

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari BOUMEDIENE



FACULTE DE CHIMIE
Département de

Mémoire

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

EN : **CHIMIE**
Spécialité : **Chimie Physique et Théorique**

M^{elle} BOUCHEMAL Naïma.
SUJET :

**PREPARATION DE CHARBONS ACTIFS A PARTIR DE
NOYAUX DE DATTES CARACTERISATION ET
APPLICATION A L'ADSORPTION EN MILIEU AQUEUX
DE DEUX COLORANTS.**

Soutenu publiquement le 12/11/2006, devant le jury composé de :

M^r M.H GUERMOUCHE	Professeur à l'U.S.T.H.B	Président
M^r A.Y BADJAH HADJ AHMED	Professeur à l'U.S.T.H.B	Examineur
M^r A. ADDOUN	Professeur à l'U.S.T.H.B	Examineur
M^{me} F. ADDOUN	Professeur à l'U.S.T.H.B	Directrice de thèse

Dédicaces

A mon père

A ma mère

A mes frères et sœurs

A mon petit neveu Mohamed (Jupiter)

A tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de physico-chimie des matériaux et application à l'environnement, de la faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène d'Alger, dirigé par le professeur Madame ADDOUN Fatima.

Qu'il me soit permis de remercier très sincèrement Madame F. ADDOUN et de lui présenter l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'aide scientifique, les conseils et les encouragements qu'elle m'a prodigués ainsi que la confiance qu'elle a bien voulu m'accorder en me proposant ce sujet.

Je remercie profondément Monsieur A.ADDOUN, Professeur à l'U.S.T.H.B pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail et d'avoir accepté de participer au jury, je le remercie également pour l'aide et les encouragements qu'il m'a apportés.

Je tiens à exprimer ma respectueuse gratitude à monsieur le professeur M.H GUERMOUCHE, directeur du laboratoire de Chromatographie à l'U.S.T.H.B pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury de Mémoire de Magister.

Je remercie vivement Monsieur A.Y BAJAH professeurs à l'U.S.T.H.B. d'avoir accepté d'être membre de la commission d'examen.

Que mes collègues du laboratoire trouvent ici l'expression de ma très amicale sympathie pour leur collaboration.

Je voudrais enfin remercier mes parents, mes sœurs, mes frères et mes ami(e)s de leur affection et leur soutien sans lesquels je ne serai arrivée au terme de ce travail.

Table des matières

Introduction générale	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I

I.1. Introduction.....	3
I.2. Origine des noyaux de dattes	3
Composition biochimique.....	4
I.3. Précurseur utilisé	4
Composition élémentaire cendre-humidité.....	5
I.4. L'agent activant utilisé.....	7
4.1. Chlorure de zinc	7
4.2. Propriétés chimiques.....	7
I.5. Préparation des échantillons.....	8
Mode d'imprégnation.....	9
Mode de carbonisation.....	9
5.1. Préparation des charbons actifs par activation au chlorure de zinc.....	9
5.2. Préparation de charbon actif par activation physique.....	10
5.3. Préparation de charbon actif par la méthode combinée.....	10
I.6. Perte en masse des échantillons à la carbonisation	11
6.1. Échantillons non imprégnés	11

6.2. Echantillons imprégnés par $ZnCl_2$	12
6.2.1. Activation chimique.....	12
6.2.2. Activation combinée	14
6.3. Echantillons préparés par activation physique	15

CHAPITRE II

II.1. Introduction.....	16
II.2. Les caractéristiques des charbons actifs.....	16
2.1. Structure des charbons actifs	16
2.2. Nature chimique de la surface d'un charbon activé	19
II.3. Caractérisation des charbons actifs	20
3.1. La surface spécifique des adsorbants.....	20
3.2. Le phénomène d'adsorption.....	22
3.2.1. Définition.....	22
3.2.2. Isothermes d'adsorption	22
Les isothermes de type I.....	23
Les isothermes de type III	24
Les isothermes de type II	24
Les isothermes de type IV	24
Les isothermes de type V	24

Les isothermes de type VI	24
3.2.3. Théories de l'adsorption.....	24
Théories de Langmuir et BET.....	24
II.4. Technique expérimentale.....	27
4.1. Détermination de la surface spécifique et du volume poreux	27
4.2. Mesures texturales.....	27
II.5. Résultats et discussions.....	28
5.1. Surface spécifique	28
Effet du rapport d'imprégnation sur la surface spécifique.....	28
5.2. Isothermes d'adsorption	34
5.3. Mécanisme de l'activation combinée ($\text{ZnCl}_2/\text{CO}_2$).....	37

CHAPITRE III

III.1. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage.....	39
Principe	39
III.2. Résultats	41

CHAPITRE IV

VI.1. Introduction	44
VI.2. Caractéristiques des adsorbants et des adsorbats utilisés.....	44
2.1. Nature des adsorbants.....	44
2.2. Nature des adsorbats (colorants).....	44
2.1.1. Bleu de méthylène (BM)	45
2.2.2. Rouge Congo (RC)	45
VI.3. Protocoles expérimentaux	46
3.1. Préparation des solutions.....	46
3.2. Méthodes de dosage (Spectroscopie UV-VISIBLE).....	46
3.3. Etalonnage des solutions.....	47
3.4. Calcul des quantités adsorbées.....	48
3.5. Cinétique d'adsorption.....	48
3-6. Isotherme d'adsorption expérimentale	48
3-7. Modélisation de l'adsorption en milieu aqueux	49
7-1. Modèle de Freundlich	49
7-2. Modèle de Langmuir.....	49
IV- 4 Résultats et discussions	50
4-1. les courbes détalonnage.....	51

4-2. Isothermes d'adsorption.....	52
4-3. Cinétique d'adsorption	54
4-4. Effet des volumes mésoporeux des charbons actifs sur l'adsorption des deux colorants	55
4-5. Modélisation de l'adsorption en milieu aqueux	57
Conclusion générale	60

Introduction générale

Le charbon actif est un composé complexe hétérogène. La partie combustible, est constituée de molécules organiques à base de carbone, d'hydrogène et d'oxygène auxquels s'ajoutent en proportion moindre du soufre et de l'azote. La caractéristique essentielle des charbons actifs est l'existence d'un réseau très développé de micropores et de mésopores qui sont à l'origine de leur pouvoir adsorbant, alors que les Macropores constituent des voies d'accès pour les fluides vers la surface interne.

La répartition du volume des pores en fonction de leur dimension joue un rôle déterminant dans l'utilisation de ces matériaux. Le charbon actif a le pouvoir d'éliminer, par adsorption les espèces organiques et inorganiques indésirables responsables de la pollution de l'environnement.

Les matières premières servant de précurseurs sont d'origines variées :i) dérivés lignocellulosiques (les bois [1], les coques de noix de coco [2], les résidus de café [3], Les coques d'amandes de noisettes et de noix, les noyaux d'abricot [4], pulpe de pomme [5], les noyaux de pêches ainsi que les noyaux d'olives [6], les noyaux de dattes [3, 7]...). ii) polymères [8], ainsi que les charbons minéraux [9],...ce sont dans tous les cas, des substances qui, par pyrolyse conduisent à un résidu de carbone non graphitisable par traitement thermique. La nature de la matière première conditionne dans une large mesure la texture poreuse. Généralement, les charbons actifs sont préparés suivant deux méthodes :

- par activation physique utilisant le CO_2 ou la vapeur d'eau à haute température [10, 11,3].

- par activation chimique permettant la carbonisation de matériaux carbonés préalablement imprégnés avec des adjuvants chimiques tels que le H_3PO_4 [7,12] le KOH [13, 6,9] ou le ZnCl_2 [14, 6,7]. Cette opération permet alors, un nouveau réarrangement, qui permet de développer la texture poreuse.

Une littérature riche [2, 15,16] reporte l'utilisation d'une activation combinée chimique – physique, en utilisant le ZnCl_2 comme agent activant et le CO_2 comme un gaz oxydant à 800°C , pour la préparation des charbons mésoporeux à partir des dérivés lignocellulosiques. Les charbons mésoporeux sont souvent utilisés pour l'adsorption en milieux aqueux des grandes molécules tel que les colorants azoïques ; a titre d'exemple on peut citer le Rouge Congo [17], le colorant Noir 5 [18] ainsi que le Bleu de Méthylène [19, 16] et le rouge

érythrosine [16] ; ces auteurs ont montré l'effet de la structure poreuse sur l'adsorption de ces colorants.

Ce présent travail s'inscrit dans la valorisation de déchets agricoles, en particulier de noyaux de dattes et de leur utilisation comme adsorbants en milieu aqueux de deux colorants. Ce travail sera réparti en plusieurs étapes qui sont :

- L'étude de la nature du précurseur utilisé (origine des noyaux de dattes, leur composition élémentaire, la perte en masse des échantillons à la carbonisation). L'étude systématique de l'influence de certains paramètres (l'effet du rapport d'imprégnation, de la température ...).

- La Préparation de charbons par activation chimique au chlorure de zinc , par activation physique, et par activation combinée au $ZnCl_2$ à un débit contrôlé de CO_2 à $800^\circ C$.
- La Caractérisation des charbons préparés, par physisorption d'azote à 77 K, et la détermination des surfaces spécifiques S_{BET} , des surfaces externes S_{EXT} , ainsi que des volumes poreux.
- La Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB): qui nous a permis d'observer la surface externe et d'évaluer la composition chimique majoritaire de nos charbons.
- L'adsorption en milieu aqueux de deux colorants : le Bleu de Méthylène et le Rouge Congo par quatre charbons actifs préparés par différentes méthodes. La modélisation de l'adsorption a été faite par la relation semi-empirique de Freundlich et la relation théorique de Langmuir.

CHAPITRE I

PREPARATION DES ECHANTILLONS.

I.1. Introduction

Les besoins technologiques actuels nécessitent des matériaux adsorbants, communément appelés charbons actifs. Ce sont des composés carbonés que l'on a traités, « activés », afin d'accroître leur pouvoir adsorbant.

Les dérivés ligno-cellulosiques (bois, coques de noix de coco, noyaux de fruits ...) sont des substances qui, par pyrolyse, donnent des charbons actifs. La texture poreuse de ces derniers dépend de la nature de la matière première.

I.2. Origine des noyaux de dattes

Les noyaux de dattes représentent 10% du poids de la datte [20]. Ce dernier représente une denrée précieuse de nombreuses populations et ce, depuis déjà 4500 ans. D'origine d'Afrique du nord et du proche orient, l'humanité leur est redevable d'une gamme étendue de produits dont de nombreuses utilisations locales entrant dans la vie quotidienne (alimentation, construction, toitures, ustensiles de ménages...). Par ailleurs, des études assez récentes en épidémiologie ont montré qu'une alimentation riche et prolongée en dattes diminue les risques de maladies chroniques [21].

La majorité des pays producteurs de dattes se situe au proche Orient et au nord de l'Afrique. De part sa géographie, l'Algérie est parmi ces pays privilégiés qui produisent la datte. En effet, le sud Algérien dépend en grande partie de la culture du palmier.

Une enquête effectuée en 1979 dans la wilaya de Biskra [22] a montré qu'une quantité importante de la production de dattes (25%) reste inutilisée ; en effet, 30.000 tonnes de fruits qui constituent les écarts de tri. De tels sous produits constituent une perte de production susceptible pourtant de présenter un intérêt économique non négligeable. A l'échelle mondiale plus d'un million tonne de noyaux de dattes sont générés annuellement [23]. Ainsi, il s'avère important de trouver un moyen pour valoriser de tels déchets et offrir une alternative économique intéressante aux pays qui produisent les dattes.

Composition biochimique

La composition biochimique des noyaux de dattes est variable selon les variétés. Les résultats des analyses effectuées sur deux variétés algériennes sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 01 : Composition biochimique des noyaux de dattes fraîches [24]

Eléments à doser	Deglet – Nour (%)	Ghars (%)
Humidité	15.76	9.00
Lipide	4.39	5.15
Protéine	10.71	13.65
Sucres totaux	11.75	8.88
Sucres réducteurs	6.50	4.70
Cellulose brute	37.00	33.00
Cendre	1.74	2.14
Sodium	0.20	0.26
Potassium	0.67	0.77
Calcium	0.23	0.32
Phosphore	0.32	0.45
Magnésium	0.06	0.07
Matières non déterminées	10.67	21.39

Comme tout dérivé ligno-cellulosique, la teneur principale est attribuée à la cellulose qui constitue environ 33 à 37 % de la composition totale. Tandis que le taux de cendre est faible.

I.3. Précurseur utilisé

Nous avons utilisé comme précurseur les noyaux de dattes provenant de la région des oasis qui se trouve au sud algérien. Le noyau de datte est une graine de forme allongée et de grosseur variable ; son poids moyen oscille autour du gramme.

Il représente 7à30% du poids de la datte et est constitué d'un albumen corné, de consistance dure, protégé par une enveloppe cellulosique.

Composition élémentaire, cendre-humidité

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

La composition en éléments principaux, les taux de cendres et d'humidité des noyaux de dattes sont donnés dans le tableau 02.

Tableau 2: Analyse élémentaire, taux de cendres et d'humidité des noyaux de dattes.

NOYAUX DE DATTES	Analyse élémentaire (%)					Cendres (%)	Eau (%)
	C	H	N	S	O		
	42.31	6.73	0.98	0.25	45.54	1.70	12.00

Nous remarquons dans le tableau 2, 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. Nous donnons dans le tableau II, la composition chimique des noyaux de dattes (Deglet Nour) [25].

Tableau 3 : Composition chimique des noyaux de dattes (Deglet Nour).

Caractéristiques	Valeur en (%)
Eaux	15.760
Cellulose	43.920
Sucres totaux	20.560
Protéines	12.710
Lipides	5.210
Cendres	1.740
K	0.670
P	0.325
Ca	0.230
Na	0.200
Mg	0.056
Fe, Zn, Cu, Mn	0.259

Nous remarquons dans le tableau 3, que la cellulose est le principal constituant des noyaux de dattes, que le taux de cendres est négligeable devant celui des substances organiques.

Les résultats de l'analyse élémentaire des cendres de noyaux de dattes sont donnés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Analyse élémentaire en (%) des cendres de (N.D)

Cendres de Noyaux de dattes	Analyse élémentaire (%)									
	S	Fe	Ca	K	Si	Na	Mg	Al	p	O*
	0.32	6.80	3.00	19.05	11.6	-	-	-	-	59.23

O* : a été déterminé par différence.

Le tableau 4, montre que parmi les éléments minéraux, dans les cendres, le potassium est l'élément prédominant.

Les résultats de l'analyse élémentaire de noyaux de dattes avant et après carbonisation à 800°C avec 1 heure de palier sont regroupés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Analyse élémentaire des noyaux de dattes non carbonisés et carbonisés à 800°C (1h de palier).

Analyse élémentaire en (%)	Noyaux de dattes	
	Non carbonisés	Carbonisés à 800°C
C	42.31	80.85
H	6.73	1.28
N	0.98	0.99
S	0.25	0.25
Fe	0.57	0.57
Ca	0.16	0.16
K	0.59	0.59
Si	1.20	1.20
Na	0.17	0.17
Mg	0.25	0.25
Al	0.05	0.05
P	0.38	0.38
O*	46.36	13.26

O* :a été déterminé pare différence.

Le tableau 5, montre que par carbonisation de noyaux de dattes, le taux de carbone augmente tandis que celui de l'hydrogène et de l'oxygène diminue.

I.4. L'agent activant utilisé

4.1. Chlorure de zinc

Le chlorure de zinc est un sel de zinc de formule chimique $ZnCl_2$. C'est un solide blanc ou incolore. Les solutions aqueuses concentrées de chlorure de zinc ont la

propriété de dissoudre l'amidon, la soie et la cellulose. Elles ne peuvent donc pas être filtrées à travers du papier de filtration standard [26].

