

N° d'ordre : 11/2014-D/CH

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

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI
BOUMEDIENE

FACULTE DE CHIMIE



THESE

Doctorat en Sciences en Chimie

Présentée pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

Spécialité : **Chimie Physique et Théorique**

Par

Mr **TEMDRARA Larbi**

ÉTUDE DES PROPRIETES D'ADSORPTION DE CHARBONS ACTIFS A BASE D'UN COMPOSE LIGNOCELLULOSIQUE PAR ADSORPTION EN PHASES GAZEUSE ET LIQUIDE, ET PAR CALORIMETRIE D'IMMERSION. APPLICATION AU DOMAINE DE L'ENVIRONNEMENT.

Soutenue publiquement, le **24/06/2014**, devant le Jury composé de :

M. M. H. GUERMOUCHE	Professeur à l'U.S.T.H.B.	Président
M. A. ADDOUN	Professeur à l'U.S.T.H.B.	Directeur de Thèse
M. M. BOUFATIT	Professeur à l'U.S.T.H.B.	Examinateur
M. H. KHALAF	Professeur à l'U.S.D.B	Examinateur
Mme M. BELHACHEMI	M. C. A à l'Université de Bechar	Examinatrice
Mme N. SPAHIS	Professeur à l'U.H.B. de Chlef	Examinatrice

A la mémoire de mon grand-père,

A ma grand-mère, ma mère et mon père,

A toute ma famille, mes frères et sœurs,

A ma femme et mon fils Dhiyaeddine,

A mes amis et mes collègues.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'Etude Physico-chimique des Matériaux et Application à l'Environnement de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene sous la direction de Monsieur A. ADDOUN, Professeur à l'USTHB.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur A. ADDOUN pour m'avoir guidé et suivi dans mes recherches, ses encouragements continus ainsi que pour les conditions optimales qu'il m'a offertes pour mener à bien ce travail.

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

Je tiens à remercier très chaleureusement Monsieur H. KHALEF, Professeur à l'université de Blida, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de participer au jury.

Toute ma gratitude et mes remerciements à Monsieur M. BOUFATIT, Professeur à l'USTHB, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'examiner ce travail

Mes remerciements vont également à Madame N. SPAHIS, Professeur à l'université Hassiba Benbouali de Chlef, et à Madame M. BELHACHEMI, Maître de Conférences à l'université de Bechar, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à dire un grand merci à Madame F. ADDOUN, Professeur à l'USTHB, pour ses encouragements et ses conseils.

Mes sincères remerciements vont à Monsieur A. KHELIFI, Maître de conférences à l'USTHB, pour son aide, ses nombreux et précieux conseils qui m'ont été d'un grand intérêt, sans oublier sa gentillesse.

Merci également à Monsieur M. PEREZ-MENDOZA, Professeur à l'université de Grenade (Espagne) de m'avoir permis d'effectuer des analyses nécessaires à la contribution de cette étude, au sein de son laboratoire.

Enfin je n'oublierai pas tous mes collègues qui ont contribué à rendre ces années agréables et enrichissantes.

TABLE DES MATIERES

I. INTRODUCTION GENERALE	1
II. PARTIE THEORIQUE	3
II-1. GENERALITES SUR LE CHARBON ACTIF.....	3
II-1.1. Microstructure du charbon actif.....	5
II-1.2. Texture du charbon actif.....	5
II-1.3. Structure chimique du charbon actif.....	6
II-1.4. Modification de la structure chimique du charbon actif.....	8
II-2. PHENOMENE D'ADSORPTION.....	9
II-2.1. Définition.....	9
II-2.2. Isothermes d'adsorption de gaz.....	10
II-3. MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION	12
II-3.1. Théories de l'adsorption en phase gazeuse	12
II-3.1.a. Théorie de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T)	12
II-3.1.b. Théorie de Dubinin	14
II-3.2. Modèles d'adsorption en phase aqueuse	15
II-3.2.a. Modèle de Langmuir	15
II-3.2.b. Modèle de Freundlich	16
II-4. Cinétique d'adsorption	17
II-4.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption	18
II-4.1.a. Modèle du pseudo-premier ordre	18
II-4.1.b. Modèle du pseudo-second ordre	18
II-4.1.c. Modèle de diffusion intraparticulaire	19
II-5. ENTHALPIE D'IMMERSION	19
II-5.1. Définition	19
II-5.2. Surface externe	20
III. PARTIE EXPERIMENTALE	21
III-1. Préparation des charbons actifs par différentes méthodes	21
III-1.1. Préparation des noyaux d'olive pour le processus d'activation	21
III-1-1-a. Activation chimique par $ZnCl_2$	21
III-1.1.b. Activation physique par CO_2	21
III-1-1-c. Activation combinée par $ZnCl_2$ et CO_2	22

II-2. Détermination du rendement en charbon actif	23
II-3. OXYDATION DU CHARBON ACTIF.....	23
III-4. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES CHARBONS ACTIFS PREPARES	24
III-4.1. Détermination des isothermes d'adsorption de gaz	24
III-4.2. Mesure des enthalpies d'immersion	26
III-4.3. Dosage des fonctions oxygénées	28
III-4.4. Point de charge nulle (PCN) du charbon actif	29
III-5. ADSORPTION DU PHENOL EN PHASE AQUEUSE	29
III-5.1. Courbe d'étalonnage	30
III-5.2. Cinétiques d'adsorption de phénol	31
III-5.3. Isothermes d'adsorption	32
III-6. STOCKAGE DES GAZ A HAUTES PRESSIONS	33
IV. RESULTATS ET DISCUSSION.....	37
IV-1. CARACTERISATION DES CHARBONS ACTIFS A BASE DE NOYAUX D'OLIVE	37
IV-1.1. Noyaux d'olive activés par ZnCl ₂	37
IV-1.2. Noyaux d'olive activés par différentes méthodes	39
IV-1.3. Charbons actifs oxydés	45
IV-1.3.a. Texture poreuse	45
IV-1. 3.b. Structure chimique	49
IV-2. ETUDE DES PROPRIETES D'ADSORPTION DES CHARBONS ACTIFS EN MILIEU AQUEUX: ADSORPTION DU PHENOL	53
IV-2.1. Noyaux d'olive activés par ZnCl ₂ à 600°C	53
IV-2.1.a. Cinétiques d'adsorption	53
IV-2.1.b. Isothermes d'adsorption	57
IV-2.2. Noyaux d'olive activés par différentes méthodes	60
IV-2.2.a. Cinétiques d'adsorption	60
III-2.2.b. Isothermes d'adsorption	67
IV-2.3. Charbon actif non traité et traité par HNO ₃	73
IV-2.3.a. Cinétiques d'adsorption	73
V-2.3.b. Isothermes d'adsorption	78
IV-2.3.c. Effet du pH sur l'adsorption	80

IV-3. Stockage des gaz sur le charbon actif CA3 à hautes pressions	82
V. CONCLUSION GENERALE	86
VI. BIBLIOGRAPHIE	88

Symboles et abréviations utilisées :

- **NO** : noyaux d'olives.
- **CA1** : activation des NO par un taux de 0,5 g de ZnCl_2 /g NO à 600°C (1heure).
- **CA2** : activation des NO par un taux de 1g de ZnCl_2 /g NO à 600°C (1heure).
- **CA3** : activation des NO par un taux de 2 g de ZnCl_2 /g NO à 600°C (1heure).
- **CZ1** : activation des NO par un taux de 0,5 g de ZnCl_2 /g NO à 800°C (1heure).
- **CZ2** : activation des NO par un taux de 1g de ZnCl_2 /g NO à 800°C (1heure).
- **CZ3** : activation des NO par un taux de 2g de ZnCl_2 /g NO à 800°C (1heure).
- **CP1** : activation physique des NO par CO_2 à 800°C (1heure).
- **CP2** : activation physique des NO par CO_2 à 800°C (2 heures).
- **CP3** : activation physique des NO par CO_2 à 800°C (3 heures).
- **CC1** : activation combinée des NO par un taux de 0,5 g de ZnCl_2 /g NO à 800°C (1heure de CO_2).
- **CC2** : activation combinée des NO par un taux de 1 g de ZnCl_2 /g NO à 800°C (1heure de CO_2).
- **CC3** : activation combinée des NO par un taux de 2 g de ZnCl_2 /g NO à 800°C (1heure de CO_2).
- **COx1** : charbon actif CA3 oxydé par une solution du HNO_3 (3N).
- **COx2** : charbon actif CA3 oxydé par une solution du HNO_3 (6N).
- - **$H_i(\text{C}_6\text{H}_{12})$** : enthalpie d'immersion des charbons actifs dans le cyclohexane.
- - **$H_i(\text{TXP})$** : enthalpie d'immersion des charbons actifs dans le phosphate de trixylyle.
- - **$H_i(\text{H}_2\text{O})$** : enthalpie d'immersion des charbons actifs dans l'eau.

I. INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières années, la recherche dans le milieu poreux est particulièrement orientée vers la valorisation des déchets industriels et agroalimentaires (résidus pétroliers, bois, noyaux de dattes,...) en vue de leur utilisation dans le traitement des eaux, la décoloration des liquides,... Ces déchets sont produits, chaque jour, en énormes quantités dans plusieurs pays et rejetés dans la nature. Mais, leur exploitation n'est pas encore très développée. Dans ce sens, les recherches sur la valorisation de ces déchets sont multiples et en croissance continue afin d'optimiser leur exploitation.

Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude des conversions thermiques des composés lignocellulosiques pour en tirer des produits plus valorisants comme des charbons actifs. Par ailleurs, la pollution des eaux commence à prendre des dimensions inquiétantes; ainsi, l'élaboration de nouvelles techniques de leur purification fait l'objet de plusieurs recherches. Parmi les techniques de traitement des polluants les plus importantes, on rencontre l'utilisation des matériaux adsorbants qui font l'objet de nombreuses recherches pour améliorer leurs performances et leurs sélectivités. Dans l'industrie, le charbon actif est largement utilisé comme matériau adsorbant dans l'élimination des matières indésirables et ce, aussi bien en milieu liquide (métaux lourds, matières organiques...) qu'en milieu gazeux (composé organiques volatils ou COV); il est, par ailleurs, de plus en plus sollicité dans le stockage des gaz (CH_4 , CO_2 , H_2 ...).

Le présent travail se rapporte à l'étude de l'élaboration de charbons actifs préparés à base d'un composé lignocellulosique (noyaux d'olive), par activation chimique, physique et combinée en vue de leurs applications dans le traitement des eaux et de l'air pollués et dans le stockage des gaz (CH_4 , CO_2 et H_2) à haute pression.

Notre étude est divisée en cinq chapitres qui sont développés comme suit :

- Le premier chapitre traite des généralités sur le charbon actif et du phénomène d'adsorption.
- Le second chapitre décrit la préparation des charbons actifs et la modification de leurs structures chimique ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés dans ce travail.
- Le troisième chapitre se rapporte à l'étude du développement de la texture poreuse des charbons actifs par différentes techniques.

- Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude des propriétés d'adsorption, en milieu aqueux, des charbons actifs oxydés et non oxydés, vis-à-vis du phénol.

- Dans le cinquième chapitre, nous étudierons les propriétés d'adsorption de gaz sur un charbon actif à haute pression.

Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus dans ce travail.

II. PARTIE THEORIQUE

II-1. GENERALITES SUR LE CHARBON ACTIF

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils sont fréquemment utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la décoloration de sucres, la purification d'eau, l'élimination d'odeur, etc.... Ces applications ont considérablement évolué, et aujourd'hui, les charbons actifs peuvent même être utilisés comme support de catalyseurs, stockage de gaz et ainsi stockage d'énergie. Actuellement, environ 275000 tonnes de charbons actifs sont consommées annuellement dans le monde entier [1].

Les charbons actifs peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés comme la houille, les résidus pétroliers, les composés lignocellulosiques (le bois, les noyaux de certains fruits tels que les olives, pêches..., les écales de fruits tels que les noix, les amandes...), par des processus de carbonisation suivis de processus d'activation dûment contrôlés. Les charbons actifs sont composés de microcristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées suivant une orientation aléatoire. Les espaces entre ces cristallites forment les pores dont la distribution de tailles différentes est une surface essentiellement non polaire, même si une légère polarité peut se produire par une oxydation de surface.

La carbonisation des composés lignocellulosiques a été étudiée par plusieurs auteurs [2,3] qui ont abouti aux résultats suivants :

- la dégradation principale du précurseur a lieu dans la gamme de température, 200-350°C, avec évolution de H₂O, CO, CO₂, CH₄, aldéhydes,...etc.
- la distillation des hydrocarbures plus lourds (goudrons) a lieu dans la gamme 350-500°C.
- la perte de masse est relativement faible au-dessus de 500°C, indiquant que les transformations physico-chimiques sont pratiquement terminées et que la structure de base est déjà formée.

L'activation est un traitement qui permet de développer la porosité du matériau en créant de nouveaux pores et en élargissant le diamètre de ceux déjà formés lors de la carbonisation. L'activation peut être physique, chimique ou combinée:

L'activation chimique est généralement effectuée par pyrolyse de divers précurseurs carbonés (composés lignocellulosiques, houille...), en présence d'agents chimiques tels que le ZnCl_2 [4-9], H_3PO_4 [10-13], KOH [14-17] et K_2CO_3 [18-20], à des températures comprises entre 400 et 800°C.

L'activation physique consiste en une oxydation à haute température (800-1100°C) du matériau de départ par un agent gazeux (CO_2 , H_2O , O_2 ,...) [27-29]. Elle s'effectue en deux étapes :

- la première, dite carbonisation, est en général menée à des températures relativement modérées. Le but de cette étape est l'élimination des composés organiques volatils,
- lors de la seconde étape, le matériau subit une activation poussée par un traitement au dioxyde de carbone ou à la vapeur d'eau, dans le but d'élargir les pores et d'augmenter la surface spécifique.

L'activation combinée consiste à activer le précurseur à haute température (600-800°C) par des agents oxydants gazeux (vapeur d'eau, dioxyde de carbone), en présence de composés chimiques (ZnCl_2 , H_3PO_4) [27-29].

II-1.1. Microstructure du charbon actif

La structure du charbon est formée d'un assemblage aléatoire de feuillets plans constituée par des polycycles aromatiques (feuillets de graphène), appelés Unité Structurales de Base (USB). L'espace libre entre ces feuillets constitue la porosité du charbon actif.

Le charbon actif ne possède pas l'arrangement hexagonal du graphite avec empilement des plans de base (figure 1). Ces plans sont désorientés les uns par rapport aux autres, ce qui confère aux charbons actifs une structure de type turbostratique.

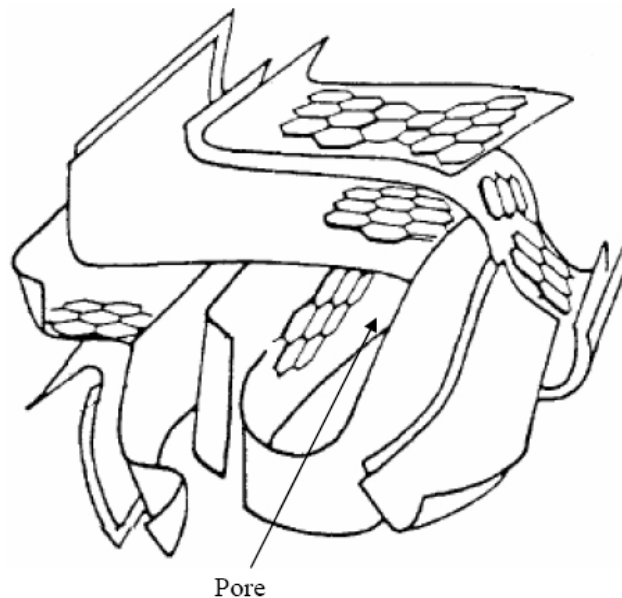


Figure 1 : Représentation schématique de la microstructure du charbon actif [30].

II-1.2. Texture du charbon actif

Les caractéristiques texturales du charbon actif jouent un rôle important au niveau des capacités et des cinétiques d'adsorption. La texture poreuse est en générale caractérisée par deux principaux paramètres : la surface spécifique et la porosité [31].

La surface spécifique est la surface totale par unité de masse accessible aux molécules de l'adsorbat (gaz ou liquide).

La porosité d'un adsorbant est généralement classée suivant leur taille en trois types de pores (figure 2) selon l'IUPAC [32].

- **Micropores :** largeur de pores inférieure à 2 nm.
- **Mésopores :** largeur de pores comprise entre 2 nm et 50 nm.

- **Macropores** : largeur de pores supérieure à 50 nm.

Les micropores peuvent, quant à eux, être divisés en deux catégories :

- **Ultramicropores** : largeur de pores inférieure à 0,7 nm.
- **Supermicropores** : largeur de pores comprise entre 0,7 nm et 1,4 nm.

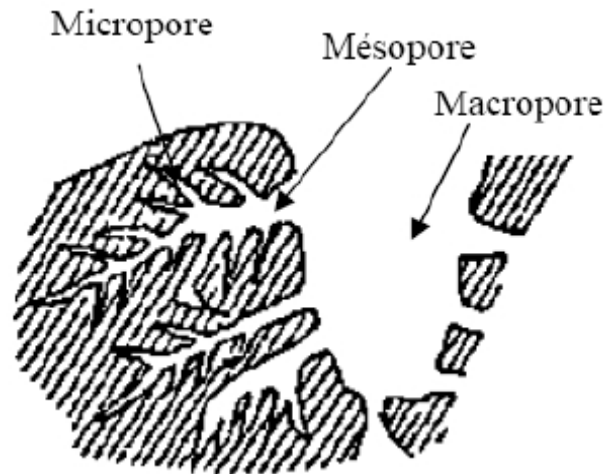


Figure 2 : Représentation schématique de la texture poreuse d'un charbon actif.

II-1.3. Structure chimique du charbon actif

La structure chimique du charbon actif dépend principalement du mode de préparation de ce dernier et de la nature de la matière première utilisée. De plus, la présence de nombreuses fonctions superficielles formées au cours de la fabrication du charbon actif, peut conférer le type de surface du charbon actif.

Les groupements fonctionnels qui se trouvent à la surface des charbons actifs sont de trois types : acides, basiques et neutres; ils sont représentés sur la figure 3.

Les fonctions de surface du charbon actif sont créées lors d'un traitement oxydant mais, également, lors de l'étape d'activation. Néanmoins, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores; ce sont surtout les fonctions acides carboxyliques, lactones, phénoliques, et carbonyles.

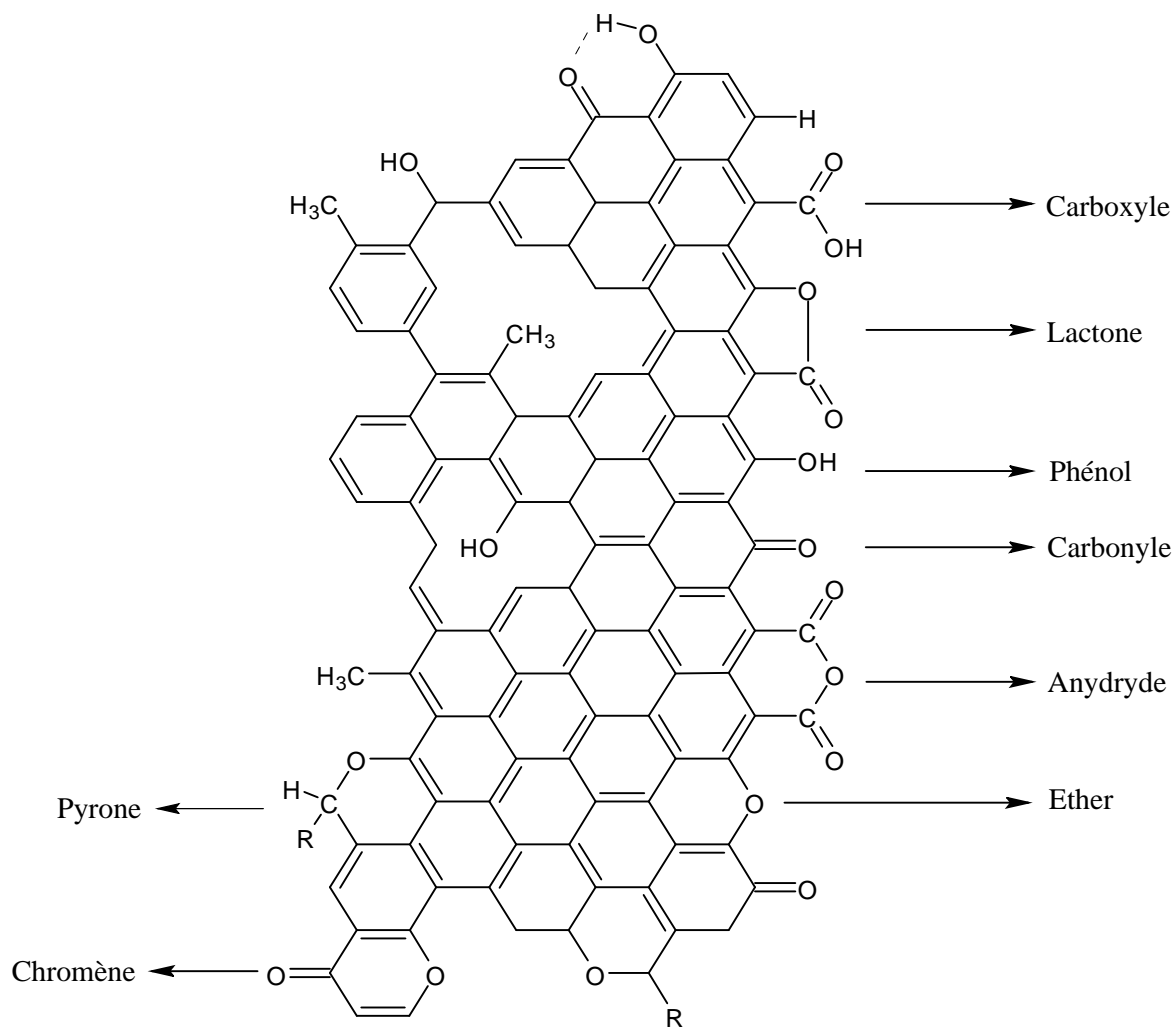


Figure 3 : Principales fonctions présentes à la surface du charbon actif

II-1.4. Modification de la structure chimique du charbon actif

L'oxydation des charbons actifs est réalisée après l'étape d'activation. Elle permet d'implanter des groupes oxygénés à la surface des charbons actifs. Cette oxydation a lieu avec des agents oxydants liquides ou gazeux. Les agents liquides utilisés sont notamment l'acide nitrique [16, 33-37], l'eau oxygénée [34,36-38], et le peroxydisulfate d'ammonium [34,36,37,39-41]. Les oxydants gazeux utilisés sont l'air [42-45], l'ozone [46,47] et l'oxygène [48,49].

A titre d'exemple, la figure 4 donne le cas de l'oxydation d'un charbon actif par l'acide nitrique, puissant agent oxydant.

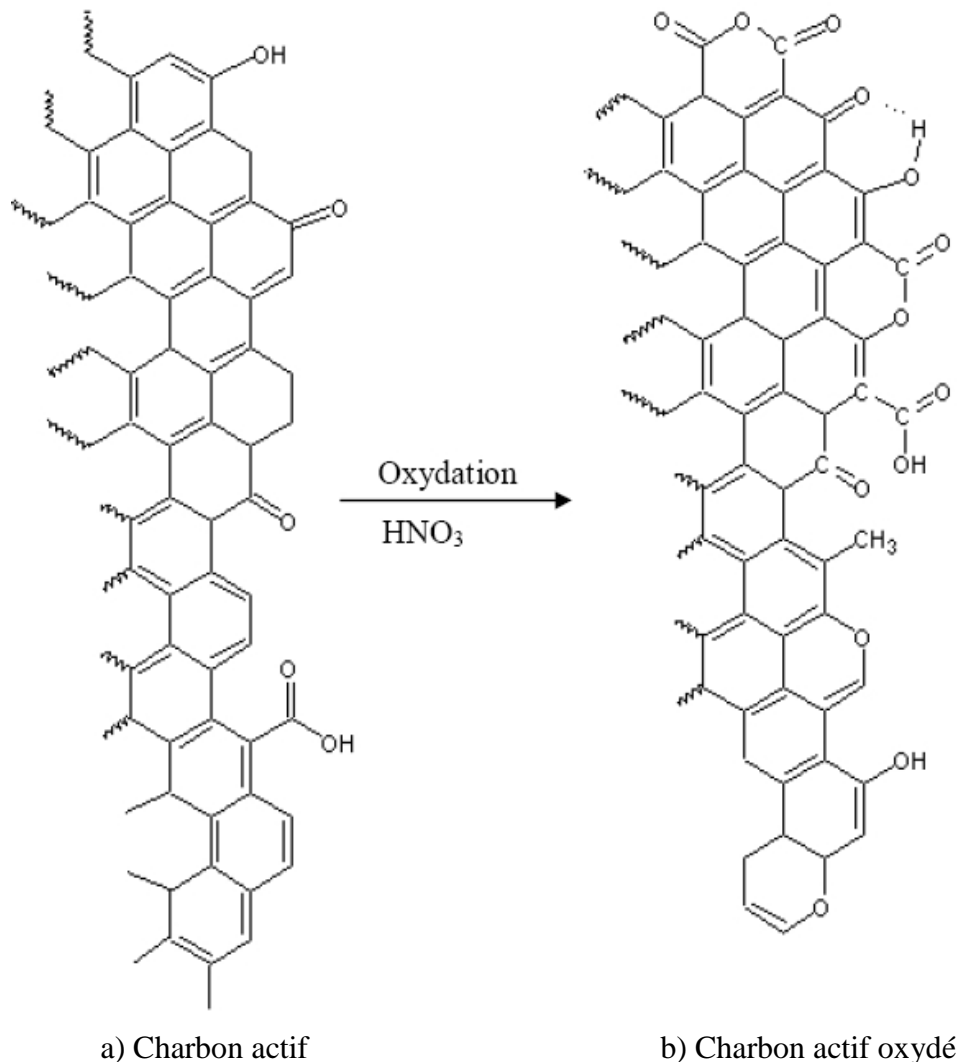


Figure 4 : Représentation de l'oxydation d'un charbon actif par l'acide nitrique.

L'identification et la quantification des fonctions de surface d'un charbon actif peuvent être réalisées par la méthode de Boehm [50-52] qui repose sur la force acido-basique des fonctions de surface.

Les fonctions basiques sont dosées par une solution d'acide chlorhydrique. Les groupements acides de la surface des charbons actifs sont neutralisés par les quatre bases suivantes, de forces décroissantes :

- C_2H_5ONa neutralise les fonctions carboxyliques, phénoliques, lactones et carbonyles.
- $NaOH$ neutralise les groupes carboxyliques, phénoliques et lactones.
- Na_2CO_3 neutralise les fonctions carboxyliques et phénoliques.
- $NaHCO_3$ neutralise les groupes à caractère carboxylique.

II-2. PHENOMENE D'ADSORPTION

II-2.1. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de l'adsorbat (gaz ou de liquide) se fixent sur la surface d'un solide (adsorbant).

Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique ou **physisorption** et adsorption chimique ou **chimisorption**.

Lors de l'adsorption physique, les atomes de la surface du solide et les molécules de l'adsorbat sont liées par des forces d'interaction faibles dites forces de Van Der Waals (< 40 KJ/mol). L'adsorption physique est complètement réversible, les cycles d'adsorption et de désorption se produisent alternativement sans changement de la nature chimique de l'adsorbat.

Lors de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons chimiques, entre les atomes de la surface de l'adsorbant et les molécules de l'adsorbat. L'énergie d'adsorption caractérisant ce phénomène est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique (entre 50 et 200 KJ/mol). Le changement de la nature chimique de l'adsorbat durant la désorption est la preuve de l'irréversibilité du phénomène d'adsorption (lors de la désorption, on ne récupère plus l'adsorbat initial).

II-2.2. Isothermes d'adsorption de gaz

Le phénomène d'adsorption est généralement représenté par une courbe isotherme dite « isotherme d'adsorption ». Cette dernière représente la variation de la quantité de gaz adsorbé par unité de masse de l'adsorbant, à une température constante, en fonction de la pression relative du gaz à l'équilibre.

Les isothermes d'adsorption d'un gaz peuvent être classées en six types selon l'IUPAC [32].

