

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

FACULTE DE CHIMIE



Thèse
Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT D'ETAT

En Chimie
Spécialité Chimie Physique

Par : *M^{me} DAAS Zoulikha née MERZOUGUI*

Sujet

**MODIFICATION DE LA TEXTURE POREUSE ET DE LA NATURE
CHIMIQUE DE LA SURFACE D'UN CHARBON ACTIF
APPLICATION AU TRAITEMENT DES EAUX**

Soutenue publiquement le 15 décembre 2007, devant le Jury suivant :

M^{me} Achoura GUEHRIA, Professeur U.S.T.H.B

M^{me} Fatima ADDOUN, Professeur U.S.T.H.B

M^{me} Aicha Hassani, Professeur E.N.S

M^r Moulay- Hassane GUERMOUCHE, Professeur U.S.T.H.B

M^r Abdellah DAHMANI, Professeur U.S.T.H.B

M^r Abdelhamid ADDOUN, Professeur U.S.T.H.B

Présidente

Directeur de thèse

Examinatrice

Examineur

Examineur

Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire Etude Physico-chimique des matériaux et applications à l'environnement, Faculté de chimie de l'université des sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENE sous la direction de Madame le professeur FATIMA ADDOUN.

Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude ainsi que ma reconnaissance pour son aide précieuse, ses conseils éclairés, ses encouragements q'elle m'a sans cesse prodigués tout ou Long de ce travail.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Mme A.GUEHRIA, Professeur à l'USTHB pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant la présidence du jury de cette Thèse.

Qu il me soit permis de remercier les membres du jury de ma thèse (dans l'ordre alphabétique) : les professeurs A.ADDOUN, A.DAHMANI, M.GUERMOUCHE, A.HASSANI qui ont bien voulu m'honorer de leur présence et accepté de juger ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au professeur J.YVON (Directeur du laboratoire LEM (France) d'avoir bien voulu accepter de m'accueillir dans son laboratoire. Je le remercie également, d'avoir mis tous les moyens techniques nécessaires à ma disposition. J'adresse un grand merci à toute l'équipe de LEM et en particulier à Mme T.GORNER et Mr L.MICHOT pour leur précieuse aide scientifique.

Mes sincères remerciements se dirigent vers mon mari, dont l'aide et la contribution sont incontestables. Je le remercie également pour le respect et la compréhension qu'il a eu à l'égard de ma passion, pour son amour et sa patience.

Je terminerai ces quelques mots en remerciant toute ma famille et belle famille, en particulier mes enfants Rayan, Anaïs et maram, pour leurs encouragements et leur contribution, en particulier durant les derniers moments de la rédaction. Je leur dédie à tous ce manuscrit.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Références bibliographiques.....	3
 CHAPITRE I : LES CHARBONS ACTIFS	
1- Généralités sur les charbons actifs.....	5
1-1. Introduction.....	5
1-2. Structure cristalline.....	5
1-3. Texture poreuse.....	7
1-4. Chimie de surface.....	8
1-4-1. Les groupements acides.....	9
1-4-2. Les groupements basiques.....	12
1-5. Origine des charbons actifs.....	14
1-6. Précurseur utilisé.....	14
1-7. Préparation des charbons actifs.....	15
1-7-1. Pyrolyse.....	16
1-7-2. Activation.....	17
1-7-2-1. Activation physique.....	17
1-7-2-2. Activation chimique.....	18
1-8. Modification de la texture poreuse et de la nature chimique de la surface des charbons actifs.....	19
2- Généralités sur l'adsorption des charbons actifs.....	20
2-1. Définition.....	20
2-2. Modélisation du phénomène d'adsorption.....	21
2-3. Déterminations des paramètres liés à l'adsorption	21
2-3-1. La constante de vitesse d'adsorption K	22
2-3-2. La constante de vitesse de diffusion K'	22
2-3-3. Le coefficient de diffusion extragranulaire.....	23
2-3-4. Le coefficient de transfert de matière intragranulaire.....	24
2-4. Etude de l'adsorption en statique.....	25
2-4-1. Modèle de Langmuir.....	25
2-4-2. Modèle de Freundlich.....	26
Références bibliographiques.....	27

CHAPITRE II : POLLUTION PHENOLIQUE

1- Introduction.....	29
2- Phénol.....	29
2-1. Origine et utilisation.....	29
2-2. Toxicité.....	30
2-3 Comportement dans l'environnement.....	30
3- Les chlorophénols.....	31
3-1. Origine et utilisation.....	31
3-2. Toxicité.....	31
3-3 Comportement dans l'environnement.....	32
4- Les Crésols.....	33
4-1 Origine et utilisation.....	33
4-2. Toxicité.....	33
4-3 Comportement dans l'environnement.....	34
Références bibliographiques.....	35

CHAPITRE III : METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1- Préparation des charbons actifs.....	36
1-1. Pyrolyse	36
1-2. Activation au chlorure de zinc ou à l'hydroxyde de potassium.....	36
2- Modification des charbons actifs.....	36
2-1. Oxydation à l'acide nitrique	37
2-2. Traitement thermique.....	37
3- Caractérisations des charbons actifs.....	37
3-1.Méthodes d'étude des propriétés texturales et énergétiques.....	37
3-1-1. Les volumétries d'adsorption de gaz.....	37
3-1-1-1. Présentation d'une isotherme d'adsorption.....	38
3-1-1-2. Surface spécifique.....	41
3-1-1-3. Volume des micropores.....	43
3-1-2. Porosimétrie à pénétration de mercure.....	45
3-1-3. Enthalpie d'immersion et distribution de la microporosité.....	46
a- Définition et principe	46
b- Description du calorimètre.....	48

c- Méthode de mesure.....	49
d- Enthalpie d'immersion des micropores.....	51
3-2. Méthodes d'étude des propriétés structurales	53
3-2-1. Analyses chimiques.....	53
3-2-2. Spectroscopie infrarouge.....	53
3-2-3. Microscopie électronique	54
3-3. Méthodes d'étude des propriétés électrochimiques de surface.	55
3-3-1. Détermination des teneurs en groupes acides à la surface d'un charbon actif par la méthode de Boehm.....	55
3-3-2. Détermination du pH de la surface d'un charbon actif.....	57
3-3-3. Mesure du potentiel électrocinétique par microélectrophorèse...	57
4- Méthodes d'étude de la rétention à l'interface solide liquide	59
4-1. Tracé des isothermes d'adsorption par la méthode des restes.....	59
4-2. Spectroscopie d'absorption UV.....	59
Références bibliographiques.....	62

CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

1- Préparation des charbons actifs	64
A- Carbonisation des noyaux de dattes sans adjuvant	64
A-1. Variation du volume microporeux, et de la surface spécifique en fonction de la température de traitement.....	64
A-2. Microscopie électronique.....	65
B- Activation chimique au chlorure de zinc et à l'hydroxyde de potassium	66
B-1. Effet de la température de d'activation sur la porosité.....	66
B-2. Influence du taux de l'adjuvant sur la porosité.....	67
B-3. Distribution de la microporosité par calorimétrie d'immersion....	70
B-4. Microscopie électronique	73
2- Etude de l'adsorption de composés phénoliques en réacteurs discontinus	74
2-1. Etude cinétique.....	75
2-2. Isothermes d'adsorption.....	77
2-3. Influence du pH.....	80
2-4. Déterminations des paramètres liés à l'adsorption	81
2-4-1. La constante de vitesse d'adsorption K.....	81

2-4-2. La constante de vitesse de diffusion K'	83
2-4-3. Le coefficient de diffusion extragranulaire.....	85
2-4-4. Le coefficient de transfert de matière intragranulaire.....	87
3- Modification de la texture poreuse et de la nature chimique de la surface des charbons actifs	89
3-1. Effet de l'oxydation et du traitement thermique	90
3-1-1. Surface spécifique et volume poreux.....	90
3-1-2. Analyses chimiques.....	91
3-1-3. Dosage acido-basique des fonctions de surface	92
3-1-3. Spectroscopie infrarouge	92
3-1-4. Mesure du potentiel électrocinétique par microélectrophorèse...	94
4- Etude de l'adsorption du phénol et de l'o-crésol sur la surface modifiée des charbons actifs.....	97
Références bibliographiques.....	100
CONCLUSION.....	101

Introduction

INTRODUCTION GENERALE :

Les charbons actifs sont les corps les plus poreux que l'on connaisse à ce jour. Ce sont des adsorbant exceptionnels par leur très grande surface spécifique, leur microporosité très développée, leur caractère versatile, leur capacité d'adsorption élevée et leur importante réactivité de surface.

Parmi les applications principales des charbons actifs, nous citons la décoloration, désodorisation, purification des gaz [1-3], la rétention des polluants en phase liquide telles que le cobalt [4], le mercure [5], le cadmium [6], le chrome III [7], et les bactéries [8]. Ils sont aussi utilisés comme support de catalyseurs en chromatographie [9,11].

A l'heure actuelle la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, particulièrement les déchets végétaux. Elaborer des charbons actifs à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressant du point de vue économique car nous profitons, à partir de transformations simples, d'une application directe de ces matériaux de départ [12-17].

L'usage de ces matériaux comme adsorbants de polluants organiques et inorganiques est dû à leur grande porosité et à la nature chimique de leur surface qui peut être modifiée par traitement chimique ou physique [18-24].

Les qualités adsorbantes du charbon actif sont fonction des matières premières, des procédés de transformation et des procédés d'activation [25-30].

Dans le cadre de la valorisation des sous-produits naturels, nous nous sommes intéressés à la préparation d'un charbon actif à partir de noyaux de dattes, d'examiner ces caractéristiques et ces performances.

Dans ce contexte nous pouvons définir comme objectifs principaux de ce travail :

- préparer des charbons actifs à base de noyaux de dattes (ND) par activation chimique au chlorure de zinc ZnCl_2 , et à l'hydroxyde de potassium KOH.
- Modifier la porosité et la nature de la surface des charbons actifs obtenus par oxydation en phase liquide à l'acide nitrique suivi par un traitement thermique à différentes températures.
- Etudier les caractéristiques physico-chimiques des matériaux obtenus (surface spécifique, porosité, fonctions acido-basiques superficielles, microscopie SEM).
- mieux comprendre la relation qui existe entre la texture poreuse et la capacité d'adsorption des charbons vis-à-vis d'un composé phénolique donné.
- établir la corrélation entre l'oxydation et la capacité d'adsorption d'une part et la corrélation entre le traitement thermique et la capacité d'adsorption d'autre part, des charbons actifs vis-à-vis des composés phénoliques.

Références bibliographiques :

1. G.Q.Lu, D.D.DO, Carbon 1991, 29, (2), 207
2. L.Agraceffo, S.chatterjee, H.Moon, C.Tien, Carbon 1989, 27, (3), 441
3. J.A.F.Mc Donald, D.F.Quinn, Carbon 1996, 34, (9), 1103
4. J.Rivera Utrilla, M.A.Ferro Garcia, Carbon 1987, 25, (5), 645
5. Y.Orena, A.Soffer, Electrochim. Acta, 1983, 28, 1649
6. R.Dobrowolski, M.Jaroniec, M.Kosmulski, Carbon,1986, 24, (1),15
7. G.G.Jayson, J.A.Sangster, G.Thomson, M.C.Wilkinson, Carbon 1988, 88, 256
8. A.Oya, S.Yoshida, Y.Abe, T.Lizuka, M.Makiyama, Carbon 1993, 31, 77
9. A.M.Polcaro, S.Palmas, S.Dernini, Ind.Eng.Chem.Res, 1993, 32, 1315
10. P.N.Brown, G.G.Jayson, B.Mile, M.C.Wilkinson, Carbon, 1998, 27, 171
11. N.Bouchenafa-Saib, P.Grange, P.Verhasselt, F.Addoun, V.Dubois, Appl Catal A: general 286 (2005) 167
12. E. Matisowa, S.Skrabakova, J Chromatogr ,1995, 707, 145.
13. R.Leboda, J.Skubiszewska-Zieba, W.Grzegorezyk, Carbon 1998, 36, 417.
14. C.Moreno-Castilla, J.Rivera-Utrilla, M.Y.Lopez-Ramon, F.Carrasco-Marin, Carbon 1995, 33, 845-851.
- 15 H.Marsh, M.Iley, T.Siemieniewska, Carbon 1975, 13,103.
16. JD.Lopez-Gonzalez, F.Martinez-Vilchez, F.Rodriguez-Reinoso, Carbon, 1980, 18,413.
17. J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-castilla, M.V. Lopez-Ramon, F.Carrasco-marin, M.A.Ferro- Garcia, Colloid and Interface Science, 1997, 1, 52.
18. I.Obista-Toledo, J.Rivera-Utilla, MA.Ferro-Garcia, C.Moreno-Castilla, Carbon 1994,32,93.
19. M. Smisek and S. Cerny, Elsever, Amsterdam 1970
20. F. Ruiz, D. Prats, A.F. Marcilla,Ind.Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1984 23, 266.

21. K. Miura et J. Hayashi, Carbon, 1991, 29, 653.
22. D. Mang, H. P. Boehm, K. Stanezyk et H. Marsh, Carbon, 1993, 30, 391.
23. K. Miura, J. Hayashi et K. Hashimoto, Carbon, 1992, 30, 946.
24. F. Rodriguez – Reinoso et M. Molina-Sabio, Carbon, 1992, 30, (7),1111.
25. K. Gergova, A. N. Galushko, N. Petrov, V. Minkova, Carbon 1992 30, 72.
26. K. Gergova, N. Petro, V. Minkova, J. Chem. Techn and Biotechnol, 1993, 56, 77.
27. K. Gergova, N. Petro, L. Butuzova, V. Minkova, L. Isaeva, J. Chem. Techn, Biotechn, 1993, 58, 321.
28. F. Rodriguez-Reinoso. J. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, J.Perez-Lledo, C. Prado-Burguete, Carbon, 1985, 23, 19.
29. F. Rodriguez-Reinoso, A. Linares-Solano, M. Molina-Sabio, J. Lopez-Gonzalez, Ads. Science and Technology, 1984, 1, 211.
30. M. Belhachemi, F.Addoun, J.Soc.Alger. Chem, 2006

1

Les charbons actifs

1- Généralités sur les charbons actifs :

1-1. Introduction :

Les charbons actifs sont des composés complexes et hétérogènes. Ils sont principalement constitués de carbone, d'hydrogène et d'oxygène combinés à de petites quantités de soufre et d'azote.

L'utilisation de charbon de bois est très ancienne : les Egyptiens l'employaient vers 1500 ans avant J.C. comme adsorbant dans un but médicinal et comme agent de purification, les anciens Hindous l'utilisaient pour filtrer leur eau potable. Les débuts de la production industrielle de charbon actif ont eu lieu dans les années 1900, il s'agissait avant tout de remplacer le charbon d'os utilisé dans les procédés de raffinage du sucre. Les charbons actifs alors produits provenaient de la carbonisation de différents matériaux d'origine végétale ensuite activés en présence de chlorures métalliques ou des hydroxydes ou de gaz oxydants tels que le CO_2 ou la vapeur d'eau.

La protection contre les gaz de combat lors de la première guerre mondiale a nécessité l'amélioration des capacités d'adsorption des charbons actifs vis-à-vis des gaz. Vers la fin des années 1930, a également commencé la production de charbon actif à partir de sciure de bois activée chimiquement par du chlorure de zinc pour la récupération de solvants volatils et l'élimination du benzène des effluents gazeux industriels.

Actuellement, les charbons actifs sont utilisés dans de très nombreux secteurs industriels pour purifier, décolorer, désodoriser, déchlorer, désintoxiquer, filtrer, etc. Ils sont également utilisés comme catalyseurs ou comme supports de catalyseurs.

1-2. Structure cristalline

L'unité structurale de base d'un charbon actif est voisine de celle du graphite pur. La structure du graphite est composée de couches très étendues de cycles

aromatiques accolés et placés les uns au-dessus des autres. La structure du graphite est représentée sur la figure I-1.

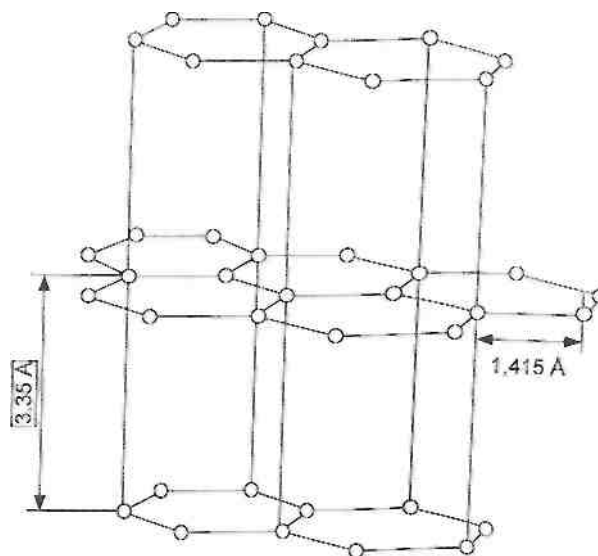


Figure I-1 : Structure du graphite

Dans chaque couche, la distance entre deux atomes de carbone est de 1,415 Å. Trois des quatre électrons du carbone sont engagés pour former des liaisons covalentes σ avec les atomes voisins ; le quatrième électron est délocalisé et forme une liaison de type aromatique π . Les couches élémentaires, dont la cohésion est assurée par des forces de Van der Waals sont espacées de 3,354 Å.

La microstructure des charbons actifs diffère légèrement de celle du graphite. Pendant le processus de carbonisation, différents nuclei aromatiques, ayant une structure similaire à celle du graphite, sont formés. Ces microcristallites sont composés d'anneaux hexagonaux d'atomes de carbone juxtaposés les uns aux autres. Ces feuillets de carbone sont empilés les uns sur les autres mais de façon désordonnée (on ne retrouve pas la structure tridimensionnelle du réseau du graphite) ; de plus, la distance entre deux feuillets est plus grande que celle du graphite (3,44 à 3,65 Å au lieu de 3,354 Å). Le diamètre de ces microcristallites est de l'ordre de 15 nm ; la distance entre deux microcristallites est comprise entre 2 et 5 nm. La présence d'impuretés ainsi que le mode de préparation influencent la formation de lacunes à l'intérieur des microcristallites. L'empilement des microcristallites est turbostratique ; ceci est partiellement dû aux groupements fonctionnels terminaux formés lors de l'activation.

La microstructure d'un charbon actif est relativement désordonnée par rapport à celle du graphite ; la figure I-2 montre une représentation schématique de cette microstructure. L'activation perturbe également l'arrangement régulier des carbones à la surface des microcristallites créant ainsi des valences libres très réactives. La microstructure développée est notamment fonction des températures de carbonisation et d'activation.



Figure I-2 : Représentation schématique de la microstructure d'un charbon actif
d'après A.Oberlin[1]

1-3. Texture poreuse

Les charbons actifs possèdent des spectres de porosité très larges allant des gros macropores aux ultramicropores. Leurs propriétés adsorbantes vont notamment dépendre de cette porosité. Les macropores résultent de la combustion des groupes situés en bordure des microcristallites lors de l'activation ; les micropores sont essentiellement formés lors de la combustion de certains feuillets constituant un microcristallite.

Les macropores ont un diamètre supérieur à 50 nm. Le choix de cette limite inférieure est dû au fait que le remplissage des macropores par condensation capillaire a lieu uniquement pour des pressions relatives très proches de l'unité. Il est possible d'avoir une idée de la distribution en taille des macropores par la porosimétrie au mercure. Dans les charbons actifs, la taille des macropores est fréquemment comprise entre 500 et 2000 nm ; le volume total des macropores est classiquement de l'ordre de 0,2 à 0,8 cm³/g et la surface spécifique de 0,5 à 2 m²/g.

En raison de ces faibles valeurs de surface spécifique, l'adsorption dans les macropores est généralement négligeable sauf dans le cas de grosses molécules organiques telles que les virus. Ils permettent l'accès aux mésopores et surtout aux micropores où a lieu l'essentiel de l'adsorption des diverses molécules [2].

Les mésopores ou pores de transition ont des diamètres compris entre 2 et 50 nm. Le remplissage de ces mésopores se fait par condensation capillaire avec formation d'un ménisque. Les charbons actifs classiques ne possèdent pas de porosité de transition développée ; le volume des mésopores est compris entre 0,02 et 0,1 cm³.g⁻¹ ce qui correspond à une surface spécifique comprise entre 20 et 70 m².g⁻¹. La taille des pores de transition est généralement comprise entre 4 et 20 nm. Certaines applications industrielles nécessitent un charbon actif avec une mésoporosité développée ; c'est notamment le cas de l'adsorption d'impuretés colorantes en solution qui sont souvent sous forme colloïdale. La microporosité des charbons actifs n'est généralement pas accessible à ce type d'impuretés ; par conséquent, l'adsorption ne se produit qu'à la surface des pores de transition. Les charbons actifs utilisés pour ce type de molécules peuvent avoir des volumes de mésopores allant jusqu'à 0,7 cm³.g⁻¹ ; les surfaces spécifiques correspondantes sont de l'ordre de 200 m².g⁻¹, elles peuvent même aller jusqu'à 450 m².g⁻¹

Les micropores ont des diamètres inférieurs à 2 nm ce qui est du même ordre de grandeur que les molécules qui sont adsorbées. L'essentiel de l'adsorption a lieu au sein de la microporosité. Le volume des micropores est compris entre 0,15 et 0,50 cm³.g⁻¹, la surface spécifique des micropores représente généralement 95 % de la surface spécifique totale d'un charbon actif. Très peu de micropores sont directement accessibles depuis la surface ; les molécules adsorbées dans les micropores transitent depuis la surface externe par les macropores et les mésopores pour accéder aux micropores.

1-4. Chimie de surface

Les capacités d'adsorption des charbons actifs sont essentiellement déterminées par leurs propriétés texturales et structurales ; elles sont également fortement influencées par les différents groupements chimiques formés à la surface d'un charbon actif lors de l'activation. Les principaux hétéroatomes présents en

surface sont l'oxygène et l'hydrogène ainsi que dans une moindre mesure l'azote et le soufre ; les groupements fonctionnels ainsi formés sont extrêmement variés et dépendent du matériau d'origine, du type et du mode d'activation ainsi que des conditions de refroidissement. La plupart des méthodes d'identification et de dosage qui ont été appliquées aux charbons actifs sont inspirées de celles de la chimie organique analytique : utilisation de réactions spécifiques à tel ou tel groupement chimique, formation de dérivés plus facilement identifiables, utilisation de la potentiométrie pour doser les groupements acides par exemple.

Selon le type et le mode d'activation ainsi que les conditions de refroidissement (en atmosphère inerte ou en présence d'air), le charbon actif acquiert un caractère acide ou basique. De très nombreux travaux ont été consacrés à la mise en évidence des groupements chimiques de surface des différents carbones (charbons actifs, noirs de carbone, fibres de carbone, etc.). On pourra notamment se référer aux articles de Boehm [3], de Puri [4] et de Cookson [5] ainsi qu'aux monographies de Mattson [6], et de Banasal [7].

1-4-1. Les groupements acides

Les groupements acides de surface ont été très étudiés. La figure I-3 présente les différents groupes fonctionnels contenant de l'oxygène qui peuvent être trouvés en bordure des feuillets graphitiques des charbons actifs.

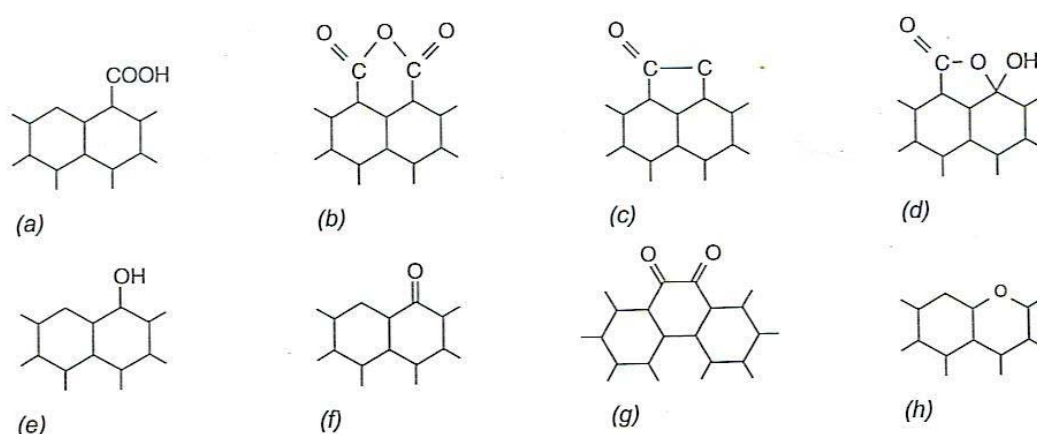


Figure I-3: Groupes fonctionnels contenant de l'oxygène susceptibles d'être présents en bordure des feuillets graphitiques des charbons actifs

Les groupes carboxyliques (a) peuvent donner des anhydrides carboxyliques (b) lorsqu'ils sont l'un à côté de l'autre. Au voisinage d'un groupe hydroxyle ou carboxylique, les groupes carbonyles peuvent condenser en des groupes lactone (c) ou former des lactols (d). La présence d'un seul groupe hydroxyle en bordure d'un feuillet graphitique donne un groupement de type phénol (e). L'existence de groupes carbonyles est très probable, ils peuvent être isolés (f) ou arrangés en une structure de type quinone (g). Enfin, l'oxygène peut également substituer un atome de carbone en bordure de feuillet graphitique (h) pour donner une structure de type xanthène ou éther. Les atomes d'oxygène dans de telles positions sont difficilement détectables.

Les groupes (a) à (e) réagissent comme des acides plus ou moins faibles. Leur existence a été mise en évidence par des méthodes chimiques classiques de détection telles que :

- l'estérification avec du méthanol à chaud (catalyse acide),
- la formation de chlorure d'acyle avec le chlorure de thionyle,
- la formation de méthyle esters de groupes carboxyliques et de méthyle éthers de groupes phénols avec le diazométhane, les méthyles esters et les méthyles éthers peuvent être différenciés par leur résistance différente à l'hydrolyse.

Ces études ont été complétées par des essais de neutralisation avec différentes bases sur les charbons actifs avant et après ces différentes réactions chimiques. Les constantes de dissociation des différents groupes fonctionnels présents à la surface des charbons actifs sont différentes de celles des groupes isolés : elles sont modifiées en fonction des autres groupes voisins, de la taille du feuillet graphitique, etc. Les constantes d'acidité des groupes carboxyliques, lactones et phénols diffèrent cependant de plusieurs ordres de grandeur ; ces différents groupes peuvent ainsi être distingués par leur comportement à la neutralisation.

Le premier groupe dont on a supposé l'existence en bordure des cycles polyaromatiques des charbons actifs est un groupe de type acide carboxylique ou polycarboxylique. L'identification des groupes de type acide carboxylique est particulièrement bien documentée. Ces acides, relativement forts puisque ayant un pK_a de l'ordre de 4, sont neutralisés avec l'hydrogénocarbonate de sodium. Ils forment, avec les alcools, des groupes esters que l'on peut ensuite hydrolyser ; avec

le chlorure de thionyle, ils donnent des chlorures d'acide, etc. L'étude quantitative des groupes acides carboxyliques et surtout polycarboxyliques est cependant délicate du fait de la facilité de réarrangement électronique (mésomérie) qu'offre le cycle aromatique. Cet effet inductif dû à deux groupes carboxyliques adjacents affecte fortement les constantes de dissociation des deux protons. Ceci a des répercussions importantes sur le dosage de ce type de groupe acide puisque les réactions mises en œuvre (acidimétrie par exemple) ne seront jamais complètes. Une partie des groupes polycarboxyliques, dont le pK_a est supérieur à 4 du fait de cet effet inductif, ne seront pas neutralisés par l'hydrogénocarbonate de sodium qui est une base trop faible mais par le carbonate de sodium.

Les lactones possèdent une acidité plus faible que les groupes carboxyliques libres. Ceci est clairement mis en évidence avec la phénolphthaléine : en effet, le groupement lactone de la phénolphthaléine peut être ouvert (couleur pourpre) par le carbonate de sodium et non par l'hydrogénocarbonate de sodium. C'est pour cette raison que BOEHM [3,8] préconise l'utilisation de cette base pour estimer la teneur en groupes lactones.

La formation d'un groupe lactol due à la réaction d'un acide carboxylique aromatique avec un groupe carbonyle situé au voisinage est une réaction bien connue ; la présence de structures analogues en bordure des feuillets graphitiques est tout à fait possible. Contrairement aux phénols libres, les lactols donnent en présence de diazométhane des méthyles esters (et non des méthyle éthers) qui peuvent ensuite être saponifiés. La quantité de NaOH nécessaire pour la neutralisation après une méthylation au diazométhane suivie d'une hydrolyse par des acides dilués diminue et devient égale à celle de Na_2CO_3 . Ceci permet d'en déduire que les lactols sont comme les lactones neutralisés par le carbonate de sodium.

Les phénols sont des acides très faibles ; ils sont neutralisés par la soude. Contrairement aux acides carboxyliques, ils peuvent réagir avec le 2,4-dinitrofluorobenzène ou avec le chlorure de p-nitrobenzoyl. Les quantités fixées concordent relativement bien avec la différence de consommation de NaOH et de Na_2CO_3 . Les phénols sont donc neutralisés par la soude mais pas par le carbonate de sodium qui possède une basicité plus faible.