4.2. Propriétés chimiques

Le chlorure de zinc est un cristal ionique, qui possède tout de même un caractère covalent qui est mis en évidence par sa température de fusion relativement basse (275°C), et sa solubilité élevée dans des solvants comme l'éther. Il se comporte comme un acide de Lewis modéré, et les solutions de chlorure de zinc ont un pH voisin de quatre. Lorsqu'il est chauffé sous une forme hydratée, il s'hydrolyse pour former de l'oxychlorure de zinc. Quelques caractéristiques sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 6 : quelques caractéristiques de chlorure de zinc [27]

Général	
Nom :	chlorure de zinc
Formule chimique	ZnCl₂
Apparence	solide blanc
Structure cristalline	Hexagonal (anhydre)
Propriétés physiques	
Masse molaire	136.29 g/mol (anhydre)
Température de fusion	548 K (275°C)
Température d'ébullition	1029 K (756°C)
Densité	2,91×10³ kg/m³
Solubilité dans l'eau	432 g dans 100 mL d'eau (25°C)
Solubilité dans l'éthanol	100 g dans 100 mL d'éthanol (12.5°C)

I.5. Préparation des échantillons

Mode d'imprégnation

Dans notre travail, nous avons choisi la technique dite " contact mécanique " ou " voie sèche " car elle présente un intérêt économique et pratique. L'adjuvant est ajouté à l'échantillon sous forme solide. Après homogénéisation du mélange, nous procédons à la carbonisation.

Mode de carbonisation

La carbonisation des échantillons imprégnés est réalisée dans un four Hermann Moritz équipé d'un programmeur régulateur de température. Le montage est représenté sur la figure 01.

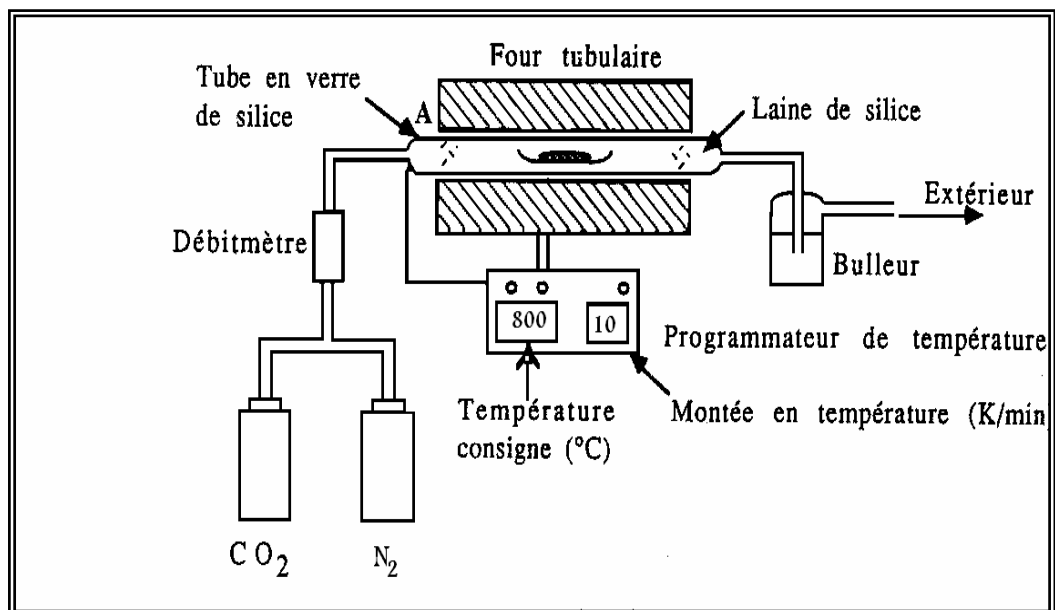


Figure 01 : Dispositif expérimental de carbonisation

5.1. Préparation des charbons actifs par activation au chlorure de zinc

La fraction dont le diamètre est compris entre 0.5 et 1 mm est récupérée par des tamis AFNOR. L'imprégnation se fait avec différents rapports massiques (masse de $ZnCl_2$ rapportée à la masse du précurseur X_{Zn}) avec $0.25 \leq X_{Zn} \leq 3$. Le mélange est

homogénéisé pendant dix minutes puis porté à une température de 600°C, avec une vitesse de chauffe de 5°C/mn, et maintenue pendant 1 heure à cette température.

Le carbonisât obtenu est ensuite traité à l'HCl 0.1 N pendant 3 heures, puis relavé à l'eau distillée jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif. Il est enfin, séché à 110°C pendant 12 heures dans une étuve.

5. 2. Préparation de charbon actif par activation physique

On utilise la même méthode d'échantillonnage que précédemment ; l'échantillon est soumis à une montée de température de 10° C/mn jusqu'à 800°C sous un flux d'azote avec un débit de 20L/h. Lorsque la température est atteinte, l'azote est remplacé par le CO₂ et l'activation est maintenue à cette température pendant une, quatre ou six heures.

5. 3. Préparation de charbon actif par la méthode combinée

Dans le but d'améliorer la mésoporosité, nous nous sommes proposés de procéder à une activation mixte selon le protocole de la référence [2]. Ainsi, les grains dont le diamètre est compris entre 0.5 et 1 mm sont imprégnés par ZnCl₂ dans un rapport de 1/1 de précurseur ; une fois que le mélange est homogénéisé, il sera soumis à une montée de température de 10° C/mn jusqu'à 800°C sous un flux d'azote avec un débit de 20L/h ; lorsque la température finale est atteinte, l'azote est remplacé par le CO₂ et l'activation est maintenue pendant une, deux, quatre, ou six heures à cette température, l'étape ultérieure étant la même que celle citée précédemment.

Pour pouvoir vérifier l'effet de la présence de ZnCl₂ au cours de l'activation combinée en présence de CO₂, un échantillon est préparé en deux étapes par le protocole suivant :

- La première étape consiste à préparer un charbon actif par activation chimique seule, à 600°C, avec un palier d'une heure. Le carbonisât obtenu est ensuite lavé à l'HCl 0.1 N sous reflux pendant 3 heures, puis relavé à l'eau distillée jusqu'à ce que le test au

nitrate d'argent s'avère négatif . Il est enfin séché dans une étuve. à 110°C pendant 12 heures

- la deuxième étape est une activation physique simple de l'échantillon sec, par CO₂ avec un débit de 20L/h jusqu'à 800°C pendant 4 heures de palier puis refroidi sous un flux d'azote jusqu'à la température ambiante.

I.6. Perte en masse des échantillons à la carbonisation

6.1. Échantillons non imprégnés

La perte de masse est déterminée par pesée avant et après carbonisation, à différentes températures, avec une loi de chauffe de 5° C/min. L'échantillon est maintenu à la température finale pendant 1 heure. Les valeurs sont données dans le tableau 7.

Tableau 7 : Perte de masse des échantillons non imprégnés et carbonisés [14].

Température (C °) Palier = 1h	Perte en masse (%)
100	09.30
200	25.30
400	70.20
600	72.00
700	74.00
800	74.50

Nous représentons sur la figure 02, la perte de masse en fonction de la température.

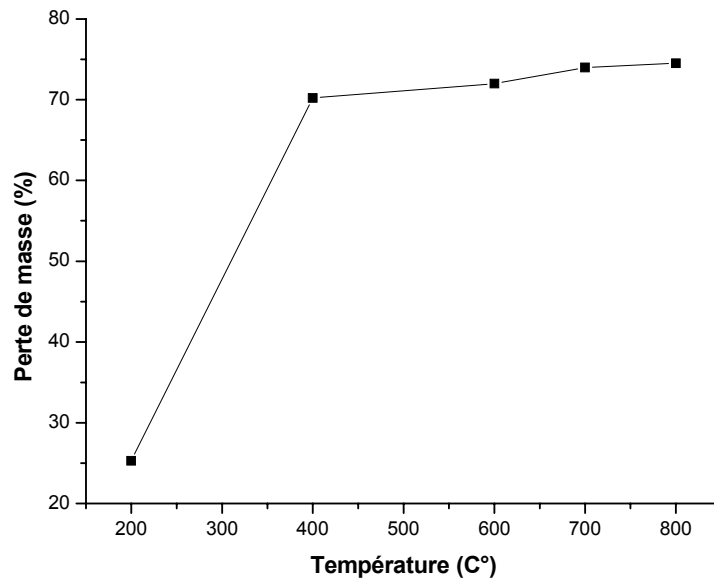


Figure 02 : la perte en masse en fonction de la température.

Nous remarquons que les échantillons non imprégnés présentent une perte de masse importante entre 200 et 400°C due vraisemblablement au départ de matières volatiles, et de gaz primaires, notamment le dioxyde de carbone (à partir de 200°C) le monoxyde de carbone (à partir 300°C) [13]. Dans le domaine de température 400-800 la perte en masse est plus faible.

6.2. Echantillons imprégnés par $ZnCl_2$

6.2.1. Activation chimique

Les pertes de masse des échantillons imprégnés par différents taux de $ZnCl_2$ à 600°C (une heure de palier), sont déterminées par pesée avant et après carbonisation, après lavage des carbonisats par HCl et à l'eau distillée successivement. Les valeurs sont données dans le tableau 8.

Tableau 8 : Effet du rapport d'imprégnation X sur la perte en masse des échantillons :

Rapport d'imprégnation X (g/g)	Perte de masse (%)
0.25	55
0.50	60
01	70
02	77
03	83

La littérature [6] explique ces observations par :

- 1- une déshydratation produite par le $ZnCl_2$, ce qui entraîne une diminution du diamètre de grains du précurseur.
- 2- une acidité élevée selon *Bronsted*, provoquée par un taux important de $ZnCl_2$, et catalysant la dégradation de la lignite et de la cellulose ; en effet, on note des pertes de masse très grandes pour des taux de $ZnCl_2$ élevés.

Nous représentons sur la figure 03, la perte de masse en fonction du rapport d'imprégnation.

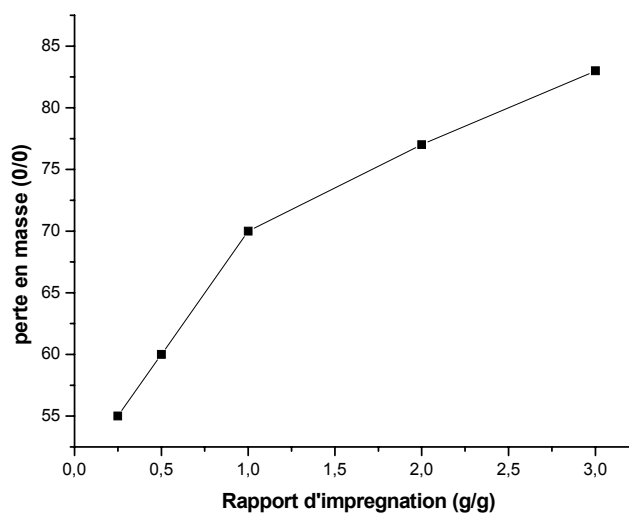


Figure 03: Effet du rapport d'imprégnation sur la perte en masse des charbons actifs.

La figure 03, montre que l'augmentation de ce rapport affecte la perte en masse des charbons actifs obtenus. Lorsque le $ZnCl_2$ est utilisé comme agent activant. La perte en masse augmente avec le taux d'adjuvant.

6.2.2. Activation combinée

Pour les échantillons préparés par la méthode combinée nous avons pris le rapport d'imprégnation de $X_{Zn}=1$. Les valeurs des pertes en masse à la carbonisation sont données dans le tableau 09 :

Tableau 9 : perte de masse des échantillons préparés par la méthode combinée (Le rapport d'imprégnation $X_{Zn}=1$, débit de CO_2 (20L/h), à $800^\circ C$).

Durée de palier. (heure)	Perte de masse (%)
1	74
2	76
4	81
6	84

Le tableau 9, montre que la perte de masse augmente avec l'augmentation du palier ; nous remarquons également que la perte de masse de l'échantillon préparé par la méthode combinée ($ZnCl_2-CO_2$) (74%), est supérieure à celle de l'échantillon préparé par $ZnCl_2$ en absence de CO_2 (70%), lorsque le rapport $X_{Zn}=1$ (palier d'une heure) ; ceci est dû à la température finale de carbonisation plus faible lors de l'activation chimique à $ZnCl_2$ ($600^\circ C$) que celle de l'activation combinée ($800^\circ C$).

6.3. Echantillons préparés par activation physique

Les valeurs sont données dans le tableau 10.

Tableau 10 : perte de masse des échantillons préparés par l'activation physique, débit de CO₂ (20L/h), à 800°C.

Le palier (heure)	Perte de masse (%).
1	74
4	76
6	79

Ce tableau montre que la perte de masse augmente toujours avec le palier, cette perte de masse est due essentiellement à l'oxydation de la matière carbonée sous l'effet oxydant du dioxyde de carbone ; on note aussi que les valeurs de la perte de masse en absence de ZnCl₂ sont plus faibles par rapport à celles des échantillons imprégnés. Cela peut s'expliquer par l'absence de l'effet de la déshydratation et de la dégradation de la cellulose impliquée par le ZnCl₂.

CHAPITRE II

CARACTERISATION DES CHARBONS ACTIFS

PAR ADSORPTION D'AZOTE A 77 K.

II.1. Introduction

Le charbon actif est historiquement parlant, le premier matériau adsorbant utilisé. De par ses propriétés médicinales, il était déjà employé dans l’Egypte antique. C’est un composé obtenu par calcination de bois, noix de coco, charbon, lignite, tourbe, et en général tout composé organique [28].

La texture des charbons est définie par la figure géométrique que constitue l’arrangement des particules microscopiques et des pores dans un grain de charbon actif. Diverses techniques permettent d’analyser la texture du charbon actif et des solides poreux en général. On cite : la chromatographie gaz –solide, les rayons X, la microscopie électronique, la porosimétrie au mercure, etc....

La texture poreuse d’un solide est caractérisée par la surface spécifique, le volume des pores, leurs formes et leurs tailles. La surface spécifique ou l'aire massique est la surface développée par le charbon actif qui tient compte de toutes les irrégularités existantes à l’échelle moléculaire. Elle est rapportée à l’unité de masse de charbon (m^2/g) [29].

II.2. Les caractéristiques des charbons actifs

2.1. 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 (Figure 4).

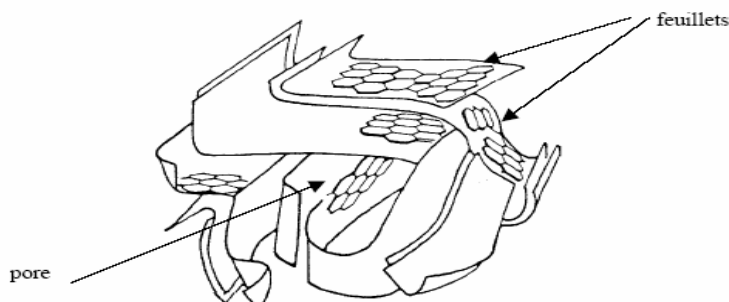


Figure 4 : Représentation schématique de la microstructure du charbon activé [39].

Le charbon actif ne possède pas l'arrangement hexagonal du graphite avec empilement des plans de base de type ABA (figure 5). La structure est toujours lamellaire mais l'ordre à longue distance n'est plus respecté et l'écartement des plans aromatiques est supérieur à 3.36°A. La plupart de ces plans sont désorientés les uns par rapport aux autres ce qui confère aux charbons actifs une structure de type turbostratique (figure 6) et le taux d'imperfections structurales des domaines microcristallins est très important.

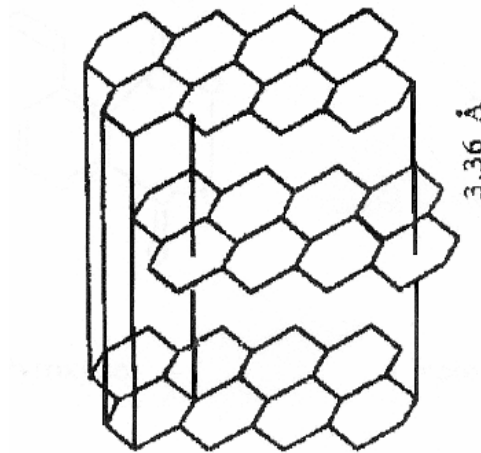


Figure 5 : Réseau cristallin du graphite.