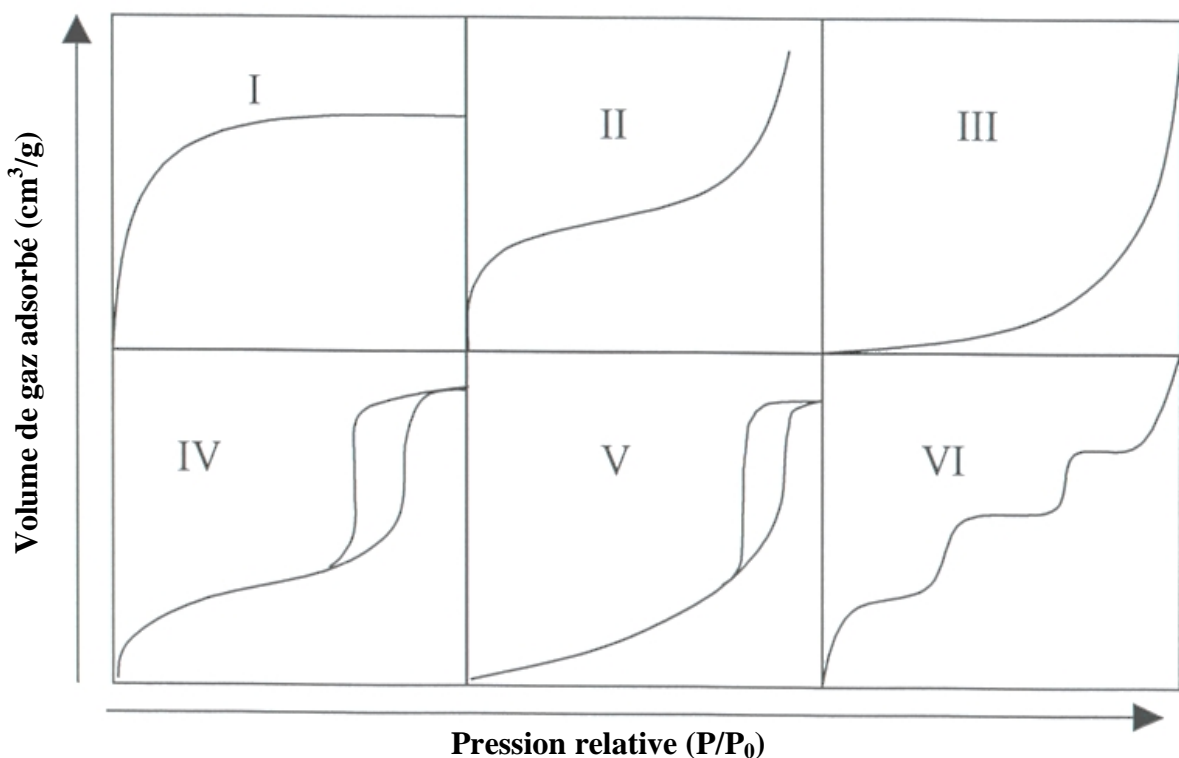


Figure 5: Classification des isothermes d'adsorption.

L'isotherme de type I correspond à l'adsorption sur des solides microporeux (diamètres de pores < 2 nm) ou sur des solides macroporeux; c'est le cas fréquemment rencontré pour les charbons actifs et les zéolithes. Cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche ou d'un remplissage des micropores avec saturation.

L'isotherme de type II correspond à l'adsorption en multicouches sur des solides macroporeux (diamètres de pores > 50 nm). Elle est caractérisée par une chaleur d'adsorption (E_a) plus grande que la chaleur de liquéfaction (E_L) de l'adsorbat.

L'isotherme de type III est rencontrée dans le cas de l'adsorption en multicouches sur des solides macroporeux (diamètres de pores > 50 nm). Elle est caractérisée par une chaleur d'adsorption voisine à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat (la vitesse d'adsorption est beaucoup plus faible que dans le cas du type II).

L'isotherme de type IV est apparentée aux solides mésoporeux; elle présente une boucle d'hystérésis associée au remplissage des mésopores par condensation capillaire.

L'isotherme de type V correspond également à l'adsorption sur des solides mésoporeux. Comme dans le cas de l'isotherme de type III, on assiste à la formation des multicouches dès les basses pressions avec le phénomène de condensation capillaire.

L'isotherme de type VI est appelée isotherme à marches et correspond à des solides non poreux dont la surface est parfaitement homogène.

De la même façon, quatre boucles d'hystérésis typiques ont été retenues [32] (figure 6) :

- **Boucle de type H₁** pour les matériaux présentant une distribution étroite de pores de taille uniforme.

- **Boucle de type H₂** pour les matériaux dont la structure des pores est plus complexe et se compose de réseaux intimement liés à des pores de tailles et formes différentes, possédant souvent un goulot d'étranglement.

- **Boucle de type H₃** pour les matériaux composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fentes.

- **Boucle de type H₄** pour les matériaux également composés de pores en forme de fentes mais dont la distribution de la taille se situe principalement dans le domaine microporeux.

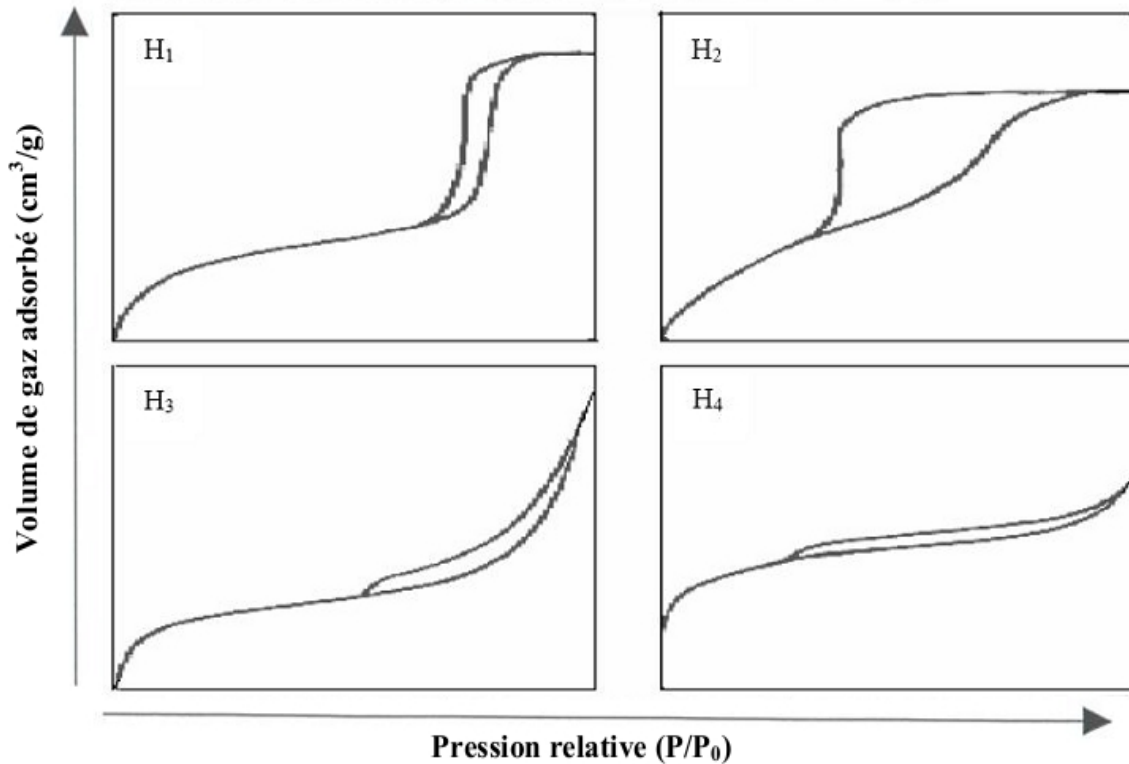


Figure 6: Classification des boucles d'hystérésis selon l'IUPAC [32].

II-3. MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Il existe de nombreuses équations pour modéliser les isothermes d'adsorption. Les modèles de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T), Dubinin-Radushkevich, Langmuir et Freundlich sont les plus fréquemment utilisés.

II-3.1. Théories de l'adsorption en phase gazeuse

II-3.1.a. Théorie de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T)

La théorie de B.E.T [53] proposée en 1938, repose sur l'adsorption en multicouches d'un gaz par un solide en fonction de la pression, à température constante.

Cette théorie se base sur les hypothèses suivantes :

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

L'équation de B.E.T s'écrit sous la forme :

$$\frac{(P/P_0)}{V_a[1 - (P/P_0)]} N \frac{1}{V_m C} < \frac{(C-1) P}{V_m C P_0} \quad (1)$$

avec :

V_a (cm³/g) : volume de gaz adsorbé à la pression relative $\frac{P}{P_0}$.

V_m (cm³/g) : volume de gaz adsorbé par toute la surface recouverte d'une monocouche.

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

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

En traçant $\frac{(P/P_0)}{V_a[1 - (P/P_0)]}$ en fonction $\frac{P}{P_0}$, on obtient théoriquement, une droite de pente $\frac{(C-1)}{V_m C}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{V_m C}$; mais, en pratique, la linéarisation est, en général, valable dans le domaine $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$; on en déduit alors, les valeurs de V_m et C .

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

$$S_{BET} = \frac{V_m}{22400} \cdot N \cdot \sigma \quad (3)$$

où σ et N représentent l'aire d'encombrement superficiel de la molécule d'adsorbat et le nombre d'Avogadro, respectivement. Dans le cas de l'azote, à 77 K, $\sigma_{N_2} = 16,2 \text{ \AA}^2$

II-3.1.b. Théorie de Dubinin [52-57]

L'origine de la théorie Dubinin est basée sur la corrélation entre la quantité adsorbée et le potentiel thermodynamique de Polanyi [58]:

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

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

L'équation de Dubinin-Astakhov (D.A) [54,55] régissant l'adsorption par les solides microporeux s'écrit :

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

avec :

W (cm^3/g) : volume de gaz adsorbé par gramme de solide sous la pression relative $\left(\frac{P}{P_0} \right)$ et à la température T .

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

A : potentiel de Polanyi.

: coefficient d'affinité de l'adsorbat.

n : exposant reflétant l'hétérogénéité du solide.

L'équation de Dubinin-Radushkevich (D.R) [56,57], dérivant de l'équation de Dubinin-Astakhov (D.A) et utilisée dans le cas des charbons actifs pour lesquels n est égale à 2, s'écrit sous la forme :

$$W = W_0 \cdot \exp \left[- \frac{RT \cdot \log \frac{P_0}{P}}{E_0} \right]^2 \quad (6)$$

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

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

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

ou encore, $\log W = \log W_0 - D \left(RT \log \frac{P_0}{P} \right)^2$ (8)

avec : $D = \frac{B}{R^2}$ (9)

où B représente la constante structurale de l'adsorbant liée à son énergie caractéristique E_0 [59] par :

$$E_0 \text{ (KJ/mol)} \approx \frac{0,01915}{\sqrt{B}} \quad (10)$$

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

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

$$W \text{ (cm}^3\text{/g)} = \frac{V.M}{22400.d} \quad (11)$$

où d : densité de l'adsorbat à l'état adsorbé.

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

M : masse molaire de l'adsorbat.

II-3.2. Modèles d'adsorption en phase aqueuse :

De nombreux auteurs ont établi la relation entre la quantité du soluté adsorbé et sa concentration à l'équilibre, dans la phase liquide.

Les modèles les plus couramment utilisés sont ceux de Langmuir et de Freundlich.

II-3.2.a. Modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir [60] est la première théorie développée, relative à l'adsorption en monocouche. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- les sites d'adsorption sont tous équivalents.
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

- chaque site peut recevoir une seule entité (formation d'une monocouche).
- l'énergie d'adsorption d'une entité est la même pour tous les sites.

L'équation de Langmuir s'écrit :

$$q_e = \frac{Q_0 \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (12)$$

où :

q_e (mg/g) : quantité du soluté adsorbé à l'équilibre.

Q_0 (mg/g) : quantité maximale du soluté adsorbé.

C_e (mg/L) : concentration résiduelle (à l'équilibre) du soluté non adsorbé.

K_L : constante d'adsorption de Langmuir.

L'équation (12) a été traitée sous sa forme linéaire :

$$\frac{C_e}{q_e} \cdot \frac{1}{K_L \cdot Q_0} < \frac{C_e}{Q_0} \quad (13)$$

En portant $\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de C_e , on obtient théoriquement une droite, permettant

ainsi de déterminer les deux paramètres importants d'adsorption K_L et Q_0 .

II-3.2.b. Modèle de Freundlich [61].

Freundlich a établi une isotherme empirique principalement utilisée pour l'adsorption d'un soluté en solution ; son expression est formulée de la façon suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (14)$$

K_F et n ($n > 1$) étant des constantes.

q_e (mg/g) : quantité de soluté adsorbé, à l'équilibre.

C_e (mg/L) : concentration résiduelle du soluté, à l'équilibre.

On peut écrire la relation (14) sous la forme linéaire :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (15)$$

En traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, nous aurons une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à

l'origine $\ln K_F$.

II-4. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique permet d'obtenir des informations sur les mécanismes d'adsorption, en particulier sur les mécanismes de transfert et de diffusion pendant le processus d'adsorption. Elle permet aussi d'établir les conditions d'équilibre avant de réaliser les isothermes d'adsorption. La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de soluté dans la solution en fonction du temps de contact avec le matériau.

Avant d'atteindre l'état d'équilibre, le système passe par trois étapes pouvant affecter le processus d'adsorption :

- La première étape est le transfert du soluté (molécules de l'adsorbat) du sein de la solution à travers le film entourant les particules solides (surface externe). En effet, cette région appelée aussi interface solide/solution où "diffusion externe".
- La deuxième étape s'opère lorsque le solide possède une surface poreuse. Dans ce cas, la diffusion de l'adsorbat s'effectue dans les pores de l'adsorbant. Elle est dite "diffusion intraparticulaire".
- Finalement, dans la troisième étape, l'adsorbat arrive aux sites actifs pour être adsorbé chimiquement ou physiquement. Cette étape est appelée "réaction de surface".

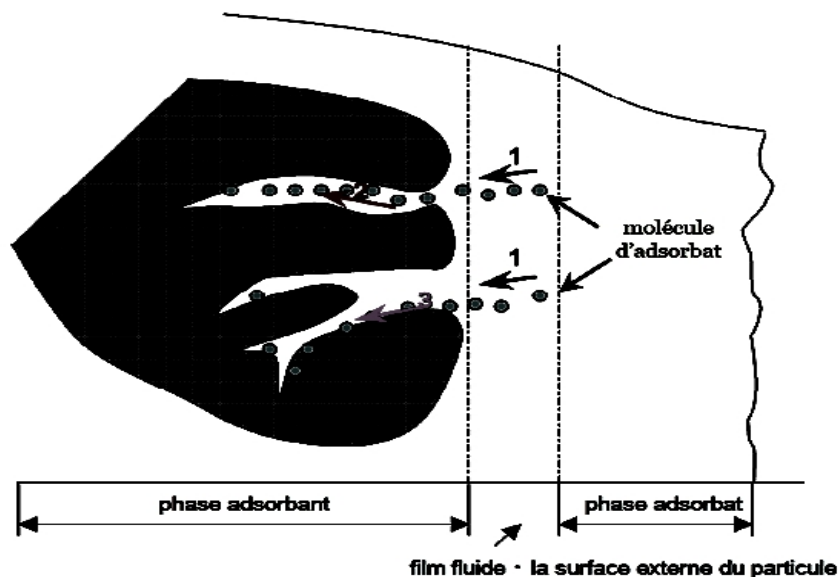


Figure 7: Schéma du mécanisme de transport d'une molécule d'adsorbat au sein d'une particule du charbon actif: 1- diffusion externe ; 2- diffusion intraparticulaire (dans les pores) ; 3- réaction de surface.

II-4.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Comme dans le cas des isothermes d'adsorption, les cinétiques d'adsorption peuvent être également modélisées.

Les modèles cinétiques couramment utilisés pour étudier le mécanisme d'adsorption sont ceux de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre et de diffusion intraparticulaire.

II-4.1.a. Modèle du pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre ou modèle de Lagergren [62] a été établi pour l'adsorption en phase liquide et n'est applicable que dans les premières minutes du phénomène d'adsorption. Il nécessite de connaître au préalable la quantité adsorbée à l'équilibre.

Le modèle de Lagergren s'exprime selon la forme différentielle suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (16)$$

L'intégration de (16) donne :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_1}{2,203} \cdot t \quad (17)$$

avec: k_1 (min^{-1}) : constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo-premier ordre,

q_e (mg/g) : quantité du soluté adsorbé à l'équilibre.

q_t (mg/g) : quantité de soluté adsorbé à l'instant t .

t (min) : temps de contact.

Le tracé de $\ln (q_e - q_t)$ en fonction de t donne une droite de pente k_1 et d'ordonnée à l'origine $\ln (q_e)$.

II-4.1.b. Modèle du pseudo-second ordre

Le modèle du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique d'adsorption [63]. Ce modèle cinétique de pseudo-second ordre est formulé comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (18)$$

L'intégration de l'équation (18) donne :

$$\frac{t}{q_t} \approx \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} < \frac{t}{q_e} \quad (19)$$

avec :

k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$): constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo-second ordre.

q_e (mg/g): quantité du soluté adsorbé à l'équilibre.

q_t (mg/g): quantité du soluté adsorbé à l'instant t .

t (min): temps de contact.

Les paramètres cinétiques de ce modèle peuvent être obtenues grâce à la représentation :

$\frac{t}{q_t}$ en fonction de t , où $\frac{1}{q_e}$ est la pente et $\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2}$ est l'ordonnée à l'origine.

II-4.1.c. Modèle de diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire ou modèle de Weber et Morris [64] a été appliqué au système "charbon actif-phénol" afin de mettre en évidence le type de mécanisme de diffusion qui intervient dans le phénomène d'adsorption. Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_d \cdot t^{1/2} + C \quad (20)$$

q_t : quantité de soluté adsorbé au temps t (mg/g).

K_d : constante de diffusion intraparticulaire ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$).

C : épaisseur de la couche limite (mg/g).

II-5. ENTHALPIE D'IMMERSION

Cette technique permet également de caractériser la texture poreuse et la structure chimique des charbons à partir de leurs enthalpies d'immersion dans un liquide, ces dernières reflétant les énergies d'interaction solide-liquide.

II-5.1. Définition

L'immersion d'un solide dans un liquide avec lequel il ne réagit pas et dans lequel il ne se dissout pas, se traduit toujours par un dégagement de chaleur qu'on appelle "chaleur d'immersion" [65], consécutive aux interactions entre les molécules du liquide d'immersion et la surface du solide.

Stoeckli et Kraehenbuhl [66,67] ont montré que l'enthalpie d'immersion des micropores des charbons actifs dans des liquides organiques, charbons pour lesquels $n = 2$ dans l'équation de Dubinin-Astakhov [54,55], peut être calculée par la relation suivante :

$$(- H_i)_{th} = \frac{E_0 W_0 \sqrt{f}}{2V_m} (1 < rT) \quad (21)$$

avec : E_0 (J/mol) : énergie caractéristique du solide.

: coefficient d'expansion thermique du liquide d'immersion.

V_m (cm³/mol) : volume molaire du liquide d'immersion à la température T.

: coefficient d'affinité de l'adsorbat.

Le phénomène de dégagement de chaleur d'immersion n'est facilement mesurable qu'avec des solides présentant une surface assez importante.

Par ailleurs, il est possible de déterminer la surface spécifique d'un solide à partir de l'enthalpie d'immersion de un gramme de solide, H_i , dans un liquide, vis-à-vis duquel on connaît la chaleur d'immersion par unité de surface de ce solide, h_i^0 [68,69]:

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = \frac{UY_i}{h_i^0} \quad (22)$$

II-5.2. Surface externe

L'enthalpie d'immersion expérimentale $(- H_i)_{exp}$ peut présenter un excès sur l'enthalpie d'immersion théorique $(- H_i)_{th}$; ce dernier peut être attribué, soit à la présence d'impuretés qui se dissolvent pendant l'immersion donnant ainsi une certaine chaleur, soit à la présence d'une surface autre que celle des micropores, appelée " surface externe " (mésopores et macropores) [66,67].

Les deux grandeurs $(- H_i)_{exp}$ et $(- H_i)_{th}$ sont reliées entre elles par la relation suivante [66,67]:

$$(- H_i)_{exp} = (- H_i)_{th} + h_i^0 \cdot S_{ext} \quad (23)$$

où : h_i^0 (mJ/m²) représente l'enthalpie d'immersion spécifique de la surface externe dans le liquide d'immersion; la valeur de h_i^0 est, en général, connue.

III. PARTIE EXPERIMENTALE

III-1. Préparation des charbons actifs par différentes méthodes

III-1.1. Préparation des noyaux d'olive pour le processus d'activation

Après séchage à l'étuve pendant 15 heures, les noyaux d'olive sont broyés et tamisés, pour obtenir une poudre de dimension inférieure à 0,315 mm de tamis AFNOR. Cette poudre est ensuite séchée à 110°C et conservée dans des flacons à l'abri de l'air et de l'humidité.

III -1-1-a. Activation chimique par $ZnCl_2$

La poudre des noyaux d'olive est imprégnée par différents taux de $ZnCl_2$ exprimé en gramme d'agent activant par gramme de poudre des noyaux d'olive. Le mélange de noyaux d'olive-agent activant est carbonisé sous un courant de gaz inerte, N_2 , avec une vitesse de chauffe de 5°C/min jusqu'à la température choisie, et maintenu à cette température pendant une heure. Notons que, avant chaque expérience d'activation, le réacteur (Four tubulaire "CARBOLITE") contenant le mélange "noyaux d'olive-agent activant" est purgé par un courant d'azote pendant une heure.

Après refroidissement sous gaz inerte (N_2), le carbonisât obtenu est traité par une solution d'acide chlorhydrique (0,1N), à ébullition sous reflux pendant 3 heures pour éliminer l'excès d'agent activant. Les chlorures sont alors éliminés par lavage à l'eau distillée bouillante jusqu'à ce que le test du filtrat au nitrate d'argent soit négatif.

Après séchage à l'étuve à 110°C pendant 3 heures, les charbons actifs sont conservés dans des flacons à l'abri de l'air et de l'humidité.

III-1-1-b. Activation physique par CO_2

La poudre des noyaux d'olive est placée dans un four tubulaire (figure 8) et carbonisée sous un courant d'azote avec une vitesse de chauffe de 5°C/min jusqu'à la température finale (800°C); à cette température on substitue le gaz inerte (N_2) par l'agent oxydant (CO_2) pendant différentes périodes de palier (1, 2 et 3 heures). Après refroidissement sous gaz inerte (N_2), le carbonisât obtenu est lavée avec l'eau distillée bouillante et séché à l'étuve à 110°C pendant 3 heures.

III-1-1-c. Activation combinée par $ZnCl_2$ et CO_2

La technique de combiner l'activation chimique et l'activation physique permet d'élargir le diamètre des pores par conversion des micropores en mésopores. L'objectif de cette activation est de produire des charbons actifs fortement mésoporeux. A cet effet, on propose un processus original d'activation basé sur l'activation chimique par $ZnCl_2$.

La poudre (noyaux d'olive) est imprégnée par différents taux de $ZnCl_2$ et carbonisée à $800^\circ C$ sous un gaz inerte (N_2) avec une vitesse de chauffe de $5^\circ C/min$. Quand la température a atteint $800^\circ C$, l'azote est remplacé par un courant de CO_2 et l'activation est poursuivie pendant une heure à cette température. Après refroidissement sous gaz inerte (N_2), le carbonisât est traité par une solution de HCl à reflux pendant 3 heures, et lavé avec de l'eau distillée bouillante pour enlever les produits chimiques restants. La figure 8 montre l'équipement utilisé dans le processus d'activation.

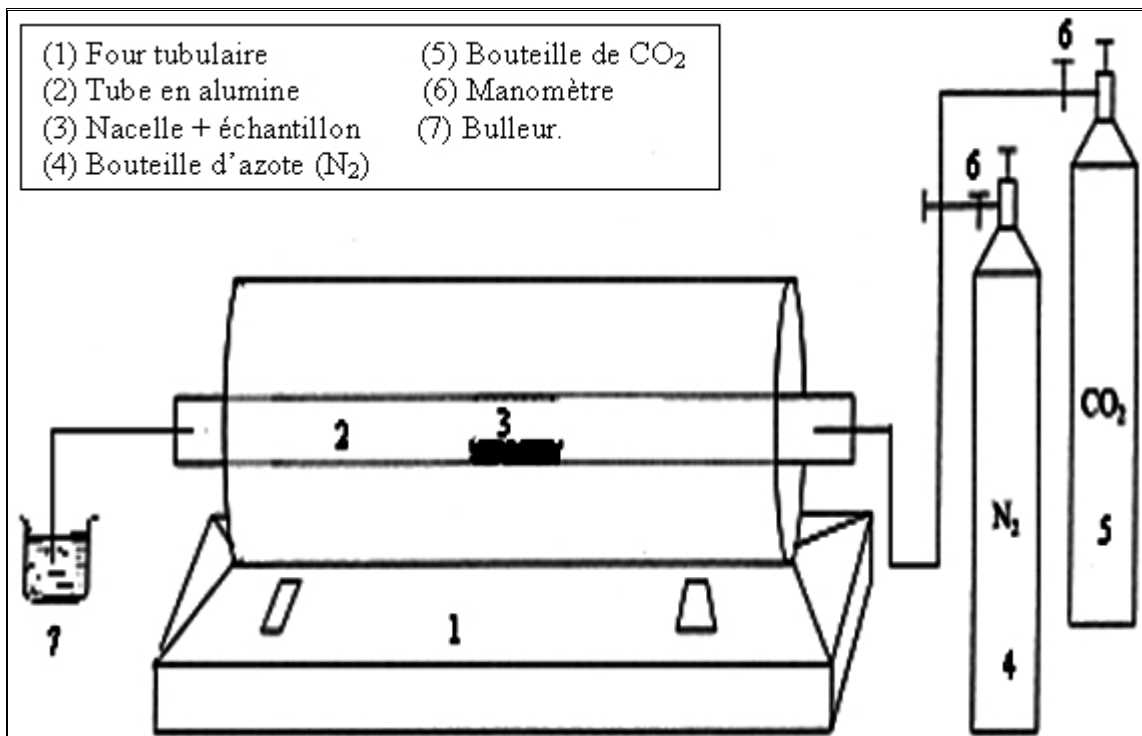


Figure 8: Représentation schématique du montage utilisé pour la pyrolyse.

II-2. Détermination du rendement en charbon actif

Les rendements en charbons actifs sont déterminés par pesée avant et après l'activation des noyaux d'olive.

Le rendement est déterminé par la relation suivante :

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{\text{masse finale du carbonisât après l'étape de l'activation}}{\text{masse initiale des noyaux d'olive avant l'activation}} \cdot 100 \quad (24)$$

II-3. OXYDATION DU CHARBON ACTIF

Nous avons fait subir au charbon actif CA3 préparé précédemment, une oxydation par des solutions d'acide nitrique de différentes concentrations, afin de modifier sa structure chimique superficielle et d'étudier l'influence de cette oxydation sur sa texture poreuse.

Dans un erlenmeyer de 150 mL, on introduit 5 grammes d'échantillon, puis on rajoute 50 mL de solution d'acide nitrique de concentration donnée; l'ensemble est placé dans un bain thermostaté, réglé à la température 80°C, et agité d'une façon régulière pendant 2 heures.

L'échantillon est ensuite filtré et lavé à l'eau distillée à ébullition jusqu'à ce que le pH du surnageant soit constant. Enfin, le charbon actif oxydé est séché à l'étuve à 110°C pendant 3 heures.

III-4. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES CHARBONS ACTIFS PREPARES

Dans ce travail, nous avons utilisés deux méthodes pour déterminer les caractéristiques texturales des charbons actifs, la méthode d'adsorption d'azote à 77K et la calorimétrie d'immersion. Quant aux propriétés structurales, elles ont été caractérisées par la détermination du point de charge nulle (PCN), le dosage de Boehm, l'analyse élémentaire et la calorimétrie d'immersion dans l'eau.

III-4.1. Détermination des isothermes d'adsorption de gaz

Le changement de la texture poreuse des matériaux préparés est suivi par la mesure de la quantité d'azote adsorbée à -196°C dans un appareil volumétrique « ASAP 2010 » représenté sur la figure 9.

