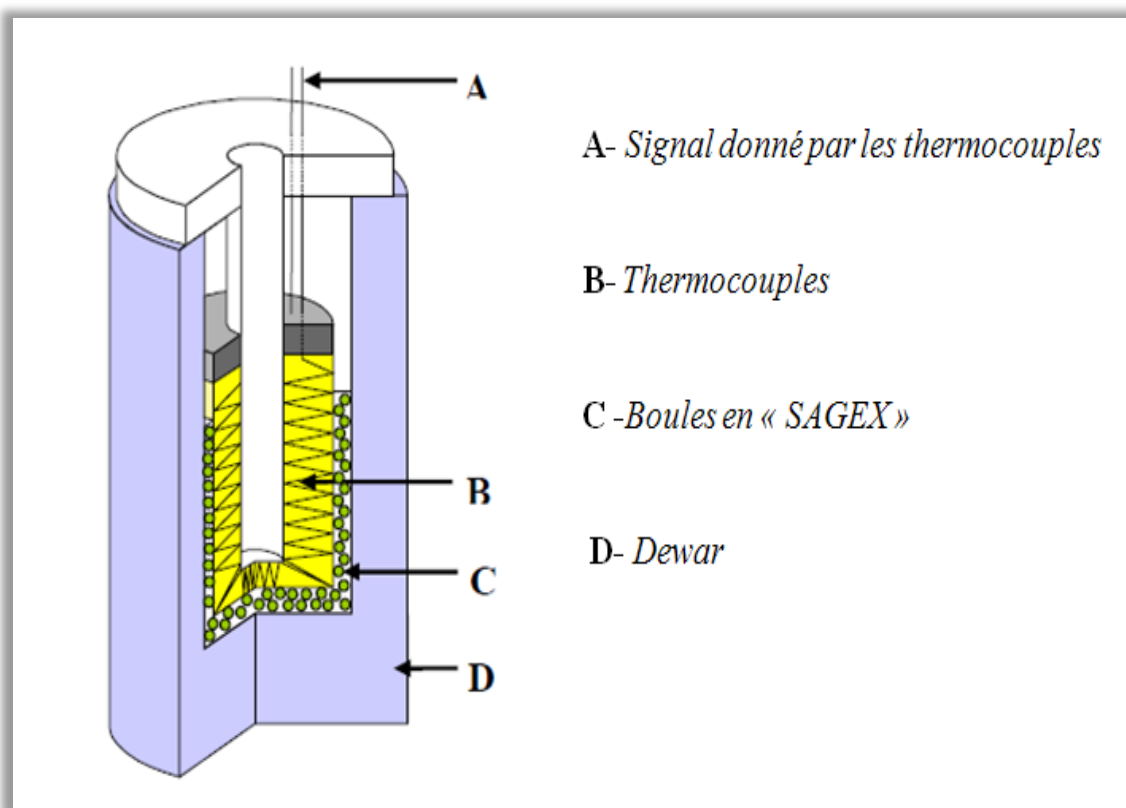


Figure II.3. Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage

Lorsque le faisceau d'électrons bombarde l'échantillon, une partie des électrons le traverse, le reste étant réémis sous forme d'électrons secondaires et rétrodiffusés; ces derniers serviront à construire l'image de la surface grâce aux détecteurs. L'impact du faisceau avec l'échantillon entraîne aussi d'autres types d'émission comme l'émission de rayons X. Ces émissions permettent une analyse élémentaire qualitative de l'échantillon.

### II.1.3. Distribution de la microporosité par calorimétrie d'immersion

Pour la mesure des enthalpies d'immersion, nous avons utilisé un calorimètre de type Tian-Calvet [54], schématisé sur la figure II.4 :

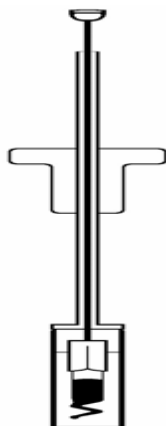


**Figure II.4.** Représentation schématique du calorimètre du type Tian-Calvet.

La première étape avant l'immersion consiste à dégazer l'échantillon. A cet effet, nous introduisons environ 0.2 g d'adsorbant dans une ampoule de verre et nous chauffons dans un four électrique (minimum 12 heures) sous un vide allant de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  Torr.

L'ampoule est ensuite scellée et par pesée on détermine la perte de poids résultant du dégazage.

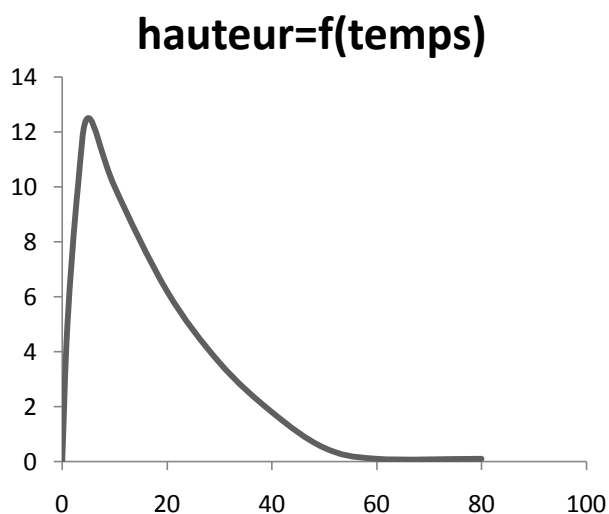
La seconde étape consiste à introduire l'ampoule dans une cellule de mesure contenant 5 ml du liquide choisi (figure II.5.).



**Figure II.5.** Schéma de la cellule de mesure utilisée pour la détermination des enthalpies d'immersion

Cette cellule est placée dans le calorimètre thermostaté à 20 °C. Lorsque l'équilibre thermique est atteint, l'ampoule est brisée par pression sur la tige de la cellule. Le dégagement de la chaleur provoqué par l'immersion de l'adsorbant dans le liquide est suivi par un galvanomètre.

Le galvanomètre commence à dévier et la chaleur qu'on mesure est obtenue par intégration du signal donné par les thermocouples. Un exemple typique de thermogramme est représenté sur la figure II.6.



**Figure II.6.** Thermogramme caractéristique résultant de la mesure d'une enthalpie d'immersion

Pour calculer l'enthalpie d'immersion des micropores des charbons actifs dans un liquide organique Soecki et Krhenbuhl [55,56], utilisent la relation établie à partir de l'équation de Dubinin-Astakhov [30].

$$(-\Delta H)[Jg^{-1}] = \beta \frac{E_0 W_0 \sqrt{\pi}}{2V} (1 + \alpha T) \quad (II.1)$$

Ou les paramètres caractérisant l'adsorbant sont

$W_0$  : le volume microporeux ( $cm^3/g$ )

$E_0$  : l'énergie caractéristique du solide ( $Jg^{-1}$ )

L'adsorbant est défini par les trois grandeurs physiques :

$\beta$  : Coefficient d'affinité.

$V$  : volume molaire à la température  $T$  ( $cm^3/mol$ ).

$A$  : coefficient d'expansion thermique.

#### a) Constante physique de l'adsorbant

Par identification des équations de DUBININ-RADUSHKEVICH [57]

$$W = W_0 \exp \left( -B \left( \frac{T}{\beta} \right)^2 \log^3 \left( \frac{P_0}{P} \right) \right) \quad (II.2)$$

Et de DUBININ-ASTAKHOV

$$W = W_0 \exp \left( - \left( \frac{2,3RT}{\beta E_0} \right)^n \log^n \left( \frac{P_0}{P} \right) \right) \quad (II.3)$$

Pour  $n = 2$  on déduit la relation suivante :

$$E_0 \left( \frac{J}{mol} \right) = 2.303R\sqrt{B} \quad (\text{II.4})$$

Cette relation permet de calculer l'énergie caractéristique  $E_0$  (J/mol), la constante  $B$  étant déduite de la pente de l'équation (II.3), pour un adsorbat donné dont le coefficient  $\beta$  est connu, le volume microporeux  $W_0$  est déterminé par adsorption de dioxyde de carbone,  $R$  est la constante des gaz parfaits.

### b) Constantes physiques de l'adsorbat

Le coefficient d'expansion thermique  $\alpha$  est défini par la relation [58-59-60] :

$$\alpha = \frac{\Delta V}{V \Delta T}$$

Le coefficient d'affinité  $\beta$  est calculé par la relation suivante

$$\beta = \frac{P}{P_{\text{liquide}}} \quad \text{Avec} \quad P = V_M \gamma^{1/4}$$

Où  $\gamma$  et  $V_M$  sont respectivement la tension superficielle (dyn/cm<sup>2</sup>) et le volume molaire (cm<sup>3</sup>/mol).

Le diamètre moléculaire du liquide d'immersion utilisé est : soit pris dans la littérature [62] soit calculé à partir du modèle géométrique à la température de l'expérience.

### c) Liquides d'immersion

Les liquides utilisés sont, le benzène, le cyclohexane (pureté supérieure à 99% ; produit Merck) le tétrachlorure de carbone,  $\alpha$ -pinène (pureté supérieure à 99% ; produit fluka). Les constantes physiques de ces liquides sont portées dans le tableau II.3.

Tableau II.3. Constantes physiques des liquides d'immersion.

Liquides d'immersion	$V_M$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$A \cdot 10^3$ (K <sup>-1</sup> )	$\beta$	$\Phi$ (nm)
benzène	88,910	1,240	1,000	0,410
cyclohexane	108,110	0,900	1,040	0,540
tétrachlorure de carbone	96,500	1,220	1,050	0,630
$\alpha$ -pinène	158,750	1,023	1,700	0,800

$\Phi$ : Le diamètre de la molécule (nm)

## II.2. CARACTÉRISATIONS CHIMIQUES

### II.2.1. Point de charge nulle (PCN)

Nous avons utilisé une technique très simple à mettre en œuvre pour cette mesure qui est la titration de masse.

#### II.2.1.1. Méthode de titration de masse

##### • Principe

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

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

- **Mode expérimental**

Pour chaque type d'adsorbant imprégné, nous avons préparé différentes suspensions de charbon variant de 5 à 20% en masse, la masse initiale était de 0.1 g introduite dans 50 mL de NaCl, les flacons ont été placés dans un bain thermostaté à  $25\pm 1^\circ\text{C}$  et maintenus en agitation constante pendant 24 heures, Après décantation, Les pH ont été mesurés et les courbes ont été tracées.

### II.2.2. Propriétés acido-basiques de surface : Dosage de Boehm

Pour étudier et quantifier les groupements acides et basiques présentes à la surface des charbons actifs, boehm [63] a proposé une méthode basée sur l'utilisation des bases de force croissante suivantes :

- Le bicarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ).
- Le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).
- L'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ).

En pratique, pour chaque échantillon, une masse de 0.5g est mise en suspension dans 25 ml de solution de 0.1N de HCl, NaOH,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  contenues dans des flacons et maintenues en agitation constante dans un bain thermostaté à  $(25 \pm 1^\circ\text{C})$  pendant 48 heures. Il a été constaté que ce temps de traitement suffit pour obtenir des résultats de dosage reproductibles [64, 65]. Après filtration, les solutions sont ensuite dosées par HCl ou NaOH de concentration 0.05N (neutralisation des fonctions basiques par HCl et dosage en retour par NaOH). Le nombre de sites de divers fonctions acides est calculé selon le schéma de la figure II.7 ou en considérant que  $\text{NaHCO}_3$  neutralise les groupements carboxyliques,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralise les groupements carboxyliques et les groupements lactones, NaOH neutralise les groupements carboxyliques et les groupements lactones et phénoliques. Le nombre de sites basique est calculé à partir de la quantité de HCl qui réagit avec le charbon.

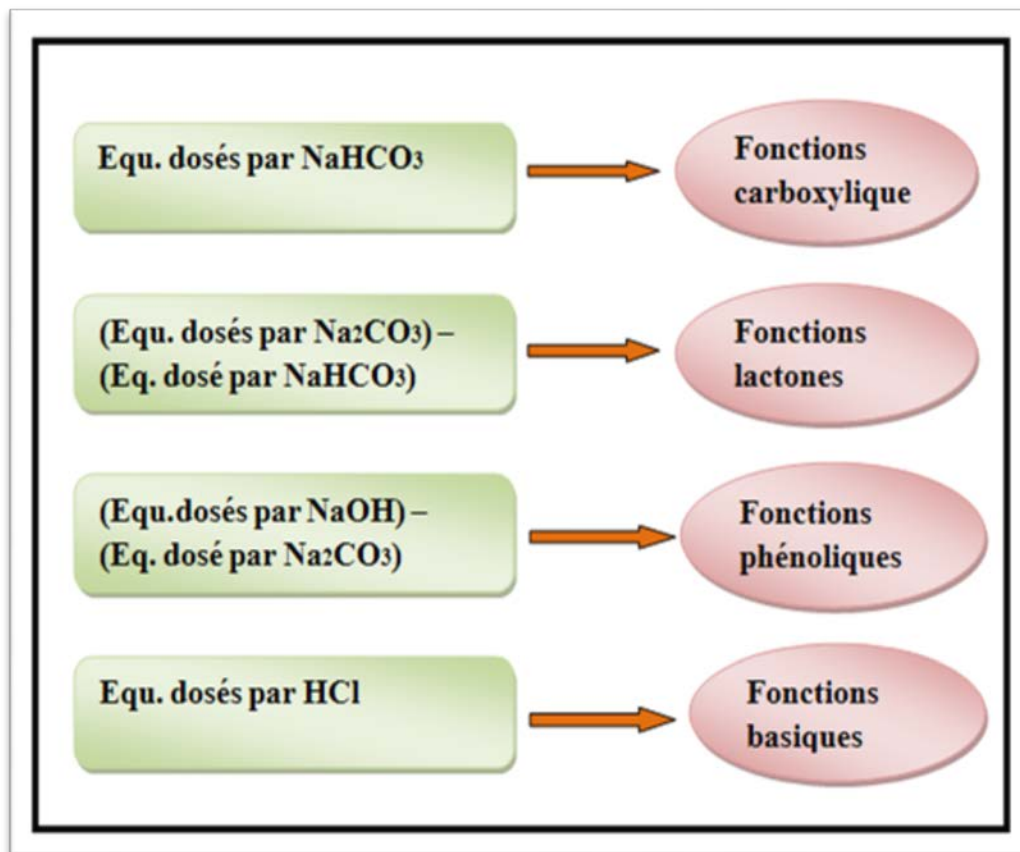


Figure II.7. Classification de Boehm

### II.2.3. Analyse par spectroscopie infra rouge

- **Principe**

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

Le principe est basé sur l'excitation, par l'énergie du rayonnement IR des transitions vibrationnelles. Les transitions électroniques ne sont pas effectuées du fait de l'insuffisance de l'énergie du rayonnement. Des transitions entre les différents niveaux quantiques de vibration résultent un signal sous forme de pics étroits et très rapprochés. Sur le plan de l'analyse quantitative, la spectroscopie infrarouge est moins performante

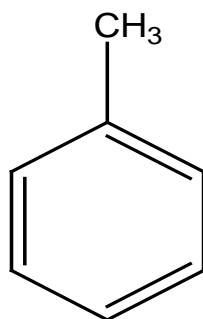
que la spectroscopie dans le visible et l'ultraviolet. La spectroscopie infrarouge est donc une technique très importante qui peut fournir des informations sur la structure du charbon actif, tels que les groupements fonctionnels de surface et peut produire des spectres de base pour les comparer ensuite à des spectres de même charbon contenant des espèces adsorbées. L'étude spectrale peut aussi fournir des informations sur les forces d'interactions impliquées dans le processus d'adsorption.

- **Mode expérimental**

Les spectres infrarouge en phase solide ont été enregistrés avec un spectromètre infrarouge de type Perkin-elmer FT-IR 2000 ». Le domaine des fréquences étudié est compris entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  ; ce qui permet de caractériser les groupements fonctionnels de surface qui nous intéressent. Pour observer les vibrations du réseau, les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans des pastilles de KBr. Les spectres infrarouges ont été réalisés à l'institut de chimie USTHB.

### III. APPLICATION A L'ADSORPTION EN MILIEU AQUEUX

Nous avons choisi la molécule de toluène pour les études d'adsorption sur les charbons actifs **CAC**, **CM-12k**, **DM<sub>31</sub>-12K**, **DM<sub>22</sub>-12K**, **DM<sub>13</sub>-12K** et **ND-12K**.



Toluène

Les principales caractéristiques physiques de cette molécule, sont regroupées dans le tableau II.4.

Tableau II.4. Principales caractéristiques physiques du toluène.

Propriétés physiques	
Masse molaire	92,14 g/mol
Point de fusion	- 95 °C
Point d'ébullition	110,6 °C
Densité	0,867
Solubilité dans l'eau	535 mg/L

- **Préparation des solutions**

La solution mère du polluant étudié a été préparée par dilution à une concentration inférieure à sa solubilité dans l'eau (200 mg/L).

### III.1.Méthodes de dosage

#### III.1.1. Spectroscopie UV-Visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les absorbances. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre UV-Visible JASCO. Type V-630, modèle piloté par un ordinateur. La longueur d'onde maximale est obtenue directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique ont été utilisées.



Figure II.8. Spectrophotomètre UV-Visible JASCO type V-630.

### III.1.1. 1. Etalonnage des solutions

Pour le composé étudié, nous avons utilisé une méthode qui consiste à préparer d'abord une solution-mère de concentration donnée (250 mg/L), à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées (20, 30, 50, 75 et 100 mg/L). Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV à une longueur d'onde  $\lambda = 207$  nm. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant l'absorbance ( $A$ ), au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration ( $C$ ) et qui obéit à la relation de *BEER-LAMBEET*.

$$A = \epsilon \cdot L \cdot C$$

**A:** l'absorbance.

**$\epsilon$  :** coefficient d'extinction ( $l\text{ cm}^{-1}\text{ mg}^{-1}$ ).

**L:** longueur de la cuve en (cm).

**C:** concentration de la solution étudié (mg/L) ou (mol/L)

## III.2. Cinétique d'adsorption

### III.2.1. Effet du temps de contact sur la cinétique d'adsorption

L'adsorption du toluène sur les échantillons imprégnés par 12 mmol/g de KOH a été réalisée dans des flacons de 100 ml à  $(20 \pm 2 \text{ °C})$ . Tous les flacons contiennent 50 ml d'une solution de (20, 30, 50, 75, 100 mg/L) du toluène ajoutée à 0.05 g de charbon actif. Une agitation horizontale est assurée dans un bain thermostaté pendant des intervalles de temps différents (de 10 à 300 min). Les échantillons sont filtrés, le filtrat est analysé par spectrophotométrie UV /Visible. Les différents résultats obtenus ont été représentés sous forme de courbes  $Q = f(t)$ .