La structure de charbon actif est caractérisée par l'organisation interne du solide au niveau atomique. Elle peut être de nature amorphe, cristalline ou partiellement cristallisée [29]. Elle dérive en tous cas de la structure idéale du graphite parfaitement connue à l'aide de la diffraction des rayons X. (Figure 6 et 7).

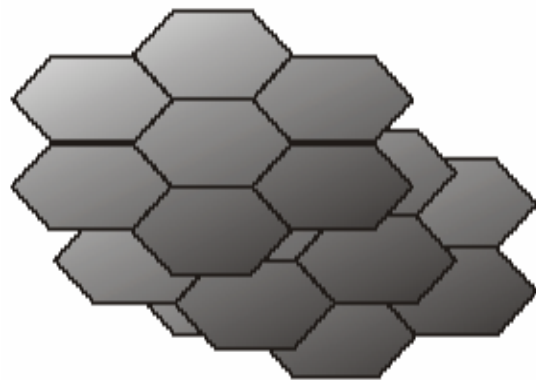
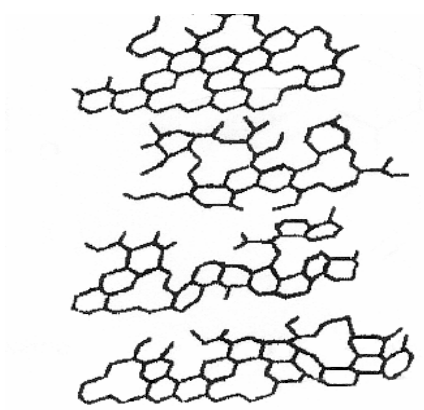


Figure 6 : Structure de type turbostratique Figure 7 : Unité Structurale de Base

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Ces pores sont caractérisés par leur volume massique (cm^3/g), leur rayon (nm), et leur surface (m^2/g). Ils sont généralement classés en trois catégories selon l'IUPAC (the International Union of Pure and Applied Chemistry) [30]:

- Les micropores : ont des rayons < 2 nm, 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 nm.
- Les macropores : ont des rayons > 500 nm. Ces macropores jouent le rôle de couloirs de passage pour les molécules du soluté, vers les mésopores et micropores (Figure 5).

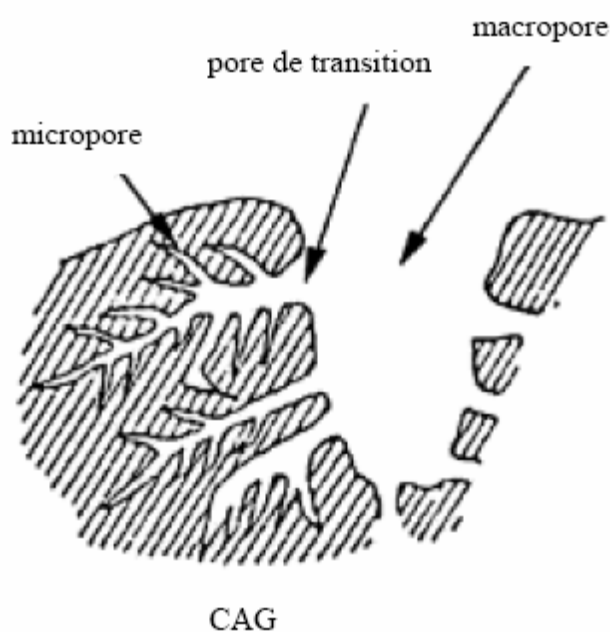


Figure 8 : Structure schématique des pores de Charbon Actif en grains (CAG) [31]

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 [30], figure 9.

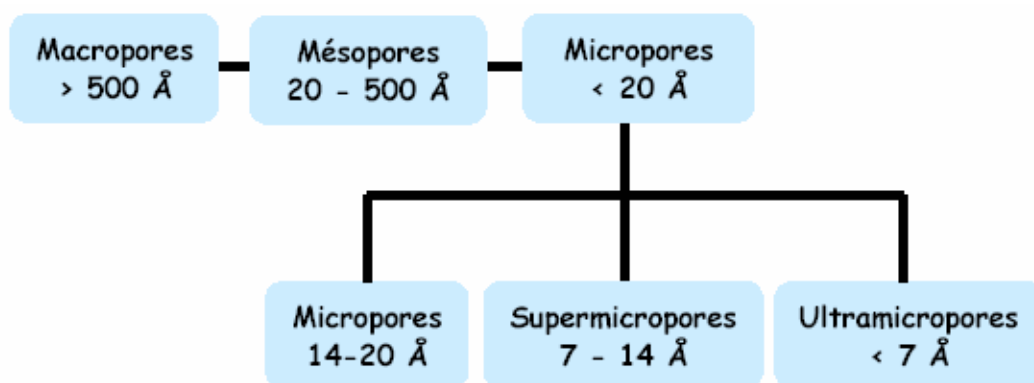


Figure 9 : Classification en taille de pores.

2.2. Nature chimique de la surface d'un charbon activé

A la surface des charbons activés on trouve principalement des sites oxygénés et, éventuellement des sites aminés. Si le charbon a reçu un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement. Les complexes oxygénés sont formés quand le charbon activé est traité avec des agents oxydants en phase gazeuse ou en solution. Ces traitements créent trois types d'oxydes à la surface acides, basiques et neutres. Les sites de type acide sont des groupes carboxyliques, phénoliques, anhydrides, éther, quinone et lactoniques, figure (10). Les sites acides rendent le charbon activé plus hydrophile, diminuent le pH en suspension aqueuse et augmentent la densité de charge négative à la surface [32]. La connaissance de la nature chimique de la surface est essentielle pour comprendre le phénomène d'adsorption de certains composés inorganiques et organiques, en solution aqueuse, par des charbons activés [33].

La spectroscopie infrarouge, R.M.N, les mesures calorimétriques etc... montrent que la surface du charbon actif présente des fonctions superficielles dont la majorité comporte l'élément oxygène, d'où le nom de fonctions oxygénées superficielles. De nombreuses suggestions de fonctions de surface ont été faites ; celle de MATTSON [34] résume l'ensemble de propositions concernant les oxydes à caractère acide (Figure 10).

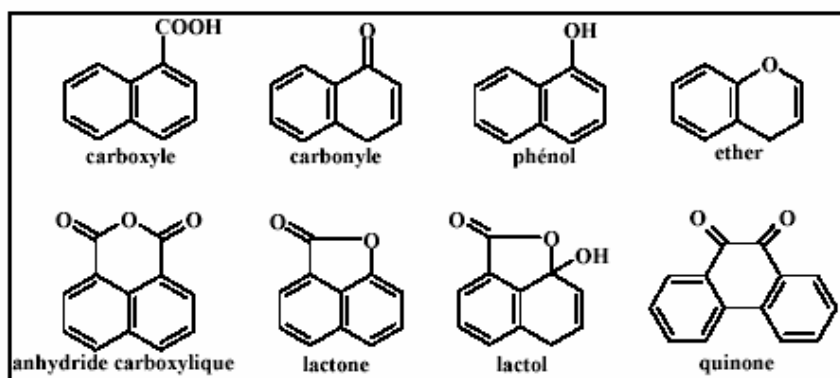


Figure 10 : Principales fonctions oxydées présentes au niveau des charbons actifs.

Il convient d'ajouter les oxydes basiques chromènes et pyrones proposés par BOEHM et coll [35,36].

Une étude faite par POLANIA-L et coll [37] montre qu'il est possible de modifier sensiblement la teneur en groupements oxygénés de surface des charbons activés ; cela peut se faire par un traitement thermique sous gaz (N₂), un traitement acide, une estérification avec du méthanol ou une oxydation ; ces traitements entraînent l'augmentation ou la diminution du nombre des groupes acides ou basiques.

II.3. Caractérisation des charbons actifs

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

3.1. La surface spécifique des adsorbants

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est la surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en (m²/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 m²/g, le krypton pour les aires spécifiques de l'ordre du m²/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. Connaissant ce volume ainsi que l'encombrement d'une molécule d'adsorbat, on calcule l'aire spécifique [40].

Il est nécessaire de distinguer la surface interne et la surface externe d'un adsorbant. La première est la surface microporeuse S_{mi} représentée par les parois des micropores ; elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme et est reliée au volume W_o des micropores et à la largeur L par une simple relation géométrique [39] :

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

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

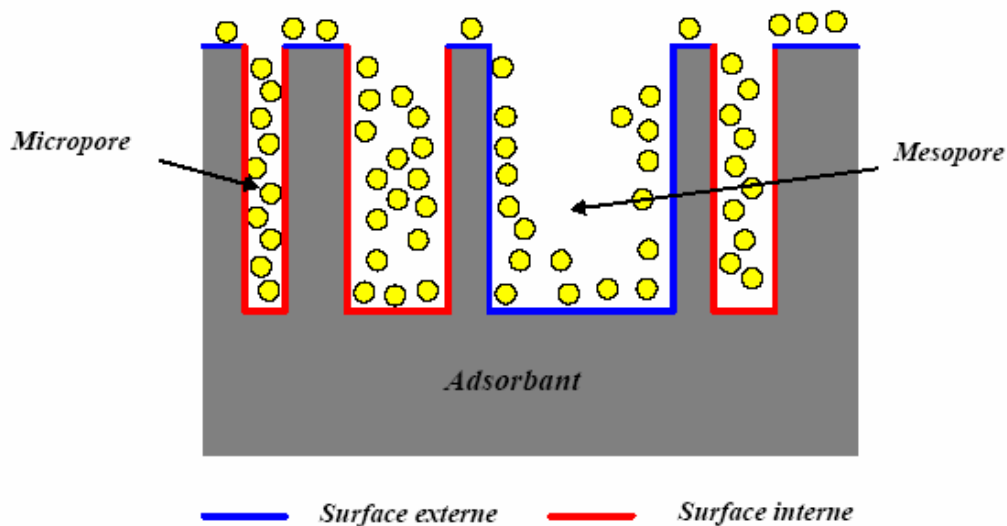


Figure 11 : représentation schématique de la surface interne et de la surface externe d'un charbon actif

3.2. Le phénomène d'adsorption

3.2.1. Définition

Les propriétés adsorbantes d'un solide microporeux sont créées par la résultante des forces existant entre deux molécules, les forces de Van der Waals. L'origine de ces forces attractives est l'interaction électrostatique entre atomes ou les interactions dipolaires. Puisque la répulsion liée aux rapprochements des orbitales atomiques s'oppose à ces forces d'attraction, il existe une distance critique correspondant au minimum d'énergie potentielle du système composé des deux molécules.

En général, un adsorbant conduisant à une chimisorption d'une molécule sera employé pour effectuer des réactions catalytiques à la surface du solide ou pour former un composé stable par stockage. Les procédés de séparation de gaz sur charbon actif ou zéolithe mettent en jeu en général un phénomène de physisorption [28]

3.2.2. Isothermes d'adsorption

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

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

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

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

Selon le couple adsorbant-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.

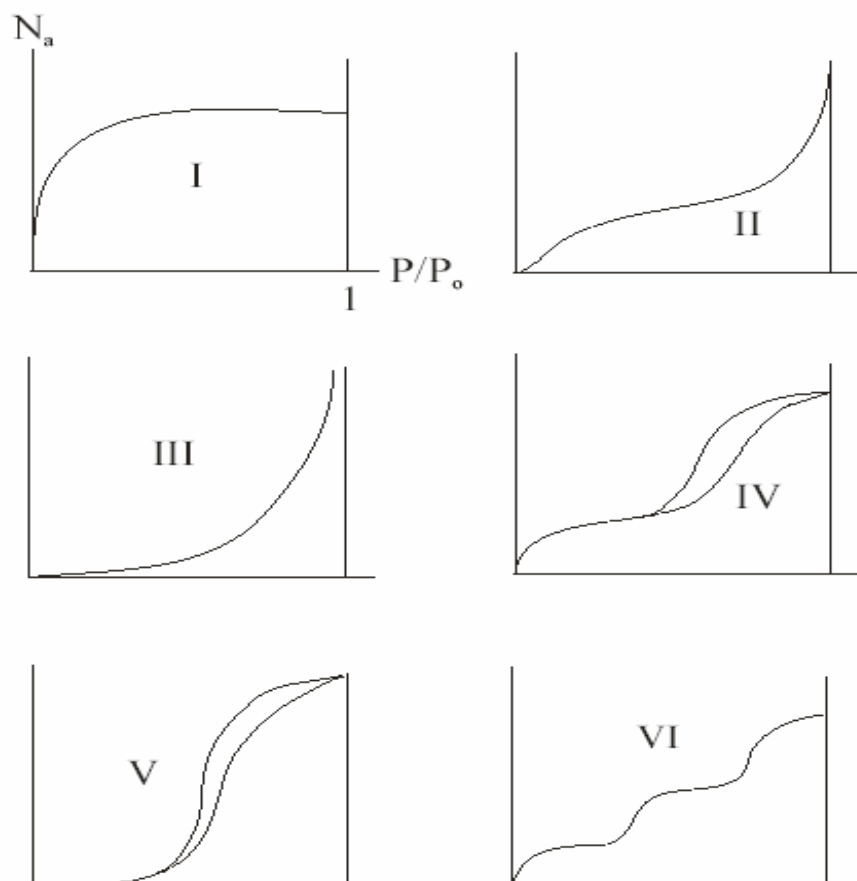


Figure 12 : Classification des isothermes selon Brunauer et coll [40]

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant [41].

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'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.

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'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène)

Les isothermes de type IV : peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène [42,43].

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.

3.2.3. Théories de l'adsorption

Théories de Langmuir et BET

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir [32] en 1918. Le modèle repose sur trois hypothèses:

- (a) l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche;
- (b) tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme.
- (c) il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

La variation de l'adsorption avec la pression résulte de la mise en place graduelle d'une monocouche. L'équilibre dynamique entre les molécules qui atteignent la surface (molécules adsorbées) et celles qui la quittent (molécules désorbées) permet d'évaluer l'adsorption. En effet, le changement du taux d'adsorption est proportionnel à la pression P et au nombre de sites vacants $N(1-\theta)$, où N est le nombre total de sites et θ le taux de recouvrement :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a P N (1 - \theta)$$

D'un autre côté, la quantité désorbée est proportionnelle au nombre de molécules Adsorbées $N\theta$:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d N \theta$$

A l'équilibre dynamique, les quantités adsorbées et desorbées sont égales et la combinaison des deux équations, conduit à l'isotherme de Langmuir :

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad \text{Avec} \quad b = \frac{k_a}{k_d}$$

En insérant $\theta = N_a/N_{am}$ dans l'équation, l'isotherme peut être écrite sous la forme

$$\frac{P}{N_a} = \frac{P}{N_{am}} + \frac{1}{bN_{am}}$$

N_a : représente la quantité de gaz adsorbée, à la pression.

N_{am} : quantité de gaz correspondante à la monocouche recouvrant tout le solide

La pente de $P/N_a = f(P)$ donne N_{am} , ce qui permet de déterminer la surface spécifique à condition de connaître la surface occupée par une molécule d'adsorbat.

Pour généraliser la théorie de Langmuir, Brunauer, Emmet et Teller [33] ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de **BET**. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante. Ce modèle est décrit par l'équation dite **BET** :

$$\frac{P}{N_a(P_o - P)} = \frac{1}{N_{am} \cdot c} + \frac{c-1}{N_{am} \cdot c} \frac{P}{P_o}$$

P : pression à l'équilibre,

P_o : pression de saturation, du gaz à la température d'adsorption.

C : constante BET donnée par l'équation suivante.

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

E_1 : est la chaleur d'adsorption de la première couche et E_L la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat.

La constante C est un indicateur de l'affinité de la molécule adsorbée pour le solide.