Les caractéristiques texturales, surface spécifique BET (S_{BET}), volume microporeux (W_0) et volume poreux total (V_T) sont obtenues à partir de la théorie BET appliquée aux isothermes d'adsorption ($0,05 < \frac{P}{P_0} < 0,35$), à partir de la théorie de Dubinin–Radushkevich

appliquée aux isothermes d'adsorption ($\frac{P}{P_0} < 0,15$) et déduit des isothermes d'adsorption à

$\frac{P}{P_0} = 0,97$, respectivement.

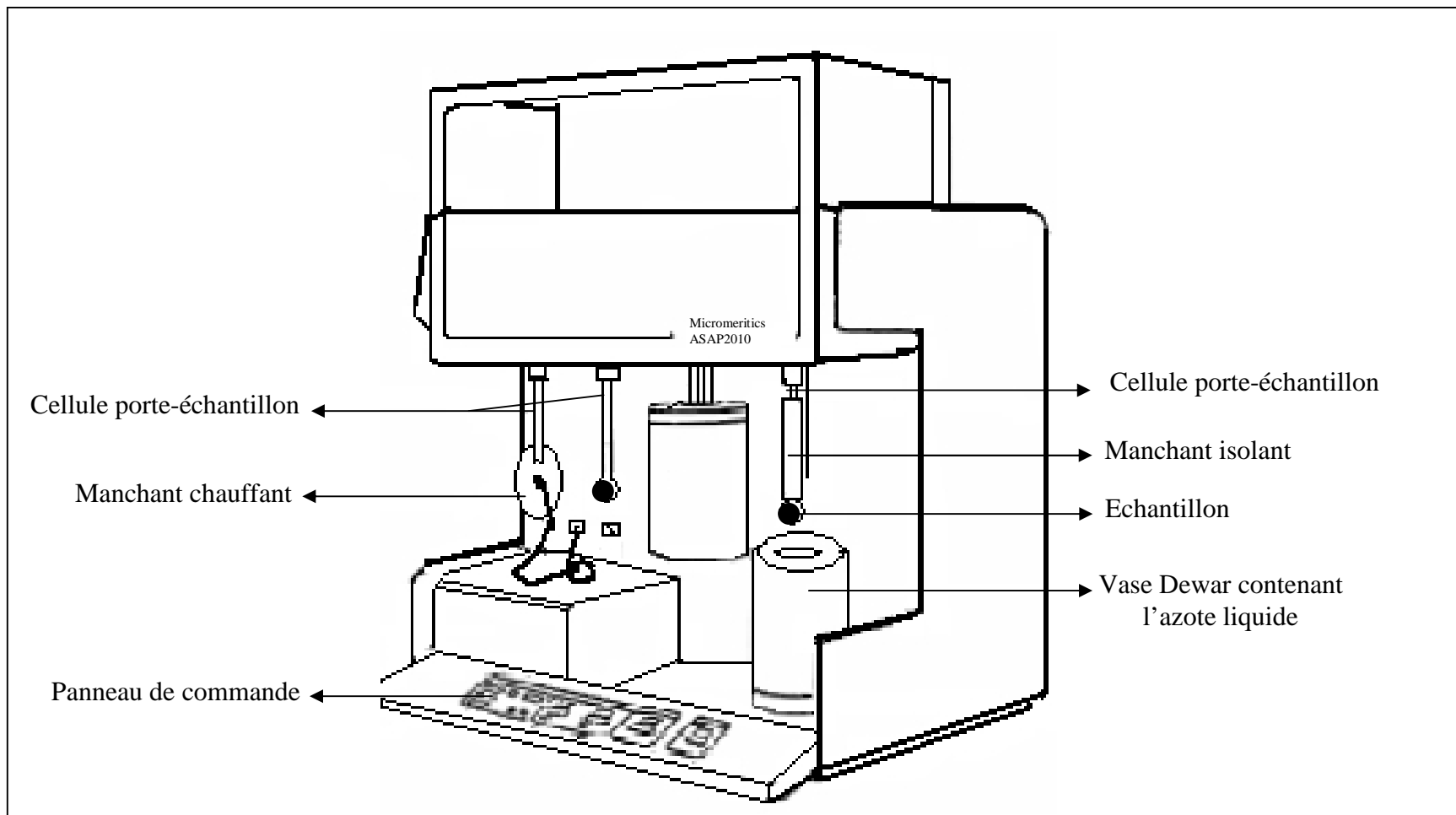


Figure 9: Illustration du système ASAP2010 utilisé pour la détermination des isothermes d'adsorption de gaz

III-4.2. Mesure des enthalpies d'immersion

Les mesures des enthalpies d'immersion sont réalisées dans un calorimètre de type "CALVET" [70-73], en utilisant la méthode de l'ampoule à pointe fragile [74]. Le calorimètre avec le tube-laboratoire est représenté par la figure 10.

Dans le tube laboratoire, nous introduisons une dizaine de centimètres cubes du liquide d'immersion.

Nous introduisons environ 0,1 g d'échantillon dans l'ampoule de verre préalablement tarée. L'échantillon est dégazé à 150°C sous un vide de 10^{-3} à 10^{-4} mmHg.

L'ampoule de verre est ensuite scellée sous vide puis pesée. L'ampoule est maintenue dans le tube-laboratoire, au sein du liquide, à travers un bouchon en téflon formant 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 de 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 verre par l'intermédiaire d'une pince située à la partie supérieur du tube d'introduction.

Quand on introduit tout cet ensemble dans la cellule laboratoire au sein du calorimètre, il faut attendre environ une heure 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 de verre et le solide sont à la même température que celle de l'enceinte externe. On peut alors procéder à la mesure de la chaleur d'immersion; il suffit, pour cela, de briser la pointe fragile de l'ampoule de verre en ouvrant la pince et appuyant légèrement sur la baguette de verre, ce qui entraîne la montée du liquide d'immersion dans l'ampoule contenant l'échantillon.

La chaleur dégagée (Q) est mesurée par l'intégration du signal obtenu (figure 11). La courbe $\frac{dQ}{dt}$ appelée thermogramme représente la variation du flux thermique $\dot{Q}(t)$ en

fonction du temps :

$$\dot{Q}(t) = \frac{dQ}{dt} \quad \text{où} \quad Q = \int_{t_0}^{t_r} \dot{Q}(t).dt \quad (25)$$

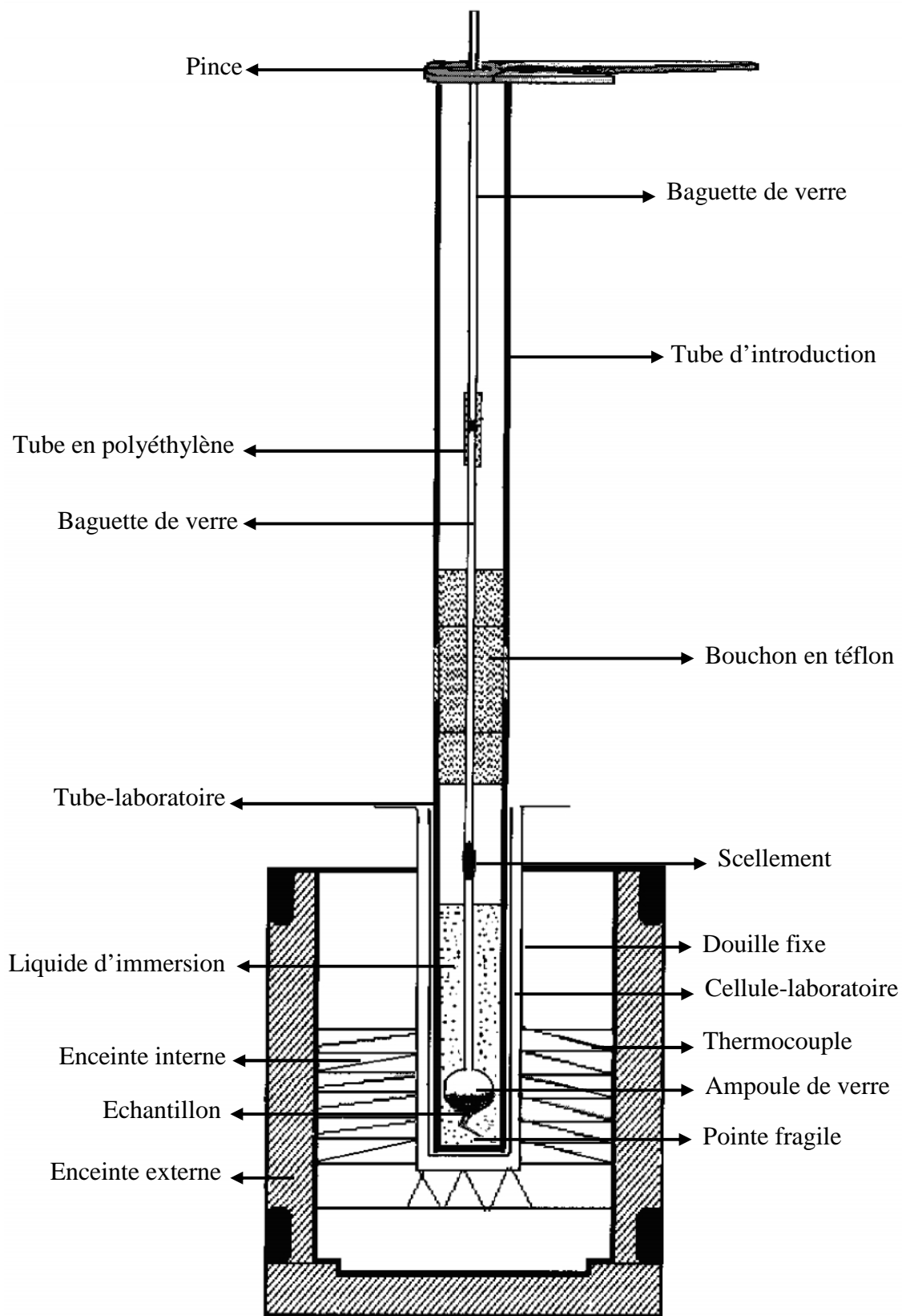


Figure 10: Schéma du calorimètre « CALVET » avec le tube-laboratoire, utilisé pour la mesure des enthalpies d'immersion.

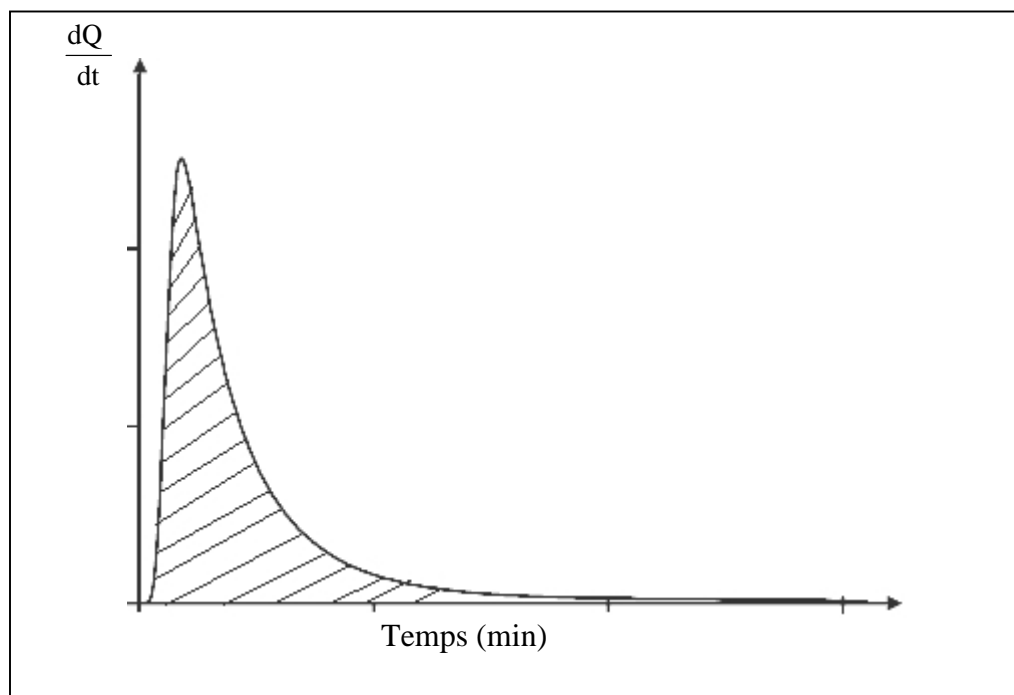


Figure 11: Courbe de variation du flux thermique en fonction du temps.

III-4.3. Dosage des fonctions oxygénées

Le dosage des fonctions de surface des charbons actifs étudiés est effectué selon la méthode de Boehm [48-50]. Dans des erlenmeyers de 150 mL, on introduit 0,5g du charbon avec 25 mL d'une solution de NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH (0,05 mol/L) ou de HCl (0,05 mol/L). Les erlenmeyers sont placés dans un bain thermostaté à 25°C et agités avec une vitesse régulière pendant 48 heures.

Pour la détermination des fonctions acides, l'excès de chaque solution (filtrat) de la base (NaHCO_3 , Na_2CO_3 ou NaOH) est dosé en retour une solution de HCl (0,05 mol/L) à l'aide d'une micro-burette automatique.

Pour le dosage des fonctions basiques, la solution de HCl en excès est dosée en retour par une solution de NaOH (0,05 mol/L).

Par une simple application de la relation d'équivalence, on calcule le nombre d'équivalents grammes de fonctions acides ou basiques présentes sur la surface du charbon.

III-4.4. Point de charge nulle (PCN) du charbon actif

Le point de charge nulle (PCN) correspond au pH de la surface du charbon actif présentant une charge nulle.

Pour déterminer le PCN du charbon actif (CA3) et des charbons oxydés (CAOx1 et CAOx2), nous avons utilisé la méthode décrite par Lopez-Ramon et Coll. [75]. Cette méthode consiste à déterminer le point de charge nulle du charbon actif (PCN) à partir d'une solution de NaCl (0,01N) de volume 50 mL ajusté par l'addition de NaOH ou de HCl pour obtenir des pH différents; cette solution est ajoutée à 0,1g de charbon actif contenue dans un erlenmayer de 150 mL. Après agitation pendant 48 heures dans un bain thermostaté à 25°C, on mesure le pH final des filtrats.

A partir de la courbe de l'évolution du pH final (après addition du charbon actif) en fonction du pH initial ajusté, on peut déterminer la valeur de point de charge nulle (PCN) du charbon. Ce paramètre, d'une grande importance dans les interactions molécules-charbon en phase liquide, permet de déterminer le caractère acide ou basique du charbon actif.

Selon le pH de la solution, on distingue trois charges de surface du charbon [76] :

- surface de charge neutre pour des pH de la solution égal au PCN.
- surface chargée positivement pour des pH de la solution inférieurs au PCN.
- surface chargée négativement pour des pH de la solution supérieurs au PCN.

III-5. ADSORPTION DU PHENOL EN PHASE AQUEUSE

Le phénol, de formule brute C_6H_6O , est un composé aromatique benzénique doté d'une fonction hydroxyle. Ce produit porte aussi le nom de hydroxybenzène, acide phénique, acide carbolique.

La structure chimique de la molécule de phénol est représentée sur la Figure 12.

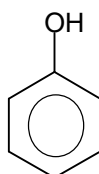


Figure 12: Structure chimique de la molécule de phénol.

Le phénol est principalement utilisé en synthèse organique. Il constitue la matière première pour la production de bisphénol utilisé dans la fabrication des résines phénoliques, d'acide salicylique, de diphényle-éthers, de chlorophénols, de laques, de peintures, de plastiques, de matériaux isolants... A titre d'exemple, la fabrication de résines phénoliques constitue 85 % de la consommation de phénol. Il est également utilisé dans l'industrie pharmaceutique.

Les composés phénoliques sont toxiques et difficilement biodégradables; ils sont présents dans l'environnement comme sous-produits et contaminants par divers secteurs industriels (notamment les industries du textile, du papier, des produits du bois, des produits chimiques ainsi que dans le raffinage et les produits du pétrole) et par les usines municipales de traitement des eaux usées. Différents processus ont été développés pour l'élimination de ces contaminants organiques. Parmi ces processus, un des plus importants et efficaces est l'adsorption sur le charbon actif.

Le choix de ce polluant organique (phénol) résulte de sa fréquence dans l'eau utilisée pour la consommation humaine et dans les eaux usées rejetées par l'industrie. Il est aussi la plus simple molécule dans la famille phénolique.

Dans ce travail, nous avons contribué à l'étude de l'influence de la texture et la structure chimique des charbons actifs sur l'adsorption du phénol en phase aqueuse.

III-5.1. Courbe d'étalonnage

A partir d'une solution mère de phénol, nous avons préparé, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées, comprises entre 15 et 150 mg/L, dont on mesure les absorbances afin d'obtenir la courbe d'étalonnage. La mesure de l'absorbance, Abs, du phénol est effectuée à une longueur d'onde maximale de 269 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de type JASCO V-530.

Les valeurs de la mesure de l'absorbance en fonction de la concentration des solutions sont présentées dans le tableau I et illustrées sur la figure 13.

Tableau I. Valeurs des absorbances de la solution en fonction de la concentration de phénol.

C_i (mg/L)	0	15	30	45	60	100	150
Abs	0	0,22357	0,4113	0,62614	0,82182	1,37012	2,0499

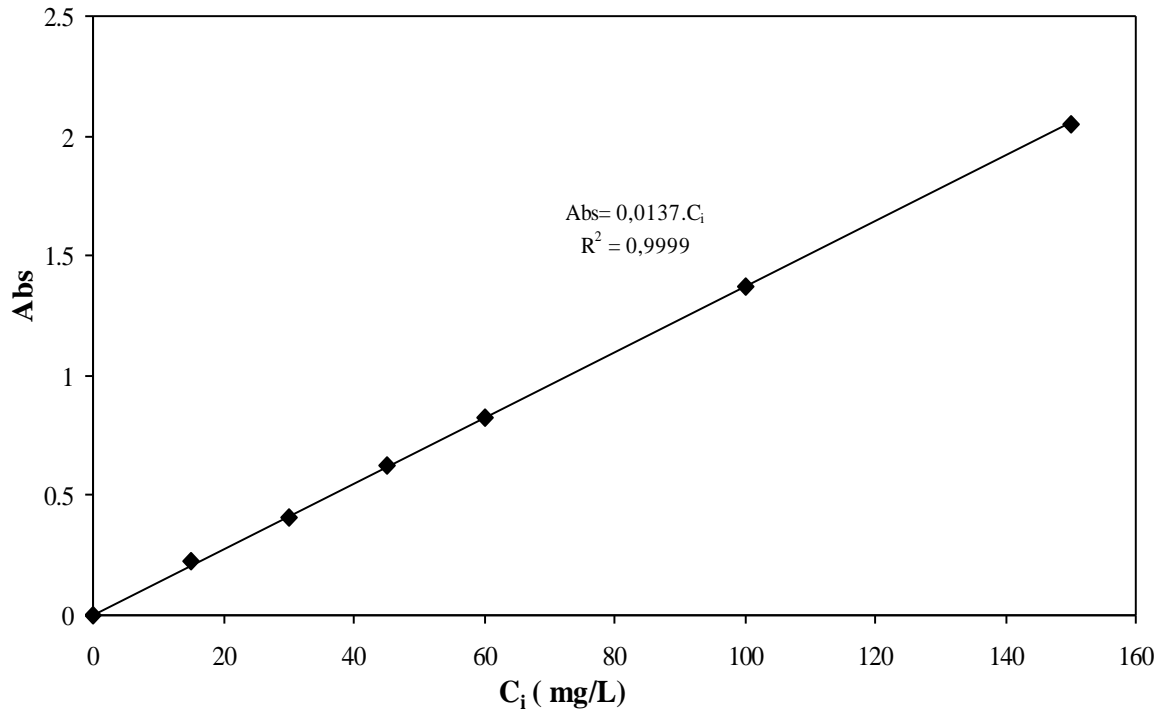


Figure 13: Courbe d'étalonnage des solutions du phénol

La courbe de l'absorbance, Abs, en fonction des concentrations C_i , est une droite linéaire qui obéit à la loi de Beer-Lambert. Cette loi nous a permis de calculer les concentrations inconnues du phénol lors de l'adsorption.

$$\text{Abs} = \epsilon \cdot l \cdot C_i \quad (26)$$

avec :

Abs : l'absorbance

ϵ : coefficient d'extinction ($\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$)

l : largeur de la cellule (cm)

C_i : concentration de la solution de phénol (mg/L)

III-5.2. Cinétiques d'adsorption de phénol

Les cinétiques d'adsorption sont réalisées à la température de 25°C. On introduit dans des erlenmeyers de 150 mL, 50 mg d'échantillon et 50 mL de solution de phénol à la concentration 150 mg/L. Les erlenmeyers hermétiquement fermés, sont placés dans un bain thermostaté (25 °C) avec une agitation régulière.

Des échantillons sont prélevés et filtrés, en fonction du temps. Les filtrats sont analysés par spectrophotométrie UV.

La quantité de phénol adsorbé sur le charbon actif à l'instant t , q_t (mg/g), a été calculée à partir de l'équation suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (27)$$

où C_0 (mg/L), C_t (mg/L), V (L), et m (g) sont la concentration initiale du phénol, la concentration du phénol à l'équilibre au temps t , le volume de la solution de phénol, et la masse du charbon actif, respectivement.

III-5.3. Isothermes d'adsorption

Dans une série des erlenmeyers de 150 mL, nous introduisons 50 mg de charbon actif et 50 mL d'une solution de différentes concentrations de phénol. Les erlenmeyers sont ensuite hermétiquement fermés et placés dans un bain thermostaté réglé à la température de 25°C et agités de façon régulière pendant 48 heures (temps d'équilibre d'adsorption). Les filtrats obtenus sont analysés par spectrophotométrie UV. Nous déduisons, alors, la concentration de phénol à l'équilibre.

La quantité de phénol adsorbé à l'équilibre (q_e) a été calculée selon l'équation suivante :

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

où C_0 (mg/L) et C_e (mg/L) représentent la concentration initiale du phénol et la concentration du phénol à l'équilibre, respectivement.

III-6. STOCKAGE DES GAZ A HAUTES PRESSIONS

La pollution atmosphérique est un phénomène très complexe causée principalement par la combustion des carburants fossiles qui contribuent à augmenter le phénomène d'effet de serre.

La recherche de sources alternatives d'énergies renouvelables est donc un secteur en plein essor. Non seulement ces sources doivent être renouvelables et propres, mais il faut aussi qu'elles ne soient pas nocives pour l'environnement. En effet, la demande mondiale énergétique, en particulier dans le domaine des transports, croît de façon massive et inéluctable. Aujourd'hui, la majorité de nos véhicules utilisent le pétrole et ses dérivés pour alimenter le moteur à explosion. La combustion de ces carburants présente plusieurs inconvénients comme les émissions de CO, NO_x et CO₂.

Le spectre de la raréfaction des sources de pétrole a probablement préparé le terrain en poussant la recherche sur les énergies de substitution. Les possibilités de l'utilisation du gaz sur le plan du respect de l'environnement sont déjà mises en avant mais les solutions proposées restent partiellement optimisées, souvent pour des raisons économiques; du moins, elles ne permettent pas de mettre en valeur toute les potentialités de ce carburant.

Le gaz naturel, principalement composé de méthane, est considéré comme une source d'énergie de substitution au pétrole. Il présente, en effet, plusieurs avantages en comparaison avec ce dernier: il est moins cher en général et moins polluant.

Le stockage du gaz naturel à bord des véhicules est un paramètre important dans le contexte de son utilisation. Actuellement, le gaz naturel est principalement stocké sous forme comprimée dans des réservoirs (200 bars); il peut aussi être stocké sous forme liquéfiée à une température de l'ordre de -162°C, ce qui nécessite l'utilisation de réservoirs cryogéniques. Le gaz naturel peut également être stocké par adsorption à hautes pressions sur les matériaux poreux tels que les charbons actifs [77-83].

En plus du méthane, l'hydrogène apparaît comme l'une des solutions adoptées par un certain nombre de pays ces dernières années; plusieurs projets de recherche sur l'utilisation de cette énergie inépuisable et écologique sont en cours de développement.

L'hydrogène serait un des vecteurs d'énergie dans le futur. En effet, ce gaz est capable de produire de l'électricité de manière totalement propre lorsqu'il est utilisé dans une pile à combustible; la réaction ne libère, en effet, que de la vapeur d'eau. Il peut être

stocké de trois manières différentes : gazeux, liquide ou solide. Ces trois méthodes de stockage diffèrent par leurs aspects sécuritaires et leurs coûts.

Les différents modes de stockage de l'hydrogène sont donc :

- sous pression (de 200 à 700 bars);
- liquéfié ($T = 20,4 \text{ K}$);
- solide : (i) dans des hydrures métalliques dans lesquels l'hydrogène est absorbé (chimisorption) ou (ii) dans des composés carbonés (i.e. charbon actif et nanotubes de carbone) dans lesquels l'hydrogène est adsorbé (physisorption).

L'utilisation de la physisorption d'hydrogène par des matériaux poreux, en particulier les charbons actifs, est l'une des méthodes principales à considérer pour le stockage de ce gaz. Plusieurs chercheurs ont montré que les charbons actifs peuvent être utilisés dans le stockage de l'hydrogène [80,81,84-89].

Les émissions de dioxyde de carbone dans l'atmosphère proviennent principalement de la combustion des combustibles fossiles. Parmi les solutions visant à capturer le dioxyde de carbone et le stocker est la technique d'adsorption sur charbons actifs [80,82,90-93].

Comme la plupart des gaz, le dioxyde de carbone peut exister sous quatre états différents selon les conditions ambiantes de température et de pression: liquide, solide, gazeux ou supercritique. Le dioxyde de carbone est ainsi dit supercritique dans les conditions de température et de pression plus élevées que celles du point critique.

Dans cette partie de notre étude est consacrée à l'analyse de la capacité d'adsorption du charbon actif CA3, vis-à-vis du méthane, du dioxyde de carbone et de l'hydrogène, à haute pression.

Les quantités adsorbées de méthane et du dioxyde de carbone à 273K et de l'hydrogène à 273 et 77 K par le charbon CA3 sont déterminées à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption, représenté sur la figure 14.



Figure 14: Appareil volumétrique utilisé pour l'adsorption de gaz à haute pression.

Avant toute mesure d'adsorption, le charbon actif CA3 est dégazé à 150°C pendant 12 heures sous un vide de 10^{-5} mbar.

La quantité de gaz adsorbé est calculée à partir l'équation d'état de Peng-Robinson [94].

$$\mathbf{P.V_m = Z.R.T} \quad (29)$$

avec P (Pa): pression,

R ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) : constante des gaz parfaits,

T (K) : température,

V_m ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) : volume molaire.

Cette équation n'est applicable à un gaz réel que pour de faibles pressions. Il convient de la généraliser en introduisant le facteur de compressibilité Z qui dépend lui-même de la pression et de la température (équation 29).

$$Z = 1 + \frac{(P/P_c)}{(T/T_c)} \left(0,083 - \frac{0,422}{(T/T_c)^{1,6}} + 0,139 \cdot \frac{0,172}{(T/T_c)^{4,2}} \right) \quad (30)$$

$$P = 1 + \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2 + 2 \cdot b \cdot V_m - b^2} \quad (31)$$

où: P : pression

V_m : volume molaire

T : température

T_c : température critique

Z : facteur de compressibilité

: fonction dépendant de la température (T) et du facteur acentrique , selon la relation:

$$= (1 + (0,37464 + 1,54226 \cdot - 0,26992 \cdot ^2)(1 - (T/T_c)^{0,5}))^2 \quad (32)$$

Les termes **a** et **b** de la relation (31) sont définis par les relations (33) et (34) :

$$a = \frac{0,45724 \cdot R^2 \cdot T_c}{P_c} \quad (33)$$

$$b = \frac{0,0778 \cdot R \cdot T_c}{P_c} \quad (34)$$

Les valeurs des facteurs acentriques et des constantes critiques des gaz usuels sont données dans le tableau II.

Tableau II : Facteurs acentriques et constantes critiques des adsorbats [95].