### III.2.2. Calcul des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité du toluène adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante:

$$Q = (C_0 - C_r) \cdot V/m$$

**Q** : Quantité de polluant par unité de masse de charbon actif (en  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

**C<sub>r</sub>** : Concentrations résiduelles à l'équilibre ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

**V** : Volume de l'adsorbat (L).

**m** : Masse de l'adsorbant (g).

Le Taux d'adsorption est déduit à partir de l'équation suivante :

$$\text{Taux (\%)} = (C_0 - C_r) \cdot 100 / C_r$$

### III.2.3. Modèles cinétiques d'adsorption

#### III.2.3.1. Modèle pseudo- premier ordre

Pour une cinétique de pseudo premier ordre, Lagergren [66] a proposé l'équation suivante :

$$\log(Q_e - Q_t) = \frac{K_1}{2.303} t + \log Q_e$$

Avec :

$Q_e$  : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse à l'équilibre (mg/g)

$Q_t$  : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse à l'instant t (mg/g)

$K_1$  : Constante de vitesse d'adsorption ( $\text{mn}^{-1}$ )

La constante de vitesse  $k_1$  déduite de la pente de la droite.

#### III.2.3.2. Modèle pseudo-second ordre

Pour traduire l'existence d'un équilibre entre une espèce en solution et l'espèce adsorbée Y.S.Ho [67]

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$$

Avec  $K_2$ , la constante de vitesse de second ordre d'adsorption ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ),  $Q_e$  ; la quantité de l'adsorbat à l'équilibre, les valeurs de  $K_2$  et  $Q_e$  peuvent être calculé à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite  $t / Q_t$  en fonction de t.

Cette équation s'avère plus adaptée pour décrire les données expérimentales que le modèle pseudo premier ordre pour de nombreux adsorbants [68].

### III.2.4. Transfert de matière interne

L'application de la loi de Fick pour l'étude de la pénétration d'un liquide ou d'un gaz dans un milieu poreux a permis de quantifier le coefficient de diffusion.

La diffusion d'un liquide est un phénomène complexe qui peut être influencée par plusieurs facteurs. Cependant certaines hypothèses doivent être émises :

Le coefficient de diffusion est constant pendant l'expérience. Aucune étape cinétique ne se produit dans le transfert de matière telle que la réaction chimique et l'évaporation.

#### III.2.4.1. Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire

Plusieurs études [87-88] concernant la pénétration d'un liquide ou d'un gaz dans un milieu poreux ont conduit à la proposition de plusieurs modèles sans qu'aucune théorie définitive n'en ressorte.

Une solution simplifiée du problème consiste à considérer des particules de l'adsorbat comme des sphères dans lesquelles le liquide ou le gaz diffuse selon les lois classiques de Fick. La vitesse de transfert d'une substance diffusant à travers une aire de section  $S$  est proportionnelle au gradient de concentration à ce niveau, suivant les deux équations de Fick.

$$\mathbf{J} = -D \text{ grad}C$$

Cette équation s'applique quand le gradient de concentration ne change pas pendant le processus.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div} \mathbf{J} \quad (\text{II.5})$$

**Avec  $\mathbf{J}$**  : flux de diffusion de la substance considérée par unité de temps.

L'application de ces deux équations pour une particule sphérique de rayon  $r_0$  traitée en coordonnées polaires (diffusion radiale) conduit à l'expression suivante

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div}(-D\text{grad}C) = D\left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2\partial C}{r\partial r}\right] \quad (\text{II.6})$$

Avec :

**C** : concentration de la substance qui diffuse à l'intérieure de la sphère au temps  $t$  (**mg/L**)

**D** : coefficient de diffusion (**cm<sup>2</sup>.mn<sup>-1</sup>**)

**r** : rayon moyen de la particule (**nm**).

Moyennant les conditions aux limites et initiales ci-dessous :

$$\text{➤ } r > r_0 \quad \text{à } t = 0 \quad ; \quad C(r) = C_0$$

$$\text{➤ } 0 < r < r_0 \quad \text{à } t = 0 \quad ; \quad C(r) = 0$$

$$\text{➤ } r = r_0 \quad \text{à } t > 0 \quad ; \quad C(r) = 0$$

La résolution de l'équation (II.6) dont l'intégration entre  $r = 0$  et  $r = r_0$  conduit à l'expression suivante :

$$\frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_e} = F(t) = 1 - \frac{6}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left[-\frac{n^2 \pi^2}{r_0^2} Dt\right] \quad (\text{II.7})$$

$F(t)$  peu être considérée comme étant la fraction de polluant adsorbé au temps  $t$  et peu être exprimée comme suit :

$$\text{➤ } F(t) = 0 \quad \text{pour } t = 0$$

$$\text{➤ } F(t) = 1 \quad \text{pour } t = \infty$$

L'équation (II.7) est en général utilisée sous sa forme simplifiée [49- 47- 9]

$$F(t) = \left[1 - \exp\left(-\frac{D\pi^2}{r_0^2} t\right)\right]^{1/2}$$

La pente du droit représentant  $\ln [1-F^2(t)]$  en fonction de  $t$ , conduit à la valeur du coefficient de diffusion  $D$ .

### III.3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées à différentes concentrations de la solution polluante par l'introduction des masses d'adsorbant de 0.05 g dans une série de petits flacons. Auxquelles nous ajoutons un même volume (50 ml) de la solution polluante à des concentrations différentes. Ces flacons sont placés dans un bain thermostaté à température ambiante ( $20 \pm 2$ ) °C pendant un temps de contact d'équilibre de 2 heures pour chaque type de ces adsorbants.

Par la suite, le contenu de chaque flacon est filtré et les filtrats sont analysés par spectrophotométrie UV / Visible. Les différents résultats obtenus ont été représentés sous forme de courbes  $Q = f(C_e)$ .

#### III.3.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Plusieurs auteurs ont établi une classification des isothermes d'adsorption en phase aqueuse en fonction de leur forme et de leur pente initiale.

Nous présentons ci-dessous uniquement les plus utilisés, ceux de Langmuir et de Freundlich

##### ➤ Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est l'une des plus classiques, elle a été proposée en 1918 [69] ce modèle théorique d'adsorption en couche monomoléculaire, repose sur les hypothèses suivantes :

- ✓ Existence de sites définis d'adsorption.
- ✓ Une seule molécule adsorbée par site.
- ✓ Tous les sites sont énergiquement équivalents.
- ✓ Absence d'interaction entre les molécules adsorbées.

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$Q_e = \frac{Q_0 \cdot K_1 \cdot C_e}{1 + K_1 C_e}$$

**Avec :**

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

$Q_0$  : la capacité maximale théorique ;

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

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

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme peut être très inférieur à 1. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide :

$$Q_e = Q_0 \cdot K_L \cdot C_e$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme devient largement supérieur à 1. Cela implique que  $Q_e$  tend vers  $Q_0$ . Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 K_L C_e} + \frac{1}{Q_0}$$

A partir de cette équation, on peut tracer  $1/Q_e$  en fonction de  $1/C_e$ . On obtient alors des droites dont la pente est  $1/(Q_0 K_L)$ , et l'ordonnée à l'origine  $1/Q_0$ . Pour chaque droite obtenue, nous avons déterminé le coefficient de corrélation  $R^2$  [70].

### ➤ Modèle de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle se présente sous la forme :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$$

Q : Quantité adsorbée par gramme du solide.

C<sub>e</sub> : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K<sub>f</sub> et 1/n : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

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

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

En traçant **Ln Q** en fonction de **Ln C<sub>e</sub>**, on obtient une droite de pente **1/nf** et d'ordonnée à l'origine **Ln K<sub>f</sub>**.

#### III.4. Effet du pH sur l'adsorption en milieu aqueux

En pratique une masse de 0.05 g de chaque échantillon préparé et du charbon actif commercial est mise en suspension dans 50 ml de la solution de toluène de 100 mg/L. Nous avons ensuite ajusté les pH dans la gamme de pH = 2 à pH = 12 à l'aide de l'acide HCl (0.1N) ou de la base NaOH (0.1N). Ensuite, les suspensions ont été agitées dans un bain thermostaté à (20 ± 2) °C pendant un temps de contact d'équilibre de 2 heures, puis filtrées et les filtrats ont été analysés par spectrophotométrie UV / Visible.

### III.5. Effet de la température sur l'adsorption en milieu aqueux

La température a un effet remarquable sur le phénomène de l'adsorption en milieux aqueux. L'influence de la température sur l'adsorption du toluène a été étudiée à une concentration de 100 mg/L.

Des masses de 0.05 g des charbons actifs synthétisés **CM-12K**, **DM<sub>31</sub>-12K**, **DM<sub>22</sub>-12K**, **DM<sub>13</sub>-12K** et **ND-12K** et de charbon actif commercial (CAC) ont été préparées dans 50 ml de solution du toluène à pH égale à 6.26. Ces solutions ont été ensuite agitées dans un bain thermostaté à différentes températures (20, 30 et 40 °C). Pendant deux heures pour chaque type de ces adsorbants, puis filtrées et analysés par spectrophotométrie UV / Visible.

#### III.5.1. Paramètres thermodynamiques

L'étude de l'effet de la température sur l'adsorption toluène en milieux aqueux sur les charbons actifs obtenus, nous a permis de déterminer certains paramètres thermodynamiques spécifiques, pour ces charbons actifs :  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  et  $\Delta G^0$ . En appliquant la relation suivante

$$K_c = (C_0 - C_e)/C_e \quad (\text{II.8})$$

**Avec**  $K_c$  : la constante d'équilibre.

$C_0$  : Concentration initiale (mg/L).

$C_e$  : Concentration à l'équilibre (mg/L).

La chaleur d'adsorption est déterminée par une relation qui lie la constante relative d'équilibre  $K_c$  à la chaleur d'adsorption et à la température T. (principe générale de clausus Clapeyron) dont les relations sont les suivantes suivante :

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^0}{R.T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (\text{II.9})$$

En portant  $\ln K_c$  en fonction de  $1/T$ , on obtient une droite dont la pente permet de déterminer  $\Delta H^\circ$  (en kJ/mol). Et l'ordonnée à l'origine permet de calculer la variation de l'entropie de l'adsorption  $\Delta S^\circ$  (en J/K.mol).

Enfin, la valeur de la variation de l'enthalpie standard libre d'adsorption  $\Delta G^\circ$  en (kJ/mol) est déduite à partir de l'équation suivante :

$$\Delta G^0 = -R. T. \ln K_c \quad (\text{II.10})$$

---

***CHAPITRE III***

***RESULTATS ET DISCUSSIONS***

---

## I. COMPOSITION ELEMENTAIRE DES PRECURSEURS.

### I.1.Composition Biochimique des noyaux de dattes

La composition biochimique des noyaux de dattes est variable selon les variétés. Les résultats des analyses effectuées sur la variété de (**Deglet Noir**) sont résumés dans le tableau III.1.

**Tableau III.1 : Composition Biochimique des noyaux de dattes (Deglet- Noir).**

Eléments à doser	Valeur en (%)
<b>Humidité</b>	<b>15,76</b>
<b>Lipide</b>	<b>4,39</b>
<b>Protéine</b>	<b>10,71</b>
<b>Sucres totaux</b>	<b>11,75</b>
<b>Sucres réducteurs</b>	<b>6,50</b>
<b>Cellulose brute</b>	<b>37,00</b>
<b>Cendre</b>	<b>1,74</b>
<b>Sodium</b>	<b>0,20</b>
<b>Potassium</b>	<b>0,67</b>
<b>Calcium</b>	<b>0,23</b>
<b>Phosphore</b>	<b>0,32</b>
<b>Magnésium</b>	<b>0,06</b>
<b>Matières non déterminées</b>	<b>1,67</b>

Nous remarquons que la cellulose est le principal constituant des noyaux de dattes, que le taux de cendres est négligeable devant celui des substances organiques.

### I.2.Composition élémentaire, cendre-humidité des noyaux de dattes et charbon Ménouna.

Le taux de cendre exprimé en (%) est le rapport entre le poids des cendres laissés par la combustion à 820°C, pendant quatre heures, et le poids de l'échantillon sec initial.

#### 1. noyaux de dattes

La composition en éléments principaux, les taux de cendres et d'humidité des noyaux de dattes sont regroupés dans le tableau III.2.

**Tableau III.2: Analyse élémentaire, taux de cendres et d'humidité des noyaux de Dattes (O\*: a été déterminé pare différence).**

Noyaux de dattes (NOD)	Analyse élémentaire (%)					Cendres (%)	Eau (%)
	C	H	N	S	O*		
	42,31	6,73	0,98	0,25	45,54	1,70	12,00

Il semble d'après ces résultats, que le taux de cendres de notre matériau est très faible, ceci est une caractéristique intéressante en vue de son utilisation pour la préparation de charbon actif.

## 2. Charbon Ménouna

**Tableau III.3 : Composition élémentaire et préliminaire du charbon Menouna (O\*: a été déterminé pare différence).**

Charbon Ménouna (CHM)	Analyse élémentaire (%)					Cendres (%)	Eau (%)
	C	H	N	S	O*		
	81,4	5,0	1,0	1,5	11,1	3,40	2

Il semble, à la vue de ces résultats, que le charbon brut présente un taux assez faible de cendre et d'humidité

## II. PERTE DE MASSE DES ECHANTILLONS A LA CARBONISATION

### II.1.Effet de la de composition du mélange

Les rendements des précurseurs imprégnés et non imprégnés, carbonisés à 800 °C pendant une heure, sont déterminées par pesée avant et après carbonisation. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Effet de la composition du mélange sur le rendement.

CA Non imprégnés	rendement (%)	CA Imprégnés par 12 mmol /g de KOH	rendement (%)
CM	69,63	CM-12K	67,59
DM <sub>13</sub>	59,98	DM <sub>13</sub> -12K	52,70
DM <sub>22</sub>	42,83	DM <sub>22</sub> -12K	40,59
DM <sub>31</sub>	37,09	DM <sub>31</sub> -12K	33,83
ND	27,24	ND-12K	13,89

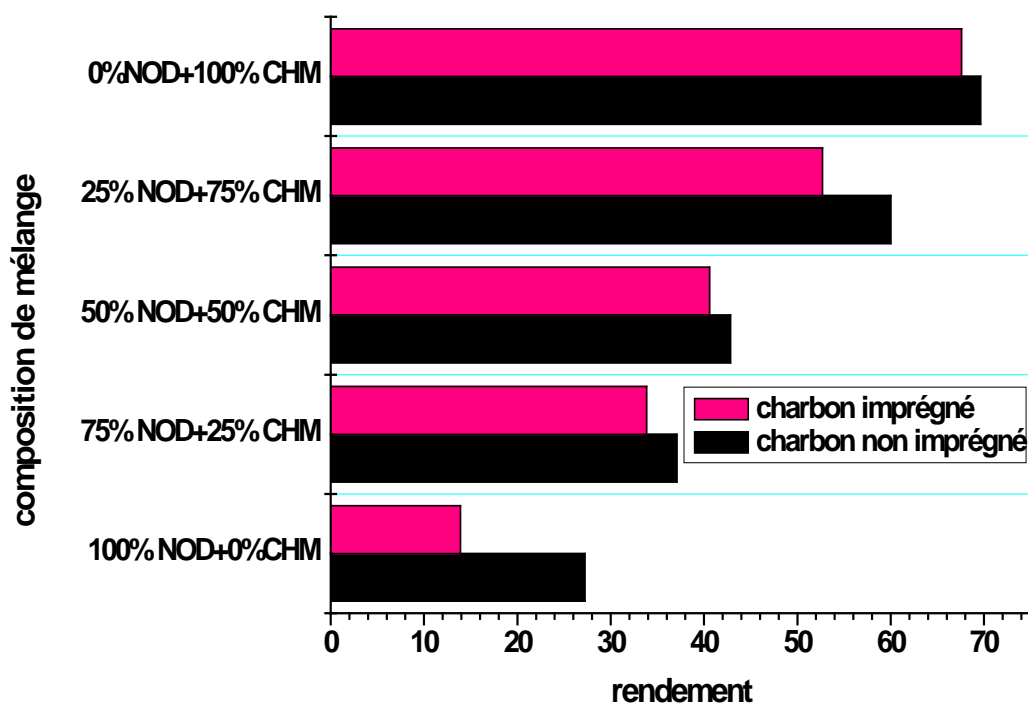


Figure III.1 : Effet de la de composition du mélange sur le rendement.

D'après ces résultats, nous constatons que le rendement du charbon imprégné est toujours inférieur à celui du charbon non imprégné quelque soit la composition, et que le rendement augmente quand le pourcentage du charbon minéral augmente.

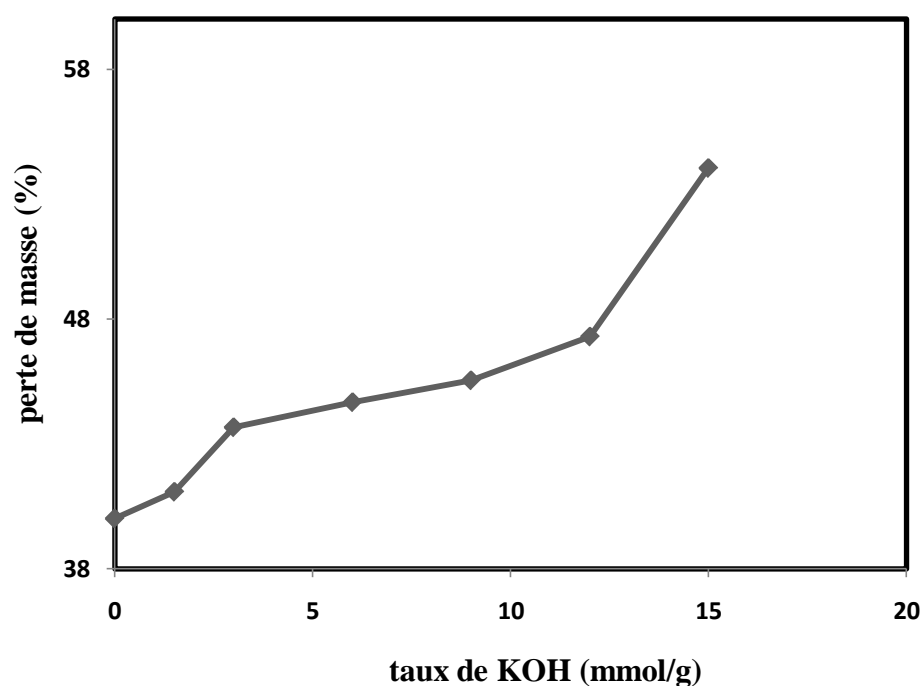
## II. 2.Effet de taux d'imprégnation

Les Pertes de masse des échantillons imprégnés par différents taux de KOH et carbonisés à 800 °C pendant une heure, sont déterminés par pesée avant et après

carbonisation. Pour cela nous avons choisi un seul mélange (75% NOD + 25% CHM), les valeurs sont regroupées dans le tableau III.5.