L'équation de BET, est en général valable dans le domaine $0.05 \leq P/P_o \leq 0.35$ où l'on obtient une droite. La surface spécifique d'un échantillon en m^2/g est calculée en multipliant l'aire d'encombrement σ d'une molécule de gaz par le nombre de molécules N_{am} formant la monocouche d'où : $S_{BET} = N_{am} \times \sigma$

Dans l'adsorption physique, pour la plupart des solides on utilise l'azote comme adsorbant à la température de l'azote liquide. D'où σ de l'azote est égale à 16.2 \AA^2 et le paramètre C se déduit des isothermes d'adsorption en traçant :

$$P/(N_a(P_o - P)) = f(P/P_o).$$

II.4. Technique expérimentale

4.1. Détermination de la surface spécifique et du volume poreux

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

L'adsorption gazeuse, sur laquelle est basée une grande partie de notre étude, est l'une des techniques les plus courantes. Elle consiste en l'adsorption de gaz tels que l'azote, l'argon, le krypton, le dioxyde de carbone etc....

4.2. Mesures texturales

La surface spécifique des charbons est estimée par la méthode BET (**B**runauer, **E**mett et **T**eller). Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (77K). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote. Les mesures texturales sont effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique automatisé de type Micromeritics ASAP 2010 (Figure 13), en traçant l'isotherme (avec 55 points). Les échantillons (200 mg) sont soumis au préalable à une désorption à pression réduite ($< 10^{-4}$ Torr), à une température de dégazage de 150°C durant 12 heures. Toutes les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide soit 77K.



Figure 13 : ASAP 2010

II.5. Résultats et discussions

5.1. Surface spécifique

Les principales méthodes de mesure de la surface spécifique sont fondées sur la détermination expérimentale de l'isotherme d'adsorption physique, c'est à dire du volume adsorbé en fonction de la pression d'équilibre, le solide étant maintenu à température constante.

Effet du rapport d'imprégnation sur la surface spécifique

Le tableau 11, représente la variation de la surface spécifique en fonction du rapport d'imprégnation.

Tableau 11 : variation de la surface spécifique en fonction de rapport d'imprégnation.

rapport d'imprégnation (g/g)	Surface spécifique (m²/g)
0	100
0.25	705
0.5	898
01	1322
02	1301
03	1199

Le tableau 11, montre que la surface spécifique augmente quand le rapport d'imprégnation augmente jusqu'à la valeur maximum correspondant au rapport d'imprégnation de $X_{Zn}=1$.

L'évolution de la surface spécifique des charbons préparés avec différents rapports d'imprégnation X_{Zn} (carbonisés à 600°C pendant 1 heure, sous un faible débit d'azote) est représentée sur la figure 14.

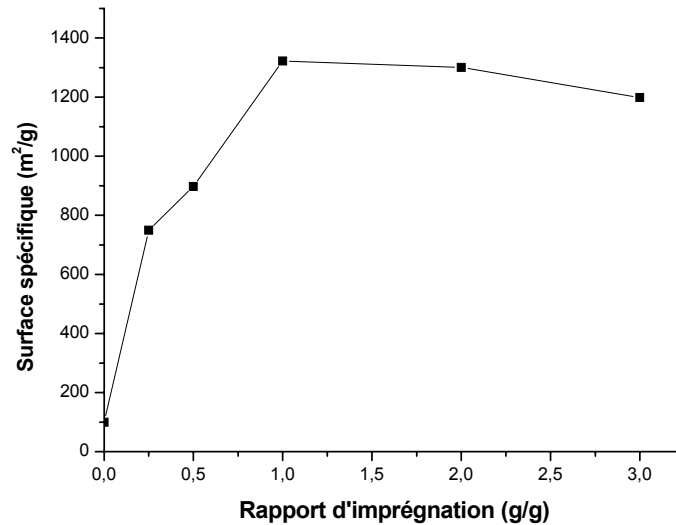


Figure 14 : Effet du rapport d'imprégnation sur la surface spécifique des charbons actifs.

Il a été montré que l'augmentation de rapport X_{Zn} améliore la surface spécifique jusqu'à une certaine limite. L'agent activant $ZnCl_2$ conduit à une surface spécifique maximum correspondant à $1322 \text{ m}^2/\text{g}$, pour le charbon préparé au $ZnCl_2 / X_{Zn}=1$ contrairement au charbon non imprégné pour lequel la valeur ne dépasse pas $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Des rapports supérieurs conduisent à une chute de la surface spécifique pour deux raisons essentielles :

- i) L'excès de $ZnCl_2$ peut former des blocs de lamelles isolantes limitants son action sur le dérivé lignocellulosique.
- ii) L'ouverture des petites cavités en plus grandes porosités.

En conclusion nous pouvons dire que l'interaction du chlorure de zinc avec le précurseur conduit à la création de nouveaux pores dans ce dernier, et à leur élargissement d'où l'augmentation de la surface spécifique.

Caturala et coll [44] ont étudié l'effet du rapport d'imprégnation sur le développement de la surface spécifique, et ont obtenu une surface spécifique de l'ordre de $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ pour une imprégnation de 100 % en poids de chlorure de zinc, par rapport aux noyaux de pêches. Ce résultat a été confirmé par plusieurs auteurs, dont M.Molina – Sabio et coll [6], qui ont observé, en activant des noyaux des pêches par $ZnCl_2$, une augmentation de la surface spécifique avec le taux de l'agent

activant. Cette évolution a été observée également pour d'autres dérivés lignocellulosiques [45 ,46].

En conclusion d'après F.Caturala, et coll [44], le développement de la porosité avec l'évolution du rapport d'imprégnation, est du essentiellement :

- au départ des matières volatiles libérant ainsi des cavités et provoquant l'élargissement d'autres.
- à l'espace libéré par la disparition de $ZnCl_2$ après lavage.

Nous avons fixé la valeur du rapport d'imprégnation à $X_{Zn}=1$, pour tous les charbons préparés par activation combinée. Le tableau 12, regroupe les résultats concernant les caractéristiques physiques de nos charbons déterminés par adsorption d'azote à 77K.

Nous allons regrouper dans le tableau 12, les valeurs des surfaces spécifiques internes et externes ainsi que les volumes microporeux calculés par la méthode BET.

Tableau 12 : Surfaces spécifiques, externe et microporeuse ainsi que les volumes des micropores, des charbons actifs préparés par différentes méthodes d'activation

activation	palier (h)	$S_{BET} \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$	$V_{mic} (\text{cm}^3/\text{g})$	$S_{Ext} (\text{m}^2/\text{g})$	$S_{mic} (\text{m}^2/\text{g})$	$S_{Ext}/S_{BET} (\%)$
Activation Chimique au ZnCl_2	1	1322	0.66	237	1084	18.5
Activation mixte en une seule étape	1	1220	0.42	477	742	39.13
	2	1279	0.21	807	472	63.11
	4	1587	0.10	1419	168	89.41
	6	1208	0.22	760	447	62.99
Activation mixte en deux étapes	4	914	0.15	632	281	69.26
Activation physique	1	571	0.27	64	506	11.29
	4	688	0.24	151	537	21.96
	6	1379	0.35	592	787	42.95

S_{BET} : surface spécifique déterminée par la méthode BET.

S_{Ext} : surface externe du charbon actif.

S_{mic} : surface des micropores

($S_{BET} = S_{Ext} + S_{mic}$)

V_{mic} : volume des micropores.

Le tableau 12, montre que le charbon activé chimiquement, par ZnCl_2 ($X_{Zn}=1$), sous une atmosphère inerte (N_2) à 600°C , et les charbons activés physiquement par CO_2 à 800°C , sont essentiellement microporeux contrairement à ceux préparés par activation combinée qui présentent des rapports S_{Ext}/S_{BET} importants pouvant atteindre 89.4%, en conséquence un taux élevé de mésopores.

On note aussi que l'augmentation du palier, a un effet positif sur le développement de la mésoporosité, et de la surface spécifique (S_{BET}) aussi bien pour l'activation physique que pour l'activation combinée.

Concernant l'activation combinée, Zhongha Hu et coll [2] ont obtenu des résultats analogues en activant les coques des noix de coco. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 13.

Tableau 13 : effet du palier, sur la variation de la surface spécifique (S_{BET}), de la surface mésoporeuse, des charbons préparés à partir des coques des noix de coco en utilisant une méthode d'activation combinée [2], analogue à la notre.

($X_{Zn}=1/$ à $800^{\circ}C$ / débit de CO_2 20 L/h)

Echantillons	Palier (h)	S_{BET} (m^2/g)	$S_{mé}$ (m^2/g)
CZ9	2	1937	177
CZ10	3	2492	536
CZ11	4	2729	664
CZ12	6	2634	1067

$S_{mé}$: la surface mésoporeuse.

- Ce tableau montre que l'augmentation du temps entraîne une augmentation de la surface spécifique, et de la surface mésoporeuse. Les deux tableaux 12 et 13 montrent qu'au delà d'un palier de 4h, la surface spécifique diminue. Dans le cas de nos échantillons et dans le cas de l'activation combinée, S_{BET} passe de $1587 m^2/g$ (palier de 4h) à $1208 m^2/g$ (palier de 6h).

- D'autre part ,pour un palier de 4h,la surface spécifique S_{BET} (activation combinée en une seule étape) , est plus importante que S_{BET} (activation en deux étapes) ; de même les rapports S_{Ext}/ S_{BET} sont respectivement de 89.4 et 69.2%. On peut donc conclure que les mécanismes des deux modes d'activation sont différents, et le développement de la mésoporosité est conditionné par la présence simultanée de $ZnCl_2$ et de CO_2 à $800^{\circ}C$.

- Pour les échantillons préparés par activation physique on remarque également qu'une augmentation du palier, entraîne une augmentation de la surface spécifique, et conduit à une surface maximale de $1379 m^2/g$ pour un palier de 6h. Un résultat analogue a été trouvé par Tengyan Zhang et coll [11] en activant les noix de galle (Oak Apple) et par Belhachemi [3] en activant des noyaux de dattes.

Une comparaison de nos résultats expérimentaux avec ceux obtenus par Tengyan Zhang et coll [11], montre que la variation de la porosité évolue d'une manière analogue.

Tableau 14 : les valeurs des surfaces spécifiques et des volumes microporeux des charbons préparés à partir des noix de galle à 800°C avec le CO₂(activation physique) [11].

Les noix de galle à 800°C/ CO ₂	Palier (h)	S _{BET} (m ² /g)	V _{mic} (cm ³ /g)
	1	845	0.321
	2	985	0.379

Le tableau 14, montre que l'augmentation du palier entraîne une variation la surface spécifique ; on note également que l'activation physique nécessite des paliers plus longs ; par exemple, dans la présente étude, en passant d'un palier de 4h à 6h, la surface spécifique augmente de 688 à 1379 m²/g (tableau 12).

En conclusion l'obtention de charbons mésoporeux par la méthode d'activation combinée a été confirmée par Virote Boonamuayvitaya et coll. [24] en activant des résidus de café par les trois méthodes. Les résultats sont représentés dans le tableau 15.

Tableau 15 : les valeurs des surfaces totales, et mésoporeuses des charbons actifs Préparés par les trois méthodes d'activation à partir des résidus du café [24].

(à 600°C/ X_{Zn}=1)

	S _T (m ² /g)	S _{mé} (m ² /g)
C-N ₂ -CO ₂	11 ± 2	11 ± 2
C-Zn-N ₂	470 ± 12	254 ± 15
C- Zn- N ₂ -CO ₂	914 ± 21	629 ± 24

S_T : la surface total

S_{mé} : la surface mésoporeuse.

Ce tableau montre que le charbon préparé par la méthode combinée possède une surface totale et une surface mésoporeuse plus grandes que celles des charbons préparés par les deux autres méthodes, les valeurs étant respectivement égales à 914 et 629 m²/g.

5.2. Isothermes d'adsorption

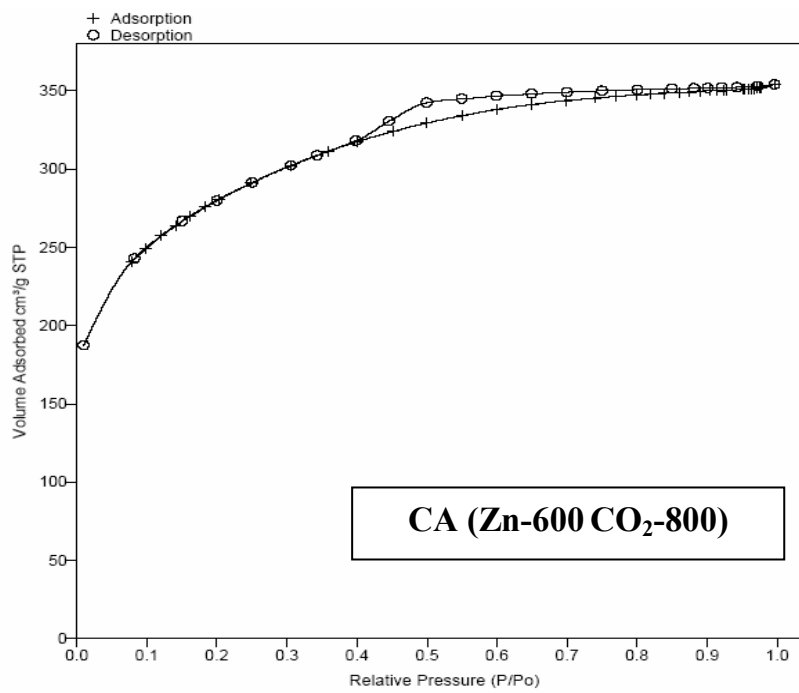
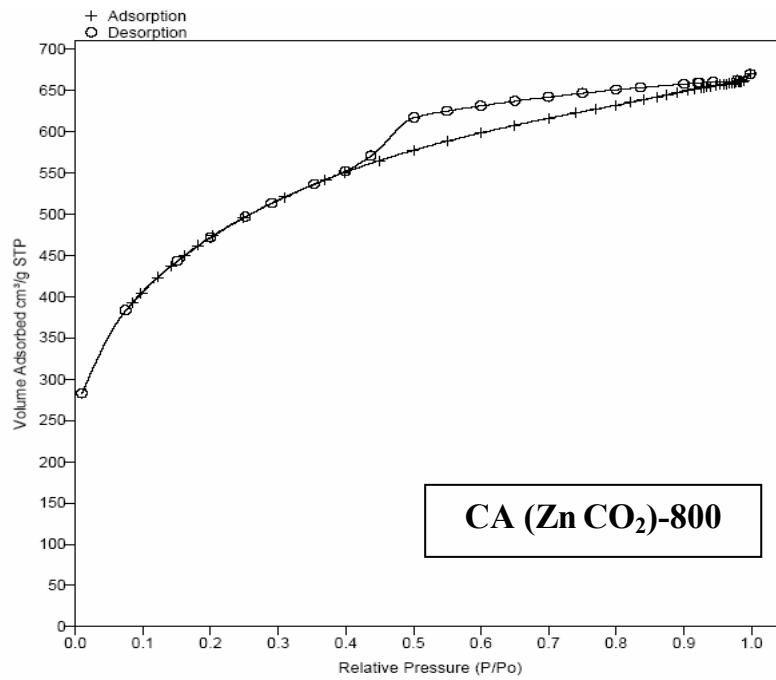
La figure 15 représente les isothermes d'adsorption de l'azote à 77K de quatre échantillons préparés par différentes méthodes.

* On notera **CA (Zn CO₂)-800** : le charbon préparé par activation combinée, en utilisant le ZnCl₂ ($X_{Zn}=1$), et le CO₂, avec un débit égal à 20L/h pendant 4h à 800°C (en une seule étape) et finalement lavé par l'acide chlorhydrique et à l'eau distillée jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent soit négatif.

* On notera **CA (Zn-600 CO₂-800)** : le charbon préparé par activation combinée en deux étapes (activation chimique avec le ZnCl₂ $X_{Zn}=1$ à 600°C sous un débit de N₂ égale à 20L/h pendant 1h) puis lavage à l'acide chlorhydrique et à l'eau distillée puis (activation physique en utilisant le CO₂, avec le même débit à 800°C pendant 4h. .