Adsorbat		T_c (K)	P_c (atm)
CH₄	0,012	190,6	45,39
CO₂	0,224	304,2	72,86
H₂	-0,216	33,2	12,96

IV. RESULTATS ET DISCUSSION

IV-1. CARACTERISATION DES CHARBONS ACTIFS A BASE DE NOYAUX D'OLIVE

IV-1.1. Noyaux d'olive activés par $ZnCl_2$

Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet du taux d'imprégnation du chlorure de zinc, sur le développement de la porosité des noyaux d'olive (NO) activés à $600^{\circ}C$ et maintenus pendant une heure à cette température. Les trois charbons actifs préparés correspondant aux taux 0.5, 1 et 2 g de $ZnCl_2$ par g de précurseur, sont notés CA1, CA2 et CA3, respectivement.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des charbons actifs CA1, CA2 et CA3 sont représentées sur la figure 15. Les paramètres texturaux de ces derniers sont rassemblés dans le tableau III.

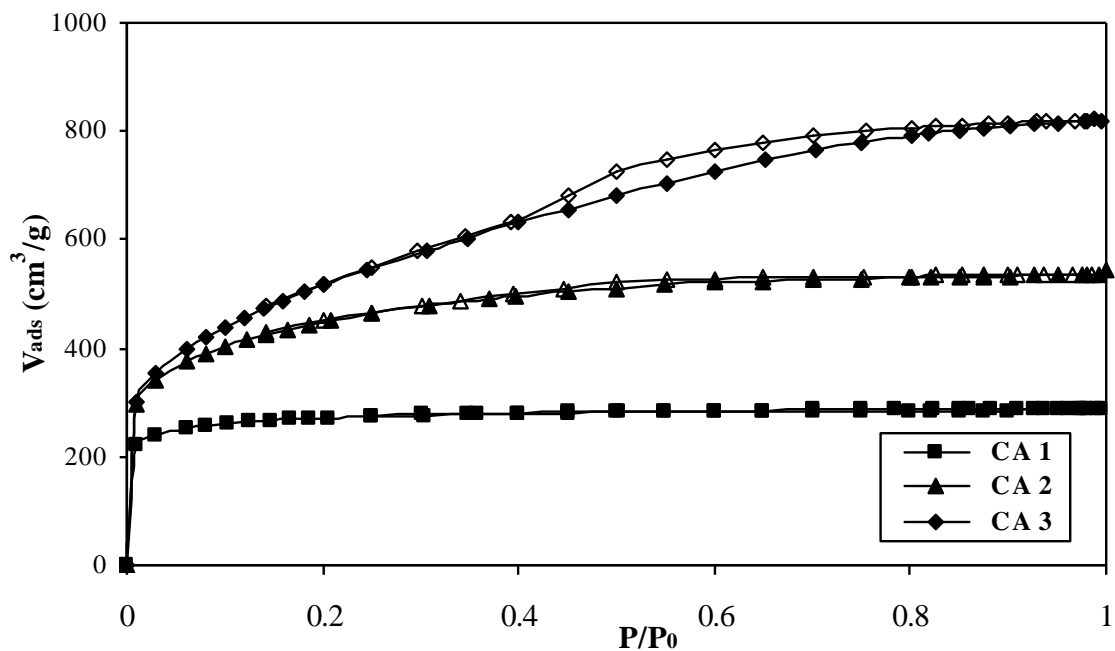


Figure 15 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des charbons actifs CA1, CA2 et CA3.

Tableau III. Paramètres texturaux des charbons actifs CA1, CA2 et CA3.

	CA 1	CA 2	CA 3
Rendement (%)	64,3	58,2	50,7
S_{BET} (m²/g)	913	1569	1861
W₀ (cm³/g)	0,42	0,64	0,69
V_{més0} (cm³/g)	0,02	0,19	0,57
V_T (cm³/g)	0,44	0,83	1,26
W₀/V_T(%)	93,68	76,84	54,15
m (Å) = 4V_T/S_{BET}	19	21	27
- H_i (C₆H₁₂) (J/g)	52,71	68,01	85,55
- H_i (C₂₄H₂₇O₄P) (J/g)	02,10	76,13	137,48

La Figure 15 montre que l'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote du charbon actif CA3 est du type IV avec une boucle d'hystérèse du type H₄ selon la classification de l'IUPAC [32], caractéristique du phénomène de condensation capillaire consécutif de la présence de mésopores. Par contre, le charbon actif CA1 est exclusivement microporeux, l'isotherme d'adsorption-désorption étant du type I présentant une asymptote horizontale dans tout le domaine des pressions relatives [0,1-1]; ceci est dû au remplissage total des micropores à basse pression relative ($P/P_0 = 0,1$); il en est de même pour le charbon actif CA2 avec, cependant, une distribution de la taille de pores relativement plus large (légère boucle d'hystérésis). Ces observations sont confirmées par les résultats présentés dans le tableau III qui montrent que les trois charbons actifs ont des propriétés texturales très différentes. CA1 est un charbon actif essentiellement microporeux: en effet, le volume des micropores est très important ($0,4151\text{cm}^3/\text{g}$) alors que le volume des mésopores est relativement faible ($V_{\text{més0}} = 0,028\text{cm}^3/\text{g}$). Par ailleurs, les diamètres moyens des pores m , supposés cylindriques, de CA1, CA2 et CA3 égaux à 19, 21 et 27 Å respectivement, ont été calculés à partir de la relation $4V_T/S_{\text{BET}}$.

Il est important de noter que le charbon actif CA3 présente un volume de mésopores ($0,57\text{cm}^3/\text{g}$) et une surface spécifique ($S_{\text{BET}}=1861\text{m}^2/\text{g}$) plus importants que ceux des deux autres charbons actifs CA1 et CA2. Ceci peut s'expliquer par la

transformation partielle des micropores en mésopores, autrement dit par un élargissement du diamètre des pores; ces résultats sont confirmés par l'augmentation des valeurs de l'enthalpie d'immersion des charbons actifs CA1, CA2 et CA3 dans le cyclohexane (diamètre moléculaire, $\approx 5,4\text{\AA}$) et dans le phosphate de trixylyle (diamètre moléculaire, $\approx 15\text{\AA}$) avec le taux de ZnCl_2 .

L'examen des résultats obtenus montre que le procédé d'activation chimique par ZnCl_2 , des noyaux d'olive conduit à un rendement compris entre 50 et 65 %. Il est bien connu que ZnCl_2 joue un rôle important dans la dégradation et la déshydratation des composés lignocellulosiques durant la pyrolyse [2,3]. La dégradation thermique de la matière première entraîne est responsable du départ de l'eau, des gaz primaires (CO et CO_2), des composés organiques volatils (CH_4 , aldéhydes, ...) et de la distillation des hydrocarbures plus lourds (goudrons).

IV-1.2. Noyaux d'olive activés par différentes méthodes

Dans cette partie, nous avons effectué une étude comparative sur le développement de la porosité des noyaux d'olive (NO) activés par différentes méthodes (chimique, physique et combinée).

- Activation chimique : les noyaux d'olive sont traités par différents taux de ZnCl_2 (0,5; 1 et 2 g de ZnCl_2/g de NO) et carbonisés, sous courant d'azote, jusqu'à 800°C et maintenus pendant 1 heure à cette température; ils sont notés CZ1, CZ2 et CZ3, respectivement.
- Activation physique : les noyaux d'olive sont carbonisés sous courant d'azote jusqu'à 800°C à partir de laquelle on substitue le gaz inerte (N_2) par le dioxyde de carbone pour des durées de 1, 2 et 3 heures successivement; ils sont nommés CP1, CP2 et CP3, respectivement.
- Activation combinée : les noyaux d'olive sont traités par différents taux de ZnCl_2 (0,5 ; 1 et 2 g de ZnCl_2/g de NO) et carbonisés sous courant de N_2 jusqu'à 800°C et maintenus pendant 1 heure sous courant de CO_2 à cette température; ils sont désignés CC1, CC2 et CP3, respectivement.

La caractérisation de la texture poreuse des différents charbons actifs a été réalisée à partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K et de la calorimétrie d'immersion.

Les figures 16, 17 et 18 représentent les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des noyaux d'olive activés selon les trois méthodes précitées (activations chimique, physique et combinée).

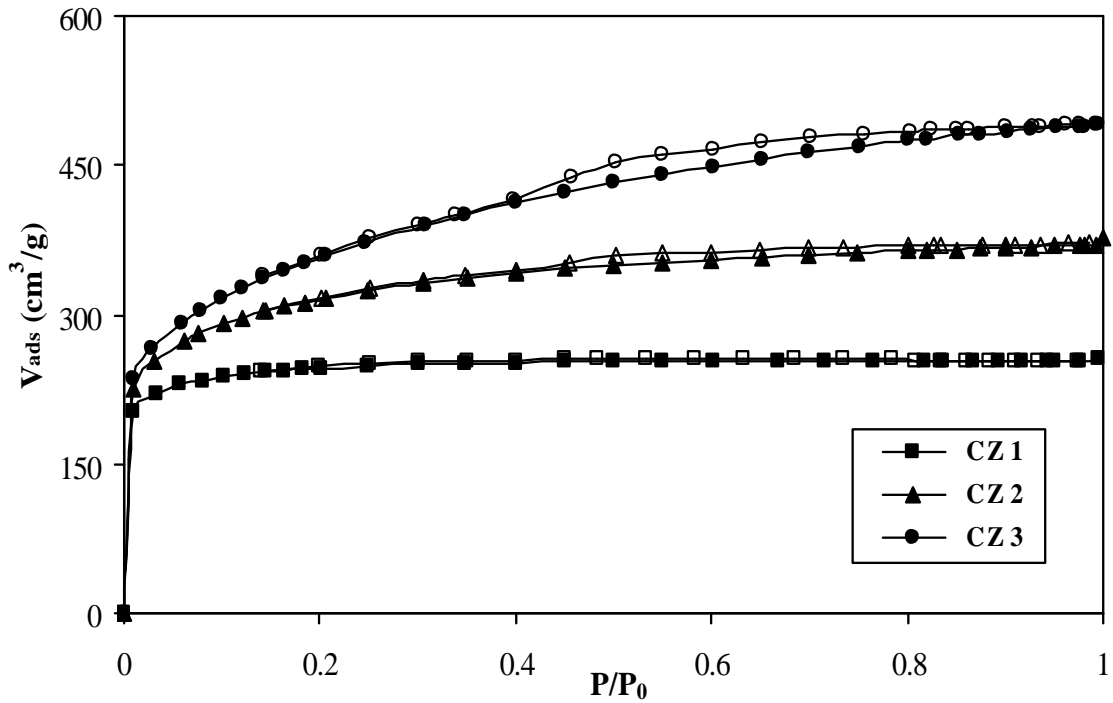


Figure 16: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des charbons actifs CZ1, CZ2 et CZ3.

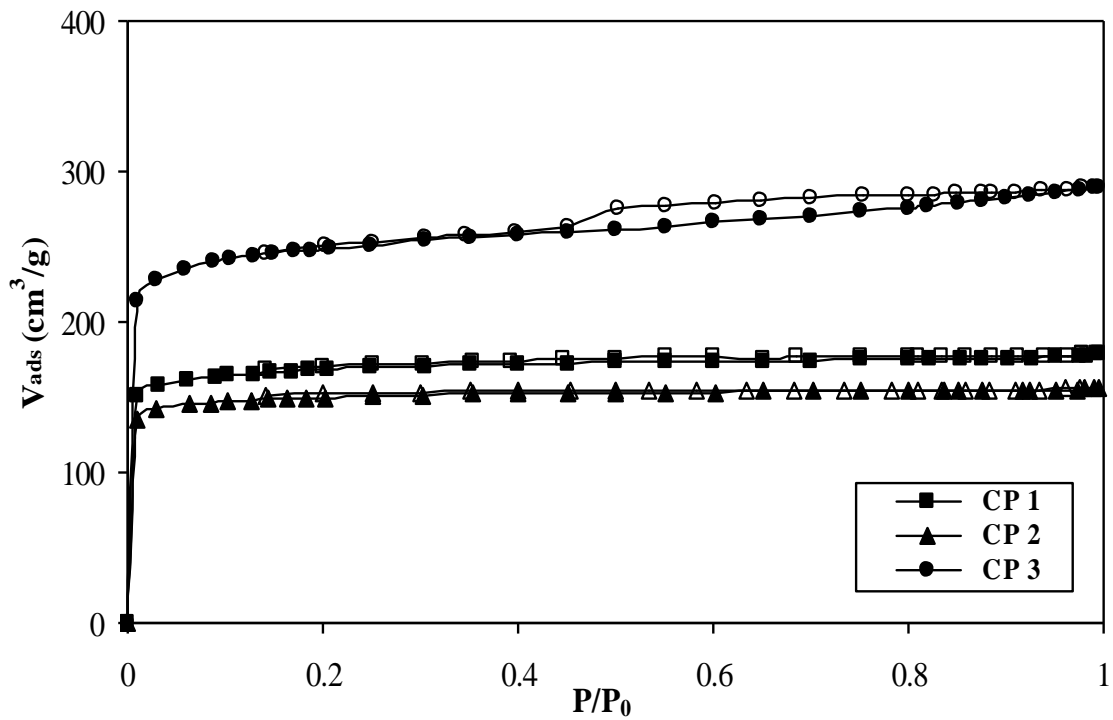


Figure 17: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des charbons actifs CP1, CP2 et CP3.

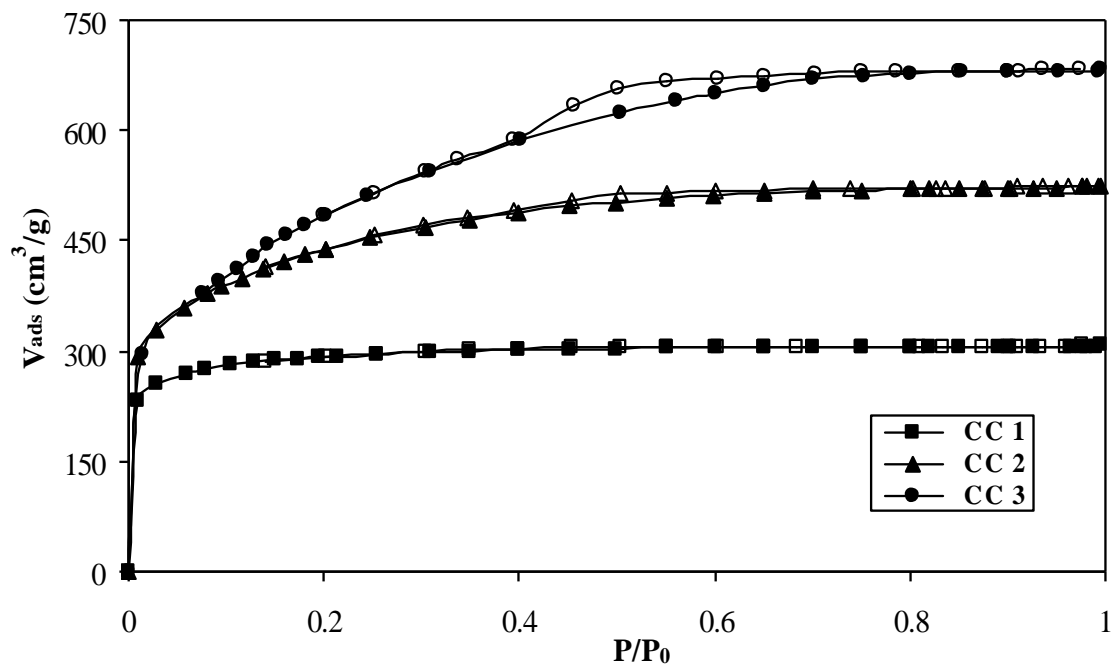


Figure 18: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des charbons actifs CC1, CC2 et CC3.

Les figures 16, 17 et 18 montrent clairement que les isothermes des charbons actifs CZ1, CP1, CP2 et CC1 sont du type I selon la classification de l'IUPAC [32], caractéristiques de solides microporeux. On note une saturation des micropores à basses pressions relatives ($P/P_0 < 0.1$) ; en effet, la quantité d'azote adsorbé reste constante dans tout le domaine restant des pressions relatives ($0.1 < P/P_0 < 1$). Il faut remarquer que les isothermes des charbons actifs CZ2, CP3 et CC2 sont également du type I avec, cependant, la présence d'une boucle d'hystérèse caractéristique d'une condensation capillaire et donc d'une présence significative de mésopores (Tableau IV). Par contre, les charbons actifs CZ3 et CC3 présentent des isothermes intermédiaires entre les types I et IV mais plus proches du type IV; en effet, les boucles d'hystérèse du type H_4 , selon la classification de l'IUPAC [32], caractéristiques de la condensation capillaire sont nettement marquées; par ailleurs, les volumes mésoporeux de ces charbons sont relativement plus importants (Tableau IV).

Les valeurs des paramètres texturaux (surface spécifique S_{BET} , volume total des pores V_T , volume des micropores W_0 , volume des mésopores $V_{més0} (=V_T - W_0)$, diamètre moyen des pores \bar{d}) des différents charbons actifs obtenus par les trois modes d'activation sont données dans le tableau IV; les chaleurs d'immersion ($-H_i$) des charbons actifs, dans le cyclohexane (C_6H_{12}) et dans le phosphate de trixylyle ($C_{24}H_{27}O_4P$) ainsi que les rendements en charbon actif sont également reportées dans le tableau IV.

Tableau IV. Paramètres texturaux des charbons actifs obtenus par activation chimique (CZ), physique (CP) et combinée (CC).

Charbon actif	Rendement (%)	S_{BET} (m²/g)	V_T (cm³/g)	W₀ (cm³/g)	V_{més0} (cm³/g)	W₀/V_T (%)	(Å)	- H_i (C₆H₁₂) (J/g)	- H_i (C₂₄H₂₇O₄P) (J/g)
CZ1	55,8	834	0,39	0,38	0,01	97,40	19	63,3	-
CZ2	52,2	1093	0,57	0,45	0,12	78,95	21	71,3	-
CZ3	48,6	1266	0,76	0,49	0,26	64,50	24	76,8	-
CP1	40,1	563	0,27	0,26	0,01	96,30	19	23,8	-
CP2	35,8	520	0,24	0,23	0,01	95,80	18	9,5	-
CP3	34,7	861	0,44	0,38	0,06	86,40	20	150,7	-
CC1	50,4	985	0,47	0,44	0,03	93,60	19	91,8	2,1
CC2	45,6	1546	0,81	0,60	0,21	74,00	21	28,1	76,1
CC3	44,1	1793	1,05	0,68	0,37	64,70	23	29,3	170,8

Nous constatons que les rendements en charbons actifs obtenus par activation chimique et par activation combinée sont plus grands que ceux des charbons actifs obtenus par activation physique et qu'ils sont d'autant plus faibles que le taux de chlorure de zinc est plus grand; parallèlement, on note un développement de la texture poreuse (S_{BET} , V_{T} , W_0 et $V_{\text{més0}}$), particulièrement, dans le cas de l'activation combinée; ces résultats peuvent être expliqués par l'élimination, par le chlorure de zinc, des goudrons responsables du colmatage partiel des pores et donc par le départ plus important de matières volatiles lors de l'étape d'activation [96,97]. Il faut noter que des taux élevés de chlorure de zinc entraînent la formation de charbons actifs caractérisés par des surfaces spécifiques très importantes ($1793 \text{ m}^2/\text{g}$).

Dans une même série de charbons actifs, le volume total des pores (V_{T}) varie linéairement avec le taux de ZnCl_2 ou le débit de CO_2 ; ces résultats sont confirmés par les enthalpies d'immersion des charbons actifs dans le cyclohexane et dans le phosphate de trixylyle, respectivement. Ceci est probablement dû à un développement continu de la texture poreuse.

Les chaleurs d'immersion ($-H_i$) des charbons actifs, dans le cyclohexane et dans le phosphate de trixylyle de diamètres moléculaires respectifs 0.54 nm et 1.5 nm [98], semblent être parfaitement corrélées aux volumes microporeux W_0 . En effet, la fonction $(-H_i) = f(W_0)$ est une droite, les coefficients de régression linéaire étant voisins de 1. Il faut noter, par ailleurs, que les interactions adsorbant-adsorbat les plus fortes sont localisées dans les micropores.

Le tableau IV donne les valeurs du diamètre moyen des pores des charbons actifs. Ces valeurs sont calculées à partir de la relation $4V_{\text{T}}/S_{\text{BET}}$ qui suppose les pores de forme cylindrique. La figure 19 représente la distribution de la taille des pores des charbons CZ3, CP3 et CC3 déterminée par la méthode DFT.

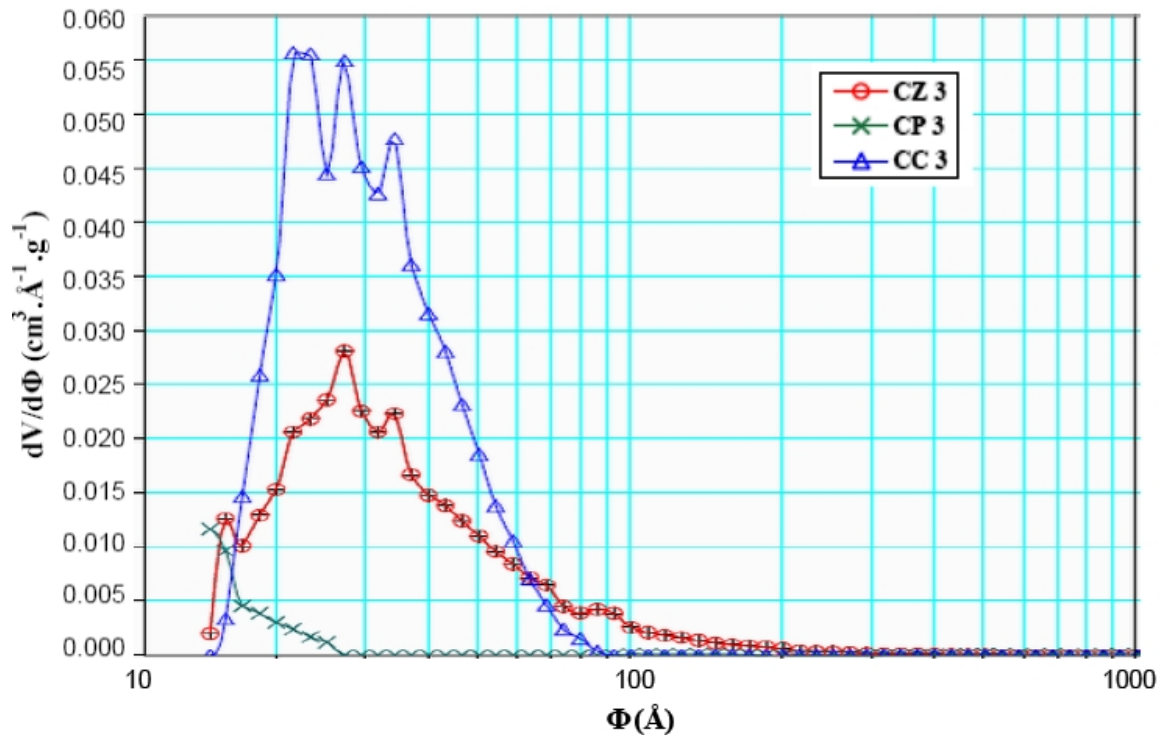


Figure 19: Distribution du diamètre des pores des charbons actifs CZ3, CP3 et CC3.

La figure 19 montre clairement que le charbon actif CP3 est principalement caractérisé par une texture microporeuse, le maximum de cette distribution se situant à 15 \AA .

Par contre, les distributions poreuses des charbons CZ3 et CC3 couvrent le domaine 15-110 \AA avec un maximum autour de 30 \AA ; ils sont donc caractérisés par une mésoporosité relativement importante comme nous l'avons signalé précédemment (Tableau IV); ceci montre que des taux élevés de ZnCl_2 favorisent la formation de charbons mésoporeux; ces résultats corroborent ceux obtenus à partir des isothermes d'adsorption. Enfin, il faut souligner que les valeurs du diamètre moyen des pores calculées à partir de la relation $4V/S$ et celles déduites de la méthode DFT sont discordantes; cette différence est due à la forme des pores qui n'est certainement pas cylindrique.

IV.1.3. Charbons actifs oxydés

Un des objectifs de ce travail est l'étude de la modification des propriétés physicochimiques d'un charbon actif (CA3) à base d'un composé lignocellulosique (noyaux d'olive) par un traitement d'oxydation avec l'acide nitrique.

Les propriétés d'adsorption des charbons actifs ne dépendent pas seulement de leur texture poreuse, mais aussi de leur structure chimique de surface. Les groupements fonctionnels de surface sont créés lors de traitements oxydants et également, lors de l'étape d'activation.

Ainsi, les charbons COx1 et COx2 sont obtenus par oxydation à l'acide nitrique 3N et 6N respectivement, du charbon actif CA3 (obtenu par activation chimique des noyaux d'olive par ZnCl_2 -taux: 2 g/g- à 600°C), à une température douce. Le but de l'oxydation est de modifier les propriétés physicochimiques de surface et d'étudier l'influence de la concentration de la solution de l'acide. Le choix s'est porté sur le charbon actif CA3 caractérisé par une surface spécifique S_{BET} ($1861 \text{ m}^2/\text{g}$) et un volume poreux total V_T ($1.26 \text{ cm}^3/\text{g}$) dont un volume mésoporeux $V_{\text{mésop}}$ ($0.58 \text{ cm}^3/\text{g}$), élevés favoriseraient une meilleure accessibilité de la solution acide à cette texture poreuse.

Les textures poreuses des charbons non oxydé et oxydés sont caractérisées par les techniques d'adsorption d'azote et de calorimétrie d'immersion. Quant à la structure chimique de surface, elle est déterminées à partir de l'analyse élémentaire (C.H.N.O), du dosage de Boehm, du point de charge nulle PCN et de la calorimétrie d'immersion.

IV-1.3.a. Texture poreuse

La figure 20 représente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des charbons actifs non oxydé CA3 et oxydés COx1 et COx2.

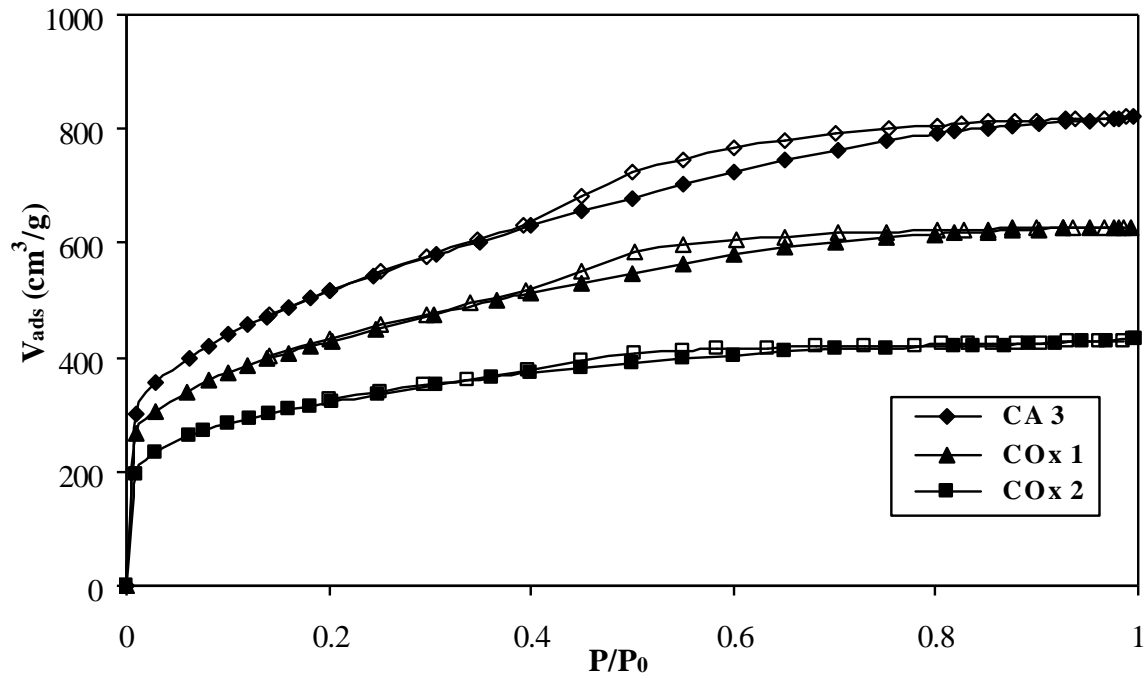


Figure 20: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des charbons actifs non oxydé CA3 et oxydés COx1 et COx2.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des charbons CA3 et COx1 sont du type IV selon la classification de l'IUPAC [32] avec une boucle d'hystérèse du type H₄ alors que celle du charbon COx2 est intermédiaire entre les types I et IV mais plus proche du IV. La diminution de la largeur de l'hystérésis avec l'augmentation de la concentration de la solution d'acide nitrique peut s'expliquer par la diminution du diamètre des pores. En effet, les fonctions oxygénées de surface créées par l'oxydation encombrant l'entrée des pores et donc réduisent l'accessibilité de l'adsorbat à ces derniers.