Si l'on utilise une base encore plus forte que la soude, l'éthanoate de sodium dans l'éthanol, on peut mettre en évidence un autre type de groupes de surface. Des quantités équivalentes de Na^+ et de $C_2H_5O^-$ sont fixées sur les carbones au cours de

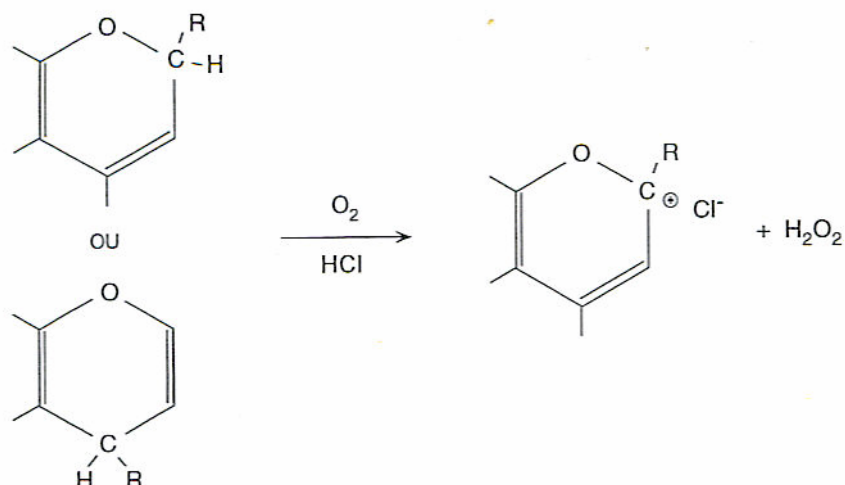
cette réaction : des sels sodiques d'hémiacétal sont formés à partir de groupes carbonyles. Ceci peut être vérifié en utilisant différentes réactions de réduction des groupes carbonyles (réduction avec de l'hydrogène naissant ou avec LiAlH_4 ou avec NaBH_4 ou encore la réduction de CLEMMENSEN qui met en jeu de l'amalgame de zinc et de l'acide chlorhydrique) ; on observe ensuite une diminution de la quantité d'éthanoate de sodium fixée. Deux groupes carbonyles voisins en périphérie des feuillets graphitiques présentent un comportement similaire à une quinone ; quelques réactions chimiques ont permis de mettre en évidence leur existence.

Généralement, les charbons actifs contiennent plus d'oxygène que ce qui est contenu dans les différents groupes fonctionnels détectés ; la présence d'oxygène de type éther difficilement détectable est classiquement avancée mais ceci sans de véritables preuves expérimentales.

1-4-2. Les groupements basiques

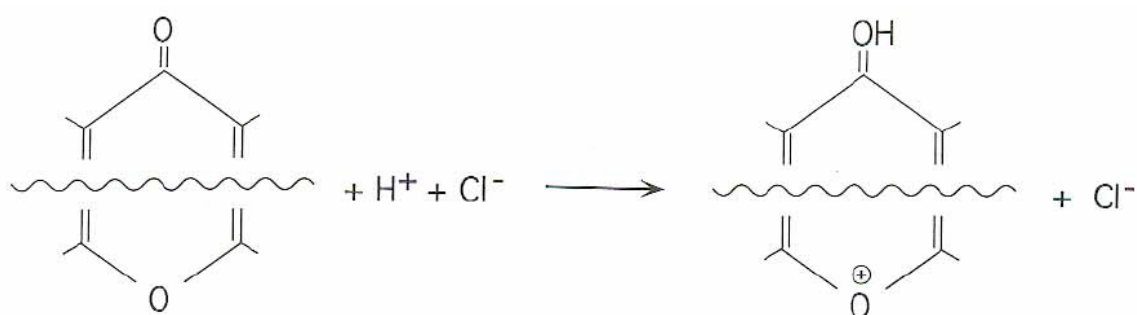
Alors que la connaissance des groupes acides en surface des charbons actifs est relativement satisfaisante, celle des groupes basiques est relativement partielle. Deux types de structures ont été postulées : des groupes de type chromène et des groupes de type pyrone.

L'existence de groupes chromènes a été suggérée par Garten et Weiss [9, 10]. Ces auteurs ont remarqué qu'un carbone porté à 1000 °C, puis refroidi sous atmosphère inerte, ne fixe de l'acide chlorhydrique qu'en présence d'oxygène. De plus, lorsque l'on opère en milieu aqueux, il y a formation d'eau oxygénée. Pour rendre compte de ces faits, GARTEN et WEISS ont imaginé la présence de groupes de type chromène.



Cependant, la stoechiométrie de cette réaction n'a jamais été établie. Selon Voll et Boehm [8], la génération de H_2O_2 est plutôt due à une réaction secondaire puisque les quantités de H_2O_2 formées ne représentent au mieux que 10 % de celles des groupes basiques.

Ces mêmes auteurs ont conclu, sur la base de quelques réactions chimiques, que des structures de type γ -pyrone étaient plus probables. Elles résultent de l'association de deux groupes fonctionnels : une fonction carbonyle et une fonction éther.



Dans le cas des charbons actifs et par suite de la très grande facilité de réarrangement électronique, il est évident que les deux groupes fonctionnels ne sont pas nécessairement situés sur un même cycle aromatique, mais sont plutôt dispersés sur des cycles polyaromatiques (figure I-4).

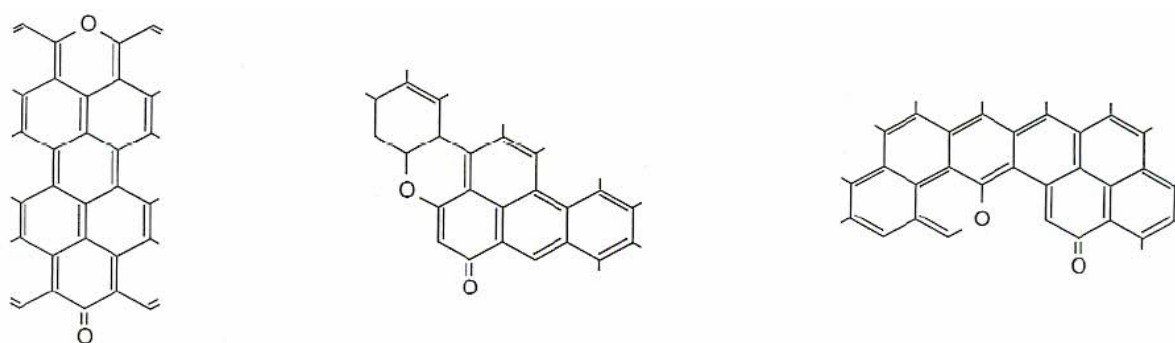


Figure I-4 : Structure de type pyrone susceptibles d'être présentes en bordure des feuillets graphitiques des charbons actifs

1-5. Origine des charbons actifs

Les propriétés d'un charbon actif dépendent du matériau d'origine, de la nature de l'agent d'activation et des conditions du procédé d'activation. Parmi les principaux matériaux utilisés, on cite les polymères [11], la houille [12,13], résidus de pétrochimie [14] et les dérivés lignocellulosique [15].

Les dérivés lignocellulosiques comptent parmi eux les coquilles de noix de coco [16], les noyaux d'abricots [17,18], les noyaux de pêches [19] et les noyaux de dattes [20],...

Plusieurs auteurs [21] ont montré que les noyaux de dattes ont un excellent potentiel comme matériaux de base, pour la préparation de charbons actifs.

1-6. Précurseur utilisé

Dans le but de valoriser les matériaux locaux, nous avons utilisé comme précurseur les noyaux de dattes (Deglet Nour) provenant de la région wahatte du 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 7 à 30 % du poids de la datte et est constitué d'un albumen corné, de consistance dure, protégé par une enveloppe cellulosique.

La composition biochimique des noyaux de dattes est variable selon les variétés. Les résultats des analyses effectuées sur Deglet Nour sont résumés au tableau I-1 suivant

Tableau I.1 : Composition biochimique des noyaux de dattes (Deglet Nour) [22].

Elément à doser	Valeur en (%)
Eau	15.76
Cellulose	43.92
Sucres totaux	14.06
Protéines	12.71
Sucres réducteurs	6.50
Lipides	5.21
Cendres	1.74
K	0.67
P	0.33
Ca	0.23
Na	0.20
Mg	0.06
Fe, Zn, Cu, Mn	0.26

Comme tout dérivé lignocellulosique, la teneur principale est attribuée à la cellulose qui constitue environ 43.92% de la composition totale. Tandis que le taux de cendre est très faible et ne dépasse pas 1.74 %. Ceci est une caractéristique intéressante de son utilisation pour la préparation des charbons actifs.

1-7. Préparation des charbons actifs :

Elle s'effectue en deux étapes :

- La première consiste en une carbonisation de la matière à l'abri de l'air et à une température inférieure à 600°C de façon à produire un résidu carboné.
- La deuxième est l'activation, réalisée par voie physique ou chimique.

1-7-1. Pyrolyse :

La pyrolyse est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte, de manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils (liquides et gazeux).

Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation.

Le produit d'une pyrolyse est fortement influencé par la vitesse de chauffage et par la température finale.

Pour des vitesses de chauffage douces on obtient, en général, peu des composés volatils et on retient, dans une certaine mesure, la structure originale [23]. Le contraire est observé à mesure que la vitesse de chauffage augmente.

La température finale détermine la perte de masse [24] et l'aspect de la surface du charbon. Pour déterminer la température finale idéale, on tient compte des trois paramètres suivants :

1. Il existe une température de pyrolyse pour chaque matériau à partir de laquelle le rendement reste constant.
2. La température finale minimale pour des matériaux végétaux est donnée par la température à laquelle se forment les couches polyaromatiques.
3. Le volume du produit présente une microporosité maximale à une température fixe, mais différente pour chaque matériau [25].

Pour finir, la carbonisation est un processus durant lequel les matériaux de départ vont être modifiés [24] comme suit :

- Enrichissement du carbone et perte des composés volatils.
- Développement de la porosité interne ou de l'espace, résultant de la perte des volatiles.
- Association croisée progressive du matériau enrichi en carbone et de cette manière créer un solide rigide.
- Une tendance vers la graphitisation

1-7-2. Activation :

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. 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, appelé Unités Structurales de Base (USB) (figure I - 5). L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon

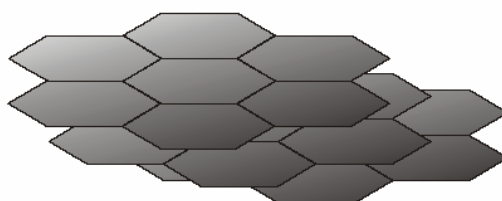


Figure I-5. Modèle de l'USB

Les procédés d'activation généralement utilisés pour la préparation de charbons actifs se répartissent en deux groupes :

- Activation physique ou activation en phase gazeuse
- Activation chimique qui utilise des réactifs solides ou liquides.

1-7-2-1. Activation physique :

L'activation physique consiste à carboniser le produit de départ puis à le gazéifier partiellement en atmosphère oxydante. Les agents activants les plus souvent employés sont la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone et l'oxygène. La température est de l'ordre de 900°C. Pendant la gazéification, la porosité du carbone croît et la distribution des pores a tendance à s'élargir [26]. La vitesse de gazéification et la porosité développée dépendent de nombreux paramètres parmi lesquels on peut citer la nature du précurseur et notamment les impuretés minérales présentes, le gaz oxydant utilisé, la température, les pressions partielles du gaz oxydant et des gaz formés, le débit gazeux,...

1-7-2-2. Activation chimique :

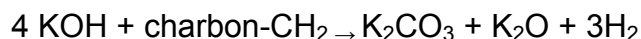
L'activation chimique désigne la carbonisation du précurseur en présence de substances telles que ZnCl_2 , H_3PO_4 , KOH Par ce procédé d'activation, la structure du carbone est différente de celle obtenue par carbonisation directe mais ce dernier va contenir des impuretés minérales qui vont pouvoir catalyser ou inhiber la réaction de gazéification. De nombreux travaux ont été réalisés dans le but de suivre le changement de porosité des carbones par la seule étape d'activation chimique : carbonisation en présence des substances précédemment citées puis lavage approprié des carbones ainsi obtenus.

Le rôle des hydroxydes, sur le développement de la porosité des matériaux, a été largement étudié par Addoun [27]. Il résulte de ces travaux que l'imprégnation des charbons de bas rang par l'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 de charbons en présence de potasse. Cette hypothèse est appuyée par la formation plus importante de CO_2 et CO durant cette pyrolyse [12].

Les trois réactions principales interviennent entre les hydroxydes et le charbon sont les suivantes :

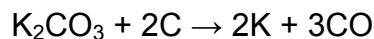
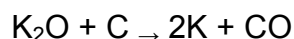
- La formation de carbonate
- L'évolution de CO_2
- La formation de CO

La formation de carbonate joue un rôle primordial dans la gazéification du charbon. Yamashita et Ouchi [28] ont proposé la réaction suivante pour illustrer les interactions entre hydroxydes alcalins et matériaux carbonés :



L'évolution de CO_2 au cours de la pyrolyse peut alors s'expliquer par la réaction du carbonate ainsi formé avec les charbons. Cette réaction conduit également, d'après Mims et Pabst [29] à la formation de complexes alcalins, essentiellement de type phénate, à la surface. Il a été démontré que ces complexes sont des sites actifs pour la gazéification du carbone. De ce fait, la quantité de CO_2 libérée sera une indication du nombre de sites actifs pour la gazéification. Cette quantité étant plus élevée dans le cas de la potasse, les composés du potassium conduisent à un nombre plus important de sites de gazéification que les composés du sodium [12].

Pour l'évolution du monoxyde de carbone observée par Yamashita et Ouchi [30] expliquent ce phénomène par les réactions suivantes :



Cependant, pour qu'il y ait activation pendant la pyrolyse de charbons en présence d'hydroxyde, il faut que les complexes alcalins en surface soient formés, dans le matériau, avant que le réarrangement structural du charbon durant la carbonisation ne soit terminé [31].

Une fois ces complexes présents, ils peuvent agir comme sites de gazéification. De ce fait, plus la quantité de KOH est grande, plus le procédé d'activation est important.

Ce résultat a été vérifié par Kasuh et col [32], sur la carbonisation de sphérules de mésophase en présence de potasse. Ils ont également montré que l'utilisation d'autres composés minéraux conduit au changement de la porosité des sphérules, notamment ZnCl_2 qui peut conduire à une activation importante pour des températures inférieures à 800°C.

Le rôle du chlorure de zinc à température peu élevée a également pu être mis en évidence sur des levres [33].

L'ensemble de ces résultats montre que pour des températures de l'ordre de 600-700°C, le meilleur agent activant est ZnCl_2 . D'après Rodriguez-Reinoso et col [34] une microporosité importante est développée par ce procédé d'activation.

1-8. Modification de la texture poreuse et de la nature chimique de la surface des charbons actifs

L'oxydation des charbons actifs est réalisée après le processus d'activation. Cette oxydation a lieu avec des agents oxydants par traitement gazeux ou en solution. Dans le cas des oxydation en solution, l'acide nitrique (HNO_3), l'eau oxygénée (H_2O_2) et le peroxodisulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) sont très utilisés [35].

L'action des agents oxydants sur les charbons actifs ou les noirs de carbone conduit à leur oxydation partielle et à la génération de groupements fonctionnels oxygénés à leur surface. Ces groupes sont acides et leur présence influence les propriétés de surface des matières carbonées [36].

En effet, ces fonctions oxydées de surface constituent le plus souvent des sites hydrophiles sur une surface hydrophobe provoquant notamment une meilleure dispersion dans l'eau. De plus, la présence de certains groupes induit des propriétés d'échanges cationiques. Toutefois, la capacité d'échange anionique, due aux groupements basiques toujours présente est plus faible que celle de l'échange cationique [37].

Ces propriétés sont évidemment fonction de certains paramètres tels que la température d'oxydation, la durée d'oxydation, la concentration de l'agent oxydant et aussi de la nature de la matière première.

Dans le cadre de ce présent travail nous nous sommes intéressés à la modification de la texture poreuse et de la nature chimique de la surface des charbons actifs par oxydation à l'acide nitrique. En effet cette oxydation conduit au greffage des fonctions oxygénées sur la surface des charbons actifs, à la diminution de la surface spécifique et du volume microporeux de ces derniers.

2- Généralités sur l'adsorption des charbons actifs :

2-1. Définition :

L'adsorption sur charbon actif est une fixation aux interfaces gaz/solide, liquide/solide. Le support solide est l'adsorbant, tandis que le composé fixé est appelé adsorbat. L'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant met en jeu des forces de natures différentes de type physique et/ou chimique.

L'adsorption physique (appelée aussi adsorption non spécifique ou physisorption) met en jeu des forces de type Van der Waals, elle provient d'une condensation moléculaire dans les pores du solide. Elle est réversible [38] et concerne les molécules peu ou pas polaires. Toutefois, PURI [39] dans son étude sur l'adsorption du phénol C_6H_5OH et du paranitrophénol $C_6H_4OH-NO_2$ montre que l'adsorption physique ne permet pas d'expliquer la totalité des phénomènes de fixation à la surface du charbon.

L'adsorption chimique (appelée aussi adsorption spécifique ou chimisorption) correspond à la formation d'une monocouche d'adsorbat liée à la surface du solide. Lorsque l'adsorbat est retenu sur l'adsorbant par des forces analogues à celles qui interviennent lors d'une réaction chimique, on utilise le terme d'adsorption chimique. Cette adsorption est irréversible [40], elle dépend de la nature chimique de l'adsorbant, a des enthalpies d'adsorption élevées

(> 10 Kcal/mole d'adsorbat) et elle est spécifique en ce sens que sur un site adsorbant déterminé ne peuvent se fixer que certaines substances. D'après WEBER et al [40], l'adsorption chimique ne concerne qu'une fraction très petite de la surface intraparticulaire totale du charbon.

Dans la réalité, la distinction entre l'adsorption physique et chimique est souvent subtile soit parce que l'adsorption étudiée a un caractère intermédiaire, soit parce que le solide est suffisamment hétérogène pour donner lieu simultanément aux deux types d'adsorption.

2-2. Modélisation du phénomène d'adsorption

L'efficacité d'un adsorbant vis à vis d'un adsorbat dépend d'un nombre important de paramètres dont les principaux sont :

Les caractéristiques du charbon actif

porosité, volume poreux, surface spécifique, fonctions superficielles...

Les caractéristiques de l'adsorbat

polarité, concentration de la solution, solubilité, poids et structure moléculaires

Les paramètres expérimentaux contrôlables

pH, température, force ionique de la solution ...

Le mécanisme d'adsorption peut être décomposé en plusieurs étapes :

- diffusion de l'adsorbat à travers le film liquide entourant les particules de l'adsorbant
- transfert des molécules de l'adsorbat de la phase liquide à la phase solide
- diffusion le long des parois des macropores.

Ces trois étapes peuvent être franchies relativement vite.

- diffusion lente des macropores vers les micropores : étape lente
- fixation sur des sites particuliers appelés sites actifs.

2-3. Déterminations des paramètres liés à l'adsorption :

Pour ces différentes étapes, nous allons déterminer les coefficients de transfert de matière ainsi que les constantes de vitesse d'adsorption et de diffusion.

2-3-1. La constante de vitesse d'adsorption K :

Comme son nom l'indique, cette constante caractérise la force, la rapidité et l'efficacité de l'adsorption . Elle est donnée par la relation de Lagergreen [41], établissant la quantité de produit restant par rapport à la quantité de produit adsorbée à l'équilibre, elle s'écrit :

$$\log [(Q_e - Q_t)/Q_e] = Kt/2.3$$

Q_e : Quantité de produit adsorbé à l'équilibre (mg.g^{-1})

Q_t :Quantité de produit adsorbé au temps t (mg.g^{-1})

K : Constante de vitesse d'adsorption (mn^{-1})

Les valeurs de K seront obtenues en portant en fonction du temps

$$\text{Log}[(Q_e - Q_t)/Q_e].$$

2-3-2.Constante de vitesse de diffusion K' :

La relation qui établit la concentration du produit restant en solution au temps t par rapport à la concentration initiale du produit en fonction de la vitesse de diffusion k' est donnée par Weber et Moris [42], elle s'écrit :

$$C_t/C_0 = K' t^{1/2}$$

C_t : Concentration du produit restant en solution au temps t (mg.L^{-1}).

C_0 : Concentration initiale du produit (mg.L^{-1})

K' : Constante de vitesse de diffusion ($\text{mn}^{-1/2}$).

La vitesse de diffusion extérieure dépend des facteurs suivants :

- Régime hydrodynamique (vitesse de flux),
- La température.
- Coefficient de diffusion de la substance dans l'espace entre les grains.
- Viscosité et la densité du milieu.

En portant C_t/C_0 en fonction de $t^{1/2}$, les pentes des droites obtenues conduisent aux valeurs de la constante de vitesse de diffusion k' .

3-3-3.Coefficient de transfert de matière extragranulaire β :

Durant la première étape de l'adsorption, la concentration de la phase liquide au voisinage de la surface du matériau est nulle ; le soluté arrivant sur le matériau est immédiatement adsorbé. Ainsi, la vitesse d'adsorption dépend de la résistance de transfert de matière à l'intérieur du film liquide. On peut, donc, évaluer un coefficient de transfert de matière β à partir des données initiales.

L'équation traduisant, en discontinu, l'évolution de la concentration du soluté s'écrit [43].

$$\ln\left[\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1+mK}\right] = \ln\left[\frac{mK}{1+mK}\right] - \frac{1+mK}{mK} \beta S_s t$$

Avec :

$$S_s = \frac{6m}{d_p \rho_p (1 - \varepsilon_p)}$$

K : constante de Langmuir ($Q_0 b$) ($l \ g^{-1}$)

m : masse de charbon par unité de volume ($g \ l^{-1}$)

S_s : surface externe des particules (cm^2)

d_p : diamètre des particules (mm)

ρ_p : masse spécifique ($g \ l^{-1}$)

ε_p : porosité

En portant $\ln\left[\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1+mK}\right]$ en fonction du temps, La pente et l'intersection

de l'ordonnée à l'origine conduisent aux valeurs de β connaissant m , K et S_s .

3-3-4.Coefficient de transfert de matière intragranulaire D :

Il correspond au transfert de matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs, ceci est illustré dans (figure I-6)

La vitesse des molécules dans les pores dépend :

- Du diamètre des molécules.
- Du régime de turbulence du milieu.
- De la concentration de la solution.
- Du nombre de sites disponibles.

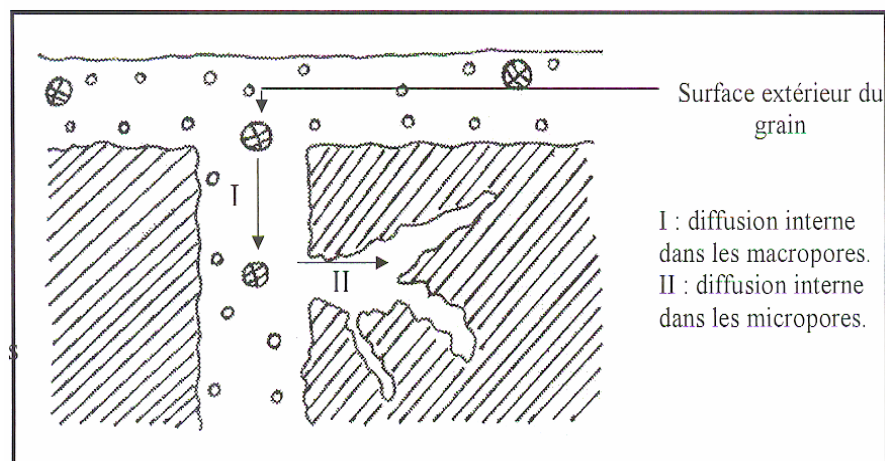


Figure I-6. Diffusion interne dans les macropores et dans les micropores

Le coefficient de diffusion intragranulaire est obtenu à partir de l'équation de Neveu et al [44].

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

Où $F(t)$ représente la fraction de matière en diffusion

$$F(t) = (C_0 - C_t) / (C_0 - C_e) = (1 - 6 / \pi^2) \sum 1/n^2 \exp(-D \pi^2 n^2 t / r_0^2)$$

r_0 : le rayon de la particule

En portant $\ln [1-F^2(t)]$ en fonction de $(\pi^2 t/r_0^2)$, la pente de la droite obtenue conduit à la valeur du coefficient de diffusion D

2-4. Etude de l'adsorption en statique

A l'heure actuelle, il n'existe pas de théorie générale permettant d'expliquer le phénomène d'adsorption. Toute fois, plusieurs modèles partiels ont été proposés par différents auteurs pour des conditions statiques ou dynamiques.

Pour les études en phase liquide, deux modèles principaux sont utilisés dans le traitement des eaux

2-4-1. Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir suppose que l'adsorption a lieu sur des sites de même énergie et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Elle est applicable à l'adsorption monomoléculaire et s'exprime par

$$Q_e = (X/m) = Q_0 b C_e / (1 + b C_e)$$

Q_e quantité de soluté adsorbé par unité de masse de charbon (mg/g)

Q_0 quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant et formant une couche monomoléculaire en surface

x quantité d'adsorbat

m masse de charbon actif

b constante d'équilibre thermodynamique en relation avec l'énergie d'adsorption,

C_e concentration résiduelle du soluté à l'équilibre

En mettant l'équation précédente sous la forme inverse :

$$1/Q_e = (1/Q_0) + (1/bQ_0) \times (1/C_e)$$

Il est possible de vérifier la validité de l'équation de Langmuir dans le domaine de concentration utilisé. En effet, dans ce cas la représentation de $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$ est une droite de pente $1/(bQ_0)$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_0$.

2-4-2. Modèle de Freundlich

L'équation de base de Freundlich est empirique; elle s'exprime par :

$$Q_e = X/m = K C_e^{1/n}$$

K, n : constantes de Freundlich caractéristiques du polluant et du charbon concerné

C_e : concentration résiduelle de l'adsorbat à l'équilibre (mg/l)

La linéarisation de cette équation donne :

$$\log Q_e = \log(K.C_e^{1/n}) = \log K + 1/n \log C_e$$

C'est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K$

L'extrapolation de cette droite pour $C_e = C_0$ donne la capacité ultime d'adsorption ou capacité à saturation Q_e .

Références bibliographiques

1. M.Huttepain, A.Oberlin, Carbon 1990, 28, 103
2. M.M.Dubinin, Chem.Rev 1960, 60, 235
3. H.P.Boehm, Carbon 1994, 32, 759-769
4. B.R.Puri, Chemistry and Physics of Carbon, Walker P.L. ed ., Marcel Dekker, NewYork, 1970, 6, 191-282
5. J.T.Cookson, Carbon adsorption handbook.Cheremisinoff P.N et Ellerbusch F. ed. Ann Arbor Science, Chap. 7,241-279
6. J.S.Mattson, H.B.Mark, Surface chemistry and adsorption from solution, Marcel Dekker, New York, 1971, 237
7. R.C.Banasal, J.B.Donnet, F.Stoeckli, Active carbon, Marcel Dekker, New York and Basel, 1988, 482
8. H.P.Boehm, E.Diehl, W.Heck, R.Sappok, Angew.Chem internat. Edit, 1964, 3, 669-677
9. V.A.Garten, D.E.Weiss, Rev. Pure Appl. Chem 1957, 7, 69
10. V.A.Garten, D.E.Weiss, Austral. J. Chem 1957, 10, 309
11. L.Y. Hsu, T.Teng, Fuel, Proc. Technol. 2000, 64, 155
12. P.Hhrburger, A.Addoun, F.Addoun, J.B.Donnet, Fuel 1986, 10, 65 1447
13. A.Martinez-Alonso, M.Jamond, M.A.Montes-Moran, J.M.D.Tascon, Microp, Mater 1997, 11,303
14. F.Rodriguez-Reinoso, M.Molina-Sabio, Carbon 1992, 7,30,1111
15. F.Garcia, A.Alonso, J.Tascon, J.Anal. Pyrol 2002, 63, 283
16. H.Asfour, O.Fadali, M.Nassar, El Feundi,J.Chem.Technol.Biotechnol.35A, 1985, 21
17. M.Molina-Sabio, F.Rodriguez-Reinoso, F.Cartula, M.J.Selles, Carbon 1995, 33, 1105
18. Gergova, S.Eser, Carbon 1996, 34, 879
19. C.A.Philip, B.S.Girgis, J.Chem. Technol. Biotechnol 1996 67 248
20. A.A.M.Daifullah, B.S.Girgis, J.Chem.Technol.Biotechnol. 1996, 67,248
21. F.Banat, S.Al-Asheh, L.Al-Makhadmeh, Process.Biochem 2003, 39, 193
22. Z.Merzougui, Thèse de Magister, Univ. de USTHB 1994
23. E.Soltes, T.Elder, CRC, press, Boca Roton, Fl,1981
24. C.E.Byrne, D.C.Nagle. Carbon 1997, 2, 35, 272

-
25. E.Fernandez, T.A.Centeno, F.Stoeckli, Ads.Sci and Tech. 2001 19, 8, 645
 26. F.Krahenbuhl, H.F.Stoeckli, A.Addoun, P.Ehrburger, J.B.Donnet, Carbon, 1986, 24, 483
 27. A.Addoun, Thèse, Université de Haute Alsace, 1985
 28. Y.Yamashita, K.Ouchi, Carbon 1982, 20, 41
 29. C.A.Mims, J.K.Pabst, Fuel 1983, 62, 176
 30. Y.Yamashita, K.Ouchi, Carbon, 1982, 20, 47
 31. H. Marsh, D.S.Yan, T.M.O'Grady, A.Wennerberg, Carbon, 1984, 22, 603
 32. T.Kasuh, D.A.Scott, M.Mori, 18th International Carbon Conference, University of Newcastle, Angleterre, 1988, 46
 33. R.Nacco, E. Aquaronne, Carbon 1978, 16, 31
 34. J.Lopez-Gonzalez, F.Martinez-Vilchez, F.Rodriguez-Reinoso, Carbon, 1980, 18, 413
 35. D.M.Weskaia, A.Guerrero-Ruiz, A.Santianes, V.Munoz, Carbon 1999, 37, 74
 36. S.Neffe, Carbon 1987, 3, 25, 441
 37. H.B.Boehm, Carbon 1994, 5, 32, 759
 38. J.S.Mattson, H.B.Mark, NewYork, Marcel Dekker, Inc. 1971
 39. B.R.Puri, Ann.arbor. Sci. Publ, Ann. Arbor, 1980,1, 353
 40. W.J.Weber, B.M.Vanvielt, AnnArbor, Sci, Publ., Ann.Arbor,1980, 1, 15
 41. S.Lagergren, Eur.Polym. J, 1973, 525, 9.
 42. W.J.weber, C.J.morris, First, Int, Cont, Nat, Poll, Res, 1962, 231, 2.
 43. G.MackAy, M.S.Otterburn, Aga Water Air Soil Poll, 1985, 149, 26.
 44. A.Neveu, M.Gaspard, G.Blanchard, G.Martin, Water Res, 1981, 611

2

Pollution phénolique

1- Introduction :

Les polluants tels que les phénols, les crésols et les chlorophénols sont sources de pollution de l'environnement. Ils sont introduits dans l'air, le sol et les eaux, soit directement à partir des effluents industriels :

- Industrie du pétrole et raffineries
- Cokeries fonderies
- Industries chimiques et pharmaceutiques

Soit indirectement comme produits de dégradation. Du fait qu'ils soient difficilement biodégradables et toxiques, ils créent une demande d'oxygène et altèrent la saveur et l'odeur de l'eau [1].