* On notera **CA Zn 600** : le charbon préparé par activation chimique seule avec le rapport de ZnCl₂ ($X_{Zn}=1$) à 600°C pendant 1h sous azote, puis lavage avec le même protocole cité précédemment.

* Finalement le charbon préparé par activation physique seule en utilisant le CO₂ à un débit de 20L/h pendant 4h à 800°C, sera noté **CA CO₂ 800**.



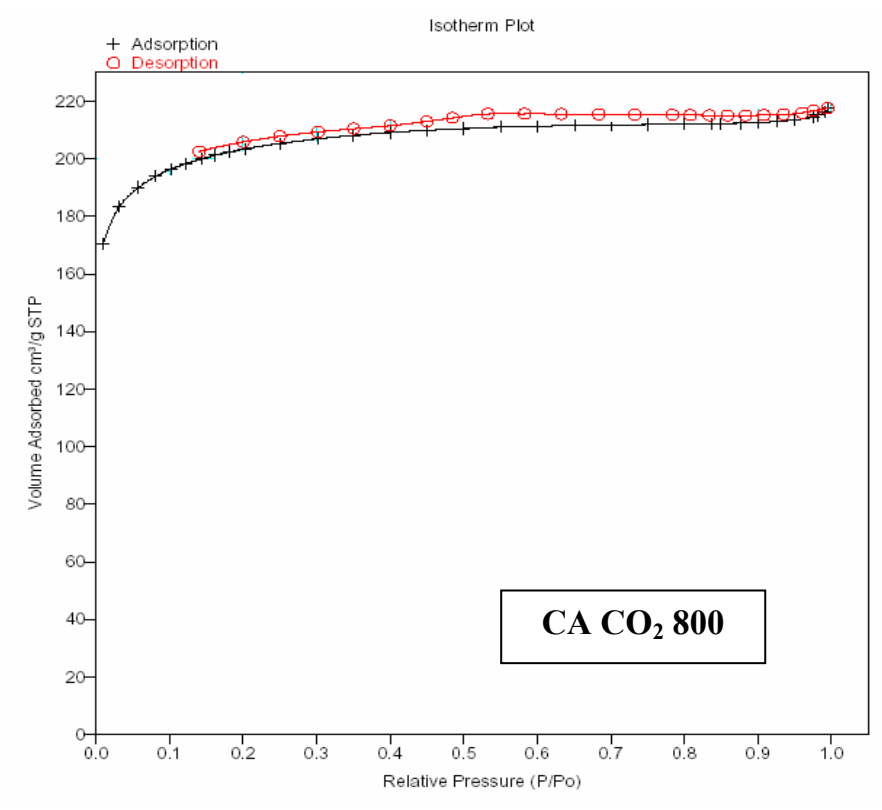
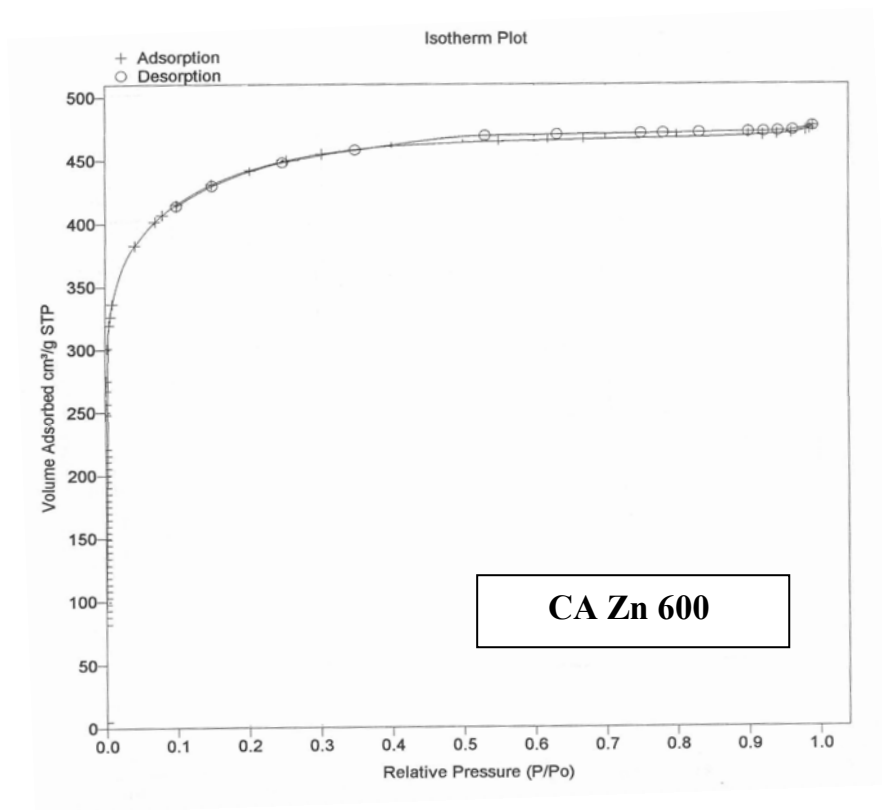


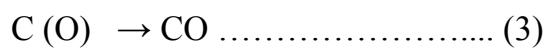
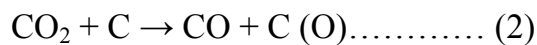
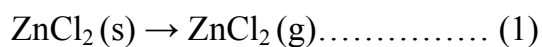
Figure 15 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K de quatre charbons actifs.

Nous remarquons sur les isothermes représentées sur la figure 15, que les boucles d'hystérésis sont différentes, Il est clair que la boucle d'hystérésis du charbon préparé au $ZnCl_2$ à $800^\circ C$ sous flux de CO_2 (**CA (Zn CO_2)-800**) est plus large que celle observée sur le charbon activé avec le même agent chimique sous gaz inerte à $600^\circ C$ (**CA Zn 600**). Ceci suggère que les charbons obtenus par activation combinée seraient de nature moins microporeuse que dans le cas de l'activation chimique sous gaz inerte. Ces résultats sont confirmés par les valeurs données dans le tableau 12.

5.3. Mécanisme de l'activation combinée ($ZnCl_2/CO_2$)

L'activation chimique avec le $ZnCl_2$ a été largement utilisée par plusieurs auteurs [14, 6, 7,46], mais le mécanisme d'activation a été beaucoup moins étudié.

Zhongha Hu et coll [16], ont suivi l'activation des coques de noix de coco par la méthode combinée ($ZnCl_2/CO_2$) à $800^\circ C$; l'analyse thermogravimétrique de l'agent chimique, d'une part ; de précurseur et de mélange ($ZnCl_2$ /précurseur) d'autre part a permis de donner le mécanisme d'activation suivant :



L'équation (1) est confirmée par la présence de vapeurs blanches qui se condensent à l'extrémité du tube en quartz (la température d'ébullition de $ZnCl_2$ est égale à $756^\circ C$).

La perte de $ZnCl_2$ du charbon, est la conséquence de la formation de micropores dans la matrice carbonée.

Par la suite, le carbone des parois des pores formés va s'oxyder ce qui conduit à la formation des ultra et super micropores, ces derniers vont s'élargir en super micropores et en mésopores respectivement (équations (2) et (3)).

Le mécanisme de l'activation combinée ($ZnCl_2/CO_2$), est différent de celui de l'activation chimique au $ZnCl_2$ à $600^\circ C$. En effet, lors de l'activation chimique, l'agent occupe les pores formés pendant l'activation, et après lavage à l'acide chlorhydrique et à l'eau distillée les pores se libèrent. Mais pour l'activation combinée, le départ d'une grande quantité de $ZnCl_2$ se fait pendant l'activation, en

présence de CO_2 à 800°C , alors que le carbone de la matrice carbonée, reste exposé au flux de CO_2 , et va s'oxyder avec ce gaz, d'où l'élargissement des pores formés après le départ partiel de ZnCl_2 .

En conclusion dans l'activation combinée (chimique et physique), par ZnCl_2 et CO_2 , il y a une combinaison des deux méthodes d'activation, les deux effets activants vont développer de façon importante la texture mésoporeuse.

CHAPITRE III

**CARACTERISATION DES CHARBONS ACTIFS,
PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A
BALAYAGE (MEB).**

III.1. 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 très fortement absorbés par l'air, l'intérieur du microscope, et par conséquent l'échantillon lui-même, sont sous un vide secondaire poussé (Figure 16).

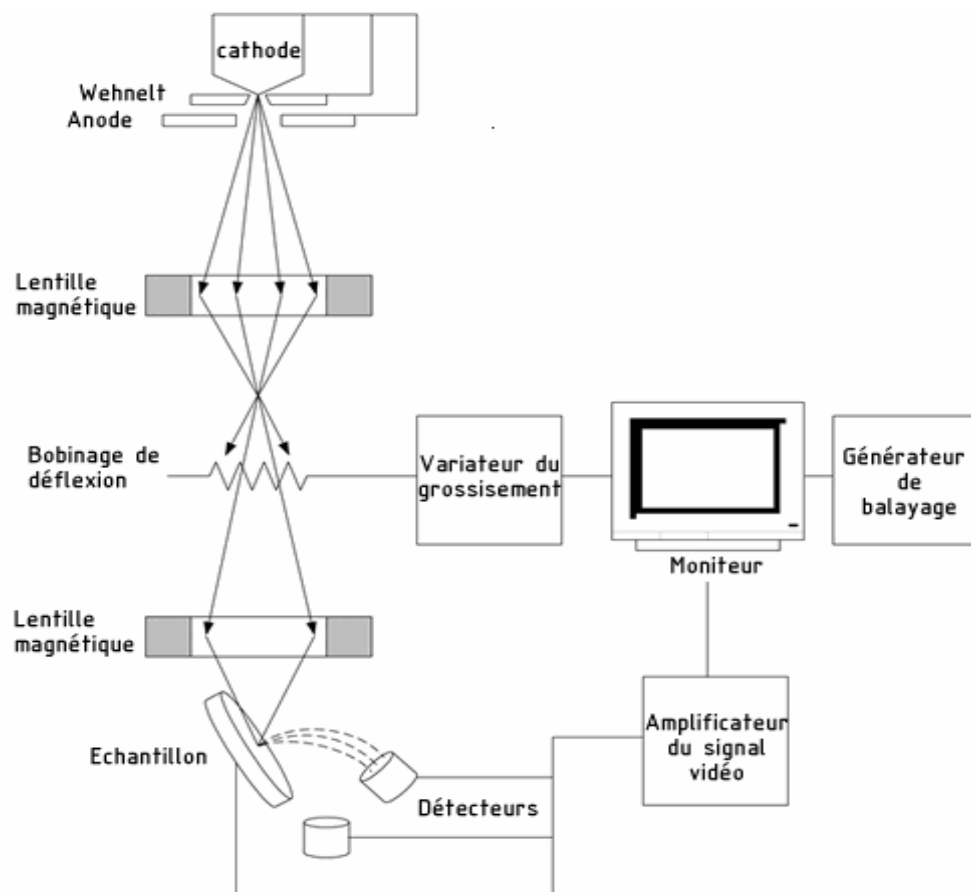


Figure 16 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage [47].

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 et l'émission d'électrons Auger. Ces émissions permettent une analyse élémentaire qualitative de l'échantillon. L'ensemble des interactions est représenté sur la figure 17.

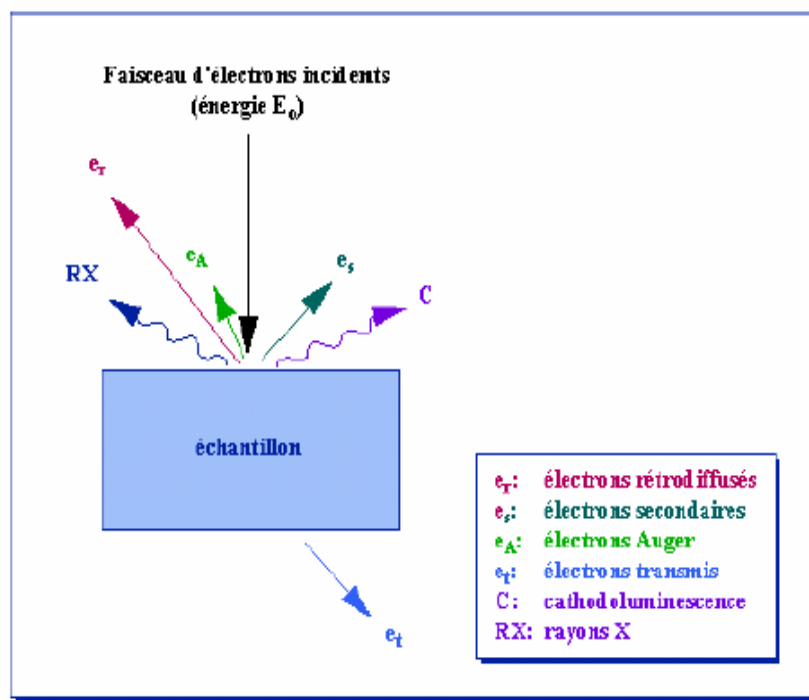
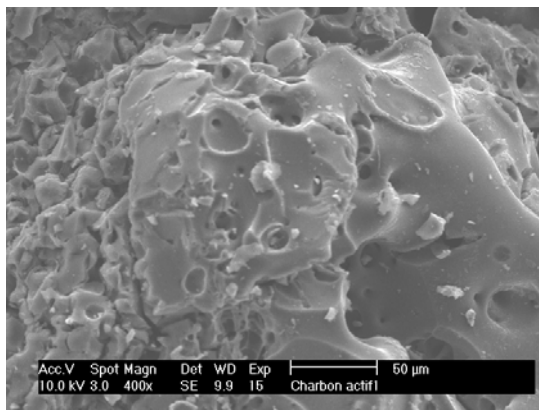


Figure 17 : Représentation de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon en MEB

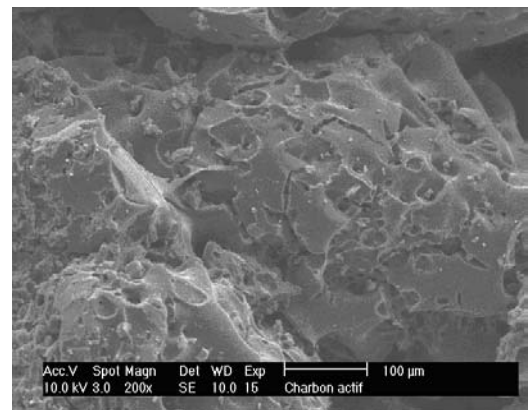
Couplée à la microscopie électronique à balayage, la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) est une méthode qui permet de connaître la composition chimique du matériau utilisé. Cette analyse utilise les électrons rétrodiffusés, et s'effectue à partir de l'observation de l'échantillon. Cette méthode est beaucoup moins précise que l'analyse élémentaire mais reste très rapide.

III.2. Résultats

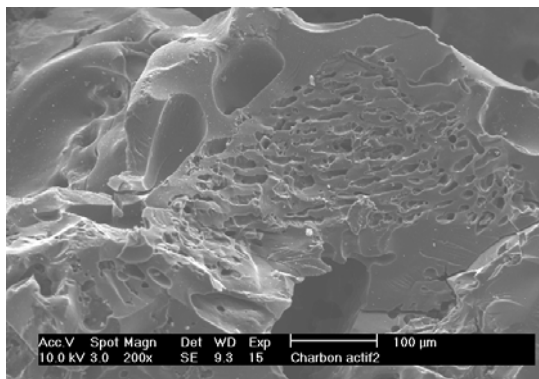
Quelques charbons actifs sous forme de grains ont été observés à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Les images obtenues par MEB (200x et 400x) des tissus des quatre charbons actifs sont représentées sur la figure 18.