Les valeurs des paramètres texturaux des charbons actifs non oxydé CA3 et oxydés COx1 et COx2 sont données dans le tableau V et la distribution du diamètre de leurs pores, déterminée par la méthode DFT, par la figure 22.

Tableau V. Paramètres texturaux des différents charbons actifs.

	CA 3	COx 1	COx 2
S_{BET} (m²/g)	1861	1532	1412
V_T (m³/g)	1,26	0,97	0,89
W₀ (cm³/g)	0,69	0,57	0,45
V_{més0} (cm³/g)	0,58	0,40	0,44
W₀/V_T (%)	54,15	58,86	50,72
m (Å)	27,1	25,3	25,2
- H_i (C₆H₁₂) (J/g)	85,55	60,17	43,16
- H_i (C₂₄H₂₇O₄P) (J/g)	137,48	57,00	36,08

Nous constatons que les paramètres texturaux (S_{BET} , V_T , W_0 , m , $-H_i$ (C₆H₁₂) et $-H_i$ (C₂₄H₂₇O₄P)) diminuent avec l'augmentation de la concentration de l'acide nitrique; ces diminutions peuvent s'expliquer par une réduction du diamètre des pores due à la création de fonctions oxygénées superficielles du charbon actif; ainsi, l'entrée des pores se trouve encombrée par ces fonctions entraînant une limitation de l'accessibilité de l'adsorbat (N₂, C₆H₁₂, C₂₄H₂₇O₄P) à la texture poreuse. Enfin, notons que la variation du volume microporeux W_0 en fonction de la concentration de la solution d'acide est parfaitement linéaire, le coefficient de corrélation R^2 étant égal à 1 (figure 21); ceci montre qu'il n'y a pas eu de destruction des parois des micropores comme il a été rapporté pour des charbons actifs à base de houilles [16].

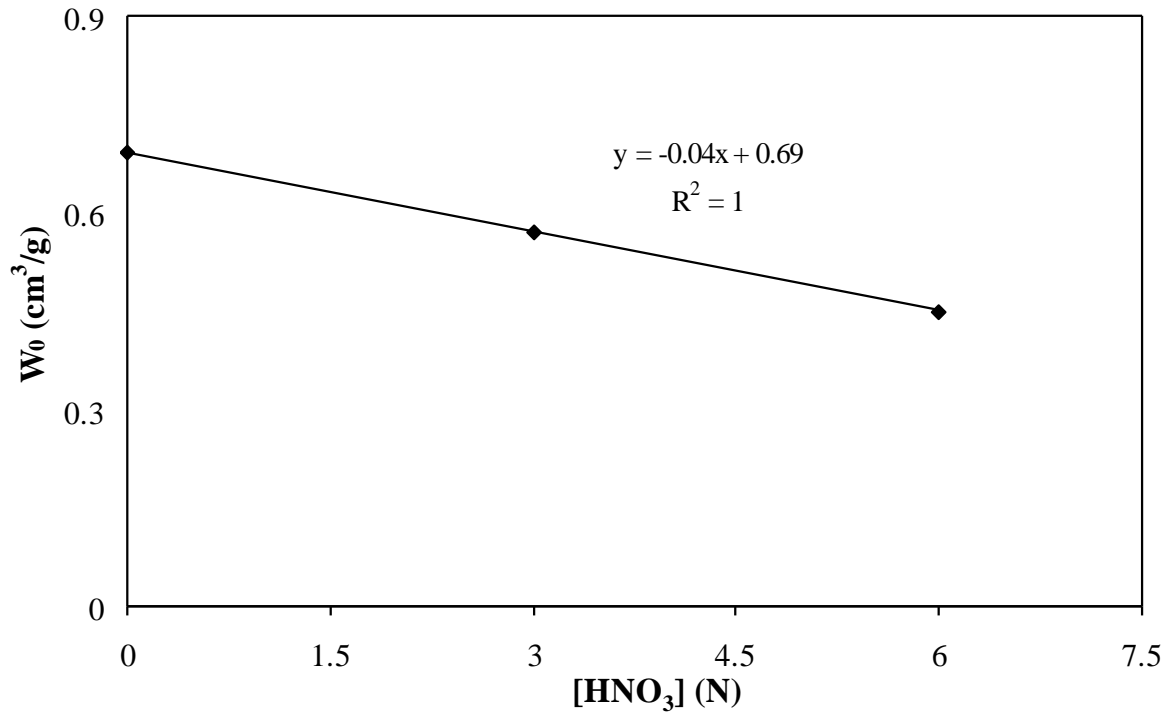


Figure 21: Evolution du volume microporeux en fonction de la concentration de HNO₃.

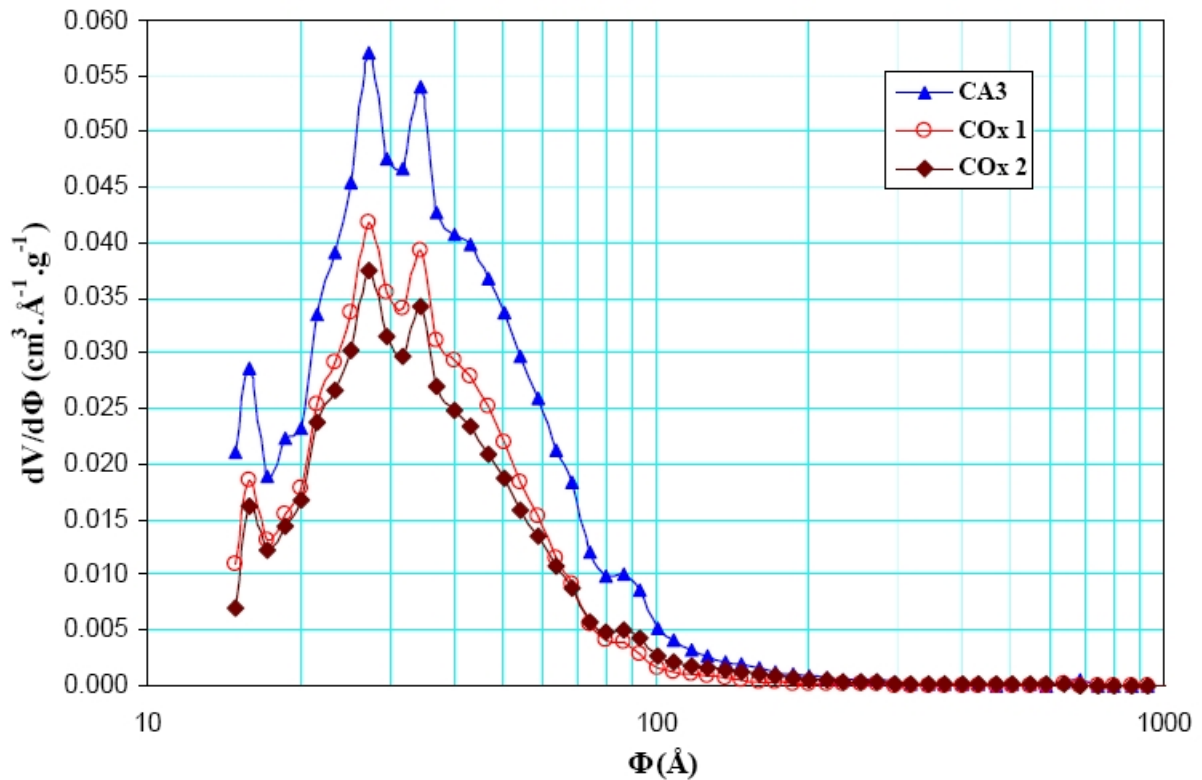


Figure 22: Distribution, par la méthode DFT, du diamètre des pores des charbons actifs CA3, COx1 et COx2.

La figure 22 montre que les courbes de distribution du diamètre des pores des charbons actifs non oxydé CA3 et oxydés COx1 et COx2 sont pratiquement similaires. Ils sont principalement constitués de pores de diamètres 27 et 35Å et accessoirement de pores de diamètres 17 et 87Å environ. Par ailleurs, on observe que le charbon CA3 présente un volume poreux plus important que ceux des charbons COx1 et COx2 en accord avec les valeurs du tableau V.

IV-1. 3.b. Structure chimique

Il est bien connu que la quantité adsorbée d'un composé en milieu aqueux est très sensible à la charge électrique de la surface de l'adsorbant, particulièrement pour des composés susceptibles de s'ioniser tel que le phénol. C'est pour cette raison qu'il est important de connaître la valeur du PCN de l'adsorbant. On rappelle que la charge électrique de la surface du charbon actif est déterminée à partir du pH de la solution d'adsorption; cette charge est positive pour des pH de la solution inférieurs au PCN de la surface et est négative pour des pH de la solution supérieurs au PCN [76]. Quant à la chaleur d'immersion dans l'eau, elle quantifie les interactions entre cette molécule polaire et les fonctions oxygénées de surface; ces interactions, autrement dit la chaleur d'immersion dans l'eau, devraient augmenter quand la concentration de ces fonctions augmente.

L'analyse élémentaire des charbons CA3, COx1 et COx2 réalisée au Service Central d'Analyse du CNRS de la Faculté des Sciences de l'Université de Grenade (Espagne) est reportée dans le tableau VI. Il regroupe également les concentrations des fonctions chimiques superficielles dosées selon la méthode de Boehm, les valeurs du point de charge nulle (PCN) et de la chaleur d'immersion dans l'eau [- Hi (H₂O)].

Tableau VI: Structure chimique des charbons actifs CA3, COx1 et COx2.

	CA3	COx1	COx2
C (%)	75,96	65,88	57,50
H (%)	1,32	2,63	2,94
N (%)	0,55	1,06	0,74
O (%)	22,17	30,43	38,82
Groupes carboxyliques (µmol/g)	2	226,4	272,4
Groupes lactones (µmol/g)	0,4	80,2	88,2
Groupes phénoliques (µmol/g)	115,6	167,4	176,2
Groupes carboxyliques (%)	1,69	47,77	50,73
Groupes lactones (%)	0,34	16,91	16,44
Groupes phénoliques (%)	97,97	35,32	32,83
Acidité totale (µmol/g)	118	474	536,8
Basicité totale (µmol/g)	186,6	75,8	74
Fonctions oxygénées totales (µmol/g)	304,6	549,8	610,8
PCN	7,1	4,3	3,9
- Hi (H₂O) (J/g)	35,18	81,64	93,23

On constate que le traitement oxydant fait augmenter la concentration de toutes les fonctions acides, particulièrement les fonctions carboxyliques et lactones. Par ailleurs, l'augmentation de la concentration de la solution de l'acide nitrique (3N à 6N) influe de façon significative sur la création des fonctions carboxyliques; en effet, on note un accroissement de ces dernières de 20% alors qu'ils ne sont que de 10 et 5% pour les fonctions lactones et phénoliques, respectivement. Il faut noter que la création des fonctions acides se fait au détriment des fonctions basiques; en effet, la concentration de celles-ci décroît de 60% environ.

La figure 23 représente la fonction $\text{pH}_{\text{final}} = f(\text{pH}_{\text{initial}})$ correspondant à chacun des charbons actifs CA3, COx1 et COx2; cette dernière permet de déterminer le point de charge nulle (PCN) représenté par le point d'intersection de la fonction avec la bissectrice des axes. Comme le montre le tableau VI, la valeur du PCN est en excellent accord avec l'acidité totale: la fonction $\text{PCN} = f(\text{Concentration totale des fonctions})$ est une droite (figure 25). Par ailleurs, CA3 est un charbon actif neutre alors que COx1 et COx2 sont acides; ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par le dosage de Boehm des fonctions acides et basiques: au PCN le plus faible correspond la concentration en fonctions acides la plus élevée.

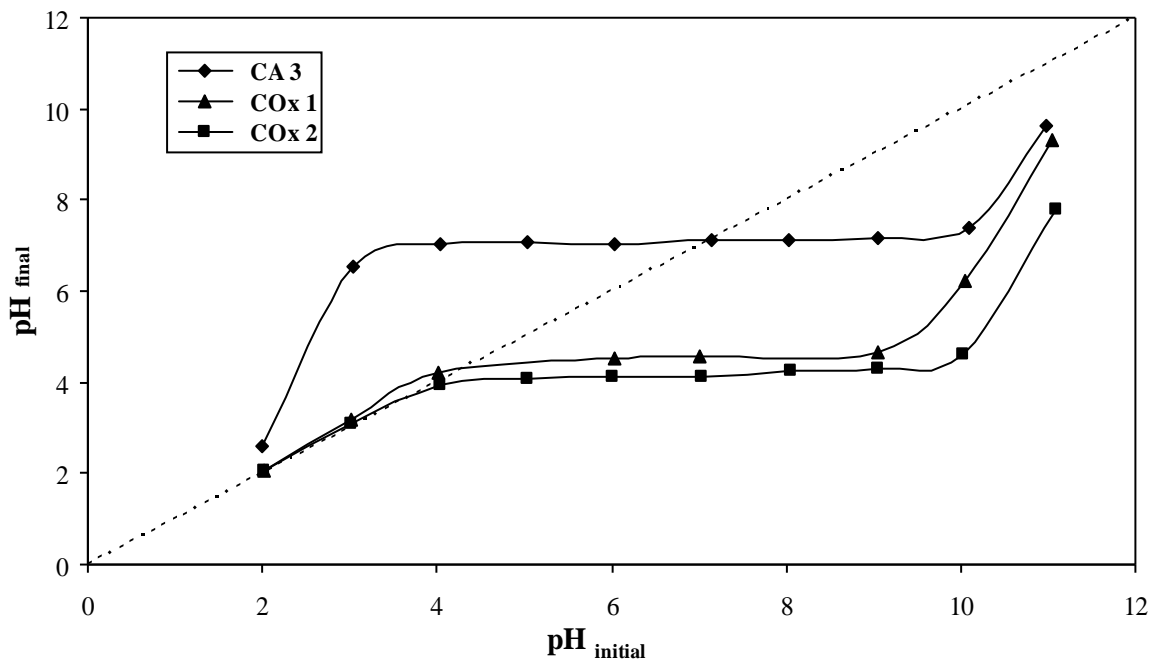


Figure 23: Points de charge nulle (PCN) des charbons actifs CA3, COx1 et COx2.

Comme on l'a signalé précédemment, l'enthalpie d'immersion dans l'eau, due aux interactions de celle-ci avec la surface du charbon, augmente de façon importante et continue avec la concentration des fonctions oxygénées; en effet, $-H_i(\text{H}_2\text{O}) = f(\text{Concentration totale des fonctions})$ est une droite (figure 25).

Enfin, l'oxydation par HNO_3 entraîne une augmentation de la concentration atomique de l'oxygène; cette augmentation était prévisible à cause de la création de fonctions oxygénées. La figure 26 montre des variations linéaires des concentrations atomiques de l'oxygène et du carbone en fonction de la concentration de HNO_3 .

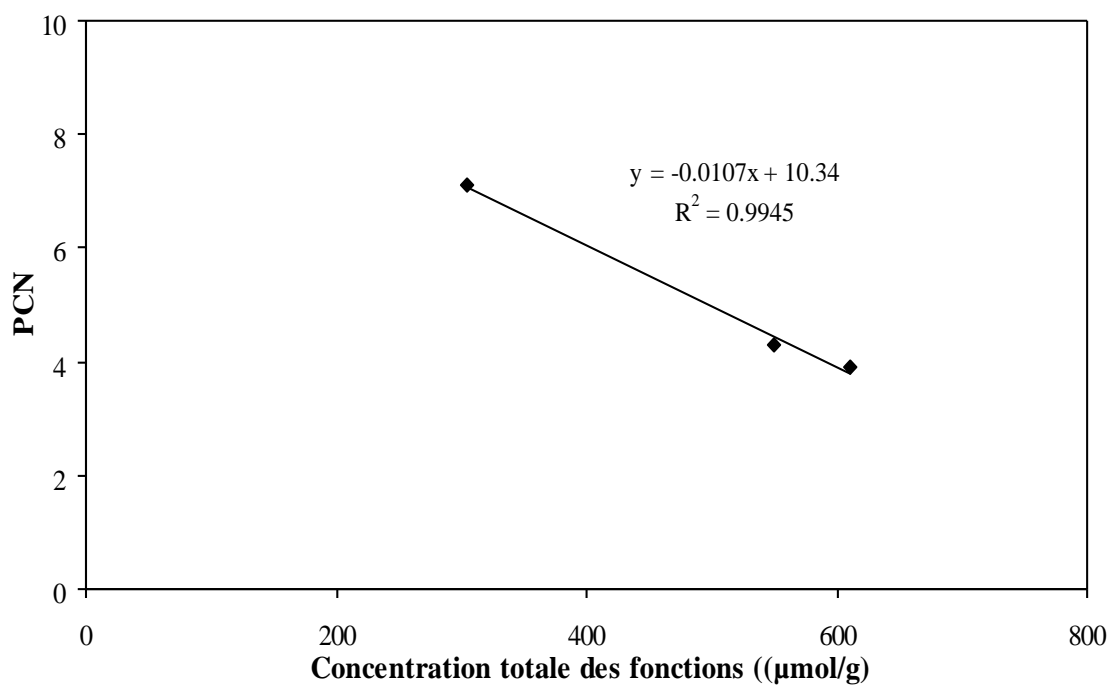


Figure 24 : Evolution du point de charge nulle (PCN) en fonction de la concentration totale des sites oxygénés.

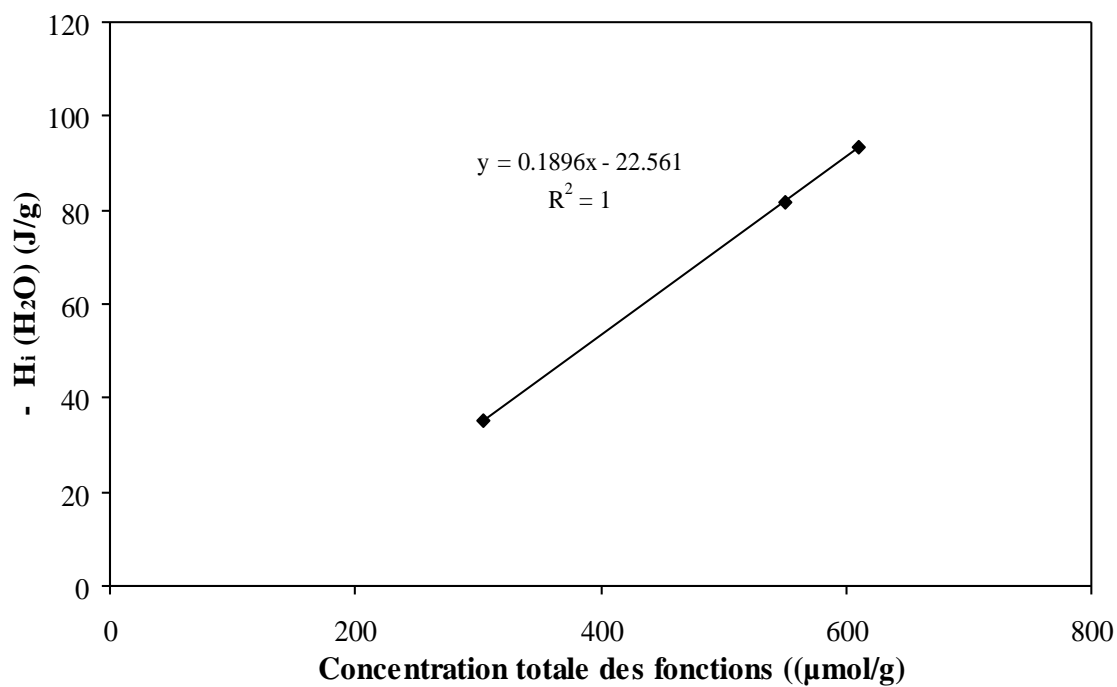


Figure 25 : Evolution de l'enthalpie d'immersion dans l'eau en fonction de la concentration totale des sites oxygénés.

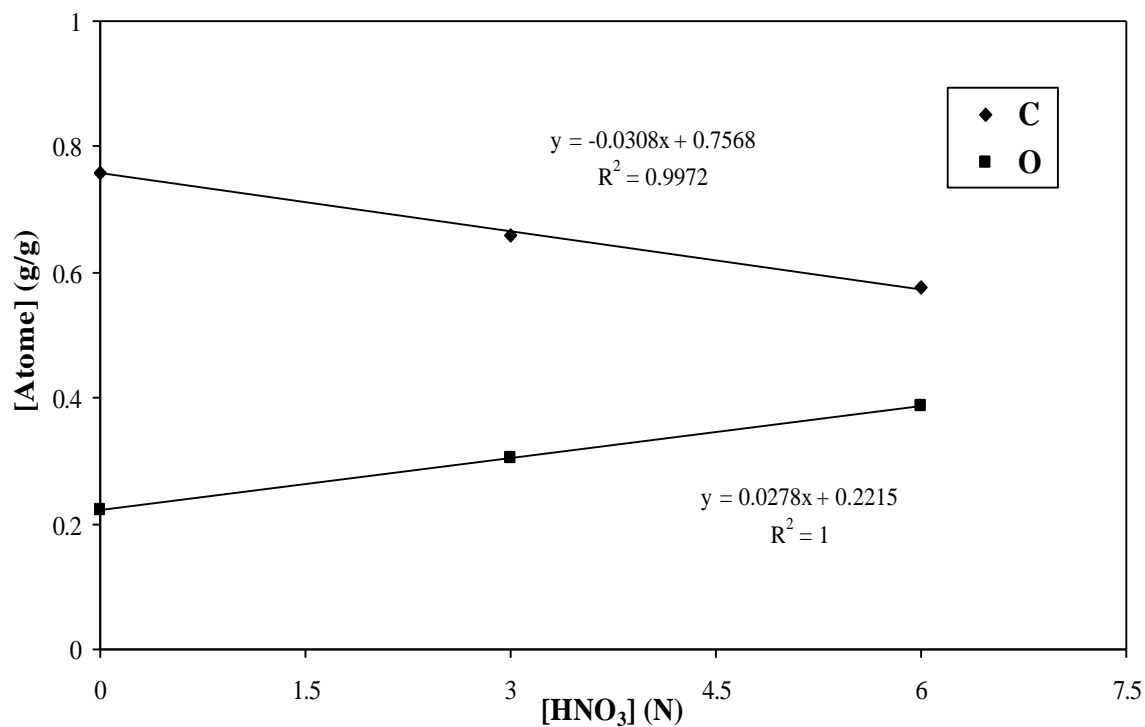


Figure 26 : Concentrations atomiques de C et O en fonction de la concentration de HNO₃.

IV.2. ETUDE DES PROPRIETES D'ADSORPTION DES CHARBONS ACTIFS EN MILIEU AQUEUX: ADSORPTION DU PHENOL

IV.2.1. Noyaux d'olive activés par ZnCl₂ à 600°C

Il s'agit des charbons actifs CA1, CA2 et CA3 obtenus par traitement de 1 g de noyaux d'olive par 0.5, 1 et 2 g de ZnCl₂, respectivement et carbonisés à 600°C pendant 1 heure.

IV-2.1.a. Cinétiques d'adsorption

L'étude de l'influence du temps de contact sur l'adsorption du phénol a été menée à pH = 7,5 et une concentration initiale de phénol de 150 mg/L. La figure 27 représente les cinétiques d'adsorption du phénol des charbons actifs CA1, CA2 et CA3.

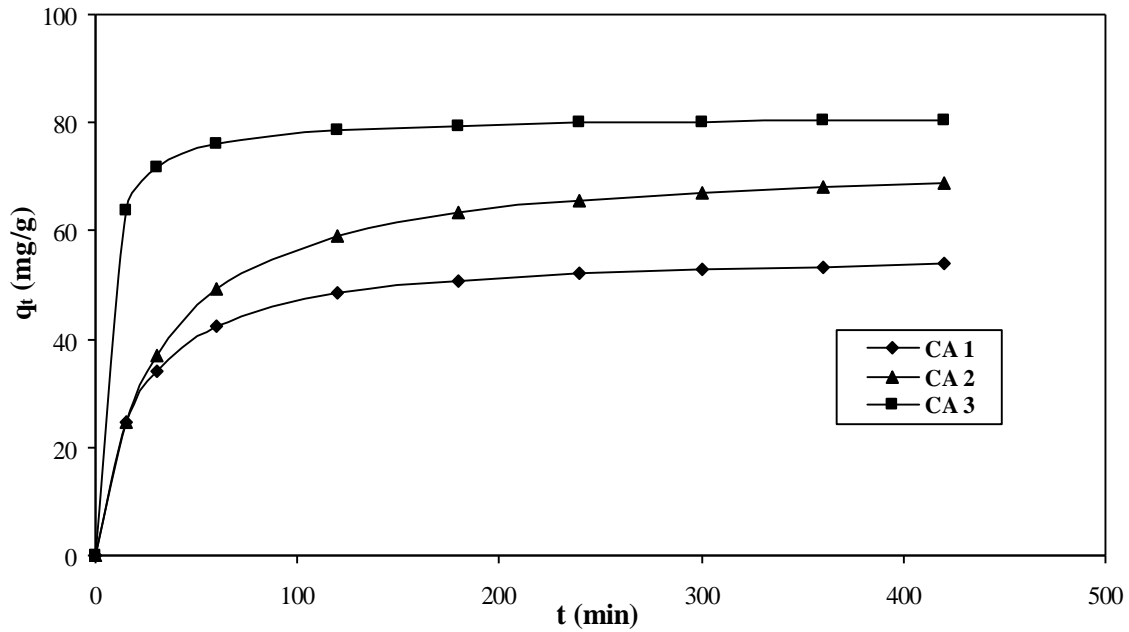


Figure 27: Cinétiques d'adsorption du phénol des charbons actifs CA1, CA2 et CA3.

On observe que les temps d'équilibre d'adsorption sont atteints au bout de 50 et 200 min de contact pour CA3 et CA1 et CA2, respectivement; en effet, la texture poreuse est saturée à ces temps d'équilibre, la quantité adsorbée étant pratiquement constante. Il faut également noter que la capacité d'adsorption des charbons actifs vis-à-vis du phénol, augmente avec le taux de $ZnCl_2$; CA3, qui correspond au taux le plus élevé, est caractérisé par la capacité d'adsorption la plus grande; ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus à partir des isothermes d'adsorption: la texture poreuse (surface spécifique S_{BET} et volume poreux total V_T) est d'autant plus développées que le taux de $ZnCl_2$ est plus grand (Tableau III).

Parmi les équations de modélisation des cinétiques d'adsorption, on peut citer les modèles cinétiques de pseudo-premier et de pseudo-second ordre dont les transformées linéaires sont représentées sur les figures 28 et 29, respectivement.

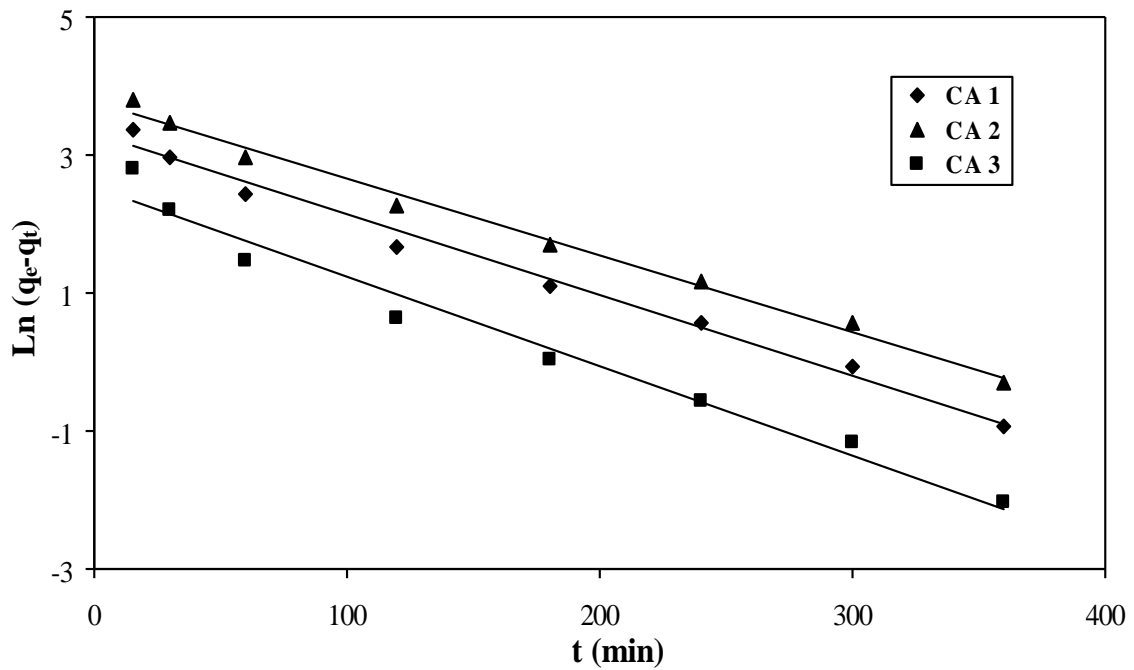


Figure 28: Représentation linéaires du modèle de pseudo-premier ordre des cinétiques d'adsorption du phénol de CA1, CA2 et CA3.