**Tableau III.5 : effet du taux d'imprégnation sur la perte de masse**

Taux d'imprégnation (mmol /g)	Perte de masse (%)
0,0	40,01
1,5	41,07
3,0	43,66
6,0	44,67
9,0	45,54
12,0	47,30
15,0	56,04



**Figure III.2 : effet du taux d'imprégnation sur la perte de masse**

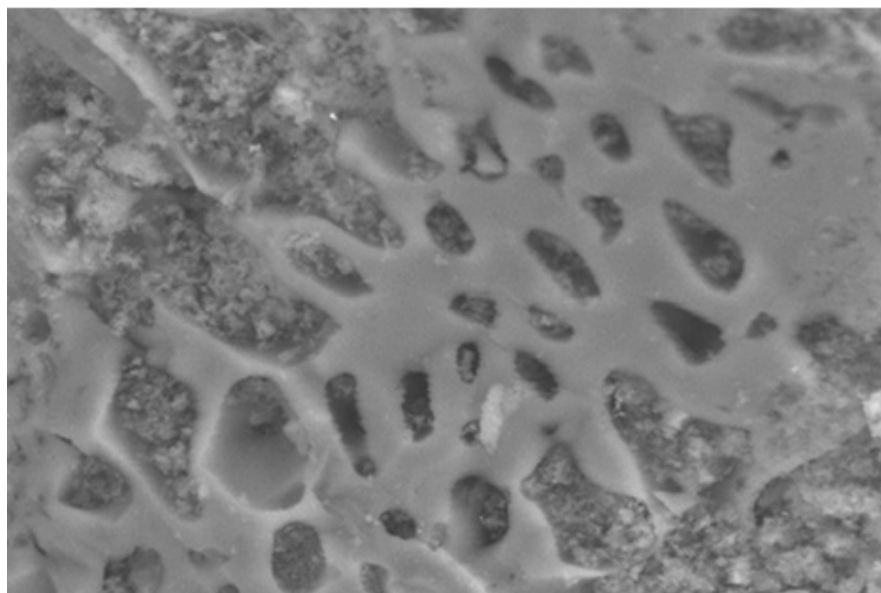
Les résultats illustrés par la figure III.2 montrent que l'augmentation du taux de KOH affecte considérablement le rendement de charbon obtenu.

### III. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE SURFACE

#### III.1. Etude de la texture par microscope électronique à balayage (MEB).

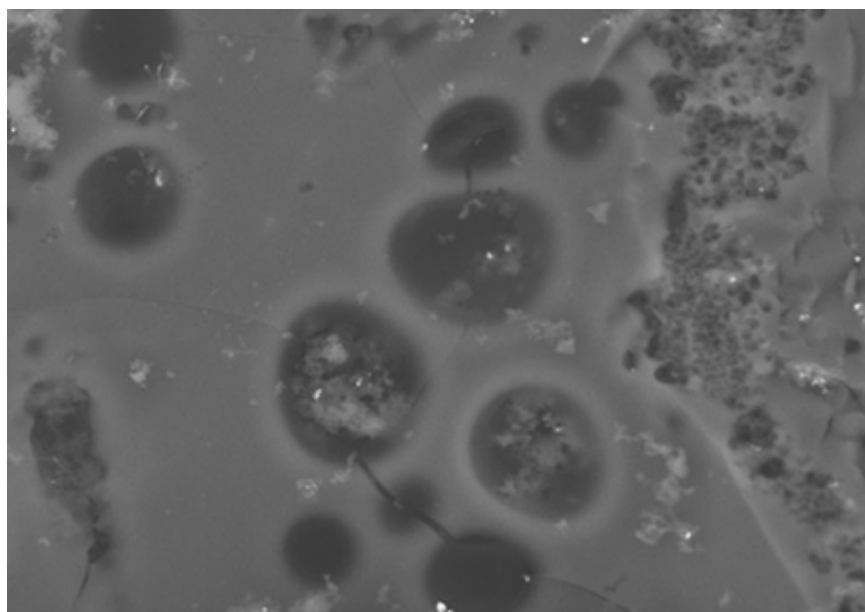
Les observations au microscope électronique à balayage des charbons ND-12K, DM<sub>22</sub>-12K, DM<sub>13</sub>-12K et CM-12K sont représentées sous forme de clichés sur les figures (III.3, III.4, III.5, III.6).

Ces figures montrent bien la porosité très développée, avec une certaine hétérogénéité sur la surface de ces charbons actifs préparés.



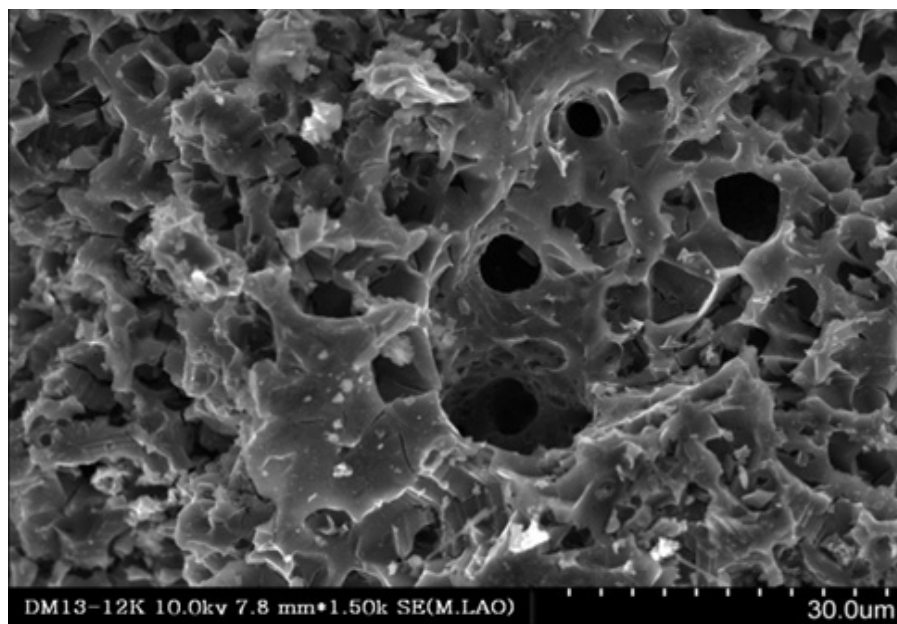
ND-12K

**Figure III.3 :** Observation du charbon ND-12K., par microscopie électronique à balayage.



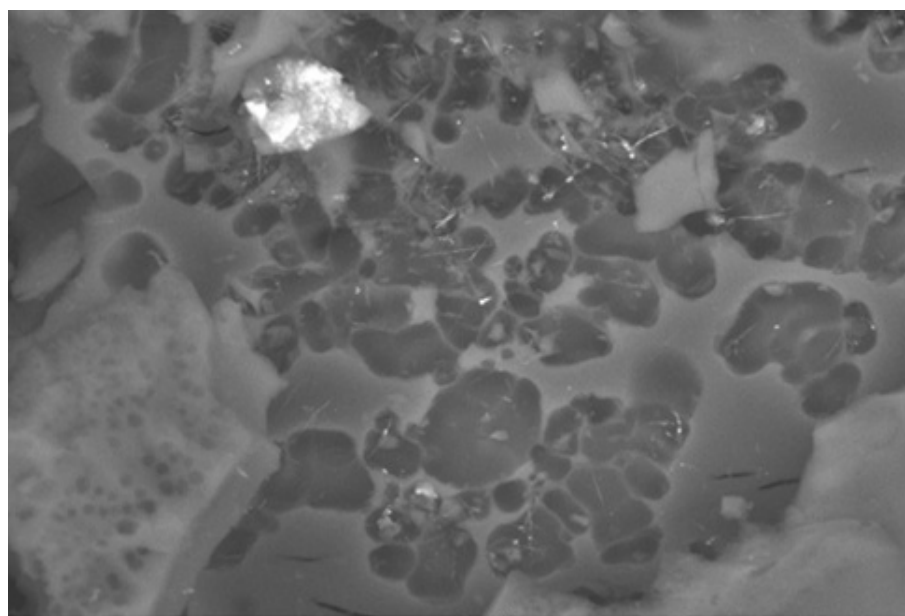
DM22-12K

**Figure III.4 :** Observation du charbon DM<sub>22</sub>-12K., par microscopie électronique à balayage.



DM13-12K

Figure III.5 : Observation du charbon DM<sub>13</sub>-12K, par microscopie électronique à balayage.



CM-12K

Figure III.6 : Observation du charbon CM-12K, par microscopie électronique à balayage.

### III.2. Détermination de la texture poreuse par l'adsorption de l'azote

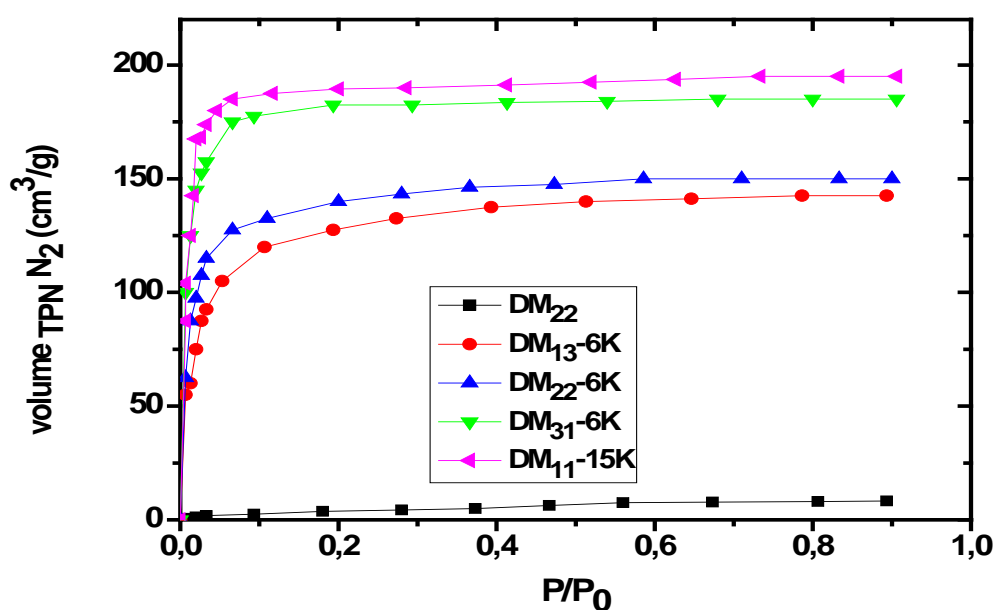
Nous donnons dans le tableau III.6, les surfaces spécifiques en fonction de pourcentage de mélange de noyaux de dattes «NOD» avec le charbon minéral «CHM», imprégnés par 6 mmol/g de KOH et carbonisés à 800 °C.

**Tableau III.6 : Variation de  $S_{N_2}$  des trois précurseurs, imprégnés par KOH et carbonisés à 800 °C en fonction du pourcentage noyaux de dattes « NOD» et du charbon Ménouna « CHM » pour chaque mélange**

Echantillon	DM <sub>13</sub> -6K	DM <sub>22</sub> -6K	DM <sub>31</sub> -6K
$S_{N_2}(m^2/g)$	395	603	656

Les résultats montrent que l'aire de surface des mélanges "NOD, CHM" imprégnés par 6 mmol/g de l'hydroxyde de potassium augmente avec le pourcentage de Noyaux de dattes. Et nous remarquons que cette aire de surface est nettement plus important pour 75% de noyaux de dattes carbonisé avec 25% de charbon Ménouna « DM<sub>31</sub> -6K».

Nous représentons sur la figure suivante les isothermes d'adsorption des charbons traités par 6 mmol/g et 15 mmol/g de KOH, carbonisé à 800 °C pendant une heure.



**Figure III.7 : Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K sur les mélanges de noyaux des dattes et charbon Ménouna, traité par KOH et carbonisé à 800 °C.**

Nous remarquons que ces isothermes sont de type I de la classification de Bruanuer, la branche d'adsorption est horizontale dans le domaine de pression relative ; ceci est dû au remplissage des micropores à basse pression relative ( $p/p_0$ ). Cette caractéristique montre que la texture poreuse de ces charbons est principalement microporeuse.

### III.3. Détermination de la texture poreuse par l'adsorption de dioxyde de carbone

La surface spécifique et la distribution poreuse sont deux caractéristiques qui induisent le mécanisme de l'adsorption et qui influencent les capacités d'adsorption.

Nous représentons dans le tableau III.7, Les valeurs de la surface spécifique équivalente ( $S$ ), et le volume microporeux ( $w_0$ ), des charbons activés par 12 mmol/g de KOH : CAC, CM-12K, DM<sub>31</sub>-12K, DM<sub>22</sub>-12K, DM<sub>13</sub>-12K, ND-12K et des charbons CM, DM<sub>31</sub>, DM<sub>22</sub>, DM<sub>13</sub> et ND.

D'après les résultats du tableau nous constatons que Le volume poreux et la surface spécifique sont importants pour les charbons imprégnés, notamment le charbon CM-12K. Par contre, ils sont faibles pour les charbons non imprégnés.

Et que la microporosité croît avec l'augmentation du pourcentage de charbon minérale "CHM" pour les échantillons imprégnés par KOH.

**Tableau III.7 : Surfaces spécifiques équivalentes, et les volumes microporeux, des charbons actifs DM-12k, DM<sub>31</sub>-12K, DM<sub>22</sub>-12K, DM<sub>13</sub>-12K, ND-12K, CM, DM<sub>31</sub>, DM<sub>22</sub>, DM<sub>13</sub> et ND [73].**

CA Non imprégnés	$W_0$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$S$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	CA Imprégnés par 12 mmol /g de KOH	$W_0$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$S$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
CM	0,169	438	CM-12K	0,493	1275
DM <sub>13</sub>	0,146	378	DM <sub>13</sub> -12K	0,466	1206
DM <sub>22</sub>	0,195	504	DM <sub>22</sub> -12K	0,427	1107
DM <sub>31</sub>	0,128	331	DM <sub>31</sub> -12K	0,383	990
ND	0,232	606	ND-12K	0,367	966

CAC: ( $W_0 = 0.53 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $S = 1299 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

### III.4. Distribution de la microporosité par calorimétrie d'immersion

#### III.4. 1. Mélanges non imprégnés et carbonisés

Les enthalpies d'immersions expérimentales  $(-\Delta H)_{\text{exp}}$  et calculées  $(-\Delta H)_{\text{the}}$  des mélanges carbonisés non imprégnés, immergés dans le benzène sont présentés dans le tableau III.8.

**Tableau III.8 : Les enthalpies d'immersions expérimentales  $(-\Delta H)_{\text{exp}}$ , et calculées  $(-\Delta H)_{\text{the}}$ , des mélanges non imprégnés, carbonisés à 800 °C, immergés dans Le benzène [73].**

Enthalpies d'immersion (j/g)	DM <sub>31</sub>	DM <sub>22</sub>	DM <sub>13</sub>
$(-\Delta H)_{\text{exp}}$	≈ 0	≈ 0	≈ 0
$(-\Delta H)_{\text{the}}$	43,89	57,86	36,08

Nous remarquons que les enthalpies d'immersion expérimentales des mélanges carbonisés sont nulles, Ces résultats montrent que ces charbons sont caractérisés par une texture poreuse très fine, inaccessible à la molécule de benzène, l'absence de surface externe est confirmée par l'enthalpie d'immersion expérimentale qui est aussi en accord avec la faible surface spécifique déterminées par la méthode de (B.E.T).

#### III.4. 2. Mélanges imprégnés par 12mmol/g de KOH et carbonisés

##### III.4. 1.1. L'effet de taux d'imprégnation.

Le tableau III.9 donne les valeurs des enthalpies d'immersions expérimentales  $(-\Delta H)_{\text{exp}}$  et calculées  $(-\Delta H)_{\text{the}}$  pour le mélange (25%) NOD+ (75%) CHM imprégné par différents taux de KOH et carbonisé à 800 °C (1 heure de palier), immergé dans les liquides organiques (Benzène, Cyclohexane, Tétrachlorure de carbone et  $\alpha$ -pinène).

Tableau III.9 : Enthalpies d'immersions expérimentales  $(-\Delta H)_{exp}$  et calculées  $(-\Delta H)_{the}$ , du mélange (25% NOD+ 75% CHM) imprégné par différents taux de KOH et carbonisé à 800°C pendant 1 heure, immergé dans différents liquides organiques [73].