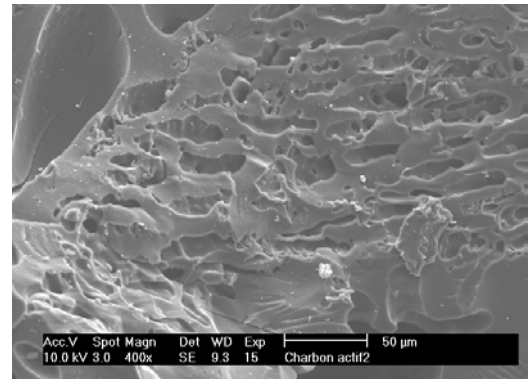
a₁



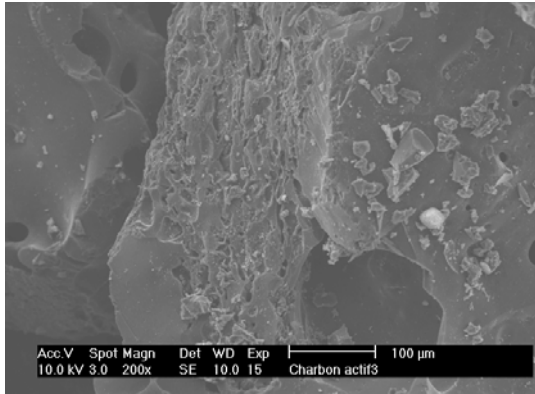
a₂



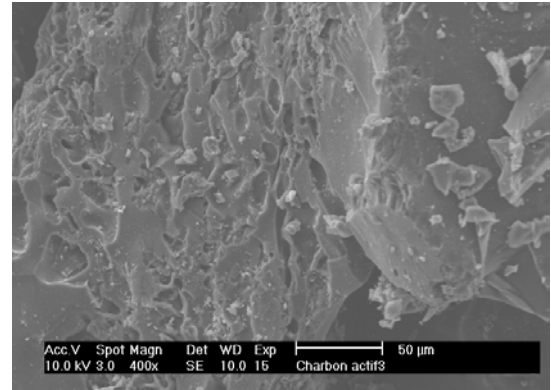
b₁



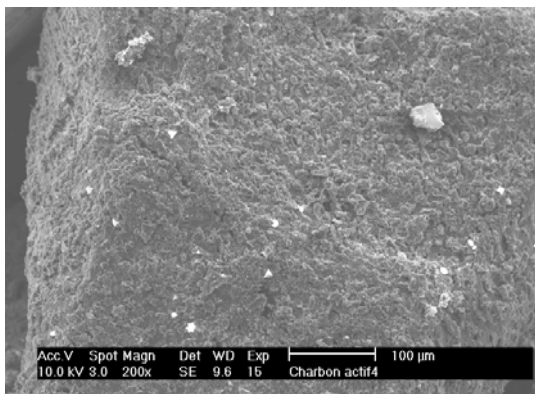
b₂



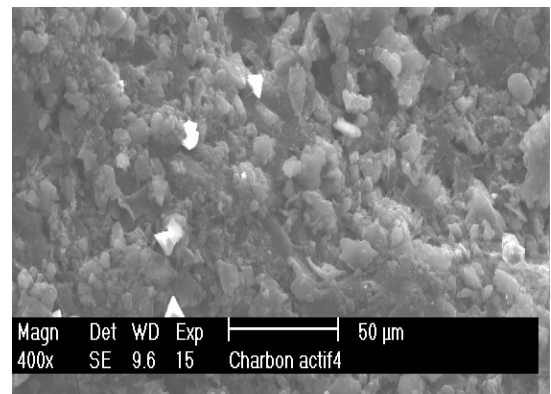
c₁



c₂



d₁



d₂

Figure 18 : Observation au MEB du tissu des quatre charbons actifs.

- | | |
|--|--|
| a₁ : CA (Zn CO₂)-800 x200 | - a₂ : CA (Zn CO₂)-800 x400. |
| b₁ : CA (Zn-600 CO₂-800) x200 | - b₂ : CA (Zn-600 CO₂-800)x400. |
| c₁ : CA Zn 600 x200 | - c₂ : CA Zn 600 x400. |
| d₁ : CA CO₂ 800 x200 | - d₂ : CA CO₂ 800x400. |

La Figure 18, montre que la porosité des quatre charbons est très développée.

Le MEB, assisté d'une microsonde électronique (EDAX), nous a permis aussi d'apprécier la composition chimique élémentaire majoritaire de charbon actif CA₁. Il est à noter que cette sonde ne détecte que les éléments dont la teneur est supérieure à environ 0.5 % et que la teneur en hydrogène n'a pas pu être déterminée par cette technique.

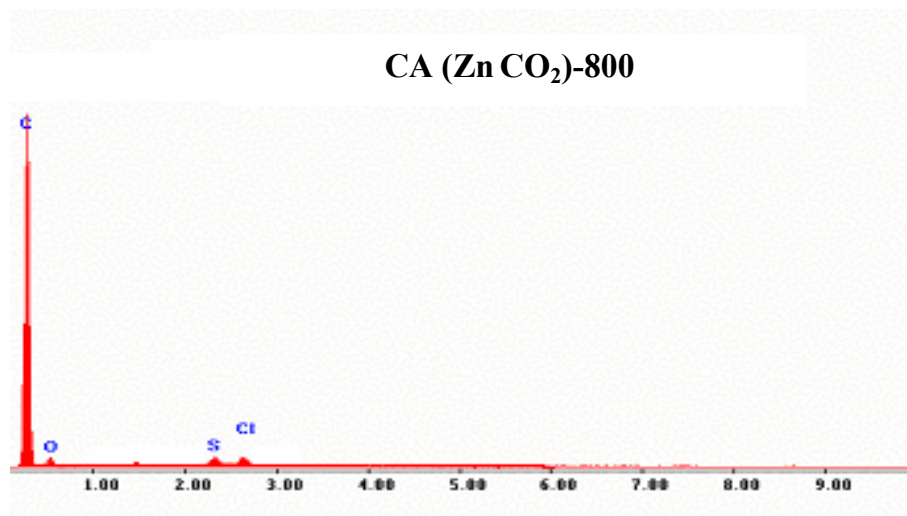


Figure 19 : Pics majoritaires des éléments présents dans le charbon actif CA (Zn CO₂)-800.

Comme on pouvait s'y attendre, le charbon actif est composé principalement de carbone (pic majoritaire), mais aussi de beaucoup d'oxygène provenant certainement des nombreuses fonctions oxygénées de surface. On remarque aussi, la présence de soufre qui proviendrait des noyaux de dattes (Tableau 2, dans le Chapitre I), et des traces de chlore qui proviendraient peut être du traitement à l'acide chlorhydrique. On peut voir aussi, l'absence de zinc qui montre bien l'efficacité du protocole expérimental de lavage.

CHAPITRE IV

**ADSORPTION EN MILIEU AQUEUX DE DEUX
COLORANTS SUR CHARBONS ACTIFS**

VI.1. Introduction

De nombreuses industries, et tout particulièrement celles du textile, rejettent dans les rivières des sous-produits colorés. Ces composés organiques ont une grande influence au niveau du pH, et présentent une toxicité élevée ; tous ces effets peuvent entraîner de graves problèmes écologiques, ces composés sont structurellement très différents les uns les autres, d'où une réelle difficulté pour les éliminer par les méthodes classiques de décontamination.

L'ozonisation et l'oxydation par l'hypochlorite sont les méthodes les plus efficaces de la décoloration de l'eau, mais, elles restent inadéquates en raison de leur coût élevé et des résidus chlorés qui en découlent [48]. De nombreuses études [16, 17, 18,19] ont mené à la mise au point de procédés d'adsorption sur charbon actifs.

Nous nous sommes proposés de faire une étude comparative, sur l'adsorption de deux colorants, le Bleu de Méthylène et le Rouge Congo sur des charbons actifs, de textures poreuses différentes. Cette étude doit permettre d'établir et de préciser l'importance du développement poreux par le phénomène d'adsorption en milieu aqueux.

VI.2. Caractéristiques des adsorbants et des adsorbats utilisés

2.1. Nature des adsorbants

Nous allons reprendre dans le tableau 16, quelques caractéristiques physiques de nos charbons :

Tableau 16: quelques paramètres physiques des quatre charbons actifs :

Echantillons	S_{BET} m^2/g	V_T cm^3/g	$V_{mé}$ cm^3/g	V_{mi} cm^3/g
CA (Zn CO ₂)-800	1565	1.01	0.91	0.10
CA (Zn-600 CO ₂ -800)	914	0.54	0.39	0.15
CA Zn 600	1322	0.81	0.15	0.66
CA CO ₂ 800	688	0.32	0.08	0.24

S_{BET} : surface spécifique calculée par la méthode de BET.
 V_T : volume poreux.
 $V_{mé}$: volume mésoporeux.
 V_{mi} : volume microporeux.

2.2. Nature des adsorbats (colorants)

2.2.1. Bleu de méthylène (BM)

C'est le plus important des colorants basiques. La structure chimique de la molécule du BM est représentée sur la figure 20 :

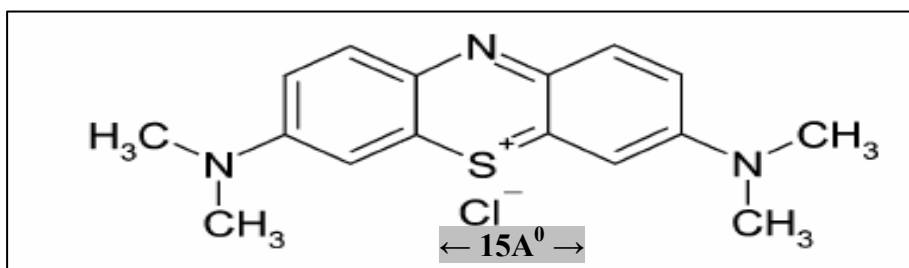


Figure 20 : Structure chimique du BM.

Dans le tableau 17, nous allons regrouper quelques caractéristiques de ce colorant

Tableau 17 : Quelques caractéristiques de BM.

λ_{\max}	664 nm
M (masse molaire)	320 g/mol
Dimensions (Å°)	15

2.2.2. Rouge Congo (RC)

Le Rouge Congo est un colorant faisant partie de la catégorie des polyazoïques, de structure chimique représentée sur la figure 21, et dont quelques caractéristiques chimiques sont données dans le tableau 18.

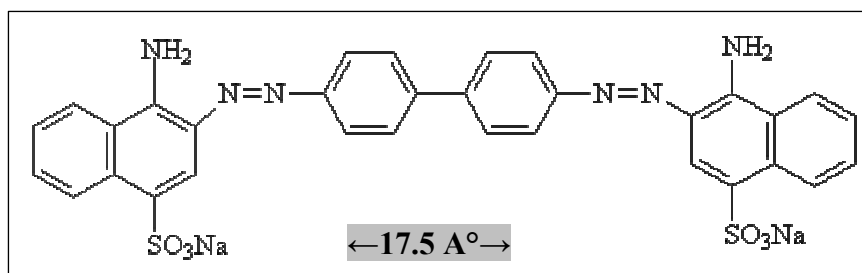


Figure 21 : la structure chimique de (RC).

Tableau 18 : Quelques caractéristiques de RC

λ_{max}	497 nm
M (masse molaire)	650.6 g/mol
Dimensions (Å°)	17.5×5.0×2.8

VI.3. Protocoles expérimentaux

3.1. Préparation des solutions

Les solutions des deux colorants organiques utilisés sont préparées à des concentrations inférieures à leurs solubilités maximales, dans des flacons sombres.

3.2. Méthodes de dosage (Spectroscopie UV-VISIBLE)

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre JASCO modèle 8543 piloté par un ordinateur (figure 22). Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 400 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées.



Figure 22: Spectroscopie UV-Visible JASCO type V-530.

3.3. Etalonnage des solutions

Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution-mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV. 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.

ϵ : coefficient d'extinction.

L: longueur de la cuve en (cm).

On mesurant l'absorbance de la solution initiale et finale surnageante ; on en déduit les quantités des colorants adsorbées en (mg/g).

3.4. Calcul des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de colorant 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_0 : Concentration initiale ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

C_r : Concentrations résiduelles à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

V: Volume de l'adsorbat (L).

m: Masse de l'adsorbant (g).

3.5. Cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et celui fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbat choisi (le Bleu de méthylène BM et le Rouge Congo RC) depuis sa mise en contact jusqu'à 48 heures d'agitation. Les concentrations en colorants, les masses de l'adsorbant et les flacons sont tous identiques. Les échantillons sont prélevés à intervalles de temps bien définis. Les essais d'adsorption ont été réalisés, sauf indication contraire à $T=25^{\circ}\text{C}\pm 2$. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbes $Q = f(t)$.

3.6. Isotherme d'adsorption expérimentale

L'adsorption de chacune des molécules colorantes étudiées est réalisée dans une série de petits flacons en verre sombre de 250 mL. Nous introduisons des masses ($m=0.05\text{g}$) d'adsorbant, auxquelles nous ajoutons un même volume (50 mL) de solution colorante de concentration donnée. Ces flacons fermés sont placés dans un bain thermostaté avec agitation, (modèle Memmert WB/0B7-45 WBU 45) ; une agitation de 100 coups par minute (cps.mn⁻¹) est maintenue pendant un temps de contact moyen de 48 h au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est supposé atteint. Par la suite, les filtrats sont analysés dans les mêmes conditions par UV-VIS, aux longueurs d'ondes maximales appropriées. Les isothermes d'adsorption sont réalisées à température ambiante ($25 \pm 2^{\circ}\text{C}$) et la durée d'agitation est la même pour tous les flacons. Pour l'ensemble des essais, les analyses sont doublées et pour

chaque paramètre des tubes témoins sans adsorbant ont servi de références. L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe:

$$Q=f(C_r)$$

3.7. Modélisation de l'adsorption en milieu aqueux

7.1. Modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation, souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide (Charbon actif). elle se présente sous la forme

$$Q = K_F \cdot C_r^{1/n}$$

La linéarisation de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\log Q = \log K_F + 1/n \log C_r$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$.

7.2. Modèle de Langmuir

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée)
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées). Il est applicable à l'adsorption monomoléculaire du soluté, à la surface de l'adsorbant, à l'équilibre.

$$Q = Q_m \cdot [K \cdot C_r / (1 + K \cdot C_r)]$$

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme $K \cdot C_r$ peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbant en phase liquide :

$$Q = Q_m \cdot K \cdot C_r$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme $K C_r$ devient largement supérieur à 1. Cela implique que Q tend vers Q_m quantité maximale adsorbée.

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K C_r}$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $1/Q_m \cdot K$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$; ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : Q_m et K .

IV. 4. Résultats et discussions

Pour chaque colorant, nous adopterons la même méthode qui consiste à présenter d'abord des isothermes d'adsorption correspondantes suivies par une interprétation des résultats. Une discussion générale est présentée à la fin du chapitre où nous essaierons également de mettre en relief l'effet de la texture poreuse des charbons actifs sur la capacité d'adsorption vis-à-vis des deux colorants, en s'appuyant sur les différents résultats obtenus dans la partie "Caractérisation des charbons actifs".