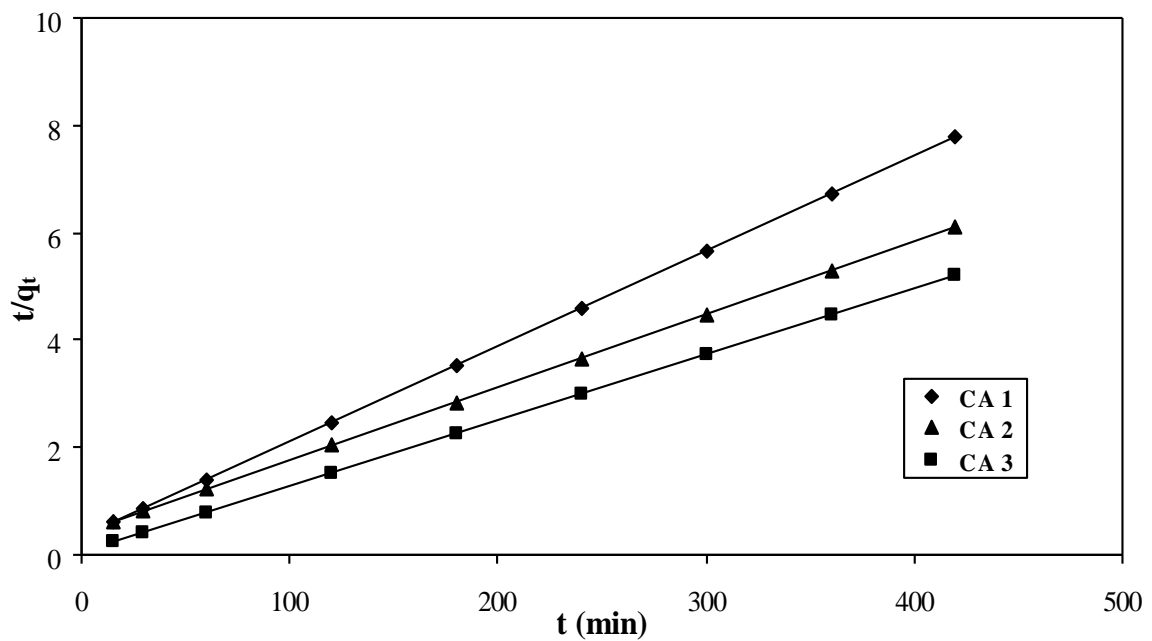


Figure 29: Représentation linéaires du modèle de pseudo-second ordre des cinétiques d'adsorption du phénol de CA1, CA2 et CA3.

Les paramètres cinétiques d'adsorption du phénol de CA1, CA2 et CA3, déduits des figures 28 et 29 sont rapportés dans le tableau VII.

Tableau VII: Constantes des modèles de pseudo-premier et pseudo-second ordres des cinétiques d'adsorption du phénol de CA1, CA2 et CA3.

	Modèle de pseudo-premier ordre				Modèle de pseudo-second ordre		
	q_e (mg/g) (Expéri.)	q_e (mg/g) (Calc.)	$K_1 \cdot 10^3$ (min^{-1})	R^2	q_e (mg/g) (Calc.)	$K_2 \cdot 10^4$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2
CA1	53,8	27	11,7	0,989	56,2	9,14	0,999
CA2	68,8	43,2	11,1	0,993	73,5	4,61	1
CA3	80,5	12,5	12,9	0,975	81,3	30,14	1

Les résultats obtenus montrent que les cinétiques d'adsorption du phénol des trois charbons actifs CA1, CA2 et CA3 sont parfaitement modélisées par le modèle de pseudo-second ordre, les coefficients de corrélation R^2 étant tous égaux à 1; les capacités d'adsorption à l'équilibre (q_e) déduites de ce modèle sont très proches des capacités expérimentales. Il faut noter la nette discordance entre les capacités (q_e) expérimentales et calculées selon le modèle de pseudo-premier. Des résultats similaires relatifs à l'adsorption du phénol sur d'autres charbons actifs, ont été rapportés dans la littérature [99-101].

IV-2.1.b. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption des charbons actifs CA1, CA2 et CA3, vis-à-vis du phénol sont représentées sur la figure 30.

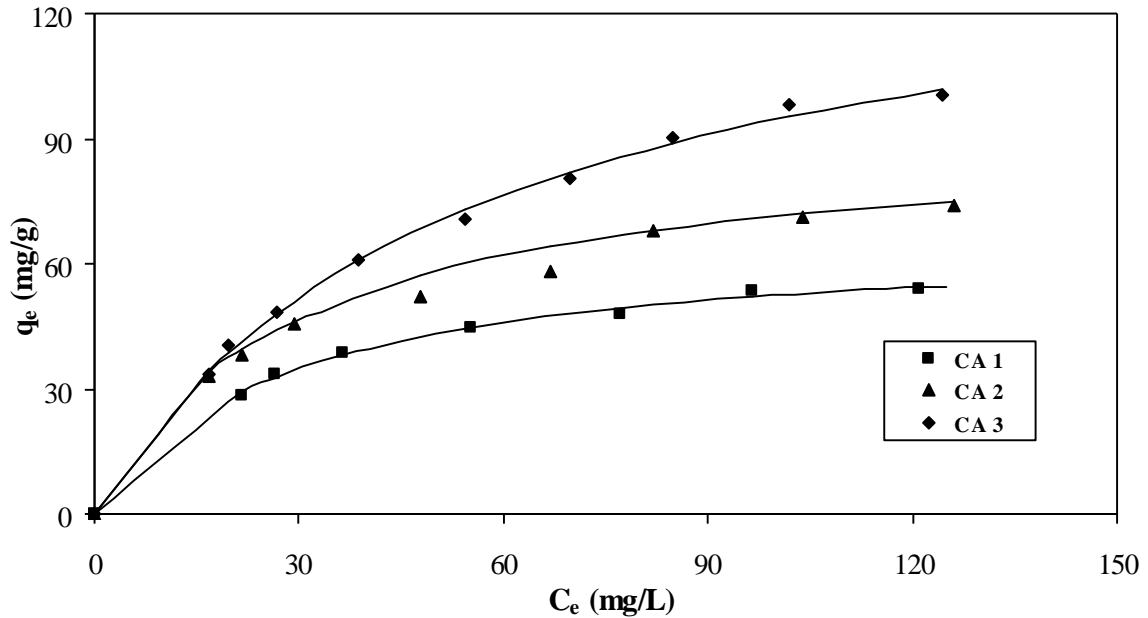


Figure 30: Isothermes d'adsorption du phénol des charbons actifs CA1, CA2 et CA3.

L'augmentation de la quantité de phénol adsorbé avec le taux de $ZnCl_2$ peut être expliquée par un développement de plus en plus important, de la texture poreuse (S_{BET} et V_T) des charbons actifs CA1, CA2 et CA3 (Tableau II).

Les figures 31 et 32 représentent les transformées linéaires des isothermes d'adsorption du phénol selon les modèles de Langmuir et de Freundlich, respectivement.

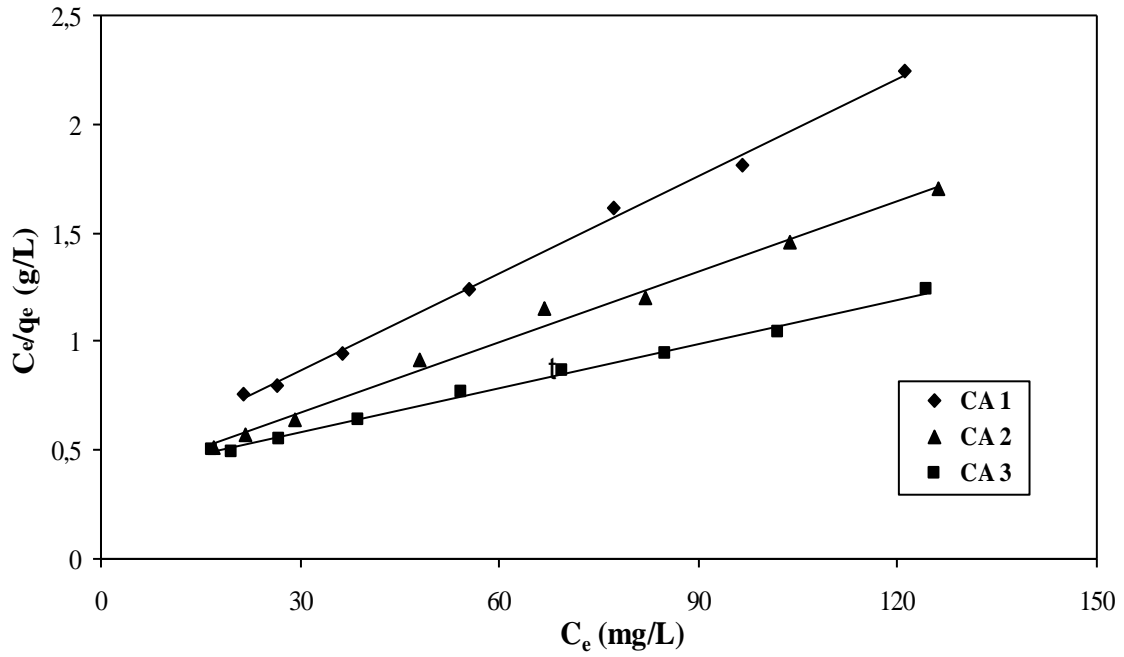


Figure 31: Transformées linéaires des isothermes d'adsorption de CA1, CA2 et CA3 vis-à-vis du phénol, selon le modèle Langmuir.

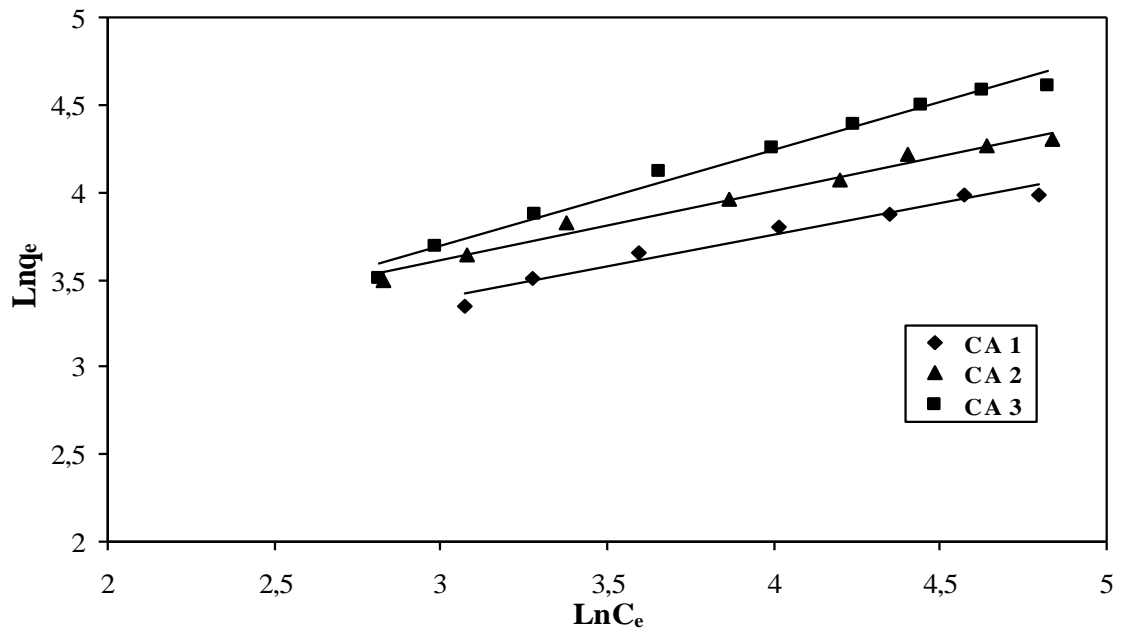


Figure 32: Transformées linéaires de Freundlich appliquées aux isothermes d'adsorption de phénol sur les charbons actifs CA1, CA2 et CA3.

Les paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich sont reportés dans le tableau VIII.

Tableau VIII : Constantes de Langmuir et de Freundlich des isothermes d'adsorption du phénol (pH=7,5) des différents charbons actifs.

	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	Q_0 (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	n	R^2
CA1	66,7	0,0363	0,995	10,03	2,77	0,962
CA2	92,6	0,0340	0,992	11,29	2,52	0,984
CA3	147,1	0,0181	0,997	07,78	1,83	0,984

La capacité d'adsorption maximale de CA3, vis-à-vis du phénol, vaut 147,1 mg/g, alors que celles de CA1 et CA2 sont égales à 66.7 mg/g et 92.6 mg/g, respectivement. Cette différence peut être expliquée par le développement de plus en plus important de la texture poreuse avec l'augmentation de taux de ZnCl₂. En effet, la texture poreuse ($S_{BET}=1861 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_T=1.26 \text{ cm}^3/\text{g}$) de CA3 est la plus développée.

Les résultats des isothermes d'adsorption du phénol des différents charbons actifs montrent que le modèle de Langmuir est le plus adéquat ($R^2 > 0,99$) pour décrire les résultats expérimentaux.

Les données expérimentales du tableau VIII montrent que les valeurs de 'n' sont toutes supérieures à l'unité; par conséquent, les molécules de phénol sont favorablement adsorbées par les différents charbons actifs.

IV.2.2. Noyaux d'olive activés par différentes méthodes

On rappelle qu'il s'agit des charbons actifs obtenus par:

- activation chimique: CZ1, CZ2 et CZ3 sont issus de la carbonisation, à 800°C, des noyaux d'olive, imprégnés par 0.5, 1 et 2 g de ZnCl₂ par g de précurseur, respectivement,

- activation physique: CP1, CP2 et CP3 sont obtenus par carbonisation des noyaux d'olive, sous courant de N₂ jusqu'à 800°C et maintenus à cette température sous courant de CO₂ pendant 1, 2 et 3 h, respectivement,

- activation combinée: CC1, CC2 et CC3 sont préparés, en carbonisant les noyaux d'olive, imprégnés par 0.5, 1 et 2 g de ZnCl₂ par g de précurseur, respectivement, sous courant de N₂ jusqu'à 800°C et maintenus sous courant de CO₂ pendant 1h à cette température.

IV-2.2.a. Cinétiques d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption du phénol des charbons actifs préparés par les trois méthodes d'activation chimique, physique et combinée sont représentées sur les figures 33, 34 et 35, respectivement.

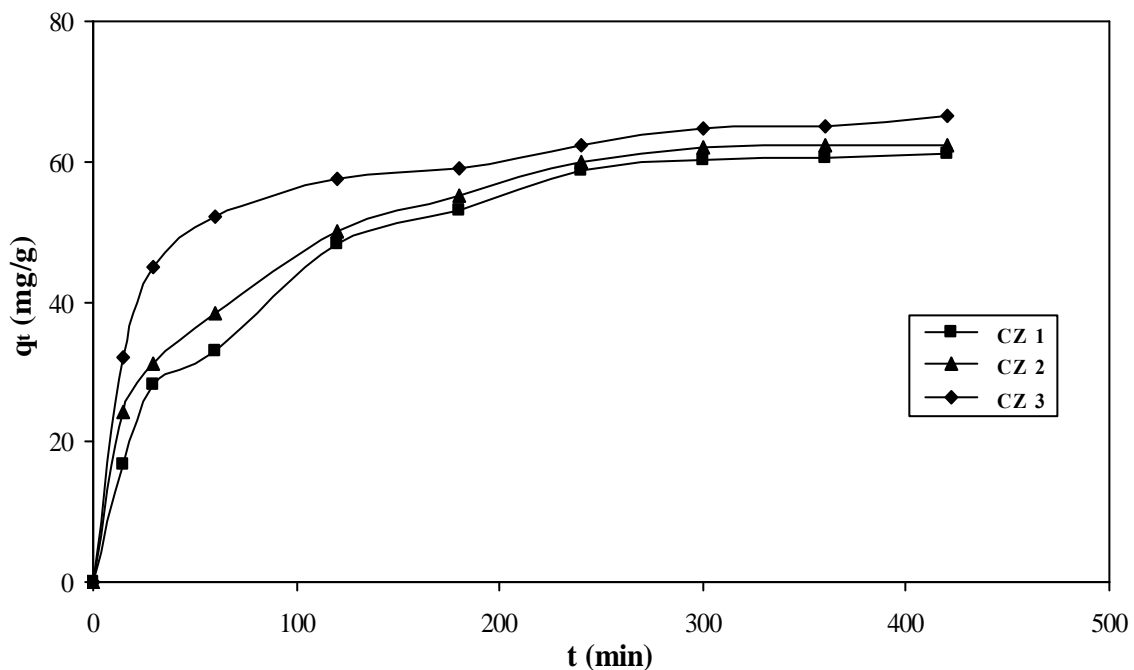


Figure 33: Cinétiques d'adsorption du phénol des charbons actifs CZ1, CZ2 et CZ3.

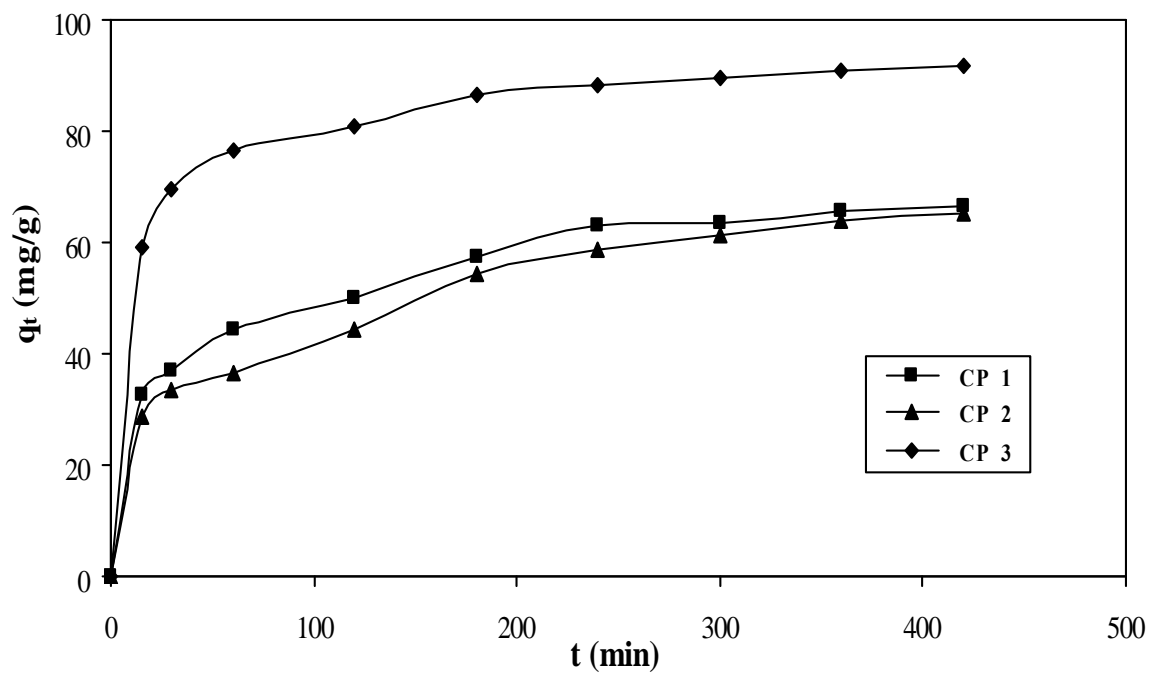


Figure 34: Cinétiques d'adsorption du phénol des charbons actifs CP1, CP2 et CP3.

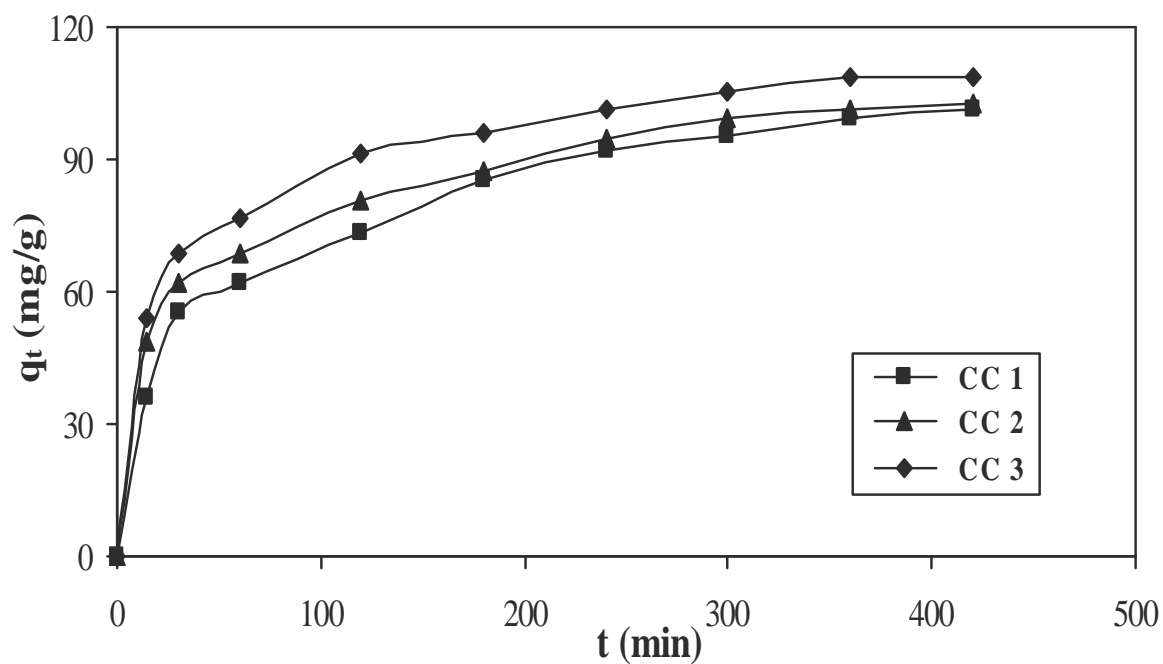


Figure 35: Cinétiques d'adsorption du phénol des charbons actifs CC1, CC2 et CC3.

Les figures 33, 34 et 35 montrent que les cinétiques d'adsorption du phénol des charbons sont pratiquement instantanées; en effet, la saturation de la texture poreuse des charbons est atteinte très rapidement; ceci dénote une grande affinité entre le charbon actif et les molécules du phénol.

Les figures 36-41 illustrent les transformées linéaires des modélisations des cinétiques d'adsorption de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre, du phénol des différents charbons actifs. Les paramètres cinétiques déduits de ces deux modèles sont portés dans le tableau IX. L'analyse des résultats de l'application de ces différents modèles nous permettra d'identifier l'étape principale qui gouverne le mécanisme d'adsorption global du phénol sur les différents charbons.

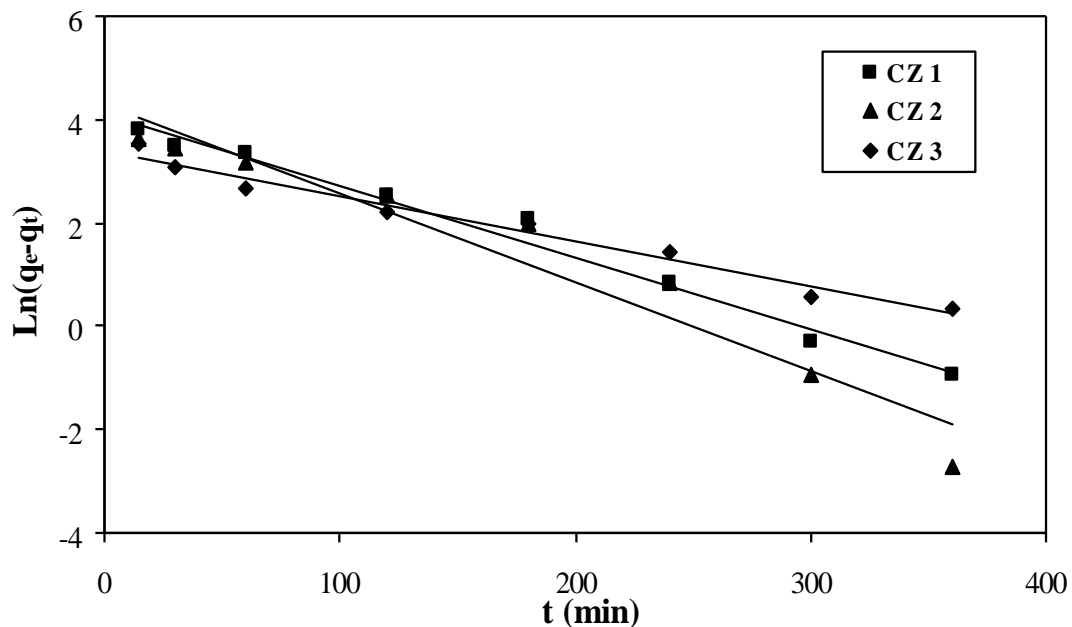


Figure 36: Représentation linéaires du modèle de pseudo-premier ordre des cinétiques d'adsorption du phénol de CZ1, CZ2 et CZ3.

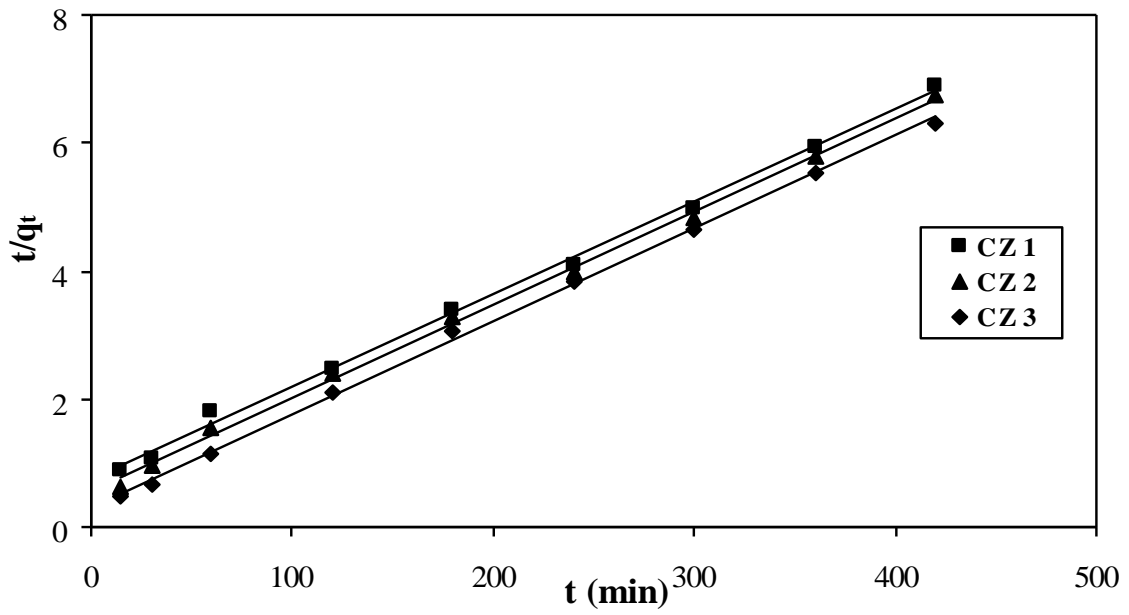


Figure 37: Représentation linéaires du modèle de pseudo-second ordre des cinétiques d'adsorption du phénol de CZ1, CZ2 et CZ3.