Benzène ( $\phi=0.41\text{nm}$ )				
Taux de KOH (mmol/g)	$w_o$ (cm <sup>3</sup> /g)	$(-\Delta H)_{the}$ (J/g)	$(-\Delta H)_{exp}$ (J/g)	$(w/w_o)10^2$
0	0,146	36,10	00,00	00,00
3	0,189	63,50	06,80	10,70
6	0,222	84,00	25,40	30,20
9	0,267	90,10	65,40	72,50
12	0,466	141,00	110,00	78,00
Cyclohexane ( $\phi=0.54\text{ nm}$ )				
Taux de KOH (mmol/g)	$w_o$ (cm <sup>3</sup> /g)	$(-\Delta H)_{th}$ (J/g)	$(-\Delta H)_{exp}$ (J/g)	$(w/w_o)10^2$
0	0,146	22,60	0,00	00,00
3	0,189	39,80	0,00	00,00
6	0,222	56,70	2,00	03,50
9	0,267	68,60	17,30	20,80
12	0,466	11,70	84,40	75,60
Tétrachlorure de carbone ( $\phi=0.63\text{ nm}$ )				
Taux de KOH (mmol/g)	$w_o$ (cm <sup>3</sup> /g)	$(-\Delta H)_{th}$ (J/g)	$(-\Delta H)_{exp}$ (J/g)	$(w/w_o)10^2$
0	0,146	34,70	00,00	00,00
3	0,189	61,20	00,00	00,00
6	0,222	30,40	00,00	00,00
9	0,267	68,80	10,50	12,10
12	0,466	135,70	65,00	47,90
$\alpha$ -pinène ( $\phi=0.80\text{ nm}$ )				
Taux de KOH (mmol/g)	$w_o$ (cm <sup>3</sup> /g)	$(-\Delta H)_{th}$ (J/g)	$(-\Delta H)_{exp}$ (J/g)	$(w/w_o)10^2$
0	0,146	32,60	00,00	00,00
3	0,189	57,70	00,00	00,00
6	0,222	76,30	00,00	00,00
9	0,267	81,80	05,90	07,20
12	0,466	127,90	59,70	46,70

Ces résultats montre que :

L'enthalpie d'immersion expérimentale  $(-\Delta H)_{exp}$  est toujours inférieure à l'enthalpie d'immersion calculée  $(-\Delta H)_{the}$  quelque soit le liquide d'immersion utilisé.

Pour un taux d'imprégnation de 12mmol/g de KOH, le pourcentage du volume microporeux accessible à la molécule de benzène ( $\phi=0.41\text{nm}$ ) est supérieur à celui qui est accessible à la molécule du  $\alpha$ -pinène ( $\phi=0.80\text{ nm}$ ).

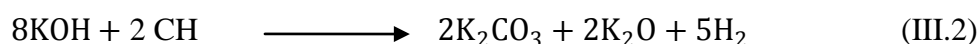
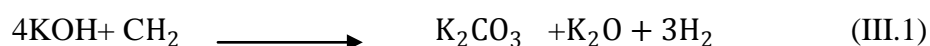
En effet l'accessibilité à la microporosité décroît quand le diamètre des molécules du liquide d'immersion augmente.

L'augmentation de l'enthalpie d'immersion, avec le taux d'imprégnation peut être expliquée par la réaction d'activation de plus en plus importante quand le taux de KOH augmente.

L'augmentation du pourcentage de volume microporeux accessible par un même liquide avec le taux d'imprégnation peut s'expliquer par l'élargissement progressif de la taille des pores qui est d'autant plus important que le taux de KOH augmente, ce qui montre qu'un procédé d'activation intervient durant la pyrolyse des précurseurs en présence de potasse ; cette hypothèse est appuyée par la formation plus importante de  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$  durant le traitement thermique selon les réactions suivantes :

#### a) Transformation de l'hydroxyde de potassium

YAMASHITA et OUCHI [82] ont proposé les réactions suivantes pour illustrer les interactions entre l'hydroxyde de potassium et matériaux carbonés.



Au cours de la carbonisation ; l'hydroxyde se transforme partiellement en carbonate.

Nous remarquons, par ailleurs que ces deux réactions produisent de l'hydrogène.

#### b) Décomposition du carbonate en complexe de surface et de dioxyde de carbone

Les carbonates ainsi formés se décomposent en présence de matière carbonée en dioxyde de carbone avec formation de complexes d'après MINS et PABST [83], selon la réaction(III.3)



Ou  $C_sOK$  et  $C_sK$  représentent les complexes de surfaces qui sont des sites de gazéification.

Le dioxyde de carbone formé est partiellement retenu par l'hydroxyde en excès selon la réaction (III.4)

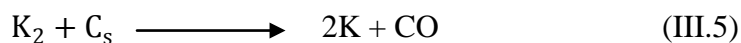


### c) Réaction de gazéification du carbone avec dégagement de monoxyde de carbone

L'évolution de monoxyde de carbone observée serait due aux réactions suivantes

Proposés par FOX et White [84], Krogerc [85] et plu tard par MC.Kee

et Chtrrji [86].



La réaction de gazéification de la substance carbonée fait alors développer le volume microporeux par attaque des complexes de surfaces.

Donc nous pouvons dire que l'hydroxyde de potassium a pour effet d'élargir les pores.

#### III.4. 1.2. Effet de la composition du mélange

Le tableau III.10 donne les valeurs des enthalpies d'immersion théoriques et expérimentales pour les mélanges imprégnés par 12mmol/g de KOH, carbonisés à 800°C avec une heure de palier, immergés dans différents liquide organiques.

**Tableau III.10 : Enthalpies d'immersion théoriques  $(-\Delta H)_{the}$  et expérimentales  $(-\Delta H)_{exp}$  des charbons DM<sub>13</sub>-12K, DM<sub>22</sub>-12K et DM<sub>31</sub>-12K, immergés dans différentes liquide organiques [73].**

Benzène ( $\phi=0.41\text{nm}$ )				
Echantillons ND(%) CM(%)	$w_0$ (cm <sup>3</sup> /g)	$(-\Delta H)_{the}$ (J/g)	$(-\Delta H)_{exp}$ (J/g)	$(w/w_0)10^2$
DM <sub>13</sub> -12K	0,466	141,0	110,0	78,0
DM <sub>22</sub> -12K	0,428	127,1	107,7	84,7
DM <sub>31</sub> -12K	0,383	124,5	95,0	76,6
Cyclohexane ( $\phi=0.54\text{ nm}$ )				
Echantillons ND(%) CM(%)	$w_0$ (cm <sup>3</sup> /g)	$(-\Delta H)_{the}$ (J/g)	$(-\Delta H)_{exp}$ (J/g)	$(w/w_0)10^2$
DM <sub>13</sub> -12K	0,466	111,7	84,4	75,6
DM <sub>22</sub> -12K	0,428	100,8	74,2	73,6
DM <sub>31</sub> -12K	0,383	75,1	49,3	65,6
Tétrachlorure de carbone ( $\phi=0.63\text{ nm}$ )				
Echantillons ND(%) CM(%)	$w_0$ (cm <sup>3</sup> /g)	$(-\Delta H)_{the}$ (J/g)	$(-\Delta H)_{exp}$ (J/g)	$(w/w_0)10^2$
DM <sub>13</sub> -12K	0,466	135,7	65,0	47,9
DM <sub>22</sub> -12K	0,428	122,5	51,2	41,8
DM <sub>31</sub> -12K	0,383	120,0	49,1	40,9
$\alpha$ -pinène ( $\phi=0.80\text{ nm}$ )				
Echantillons ND(%) CM(%)	$w_0$ (cm <sup>3</sup> /g)	$(-\Delta H)_{the}$ (J/g)	$(-\Delta H)_{exp}$ (J/g)	$(w/w_0)10^2$
DM <sub>13</sub> -12K	0,466	127,9	59,7	46,7
DM <sub>22</sub> -12K	0,428	115,4	46,5	40,3
DM <sub>31</sub> -12K	0,383	114,0	41,8	36,7

Nous constatons que l'enthalpie d'immersion expérimentale  $(-\Delta H)_{exp}$  est toujours inférieure à l'enthalpie d'immersion calculée  $(-\Delta H)_{the}$  quelque soit le liquide d'immersion utilisé et que les valeurs des enthalpies d'immersion et le pourcentage du volume microporeux accessible par un même liquide augmentent lorsque le pourcentage du CHM augmente.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux des surfaces spécifiques équivalentes (S) obtenus par adsorption de dioxyde de carbone.

## IV. PROPRIETES CHIMIQUES DE SURFACE

### IV.1. Analyse élémentaire

La composition élémentaire, teneur en cendre et humidité des charbons actifs obtenus sont reportés dans le tableau III.11.

**Tableau III.11** : Analyse élémentaire, des charbons CM,DM<sub>31</sub>, DM<sub>22</sub>, DM<sub>13</sub>, ND, CM-12K, DM<sub>31</sub>-12K, DM<sub>22</sub>-12K, DM<sub>13</sub>-12K et ND-12K [61].

Composition	% N	% C	% H	% S	% O*
<b>Charbons non imprégnés</b>					
CM	1,12	84,04	0,84	0,00	14,00
DM13	0,25	74,75	0,69	0,00	24,31
DM22	0,25	76,66	0,79	0,00	22,30
DM31	0,23	77,32	0,36	0,00	22,08
ND	0,27	66,91	0,40	0,00	32,42
<b>Charbons imprégnés par 12 mmol /g de KOH</b>					
CM-12K	0.32	91.36	0.24	0.00	8.08
DM <sub>13</sub> -12K	0.83	84.83	0.92	0.00	13.43
DM <sub>22</sub> -12K	0.98	84.68	0.11	0.00	14.23
DM <sub>31</sub> -12K	0.78	86.44	0.96	0.00	11.82
ND-12K	1.35	81.19	0.34	0.00	17.12

(O\*: a été déterminé pare différence).

D'après ces résultats, nous constatons que la méthode d'activation influe sur la composition des échantillons. En effet, dans le cas des échantillons imprégnés, le pourcentage d'hydrogène, des cendres et d'oxygène, est faible par rapport aux échantillons non imprégnés. Le pourcentage de carbone est plus élevé dans les échantillons imprégnés par rapport aux échantillons non imprégnés, notamment pour le charbon CM-12K (91.36 %), qui présente un pourcentage de carbone plus marqué par rapport aux autres charbons.

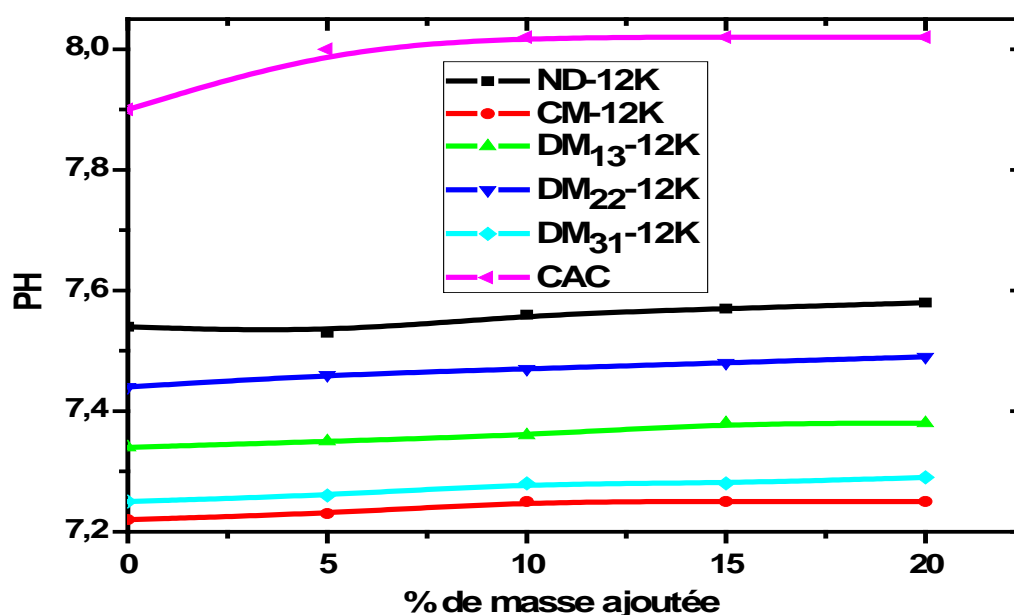
Par contre, le charbon ND-12K (81.19%), montre un faible taux de carbone. En générale, nous pouvons conclure que les échantillons sont riches en carbone.

#### IV.2. Point de charge nulle (PCN)

Les résultats obtenus pour les mesures de point de charge nulle (PCN) déterminés par la titration de masse, sont représentés sur la figure III.8.

**Tableau III.12 : points de charge nulle (PCN) des cinq échantillons imprégnés par 12 mmol/g de KOH.**

PCN					
CAC	CM-12K	DM <sub>13</sub> -12K	DM <sub>22</sub> -12K	DM <sub>31</sub> -12K	ND-12K
8.02	7,25	7,38	7,49	7,28	7,58



**Figure III.8 : Evolution de pH des Charbons en fonction du pourcentage de masse des adsorbants**

Le charbon actif commercial, CAC, présente un caractère basique. Par contre, les cinq charbons activés par 12 mmol/g d'hydroxyde de potassium (CM-12K, DM<sub>31</sub>-12K, DM<sub>22</sub>-12K, DM<sub>13</sub>-12K et ND-12K) présentent des valeurs de pH proche du milieu neutre (Fig.III.8); par conséquent, ces échantillons peuvent présenter un caractère amphotère.

### IV.3. Spectroscopie FTIR

Les spectres FTIR des échantillons imprégnés et non imprégnés sont représentés sur les figure III.9 et III.10

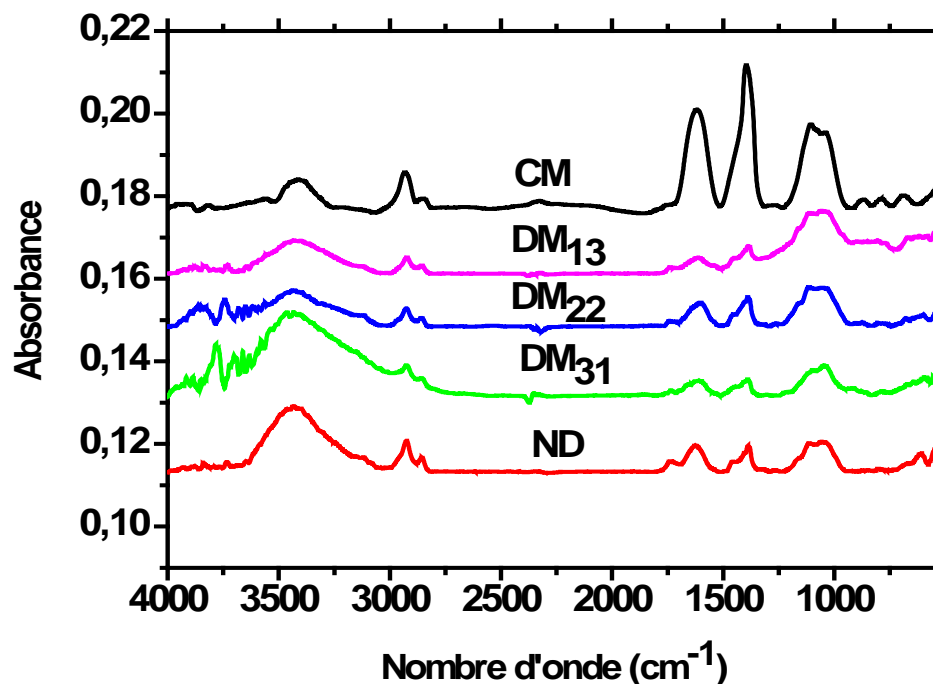


Figure III.9 : Spectre FTIR des charbons CM, DM<sub>31</sub>, DM<sub>22</sub>, DM<sub>13</sub> et ND.

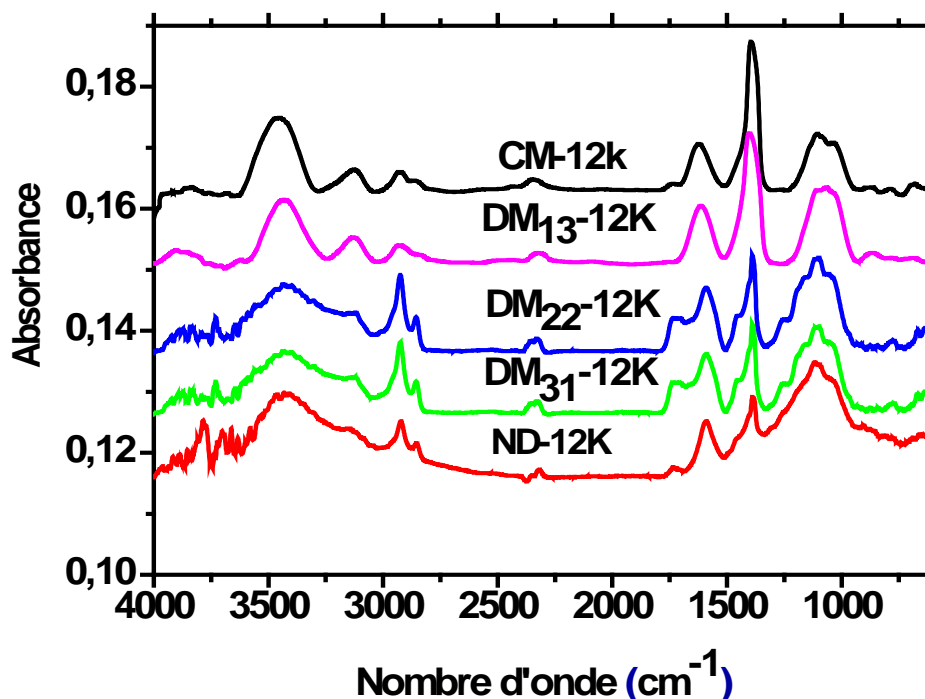


Figure III.10 : Spectre FTIR des charbons CM-12k, DM<sub>31</sub>-12K, DM<sub>22</sub>-12K, DM<sub>13</sub>-12K et ND-12K

Nous remarquons que les spectres des échantillons non imprégnés et imprégnés par l'hydroxyde de potassium sont similaires. La seule différence observée entre eux est l'intensité relative des pics dans les spectres des échantillons imprégnés. Ce fait nous montre clairement que le traitement du charbon actif par l'hydroxyde de potassium a permis d'introduire des groupements fonctionnels à la surface du charbon actif. Les principales bandes sont assignées comme suite :

- La bande à  $3434,2 \text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyliques O-H, appartenant aux composés phénoliques et aux groupements carboxyliques.
- Les bandes caractéristiques à  $2927,2$  et  $2858,8 \text{ cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations d'élongation de C-H symétrique et asymétrique et suggèrent la présence de structures aliphatiques -CH, -CH<sub>2</sub> et -CH<sub>3</sub> [77]. Nous remarquons que dans les spectres des échantillons imprégnés, ces deux pics augmentent dans les charbons DM<sub>22</sub>-12K, DM<sub>13</sub>-12K et ND-12K, et elles diminuent pour les charbons DM<sub>31</sub>-12K et CM-12K.
- Les bandes autour de  $1591,5$ - $1603,5 \text{ cm}^{-1}$  sont généralement attribuées aux vibrations de la double liaison C=O dans les groupes carbonyle conjugué avec les systèmes aromatiques [75] ou affectés aux vibrations d'élongations des noyaux aromatiques conjugués aux groupements carbonyles (C = C) [76].
- La bande à  $1390,3 \text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée aux vibrations des groupes Tertiobutyles.
- La bande autour de  $1104,6$ - $1116,7 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de la liaison C-O des groupements alcooliques.