2- Phénol :

2-1. Origine et utilisation

Le phénol est utilisé pour la fabrication de produits tels que résines synthétiques, colorants, produits pharmaceutiques, pesticides, matières tannantes, parfums, lubrifiants et solvants.

Le phénol est présent à l'état naturel dans le bois et les aiguilles de pin, dans l'urine des herbivores (sulfate phénolique) et dans le goudron de houille. Les phénols monovalents forment dans la nature de nombreuses substances odorantes (par exemple vanille, thymol dans le thym, carvacrol, zingivérone dans le gingembre, aldéhyde salicylique). Parmi les phénols polyvalents de synthèse, l'hexachlorophène est particulièrement toxique. Le phénol est obtenu par distillation du goudron de houille. Cependant, la méthode de synthèse qui prévaut à l'heure actuelle est la dissociation de l'hydroperoxyde de cumène, avec comme sous-produit l'acétone. Du phénol est aussi parfois produit à partir du benzène en passant par l'acide sulfonique de benzène ou par le chlorobenzène.

Des émissions sont produites par la combustion incomplète d'essence et de goudron de houille, dans les effluents des cokeries ainsi que sous la forme de métabolites dans la photolyse du benzène et du chlorobenzène [2].

2-2. Toxicité :

Homme:

Les vapeurs et solutions de phénol sont toxiques et pénètrent aisément dans l'organisme par voie cutanée. L'inhalation de vapeurs a un effet caustique sur les voies respiratoires et les poumons. Le contact cutané et oculaire avec des solutions de phénol entraîne de sévères brûlures (poison puissant pour le protoplasme). L'exposition prolongée entraîne une paralysie du système nerveux central ainsi que des atteintes rénales et pulmonaires. Cette paralysie peut finalement entraîner la mort. L'intoxication s'accompagne de symptômes tels que maux de tête, bourdonnements, vertiges, troubles gastriques et intestinaux, étourdissement, collapsus, empoisonnement, perte de conscience, respiration irrégulière, défaillance respiratoire, troubles cardiaques, et parfois convulsions. Selon HORN, le phénol possède un potentiel tératogène et cancérigène. Selon le test d'Ames, le phénol n'a pas d'effets mutagènes.

Végétaux:

Perturbation de la perméabilité passive; inhibition de la croissance [3].

2-3 Comportement dans l'environnement :

Milieu aquatique:

Le phénol est plus lourd que l'eau et tend à se déposer. Il se dissout lentement et, même dilué, continue de former des solutions toxiques [2].

Atmosphère:

Les vapeurs de phénol sont plus lourdes que l'air et forment des mélanges explosifs sous l'effet de la chaleur. Le phénol s'oxyde à l'air, et ce processus d'oxydation est accéléré par la lumière ou par des impuretés à effet catalytique [4].

Sols:

Dans le sol, le phénol subit une dégradation microbienne aérobie ou anaérobie, de sorte que l'effet d'accumulation reste limité. L'accumulation est fonction de la présence de minéraux argileux (forte affinité avec l'oxyde d'aluminium) [4].

3- Les chlorophénols :

3-1. Origine et utilisation :

En raison de leurs propriétés anti-microbiennes à large spectre, les chlorophénols ont été utilisés comme agents de préservation pour le bois, les peintures, les fibres végétales et le cuir, de même que comme désinfectant. Les chlorophénols sont en outre utilisés comme herbicides, fongicides et insecticides, de même que comme produit intermédiaire dans la production de produits pharmaceutiques et de colorants.

La plupart des chlorophénols revêtant une importance économique sont obtenus par chloration directe de phénol à l'aide de gaz chloré. Dans le produit technique, on retrouve des impuretés, d'autres isomères de chlorophénol ou des chlorophénols comportant plus ou moins de chlore. Les émissions proviennent avant tout de la fabrication, du stockage, du transport et des applications des chlorophénols.

3-2. Toxicité :

Homme:

Les chlorophénols peuvent être absorbés par les poumons, l'appareil digestif et la peau. Près de 80% des chlorophénols sont éliminés par les reins sans avoir subi aucune transformation.

La toxicité des chlorophénols dépend du degré de chloration, de la position des atomes de chlore, ainsi que de la pureté de l'échantillon. Les chlorophénols provoquent des irritations des yeux et de l'appareil respiratoire. Les doses toxiques de chlorophénols provoquent des convulsions, des difficultés respiratoires, le coma et finalement la mort. Après des administrations répétées, les doses toxiques peuvent finir par porter atteinte aux organes internes (en particulier au foie) et à la moelle osseuse.

Les expériences sur des animaux ont montré que les pentachlorophénols avaient des effets toxiques sur les embryons (effet létal à des concentrations plus élevées). Le produit technique de pentachlorophénols a probablement des effets cancérogènes dus avant tout à la contamination. Des effets mutagènes ne peuvent pas être exclus [2].

3-3 Comportement dans l'environnement

Milieu aquatique :

Dans le milieu aquatique, les chlorophénols peuvent se dissoudre en substances libres ou complexes, ou peuvent être absorbés sur des matières en suspension. Leur élimination s'opère principalement par voie de biodégradation, celle-ci pouvant être rapide en présence de micro-organismes adaptés. Toutefois, la biodégradation du pentachlorophénol est nettement plus difficile que celle d'autres chlorophénols. Les chlorophénols sont également éliminés de l'eau par photodécomposition et volatilisation. Enfin, l'adsorption de chlorophénol sur des matières en suspension influe sur les quantités de chlorophénols se trouvant dans l'eau: alors que les chlorophénols légers sont difficilement fixés, le pentachlorophénol a une capacité de fixation très importante [5].

Atmosphère:

Du fait de sa volatilité, le pentachlorophénol migre dans l'atmosphère. La volatilité s'accroît considérablement lorsque la température augmente mais dépend également d'additifs éventuels et, par exemple, de la nature du bois traité [5].

Sols:

La persistance des chlorophénols dans les sols dépend de leur propriété d'adsorption et de désorption. Seule l'adsorption de pentachlorophénol et de l'orthochlorophénol a fait l'objet d'études plus approfondies [6]. Le pentachlorophénol et l'orthochlorophénol sont très fortement fixés sur les particules de sol et ne sont pas facilement lessivés par la pluie. Outre cette adsorption et désorption, les voies d'infiltration rapide peuvent jouer un rôle important dans le transport de pentachlorophénol et de l'orthochlorophénol dans les sols. Il est peu probable que le pentachlorophénol et l'orthochlorophénol soient dégradés lorsqu'ils atteignent la nappe phréatique [7].

4- Les Crésols :

4-1. Origine et utilisation :

Les crésols sont utilisés comme désinfectants, pour la fabrication de parfums, d'agents de conservation et d'herbicides. Ils interviennent aussi dans l'industrie textile comme produit de lavage.

Les crésols sont extraits des goudrons de houille ou du pétrole, et sont des éléments constitutifs du bois et d'autres matériaux biogènes. Ils parviennent donc dans l'atmosphère au travers des processus de combustion des véhicules automobiles et des chauffages domestiques (abrasion de l'asphalte, émanations de plastiques, parfums, dégraissage des métaux, etc.). Le "crésol brut" extrait de l'huile lourde du goudron de houille contient de grandes quantités d'isomères méta et para.

4-2. Toxicité :

Homme:

Les crésols ont une action désinfectante et caustique due à la dégradation des matières protéiques. Ils parviennent dans l'organisme au travers de la peau et des muqueuses, et sont à l'origine de lésions cutanées. Ultérieurement, une paralysie résorptive du système nerveux central peut entraîner des complications hépatiques et rénales. L'absorption de faibles quantités de crésols peut provoquer des troubles tels que vertiges, perte de conscience, empoisonnement, délire, hypersalivation et hypersudation. Les signes d'intoxication sont similaires à ceux causés par les phénols. Sur la peau, ils provoquent des escarrifications blanchâtres prenant ultérieurement un aspect brun noirâtre [2].

Végétaux :

Les crésols inhibent le métabolisme du glucose [5].

4-3 Comportement dans l'environnement

Milieu aquatique :

Les crésols s'accumulent au fond de l'eau et se dissolvent très lentement. Même très fortement dilués, ils continuent à former des mélanges caustiques ayant un effet toxique sur les organismes aquatiques. Si des crésols atteignent la nappe phréatique, celle-ci ne peut plus être utilisée comme eau de boisson. Une accumulation dans les sédiments, due à l'adsorption de crésols sur les minéraux argileux, peut se produire [5].

Atmosphère:

Un fort échauffement entraîne la formation de mélanges explosifs qui, étant plus lourds que l'air, rampent à la surface du sol. Pour cette raison, les crésols ne peuvent migrer vers les couches supérieures de l'atmosphère et sont généralement lessivés par les précipitations. Ceci peut entraîner une pollution des eaux souterraines à proximité de sources importantes d'émissions. La plupart des crésols font l'objet d'une dégradation photochimique [5].

Sols:

Les crésols sont absorbés puis dégradés par les plantes. L'accumulation de crésols dans le sol dépend du type de sol concerné (adsorption sur les minéraux argileux) [1].

Références bibliographiques

1. G.Bertolini, D.Desaulty Les déchets, in : L'environnement en France, Edition 1994-1995
2. J.F.Lewin, W.T.Cleary Forens. Sci. Int. 1982, 19, 177-179
3. I.Moukhlenov. Principe de la technologie Chimique, Edition Mir Mosco, 1983
4. R.Leboda, J.Skubiszewska-Zieba, W.Grzegorezyk, Carbon 1998, 36, 417.
5. C.Moreno-Castilla, J.Rivera-Utrilla, M.Y.Lopez-Ramon, F.Carrasco-Marin, Carbon 1995, 33, 845-851.
6. JD.Lopez-Gonzalez, F.Martinez-Vilchez, F.Rodriguez-Reinoso, Carbon, 1980, 18,413.
7. J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-castilla, M.V. Lopez-Ramon, F.Carrasco-marin, M.A.Ferro-Garcia, Colloid and Interface Science, 1997, 1, 52.

3

Méthodes et techniques Expérimentales

1- Préparation des charbons actifs

Des noyaux de dattes (Deglet Nour) sont lavés et séchés à l'étuve à 120°C pendant 15 heures, ils sont ensuite broyés et les grains dont le diamètre est compris entre 0.5 et 1mm sont retenus. Ils sont stockés à l'abri de l'air dans des flacons hermétiquement fermés.

1-1. Pyrolyse:

Les grains des noyaux de dattes dont le diamètre est compris entre 0.5 et 1mm sont pyrolysés sous courant d'azote, avec une loi de chauffe de 5°C/mn, jusqu'à la température finale de traitement et maintenus pendant 1heure à cette température.

On laisse refroidir les échantillons sous courant d'azote jusqu'à la température ambiante.

1-2. Activation chimique

Les noyaux de dattes dont la fraction comprise entre 0.5 et 1mm des tamis AFNOR sont imprégnés par différents taux de ZnCl_2 ou de KOH . Après homogénéisation le mélange est porté à une température variant entre 400 et 800°C, avec une vitesse de chauffage de 5°C/min sous flux d'azote, dans un four tubulaire programmable. Une fois la température désirée atteinte, elle sera maintenue pendant 1 heure. Le charbon actif obtenu est alors lavé par une solution d'acide chlorhydrique 0.1 à ébullition sous reflux pendant 3 heures, afin d'extraire les composés alcalins formés et l'excès de l'adjuvant puis rincé à l'eau distillée jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent soit négatif.

2- Modification des charbons actifs :

Nous désignons par modification, toute opération physico chimique que subit le charbon actif après sa préparation. Dans cette section, nous envisagerons différents traitements, à savoir, l'oxydation à l'acide nitrique concentré et le traitement thermique des charbons oxydés préalablement à l'acide nitrique à différentes températures.

2-1. Oxydation à l'acide nitrique

L'oxydation des charbons actifs en solution est une méthode facile pour introduire des groupes fonctionnels à la surface du charbon.

Dans notre cas l'oxydation a lieu avec HNO_3 comme décrit par divers auteurs [1]

Des échantillons de 1g de charbons actifs sont immergés dans 10 ml d'acide nitrique concentré. Le mélange est chauffé à 60°C jusqu'à évaporation. Ensuite, les charbons sont nettoyés par extraction au soxhlet avec de l'eau distillée durant 24 heures ou jusqu'à l'absence de nitrates. Finalement, les charbons sont séchés à température ambiante et puis à l'étuve à 110°C pendant 12 heures.

2-2. Traitement thermique

Les charbons actifs oxydés préalablement à l'acide nitrique concentré sont ensuite traités thermiquement sous courant d'azote, avec une loi de chauffe de 5°C/mn, jusqu'à la température finale de traitement et maintenu pendant 1heure à cette température.

3- Caractérisations des charbons actifs

3-1.Méthodes d'étude des propriétés texturales et énergétiques

Pour comprendre l'adsorption des composés phénoliques sur les charbons actifs, il est nécessaire de connaître les propriétés texturales et structurale de ces derniers.

3-1-1. Les volumétries d'adsorption de gaz

Les isothermes d'adsorption de gaz constituent des outils de choix pour l'étude des propriétés texturales et énergétiques des solides à l'état sec. La physisorption de gaz est en effet utilisée depuis longtemps pour l'étude des solides poreux et (ou) divisés [2]. Elle a donné lieu jusque dans les années 1970 à de nombreuses théories visant à caractériser le mieux possible la surface spécifique et la porosité des solides. On peut se référer aux monographies suivantes [3-5].

Les progrès réalisés depuis vingt ans dans les techniques du vide et les capteurs de mesure permettent d'avoir accès aux tous premiers stades de l'adsorption qui contiennent l'essentiel de l'information concernant l'hétérogénéité superficielle des solides [6]. Le développement de l'acquisition informatique des données permet de plus l'acquisition de très nombreux points expérimentaux autorisant un traitement numérique de l'information [7].

3-1-1-1. Présentation d'une isotherme d'adsorption

Lorsque la condensation spontanée d'un gaz sur la surface d'un solide s'effectue en présentant des interactions solide-gaz de même ordre de grandeur que celles qui existent entre les molécules du gaz liquéfié (et donc relativement peu dépendantes de la nature chimique superficielle de l'adsorbant), l'adsorption est dite physique. Pour une température donnée, la quantité de gaz adsorbé dépend uniquement de la pression.

Une isotherme d'adsorption sur une surface énergétiquement hétérogène traduit le recouvrement progressif à température constante d'un solide en commençant par les sites les plus énergétiques (hétérogénéités superficielles d'origine structurale ou chimique) par une couche de gaz adsorbé qui peut ensuite s'épaissir progressivement. Les couples (volume adsorbé, pression relative) d'une isotherme d'adsorption constituent les données de base pour l'étude de la texture et la mesure de la surface spécifique. Si un échantillon présente de la porosité, les molécules de gaz se condensent dans les pores dont la taille est supérieure au diamètre cinétique de l'adsorbat. La pression d'équilibre de la condensation du gaz est fonction de l'adsorbat, de la taille et de la forme des pores. Une isotherme d'adsorption-désorption expérimentale peut se décomposer en trois domaines de pression relative (figure III-1) :

- le domaine *a* de l'isotherme décrit l'adsorption d'une monocouche de gaz sur les surfaces externes ($\theta_{\text{ext}} < 1$) et la condensation dans les micropores (jusqu'à 2 nm). Son domaine de pression relative s'étend jusque vers 0,15.
- le domaine *b* de l'isotherme décrit le début de l'adsorption de la deuxième couche et le remplissage de plus gros micropores. Son domaine de pression relative est compris entre 0,15 et 0,4.
- le domaine *c* de l'isotherme décrit l'adsorption multicouche ainsi que la

condensation capillaire dans les mésopores (2 à 50 nm) et une partie des macropores. Dans le cas d'un solide mésoporeux, il apparaît une hystérèse à la désorption.

- le domaine *d* de l'isotherme décrit la condensation capillaire dans les macropores et la condensation tridimensionnelle sur les surfaces externes.

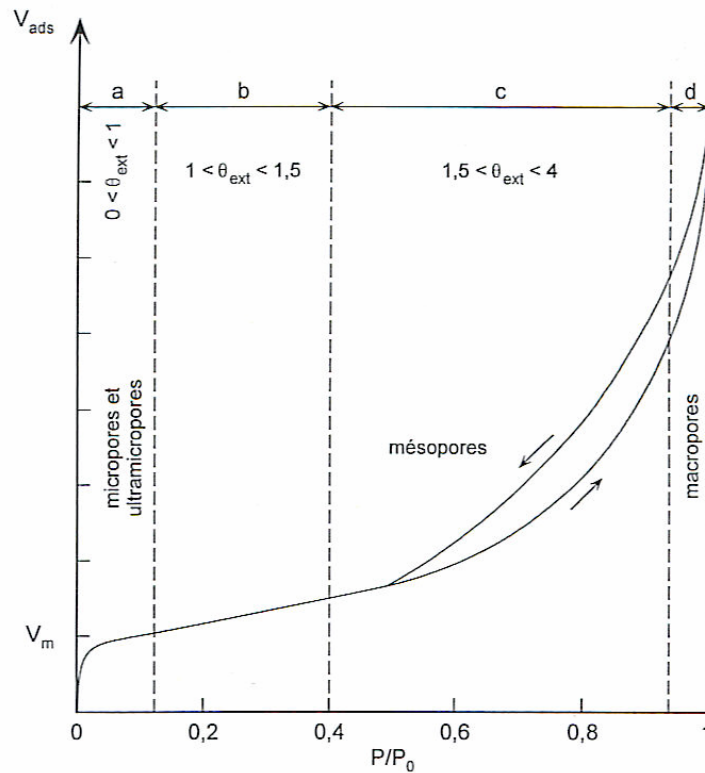


Figure III-1. Présentation d'une isotherme d'adsorption
désorption

La classification de l'IUPAC (SING, 1982) distingue six isothermes de base en fonction de la présence ou non de micropores, de mésopores et de l'affinité de l'adsorbant pour le solide (figure III-2). L'énergie d'adsorption de la première couche E_1 est comparée à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbant E_L .

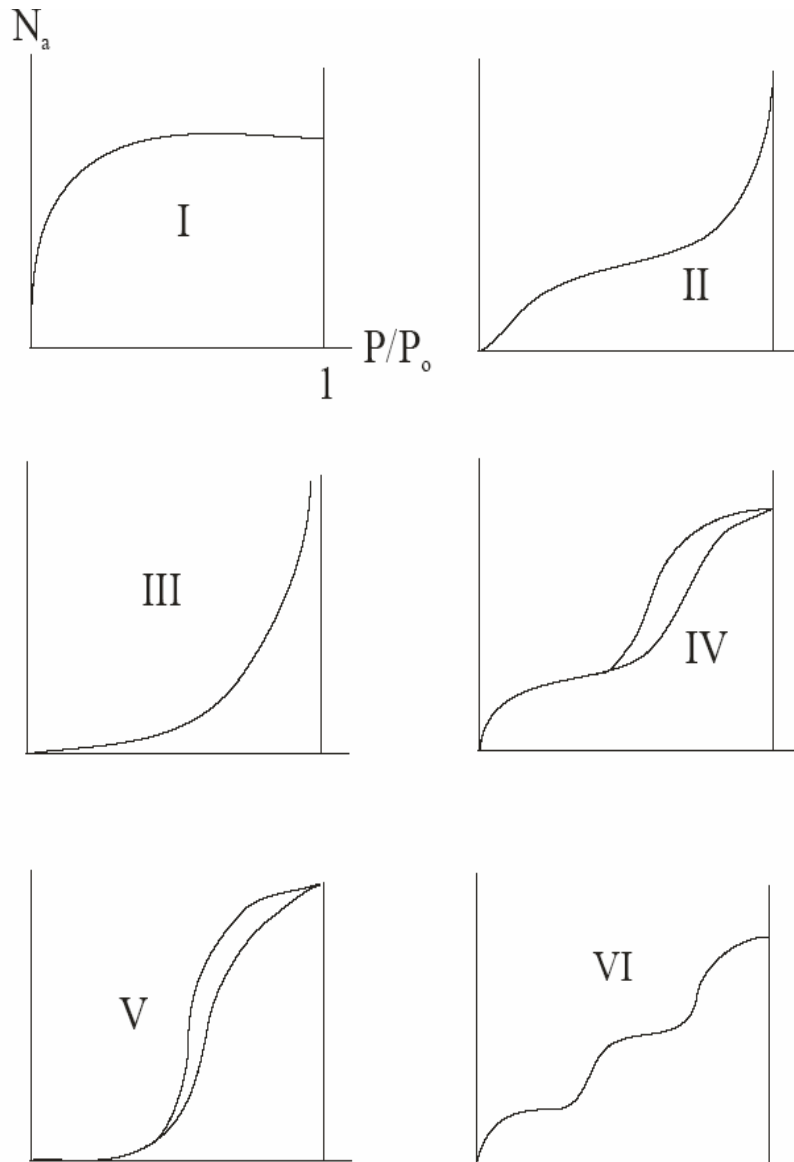


Figure III-2. Les six types d'isothermes selon la classification de l'IUPAC

-
- I : solide constitué de micropores ($< 20 \text{ \AA}$; Langmuir) empêchant la croissance de la couche adsorbée
- II : solide non poreux ou macroporeux et affinité moyenne à forte du gaz pour la surface ($E_1 \gg E_L$)
- III : solide non poreux et affinité faible du gaz pour la surface (E_1 voisin de E_L)
- IV et V : équivalents de II et III mais avec un solide mésoporeux
- VI : adsorption en multicouches sur une surface non poreuse uniforme ; l'isotherme présente des marches caractéristiques de la condensation bidimensionnelle

Il est nécessaire de préciser que ces six types d'isothermes correspondent à des cas idéaux. En réalité, on peut trouver tous les cas intermédiaires.

Dans cette étude, deux adsorbats ont été utilisés pour déterminer les isothermes d'adsorption et caractériser les propriétés texturales et énergétiques des charbons actifs

- l'azote à 77 K
- le CO_2 à 273 K

3-1-1-2. surface spécifique

L'adsorbat généralement utilisé est l'azote à 77 K. La technique utilisée au laboratoire fait appel à une méthode volumétrique statique : l'isotherme est construite point par point, et la quantité adsorbée est calculée à partir de la différence entre la quantité de gaz introduite et la quantité de gaz restant autour de l'échantillon. L'échantillon est préalablement dégazé sous un vide de 0,1316 Pa ; la prise d'essai est telle que la surface totale de l'échantillon mise dans l'ampoule soit au moins égale à 10 m^2 .

L'exploitation des isothermes d'adsorption-désorption d'azote permet :

- de connaître la surface spécifique du solide accessible à l'azote par la méthode BET (BRUNAUER, EMMETT et TELLER, 1938) [2], qui permet de déterminer le volume V_m nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche. Les hypothèses de base de cette théorie sont :
- adsorption localisée

- surface homogène
- les liaisons latérales entre les molécules adsorbées sont négligeables
- la $n+1^{\text{ème}}$ couche peut se déposer avant que le remplissage de la $n^{\text{ème}}$ ne soit terminé
- à partir de la deuxième couche, les énergies d'adsorption de chaque couche sont identiques, et égales à l'énergie molaire de liquéfaction de l'adsorbat. Cette hypothèse signifie, qu'au delà de la première couche, les énergies d'adsorption sont voisines comme on peut l'observer lors des expériences de calorimétrie d'adsorption à basse température.

Cependant, même pour des adsorbants et adsorbats éloignés de ce modèle simple (surface hétérogène, champ de surface influençant le dépôt d'une deuxième couche, etc.), on obtient des résultats cohérents sur un certain domaine de pression relative (généralement : $0,05 < P/P_0 < 0,25$). L'isotherme d'adsorption est décrite par l'équation :

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad [1]$$

V_a : Volume adsorbé à la pression relative P/P_0

V_m : Volume adsorbé à la monocouche

P : Pression d'équilibre d'adsorption

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

C : Constante énergétique reliée de manière exponentielle à l'énergie d'adsorption de la première couche adsorbée

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

E_1 : Energie molaire d'adsorption de la première couche

E_L : Energie molaire de liquéfaction

Le tracé de $P/P_0 / V (1-P/P_0)$ en fonction de P/P_0 donne une droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente sont respectivement $1/V_m C$ et $(C-1)/V_m C$.

L'aire de la surface spécifique, S_{N_2} est calculée par la relation

$$S_{N_2} (m^2/g) = (\sigma V_m \cdot 10^{-20} N) / (22,4 \cdot 10^3) \quad [2]$$

σ : L'air d'encombrement de la molécule d'azote

3-1-1-3. Volume des micropores

Il est maintenant bien établi que les micropores étroits $< 2nm$ sont remplis par un procédé d'adsorption primaire mettant en jeu les interactions adsorbant-adsorbat [8] Dubinin [9], Spencer et Bond [10] ont montré que l'application de l'équation BET aux isothermes d'adsorption de gaz sur des corps microporeux est très contestable car, dans ce cas, l'adsorbat remplit, d'abord en volume, les micropores de ces solides avant même la formation d'une monocouche complète. C'est pourquoi, Marsh et Siemieniowska [11] préconisent, pour évaluer les paramètres microporeux de différents carbones, l'utilisation de l'équation de Dubinin [9] pour l'interprétation des isothermes d'adsorption du dioxyde de carbone à température ambiante .

L'équation de Dubinin [9], dérivant de la théorie dite du potentiel, due à Polany [12], s'écrit sous la forme:

$$\text{Log } W = \text{Log } W_0 - (BT^2/\beta^2) \cdot (\text{Log } P_0/P)^2 \quad [3]$$

où

W: Volume de gaz à l'état adsorbé par gramme d'adsorbant sous la pression relative p/p_0 et à la température T.

W_0 : Volume maximal des micropores de l'adsorbant accessible à la phase adsorbée.

β : Coefficient d'affinité de l'adsorbat.

B: Constante structurale de l'adsorbant.

P_0 : Pression de vapeur de l'adsorbat à la température T.

L'équation [3] peut aussi s'écrire sous la forme :

$$\text{Log } W = \text{Log } W_0 - D \cdot (RT \cdot \text{Log } P_0/P)^2 \quad [4]$$

$$D = B / \beta^2 R^2 \quad [5]$$

où

R: Constante des gaz parfaits .

La relation liant le volume w (cm^3/g , de l'adsorbat en phase adsorbée, au volume V (cm^3/g) (T.P.N) de l'adsorbat en phase gazeuse est :

$$W = V \cdot M / 22.4 \cdot 10^3 \cdot d \quad [6]$$

où

M: masse molaire de l'adsorbat.