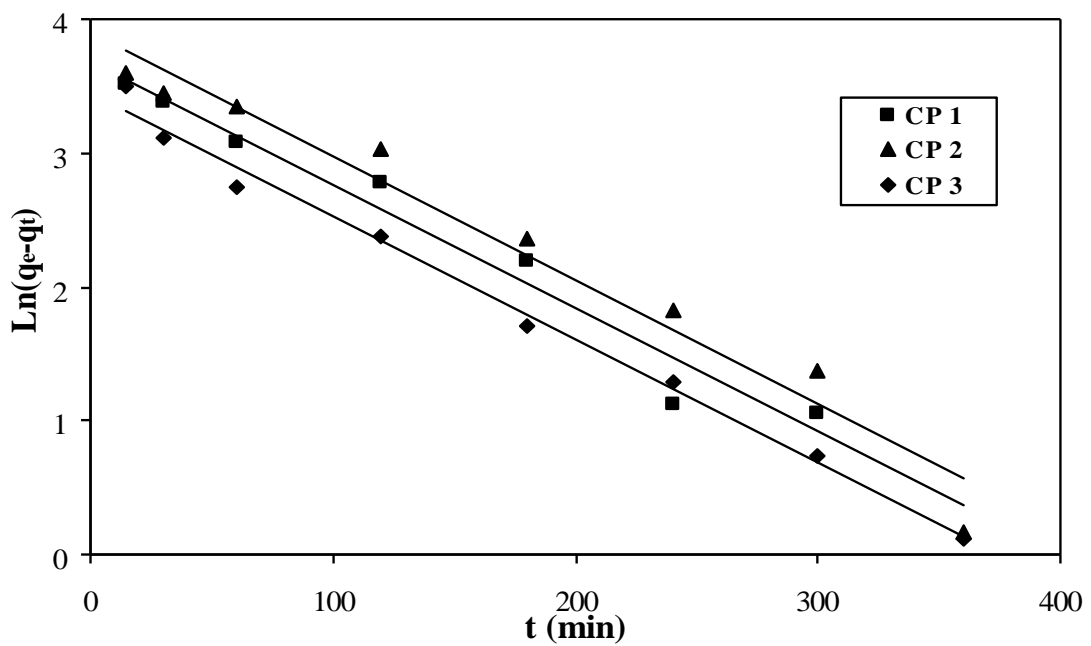


Figure 38: Représentation linéaires du modèle de pseudo-premier ordre des cinétiques d'adsorption du phénol de CP1, CP2 et CP3.

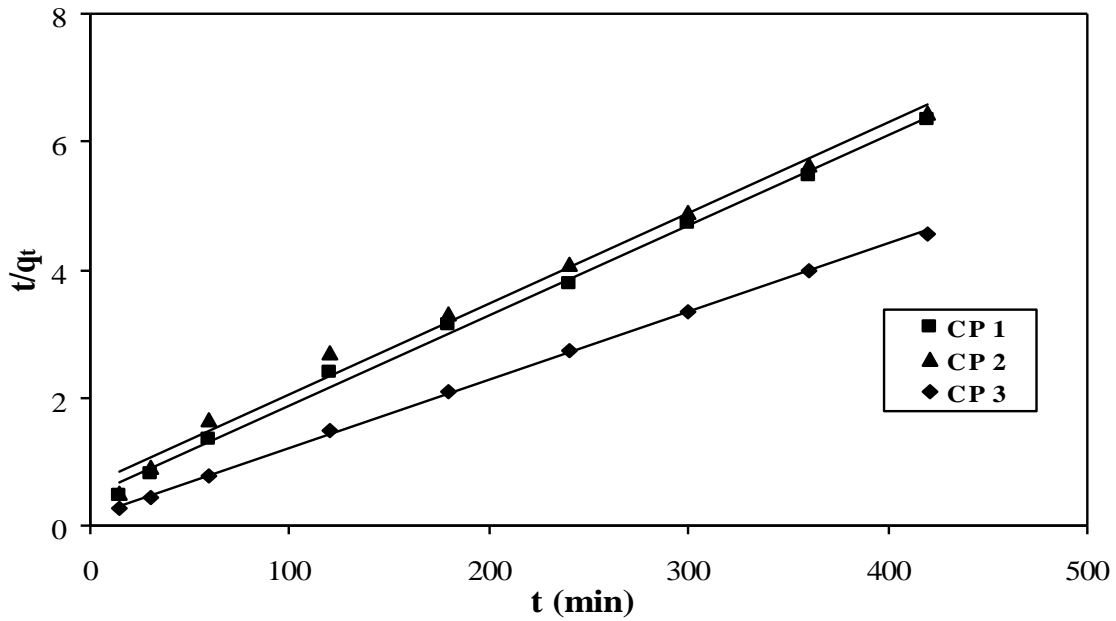


Figure 39: Représentation linéaires du modèle de pseudo-second ordre des cinétiques d'adsorption du phénol de CP1, CP2 et CP3.

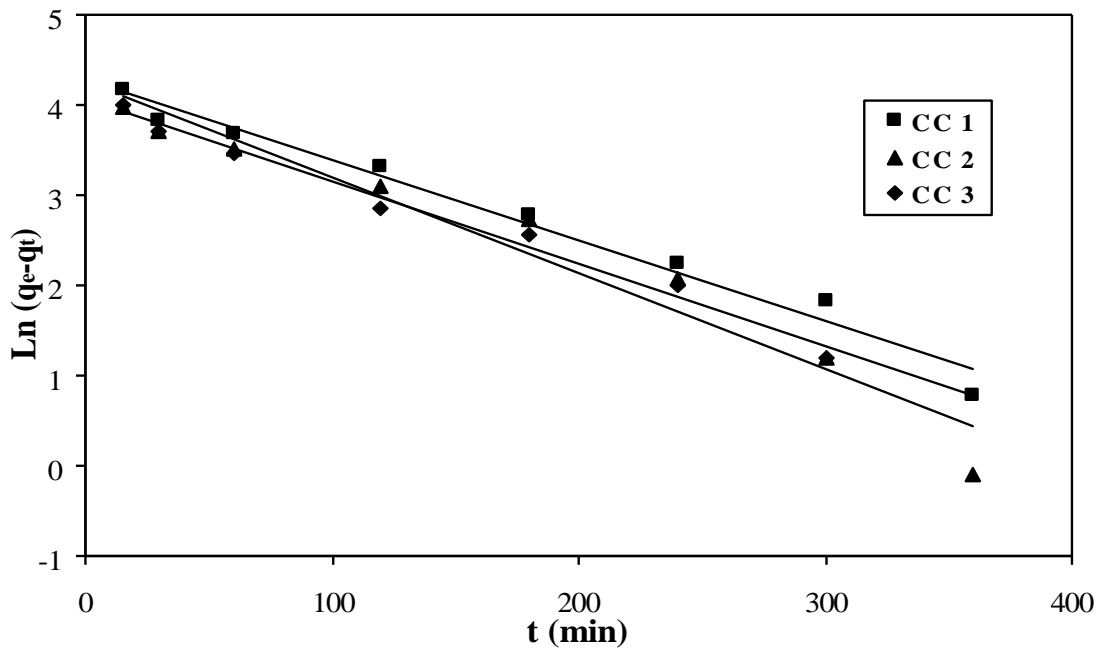


Figure 40: Représentation linéaires du modèle de pseudo-premier ordre des cinétiques d'adsorption du phénol de CC1, CC2 et CC3.

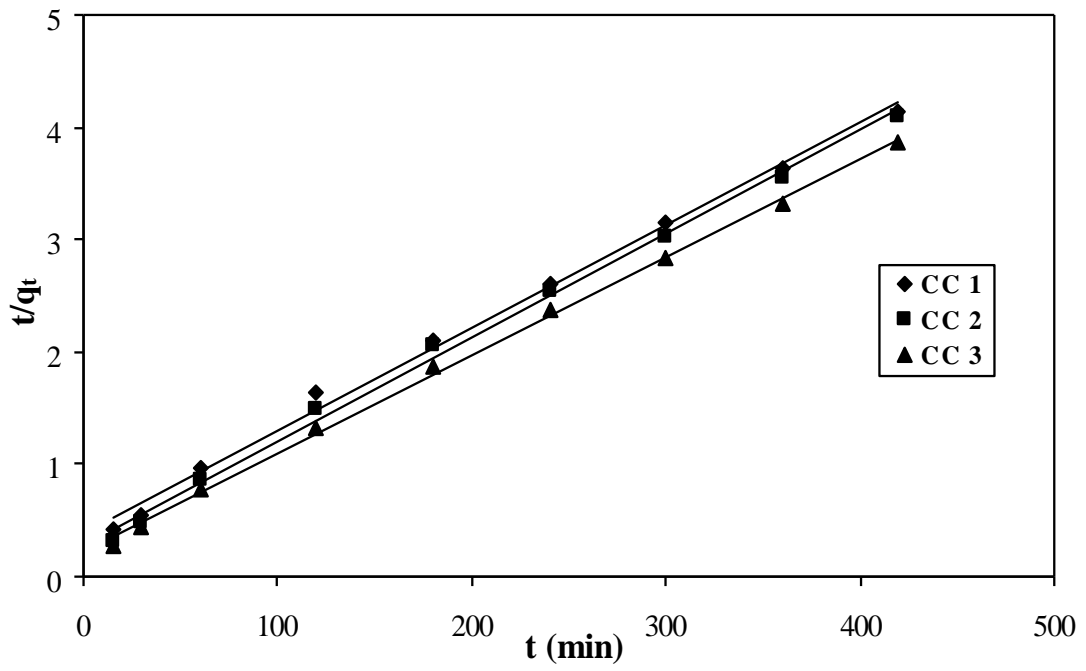


Figure 41: Représentation linéaires du modèle de pseudo-second ordre des cinétiques d'adsorption du phénol de CC1, CC2 et CC3.

Tableau IX: Constantes cinétiques d'adsorption du phénol, des différents charbons actifs, selon les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre.

	q_e (mg/g) (expérimentale)	Modèle de pseudo-premier ordre			Modèle de pseudo-second ordre		
		q_e (mg/g) (calculée)	$K_1 \cdot 10^3$ (min^{-1})	R^2	q_e (mg/g) (calculée)	$K_2 \cdot 10^4$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2
CZ1	61,0	61,2	13,82	0,985	69,0	02,87	0,998
CZ2	62,4	73,79	17,3	0,943	68,5	03,86	0,998
CZ3	66,5	30,28	8,8	0,975	69,0	06,98	0,999
CP1	66,3	45,41	10,6	0,958	70,9	04,35	0,996
CP2	65,0	49,45	9,2	0,963	70,9	03,08	0,990
CP3	91,9	31,33	9,2	0,992	94,3	07,88	0,999
CC1	101,4	72,28	9,0	0,978	109,9	02,16	0,996
CC2	102,4	70,10	10,6	0,951	108,7	02,98	0,996
CC3	108,9	57,68	9,0	0,986	114,9	03,36	0,998

Les résultats montrent que les cinétiques d'adsorption du phénol des trois séries de charbons actifs sont parfaitement modélisées par le modèle de pseudo-second ordre, les coefficients de corrélation R^2 étant tous voisins de l'unité et les capacités d'adsorption (q_e) calculées et expérimentales étant, par ailleurs, en très bon accord.

III-2-2-b. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du phénol des trois séries de charbons actifs CZn, CPn et CCn (n=1, 2, 3) sont représentées par les figures 42-44 et leur transformée linéaire selon les modèles de Langmuir et de Freundlich par les figures 45-50.

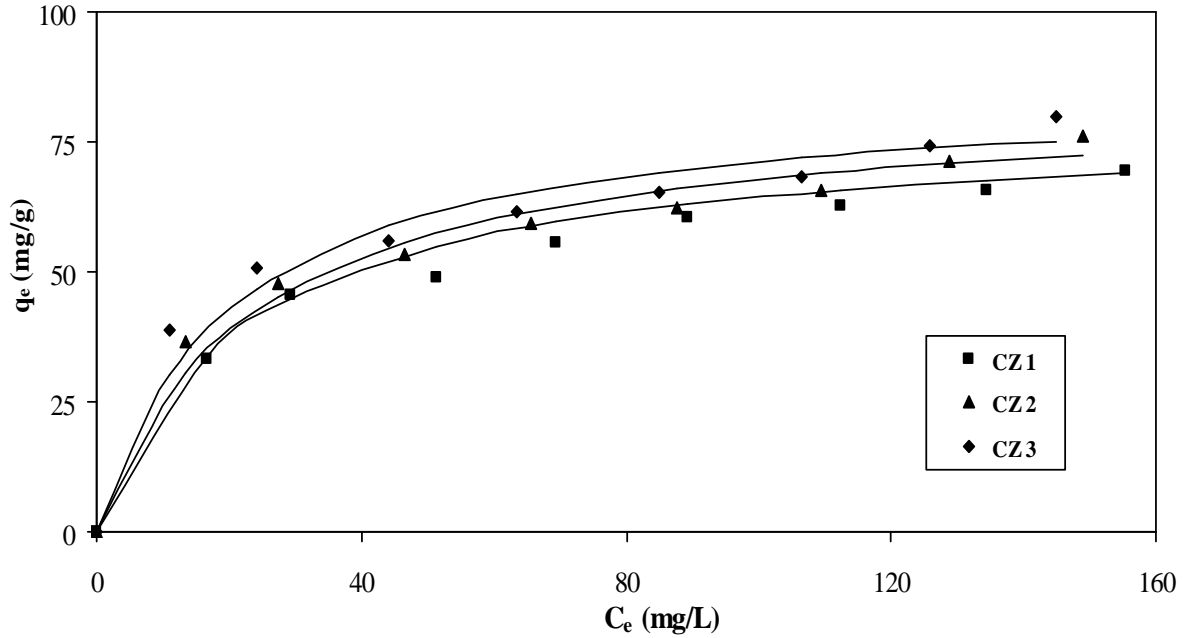


Figure 42: Isothermes d'adsorption du phénol des charbons actifs CZ1, CZ2 et CZ3.

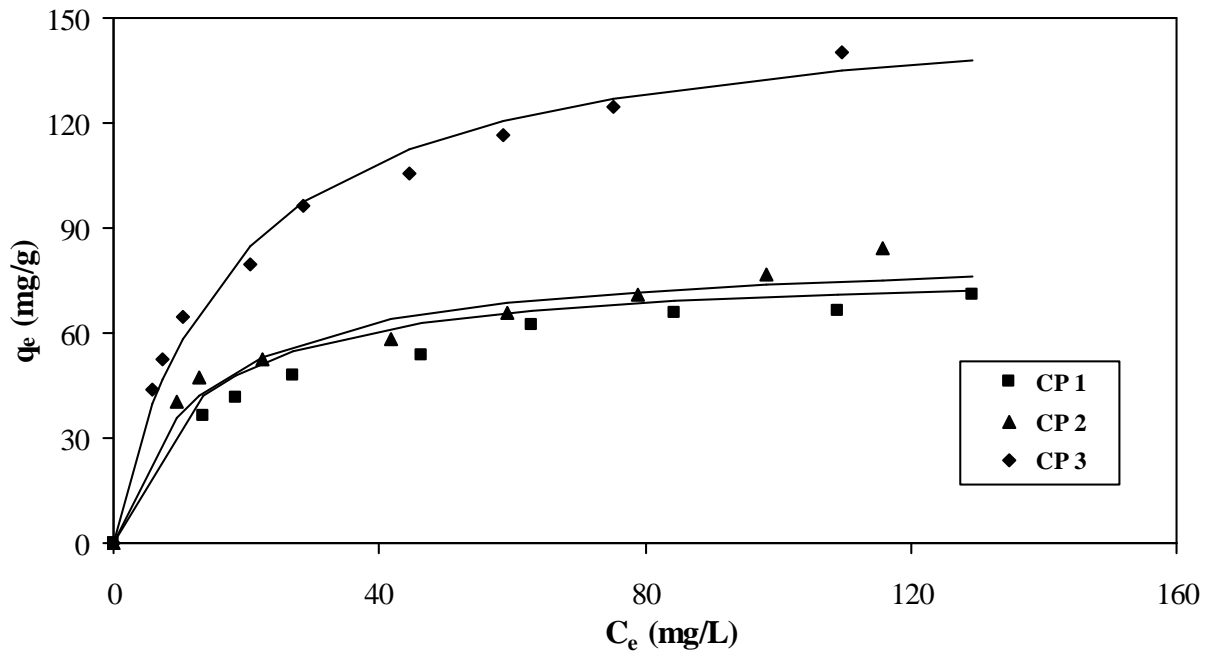


Figure 43: Isothermes d'adsorption du phénol des charbons actifs CP1, CP2 et CP3.

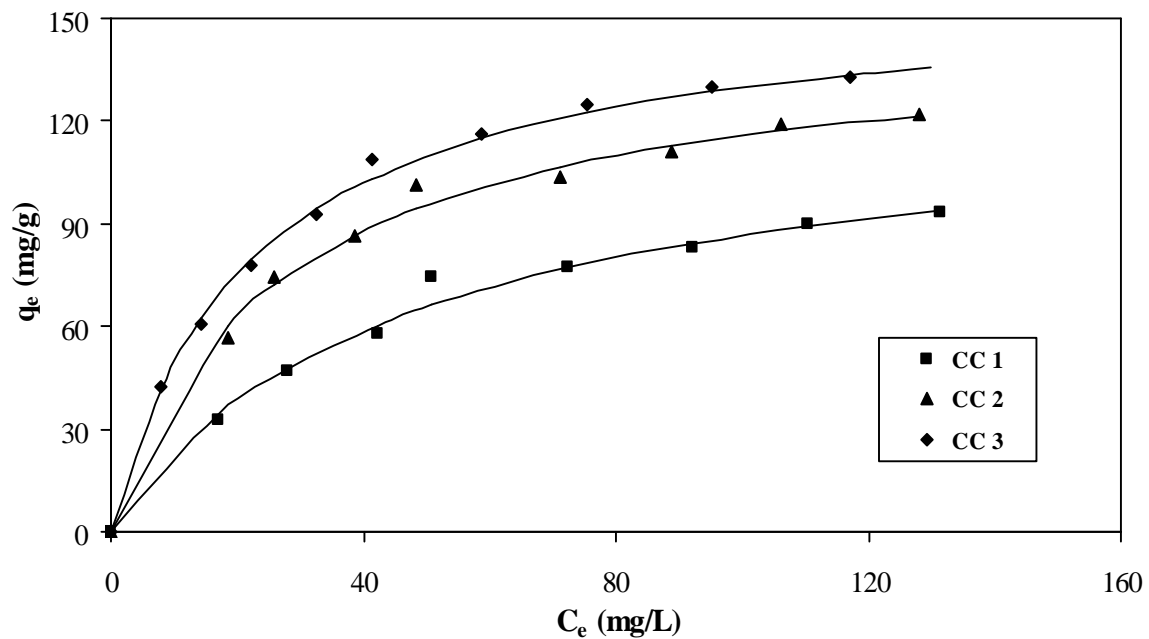


Figure 44: Isothermes d'adsorption du phénol sur des charbons actifs CC1, CC2 et CC3.

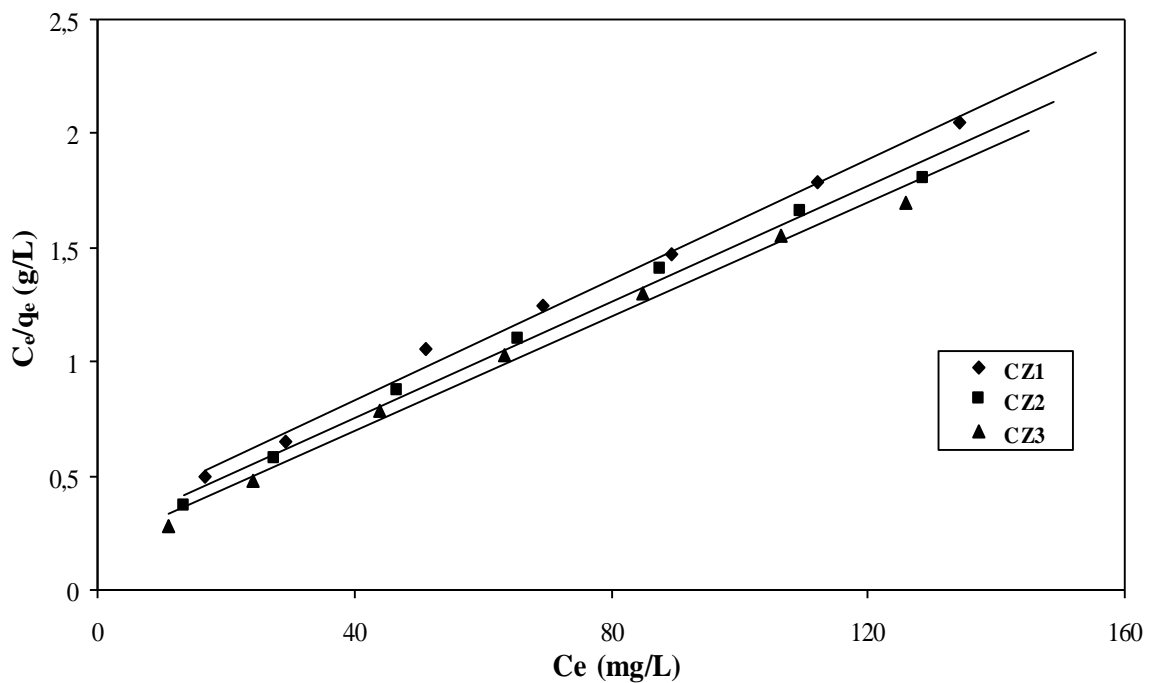


Figure 45: Isothermes d'adsorption du phénol des charbons actifs CZ1, CZ2 et CZ3, en coordonnées de Langmuir.

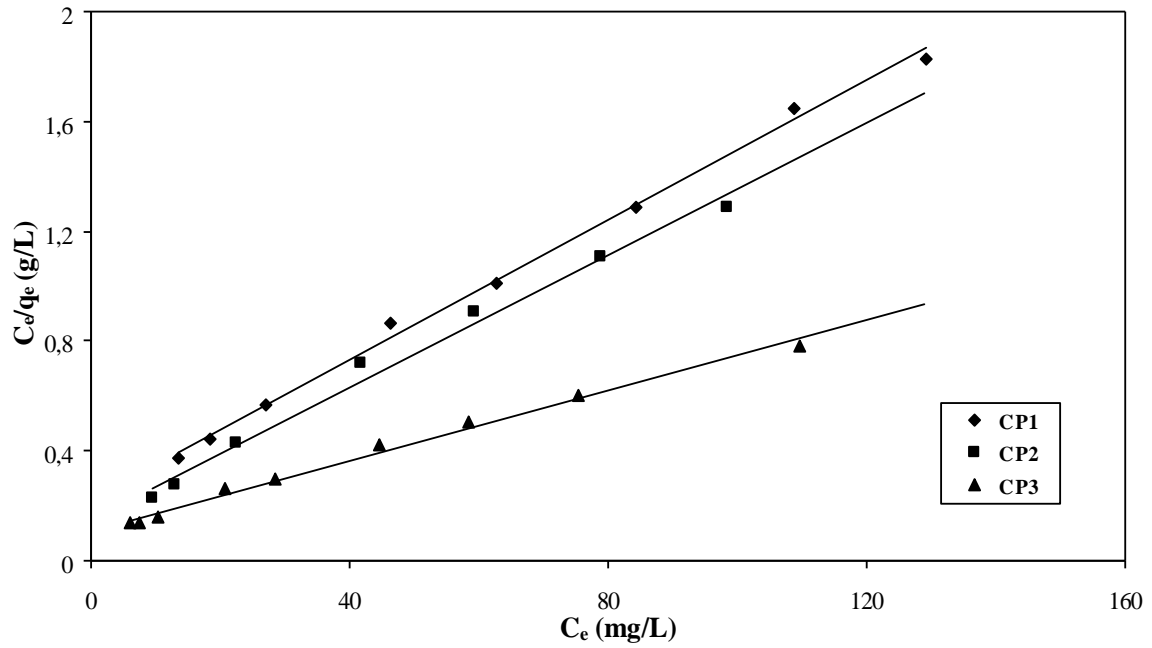


Figure 46: Isothermes d'adsorption du phénol des charbons actifs CP1, CP2 et CP3, en coordonnées de Langmuir.

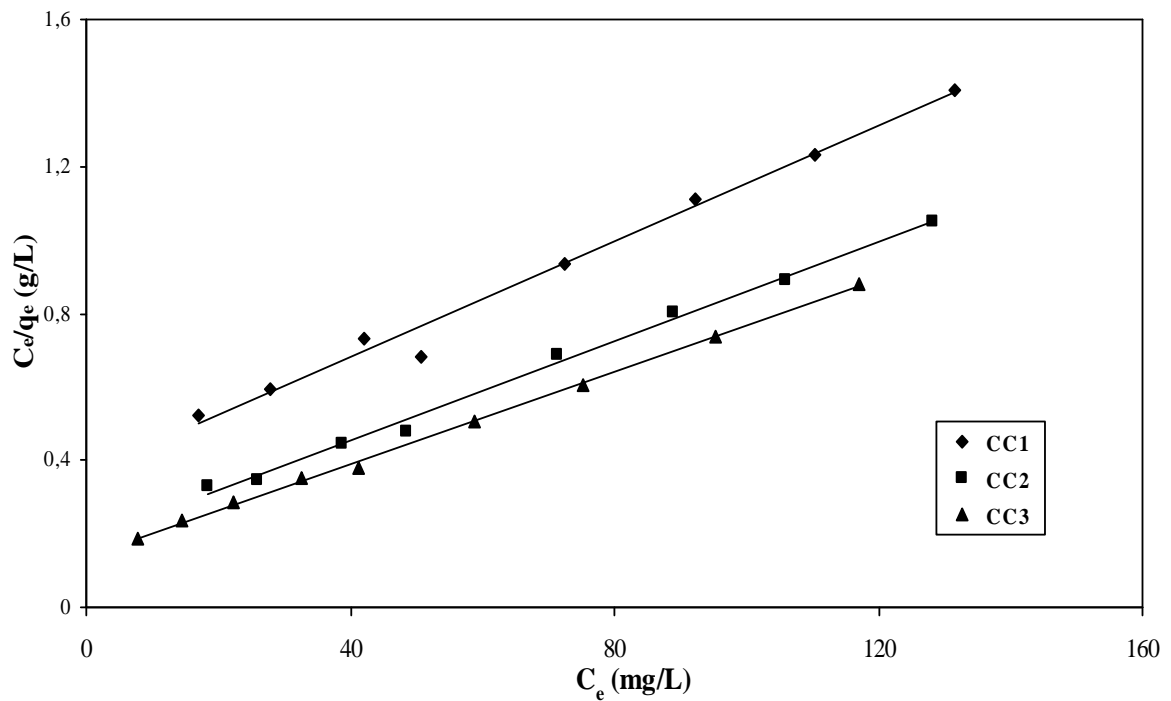


Figure 47: Isothermes d'adsorption du phénol des charbons actifs CC1, CC2 et CC3, en coordonnées de Langmuir.

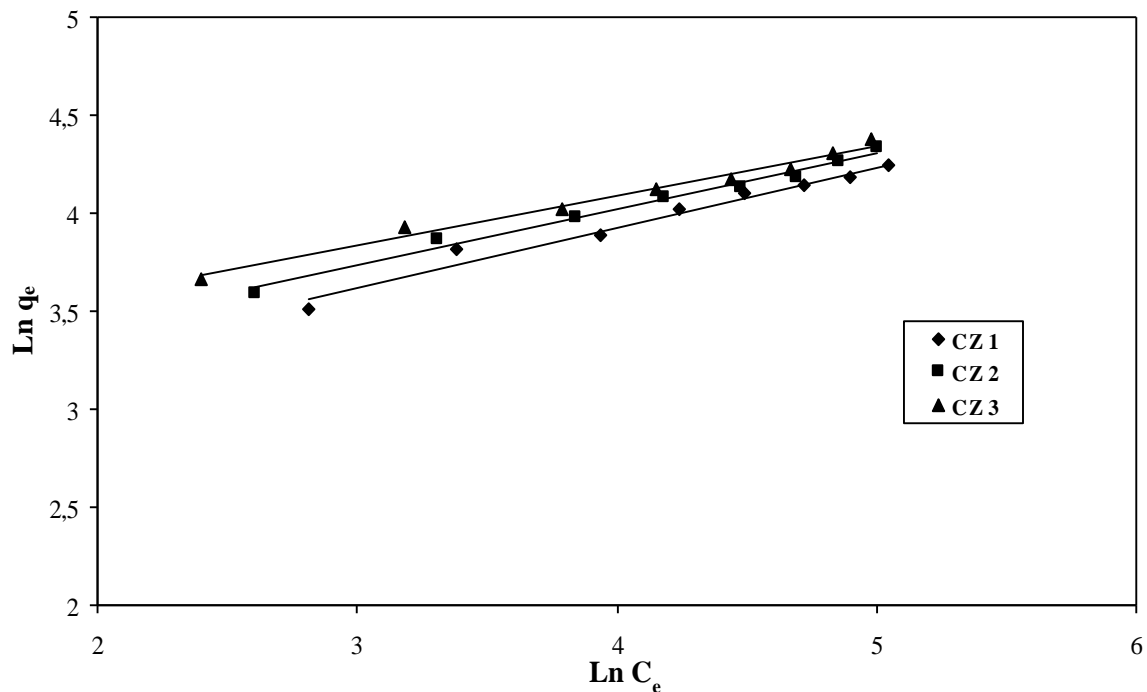


Figure 48: Isothermes d'adsorption du phénol des charbons actifs CZ1, CZ2 et CZ3, en coordonnées de Freundlich.