4.1. Les courbes d'étalonnage de l'appareil UV-Visible

Les courbes d'étalonnages sont représentées sur la figure 23 et 24

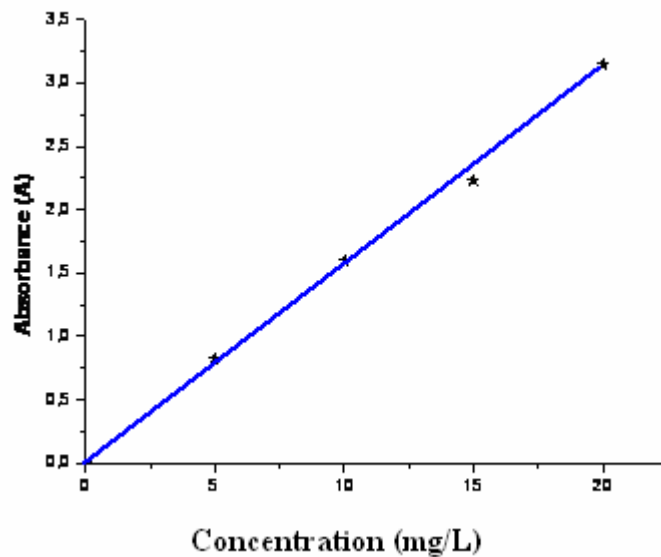


Figure 23 : Courbe d'étalonnage des solutions aqueuses de Bleu de Méthylène (BM)

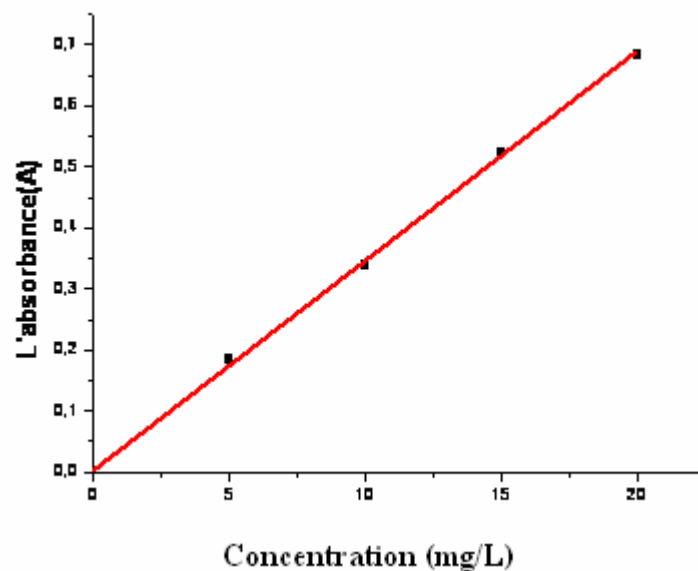


Figure 24 : Courbe d'étalonnage des solutions aqueuses de Rouge Congo (RC).

4.2. Isothermes d'adsorption

Nous représentons sur les figures 25 et 26, les isothermes d'adsorption $Q=f(C_r)$, des deux colorants sur les quatre charbons actifs.

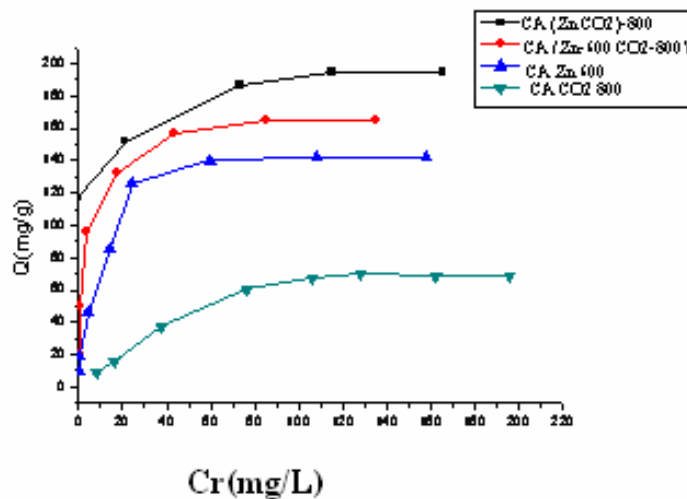


Figure 25 : Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse :
à $25\pm 2^\circ\text{C}$

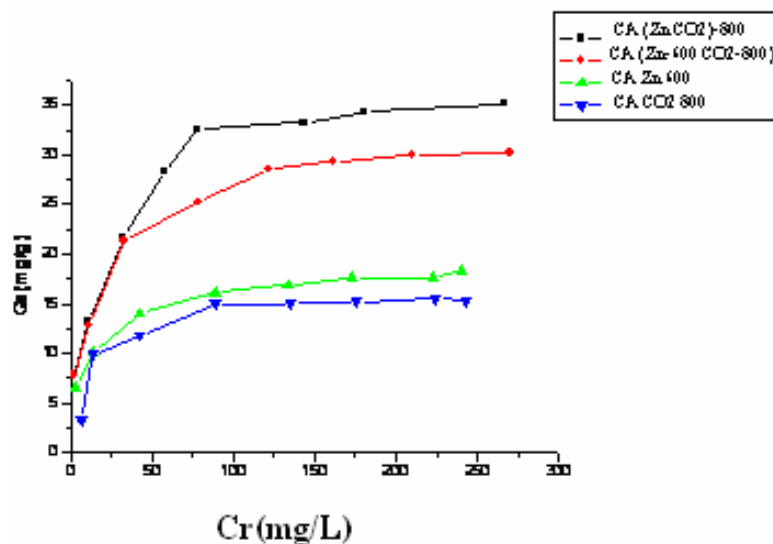


Figure 26 : Isothermes d'adsorption du Rouge Congo (RC) en solution aqueuse
à $25\pm 2^\circ\text{C}$

Les valeurs expérimentales, des quantités maximales d'adsorption (Q_m) calculées à partir de ces isothermes sont représentées sur la figure 27.

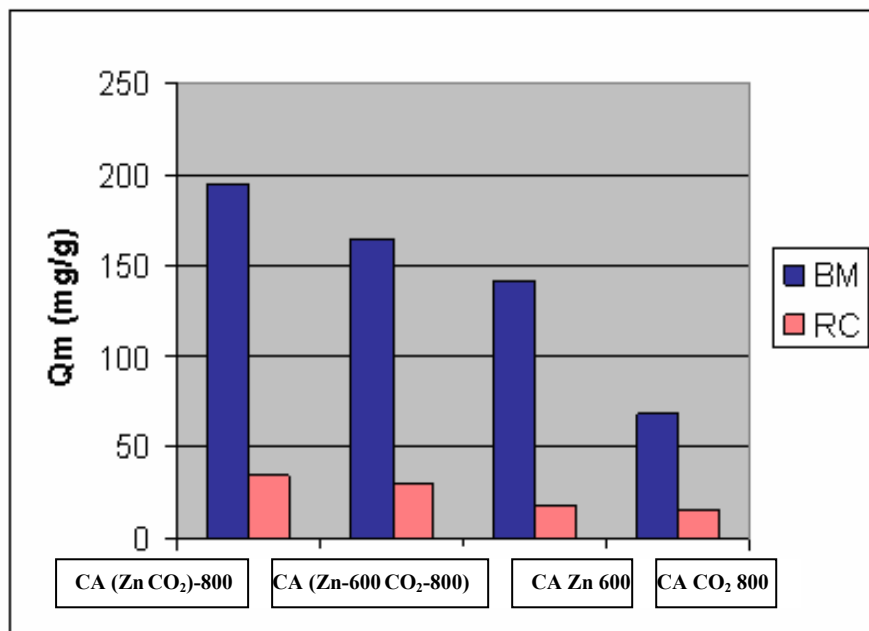


Figure 27 : Quantités maximales d'adsorption de deux colorants, sur les quatre charbons actifs.

Il apparaît clairement sur la figure 27, que le Bleu de Méthylène (BM) est le mieux adsorbé quel que soit le charbon utilisé, avec une capacité maximale d'adsorption de 194,73 mg/g pour le charbon CA (Zn CO₂)-800, contrairement au Rouge Congo (RC) où la valeur ne dépasse pas 35.2 mg/g.

Au terme de cette étude sur l'adsorption en milieu aqueux des deux colorants, il apparaît de façon claire et évidente que les quatre charbons actifs préparés se sont avérés très efficaces mais n'adsorbent pas les deux colorants testés avec la même capacité.

4.3. Cinétique d'adsorption

Les différents résultats obtenus de la cinétique d'adsorption sont représentés sur les figures 28 et 29

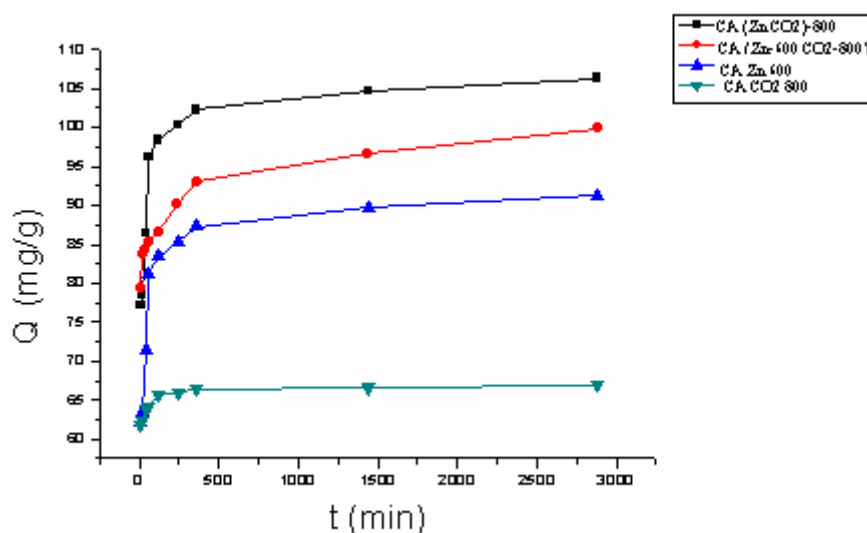


Figure 28 : Cinétiques d'adsorption du (BM) sur les charbons actifs à 25±2°C

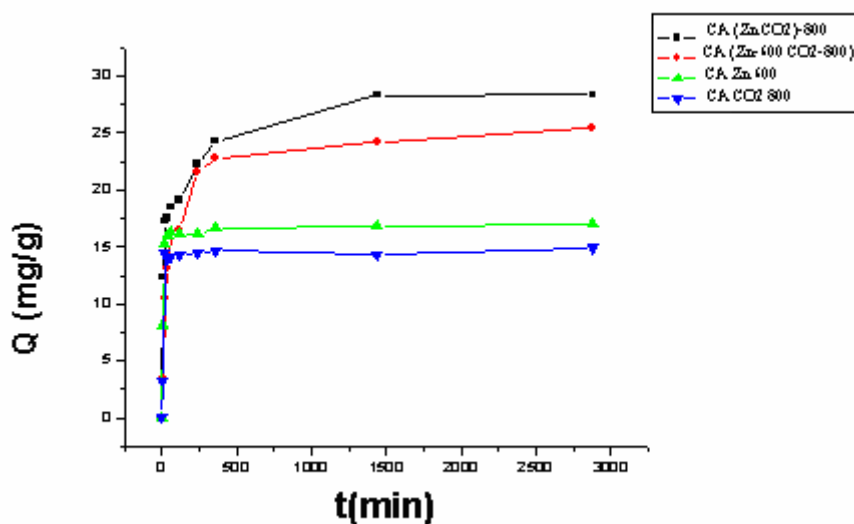


Figure 29 : Cinétique d'adsorption du Rouge Congo (RC) à 25±2°C.

Dans tous les tests d'adsorption, nous avons donc opté pour un temps de 48 heures afin de s'assurer de l'équilibre entre les différentes phases. L'équilibre est généralement atteint au bout de 6 heures de contact.

Il faut noter que la capacité d'adsorption du charbon préparé par la méthode combinée, (CA (Zn CO₂)-800), est la plus intéressante, puisqu'il adsorbe des grandes quantités de colorants, dont les valeurs sont de 194 et 35mg/g pour le Bleu de méthylène et le Rouge Congo respectivement ; contrairement au (CA CO₂ 800), par exemple pour lequel les valeurs ne sont que de 68,74 et 15,23 mg/g respectivement.

4.4. Effet des volumes mésoporeux des charbons actifs sur l'adsorption des deux colorants

Pour comprendre l'effet de la texture poreuse des charbons actifs sur la capacité d'adsorption, nous allons représenter sur la figure 30, la corrélation entre le volume mésoporeux ($V_{m\acute{e}}$) et la capacité maximale d'adsorption (Q_m) des quatre charbons actifs vis-à-vis des deux colorants.

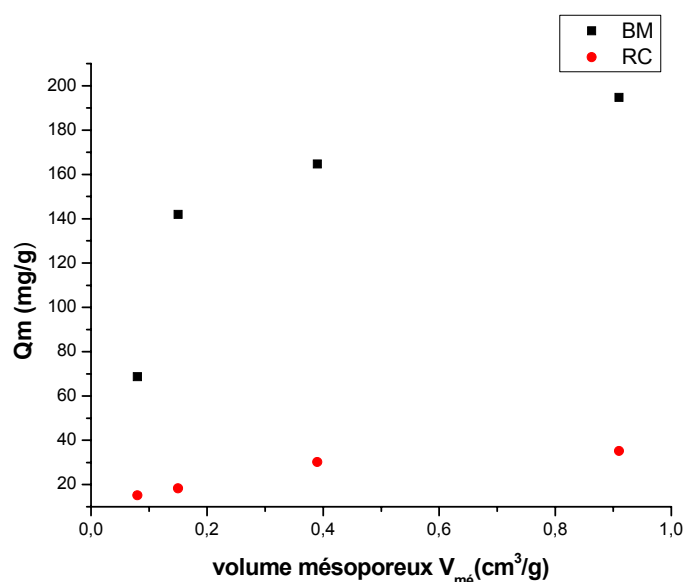


Figure 30: Corrélation entre la quantité maximale d'adsorption et le volume mésoporeux des charbons actifs.

La figure 30, montre que l'adsorption des deux colorants est d'autant plus importante que le volume mésoporeux du charbon est plus grand (tableau 16).

Il a été montré par plusieurs auteurs que les charbons mésoporeux ont été utilisés comme adsorbants de molécules volumineuses, en milieu aqueux.

P.Ariyadejwanich et coll [18] ont montré que le charbon ACHCl ($V_{\text{més}}=0.79 \text{ cm}^3/\text{g}$) adsorbe mieux le colorant Noir 5 (dimensions $3.15 \times 1.23 \times 0.92 \text{ nm}$), que le charbon CAL ($V_{\text{més}}=0.24 \text{ cm}^3/\text{g}$). Les capacités maximales étant égales à 103 et 50 mg/g respectivement. La molécule de colorant Noir 5 dont la largeur est égale à 3.15 nm dépasse le diamètre maximale des micropores, (Diamètre des micropores $< 2 \text{ nm}$) ; ainsi, l'adsorption de cette molécule est favorisée par la présence des mésopores dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm.

M.Valix et coll [49] ont trouvé que le colorant Acide Bleu dimensions ($16.5 \times 6.26 \text{ \AA}$) est mieux adsorbé par le charbon qui contient des pores de plus grand diamètre. Pour le charbon actif CC-1 (diamètre moyen des pores égale à 11.6 \AA), pour lequel les paramètres calculés par la méthode de Langmuir pour l'adsorption en milieu aqueux de ce colorant sont :

$Q_m=384.6 \text{ mg/g}$ / $R^2 = 1.00$ / $K_L= 0.329 \text{ dm}^3/\text{mg}$. Contrairement au charbon CC-3 (diamètre moyen des pores égale à 5.4 \AA) dont les paramètres de Langmuir sont : ($Q_m=59.9\text{mg/g}$ / $R^2 = 0.46$ / $K_L= 0.0028 \text{ dm}^3/\text{mg}$).

En se basant sur la relation, entre le diamètre des pores, et la taille des molécules d'adsorbats [50], Maria et col [51] ont montré que l'adsorption de deux colorants, le Rouge Basique 46, avec une taille moléculaire plus petite que le diamètre des micropores est mieux adsorbé que le colorant Direct Noir 168, pour lequel le diamètre moléculaire est supérieur à 2 nm, les valeurs des quantités maximales d'adsorption sur le même charbon, calculées par la méthode de Langmuir (Q_m) sont égales à 188 et 28.9mg/g.

En conclusion pour notre étude, les différences observées entre l'adsorption de ces deux colorants, sont dues à leurs dimensions moléculaires, le RC étant plus volumineux que le BM. Il est évidemment plus difficile pour une molécule

de poids moléculaire, et de volume moléculaire importants de pénétrer dans toute la porosité d'un charbon.