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

Le volume w_0 est sensiblement égal au volume V_m d'une monocouche de gaz adsorbé, calculé par l'équation BET [2] pour les solides microporeux ne présentant pas de phénomène de condensation capillaire. Marsh[13] a montré que le dioxyde de carbone est un adsorbat bien particulier avec lequel il serait possible de déterminer, non pas le volume, mais l'aire de la surface des micropores. Plus récemment, Tomkov et coll [14] ont souligné le caractère spécifique du dioxyde de carbone; en effet, celui-ci, à l'inverse du dioxyde de soufre et de l'azote, s'adsorbe en couche mono moléculaire sur les parois des micropores. Les résultats de l'adsorption de CO_2 peuvent donc être évalués en terme d'aire de surface du carbone.

La relation liant la surface spécifique des micropores, S_{CO_2} . (m^2/g), à leur volume W_0 (cm^3/g) peut donc s'écrire:

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{W_0 d}{M} \cdot N \cdot \sigma \quad [7]$$

où

σ : L'aire d'encombrement superficiel d'une molécule de CO_2

N : nombre d'Avogadro .

Pour des températures très proches de la température critique, 31°C , la plupart des auteurs [9,14,15, 16] attribuent à la masse volumique, d , du dioxyde de carbone en phase adsorbée, la valeur $1.038 \text{ cm}^3/\text{g}$, à son aire d'encombrement superficiel σ 0.18 nm^2 , et à sa pression de vapeur P_0 , 34.4 atm .

Ce sont ces constantes physiques que nous avons utilisées pour les calculs des paramètres microporeux à partir des isothermes à 0°C .

La représentation graphique de $\text{Log } W$ en fonction de $(RT \text{ Log } P_0/P)^2$, équation [4], doit, par conséquent, donner une droite de pente D et d'ordonnée à l'origine $\text{Log } W_0$. On peut donc déduire aisément le volume microporeux, W_0 , et la surface spécifique, S_{CO_2} , équivalente.

3-1-2. Porosimétrie à pénétration de mercure :

L'analyse texturale des charbons consiste ici en la mesure de leur volume poreux en fonction du rayon des pores. Le principe de la méthode est la mesure du volume de mercure, rentrant dans les pores du matériau en fonction de la pression

exercée. Au moyen de la relation de Kelvin reliant la pression au rayon du pore, la courbe du volume poreux cumulé en fonction du rayon peut être obtenue.

La relation de Kelvin s'écrit :

$$P = (2\gamma \cdot \cos \alpha) / r \quad \text{soit} \quad P = 75000 / r$$

P : Pression en bar

γ : La tension superficielle égale à 480 dynes/cm² pour le Hg

α : est l'angle de contact entre le mercure et la paroi du solide, pris égal à 140°

r : est le rayon des pores en Å

Le porosimètre utilisé est le S200 de Carlo Erba.

Les charbons sont dégazés sous vide à température ambiante jusqu'à une pression de 0.02 bar et sont ensuite recouverts de mercure. L'éprouvette contenant le charbon et le mercure est alors placée dans le porosimètre. La pression appliquée varie de 1 à 2000 bars

3-1-3. Enthalpie d'immersion et distribution de la microporosité

a- Définition et principe :

La seule étendue de la surface spécifique des charbons actifs ne suffit pas à en définir la texture car d'autres caractéristiques, et en particulier la répartition du volume des pores en fonction de leur dimension, jouent un rôle déterminant dans l'utilisation de ces produits.

Nous nous proposons, alors, de déterminer la distribution de la microporosité par calorimétrie d'immersion.

Cette technique permet d'obtenir des informations détaillées sur le système poreux des charbons actifs, ainsi que sur leur surface externe [17,18].

En effet, la mesure de la chaleur d'immersion nous permet d'estimer d'une façon très simple la distribution des dimensions de pores. Cette méthode consiste à comparer les accessibilités des pores d'un échantillon donné par des fluides de

dimensions moléculaires différentes. Par conséquent on peut déduire la distribution de la microporosité de ce dernier.

Il est connu depuis longtemps [19] que lorsqu'on immerge un solide poreux dans un liquide, dans lequel il ne se dissout pas, il se produit un dégagement de chaleur: c'est la chaleur d'immersion. Cette chaleur est liée à l'énergie d'adsorption et donc à l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant. Si, m , est la masse du solide, Q_p , et la quantité de chaleur dégagée par ces m grammes, on en déduit la chaleur d'immersion par unité de masse $(-\Delta H_i) = Q_p/m$.

Ce phénomène de dégagement de chaleur qui se produit lors de l'immersion d'un solide a fait l'objet de nombreux travaux.

POUILLET [19] pensait que l'effet calorifique est dû à une réaction chimique. Plus tard, GURVICH [20] relia la chaleur d'immersion à la force d'attraction physico-chimique entre les molécules du liquide et le solide qui règle le degré d'adsorption. Il mit en lumière l'influence de la polarité du milieu.

Divers auteurs ont montré qu'il existe une corrélation entre l'enthalpie d'immersion et respectivement entre la teneur en oxygène superficiel du solide [21,22], le moment dipolaire de la molécule du liquide [23] et la longueur de la chaîne de la molécule pour une série homologue de composés organiques [21,24]. Un très bon accord a été observé entre les surfaces spécifiques des charbons déterminées d'une part par la méthode BET et déduite d'autre part de la chaleur d'immersion dans le cyclohexane [25].

Plus récemment, STOECKLI et KRAHENBUHL [17] ont établi une équation simple et rigoureuse dérivant de la théorie de DUBININ [9] et permettant de calculer l'enthalpie d'immersion des solides microporeux dans les liquides organiques. Cette équation permet ainsi d'obtenir d'importantes informations sur la structure des charbons actifs, notamment sur leur surface externe.

b- Description du calorimètre

Les chaleurs d'immersion ont été mesurées dans un calorimètre type CALVET [26], schématisé sur la figure III-3.

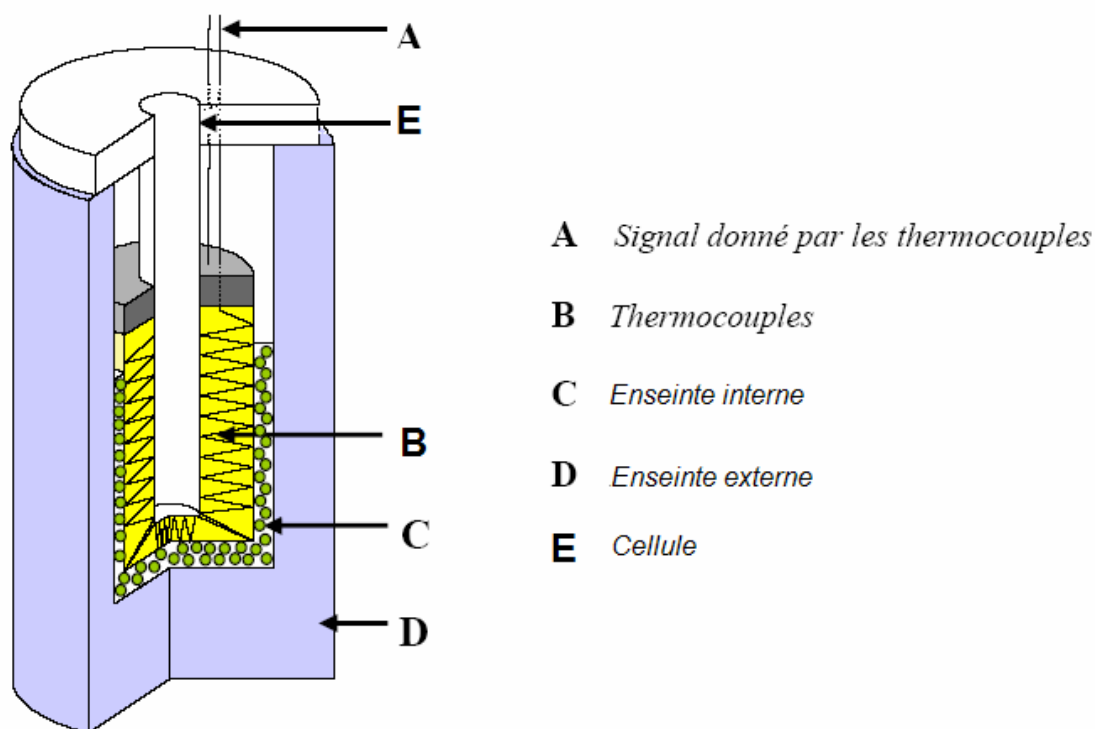


Figure III-3. Calorimètre type "Calvet" utilisé pour la mesure des enthalpies d'immersion.

Ce calorimètre est essentiellement constitué d'éléments calorimétriques qui comprennent une cellule métallique, qui est une douille d'argent située au centre de l'élément (figure III-3), sa paroi, est au contact de thermocouples et est appelée "enceinte interne". Ces thermocouples forment des piles thermo-électriques qui entourent radialement la cellule métallique et la relie à une enceinte métallique concentrique de grande capacité thermique, maintenue à température constante et appelée "enceinte externe". Ces piles thermo-électriques absolument identiques sont reliées en série. Leur ensemble forme la pile détectrice. Dans ces conditions, la force électromotrice de la pile détectrice est constamment proportionnelle au flux de chaleur qui s'échappe de la cellule métallique vers l'enceinte externe à travers les fils des thermocouples et cela quelque soit la distribution des températures à la surface et à l'intérieur de la douille d'argent.

Dans le calorimètre utilisé, deux éléments calorimétriques sont associés dans le même appareil, de manière à avoir une température identique pour leur surface externe. Dans la cellule d'un de ces ensembles, la cellule laboratoire, figure III-4, on produit le phénomène thermique à étudier, l'autre élément sert de témoin. Les deux piles thermo-électriques des deux éléments sont montées en opposition, les petites fluctuations de l'enceinte externe sont ainsi éliminées. La force électromotrice résultante des deux piles en opposition est appliquée à un circuit fermé comportant un galvanomètre dont les déviations sont suivies sur un enregistreur.

Quand la température de l'enceinte interne du tube laboratoire est égale à celle de l'enceinte externe, aucune déviation n'est observée. Quand un phénomène thermique se produit dans la cellule laboratoire (par exemple exothermique), la température de l'enceinte interne s'élève et une fuite thermique s'établit à travers les fils thermocouples et alors on enregistre une courbe dont l'ordonnée est proportionnelle à la f.e.m de la pile détectrice du tube laboratoire et donc à la différence de température entre les enceintes interne et externe .

c- Méthode de mesure

Nous avons utilisé la méthode de l'ampoule à pointe fragile [27]. L'ampoule de mesure avec le tube laboratoire est représentée par la figure III-4.

Dans le tube laboratoire, nous introduisons une dizaine de centimètres cube du liquide mouillant.

Nous introduisons environ 80 à 150 mg d'échantillon dans l'ampoule préalablement tarée. L'échantillon est dégazé à 400°C sous un vide de 10-3mm Hg.

L'ampoule scellée sous vide est pesée. On obtient ainsi le poids de l'échantillon traité. L'ampoule est maintenue dans le tube laboratoire, au sein du liquide, à travers un bouchon en téflon fermant l'extrémité du tube laboratoire. Le tube d'introduction est vissé à l'autre extrémité du bouchon: il permet d'introduire le tube laboratoire dans la cellule laboratoire au sein du calorimètre. La partie supérieure du tube de verre surmontant l'ampoule est reliée par un raccord en polyéthylène à une baguette de verre d'une longueur supérieure à celle du tube d'introduction, ce qui permet de soutenir l'ampoule de mesure par l'intermédiaire d'une pince située à la partie supérieure du tube d'introduction.

Quand on introduit tout cet ensemble dans la cellule laboratoire au sein du calorimètre, il faut attendre environ deux heures le retour à l'équilibre thermique du système, ce que l'on constate par le retour au zéro du galvanomètre. A cet instant, le tube laboratoire, le liquide d'immersion, l'ampoule et le solide sont à la même température que celle de l'enceinte externe (20°C). On peut alors procéder à la mesure de la chaleur d'immersion. Il suffit pour cela de briser la pointe de l'ampoule en ouvrant la pince et appuyant légèrement sur la baguette de verre. 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 III-5, la chaleur est connue à 4% près.

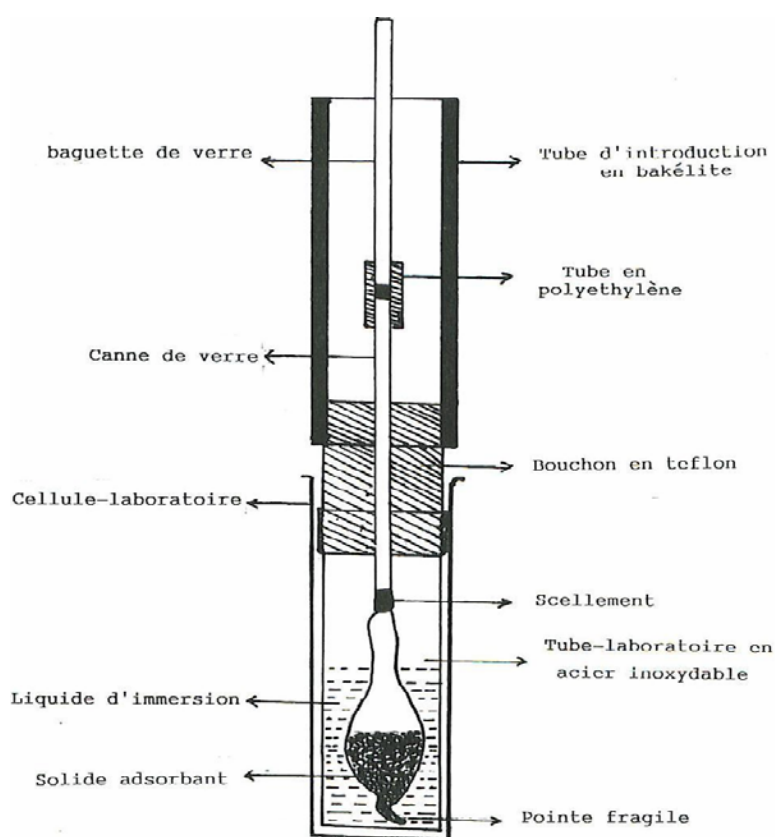


Figure III-4. Schéma de la cellule laboratoire et de son contenu

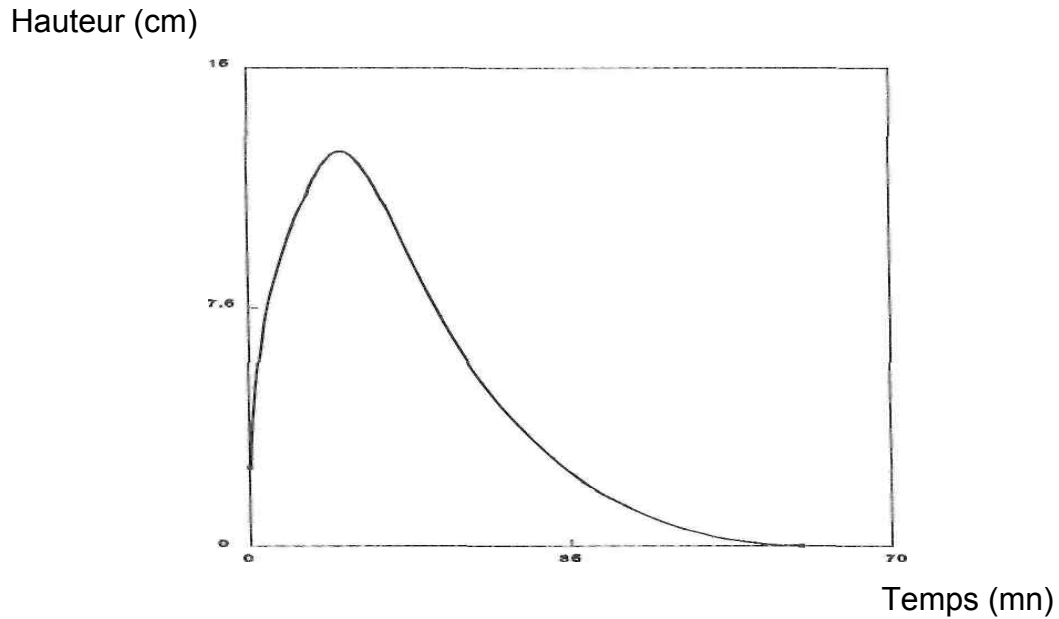


Figure III-5. Thermogramme caractéristique résultant de la mesure d'une enthalpie d'immersion.

d- Enthalpie d'immersion des micropores

L'enthalpie d'immersion d'un charbon actif dans un liquide organique est donnée par l'équation de STOECKLI [18]

Equation [8]

$$(-\Delta H_i)_{th} \text{ [J/g]} = \frac{\beta \cdot E_0 \cdot W_0 \cdot \sqrt{\pi} \cdot (1 + \alpha T)}{2 V_m}$$

Où

β : coefficient d'affinité

E_0 : énergie caractéristique exprimée en J/mol du solide

W_0 : volume des micropores (cm^3/g)

α : coefficient d'expansion thermique

V_m : volume molaire (cm^3/mmol) à la température $T(\text{K})$

T : température exprimée en KELVIN (K).

d-1. Constantes physiques de l'adsorbant

L'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH [9] s'écrit :

Equation [9]

$$W = W_0 \cdot \exp [-B \cdot (T/\beta)^2 \cdot \text{Log}^2 P_0/P]$$

et celle de DUBININ-ASTAKHOV [28,29]

Equation [10]

$$W = W_0 \cdot \exp [- (2.3 RT / \beta E_0)^n \cdot \text{Log}^n P_0/P]$$

Pour $n = 2$, dans la relation [10] et par identification avec la relation [9], on déduit l'expression [11], l'énergie caractéristique E_0 (J/mol) et la constante B déduite de la pente de l'équation [9] linéarisée; le volume des micropores, W_0 , est déterminé par adsorption du dioxyde de carbone à 0°C; R est la constante des gaz parfaits, β , le coefficient d'affinité du CO₂, utilisé pour le calcul de B et de E_0 est pris égal à 0.414.

Equation [11]

$$E_0 \text{ (J/mol)} = \frac{2.303 R}{\sqrt{B}}$$

d-2. Constantes physiques, de l'adsorbat

On peut déterminer le volume molaire, V_m , et le coefficient d'expansion thermique, α , de deux manières; soit, tirés de la littérature [29], soit, définis par les relations [12], [13].

Equation [12]

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

Le coefficient d'affinité, β , du liquide d'immersion est calculé à partir du rapport des pressions [29]:

Equation [13]
$$\beta = \frac{P}{P_{\text{liquide}}}$$
 avec
$$P = V_m \gamma^{1/4}$$

Où:

γ et V_m sont respectivement la tension superficielle (dyn/cm²) et le volume molaire (cm³/mol).

Le diamètre moléculaire du liquide d'immersion utilisé est soit pris dans la littérature [29], soit calculé à partir du modèle géométrique ou des volumes moléculaires à la température de l'expérience.

3-2. Méthodes d'étude des propriétés structurales

3-2-1. Analyses chimiques :

Comme déjà indiqué, le charbon actif est un matériau carboné. Il est essentiellement constitué de carbone, d'oxygène, d'hydrogène, d'azote et parfois de soufre.

La composition exacte de ces teneurs donne une indication sur le degré d'oxydation de charbon actif.

Les analyses chimiques élémentaires des charbons actifs étudiés ont été effectuées au Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison France. Les différentes teneurs (pourcentage en poids) en C, H, O et N ont été déterminées

3-2-2. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge offre la possibilité de caractériser les groupes fonctionnels présents à la surface d'un charbon actif.

Dans les conditions normales de température, les atomes et les groupements fonctionnels composant la matière sont animés de mouvements vibratoires. Quand les constituants de la matière sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est voisine de celle de leurs mouvements vibratoires propres, ils entrent en

résonance en absorbant une partie de l'énergie du rayonnement. La spectroscopie infrarouge consiste alors à décrire les quantités d'énergie absorbées en fonction de la longueur d'onde. Le spectre de vibration dépend des forces interatomiques et la spectrométrie infrarouge peut être considérée comme une méthode d'analyse sensible aux environnements locaux. Elle est applicable aux solides tant cristallisés que amorphes, aux liquides et aux gaz. Elle est sensible aux éléments de faible masse atomique.

L'appareil utilisé est un interféromètre à transformée de Fourier BRUKER IFS 88.

3-2-3. Microscopie électronique à Balayage (SEM)

La microscopie électronique à balayage nous a permis d'avoir une idée approximative de la morphologie des charbons actifs

La technique exploite les divers phénomènes résultants de l'interaction entre un faisceau électronique et la matière. Les électrons peuvent, en effet, être réfléchis par la matière sans échange d'énergie (chocs élastiques), ils peuvent être absorbés, dans ce cas ils sont réémis par la matière, soit sous forme d'électrons secondaire, soit sous forme d'électron de conduction avec perte d'énergie car ils sont entrés en collision avec les électrons de l'échantillon. Les électrons de l'échantillon qui ont été frappés de façon non élastique ont quitté leurs niveaux d'équilibre et pour y retourner ils doivent perdre de l'énergie, ce qu'ils font en émettant un rayonnement électromagnétique, la longueur d'onde de rayonnement dépendant du chemin énergétique à effectuer est une caractéristique élémentaire, le nombre de photons produits pour une longueur d'onde donnée est une caractéristique d'abondance.

L'appareil que nous avons utilisé est un PHILIPS SEM 505.

3-3. Méthodes d'étude des propriétés électrochimiques de surface

3-3-1. Détermination des teneurs en groupes acides à la surface d'un charbon actif par la méthode de Boehm

Boehm [30] a proposé une méthode simple basée sur la neutralisation pour étudier et quantifier les groupements acides et basiques présents à la surface des charbons actifs. Pour déterminer les différentes acidités et les répartir en quatre catégories, il propose d'utiliser plusieurs bases de forces croissantes : NaHCO_3 ($\text{pK}_a = 6.37$), Na_2CO_3 ($\text{pK}_a = 10.25$), NaOH ($\text{pK}_a = 15.74$), NaOC_2H_5 ($\text{pK}_a = 20.58$). Seuls les groupes acides de surface plus dissociés que l'acide conjugué de la base utilisée pour la neutralisation sont totalement neutralisés ($\text{pK}_{a \text{ groupes acides}} < \text{pK}_{a \text{ base pour neutralisation}}$) ; ceci lui permet de distinguer quatre grands groupes d'acidité décroissantes (figure III-6). Les groupements basiques sont neutralisés quant à eux par HCl .

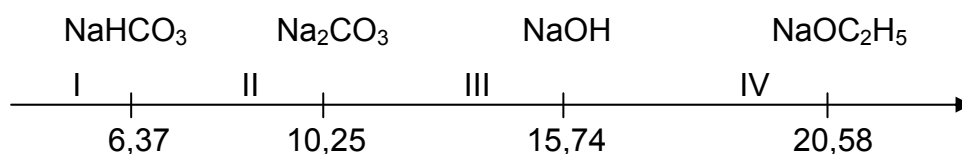


Figure III-6. Les quatre bases utilisées pour la neutralisation

Pour identifier la nature chimique des différentes acidités ainsi mises en évidence à la surface des charbons actifs, BOEHM a fait appel à des réactions chimiques caractéristiques des différents groupements acides susceptibles d'être présents à la surface des charbons actifs. Il a couplé ces réactions chimiques classiques de la chimie organique avec les neutralisations.

Le groupe I qui peut être neutralisé par le bicarbonate de sodium est constitué par des groupements acides de type acide carboxylique fort dont le pK_a est de l'ordre de 4. Avec les alcools, ils forment des groupes esters que l'on peut à nouveau hydrolyser; avec le chlorure de thionyle, on obtient des chlorures d'acides, etc. BOEHM a ainsi mis en évidence que les quatre groupes susceptibles d'être neutralisés ou de consommer des bases sont :

- I. Acides carboxyliques forts
- II. Lactones et acides carboxyliques faibles
- III. phénols

IV. Groupes carbonyles

Dans le cadre de cette étude, seules trois bases différentes ont été utilisées (NaHCO_3 , Na_2CO_3 et NaOH) pour des questions de mise en œuvre au niveau du laboratoire. 0,5 g de charbon actif ont été dispersés dans 100 ml de solutions alcalines à 0,5 N. Les suspensions sont agitées pendant 48 heures sous atmosphère d'azote ; elles sont ensuite filtrées sur filtres MIVIINISART 0,2 μm (SARTORIUS). Une quantité aliquote du filtrat (25 ml) est prélevée puis dosée par potentiométrie avec une solution de HCl 0,1 N, à l'aide d'une burette manuelle. Un témoin constitué de 100 ml de la solution alcaline sans ajout de charbon actif, mis dans les mêmes conditions que les suspensions avec les charbons actifs, est également filtré puis dosé par neutralisation. Pour chaque charbon actif et pour chaque base, la courbe de neutralisation (pH en fonction du volume ajouté) est tracée ; elle permet d'en déduire le volume à l'équivalence suivant le schéma ci-joint (figure III-7). Le nombre de moles d'acide ou de base consommées par le charbon actif peut être calculé à partir des volumes à l'équivalence obtenus sur le charbon actif et sur le témoin :

$$Q(\text{mol.g}^{-1}) = \frac{(V_{\text{tem}} - V_{\text{CA}}) \times C}{m_{\text{CA}}} \times \frac{V_{\text{neutr}}}{V_{\text{titra}}} \times 10^{-3}$$

- V_{tem} : Volume à l'équivalence (en ml) pour 25 ml de témoin
- V_{CA} : Volume à l'équivalence (en ml) pour 25 ml de surnageant d'un charbon actif
- C : Concentration de l'acide ou de la base utilisée pour le titrage en retour (0,1 N)
- m_{CA} : Masse de charbon actif (0,5 g) pour la neutralisation (dans les 100 ml de départ)
- V_{neutr} : Volume utilisé pour la neutralisation (100 ml)
- V_{titra} : Volume utilisé pour le titrage en retour (25 ml)

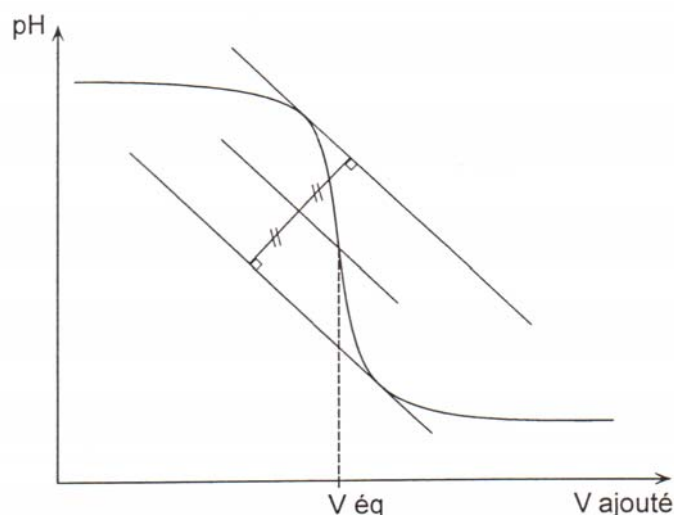


Figure III-7 : Détermination du volume à l'équivalence à partir d'une courbe de neutralisation

3-3-2 Détermination du pH de la surface d'un charbon actif

Le pH des charbons actifs a été déterminé par la méthode suivante :
On place 2g de charbon sec bien lavé précédemment, dans un erlenmeyer contenant 50ml d'eau distillée. La suspension ainsi réalisée est agitée pendant 48 heures puis filtrée. Les Valeurs du pH sont déterminées par pH- mètre.

3-3-3. Mesure du potentiel électrocinétique par microélectrophorèse

L'influence de différents électrolytes et de leur force ionique sur la charge superficielle des charbons actifs a été étudiée par microélectrophorèse grâce à la mesure du potentiel électrocinétique.

La présence d'un solide doté d'une charge électrique superficielle dans une solution aqueuse d'électrolyte crée au sein de celle-ci une perturbation dans la répartition des ions en solution. Cette perturbation est à l'origine de différents phénomènes électrocinétiques parmi lesquels l'électrophorèse. Lorsque la particule est déplacée par rapport au liquide, un plan de coupure hydrodynamique s'établit au-delà des contre-ions adsorbés et des couches moléculaires d'eau structurée par le champ de surface et liée au solide (1 à 4 couches). Il est admis que c'est sur ce plan que s'exprime la charge résiduelle et le potentiel associé, le potentiel ζ . Lorsque le

solide est microporeux, le potentiel ζ n'est sensible qu'à la charge résiduelle de la surface externe du solide.

Le potentiel ζ a été mesuré ici par microélectrophorèse. Cette technique est particulièrement bien adaptée aux particules dont la taille est inférieure à 10 μm . Elle consiste à appliquer un champ électrique à une suspension colloïdale et à mesurer à l'aide d'un microscope le sens et la vitesse de migration des particules. Celles-ci se déplacent vers l'électrode de signe opposé à leur charge, et à une vitesse proportionnelle à leur charge et au potentiel appliqué. Le potentiel ζ est donné par l'équation de HELMOLTZ-SMOLUCHOWSKI :

$$\zeta = \frac{D \cdot V_E}{4\pi \cdot \eta \cdot E}$$

ζ : potentiel ζ

V_E : vitesse électrophorétique

E : champ électrique

D : constante diélectrique du milieu

η : viscosité du liquide

Les conditions de validité de cette équation sont les suivantes :

- le liquide est soumis à un flux laminaire ;
- l'épaisseur de la double couche est faible par rapport à la taille de la particule ;
- à une distance infinie de la surface, le potentiel est nul.