#### 4. Titration acido-basique (dosage de Boehm).

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.13. Pour mieux visualiser les différences entre les charbons étudiés

**Tableau III.13 : Teneur des fonctions de surface des échantillons (meq/g)**

Echantillon	Groupes carboxyliques	Groupes lactones	Groupes phénoliques	Acidité totale	Basicité totale
CM-12k	0,020	0,435	0,175	0,630	0,225
DM <sub>13</sub> -12K	0,020	0,345	0,26	0,625	0,655
DM <sub>22</sub> -12K	0,020	0,360	0,30	0,685	0,430
DM <sub>31</sub> -12K	0,010	0,295	0,23	0,535	0,325
ND-12K	0,020	0,420	0,275	0,715	0,655

D'après les valeurs du tableau III.13, nous constatons que la teneur en groupements lactones est plus importante que celle des groupements phénoliques et carboxyliques et ce pour tous les charbons préparés. Pour les charbons CM-12K, DM<sub>22</sub>-12K et DM<sub>31</sub>-12K, le taux des sites acides est plus important devant celui des sites basiques, et presque de même ordre pour les charbons DM<sub>13</sub>-12K et ND-12K. Nous pouvons donc conclure que les trois premiers charbons présentent un caractère acide plus marqué, par rapport au deux derniers.

## V RÉSULTATS DE L'ADSORPTION EN MILIEUX AQUEUX

### V.1. Dosage de l'adsorbat

La courbe d'étalonnage du toluène est présentée sur la figure III.11.

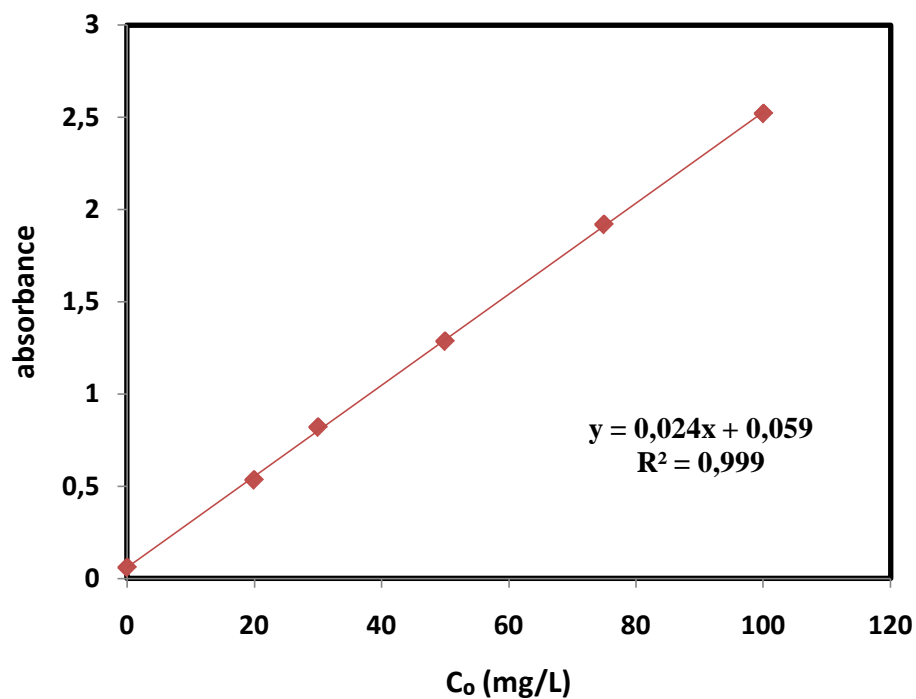
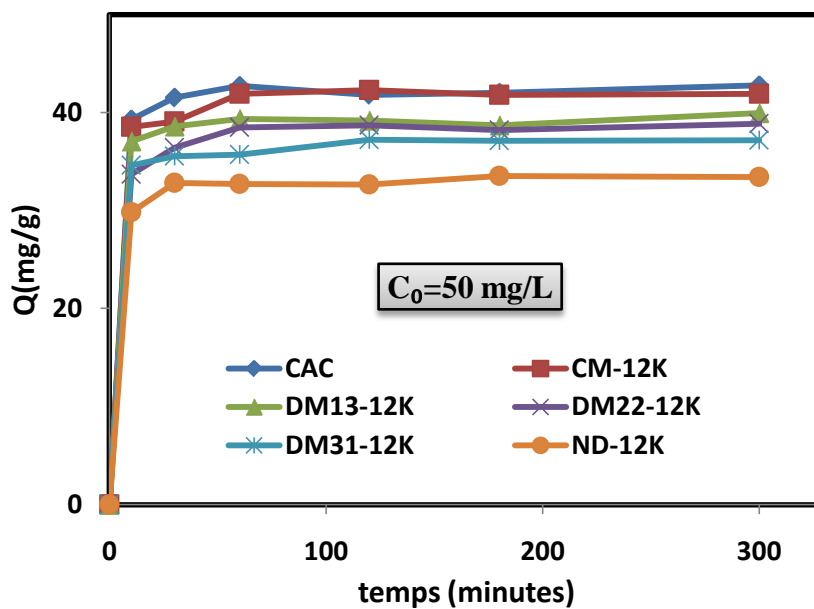
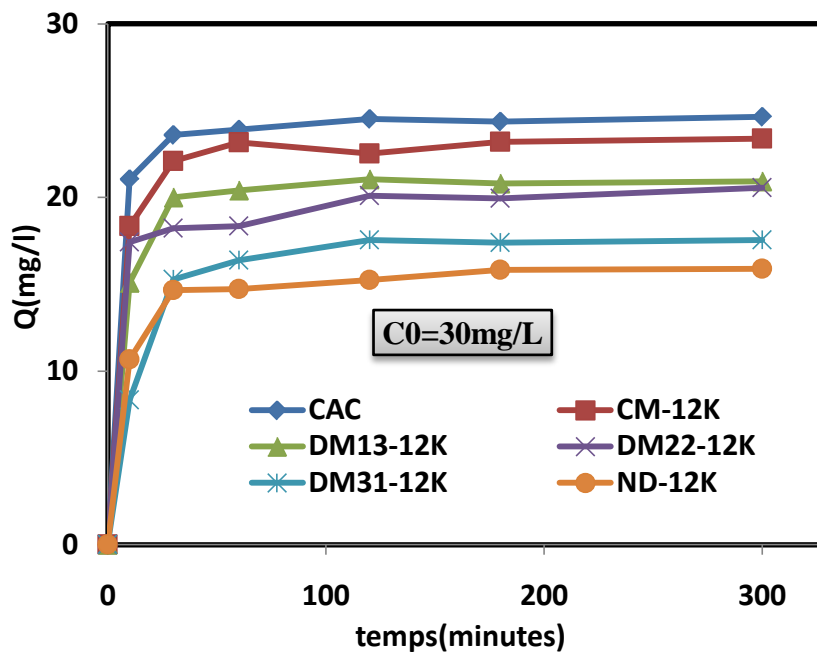
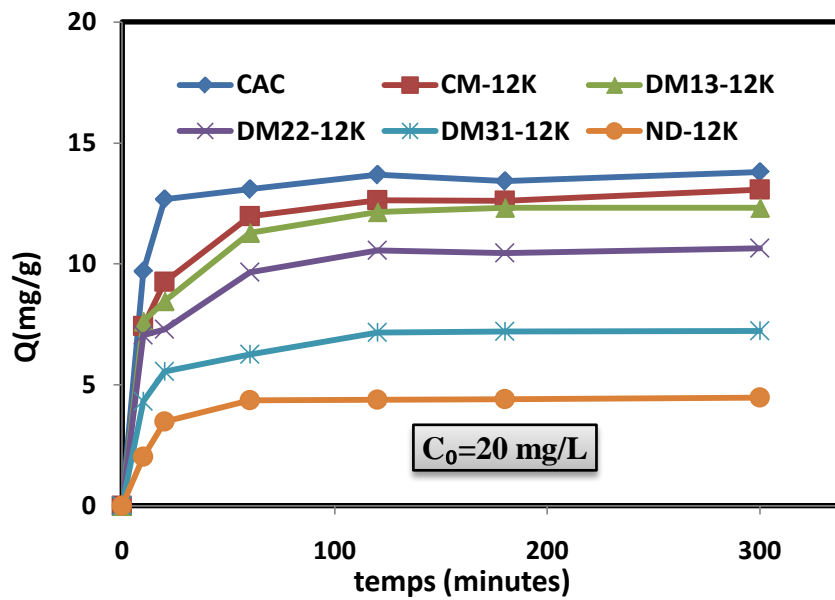


Figure III.11 : Courbe d'étalonnage relative à la solution aqueuse de toluène

### V.2. Cinétique d'adsorption

Les courbes qui correspondent aux cinétiques d'adsorption de toluène dans le cas des six charbons actifs sont représentées par les figures III.12.



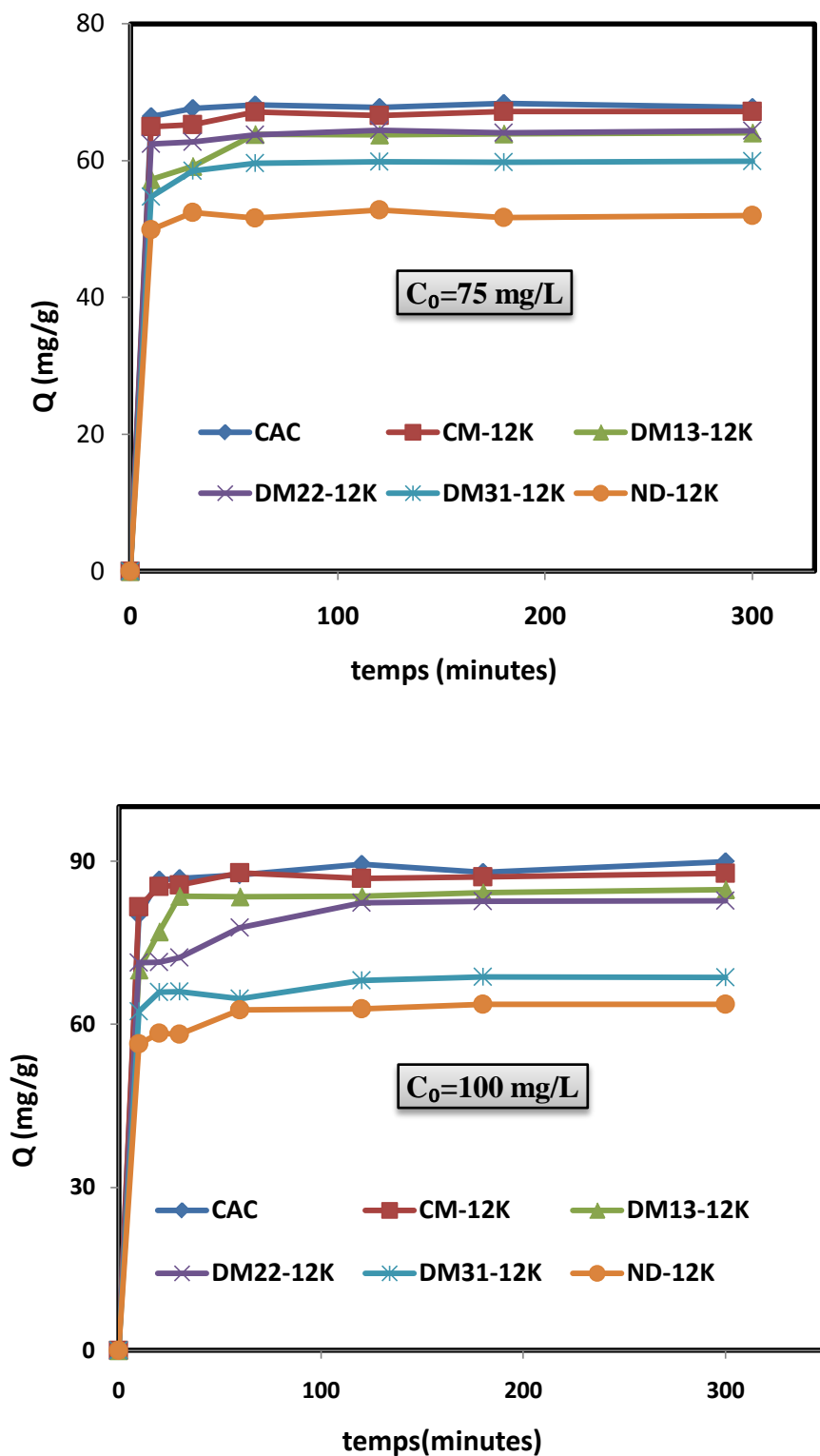


Figure III.12 : Capacité d'adsorption du toluène ( $C_0 = 20, 30, 50, 75$  et  $100 \text{ mg/L}$ ) sur les charbons actifs CM-12K, DM<sub>31</sub>-12K, DM<sub>22</sub>-12K, DM<sub>13</sub>-12K et ND-12K en fonction du temps à  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Les résultats obtenus montrent que le rendement d'élimination du toluène augmente avec le temps d'agitation et atteint, pour une concentration de 75 mg/L, des valeurs maximales de l'ordre de 90,36 %, 88,79 % et 84,98 % sur le charbon actif commercial (CAC), le charbon CM-12K et sur le charbon DM<sub>13</sub>-12K respectivement.

Ces résultats indiquent que l'adsorption de ce soluté sur les charbons CAC, CM-12K est plus rapide que le reste des adsorbants.

Après deux heures de contact, la capacité maximale d'adsorption est pratiquement atteinte, La quantité du toluène adsorbé par les charbons CAC, CM-12K est plus importante par rapport à celle des autres charbons.

La forte adsorption du toluène sur ces charbons actifs est due probablement à la dimension des pores du fait que les charbons actifs utilisés sont microporeux. Ceci rejoint les travaux de Le Cloirec (1985) [72], qui montrent que les composés aromatiques s'adsorbent bien sur charbon actif.

Nous pouvons également constater que les cinétiques présentent deux étapes distinctes. La première étape est rapide, c'est une évolution croissante de la quantité adsorbée en fonction du temps, jusqu'à environ 30 à 60 minutes pour tous les charbons actifs utilisés. Ceci, correspond au transfert de matière de la phase liquide à la phase solide (transfert de masse externe). Tandis que la seconde étape (après 60 mn), est lente et liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne).

Donc nous pouvons établir un classement pour ces adsorbants selon leur pouvoir d'adsorption :

$$\text{CAC} > \text{CM-12K} > \text{DM}_{31}\text{-12K} > \text{DM}_{22}\text{-12K} > \text{DM}_{13}\text{-12K} > \text{ND-12K}.$$

**Tableau III.14 : Cinétique d'adsorption du toluène sur les charbons actifs CAC, CM-12K, DM<sub>31</sub>-12K, DM<sub>22</sub>-12K, DM<sub>13</sub>-12K et ND-12K à t = 2 heures.**

Concentration	20 (mg/L)					
Charbon	CAC	CM-12K	DM <sub>13</sub> -12K	DM <sub>22</sub> -12K	DM <sub>31</sub> -12K	ND-12K
Q <sub>e</sub> (mg/g)	13,69	12,62	12,15	10,55	7,23	4,38
Taux (%)	68,45	63,12	60,75	52,79	36,16	21,94
30 (mg/L)						
Q <sub>e</sub> (mg/g)	24,51	22,53	21,06	20,08	17,53	15,23
Taux (%)	81,72	75,11	70,22	66,95	58,46	50,79
50 (mg/L)						
Q <sub>e</sub> (mg/g)	41,79	42,26	39,19	38,69	37,20	33,39
Taux (%)	83,59	84,52	78,39	77,39	74,41	66,78
75 (mg/L)						
Q <sub>e</sub> (mg/g)	67,77	66,59	63,73	64,39	59,85	52,767
Taux (%)	90,36	88,79	84,98	85,86	79,80	70,356
100 (mg/L)						
Q <sub>e</sub> (mg/g)	89,37	86,78	83,482	82,64	68,04	62,78
Taux (%)	89,37	86,78	83,48	82,64	68,04	62,78

### V.3. Paramètres cinétiques d'adsorption

#### V.3.1. Constantes de vitesse (Pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre)

Les modèles de vitesse d'adsorption du toluène sur les charbons actifs : CAC, CM-12K, DM<sub>13</sub>-12K, DM<sub>22</sub>-12K, DM<sub>31</sub>-12K et ND-12K. (Pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre) sont représentés sur Les figures (III.13 et III.14).