4. 5. Modélisation de l'adsorption en milieu aqueux

Pour enrichir notre travail, nous présentons sur les figures 31, 32, 33 et 34 la transformation linéaire des deux modèles mathématiques de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption des deux colorants sur les quatre charbons actifs :

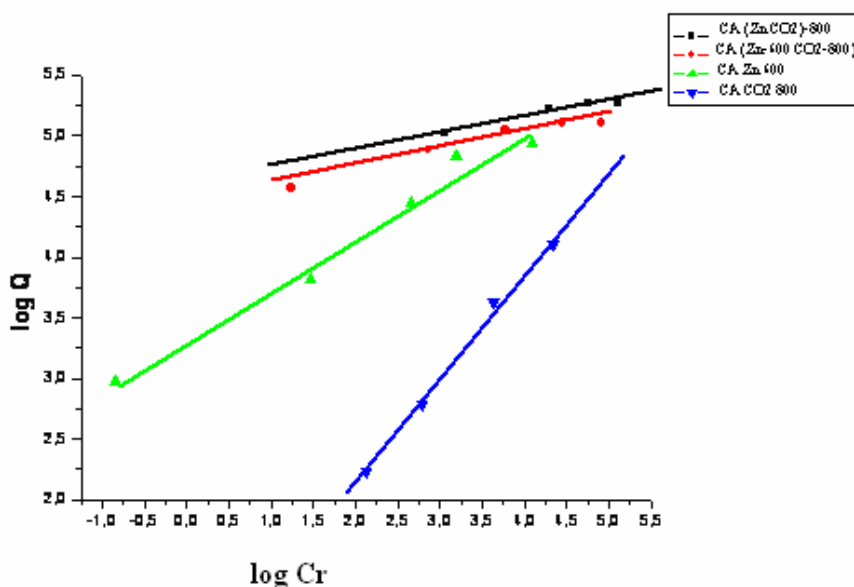


Figure 31 : La transformation linéaire de l'équation de FREUNDLICH relative au BM.

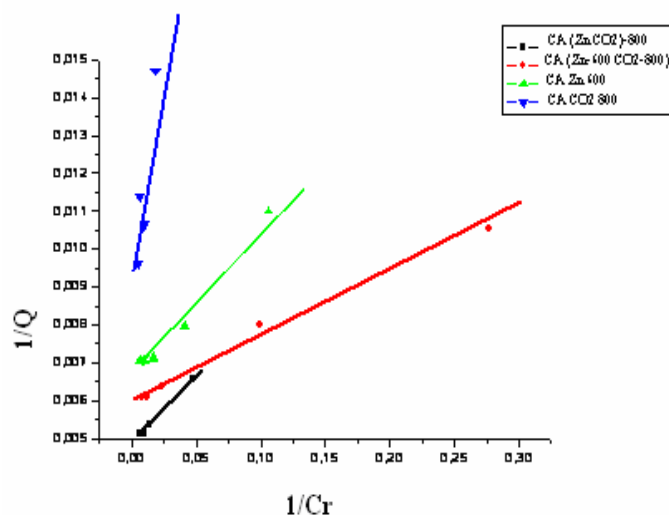


Figure 32 : La transformation linéaire de l'équation de LANGMUIR relative au BM.

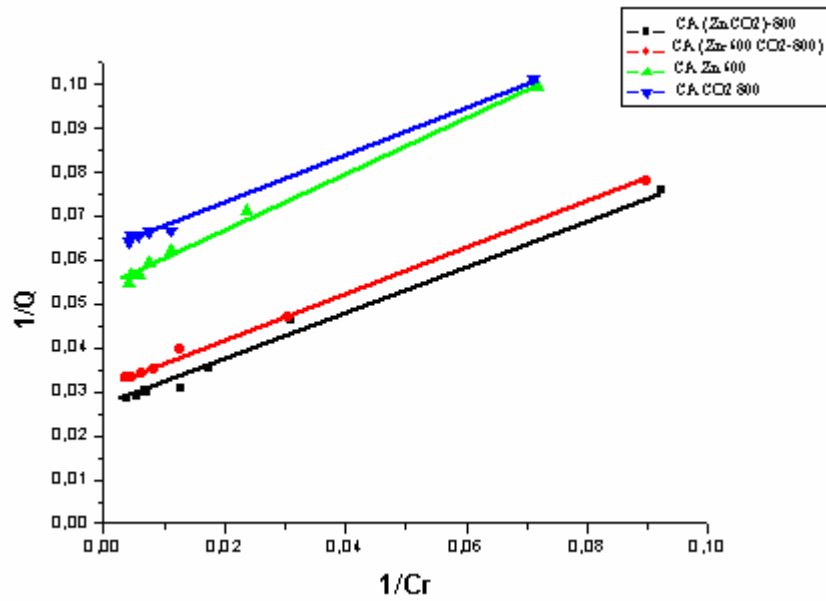


Figure 33 : La transformation linéaire de l'équation de LANGMIUR relative au RC.

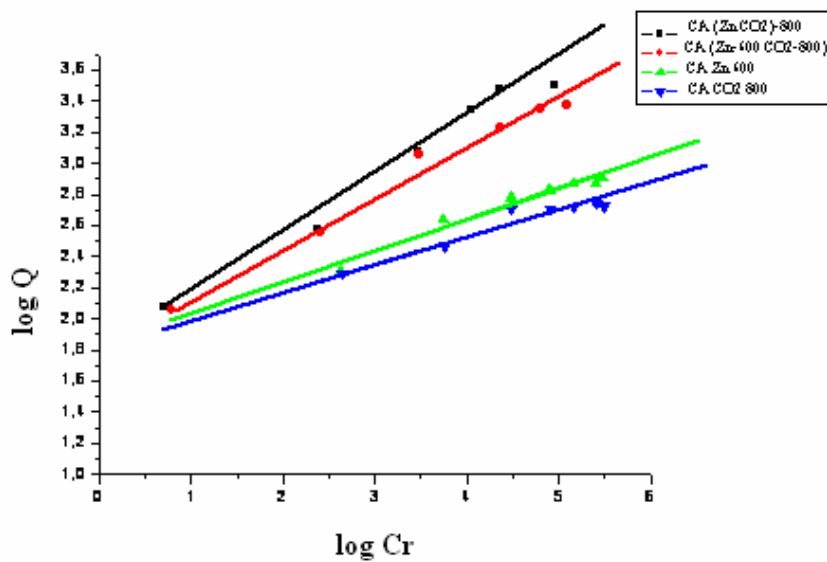


Figure 34 : La transformation linéaire de l'équation de FREUNDLICH relative au RC.

Nous avons regroupé dans les tableaux 19 et 20 tous les paramètres calculés par les deux équations linéaires de Langmuir et de Freundlich.

Tableau 19 : les paramètres de Freundlich et de Langmuir correspondant à l'adsorption du BM sur les différents charbons.

	Freundlich			Langmuir		
	1/n	K _F (L/g)	R ²	Q _m (mg/g)	K (L/g)	R ²
CA (Zn CO ₂)-800	0.1288	104,030	0.9426	199.021	0,0126	0.9948
CA (Zn-600 CO ₂ -800)	0.1521	83,1264	0.9509	163.93	0,9940	0.969
CA Zn 600	0.4236	27,4174	0.9806	147.058	1,1436	0.9635
CA CO ₂ 800	0.8643	1,50082	0.9948	66,552	1,6345	0.9997

Tableau 20 : les paramètres de Freundlich et de Langmuir correspondant à l'adsorption du RC pour différentes charbons.

	Freundlich			Langmuir		
	1/n	K _F (L/g)	R ²	Q _m (mg/g)	K (L/g)	R ²
CA (Zn CO ₂)-800	0.363	6,0545	0.9799	35,301	1,0864	0.9911
CA (Zn-600 CO ₂ -800)	0.318	6,2116	0.984	30,221	0,9988	0.9977
CA Zn 600	0.200	6,2660	0.9583	18,322	1,0138	0.9926
CA CO ₂ 800	0.161	6,6132	0.9583	15,232	1,0546	0.9962

En observant les deux tableaux 19 et 20, on note que le paramètre de Freundlich 1/n est compris entre 0 et 1, et les valeurs des coefficients de corrélation sont proches de l'unité, pour les deux modèles; ceci montre que les deux modèles de Freundlich et Langmuir sont applicables à l'adsorption des deux colorants sur les quatre charbons actifs.

Conclusion générale

Ce travail a pour objet la préparation de charbons actifs, matériaux carbonés à grand pouvoir adsorbant, par carbonisation de noyaux de dattes en utilisant différentes méthodes d'activation (chimique, physique, et combinée).

Le développement de la porosité des carbonisats a été étudié par adsorption d'azote à 77K ; les résultats montrent que le développement de la texture poreuse observée lors de la carbonisation est dû à la création de nouveaux pores et à l'élargissement de ceux existants. L'importance de la création ou de l'élargissement des pores dépend de la méthode de préparation de charbons actifs. Nous avons pu montrer que :

- l'activation physique par CO_2 à 800°C , et l'activation chimique par ZnCl_2 à 600°C , conduit à la préparation de charbons essentiellement microporeux.
- L'activation combinée (physique et chimique) favorise la formation de charbons actifs à grandes surfaces spécifiques principalement mésoporeux.

L'adsorption en milieu aqueux du BM et RC, molécules de dimensions moléculaires importantes, est conditionnée par la présence de mésopores qui sont accessibles aux molécules volumineuses, tandis que les micropores facilitent la fixation des polluants de petites dimensions.

Nous avons pu montrer que nos résultats peuvent être traités et modélisés aisément par les deux équations de Freundlich et de Langmuir.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Tseng, R.-L., F.-., Juang, R.-S., *Carbon* 41, 487-495 (2003).
- [2] Zhongha Hu , M.P. Srinivasan , *Micropor. Mesopor. Mater* 43 267-275 (2001).
- [3] Belhachemi M.Addoun F. *J.Soc.Chim.* 16 (1) (2006).
- [4] A.Ayün^{a,*}, S. Yenisoy-Karakaş^b, I. Duman^a. *Micropor. Mesopor. Mater* 66,189-195 (2003).
- [5] Suarez-Garcia, F.,Martinez-Alonso, A., Tascon, J.M.D., *Carbon* 39, 1103-1116 (2001).
- [6] M.Molina – Sabio, F.Rodriguez – Reinoso, *Colloid. Surf A :Physicochem.Eng.Aspects* 241,15-25 (2004).
- [7] Bouchenafa N., Grange P., Verhasselt P., Addoun F., Dubois V. *Appl. Catal A : General* 286 ,167 (2005).
- [8] Yue, Z., Mangun, C.L., Economy, J., *Carbon* 40, 1181-1191 (2002).
- [9] P.Ehrburger, A.Addoun, F.Addoun and J.B.Donnet, *Fuel* 65 (10) (1986) 1447.
- [10] *The Economics of Activated Carbon*, 7th ed, Roskill Information Services, London, UK,(2003), <http://www.roskoll.com/reports/activated>.
- [11] Tengyan Zhang², Walter P.Walawender^{a,*}, L.T.Fan^a, Maohong Fan^b, Daren Daugaard^b, R.C.Brown^b *Chem. Eng. J.* 105 ,53-59 (2004).
- [12] Z.M.Wang ;N.Shindo ; Y. Otaka ; K.Kancho, *Carbon* 32 ,515 (1994).
- [13] Z. GRABA , Thèse, U.S.T.H.B, (1993).
- [14] Z.MERZOUGUI, Thèse, U.S.T.H.B, (1996).
- [15] Zhongha Hu^{a,*}, Huimin Guo^a, M.P. Srinivasan^b, Ni Yaming^a, *Separ. Pur. Technol.* 31, 47-52 (2003).
- [16] Zhongha Hu^{a,*}, M.P.Srinivasan^b, Yaming Ni^a, *Carbon* 39, 877-886 (2001).
- [17] Wenzhong Shen^{a,b,*}, Jingtang^b, Zhangfeng Qin^a, Jianguo Wang^a, Yihong Liu^b *Colloid. Surf. A:Physicochem. Eng. Aspects* 229, 55-61 (2003).
- [18] P.Ariyadejwanich^{a,*}, W.Tanthapanichakoon^a, K. Nakagawa^b, S.R. Mukai^b, H. Tamon^b *Carbon* 41,157-164 (2003).
- [19] Yu-Run Lin, Hsishebg Teng^{*}, *Micropor. Mesopor. Mater.* 54 167-174. (2002)

- [20] H.Almana and R.Mahmoud, *Ecol.Food. nutr.* 32 -261 (1994).
- [21] M.C.Nicoli; M. Anese and M. Parpinel, *Trends in Food Sci. and Tech.* 10-94. (1994)
- [22] A. Fahmi, « Utilisation des dattes de seconde qualité », Rapport final pour le gouvernement Algérien par l'OVDI , Vienne (1979).
- [23] J.Guo and A. Lua, *Carbon* 38 -1985 (2000).
- [24] S. Megatli and B. Aidja, projet de fin d'études d'ingeniorat, Universisité de Blida, (1991).
- [25] I. MEGATELLI et B.ALDJA Etude Biochimique des noyaux de dattes en vue d'une valorisation dans le traitement des eaux» Mémoire, Université de Blida (1991).
- [26] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, (1997).
- [27] *Handbook of Chemistry and Physics*, 71st edition, CRC Press, Ann Arbor, Michigan, (1990).
- [28] Stéphane MADRAU, Thèse, l'INPL- LORRAINE (1999).
- [29] ROUQUEROL F, *Technique de l'ingénieur*, 3645-1 (1985).
- [30] M.M DUBININ, *Chem.*, 57,603 (1960).
- [31] MATATOV-MEYTAL, Y. ET SHEINTUCH, M. *Catal. Fiber. cloth. Appl Catal:A General*.23-116 (2002).
- [32] M^a Elena Fernandez Ibañez Thèse l'Université de Granada (2002).
- [33] Ljubisa R. Radovic, Carlos Moreno-Castilla, Jose Rivera-Utrilla. *Chemistry and Physics of Carbon; A series of Advances; volume 27; 4; 227-405; Marcel Dekker, New Yok, Basel , Inc.(2000).*
- [34] MATTSON J.S, MARK H.B,-New York, Marcel DEKKER, Inc. (1971).
- [35] BOEMH. P, VOLL M *carbon*, 8, 228 (1970).
- [36] BOEHM. P, VOLL M *carbon*, , 9,473 (1971).
- [37] POLANIA-L., A., PAPIRER, E., DONNET, J.B. et DAGOIS, G. *Carbon* 31 (3) : 473-479 (1993).
- [38] Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination, School of Chemistry, University of Bristol, U.K, (1969).

- [39] R. C. Bansal, J. B. Donnet, F. Stoeckli, «Active Carbon», Marcel Dekker, New York, (1988).
- [40] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309, (1938).
- [41] H. Jankowska, A. Swiatkowski and J. Choma; «Active Carbon». Military Technical Academy, Warsaw, Poland, (1991).
- [42] F. Stoeckli, L. Currit, A. Laederach, T. A. Centeno; *J. Chem. Soc. Faraday Trans* 90 , 3689, (1994).
- [43] F. Carrasco-Marin, A. Mueden, T. A. Centeno, F. Stoeckli, C. J. Moreno- Castilla *J. Chem. Soc. Faraday Trans*; 93, 2211, (1997).
- [44] F. Caturala, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, *carbon* 29 -999 (1991).
- [45] R. Torregrosa, J.M. Martin-Martinez, *Fuel* 70 -1173 (1991).
- [46] Z. Merzougui; F. Addoun; J. Rivera-Utrilla, *J. Soc. Chim.* 12(2), 253 (2002).
- [47] <http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/meb.html>.
- [48] S. LAUTRETTE , Thèse, UNIVERSITE DE LIMOGES, (2004).
- [49] V. Malix ^{a,*}, W.H. Cheung ^{a,1}, G. McKay ^a, *Chemosphere* 56 -493-501 (2004).
- [50] H. Tamai, T. Yoshida, H. Sasaki, H. Yasuda, *Carbon* 37, 983-989 (1999).
- [51] Maria J. Martin ^{*}, Adriana Arotola, M. Dolores Balaguer, Miquel Rigola, *Chem. Eng. J.* 94 , 231-239 (2003).