L'appareil utilisé au laboratoire est un Laser Zee Meter 501 de la société PEN KEM ; son dispositif et son fonctionnement ont été détaillés par P. CAPPELLE [31].

L'étalonnage est réalisé avant chaque série de mesures à l'aide d'une suspension de TiO_2 à 25 ppm dans un tampon phosphate à $\text{pH} = 7 \pm 0,5$ et de conductivité de 210 ± 25 (J.S. Dans ces conditions, le potentiel ζ du TiO_2 se situe entre -30 et -35 mV. Les essais ont été réalisés à partir de suspension de charbon actif à 500 ppm.

4- Méthodes d'étude de la rétention à l'interface solide liquide

4-1. Tracé des isothermes d'adsorption par la méthode des restes

La rétention des composés phénoliques sur les charbons actifs a été étudiée par la méthode des restes.

Les différents essais d'adsorption ont été réalisés en bain thermostaté dans des erlens. meyer contenant 0.1g de charbon actif et 100ml de solution d'adsorbat de concentration initiale connue. Après 5 jours de contact et d'agitation la solution surnageante est prélevée et analysée par spectrophotométrie ultra violette (UV) visible type JASCO. La quantité de polluant adsorbée par le charbon actif est calculée par la différence entre la concentration initiale, et la concentration résiduelle du polluant dans la phase aqueuse.

4-2. Spectroscopie d'absorption UV

Elle a permis le dosage direct en solution aqueuse des polluants étudiés dans le cadre de cette thèse ; ils possèdent, en effet, tous un groupement benzénique (phénol, chlorophénol, o-crésol et p-crésol) qui absorbe dans l'ultraviolet (UV). Les caractéristiques du spectre d'absorption du noyau benzénique (chromophore) sont modifiées par les différentes substitutions.

L'absorption d'un photon du domaine UV-visible par une molécule organique correspond en général à l'excitation d'un électron d'une orbitale σ , π ou n . L'orbitale d'accueil est une orbitale σ^* ou π^* . Les principales possibilités de transition sont alors $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$. La fréquence du photon adsorbé dépend de l'énergie de ces orbitales. Pour un groupement actif donné (chromophore), cette énergie est perturbée par la présence de groupements voisins, en particulier lorsque l'on peut écrire plusieurs formules résonnantes (délocalisation).

Comparé aux polyènes conjugués en chaîne droite, les composés aromatiques ont des spectres d'adsorption relativement complexes, avec plusieurs bandes dans le domaine ultraviolet. Les différentes transitions possibles du benzène, en tenant compte des états multiélectroniques, sont rassemblés dans la figure III-8

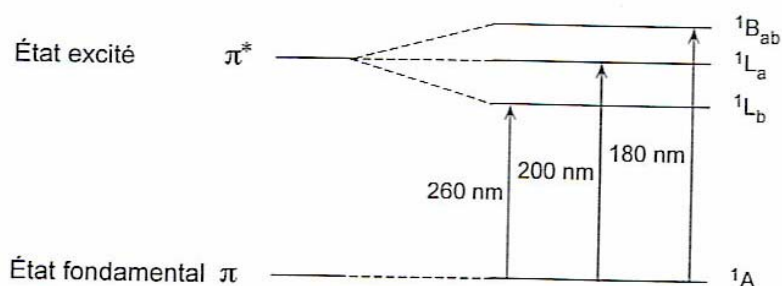
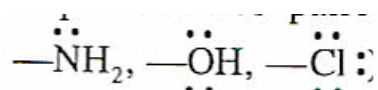


Figure III-8 : Les différentes transitions électroniques possibles du benzène

La bande à 200 nm, d'intensité assez élevée, correspond à l'excitation d'un électron π du système conjugué qui saute dans une orbitale π^* (transition $\pi \rightarrow \pi^*$). Cette bande (qui est attribuée au chromophore benzénique) est intensifiée et déplacée vers les plus grandes longueurs d'onde pour les dérivés du benzène dont le substituant possède des paires d'électrons libres en conjugaison avec le cycle benzénique



Dans une certaine mesure, un doublet électronique libre est délocalisé pour devenir partie intégrante du système aromatique d'électron π , à la fois dans l'état fondamental et dans l'état excité, mais de façon plus importante dans l'état excité. Dans la pratique, cette bande est difficilement utilisable sauf en cas de déplacement notable vers les plus grandes longueurs d'onde car elle se trouve en limite de domaine d'absorbance des spectromètres à quartz commerciaux.

Le chromophore benzénique est également responsable d'une seconde bande d'absorption à des longueurs d'ondes plus élevées (environ 260 nm). Cette bande est d'intensité relativement faible ; en haute résolution, on peut constater qu'elle est en fait composée de plusieurs pics étroits. Elle est tout à fait caractéristique des hydrocarbures aromatiques, car on ne trouve aucune bande analogue dans les spectres des polyènes conjugués, d'où son nom usuel de bande "benzénoïde". La position et l'intensité de cette bande, tout comme celle située à 200 nm, sont affectées par la nature des substituants du cycle, en particulier par ceux qui étendent la conjugaison.

Cette bande située à 260 nm a été utilisée pour le dosage du phénol, du chlorophénol, d'o-crésol, et du p-crésol.

Les dosages du phénol, du chlorophénol d'o-crésol et du p-crésol ont été réalisés sur un spectromètre UV-visible double faisceau SHIMADZU UV 2100 dans le domaine des longueurs d'onde comprises entre 200 et 400 nm. La droite de BEER-LAMBERT a été établie à partir du calcul de l'aire des différents pics après correction de la ligne de base.

Références bibliographiques

1. C. Moreno- Castilla, M. A. Ferro- Garcia, J. P. Joly, I. Bautista-Toledo, F. Carrasco-Marin et J. Rivera-Utrilla, J, Langmuir, 1995,11,4386.
2. S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller, J.Amer.Chem.Soc, 1938, 60, 309
3. R.A.Beebe, Hundbuch der Katalyse, Springer, Vienna, Austria 1943, 4, 473
4. F.Ashworth, Advances in electronic, Academic Press, New York 1951, 3,1
5. J.Rouquerol, S.Bordère, F.Rouquerol, Thermochimica Acta, 1992, 203, 201
6. L.Michot, M.François, J.M.Cases, 1990, Langmuir, 1990, 6, 678
7. F.Villieras, J.M.Cases, M.François, L;Michot, F.Thomas, Langmuir, 1992, 8, 1789-1795
8. H .Marsh , Carbon 1987, 25, 49
9. M.M.Dubinin, Characterization of porous solids, Ed.S.J.Gregg, London 1979
10. D.H.T.Spncer, R.L.Bond, advon.Chem.ser. Cool.Sci, 1966, 55, 724
11. H.Marsh, T.Siemieniewska, Fuel, London, 1967, 44, 335
12. D.M.Young, A.D.Crowel, Physical adsorption of gases butterworth London, 1962
13. H.Marsh, Fuel, 1965, 44, 253
14. K.Towkow, T.Siemieniewska, B.Baldyga, J.Chim. Phys,1974, 71, 1062
15. T.G.Lamond, H.Marsh, Carbon, 1964, 1, 281
16. F.A.P.Maggs, Res, Corresp, 1953, 6, 138
17. H.F.Stoeclik, F.Kraehenbuhl, Carbon, 1981, 19, 353
18. H.F.Stoeclik, F.Kraehenbuhl, Carbon, 1984, 22, 319
19. M.Pouillet, Ann.Chim.Phys, 1983, 20, 141
20. L.Gurvich, J.Amer.Chem.Soc, 1993, 39, 1917
21. L.Robert, Rev.Gen Caout, 1964, 41, 371
22. S.S.Barton, B.H.Harrison, Carbon, 1975, 13, 47
23. J.A.Lavelle, A.C.Zettlemoyer, J.Phys. Chem, 1967, 71, 414
24. J.H.Clint, J.S.Clunte, J.F.Goodman, J.R.Tate, Nature, 1969, 51, 223
25. O.Hacini, A.Addoun, L.Robert, C.R.Acad Sci 1977, 53, 284
26. E.Calvet, T.Prat, Microcalorimétrie Ed. Masson, Paris1956
27. L.Robert, J.Bull, Soc.Chimi.Fr.1972, 9, 335
28. M.M.Dubinin, V.Astakhov, molecular-sieve zeoliths II. Amer. Chem. Soc, Washington 1971
29. E.A.Perret, Thèse newchâtel, 1977

-
30. H.P.Boehm, Carbon, 1994, 32,759 P.Cappelle,Thèse de docteur d'Etat, Université de Louvain-la-neuve, 1978, 123

4

Résultats expérimentaux et discussion

1- PREPARATION DES CHARBONS ACTIFS :

A- Carbonisation des noyaux de dattes sans adjuvant

Les noyaux de dattes ont été pyrolysés à différentes températures dans le but d'étudier l'influence de la température de pyrolyse sur le développement de la porosité de carbonisât.

A-1. Variation du volume microporeux, et de la surface spécifique en fonction de la température de traitement

L'évolution du volume microporeux en fonction de la température de carbonisation est représentée sur la figure IV-1.

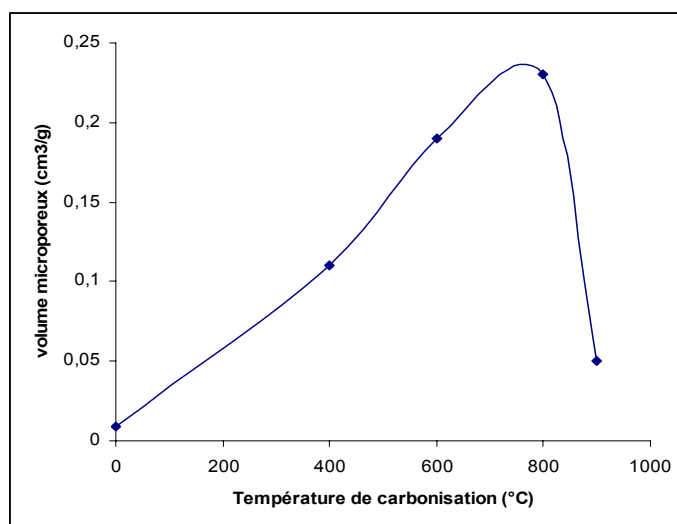


Figure IV-1. Effet de la température de carbonisation sur le volume microporeux des noyaux de dattes.

Nous remarquons sur la figure IV-1 que le volume microporeux, W_0 , de l'échantillon non pyrolysé est très faible. Ceci est caractéristique d'une microporosité très fine inaccessible à la molécule de dioxyde de carbone. Par ailleurs, nous constatons que le volume microporeux augmente avec la température de carbonisation jusqu'à 800°C puis décroît au-delà. Plusieurs auteurs [1, 2, 3], ont attribué à l'augmentation du volume microporeux, le départ des matières volatiles.

Des études aux rayons X, de densité et d'adsorption [4] ont montré que la diminution de W_0 est due au rétrécissement des micropores plutôt qu'à une destruction du système poreux.

Les surfaces spécifiques obtenues par adsorption d'azote à -196°C à différentes températures de carbonisation sont substantiellement inférieures à celles obtenues par adsorption de CO_2 à 0°C . Ces résultats montrent clairement que la porosité de ces solides est plus accessible au dioxyde de carbone qu'à l'azote et confirment le phénomène de diffusion activée signalé par Maggs [5]. Par ailleurs, on peut en déduire que cette porosité est très fine.

Tableau IV-1. Caractérisation de la porosité des charbons actifs obtenues à différentes températures de pyrolyse

Activation T($^{\circ}\text{C}$)	Rendement (%)	S_{N_2} (m^2/g)	S_{CO_2} (m^2/g)	V_{DRN_2} (Cm^3/g)	W_0 (Cm^3/g)	V_{meso} (Cm^3/g)	V_{macro} (Cm^3/g)
400	45	45	289	0,04	0,11	0,07	0,13
600	42	100	492	0,06	0,19	0,08	0,13
800	40	400	606	0,08	0,23	0,14	0,15

A-2. Microscopie électronique :

La photo SEM (figure IV-2) montre que les pores des noyaux de dattes non imprégnés et carbonisés à 600°C (charbon DC), sont très fins et que la structure morphologique est assez étroite ; caractéristique apparence de matériaux lignocellulosiques qui indique que la structure des précurseurs est conservée à l'étape de la carbonisation [6,7].



Figure IV-2. Photo de SEM de noyaux de dattes carbonisés à 600°C

B- Activation chimique au chlorure de zinc et à l'hydroxyde de potassium :**B-1. Effet de la température d'activation sur la porosité :**

Il convient d'abord de noter, que le temps d'activation est maintenu pendant 1 heure et le rapport d'imprégnation est de 3.52 mmol/g pour les charbons préparés par activation au ZnCl_2 et 9 mmol/g pour ceux imprégnés à KOH.

L'augmentation du volume microporeux en fonction de la température d'activation est présentée sur la figure IV-3. Globalement, les volumes microporeux obtenues sont intéressants

L'activation au ZnCl_2 développe des volumes microporeux importants présentant un maximum de $0.59 \text{ cm}^3/\text{g}$ à 600°C . Au-delà de cette température, le volume décroît. Ce changement du profil du volume peut être attribué au fait que, la température d'ébullition de ZnCl_2 se situe à 732°C .

Quant à l'utilisation de KOH, le processus d'activation commence à des températures plus élevées, le volume microporeux augmente avec l'élévation de la température et atteint environ $0.40 \text{ cm}^3/\text{g}$ à 800°C ; le volume microporeux décroît ensuite au-delà de cette température.

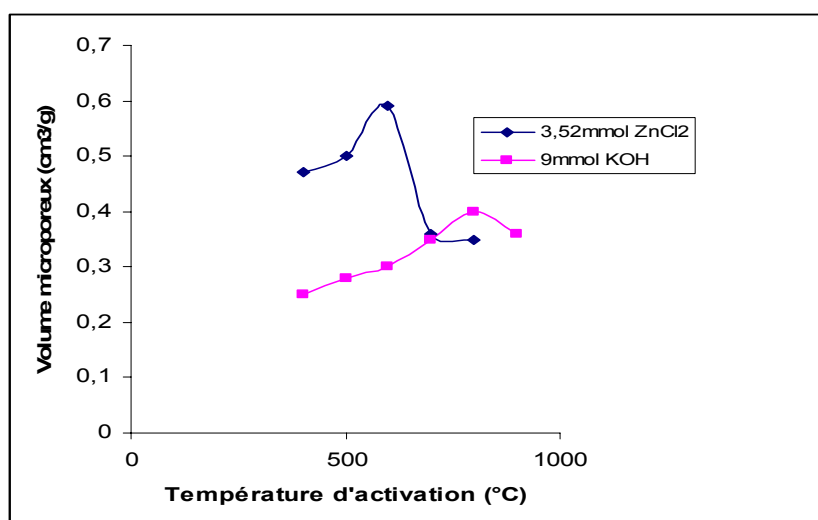


Figure IV-3. Effet de la température d'activation sur le volume microporeux

B-2. Influence du taux de l'adjuvant sur la porosité :

B-2-1.Surface spécifique et volume poreux

L'évolution de la surface spécifique des charbons préparés avec différents taux d'imprégnation est donnée dans les tableaux IV-2 et IV-3.

Tableau IV-2. Paramètres caractéristiques de la texture poreuse de (ND) imprégnés par ZnCl_2 carbonisés à 600°C 1heure de palier.

X_{Zn} (mmol Zn/gND)	S_{N_2} (m^2/g)	V_{DRN_2} (cm^3/g)	W_0 (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	V_{macro} (cm^3/g)
0.88	400	0.08	0.25	0.08	0.14
1,76	488	0.14	0.39	0.08	0.16
3.52	850	0.36	0.59	0.09	0.38
7,04	1180	0.47	0.32	0.13	0.40
9	1040	0.41	0.30	0.14	0.49

Tableau IV-3. Paramètres caractéristiques de la texture poreuse de (ND) imprégnés par KOH carbonisés à 800°C 1heure de palier.

X_{KOH} (mmol KOH/g ND)	S_{N_2} (m^2/g)	V_{DRN_2} (cm^3/g)	W_0 (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	V_{macro} (cm^3/g)
0.88	780	0.31	0.30	0.10	0.127
1.76	780	0.31	0.30	0.12	0.14
3.52	900	0.38	0.35	0.185	0.15
7.04	1040	0.41	0.40	0.22	0.15
9	1240	0.53	0.40	0.34	0.27
14	1190	0.48	0.35	0.32	0.28

Il a été montré que l'augmentation de ce taux X améliore la surface spécifique jusqu'à une certaine limite. Dans le cas de l'activation à ZnCl_2 , la surface spécifique double lorsque le taux d'imprégnation passe de 1.76 à 7.04mmol/g. Des taux d'imprégnation supérieurs conduisent à une chute de la surface spécifique pour deux raisons essentielles :

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

Concernant l'agent activant KOH il conduit à des surfaces spécifiques maximum correspondant à 1240 et 1190 m²/g pour le charbon imprégné à KOH X = 9 mmol et celui imprégné à 14 mmol respectivement.

En effet, quand X augmente, l'action sévère de l'adjuvant chimique est intensifiée selon deux processus possibles :

- En augmentant l'agressivité de l'effet chimique sur les noyaux de dattes ;
- Après la déshydratation, l'adjuvant chimique crée des cavités supplémentaires dans le squelette du charbon. Le lavage ultérieur permettra alors, la migration de l'adjuvant en laissant une porosité appréciable.

Les tableaux IV-2 et IV-3 montrent que le volume microporeux W_0 augmente avec le taux de ZnCl₂ et de KOH jusqu'à 3.52mmol pour ZnCl₂ et 9mmol pour KOH ; le volume microporeux W_0 décroît ensuite au-delà de ces deux taux.

L'augmentation du volume microporeux est due à la création de nouveaux pores et à l'élargissement de ceux existants. Ce dernier phénomène a pu être confirmé par l'étude de la distribution de la taille des micropores, réalisée à l'aide de la calorimétrie d'immersion.

En comparaison avec d'autres précurseurs les noyaux de dattes activés à ZnCl₂ développent une macroporosité plus importante que d'autres matériaux lignocellulosiques [8]. La mésoporosité est initialement présente dans le carbonisât. L'activation à ZnCl₂ produit une faible augmentation du volume mésoporeux. Dans le cas de l'activation à KOH, l'élévation du taux d'imprégnation, améliore beaucoup la mésoporosité ainsi que la macroporosité.

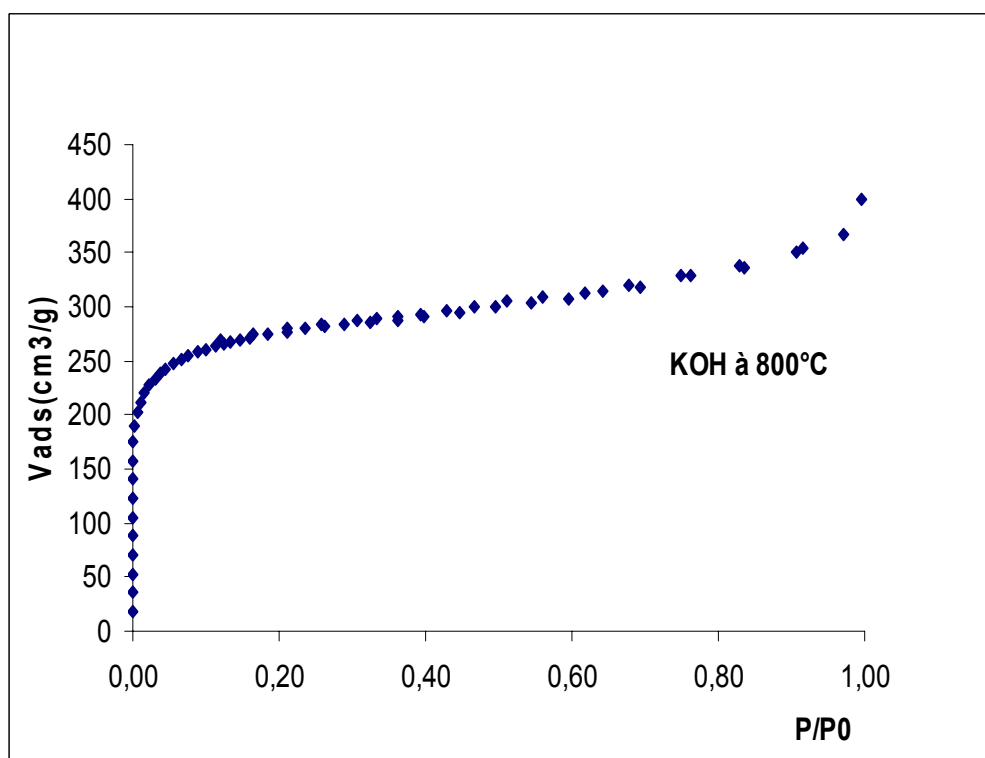
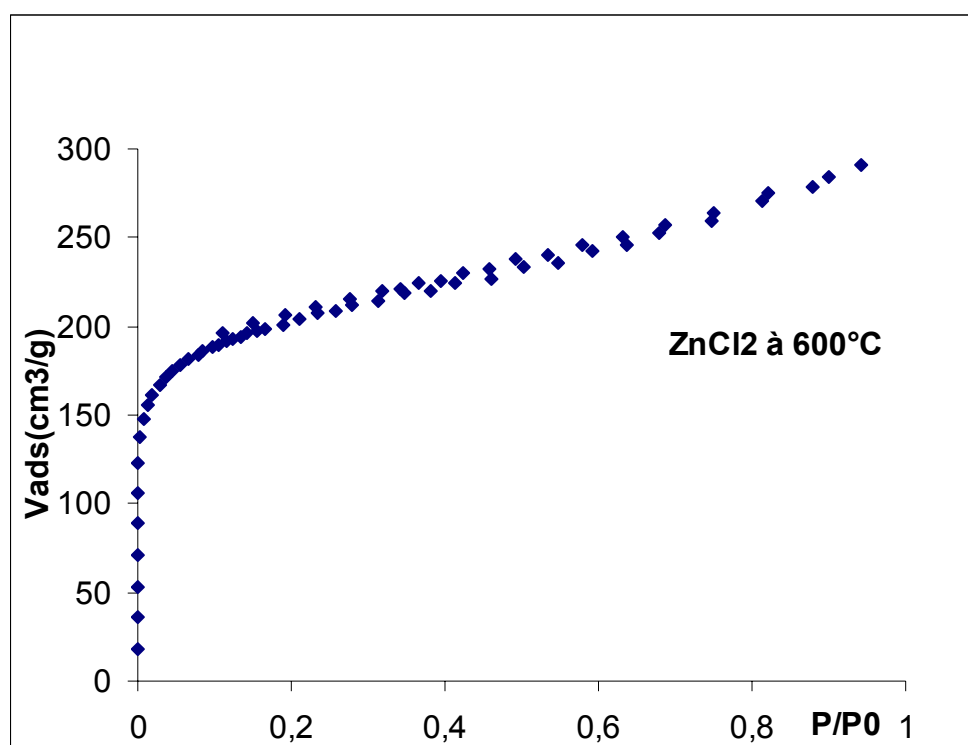


Figure IV-4: Isothermes d'adsorption de l'azote à 77K sur les charbons actifs préparés au ZnCl_2 (3.52mmol) à 600°C et à KOH (9mmol) à 800°C

B-3. Distribution de la microporosité par calorimétrie d'immersion

Constants physiques des carbonisats et liquide utilises

Nous avons reporté dans le tableau IV-4 les valeurs des constantes E_0 , B et W_0 , d'échantillons non imprégnés et imprégnés respectivement par l'hydroxyde de potassium et le chlorure de zinc.

Tableau IV-4: Constantes physiques de noyaux de dattes non imprégnés et imprégnés par KOH et $ZnCl_2$, carbonisés à 800°C et 600°C respectivement (1heure de palier)

X (mmol /g ND ₁)	W_0 (cm ³ /g)	$B \times 10^{+6}$ (K ⁻²)	E_0 (KJ/mol)
0.00	0.23	0.25	38.29
3.52 $ZnCl_2$	0.59	0.39	30.54
9 KOH	0.40	0.30	34.84

Liquides d'immersion :

Les liquides d'immersion utilisés, dans ce travail, pour la mesure des enthalpies d'immersion sont des produits FLUKA de pureté 99,98%.

Les constantes physiques de ces liquides, β , α , V_m et ϕ , sont portées dans le tableau IV-5

Tableau IV-5. Constantes physiques de divers adsorbats utilisés

Liquide d'immersion	β	V_m (cm ³ /mol)	$\alpha \times 10^3$ (K ⁻¹)	Φ (nm)
C_6H_6	1.00	88.91	1.240	0.41
Cyclo- C_6H_6	1.04	108.11	0.900	0.54
CCl_4	1.05	96.50	1.220	0.63
α -Pinène	1.70	158.75	1.023	0.80

Nous donnons dans le tableau IV-6, les enthalpies d'immersion expérimentale $(-\Delta H)_{exp}$ et calculées $(-\Delta H)_{th}$ des différents carbonisats.

Tableau IV-6. Enthalpies d'immersion expérimentale, $(-\Delta H)_{\text{exp}}$ et théoriques, $(-\Delta H)_{\text{th}}$, fraction de volume des micropores, W/W_0 , de charbon DC(ND carbonisés à 600°C)DZ (ND+3.52mmol ZnCl_2) et DK (ND+9mol KOH) atteinte par différents liquides d'immersion.

Charon actif	Liquides d'immersion	$(-\Delta H)_{\text{th}}$ (J/g)	$(-\Delta H)_{\text{exp}}$ (J/g)	$W/W_0 \cdot 10^2 \%$
DC	C_6H_6	95.70	1.15	1.2
DC	Cyclo- C_6H_{12}	75.87	0	0
DC	CCl_4	92.18	0	0
DC	α -pinene	66.83	0	0
DZ	C_6H_6	244.77	80.77	33
DZ	Cyclo- C_6H_{12}	194.05	42.78	22.05
DZ	CCl_4	235.78	38.24	16.22
DZ	α -pinene	170.94	22.03	12.89
DK	C_6H_6	216.60	198.04	91.43
DK	Cyclo- C_6H_{12}	171.72	114.80	66.85
DK	CCl_4	208.64	75.94	36.40
DK	α -pinene	196.61	45.14	22.96

Nous constatons que l'enthalpie d'immersion expérimentale $(-\Delta H)_{\text{exp}}$ des noyaux de dattes carbonisés à 600°C est très faible ; une grande partie des micropores de ce carbonisât est inaccessible à la molécule de benzène. Il s'agit d'une microporosité très fine accessible uniquement au dioxyde de carbone.

Nous avons également déterminé les enthalpies d'immersion des charbons actifs présentant un grand volume microporeux charbon DZ (ND imprégnés par 3.52 mmol de ZnCl_2 et carbonisés à 600°C (1heure de palier)) et DK (ND imprégnés par 9 mmol de KOH et carbonisés à 800°C (1heure de palier)), afin de voir si, effectivement, nous avons développé une certaine microporosité dans les différents carbonisâts.

Les valeurs du tableau IV-6 montrent que la fraction du volume des micropores, W/W_0 accessible à la molécule de benzène et de l' α -pinene, sont respectivement de 91.43 et 22.96% pour le charbon DK, de 33 et 12.89% pour le charbon DZ . Nous constatons de plus que le pourcentage de volume microporeux, du charbon DK accessible à tous les adsorbats est le plus important. En effet, ce résultat confirme les valeurs des surfaces spécifiques à l'azote obtenu pour le charbon DK et DZ. Il correspond donc à ce carbonisât les micropores les plus larges.