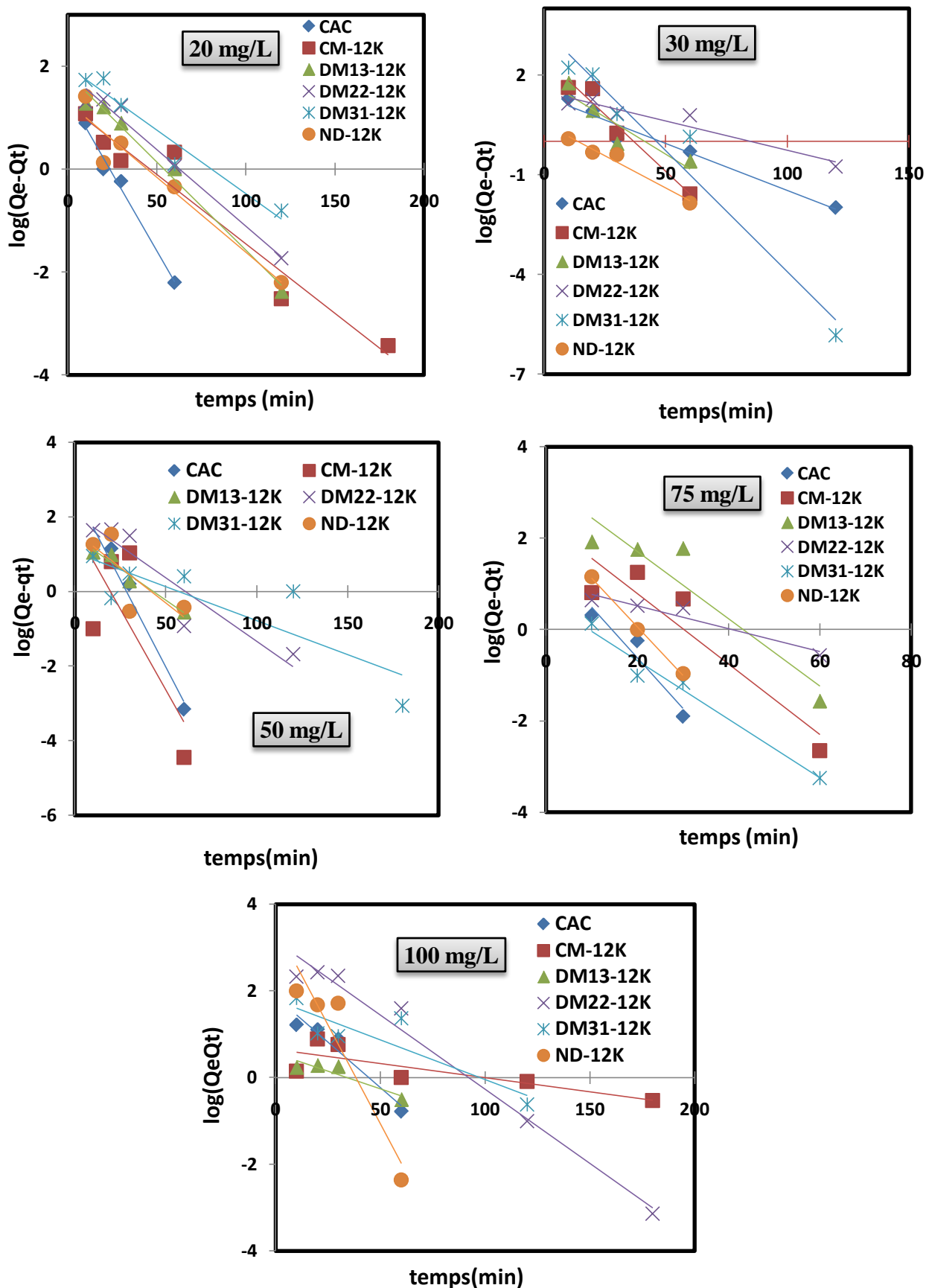


Figure III.13. Vitesse d'adsorption de premier ordre du toluène sur les charbons actifs CM-12K, DM<sub>31</sub>-12K, DM<sub>22</sub>-12K, DM<sub>13</sub>-12K et ND-12K à T=20 °C.

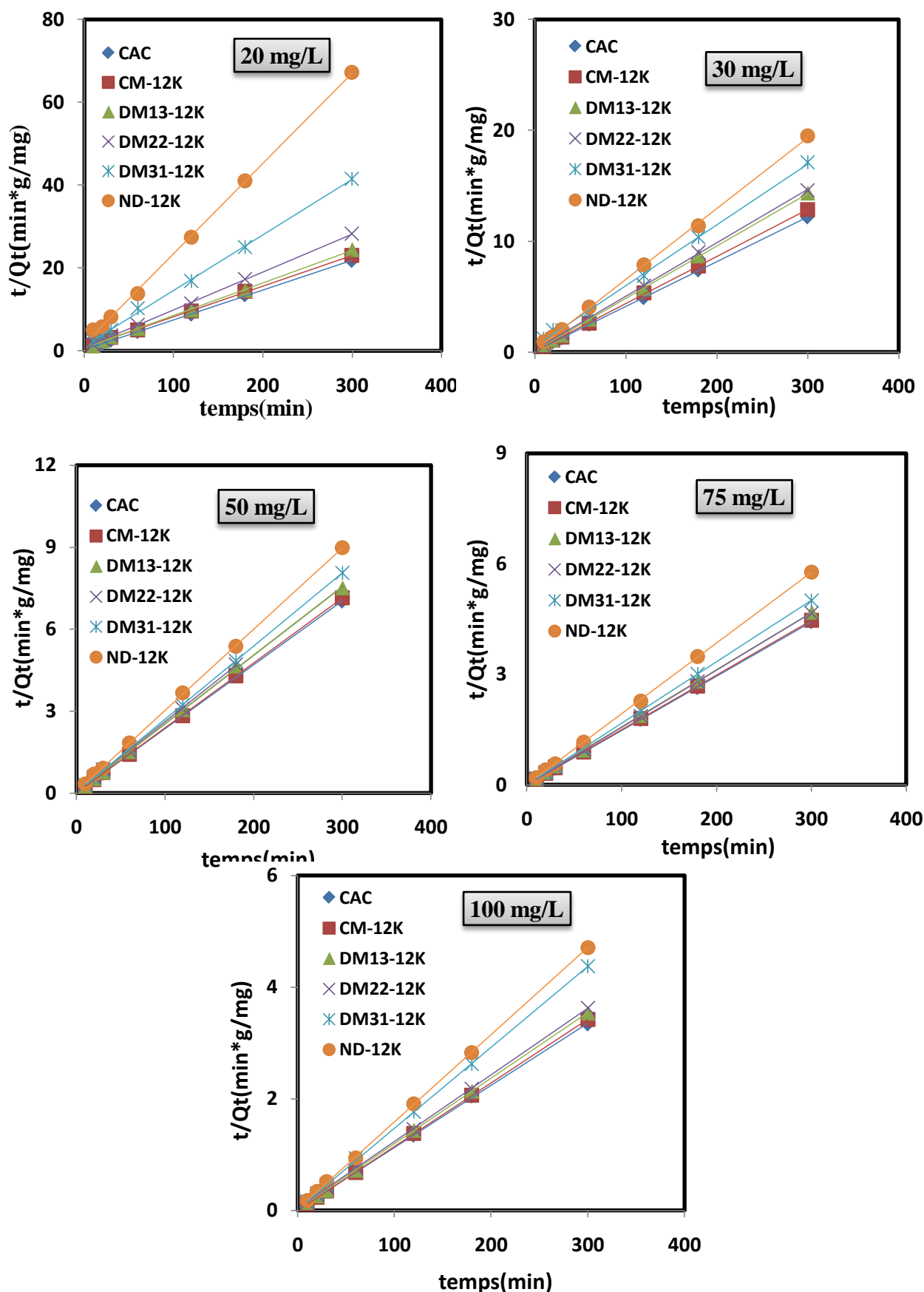


Figure III.14 : Vitesse d'adsorption de second ordre du toluène sur les charbons actifs CM-12K, DM<sub>31</sub>-12K, DM<sub>22</sub>-12K, DM<sub>13</sub>-12K et ND-12K à T= 20 °C.

Les courbes de modèle du pseudo-premier ordre sont des droites qui ne passent pas par l'origine, les meilleurs droites sont obtenues jusqu'à un temps d'adsorption de 300 minutes pour toutes les concentrations.

Pour le modèle de vitesse d'adsorption du second ordre nous constatons qu'il s'agit de droites qui passent par l'origine, elles sont toutes obtenues pour un temps de contact de 300 minutes.

Les constantes de vitesse d'adsorption  $K_1$ ,  $K_2$ , les coefficients de corrélations  $R^2$  et les quantités adsorbées calculées  $Q_e$  (cal) à l'équilibre à partir de ces deux modèles cinétiques, sont représentées dans le tableau III.15. Les cinétiques d'adsorption sont correctement décrites par le modèle cinétique du pseudo-second ordre avec des coefficients de corrélation autour de 1 et des capacités d'adsorption calculées  $Q_e$  (cal) beaucoup plus proche de la valeur expérimentale  $Q_e$  (exp). L'autre modèle n'est pas applicable pour la cinétique d'adsorption du toluène car il présente des coefficients de corrélation très différents de 1 et des quantités d'adsorption calculées  $Q_e$  (cal) différents de celles obtenues expérimentalement.

Tableau III.15 : Constante de vitesse d'adsorption du toluène sur les charbons CAC, CM-12K, DM<sub>13</sub>-12K, DM<sub>22</sub>-12K, DM<sub>31</sub>-12K, ND-12K.

adsorbant	Q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Constante de vitesse d'adsorption (premier ordre)			Constante de vitesse d'adsorption (second ordre)		
		K <sub>1</sub> (mn <sup>-1</sup> )	Q <sub>e</sub> cal (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sub>1</sub> <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (mg <sup>-1</sup> .g.mn <sup>-1</sup> )	Q <sub>e</sub> cal (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sub>2</sub> <sup>2</sup>
20(mg/L)							
CAC	13,802	0,066	3,647	0,925	0,019	14,084	0,999
CM-12K	13,069	0,055	7,308	0,947	0,006	13,698	0,999
DM <sub>13</sub> -12K	12,314	0,066	6,449	0,980	0,009	12,820	0,999
DM <sub>22</sub> -12K	10,651	0,078	6,334	0,987	0,011	10,989	0,999
DM <sub>31</sub> -12K	7,233	0,062	3452	0,946	0,015	7,462	0,998
ND-12K	4,465	0,138	4,100	0,985	0,029	4,608	0,999
30(mg/L)							
CAC	24,654	0,064	3,845	0,959	0,020	25,000	1
CM-12K	23,386	0,156	12,403	0,958	0,012	23,809	0,999
DM <sub>13</sub> -12K	20,945	0,101	6,353	0,843	0,018	21,276	0,999
DM <sub>22</sub> -12K	20,553	0,039	4,472	0,924	0,010	20,833	0,999
DM <sub>31</sub> -12K	17,541	0,099	13,276	0,957	0,005	18,518	0,998
ND-12K	15,393	0,087	1,697	0,800	0,023	15,873	0,999
50(mg/L)							
CAC	42,746	0,214	14,411	0,959	0,017	43,478	0,999
CM-12K	41,926	0,198	5,479	0,547	0,029	43,478	0,999
DM <sub>13</sub> -12K	39,926	0,075	7,948	0,957	0,017	40,000	0,999
DM <sub>22</sub> -12K	38,881	0,069	7,948	0,875	0,009	40,000	0,999
DM <sub>31</sub> -12K	37,173	0,041	2,829	0,716	0,021	38,461	0,999
ND-12K	33,390	0,087	4,977	0,569	0,015	34,482	0,999
75(mg/L)							
CAC	67,787	0,253	4,948	0,925	0	71,428	1
CM-12K	67,168	0,177	10,277	0,861	0,017	71,428	1
DM <sub>13</sub> -12K	64,059	0,168	23,950	0,880	0,008	66,666	0,999
DM <sub>22</sub> -12K	64,343	0,057	2,77	0,933	0,028	66,660	1
DM <sub>31</sub> -12K	59,894	0,147	1,825	0,973	0,032	62,500	1
ND-12K	51,997	0,244	8,926	0,997	0,060	52,630	0,999
100(mg/L)							
CAC	89,386	0,052	7,956	0,940	0,008	90,909	0,999
CM-12K	87,696	0,018	2,422	0,861	0,020	90,909	1
DM <sub>13</sub> -12K	84,770	0,032	6,258	0,590	0,006	90,909	1
DM <sub>22</sub> -12K	82,641	0,078	23,336	0,979	0,003	90,909	0,999
DM <sub>31</sub> -12K	68,582	0,041	5,935	0,766	0,008	76,420	0,999
ND-12K	63,673	0,209	32,818	0,892	0,008	66,666	0,999

### V.3.2. Transfert de matière interne

#### V.3.2.1. Coefficient de diffusion intraparticulaire

L'application de l'équation (III.7) aux résultats expérimentaux de l'étude cinétique permet de quantifier le transfert de matière intraparticulaire. Les coefficients  $D$  ont été évalués à partir des droites représentant  $\ln [1-F^2(t)]$  en fonction du temps (figure III.15).

$$\ln [1-F^2(t)] = -\frac{D\pi^2}{r_0^2} \quad (\text{III.7})$$

Les valeurs des coefficients de diffusion intraparticulaire  $D$  en fonction des paramètres considérés regroupées dans le tableau III.16.

Il ressort de ces résultats que les valeurs du coefficient de diffusion  $D$  diminuent lorsque le pourcentage des noyaux de dattes augmente dans le mélange (charbon minéral-noyaux de dattes). Par ailleurs, nous constatons que ce coefficient de diffusion intraparticulaire augmente avec la concentration initiale en polluant. Ce phénomène peut s'expliquer de la façon suivante : l'augmentation de la concentration initiale en polluant peut réduire la diffusion de l'adsorbat à la couche limite par l'effet de l'encombrement. Cette augmentation peut améliorer la diffusion dans le solide, par l'existence des méso pores qui connectent entre eux à l'intérieur des grains du charbon [78 - 79].

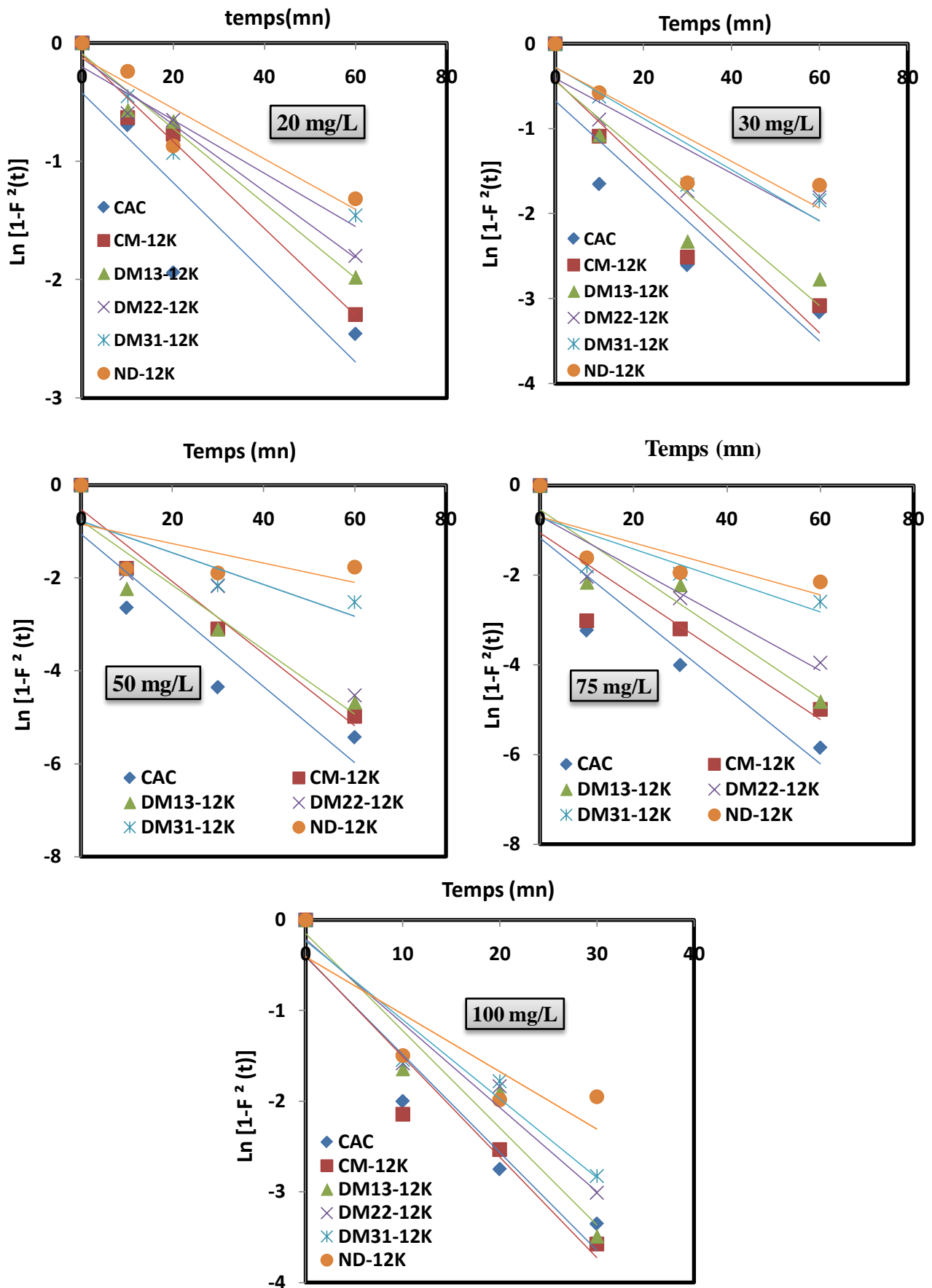


Figure III.15. Effet des paramètres opératoires sur le transfert de masse interne.

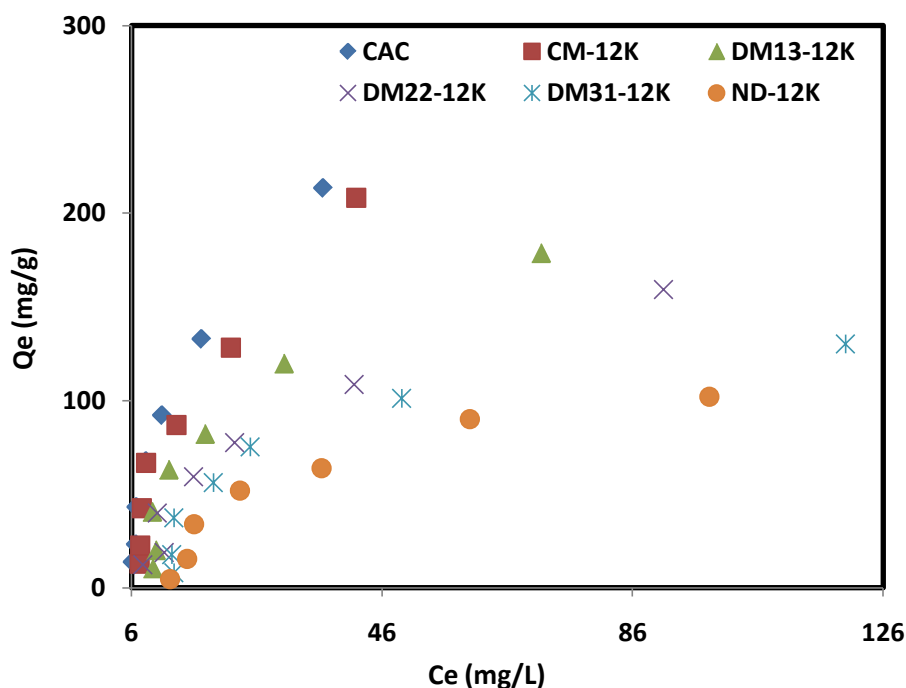
Tableau III.16 : Coefficient de diffusion intraparticulaire d'adsorption de Toluène sur les charbons actifs.