Distribution Maxwellienne des micropores :

Les distributions de la microporosité qui résultent des mesures de tableau IV-6 sont représentées sur la figure IV-5

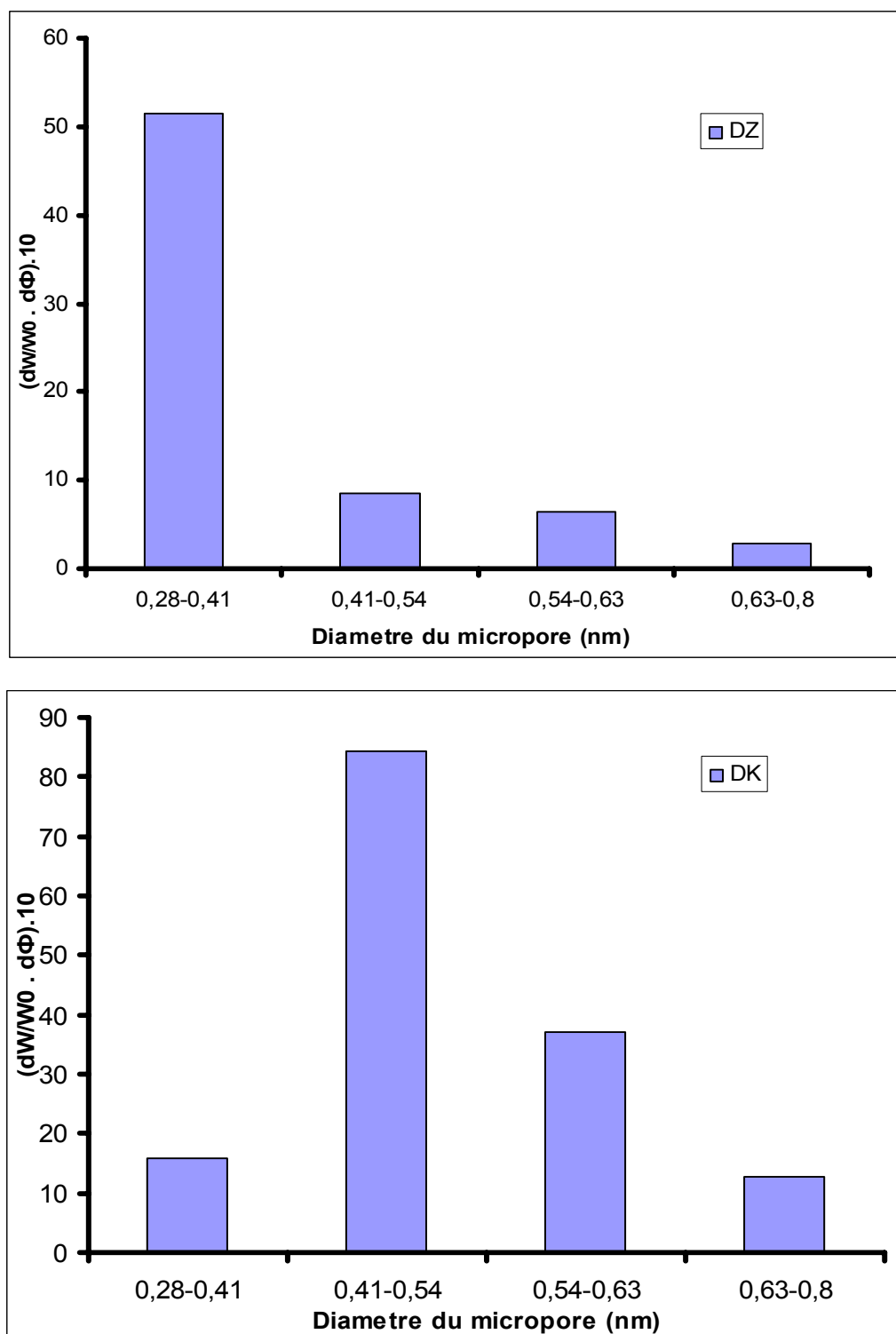


Figure IV- 5 : Distribution MAXWELLIENNE normalisée de $dW/d\Phi$, de charbons DZ & DK

Les histogrammes de la figure IV-5 montrent qu'une forte proportion des micropores, a un diamètre compris entre 0.28 et 0.41nm pour l'échantillon DZ et entre 0.41 et 0.54nm pour l'échantillon DK.

Il en découle de ces résultats que l'hydroxyde de potassium, est l'agent activant qui provoque le plus grand élargissement des micropores.

B-4. Microscopie électronique SEM

Les photos de microscopie électronique des charbons actifs DZ et DK sont présentées à la figure IV-6 et IV-7

La morphologie externe montre des cavités plus ou moins homogènes sur les surfaces des charbons actifs DZ et DK. Ces cavités résultent de l'évaporation de ces agents chimique au cours de l'activation laissant l'espace qu'ils ont préalablement occupé.

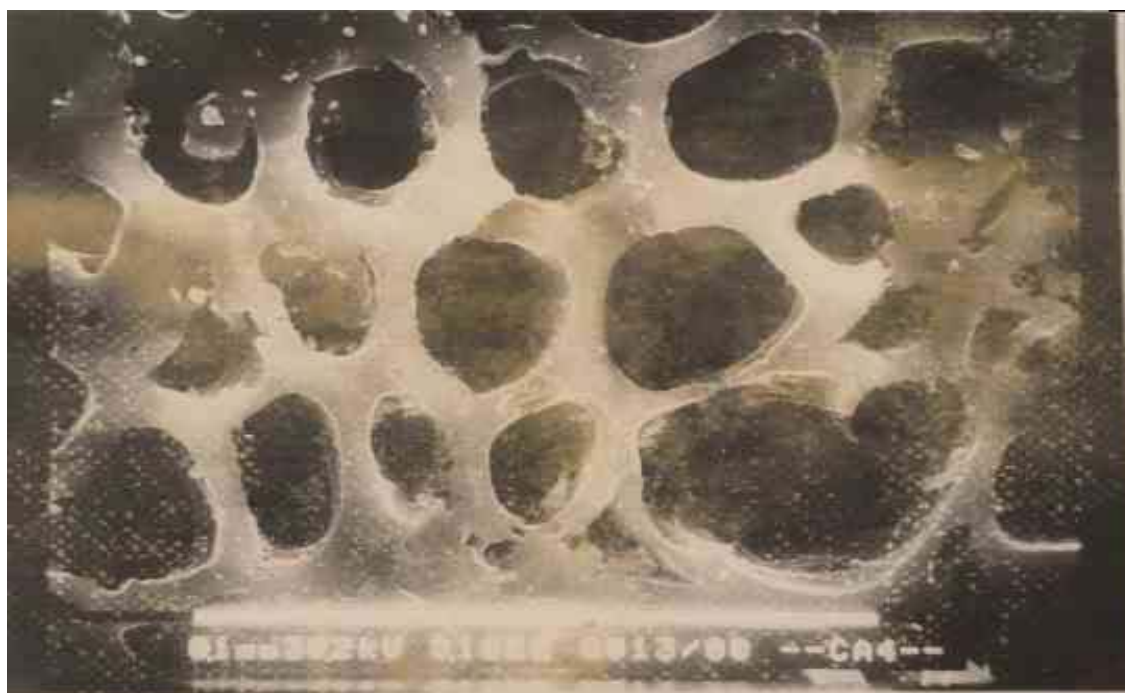


Figure IV-6. Photo SEM du charbon actif DZ



Figure IV-7. Photo SEM du charbon actif DK.

Les caractéristiques texturales de charbons actifs obtenus, analogues à celles de certains charbons habituellement utilisés dans le traitement des eaux nous permettrons d'envisager leur utilisation dans ce domaine.

Ces résultats nous encouragent à poursuivre nos travaux en examinant de manière particulière les phénomènes d'adsorption de composés phénoliques.

2- Etude de l'adsorption de composés phénoliques en réacteurs discontinus :

L'adsorption du phénol, du p-cresol, de l'o-cresol et de l'o-chlorophénol à partir de solutions aqueuses a été étudiée.

Les caractéristiques physico-chimiques des adsorbants et des adsorbats sont données dans les tableaux IV-7 et IV-8

Tableau IV-7. Les caractéristiques physico-chimiques de charbons actifs.

Charbon	S_{N_2} (m^2g^{-1})	S_{CO_2} (m^2g^{-1})	V_{meso} (cm^3g^{-1})	V_{macro} (cm^3g^{-1})	pH
DC	640	1167	0.08	0.12	6.8
DZ	882	1509	0.09	0.38	7.4
DK	1032	1450	0.31	0.34	10.2

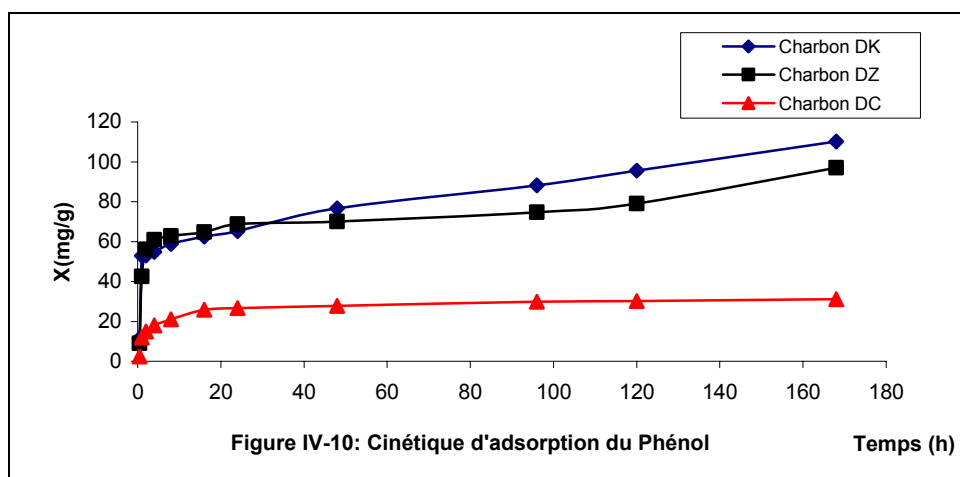
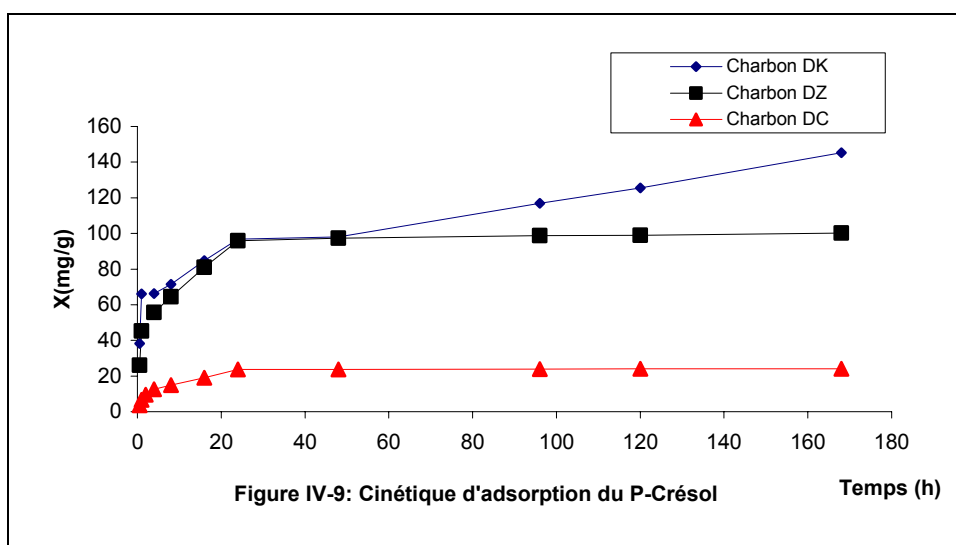
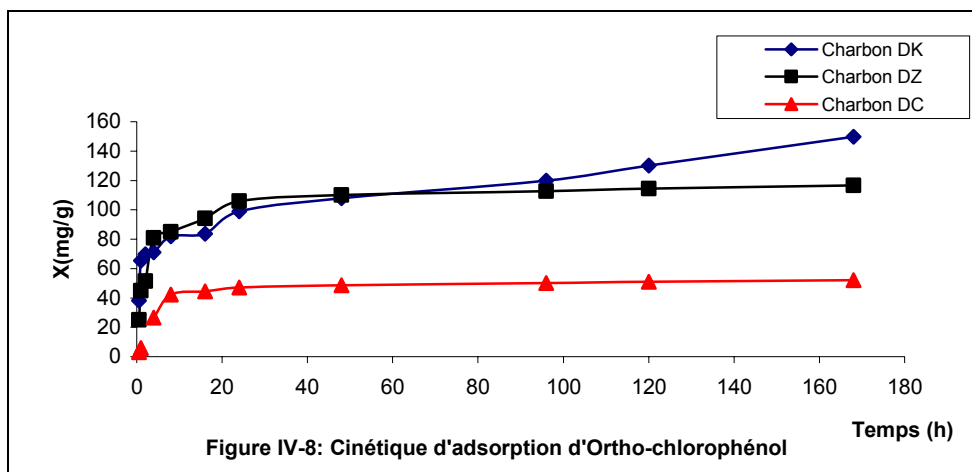
Tableau IV-8. Les caractéristiques physiques de composés phénoliques

Composés phénoliques	λ (nm)	pKa à 298	Solubilité à 298K g/100g H ₂ O
Phénol	269	9.96	9.3
p-Cresol	276	10.17	2.3
o-Cresol	276	10.17	2.3
o-Chlorophenol	273	8.80	2.6

2-1. Etude cinétique :

Un échantillon de 0.1 g de charbon est versé dans 100 ml de solution phénolique d'une concentration de 150 mg/l. Des prélèvements effectués à des temps réguliers, toutes les 10mn pendant une heure puis toutes les deux heures et l'on mesure leur concentration à partir de la droite de calibration. Au moment où la concentration ne change plus, on obtient la concentration d'équilibre.

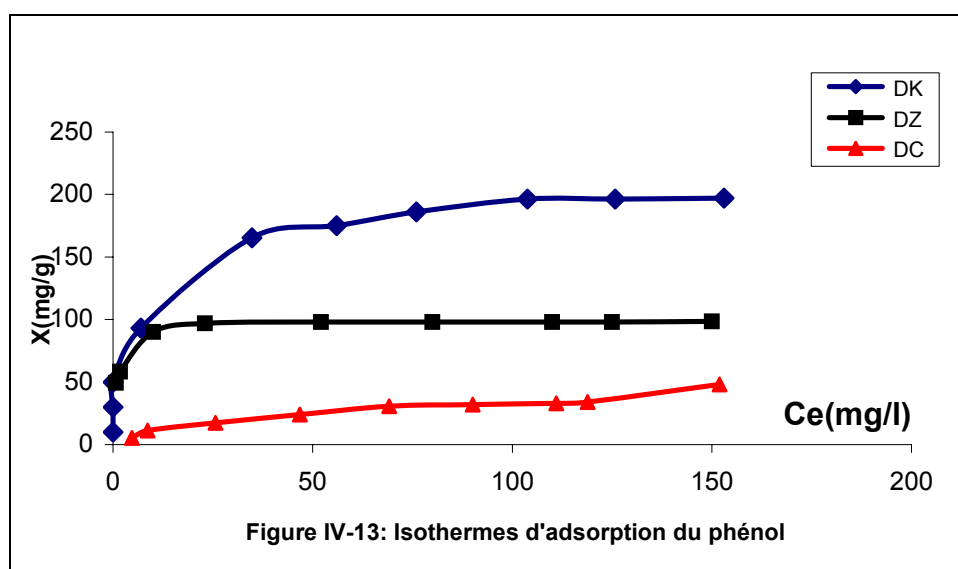
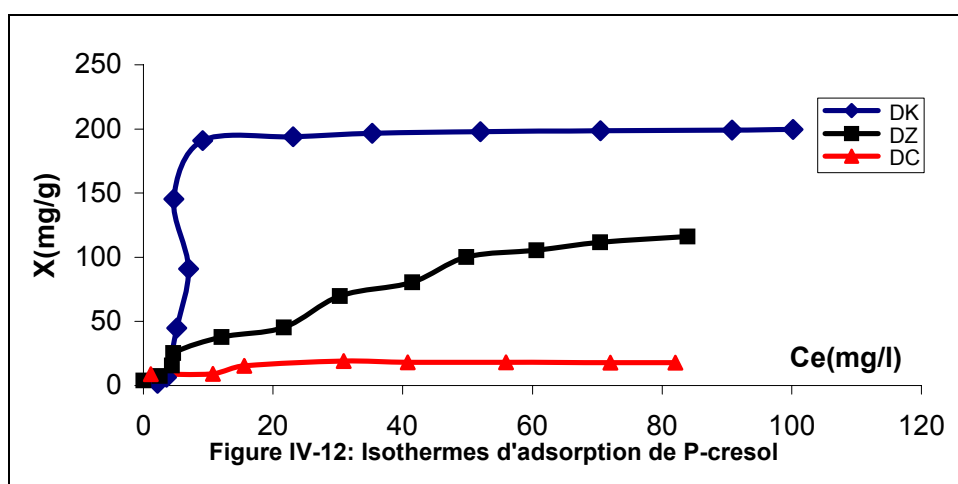
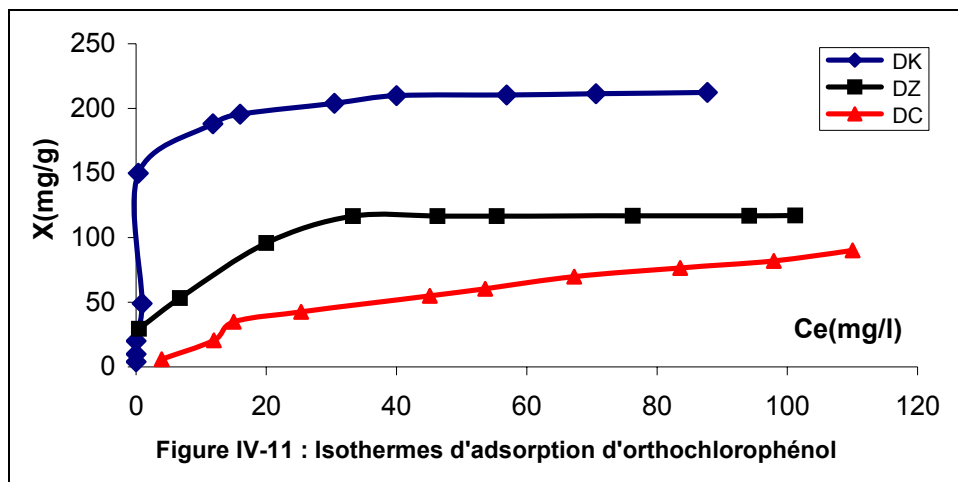
Nous représentons sur les figures IV-8, IV-9 et IV-10 les cinétiques d'adsorption de composés phénoliques sur le charbon actif DK, DZ et DC.



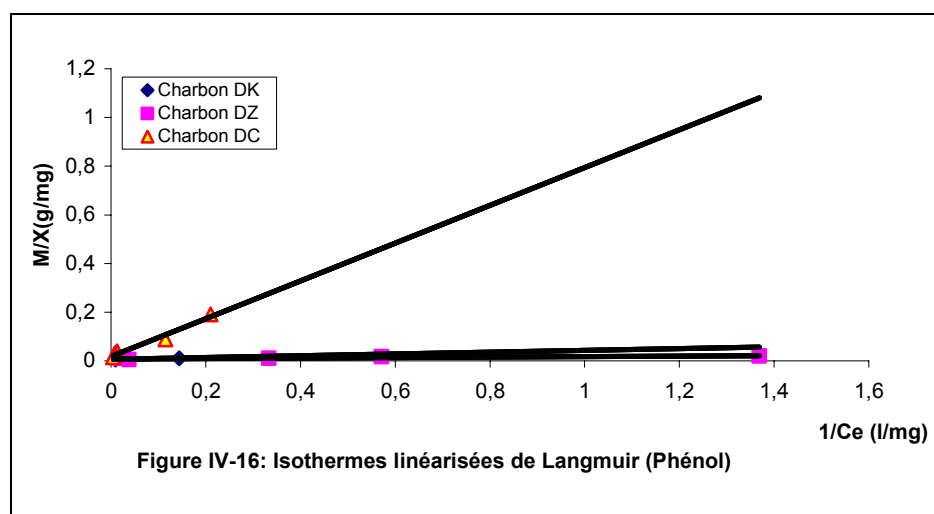
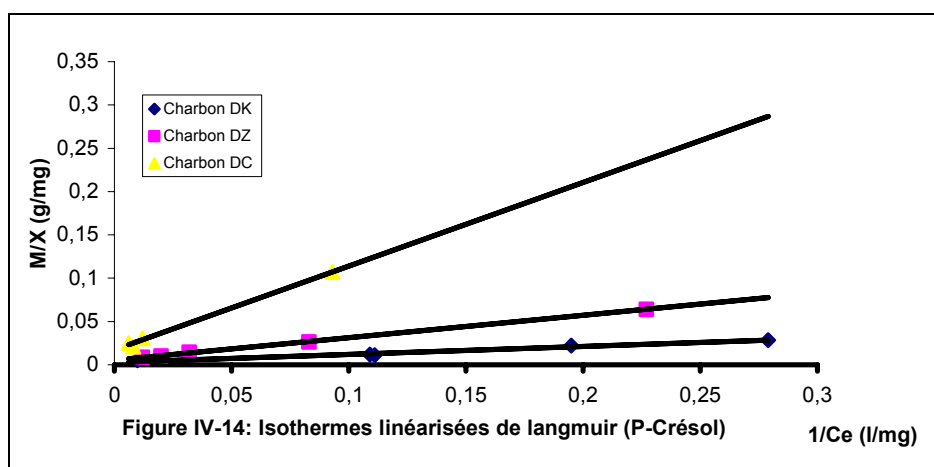
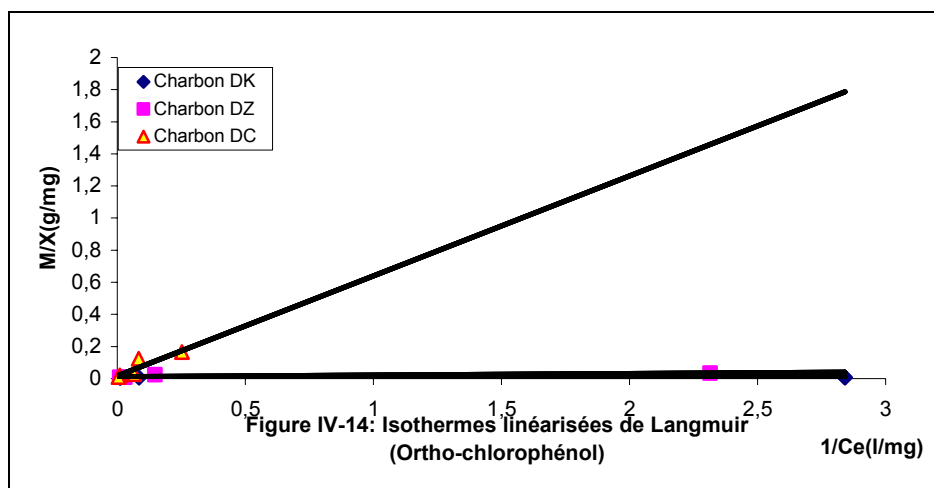
Les figures IV-8, IV-9 et IV-10 montrent que la quantité de composés phénoliques adsorbée augmente avec la durée de contact avec l'adsorbant jusqu'à atteinte de l'équilibre. Les temps d'équilibre sont de l'ordre de 5 jours.

2-2. Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption du phénol, du p-crésol, et de l'o-chlorophénol sur les charbon actifs DK, DZ et DC sont représentées sur les figures IV-11, IV-12 et IV-13.



Ce sont des isothermes d'adsorption de type L d'après la classification de GILES [9]. Afin d'exploiter les résultats d'adsorption des composés phénoliques sur différents charbons actifs, nous avons déterminé les paramètres équationnels : Q_0 (la capacité d'adsorption), b (la constante de Langmuir) et bQ_0 (l'affinité relative de la surface du charbon actif aux composés phénoliques) à partir des isothermes d'adsorption linéarisées de Langmuir figures IV-14, IV-15 et IV-16.



Les paramètres équationnels de Langmuir sont consignés dans le tableau IV-9

Tableau IV-9. Détermination des Paramètres de Langmuir

Charbon actif	Phénols	Q_0 (mg.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	bQ_0 (L.g ⁻¹)
DC	Phénol	52.98	0.02	1.3
	p-Crésol	56.76	0.02	1.2
	o-Chlorophénol	54.90	0.03	1.7
DZ	Phénol	103.09	0.16	16.5
	p-Crésol	188.68	0.02	3.8
	o-Chlorophénol	120.50	0.75	90.4
DK	Phénol	169.49	1.21	205.1
	p-Crésol	322.58	0.34	109.7
	o-Chlorophénol	208.33	1.67	347.9

Les résultats du tableau IV-9 montrent que la capacité d'adsorption de composés phénoliques sur le charbon actif est fonction de la texture poreuse de ce dernier.

La valeur Q_0 croit quand la surface spécifique du charbon actif augmente. La valeur maximale est obtenue pour le charbon actif DK. L'ordre de la capacité d'adsorption des charbons actifs est le suivant : DC < DZ < DK.

L'adsorption de l'o-chlorophénol et du p-crésol est comparativement plus importante que celle du phénol. En effet, cette différence des valeurs des capacités d'adsorption est expliquée par la faible solubilité du l'o-chlorophénol et du p-crésol d'une part et à la présence des groupes hydrophobes sur ces derniers d'autre part. L'ordre préférentiel de fixation des composés phénoliques est le suivant Q_0 (p-crésol) > Q_0 (o-chlorophénol) > Q_0 (phénol).

L'affinité relative bQ_0 de la surface du charbon actif aux composés phénoliques croit avec la basicité de la surface du charbon actif de DC à DK.

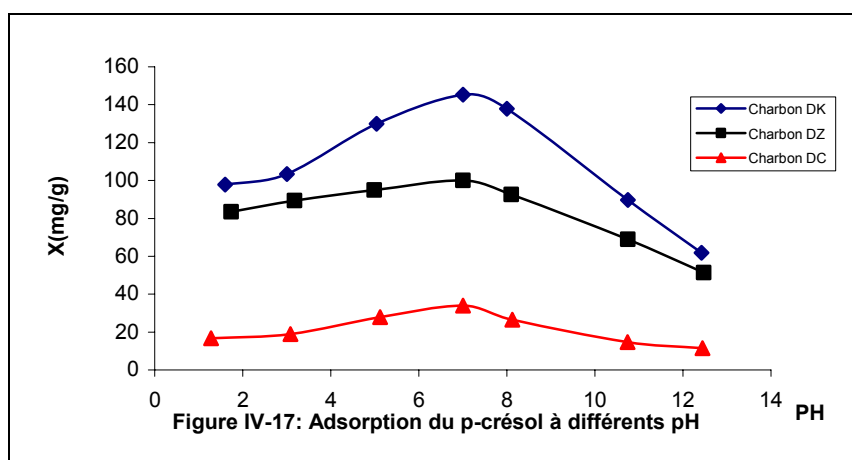
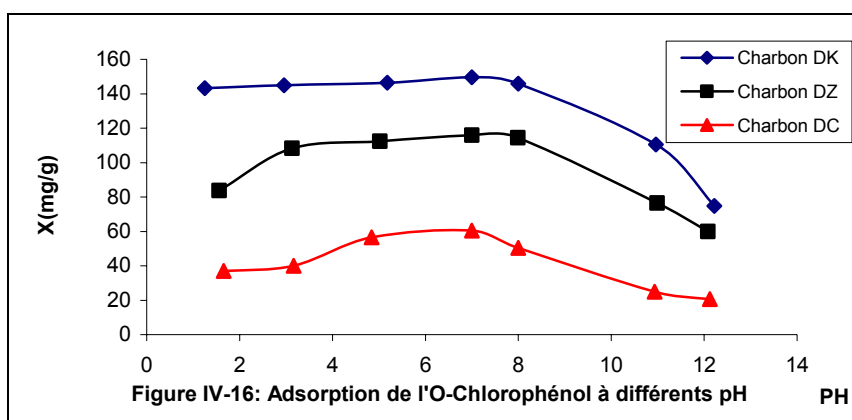
Coughlin et Ezra [10] ont montré que l'adsorption de composés phénoliques sur le charbon actif implique la formation du complexe donneur-accepteur, dont les sites basiques de la surface du charbon actif joue le rôle de donneur de l'électron et le cycle aromatique de composés phénoliques le rôle de l'accepteur de l'électron. Pour un charbon actif donné et pour les différents composés phénoliques étudiés la valeur de bQ_0 augmente dans l'ordre suivant bQ_0 (p-cresol) < bQ_0 (phénol) < bQ_0 (o-chlorophénol).

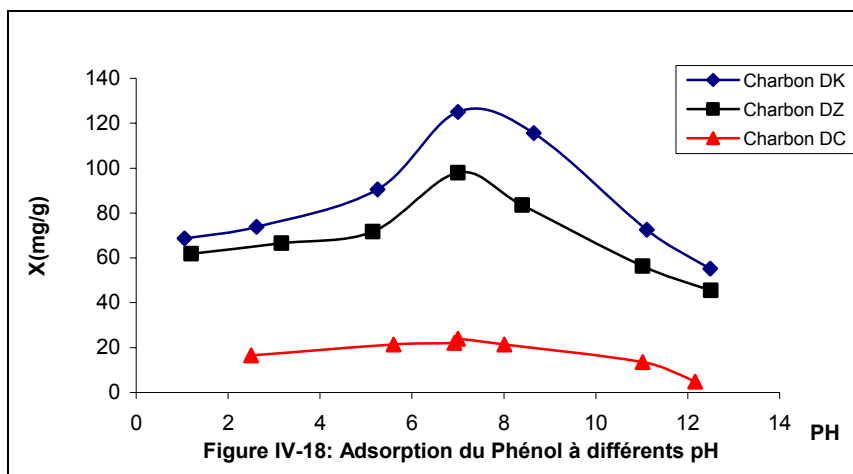
Cet ordre a été précédemment observé pour d'autres charbons actifs [11,12,13,].

Ce phénomène est expliqué par l'effet inductif attracteur ou donneur des substituants de composés phénoliques.

2-3. Influence du pH:

Afin de compléter ces premiers résultats, nous avons effectué des essais d'adsorption de ces molécules à différents pH. Les résultats sont représentés sur les figures IV-16, IV-17 et IV-18.





Nous remarquons qu'au milieu acide la capacité d'adsorption de composés phénoliques sur les charbons actifs croît légèrement quand le pH de la solution augmente jusqu'à une valeur de pH proche de leur pKa qui varie entre 8.8 (o-chlorophénol) et 10.17 (p-crésol) puis décroît au delà en milieu basique avec l'augmentation du pH.

En milieu basique les sites carbonyles réagissent avec les ions hydroxydes (OH^-) pour donner des centres actifs chargés négativement. Ce fait explique la diminution de la capacité d'adsorption des charbons actifs essentiellement quand les composés phénoliques se dissocient à un pH proche de leur pKa, parce que les anions phénolates seront repoussés par la charge négative de la surface des charbons actifs.

2-4. Déterminations des paramètres liés à l'adsorption :

Les constantes de vitesse d'adsorption K et de diffusion K' ainsi que les coefficients de diffusion extra et intragranulaires sont obtenus à partir des courbes expérimentales des cinétiques d'adsorption (figures IV-8, IV-9 et IV-10).

2-4-1. La constante de vitesse d'adsorption K :

Les pentes des droites, $\text{Log} [Q_e - Q_t / Q_e]$ en fonction du temps conduisent aux valeurs de K (figure IV-20).

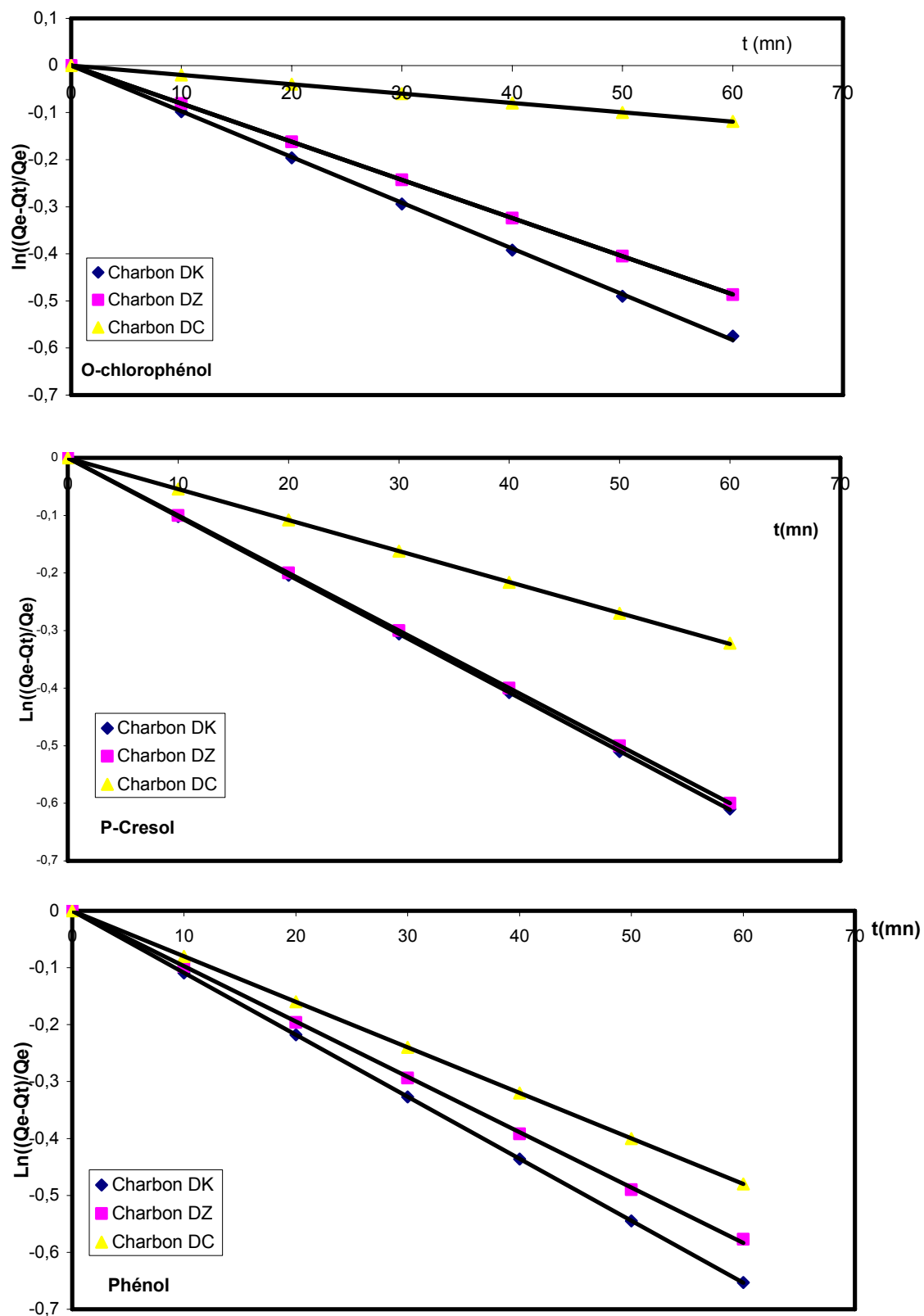


Figure IV-20: La constante de vitesse d'adsorption K

Les valeurs de la constante de vitesse d'adsorption K sont résumées dans le tableau IV-10

Tableau IV-10. Valeurs de constante de vitesse d'adsorption K
 $C_0 = 150 \text{ mgL}^{-1}$, $T = 298\text{K}$.

Charbon	O-chlorophénol $K (\text{mn}^{-1})$	p-crésol $K (\text{mn}^{-1})$	phénol $K (\text{mn}^{-1})$
DK	$9.66 \cdot 10^{-3}$	$10.12 \cdot 10^{-3}$	$11.04 \cdot 10^{-3}$
DZ	$8.05 \cdot 10^{-3}$	$9.89 \cdot 10^{-3}$	$9.66 \cdot 10^{-3}$
DC	$2 \cdot 10^{-3}$	$5.15 \cdot 10^{-3}$	$7.95 \cdot 10^{-3}$

Nous remarquons dans le tableau IV-10 que K augmente quand la surface spécifique de charbon actif croît. En effet, lorsque la surface spécifique de charbon actif augmente la force d'attraction exercée sur les molécules phénoliques devient importante, ce qui va favoriser le transfert des molécules du soluté de la phase liquide à la phase solide.

2-4-2. La constante de vitesse de diffusion K' :

En portant C_t/C_0 en fonction de $t^{1/2}$, les pentes des droites obtenues figure (IV-21) conduisent aux valeurs de la constante de vitesse de diffusion K' tableau IV-11

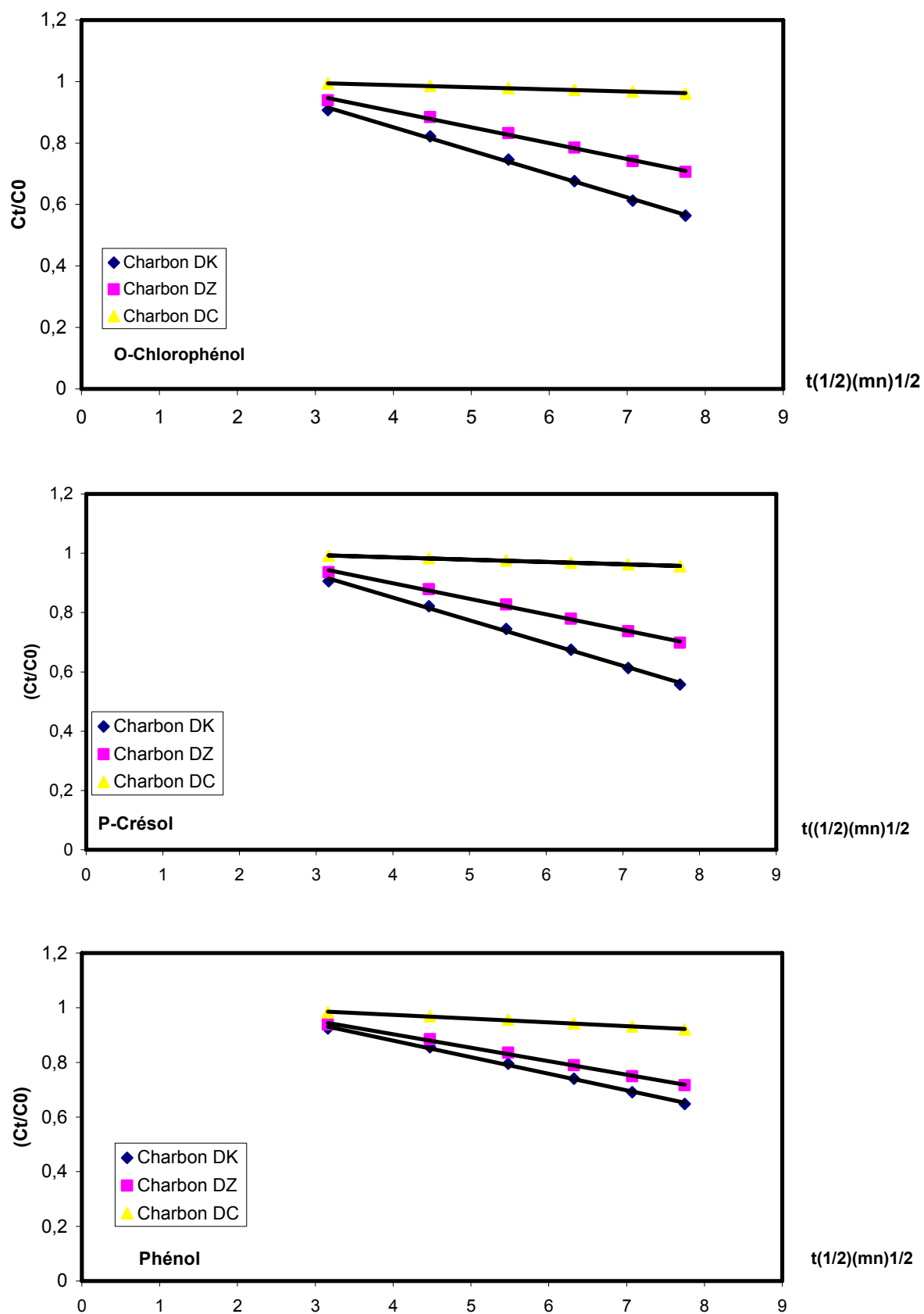
Figure IV-21: La constante de vitesse de diffusion K'

Tableau IV- 11. Valeurs de constante de vitesse de diffusion K' .

$C_0 = 150 \text{ mgL}^{-1}$ $T = 298 \text{ K}$			
Charbon	O-chlorophénol $K' (\text{mn}^{-1/2})$	p-crésol $K' (\text{mn}^{-1/2})$	phénol $K' (\text{mn}^{-1/2})$
DK	$7.60 \cdot 10^{-2}$	$7.68 \cdot 10^{-2}$	$7.08 \cdot 10^{-2}$
DZ	$7.00 \cdot 10^{-2}$	$7.90 \cdot 10^{-2}$	$6.94 \cdot 10^{-2}$
DC	$5 \cdot 10^{-2}$	$5.02 \cdot 10^{-2}$	$4.98 \cdot 10^{-2}$

Le coefficient K' traduit essentiellement, la vitesse de diffusion qui se localise dans les macropores et les mésopores. Dans cette étape de diffusion, les collisions entre les molécules et les parois des pores représentent la résistance diffusionnelle principale, plus les dimensions des pores sont faibles, plus la résistance diffusionnelle est grande, d'où une diminution de la vitesse de diffusion. Les valeurs de K' obtenues pour le charbon actif DK et DZ sont de l'ordre de $7 \cdot 10^{-2} \text{ mn}^{-1/2}$ et de l'ordre de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mn}^{-1/2}$ pour le charbon actif DC, c'est-à-dire, plus la texture méso et macroporeuse du charbon est développée, plus la diffusion de composés phénoliques est importante.

2-4-3. Le coefficient de diffusion extragranulaire β :

Il correspond au transfert de masse vers la surface des grains. On portant $\text{Ln} [C_t/C_0 - 1/(1+mK)]$ en fonction du temps figure (IV-22) ; la pente et l'intersection de l'ordonnée à l'origine conduit aux valeurs de β

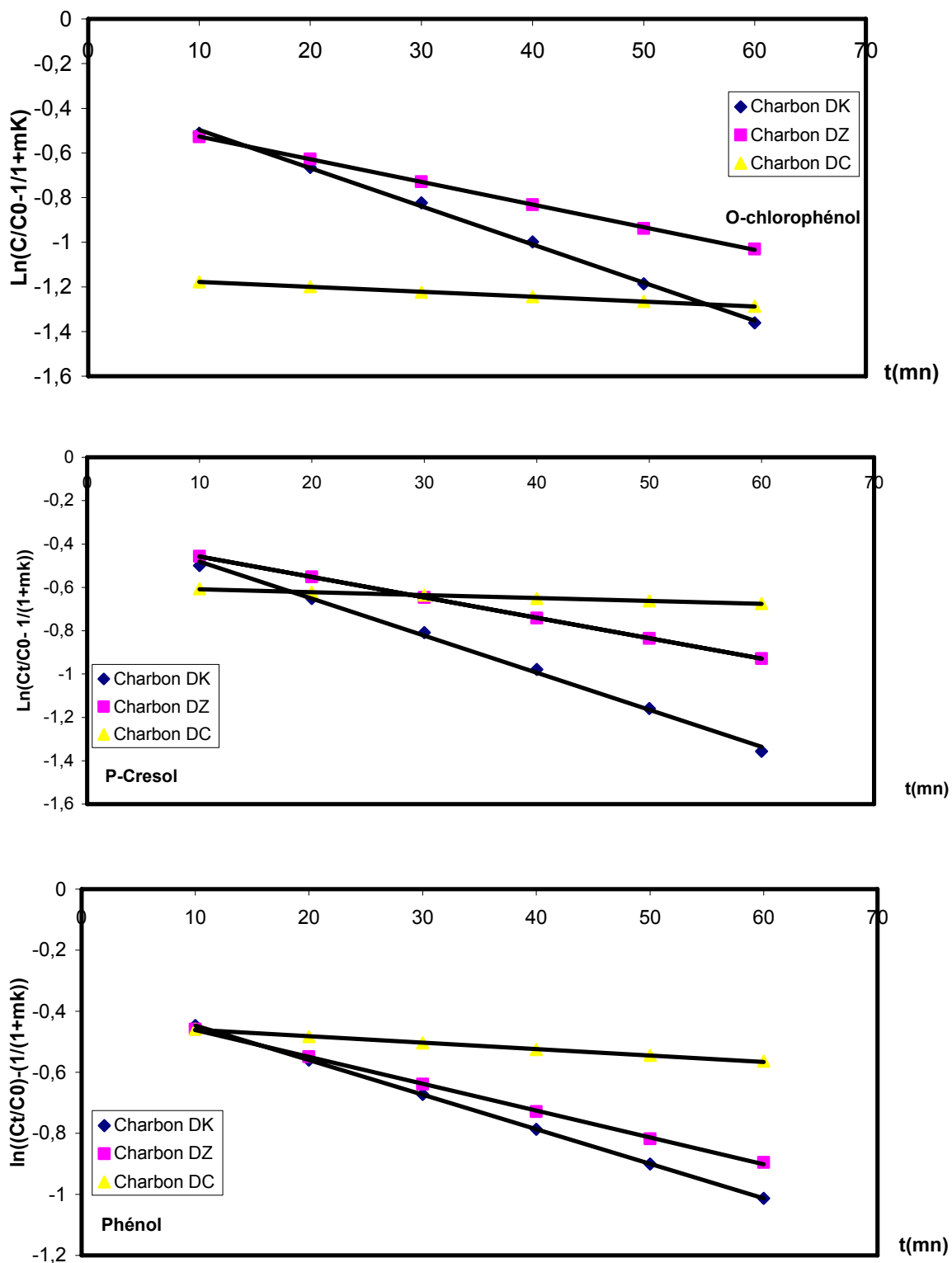


Figure IV-22 : Le coefficient de transfert de matière extragranulaire β

Tableau IV-12. Valeurs du coefficient de diffusion extragranulaire β

$$C_0 = 150 \text{ mgL}^{-1} \quad T = 298 \text{ K}$$

Charbon	O-chlorophénol $\beta \text{ (cm.mn}^{-1}\text{)}$	p-crésol $\beta \text{ (cm.mn}^{-1}\text{)}$	phénol $\beta \text{ (cm.mn}^{-1}\text{)}$
DK	$12.20 \cdot 10^{-3}$	$12.50 \cdot 10^{-3}$	$8.00 \cdot 10^{-3}$
DZ	$6.50 \cdot 10^{-3}$	$6.50 \cdot 10^{-3}$	$3.32 \cdot 10^{-3}$
DC	$6.05 \cdot 10^{-4}$	$6.85 \cdot 10^{-4}$	$13 \cdot 10^{-4}$

Il apparaît, ici une influence importante de la répartition poreuse de charbon actif sur le coefficient de transfert de matière extragranulaire (β). Les valeurs de β confirment les résultats précédents, c'est-à-dire une meilleure disponibilité des charbons DK et DZ par rapport au charbon DC. Les valeurs de β sont respectivement de $12.50 \cdot 10^{-3}$, $6.50 \cdot 10^{-3}$ et $6.85 \cdot 10^{-4} \text{ cm mn}^{-1}$ avec le charbon actif DK, DZ et DC pour le p-crésol.

2-4-4. Le coefficient de transfert de matière intragranulaire D :

En portant $\ln [1 - F^2(t)]$ en fonction de $(\pi^2 t / r_o^2)$, figures (IV-23) la pente de la droite obtenue conduit à la valeur du coefficient de diffusion D.

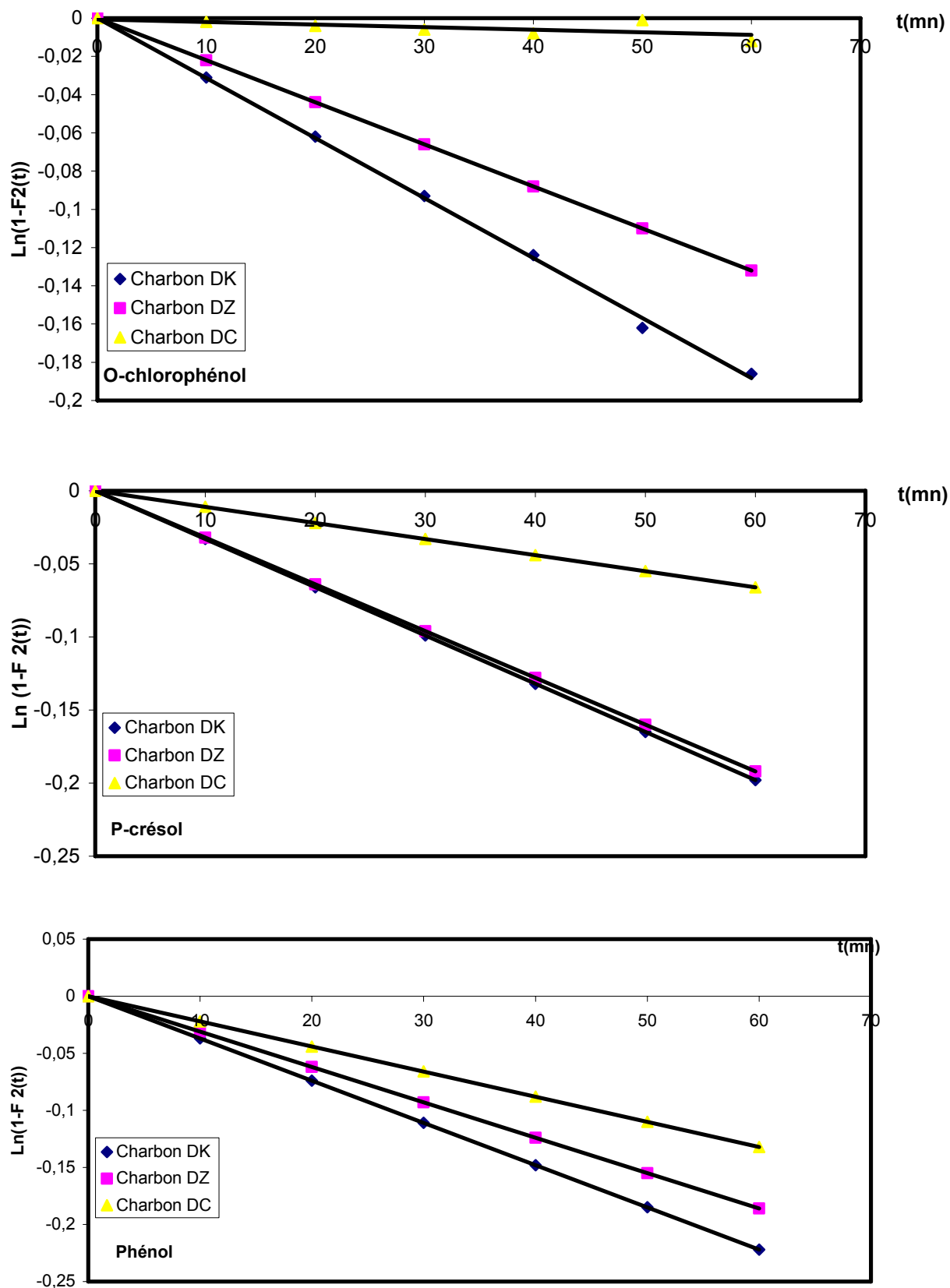


Figure IV-23: Le coefficient de diffusion intragranulaire D

Les valeurs du coefficient de diffusion intragranulaire sont consignées dans le tableau IV-13.

Tableau IV-13. Valeurs du coefficient de diffusion intragranulaire D.

$$C_0 = 150 \text{ mgL}^{-1} \quad T = 298 \text{ K}$$

Charbon	O-chlorophénol	p-crésol	phénol
	D (cm ² .mn ⁻¹)	D (cm ² .mn ⁻¹)	D (cm ² .mn ⁻¹)
DK	3.32 10 ⁻⁷	3.53 10 ⁻⁷	3.96 10 ⁻⁷
DZ	2.35 10 ⁻⁷	3.42 10 ⁻⁷	3.32 10 ⁻⁷
DC	2 10 ⁻⁹	1.01 10 ⁻⁹	2.02 10 ⁻⁹

Les essais réalisés font ressortir de faibles valeurs de D pour le charbon actif DC, elles sont de l'ordre de 10⁻⁹ cm²mn⁻¹. Ces valeurs confirment l'influence de la porosité sur l'adsorption de composés phénoliques, notamment pour un charbon peu poreux comme le DC. Par contre, avec les charbons actifs DK et DZ, les valeurs de D sont nettement plus importantes. Elles sont de l'ordre de 10⁻⁷ cm²mn⁻¹.

3- MODIFICATION DE LA TEXTURE POREUSE ET DE LA NATURE CHIMIQUE DE LA SURFACE DES CHARBONS ACTIFS

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la modification de la texture poreuse et de la nature chimique de la surface des charbons actifs par oxydation à l'acide nitrique. Cette oxydation conduit au greffage des fonctions oxygénées sur la surface des charbons actifs, à la diminution de la surface spécifique S_{N_2} et du volume microporeux W_0 de ces derniers [14, 15].

La présence des groupements oxygénés influe d'une manière décisive sur les propriétés d'échange ioniques, catalytiques et les propriétés d'adsorption des charbons actifs [16,17,].

3-1. Effet de l'oxydation et du traitement thermique :

3-1-1. Surface spécifique et volume poreux :

Les résultats du tableau IV-14 montrent que l'oxydation du charbon DK et DZ par l'acide nitrique conduit à la diminution de la surface spécifique S_{N_2} et du volume microporeux W_0 des deux charbons actifs obtenus DKN et DZN et produit en même temps un élargissement de diamètre des micropores [18]. Le même résultat a été précédemment observé pour d'autres charbons actifs à base de matériaux lignocellulosiques traités par HNO_3 [19]. La majorité des auteurs attribue la diminution de la surface spécifique S_{N_2} et du volume microporeux W_0 à la destruction des parois des micropores lors de l'oxydation agressive à l'acide nitrique.

Il a été montré [20] que plus le degré d'activation de l'échantillon initial est important plus la diminution de S_{N_2} et du W_0 après traitement à l'acide nitrique est grande. En effet un degré d'activation élevé des échantillons rend les parois des pores fins et faciles à détruire par oxydation à l'acide nitrique.

Les résultats du tableau IV-14 montrent également que l'oxydation à l'acide nitrique des charbons DK et DZ pour obtenir les charbons DKN et DZN respectivement s'accompagne par une faible diminution du volume mésoporeux ainsi une légère augmentation du volume macroporeux.

L'oxydation est suivie ici par un traitement thermique, les résultats sont consignées dans le tableau IV-14.

Nous remarquons que la surface spécifique S_{N_2} du charbon DKN et DZN croit quant la température du traitement augmente et atteint avec les charbons DKN800 et DZN800 des valeurs similaires aux valeurs des charbons actifs DK et DZ avant oxydation. Nous avons par ailleurs observé une diminution du volume microporeux W_0 avec l'augmentation de la température du traitement, cette diminution produit en même temps, un élargissement du diamètre des micropores [21].

Nous constatons également que la température de traitement a un effet positif sur le développement de la mésoporosité, par contre le traitement thermique n'affect pratiquement pas la texture macroporeuse.

Tableau IV-14. Caractéristiques texturales des charbons modifiés :

Charbon	S_{N_2} (m ² /g)	W_0 (cm ³ /g)	$V_{\text{més}}(\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{macro}}(\text{cm}^3/\text{g})$
DK	1040	0.40	0.34	0.27
DKN	789	0.30	0.30	0.32
DKN400	980	0.28	0.32	0.31
DKN600	1010	0.27	0.38	0.30
DKN800	1030	0.25	0.36	0.30
DZ	850	0.59	0.09	0.38
DZN	520	0.45	0.08	0.44
DZN400	670	0.40	0.12	0.42
DZN600	830	0.38	0.20	0.41
DZN800	845	0.35	0.18	0.40

3-1-2. Analyses chimiques :

Les différentes teneurs (pourcentage en poids) en carbone, hydrogène, oxygène et azote sont présentées dans le tableau IV-15

Tableau IV-15. Analyses chimiques élémentaires des différents charbons actifs

Charbon	DZ	DZN	DZN800	DK	DKN	DKN800
C (%)	82.79	60.3	75.94	75.04	61.64	74.23
H (%)	1.13	1.58	0.53	0.46	1.19	0.35
O (%)	4.62	22.3	5.78	9.46	18.3	3.28
N (%)	1.57	2.51	2.74	0.43	0.46	0.65

Les charbons oxydés DKN et DZN se singularisent par des teneurs importantes en oxygène et en hydrogène, révélant la présence de nombreux groupes de surface contenant ces éléments tels que les groupements phénoliques, carboxyliques et lactones, qui sont à l'origine même de l'acidité de surface.

Lorsqu'ils sont traités thermiquement à 800°C, les deux charbons actifs adoptent un comportement similaire ; une forte diminution de la teneur en oxygène et en hydrogène est observée. En effet le (%) en oxygène diminue de 22.3% pour DZN à 5.78% pour DZN800 et de 18.3% pour le charbon DKN à 3.28% pour le charbon DKN800. Une étude des propriétés chimiques superficielle de ces charbons

actifs notamment la détermination des teneurs en groupes acides par la méthode de Boehm permettra de préciser et de confirmer ces résultats.

3-1-3. Dosage acido-basique des fonctions de surface :

Les résultats du tableau IV-16 montrent que le traitement des charbons actifs DK et DZ par HNO_3 crée un nombre très important de fonctions acides phénoliques, lactones et carboxyliques (dosage de Boehm).

Le traitement thermique de ces deux charbons actifs oxydés préalablement à l'acide nitrique conduit à la diminution de la concentration de ces trois groupes oxygénés ; il est à noter que plus la température de traitement augmente, plus la teneur des fonctions acides décroît et atteint avec les charbons DKN800 et DZN800 des valeurs inférieures à celles obtenues pour les charbons actifs DK et DZ avant oxydation.

Tableau IV-16. Dosage acido-basique des fonctions de surface des charbons actifs

Charbon actif	NaOH (meq.g^{-1})	Na_2CO_3 (meq.g^{-1})	NaHCO_3 (meq.g^{-1})
DK	0.69	0.46	0.32
DKN	2.03	1.50	0.95
DKN400	1.60	1.05	0.62
DKN600	0.88	0.66	0.40
DKN800	0.57	0.43	0.23
DZ	1.22	0.80	0.48
DZN	2.72	2.17	1.22
DZN400	1.90	1.30	0.80
DZN600	1.54	1.22	0.65
DZN800	0.99	0.75	0.37

3-1-3. Spectroscopie infrarouge:

La spectroscopie infrarouge offre la possibilité de caractériser les groupes fonctionnels présents à la surface d'un charbon actif.

Les figures IV-24 et IV-25 présentent les spectres infrarouges obtenus en réflexion diffuse sur les charbons non oxydés, les charbons oxydés et les charbons oxydés et traités thermiquement à différentes températures.