Adsorbat	Adsorbant	Constante de Diffusion intraparticulaire D(cm <sup>2</sup> /min)
Toluène	<b>20 (mg/L)</b>	
	CAC	0,037
	CM-12K	0,036
	DM <sub>13</sub> -12K	0,031
	DM <sub>22</sub> -12K	0,028
	DM <sub>31</sub> -12K	0,022
	ND-12K	0,021
	<b>30 (mg/L)</b>	
	CAC	0,047
	CM-12K	0,049
	DM <sub>13</sub> -12K	0,044
	DM <sub>22</sub> -12K	0,027
	DM <sub>31</sub> -12K	0,030
	ND-12K	0,027
	<b>50 (mg/L)</b>	
	CAC	0,082
	CM-12K	0,077
	DM <sub>13</sub> -12K	0,069
	DM <sub>22</sub> -12K	0,034
	DM <sub>31</sub> -12K	0,034
	ND-12K	0,021
	<b>75 (mg/L)</b>	
	CAC	0,084
	CM-12K	0,069
	DM <sub>13</sub> -12K	0,070
	DM <sub>22</sub> -12K	0,057
	DM <sub>31</sub> -12K	0,035
	ND-12K	0,029
	<b>100 (mg/L)</b>	
	CAC	0,108
CM-12K	0,111	
DM <sub>13</sub> -12K	0,107	
DM <sub>22</sub> -12K	0,092	
DM <sub>31</sub> -12K	0,087	
ND-12K	0,063	

#### V.4. Isothermes d'adsorption

La figure III.16 représente les isothermes d'adsorption du toluène sur le charbon actif commerciale et les cinq charbons activés par 12 mmol/g de KOH, à la température de 20 °C.

La forme des courbes peut être différente l'une de l'autre. Cependant, Giles et collaborateurs [80] ont proposé une classification fondée sur la pente initiale, de ce fait, quatre types peuvent être séparés : les types C, H, S et L.



**Figure III.16 : Isotherme d'adsorption du toluène sur les charbons actifs CAC, CM-12K, DM<sub>31</sub>-12K, DM<sub>22</sub>-12K, DM<sub>13</sub>-12K et ND-12K, à T= 20 °C.**

Pour les deux charbons actifs **CAC** et **CM-12k**, la quantité adsorbée augmente rapidement au fur et à mesure que la concentration en solution augmente. Ceci peut être attribué à une éventuelle hétérogénéité sur la surface des charbons. En effet lorsque le taux de recouvrement augmente, les molécules adsorbées interagissent entre elles ; ces interactions évoluent et conduisent à la formation de multicouche. Cette évolution a été observée également pour l'adsorption du toluène sur le charbon actif [71].

Et pour les charbons **DM<sub>31</sub>-12K**, **DM<sub>22</sub>-12K**, **DM<sub>13</sub>-12K** et **ND-12K**, les isothermes d'adsorption sont de type L, caractérisant une faible interaction à la surface.

V.4.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les figures III.17 et III.18 représentent les transformées linéaires de Langmuir et Freundlich respectivement ; d'après ces droites nous avons déduit les valeurs des capacités maximales et les valeurs des constantes d'adsorption déterminées dans les conditions expérimentales précitées.

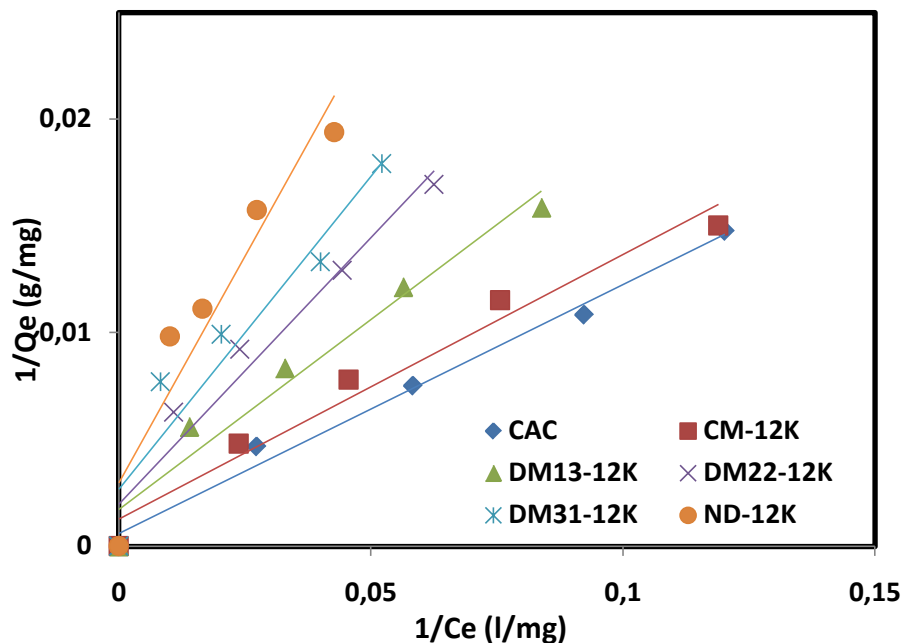


Figure III.17 : Transformées linéaires des isothermes d'adsorption de Langmuir

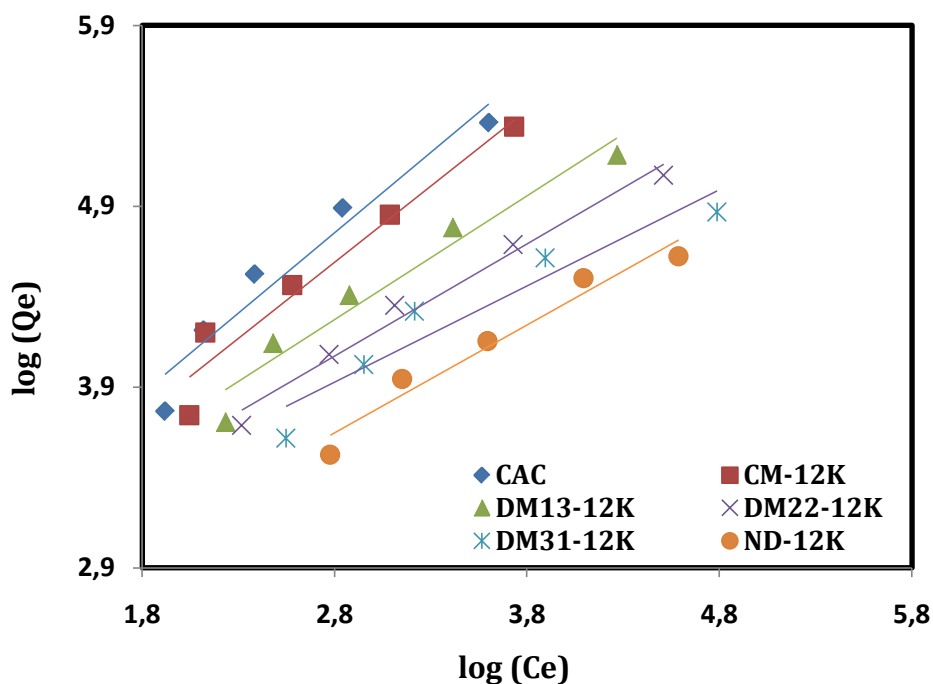


Figure III.18 : Transformées linéaires des isothermes d'adsorption de Freundlich

Les résultats regroupés sur le tableau **III.17**, montrent que la capacité d'adsorption de toluène sur les charbons actifs est en fonction de la porosité de ces derniers. La valeur de la capacité ultime  $Q_0$  croit quand la surface spécifique du charbon actif augmente. L'ordre croissant de la capacité d'adsorption des six charbons actifs est le suivant :

$$Q_0 (\text{ND-12K}) < Q_0 (\text{DM}_{31}\text{-12K}) < Q_0 (\text{DM}_{22}\text{-12K}) < Q_0 (\text{DM}_{13}\text{-12K}) < Q_0 (\text{CM-12K}) < Q_0 (\text{CAC}).$$

Les coefficients de corrélation  $R^2$  sont voisins de 1 pour les deux modèles; ceci montre que les deux modèles de Freundlich et Langmuir sont applicables pour les six charbons actifs.

Dans la littérature, il a été montré que l'isotherme de Freundlich est applicable lorsque  $0 < n < 20$  [74].

**Tableau III.17 : les paramètres de Langmuir et Freundlich correspondant à l'adsorption du toluène pour différentes charbons.**

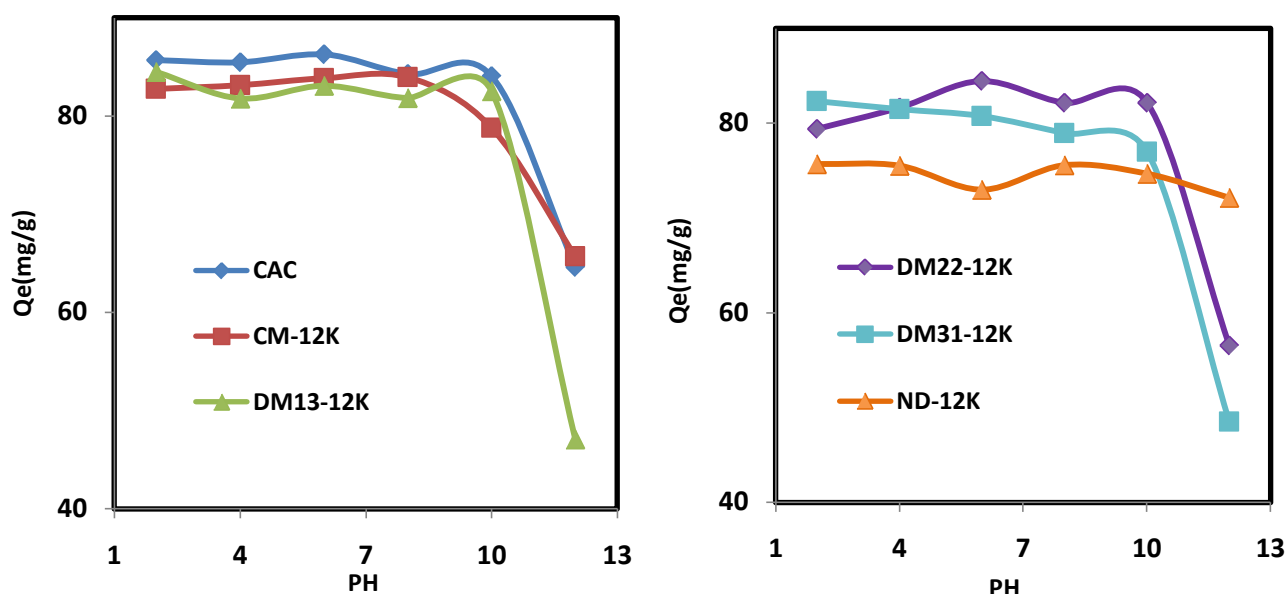
Adsorbant	Langmuir				Freundlich		
	$Q_0$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$Q_0 \cdot K_L$ ( $L \cdot g^{-1}$ )	$R^2$	$K_f$ ( $mg \cdot g^{-1} \cdot (mg^{-1} \cdot L)^{1/n}$ )	$n$	$R^2$
CAC	666,66	0,014	9,345	0,990	9,650	1,126	0,942
CM-12K	370,37	0,025	9,433	0,984	9,327	1,189	0,946
$DM_{13}$ -12K	277,77	0,024	6,756	0,998	10,559	1,461	0,950
$DM_{22}$ -12K	243,90	0,019	4,926	0,962	10,750	1,615	0,982
$DM_{31}$ -12K	181,81	0,022	4,504	0,967	11,790	1,879	0,912
ND-12K	151,51	0,019	3,289	0,983	7,213	1,677	0,955

## VI. Effet du pH sur l'adsorption du toluène

Le pH est un facteur important dans les études de l'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs

traitements (coagulation, floculation, oxydation...). Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité d'adsorption à différents pH.

Nous avons présenté sur la figure III.19 les variations de la quantité adsorbée en fonction de pH du milieu



**Figure III.19. Variations de la quantité adsorbée en fonction du pH de milieu à  $C_o = 100$  mg/L**

D'après la figure III.19, nous constatons que l'adsorption du toluène dépend du pH du milieu. Il est observé que, dans les milieux acides et neutres jusqu'à  $pH=10$ , l'adsorption est maximale pour tous les charbons. Ce phénomène a déjà été observé [71]. Dans le milieu fortement basique (au-delà de  $pH=10$ ), nous remarquons une nette diminution de la quantité adsorbée à l'exception du charbon ND-12K dont l'effet de pH reste le même que dans les milieux acides et neutres.

Donc nous pouvons dire que pour les valeurs de pH inférieur à 10 (milieux acides et neutres), la capacité d'adsorption du toluène sur ces charbons actifs est due à une interaction d'attraction entre le noyau aromatique du toluène et la surface du charbon qui est basique, et une interaction de répulsions pour les pH supérieur à 10, parce que le milieu très basique défavorise l'adsorption du toluène sur ces charbons actifs.

## VII. Effet de la température sur l'adsorption en milieu aqueux

La température a une influence particulièrement marquée. En effet, les phénomènes de transport ainsi que de l'adsorption et de la fixation de l'adsorbat sur les parois des pores vont dépendre de la température.

Notre étude a porté sur l'adsorption du toluène à trois températures : 20, 30 et 40°C. L'effet de la température sur l'adsorption du toluène (100 mg/L,) sur les charbons actifs CAC, CM-12K, DM<sub>31</sub>-12K, DM<sub>22</sub>-12K, DM<sub>13</sub>-12K et ND-12K, sont reportés sur la figure III.20.

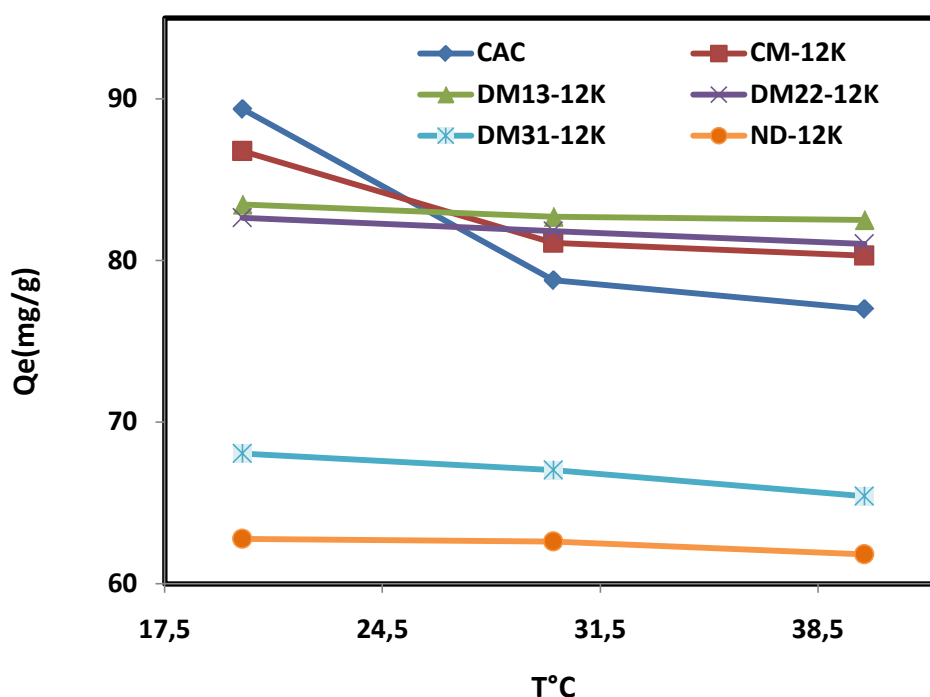


Figure III.20 : Effet de la température sur l'adsorption du toluène

La quantité adsorbée sur les charbons actifs décroît avec l'augmentation de la température. Car La température affecte la solubilité de l'adsorbat. Comme l'adsorption est un phénomène exothermique, une augmentation de la température tend à diminuer la capacité de l'adsorption.

## VIII. Paramètres thermodynamiques

Les courbes  $\text{Ln } K_c = f(1/T)$  présentées sur la figure III.21 sont des droites dont la pente nous donnera la valeur de l'enthalpie  $\Delta H^\circ$  et l'ordonnée à l'origine donnera  $\Delta S^\circ$ . Enfin l'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  est calculée à partir de la relation (II.10).

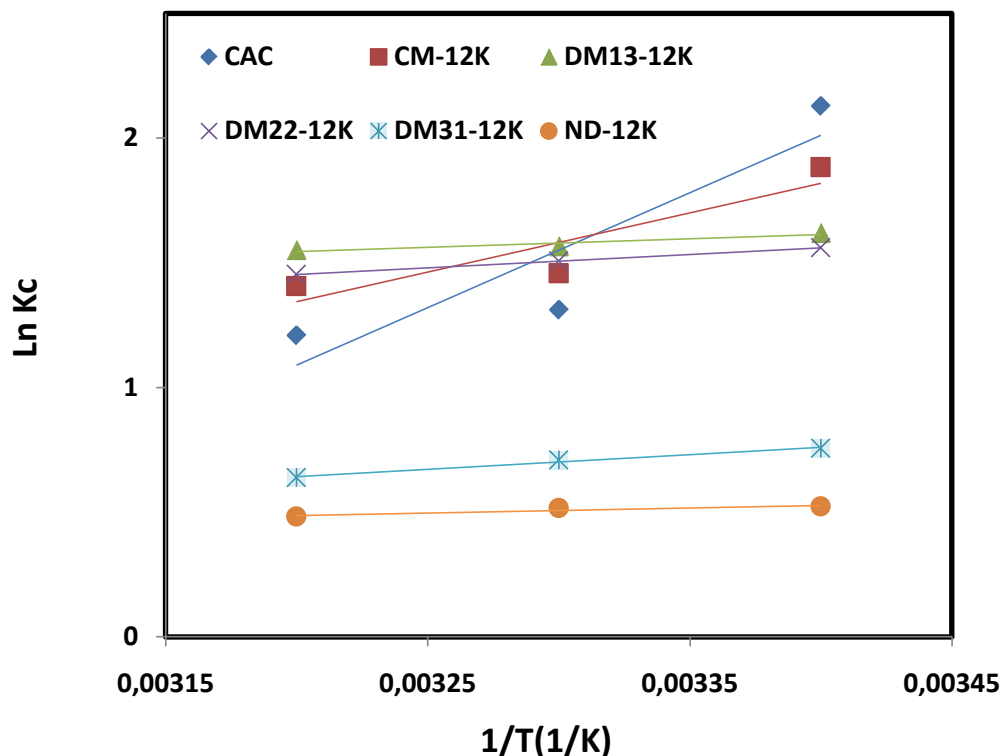


Figure III.21 :  $\text{Ln } K_c$  en fonction de  $1/T$  de toluène sur les charbons actifs CAC, CM-12K, DM<sub>31</sub>-12K, DM<sub>22</sub>-12K, DM<sub>13</sub>-12K et ND-12K.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques calculées sont regroupées dans le tableau III.18.