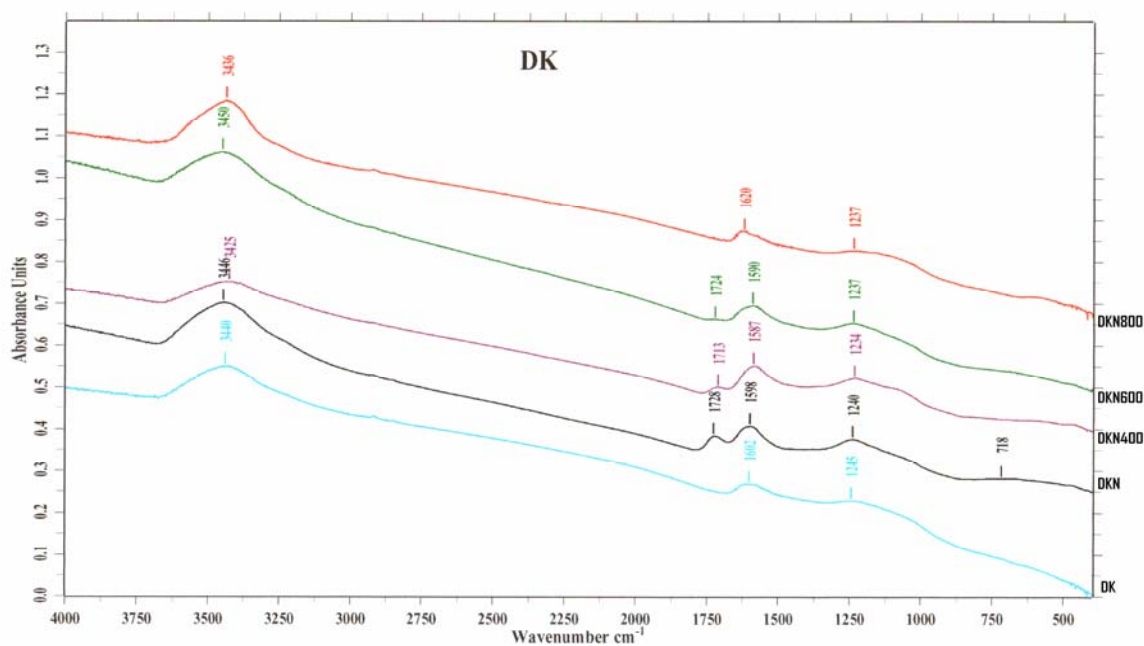


Figure IV-24 : Spectres d'absorption des charbons DK, DKN, DKN400, DKN600 et DKN800 dans l'infrarouge

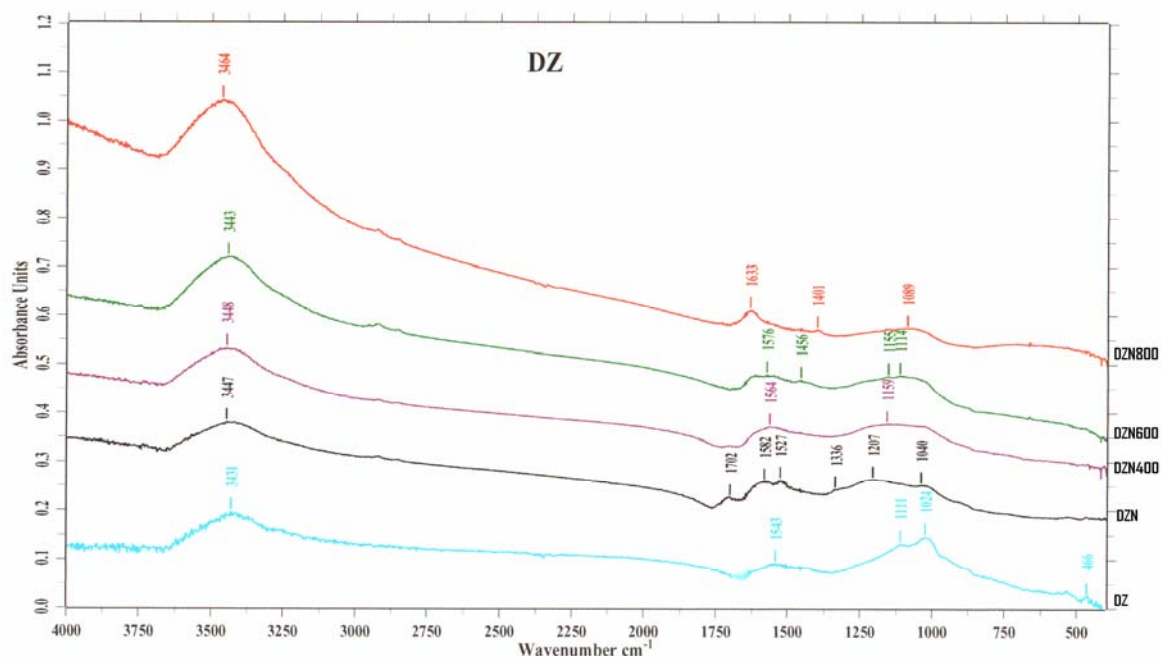


Figure IV-25 : Spectres d'absorption des charbons DZ, DZN, DZN400, DZN600 et DZN800 dans l'infrarouge

On trouve des similitudes entre les spectres du DK et DZ et entre ceux du DKN et DZN et également entre ceux du DKN800 et DZN800. Les charbons actifs DK et DZ présentent de bandes d'absorption bien définies dans les domaines de faibles nombres d'onde (entre 1000 et 1600 cm⁻¹). L'oxydation des charbons actifs DK et DZ en DKN et DZN conduit à l'apparition de nouvelles bandes sur la surface de ces deux derniers. L'augmentation de la température du traitement thermique des charbons actifs oxydés préalablement à l'acide nitrique fait disparaître les bandes apparues par l'oxydation.

Les attributions classiques des différentes bandes sont les suivantes :

- La bande entre 1700 et 1720 cm⁻¹ ainsi que la quasi-totalité de celle à 1600 cm⁻¹ sont caractéristiques des groupes carbonyles C=O. L'absorption à 1600 cm⁻¹ est due aux groupes carbonyles des quinones ; celle à 1710 cm⁻¹ correspond aux groupes carbonyles des aldéhydes, des cétones, des acides carboxyliques et des lactones.
- Le massif vers 1260 cm⁻¹ est essentiellement dû aux vibrations d'élongation C-O-C dans des structures de type lactones.

La zone comprise entre 1000 et 1200 cm⁻¹ est principalement due à des vibrations d'élongation C-O (phénols, groupes carboxyliques, époxydes...). Vers 1000 cm⁻¹, il est également possible qu'une partie de l'absorption soit due aux vibrations de déformation dans le plan C-H des noyaux aromatiques.

Le massif compris entre 3400 et 3450 cm⁻¹ est dû aux vibrations d'élongation O-H de l'eau moléculaire et des groupes C-OH engagés dans des liaisons hydrogène.

3-1-4. Mesure du potentiel électrocinétique par microélectrophorèse :

La fine granulométrie des charbons actifs a permis l'utilisation de la microélectrophorèse pour déterminer le potentiel zéta des différents échantillons et suivre son évolution en fonction du pH (2.5 < pH < 12.5 dans une solution du chlorure de sodium à force ionique 10⁻² mol/l. Les figures IV-26 et IV-27 présentent les courbes obtenues sur les charbons DZ et DK, les charbons oxydés à l'acide nitrique DZN et DKN et les charbons oxydés à l'acide nitrique et traités thermiquement à 800°C DZN800 et DKN800.

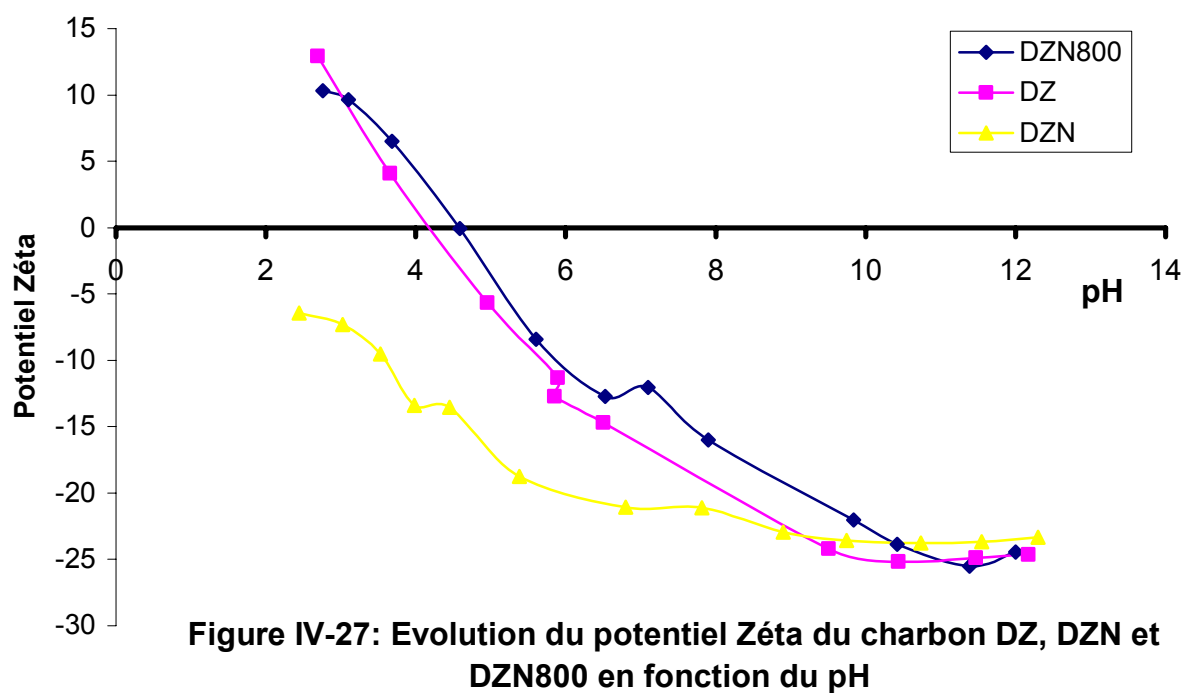
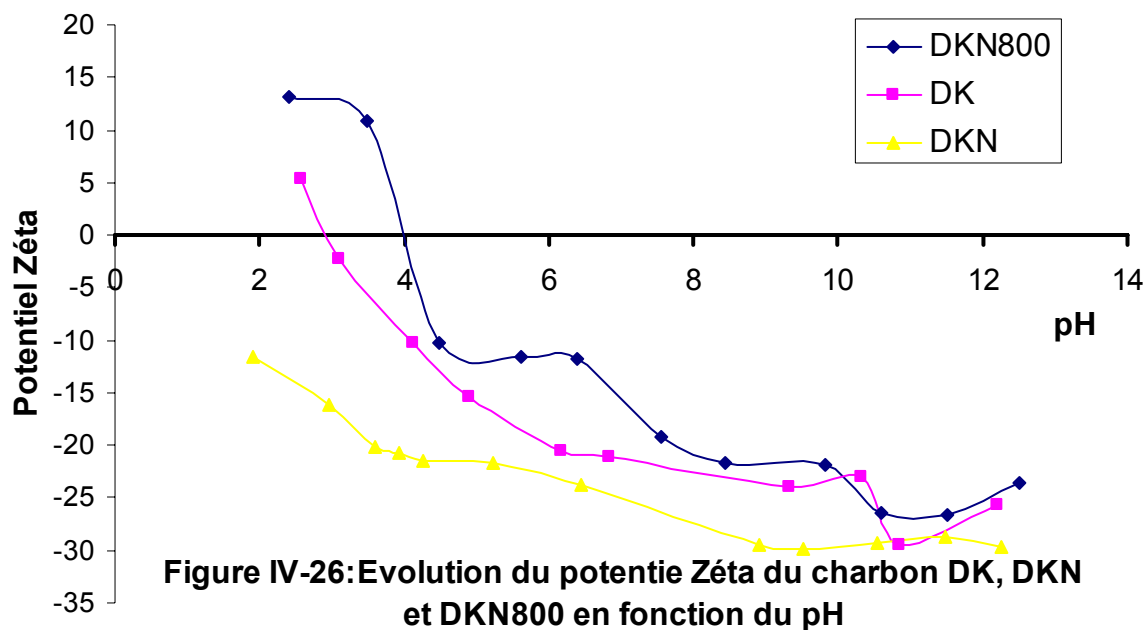
Les charbons DK et DZ présentent une différence significative de comportement. Le point isoélectrique (PIE : pH pour lequel le potentiel zéta est nul) est inférieur à 3 pour DK et supérieur à 4 pour le DZ. Cette différence peut être rapprochée au type de

prétraitement, celui au Zn^{2+} pouvant laisser à la surface des traces de métal à l'origine d'une élévation du PIE.

Le traitement à l'acide nitrique (échantillons DKN et DZN) donne pour les deux charbons des valeurs négatives du potentiel significativement plus élevées, avec un PIE très inférieur à 2, en relation avec les teneurs plus élevées en fonctions acides titrées (Tableau IV-16).

Le chauffage consécutif après le traitement acide (échantillons DKN800 et DZN800) a pour conséquence une remontée des courbes de potentiel zeta à des valeurs similaires aux valeurs avant l'oxydation à l'acide. Le titrage (Tableau IV-16) confirme cette observation, avec la perte d'une partie importante des fonctions acides après chauffage. On peut supposer que l'effet du traitement acide est réversible, et ne concerne qu'une partie des fonctions acides, non dissociables à pH acide à neutre.

Ces résultats confirmant l'effet important de l'oxydation et du traitement thermique sur la nature de la surface du charbon actif.



4- ETUDE DE L'ADSORPTION DU PHENOL ET DE L'O-CRESOL SUR LA SURFACE MODIFIEE DES CHARBONS ACTIFS :

III. Adsorption du phénol et de l'o-crésol sur la surface modifiée des charbons actifs

Les isothermes d'adsorption du phénol et de l'o-crésol sur les charbons actifs (DK, DZ), les charbons actifs traités à l'acide nitrique (DKN, DZN) et les charbons actifs traités thermiquement à différentes températures (DKN400, DKN600, DKN800, DZN400, DZN600, DZN800) sont représentées sur les figures IV-28, IV-29, IV-30 et IV-31.

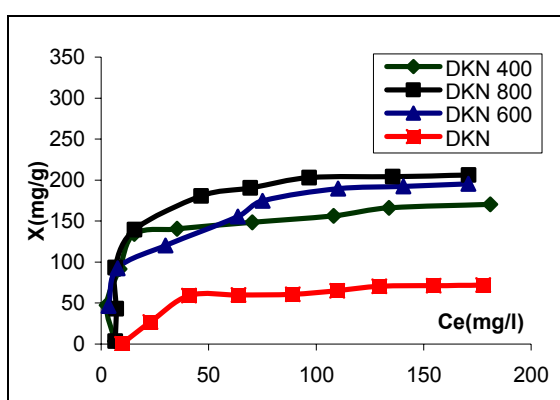


Figure IV-28: Isothermes d'adsorption du phénol

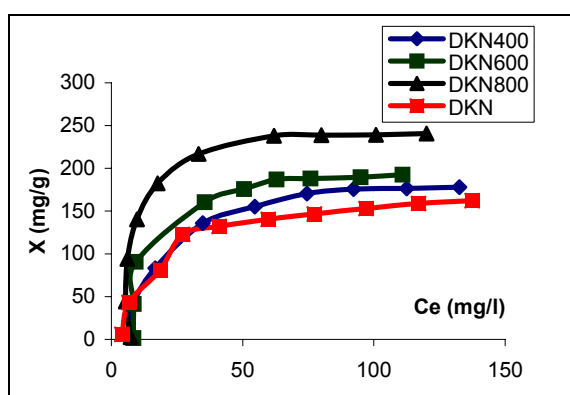


Figure IV-29: Isothermes d'adsorption d'o-crésol

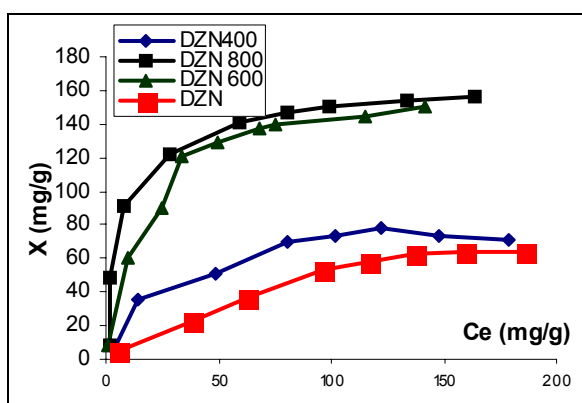


Figure IV-30: Isothermes d'adsorption du phénol

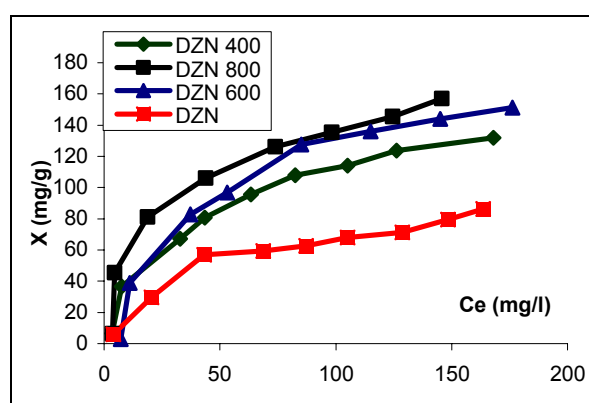


Figure IV-31: Isothermes d'adsorption d'o-crésol

A partir des isothermes d'adsorption, nous traçons les courbes m/x en fonction de $1/C_e$ qui conduisent à la détermination des paramètres équationnels de Langmuir. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV-17

Tableau IV-17. Détermination des Paramètres de Langmuir

Charbon actif	Phénols	Q_0 (mg.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	bQ_0 (L.g ⁻¹)
DZ	Phénol	103.09	0.16	16.5
	Ortho-crésol	181.81	0.05	9.1
DZN	Phénol	70.69	0.04	2.8
	Ortho-crésol	123.84	0.02	2.5
DZN400	Phénol	80.64	0.06	4.8
	Ortho-crésol	133.33	0.03	3.9
DZN600	Phénol	138.88	1.12	155.5
	Ortho-crésol	191.51	0.75	143.6
DZN800	Phénol	139.04	1.20	166.8
	Ortho-crésol	196.84	0.8	157.8
DK	Phénol	169.49	1.21	205.1
	Ortho-crésol	238.10	0.37	88.1
DKN	Phénol	99.01	0.05	4.9
	Ortho-crésol	131.58	0.02	2.6
DKN400	Phénol	138.88	0.13	18.1
	Ortho-crésol	153.84	0.03	4.6
DKN600	Phénol	181.81	0.95	172.7
	Ortho-crésol	188.67	0.65	122.6
DKN800	Phénol	196	1.65	323.4
	Ortho-crésol	303	0.85	257.5

Le tableau IV-17 montre que la capacité d'adsorption du charbon DK et DZ est fortement diminuée après traitement à l'acide nitrique.

Cette diminution est attribuée à la chute considérable de la surface spécifique S_{N_2} et du volume microporeux W_0 des deux charbons actifs obtenus DKN et DZN après

oxydation d'une part et à la création de nombre très important de fonctions acides d'autre part.

Les résultats présentés ici sont concordant avec les résultats obtenus par divers auteurs qui signalent la diminution de l'adsorption des composés phénoliques avec l'oxydation de la surface d'un charbon actif [22-23] ou noir de carbone [24] sans toutefois fournir une explication quantitative. Autrement dit, c'est l'augmentation de l'affinité des charbons oxydés pour l'eau qui diminue la surface accessible aux composés phénoliques.

Les résultats montrent également que la capacité d'adsorption du phénol et de l'orthocrésol augmente avec la température de traitement thermique ; autrement dit lorsque la surface spécifique croît d'une part et le nombre de fonctions oxygénées implantées à la surface du charbon actif diminue d'autre part lors du Traitement thermique. Ces résultats peuvent être interprétés par une fixation du phénol et de l'o-crésol sur des sites basiques de la surface du charbon actif. En effet les fonctions oxygénées implantées à la surface du charbon actif lors de l'oxydation à l'acide nitrique de ce dernier, masque une partie de ces sites qui deviennent inaccessibles aux molécules du phénol et de l'o-crésol. En augmentant la température, la concentration de ces groupes oxygénés diminue et la capacité d'adsorption du charbon actif augmente.

Références bibliographiques

1. J.Guo, A.Lua, Mat.Chem. And Phys.2003, 1, 80, 114
2. M.C.Mittelmeijer-Hazeleger, J.N.Matin-Martinez, Carbon 1992, 30, 695
3. M.Kawahata, P.LWalker, Jr, Proc. Of the 5th Carbon conf.Vol.2, Pergamon (Eds), New York, 1963, 251
4. P.Chiche, Les carbones II,1965, 178
5. F.A.P.Maggs. RES corresp. 1953, 6, 138.
6. N. Tancredi, T. Cordero, J. Rodriguez-Mirasol et J.J. Rodriguez, Fuel, 1996, 75, 1703.
7. Z.Merzougui F.Addoun, J. Rivera-Utrilla, J.Soc.Alger. Chem, 2002, 12(2) ,255
8. J.S.Mattson, H.B.Mark, Activated carbon, surface chemistry and adsorption from solution. Marcel Dekker, New York 1971
9. K. Gergova et S. Eser, Carbon, 1996, 34, 882.
10. R.W Coughlin, F.S.Ezra, Environ. Sci. Technol.1968, 2, 291
11. Z.Merzougui F.Addoun, J.Soc.Alger. Chem, 2005, 15 (1) ,45-51
12. R.Leboda, J.Skubiszewska-Zieba, W.Grzegorezyk, Carbon 1998, 36, 417.
13. C.Moreno-Castilla, J.Rivera-Utrilla, M.Y.Lopez-Ramon, F.Carrasco-Marin, Carbon 1995, 33, 845-851.
14. H. P. Boehm, in Advances in Catalysis, Vol. 16, ed. D. D. Eley, H. Pines et P. B. Weisz. Academic Press, New York, 1966, 179.
15. C. Moreno- Castilla, M. A. Ferro- Garcia, J. P. Joly, I. Bautista-Toledo, F. Carrasco-Marin
16. H. Oda, M. Kishida et C. Yokokawa, Carbon 1981, 19, 245.
17. J. S. Mattson, H.B.Mark, M. D. Malbin, W.J. Weber et J. C. Crittenden, J. Colloid Interf. Sci, 1969, 31, 115.
18. Z.Merzougui F.Addoun, Desalination . (Accepté, sous presse)
19. C. Moreno-Castilla, F.J. Carrasco-Marin., H. Maldonado et J. Rivera-Utrilla, Carbon, 1998, 1, 145-147.
20. Y. J. Matsumura, J. Appl. Chem. Biotechnol, 1975, 25, 39
21. J. E. Kilduff et C. J. King, Ind Eng. Chem. Res. 1997, 36, 1603-1613
22. E. Fernandez Thèse de Doctorat. Univ. de Neuchâtel (Suisse) 2002.
23. Z. Kirali et I. Dekany, Langmuir 1996, 12, 423-430.
24. T. Asakawa et K. Ogino, J.Colloid and Interface Sci, 1984, 102, 348-355.

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE :

La finalité de ce travail de thèse était de contribuer, à moyens termes, à l'optimisation de charbons actifs à grand pouvoir adsorbant, destinés pour des applications dans le traitement des eaux phénolés.

Dans La première partie de ce travail, une étude systématique des paramètres d'activation (température d'activation et taux d'imprégnation) par voie chimique, en présence d'hydroxyde de potassium et de chlorure de zinc, a été entreprise.

L'élévation de la température d'activation augmente le volume microporeux jusqu'à 600°C pour l'échantillon imprégné par ZnCl_2 et 800°C pour celui imprégné par KOH ; le volume microporeux décroît ensuite au-delà de ces deux températures. L'augmentation de W_0 est attribuée au départ de matières volatiles, alors que sa diminution est due au rétrécissement des micropores.

Nous avons mis en valeur que le développement de la texture poreuse des carbonisats préparés par activation chimique dépend de la nature et du taux de l'adjuvant.

Il a été montré que l'augmentation de ce taux X améliore la surface spécifique jusqu'à une certaine limite. Elle atteint 1180 et 1240 m^2/g pour 7.04mmol et 9mmol avec les adjuvants ZnCl_2 et KOH respectivement

L'étude de l'effet du taux d'imprégnation à 600°C et 800°C avec les adjuvants chimique ZnCl_2 et KOH respectivement, a aussi montré que l'élévation de ce taux conduit à une augmentation du volume microporeux W_0 jusqu'à 3.52mmol pour ZnCl_2 et 9mmol pour KOH ; le volume microporeux W_0 décroît ensuite au-delà de ces deux taux.

L'augmentation du volume microporeux est due à la création de nouveaux pores et à l'élargissement de ceux existants. Ce dernier phénomène a été confirmé par l'étude de la distribution de la taille des micropores, réalisée à l'aide de la calorimétrie d'immersion.

La méso et la macroporosité sont initialement présentes dans le carbonisât ; un taux d'imprégnation élevé conduit dans tous les cas, à une ouverture plus marquée de la porosité, et en particulier en présence de KOH. Ceci se traduit par une amélioration du volume méso et macroporeux.

L'étude par la microscopie électronique à balayage montre la présence de cavités, plus en moins homogènes, sur la surface des charbons actifs préparés. Ces cavités résultent de l'évaporation des matières volatiles tels que le CO et le CO₂,...

L'adsorption du phénol, du p-crésol et de l'o-chlorophénol sur différents charbons actifs en solution aqueuse a été réalisée en réacteurs discontinus.

Il ressort des résultats obtenus que :

Plus la texture poreuse du charbon actif est développée plus le pouvoir adsorbant est grand.

La capacité d'adsorption de composés phénoliques sur différents charbons actifs dépend de la solubilité de ces composés phénoliques dans l'eau et du caractère hydrophobe du substituant du noyau benzénique (Cl, CH₃).

L'affinité relative bQ_0 de la surface du charbon actif aux composés phénoliques croît avec la basicité de la surface du charbon actif de DC à DK.

Pour un charbon actif donné et pour les différents composés phénoliques étudiés la valeur de bQ_0 augmente dans l'ordre suivant bQ_0 (p-cresol) < bQ_0 (phénol) < bQ_0 (o-chlorophénol).

Ce phénomène est expliqué par l'effet inductif attracteur ou donneur des substituants de composés phénoliques.

L'adsorption de composés phénoliques en phase aqueuse est favorisée en milieu acide.

Les résultats expérimentaux font également apparaître une variation des paramètres d'adsorption qui dépendent du degré d'activation de charbon actif. Les différents paramètres étudiés ont fait ressortir les performances de ce nouveau matériau, comparé à celle de charbons actifs bien connus ou des argiles locales.

La modification de la texture poreuse et de la nature chimique de la surface des charbons actifs préparés dans des conditions optimales DK et DZ a été réalisée par

oxydation à l'acide nitrique. Cette oxydation conduit à une chute considérable de la surface spécifique S_{N_2} et du volume microporeux W_0 des deux charbons actifs obtenus DKN et DZN

produit en même temps un élargissement de diamètre des micropores. La diminution de la surface spécifique S_{N_2} et du volume microporeux W_0 est due à la destruction des parois des micropores lors de l'oxydation violente à l'acide nitrique. Il a été montré que plus le degré d'activation de l'échantillon initial est important plus la diminution de S_{N_2} et du W_0 après traitement à l'acide nitrique est grande. En effet un degré d'activation élevé des échantillons rendre les parois des pores fins et faciles à détruire par oxydation à l'acide nitrique.

L'oxydation à l'acide nitrique des charbons DK et DZ pour obtenir les charbons DKN et DZN respectivement s'accompagne par une faible diminution du volume mésoporeux ainsi une légère augmentation du volume macroporeux.

Un nouveau traitement thermique a différentes températures sous azote de ces deux charbons actifs DKN et DZN diminue fortement les fonctions acides et modifie la texture poreuse des charbons actifs.

Durant le traitement thermique la surface spécifique S_{N_2} du charbon DKN et DZN croit quant la température du traitement augmente et atteint avec les charbons DKN800 et DZN800 des valeurs similaires à les valeurs des charbons actifs DK et DZ avant oxydation. Par ailleurs une diminution du volume microporeux W_0 a été observée cette diminution produit en même temps, un élargissement du diamètre des micropores.

Il a été montré également que la température de traitement à un effet positif sur le développement de la mésoporosité, contrairement à la macroporosité le traitement thermique n'affect pratiquement pas la texture macroporeuse.

L'adsorption des composés phénoliques sur les charbons modifiés a montré que la capacité d'adsorption du phénol et de l'o-crésol augmente avec la température du traitement thermique.

Les fonctions oxygénées de surface, implantées lors du traitement acide couvrent une partie des pores qui deviennent inaccessibles aux molécules du phénol et de l'ortho-crésol. Un traitement thermique de ces charbons actifs conduit à une diminution de la concentration de ces groupements oxygénés et par conséquent une amélioration de la

capacité d'adsorption de charbons actifs. En effet la capacité d'adsorption de l'o-crésol passe de 131,58 mg/g pour le charbon actif DKN (oxydé à l'acide nitrique) à 303 mg/g pour le charbon actif DKN 800 (traité thermiquement à 800°C).