**Tableau III.18 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du toluène sur les Charbons Actifs CAC, CM-12K, DM<sub>31</sub>-12K, DM<sub>22</sub>-12K, DM<sub>13</sub>-12K et ND-12K.**

Composé	adsorbant	$\Delta H^0$ (kJ/mole)	$\Delta S^0$ (J/K.mole)	$\Delta G^0$ (kJ/mole)		
				293K	303K	313K
Toluène	CAC	-38,302	-113,486	-5,186	-3,305	-3,143
	CM-12k	-19,779	-52,120	-4,584	-3,667	-3,658
	DM <sub>13</sub> -12K	-2,845	3,732	-3,946	-3,942	-4,036
	DM <sub>22</sub> -12K	-4,476	-10,442	-3,800	-3,791	-3,778
	DM <sub>31</sub> -12K	-4,931	-1,5130	-1,841	-1,775	-1,657
	ND-12K	-1,735	-1,5130	-1,274	-1,297	-1,251

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre standard  $\Delta G^0$  du processus d'adsorption indiquent que le processus d'adsorption est de nature spontanée, Le signe négatif des valeurs de la variation de l'entropie standard  $\Delta S^0$  montre que l'adsorption du toluène passe d'un état aléatoire (en solution) à un état ordonné (sur la surface de l'adsorbant).

Les faibles valeurs négatives obtenues des enthalpies d'adsorption  $\Delta H^0$  des différents actifs, confirment que les interactions adsorbant-adsorbant sont de nature physique, et que l'adsorption est exothermique. Ce qui suggère que le processus est favorable à basse température [48-3].

---

***CONCLUSION  
GENERALE***

---

### Conclusion générale

Notre travail présente un double aspect environnemental ; d'une part la valorisation d'un composé linocellulosique local (noyaux de dattes) et un charbon minéral. Et d'autre part, l'étude de l'efficacité dépolluante des charbons actifs préparés à partir du mélange de ces deux précurseurs. Les variétés locales qui ont fait l'objet de cette étude sont les noyaux de dattes «Deglet Nour», et le charbon minéral "charbon ménouna".

La première partie de ce travail a été consacrée à l'étude du processus de carbonisation et d'activation chimique en présence d'un agent activant KOH.

Les résultats déduits de la caractérisation des charbons actifs préparés montrent que :

- Le rendement en charbon augmente quand le pourcentage du charbon minéral augmente. et que l'augmentation du taux de KOH affecte considérablement le rendement des charbons obtenus et développe leur texture poreuse
- Les résultats obtenus à partir de l'adsorption de dioxyde de carbone montrent que la structure poreuse des charbons actifs est d'autant plus développée que le pourcentage de charbon minéral est plus élevé donc :  $S_{\text{CND}} < S_{\text{CDM}_3} < S_{\text{CDM}_2} < S_{\text{CDM}_1} < S_{\text{CM}}$ .
- Par calorimétrie d'immersion, les précurseurs non imprégnés et carbonisés à 800°C, sont caractérisés par une texture poreuse très fine. Par ailleurs, la carbonisation des précurseurs en présence d'hydroxyde de potassium entraîne un développement considérable de la texture poreuse. Les résultats obtenus, pour les mélanges DM<sub>31</sub>-12K, DM<sub>22</sub>-12K, DM<sub>13</sub>-12K, imprégnés par le même taux de KOH (12mmol/g), Sont parfaitement corrélés aux surfaces spécifiques obtenus par adsorption de dioxyde de carbone.

Il ressort de cette étude que les charbons imprégnés et non imprégnés sont caractérisés par une texture essentiellement microporeuse.

Les caractérisations de la structure chimique des charbons actifs ne peuvent être effectuées qu'en combinant les résultats obtenus à partir de plusieurs techniques.

- La caractérisation par titration de masse montre, que le charbon actif commercial présente un caractère basique. Par contre, les cinq charbons activés par 12 mmol/g de KOH présentent un comportement amphotère.
- La caractérisation par le dosage de Boehm, montre que les charbons (CM-12K, DM<sub>22</sub>-12K et DM<sub>31</sub>-12K), présentent un caractère acide plus marqué par rapport aux deux charbons (DM<sub>13</sub>-12K et ND-12K).
- La caractérisation de ces charbons actifs par spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier, apparait une intensité relative des pics dans les spectres des échantillons activés chimiquement en présence de KOH. Ce fait nous montre clairement que le traitement du charbon actif par l'hydroxyde de potassium a permis d'introduire des groupements fonctionnels à la surface du charbon actif.

La capacité d'adsorption des charbons actifs préparés par activation chimique vis-à-vis de toluène est régie par les propriétés physiques et chimiques de surface. Les caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant et de l'adsorbat sont des facteurs importants qui influencent le processus d'adsorption.

En confrontant les résultats issus des différentes techniques d'analyse. Les essais d'adsorption sur les charbons actifs préparés par activation chimique nous ont permis de conclure que :

- Du point de vue cinétique, l'adsorption du toluène a lieu en deux étapes distinctes pour tous les charbons préparés. La première étape est rapide, et liée au transfert de masse externe. La seconde étape est lente et liée au transfert de masse interne. Les taux d'adsorption sont maximaux dans le cas de CAC, CM-12K, DM<sub>31</sub>-12K et DM<sub>22</sub>-12K. Par contre les taux minimaux ont été enregistrés pour le DM<sub>13</sub>-12K et ND-12K.
- l'élimination du toluène augmente avec le temps d'agitation et atteint, pour une concentration de 75mg/L, des valeurs maximales de l'ordre de 90,36 %,

88,79% et 84,98% sur le charbon actif commercial(CAC), le charbon CM-12K et sur le charbon DM<sub>13</sub>-12K respectivement.

- La cinétique d'adsorption est correctement décrite par le modèle cinétique du pseudo-second ordre. Le modèle de pseudo-premier ordre n'est pas applicable pour la cinétique d'adsorption du toluène car il présente des coefficients de corrélation très différents de 1 et des quantités d'adsorption calculées  $Q_e$  (cal) différents de celles obtenues expérimentalement.
- Les deux modèles de Freundlich et de Langmuir sont applicables pour les six charbons actifs CM-12K, DM<sub>13</sub>-12K, DM<sub>22</sub>-12K, DM<sub>31</sub>-12K et ND-12K.
- Les faibles valeurs négatives obtenues des enthalpies d'adsorption  $\Delta H^\circ$  des différents charbons actifs, confirment que les interactions adsorbant-adsorbat sont de nature physique, et que l'adsorption est exothermique et spontanée.
- le charbon actif préparé à partir de CHM, imprégné par 12 mmol/g de KOH (CM-12K) et le charbon actif commercial (CAC) montrent une grande surface et une grande capacité d'adsorption par rapport aux autres charbons activés par 12 mmol/g d'hydroxyde de potassium.
- L'ensemble de nos travaux met en évidence que la carbonisation de charbons en présence d'hydroxyde de potassium peut conduire à l'obtention de charbons actifs de caractéristiques bien définies.

---

***REFERENCES***  
***BIBLIOGRAPHIQUES***

---

## Références bibliographiques

- [1] B. Laila, Khalil; Adsorption Sci. And Technol, 1999, **17**, 9.
- [2] K. Gergova, N.Petrov, S.Eser. Carbon 1994, **32**, (4), 693.
- [3] F. Rodriguez-Reinoso, J.M. Molina-Sabio, Perz-Lledo, C. Prado-Burguete. Carbon, 1985, **23**, (1), 19.
- [4] N.K.Chaney, AB. Ray and A. St John, Industrial and engineering chemistry, 1923, **15**, 1244.
- [5] F. Rodriguez-Reinoso. In Carbon and Coal Gasification; Figureiro, J.L.Moulijn, J.A., Eds.; NATO ASI Series E 105; Martinus Nijhoff Publishers: Dordrech, Boston, Lancaster, 1986, 601p.
- [6] H. Stoeckli, F; Carbon, 1990, **28**, 1.
- [7] J. Avom, J.K. Mbadcam, M.R.L Matip and P. Germain; AJST, 2001, **2**, (2), 1.
- [8] F. Derbyshire, M. Jagtoyen, R. Andrews, A. Rao, I. MartinGullon et E. Grulke; Radovic, Editor, Chemistry and Physics of Carbon, New ork, Marcel Dekker, 2001, **27**, (1).
- [9] K. Urano, H. Tachikawa Ind. End. Chem. Res. 1991, **30**, 1897.
- [10] R. C. Bansal, J. B. Donnet, H. F. Stoeckli; Active Carbon, Marcel Dekker, New York, 1988.
- [11] M.M. Dubinin; Chem. 1960, **57**,603.
- [12] Y. Matatov-Meytal, M. Sheintuch; Catal. Fiber. Cloth. Appl Catal:A General, 2002, 23-116.
- [13] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, J. Am. Chem. Soc, 1938, **60**, 309.
- [14] R. C. Bansal, J. B. Donnet, F. Stoeckli; «Active Carbon», Marcel Dekker, New York, 1988.
- [15] O. Wohler, R.C. Bansal, Donnet J. B.and Stoeckh F; Active Carbon, Marcel Dekker, New York. Rodriguez-Reinoso F,Molina-Sabio M; an overview Carbon (1988. 1992), **30**, 1111-1118.
- [16] C.A. Leon, J.M. Solar., Calemma.V, Radovic.L.R; Carbon, 1992, **30** (5), 797.
- [17] F. Villacanas, F.R. PareiraM, J.J.J, Orfao, J.L. Figueiredo; J. Colloid Interface Sci., 2006, **293**, 128-136.
- [18] I.I. Salame, T.J. Badosz; J. Colloid Interface Sci., 2003, **264**, 307.
- [19] M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli., C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Maarin.; Carbon 1999, **37**, 1215-1221.
- [20] C. Moreno-Castilla; Carbon 2004, **42**, 83.

- [21] T. Wigmans ; Carbon, 1989, **27**, 13.
- [22] T. Wigmans; Carbon, 1989, **27**, 13-22.
- [23] J. A. Moulijn, M. B. Cerfontain, F. Kapteijn; Fuel, 1984, **63**, 1043.
- [24] Y. Yamashita, K. Ouchi; Carbone, 1981, **20**, 47.
- [25] A. Addoun, Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, 1985.
- [26] P. Ehrbuger, A. Addoun, F. Addoun, J. B. Donnet ; Fuel, 1986, **65**, 1447.
- [27] J. A. Menendez, Philip, C. A., B., X. et L.R., R. Langmuir, 1996, **12**, 4404.
- [28] A. W. Heinen, J. A. Peters & H. Van-Bekum; Applied Catalysis 2000, **194**, 193.
- [29] H. H. Tseng, M. Y. Wey, Y. S. Liang, et K. H. Chen; Carbon, 2003, **41**, 1079.
- [30] C. Bliefert, R. Perraud ; Chimie de l'environnement : Air, Eau, Sol, Déchets. De Boeck Université s. a. Paris, France et Bruxelles, Belgique, 2003.
- [31] Boeglin, J.C. Lutte contre la pollution de l'eau: Inventaire des traitements. Paris, 2001, G1250.
- [32] A. Khelifi, A. Addoun; J. Soc. Alger. Chim, 2000, **10** (2), 209.
- [33] K.S. Price, G.T. Waggy, R.A. Comway. J. Water Pollution Control. Federation, 1974, **46** (1), 63.
- [34] M. Houarl. PFE, institue d'industrielle université de Blida, 1999.
- [35] R. lanwerys. Toxicologie industrielle et intoxication professionnelle. 2<sup>ème</sup> édition MASSON, 1982.
- [36] F. Meinck, H. Stooft, H. Koh. Schutter. Les eaux résiduaires industrielles. . 2<sup>ème</sup> édition MASSON, 1977
- [37] J. Crank; The mathematics of diffusion. 2<sup>nd</sup>, clarendon Press, Oxford.
- [38] Avgul, N. N., Kiselev, A. V., Kline, D. E., Maire, J., Méring, J., Puri, B. R. & Taylor, R. E. Chemistry and physics of carbon (Marcel Dekker, New York). 1970.
- [39] H. Jankowska, A. Swiatkowski and J. Choma; «Active Carbon». Military Technical Academy, Warsaw, Poland, 1991.
- [40] F. Stoeckli, L. Currit, A. Laederach, T. A. Centeno; J. Chem. Soc. Faraday Trans , 1994, **90**, 3689.
- [41] F. Carrasco-Marin, A. Mueden, T. A. Centeno, F. Stoeckli, C. J. Moreno- Castilla J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1997, **93**, 2211.
- [42] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. J. Teller; Am. Chem. Soc, 1938, **60**, 309.
- [43] M. M. Dubinin, V. A. Astakhov, Adv. Chem. Ser, 1970, **102**, 69.
- [44] M. M. Dubinin; Colloid and Interface Science, 1967, **23**, 487.
- [45] F. Goldman, M. Polanyi; Z. Phy. Chem; 1928, **132**, 321.

- [46] M. M. Dubinin, H. F. Stoeckli; Colloid Interface Sci, 1980, **75**, 34.
- [47] M. M. Dubinin, E. D. Zaverina, L.V. Radushkevich; Zh. Fiz. Khim. 1947, **21**, 1351.
- [48] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, J. Am. Chem. Soc, 1938, **60**, 309.
- [49] T. Vermeulen, Hall, K. R, Eggleton, L. C Acrivos, A, Ind. Eng. Chem. Fundam., 1966, **5**, 212-223.
- [50] F. A. P. Maggs, Res. Corresp., 1953, **6**, 138.
- [51] H. Marsh et T. Siemieniewska; Fuel, 1967, **44**, 335.
- [52] H. Marsh et T. Siemieniewska; Fuel, 1967, **46**, 441.
- [53] M. M. Dubinin; Chemistry and Physics Carbon, 1966, **2**, 51.
- [54] W. Hemmiger and G. Hohne; « Calorimetry », Verlag Chemie, Weinheim, (1984).
- [55] H.F. Stoeckli, F. Krahenbuhl, Carbon, 1981, **19**,353.
- [56] H.F. Stoeckli, F. Krahenbuhl, Carbon, 1984, **22**, 297.
- [57] M.M. Dubinin, Chemistry and physics of carbon, Ed. P.L.Walker, M.Dekker, Inc. New York, 1966, **7**, 51; Chem.Rev, 1960, **60**, 235.
- [58] L. Pauling, The nature of chemical. Bond, Cornell University Press, New-york, 1945,189.
- [59] Mc Clellan et Harnsberger, J. colloid Intenf. Sei, 1976, **23**,577.
- [60] L.B. Adams, E.A. Boucher et D.H. Eerett, Carbon, 1970, **8**, 761.
- [61] P. Ehrbuger, A. Addoun, F. Addoun, J. B. Donnet ; Fuel, 1988, **67**, 1228.
- [62] M.M. Dubinin et E.D. Zaverina, Zh. Fiz. Khim, 1950, **72**, 319.
- [63] J. W. Shim, S. J. Park, S. K. Ryu; Carbon 2001, **39**, 1635.
- [64] H. Marsh; Fuel, 1965, **44**, 253.
- [65] J. B. Donnet; Bull. Soc. Chim. Fr., 1968, **3**, 929.
- [66] S. Lagergreen, K. Svenska, Vetenskapsad. Handl, 1898, **24**, 1.
- [67] Y.S Ho., J.Hazard. Mater,B, 2006, **136**, 681-689.
- [68] Y.S Ho, G. Mckay, Process Biochemistry, 1999, **34**,451.
- [69] I. LANGMUIR. J of American Chemical Society, 1918, **40**, 1361-1403.
- [70] I. Langmuir, J. Am. Chem .Soc, 1916, **401**, 361.
- [71] S, Fengsheng, L ChungSyng, HU Suhkai; Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2010, **353**, 83.
- [72] P. LE Cloirec, Thèse de docteur en Sciences Physiques, ENSCR, Université de Rennes, France, 1985.
- [73] O. Benturki, Thèse du Magister ; Chimie-Physique. Alger, 1993, 85p.
- [74] A. Aygeun, S. Yenisoy-Karakas, I. Duman, Micropor. Mater, 2003, **66**, 189.

- [75] C. A. Leon, J. M. Solar, V. Calemma, L. R. Radovic; Carbon, 1992, **30** (5), 797.
- [76] P. Painter, M. Starsinic, M. Coleman; Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Academic Press, New York, 1985, **4814**, 169.
- [77] P. Vinke, M. van der Eijk, M. Verbree, A. F. Voskamp, H. van Bekkum; Carbon, 1994,**32**, 675.
- [78] N.B.Sankaran, T.S.Anirudhan; Indian J.Eng.Mater.Sci. 1999, **6**, 229.
- [79] V.P.Vinod,T.S.Anirudhan, ,J.Sci.Ind. Res. 2002, **61**, 128.
- [80] M.E. Giles, S.J. Nakhawa, Chem.Soc, 1960, 3973.
- [81] M.M Dubinin, E. D. Zaverina, Zh. Fiz. Khimii 1949, **23**, 1129.
- [82] V. Yamachita, K. Ouchi.Carbon. 1982, **20**, 41.
- [83] C.A Mins, J.K. Pabst, Fuel. 1983, **62**, 176.
- [84] A. Fox, A. W. White, Ind and Eng. chem. 1931, **23**, 254.
- [85] C. Kroger; Angew, Chem., 1978, **52**, 129.
- [86] D. W. Mckee, D. Chatterji; Carbon, 1978, **16**, 53.
- [87] D. Ruthven, M, Ed. Willey; New YorK. 1984.
- [88] T. Vermeulen et M. Douglas levan, Perry's Chemical Engineers handbook, section 16, 6<sup>eme</sup> Edition, 1984.
- [89] [www.step-cmr.fr/uploads/documents.../fiches\\_toxicologiques/ft74.pd...](http://www.step-cmr.fr/uploads/documents.../fiches_toxicologiques/ft74.pd...) (2012)
- [90] [www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2615](http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2615) (2012)