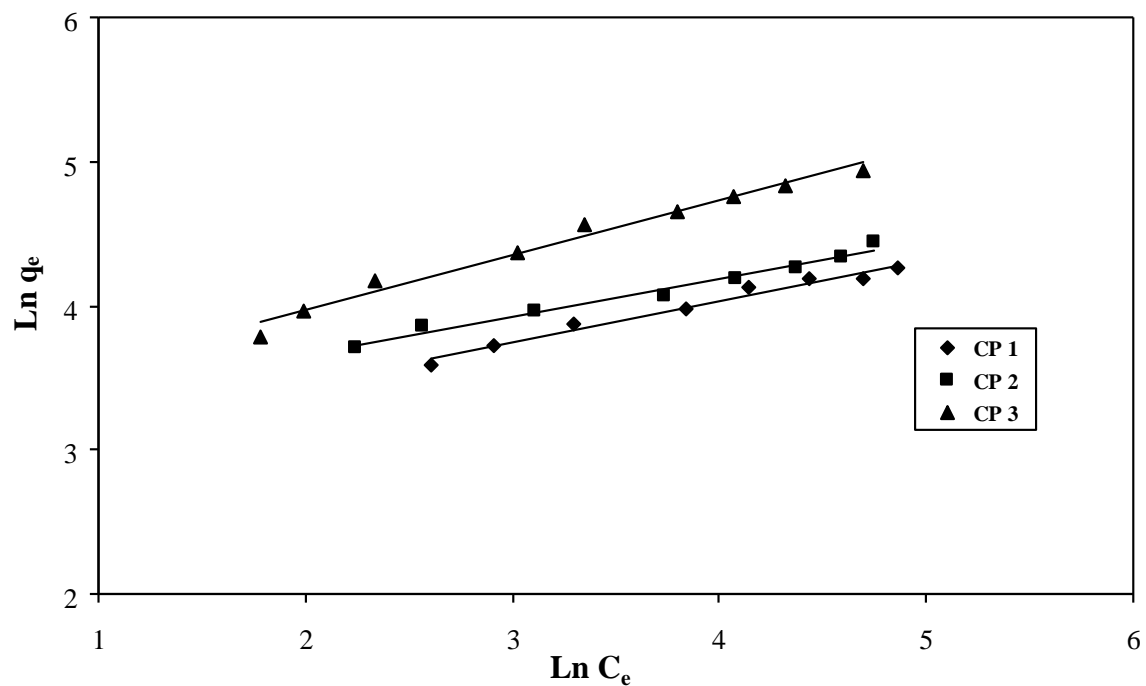


Figure 49: Isothermes d'adsorption du phénol des charbons actifs CC1, CC2 et CC3, en coordonnées de Freundlich.

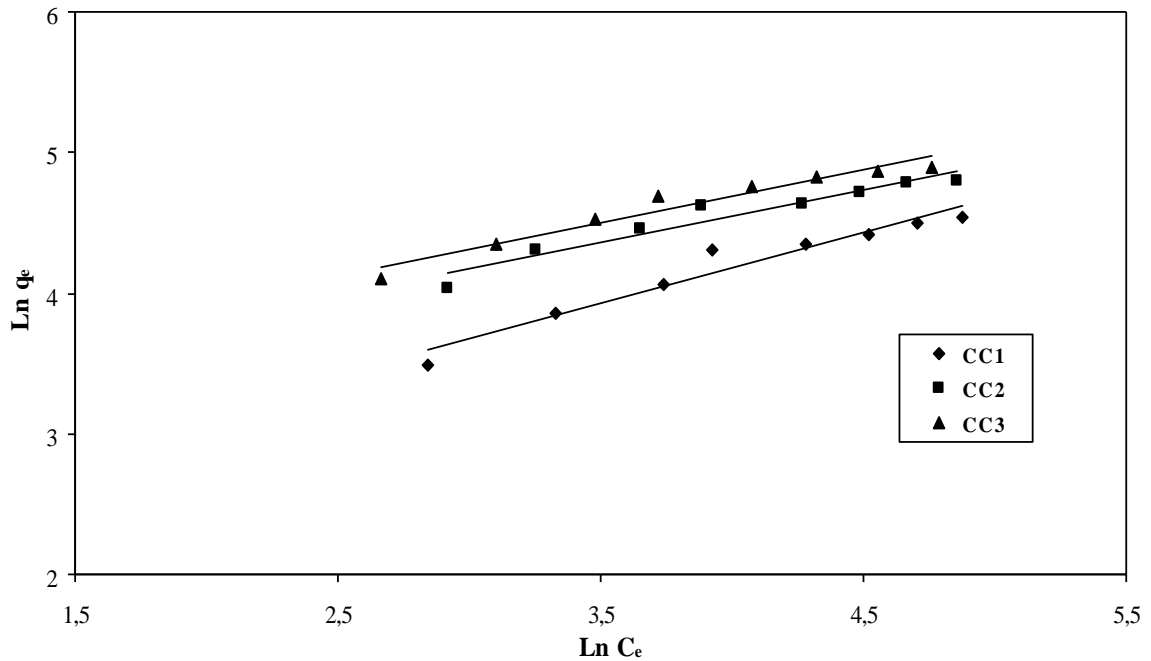


Figure 50: Isothermes d'adsorption du phénol des charbons actifs CC1, CC2 et CC3, en coordonnées de Freundlich.

Les valeurs des différents paramètres correspondant aux charbons actifs CZn, CPn et CCn, déduites des modèles de Langmuir et de Freundlich sont données dans le tableau X.

Tableau X: Constantes des isothermes d'adsorption du phénol, des différents charbons actifs, selon les modèles de Langmuir et de Freundlich.

Charbon actif	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	Q_0 (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	n	R^2
CZ1	78,7	0,0449	0,992	14,92	3,26	0,971
CZ2	84,0	0,0421	0,986	17,74	3,50	0,988
CZ3	85,5	0,0500	0,983	21,48	3,91	0,982
CP1	78,7	0,0837	0,997	18,01	3,49	0,978
CP2	83,3	0,0791	0,990	22,88	3,79	0,981
CP3	156,3	0,0578	0,992	24,79	2,63	0,980
CC1	126,6	0,0216	0,988	8,74	1,99	0,948
CC2	147,0	0,0371	0,995	21,50	2,71	0,931
CC3	158,7	0,0451	0,999	19,67	4,07	0,957

La capacité d'adsorption du charbon actif est corrélée au taux de $ZnCl_2$ (activation chimique: charbons CZ1, CZ2, CZ3 et activation combinée: CC1, CC2, CC3) et au temps d'activation par CO_2 (activation physique: CP1, CP2, CP3). Les charbons actifs obtenus par activation combinée sont les plus performants vis-à-vis du phénol. Il faut remarquer que la capacité d'adsorption de CP3 (156.3 mg/g) est voisine de CC3 (158.7 mg/g) bien que leurs surfaces spécifiques soient très différentes (861 et 1793 m^2/g , respectivement); ceci pourrait être attribué à la présence d'une microporosité plus étroite dans CC3, non accessible à la molécule de phénol. Par ailleurs, il est bien connu [102] que l'adsorption du phénol dépend des complexes donneur-accepteur entre les groupes carbonyles de surface du charbon (donneurs) et les noyaux aromatiques de la molécule de phénol (accepteur); puisque l'activation par CO_2 engendre la formation de groupes carbonyles [28, 103], la concentration de ces derniers pourrait être plus élevée dans le cas de l'activation physique que dans celui de l'activation combinée; alors, la quantité de phénol adsorbé par CP3 est relativement importante même si sa surface spécifique est plus faible que celle de CC3. La même remarque peut être faite à propos des charbons actifs CZ1 et CP3 qui sont caractérisés par des surfaces spécifiques très voisines (834 et 861 m^2/g , respectivement) mais leurs capacités d'adsorption de phénol sont clairement différentes (78.7 et 156.3 mg/g, respectivement). Ces résultats montrent qu'il n'existe pas de corrélation entre la quantité de phénol adsorbé et la surface spécifique des charbons comme il a déjà été rapporté par Terzyk [104]. Par ailleurs, pour une même série de charbons, particulièrement pour la série CC, la variation de la capacité d'adsorption de phénol Q_0 , en fonction du volume total des pores V_T , est linéaire; ceci est probablement dû à un développement continu de la texture poreuse.

La valeur de n du modèle de Freundlich, supérieure à l'unité, signifie que l'adsorption du phénol par les différents charbons actifs est favorable. Il faut noter que les résultats obtenus sont mieux décrits par le modèle de Langmuir, la valeur de R^2 étant plus élevée (voisine de 1) que celle du modèle de Freundlich.

IV.2.3. Charbon actif non traité et traité par HNO₃

Il s'agit du charbon actif CA3, obtenu par carbonisation des noyaux d'olive imprégnés par ZnCl₂ (2g d'adjuvant/g de précurseur), à 600°C sous courant de gaz inerte et maintenu pendant 1 h à cette température. CA3 oxydé successivement par HNO₃ (3N) et HNO₃ (6N), à 80°C, donne les charbons actifs COx1 et COx2, respectivement.

IV-2.3.a. Cinétiques d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption du phénol de CA3, COx1 COx2 ont été réalisées dans les conditions expérimentales suivantes: pH =7.5, concentration initiale de la solution de phénol=150 mg/L.

La figure 51 représente les cinétiques d'adsorption du phénol de CA3, COx1 et COx2.

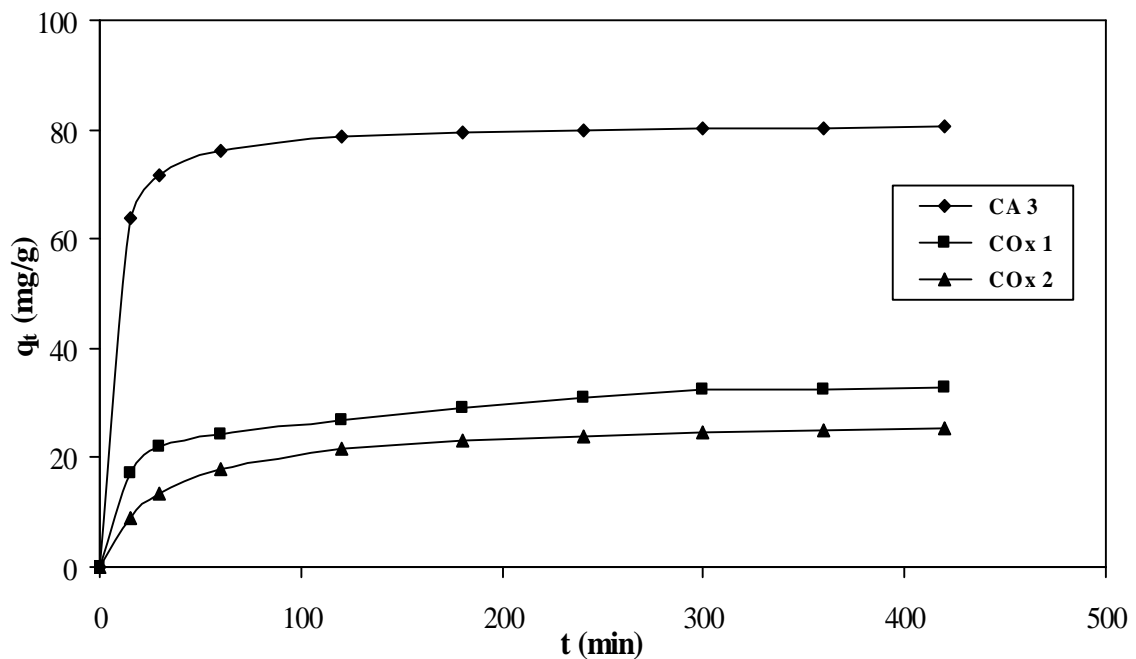


Figure 51: Cinétiques d'adsorption du phénol de CA3, COx1 et COx2.

Les cinétiques d'adsorption du phénol des charbons CA3, COx1 et COx2 sont relativement rapides; en effet, la saturation de la texture poreuse est pratiquement atteinte au bout de 50 minutes. Il faut, également, noter que la quantité de phénol adsorbé, à l'équilibre, par le charbon CA3 est nettement plus élevée que celles des charbons COx1 et COx2 (81.3, 34.4 et 27.1 mg/g, respectivement) ; l'encombrement de la texture poreuse par les fonctions oxygénées de surface, créées par l'oxydation, peut expliquer ces différences;

en effet, cet encombrement est d'autant plus important que la concentration de HNO_3 est plus grande (34.4 et 27.1 mg/g pour COx1 et COx2 , respectivement).

Les modélisations linéaires des cinétiques d'adsorption du phénol à l'aide des équations de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre sont représentées par les figures 52 et 53 et les paramètres relatifs à ces modèles sont reportés dans le tableau XI.

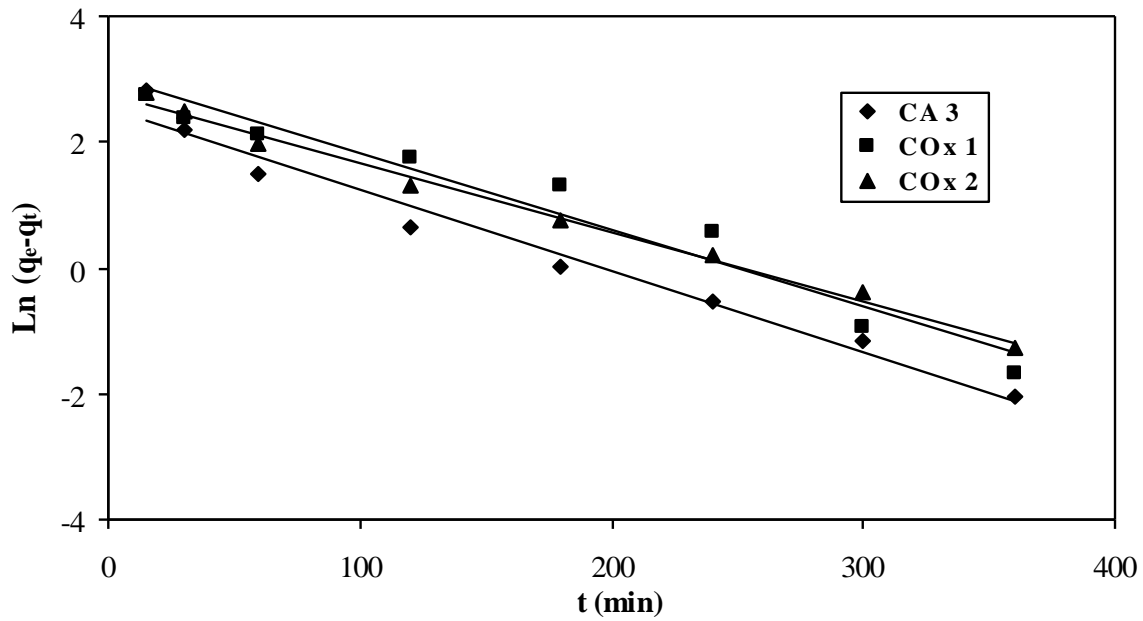


Figure 52: Représentation linéaires du modèle de pseudo-premier ordre des cinétiques d'adsorption du phénol de CA3, COx1 et COx2.

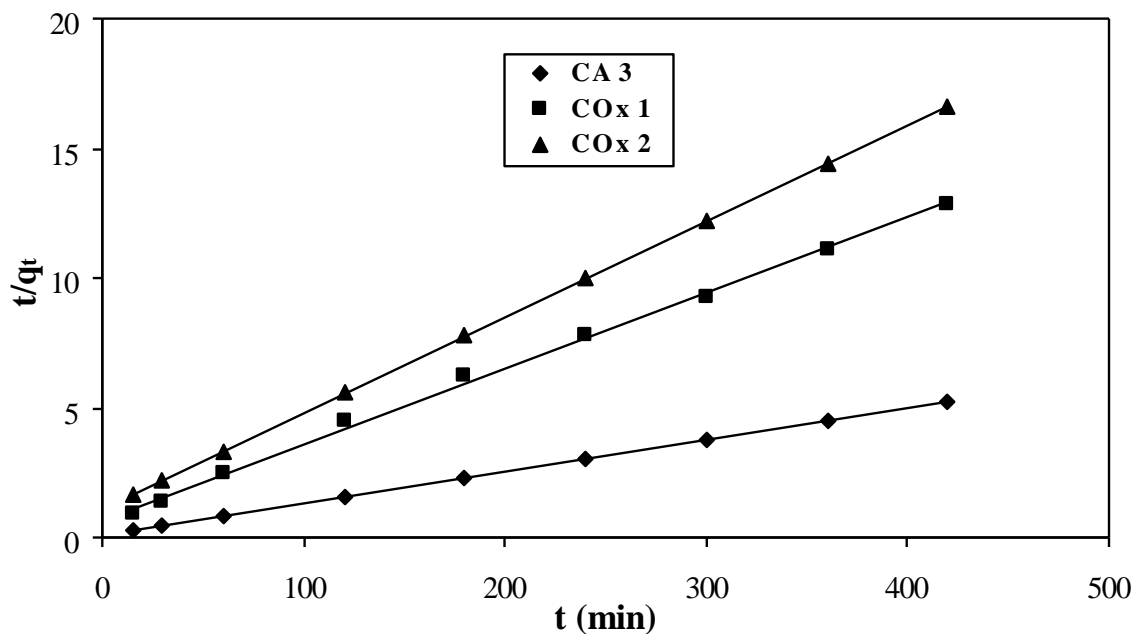


Figure 53: Représentation linéaires du modèle de pseudo-second ordre des cinétiques d'adsorption du phénol de CA3, COx1 et COx2.

Tableau XI: Constantes cinétiques d'adsorption du phénol de CA3, COx1 et COx2, selon les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre.

Charbon	Modèle de pseudo-premier ordre				Modèle de pseudo-second ordre				
	q_e (mg/g) (expérimentale)	q_e (mg/g) (calculée)	$K_1 \cdot 10^3$ (min^{-1})	R^2	q_e (mg/g) (calculée)	$K_2 \cdot 10^4$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	$K_2 \cdot q_e$	$t_{1/2} \cdot 10^{-4}$ (min)	R^2
CA3	80,5	12,48	12,9	0,975	81,3	30,14	2450,382	4,081	1
COx1	32,7	20,58	12,2	0,954	34,4	12,48	428,81	23,32	0,998
COx2	25,3	16,12	11,0	0,993	27,1	12,08	327,37	30,547	1

Les résultats obtenus montrent que le modèle de pseudo-second ordre décrit parfaitement les cinétiques d'adsorption du phénol des charbons actifs CA3, COx1 et COx2; en effet, les coefficients de corrélation linéaires R^2 de la modélisation sont égaux à 1; de plus, les quantités de phénol adsorbé, à l'équilibre, calculées et expérimentales sont très proches. Par ailleurs, ces quantités de phénol sont en bon accord avec la texture poreuse de CA3, COx1 et COx2 (Tableau V). Enfin, il faut noter que les valeurs de $k_2 q_e$, définissant l'inverse de la demi-vie du processus d'adsorption, suivent l'ordre de $COx2 < COx1 < CA3$, en parfaite corrélation avec les paramètres texturaux des charbons (Tableau V), la cinétique d'adsorption de CA3 étant la plus rapide (Figure 50).

Les cinétiques d'adsorption du phénol par les charbons CA3, COx1 et COx2 selon le modèle de diffusion intraparticulaire sont représentées sur la figure 54.

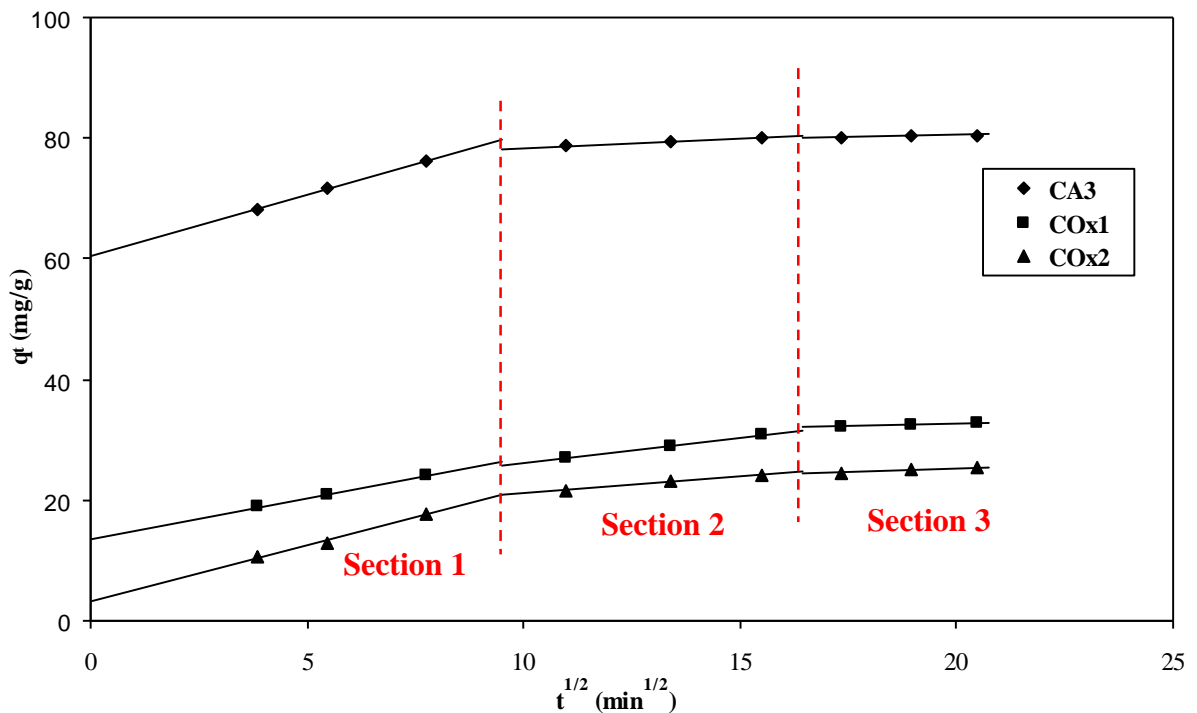


Figure 54: Cinétiques d'adsorption du phénol par les charbons CA3, COx1 et COx2 selon le modèle de diffusion intraparticulaire.

La figure 54 illustre la multilinéarité de la quantité de phénol adsorbé par les différents charbons en fonction de la racine carrée du temps, indiquant que plusieurs étapes sont impliquées. Par ailleurs, nous remarquons que les droites ne passent pas par l'origine: ceci signifie que le mécanisme de diffusion intraparticulaire n'intervient pas dans ce processus d'adsorption; en effet, selon le modèle de diffusion intraparticulaire, si seule la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus, la fonction $q_t = f(t^{1/2})$ est une droite qui passe par l'origine, autrement dit que l'épaisseur de la couche limite (C) est

nulle. Les résultats montrent ainsi que la diffusion externe joue aussi un rôle dans le processus d'adsorption.

La figure 54 montre clairement qu'il est possible de distinguer trois étapes successives dans le phénomène d'adsorption du phénol par les différents charbons:

- la première étape indique une limitation de l'adsorption par la diffusion externe.
- la deuxième étape correspondrait à une adsorption progressive traduisant un phénomène limité par la diffusion intraparticulaire.
- la troisième étape est caractéristique de l'étape finale d'équilibre.

Les paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire sont rassemblés dans le tableau XII.

Tableau XII. Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire

	Section 1			Section 2			Section 3		
	K_{d1} (mg/g.min ^{1/2})	C_1 (mg/g)	R^2	K_{d2} (mg/g.min ^{1/2})	C_2 (mg/g)	R^2	K_{d3} (mg/g.min ^{1/2})	C_3 (mg/g)	R^2
CA3	3,076	53,01	0,941	0,292	75,48	0,981	0,098	78,83	0,995
COx1	1,805	10,80	0,905	0,868	17,40	0,992	0,123	30,19	1
COx2	2,310	0,28	0,991	0,540	15,76	0,987	0,210	20,96	0,996

Les résultats montrent que:

- le phénomène de diffusion externe joue un rôle important dans le contrôle du processus d'adsorption du phénol par le charbon CA3; en effet, dans ce cas, la valeur de l'épaisseur de la couche limite C_1 est la plus élevée.
- la diffusion du phénol est très rapide, dans le cas du charbon CA3, la valeur de la constante K_{d1} étant relativement très élevée.

V-2.3.b. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du phénol des charbons actifs CA3, COx1 et COx2 ont été réalisées à différentes concentrations et à pH=7,5, sous agitation régulière pendant 48 heures. Les figures 55, 56 et 57 représentent ces isothermes et leurs transformées linéaires de Langmuir et de Freundlich, respectivement. Les constantes des isothermes, selon ces deux modèles, sont résumées dans le tableau XIII.

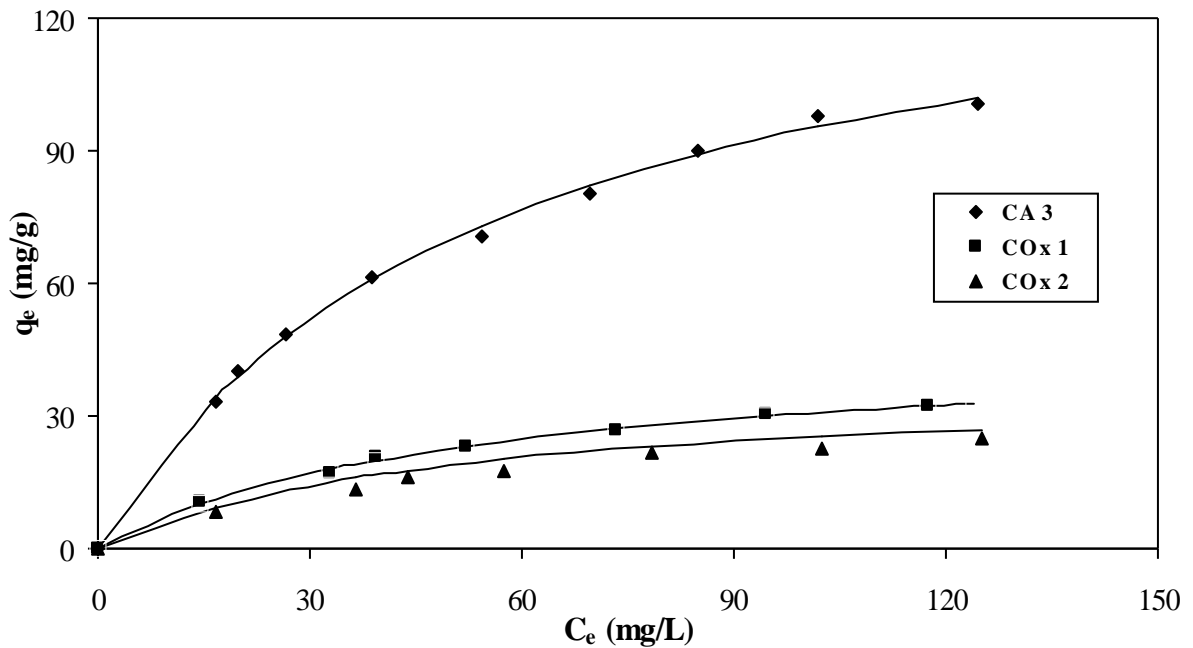


Figure 55: Isothermes d'adsorption du phénol de CA3, COx1 et COx2.

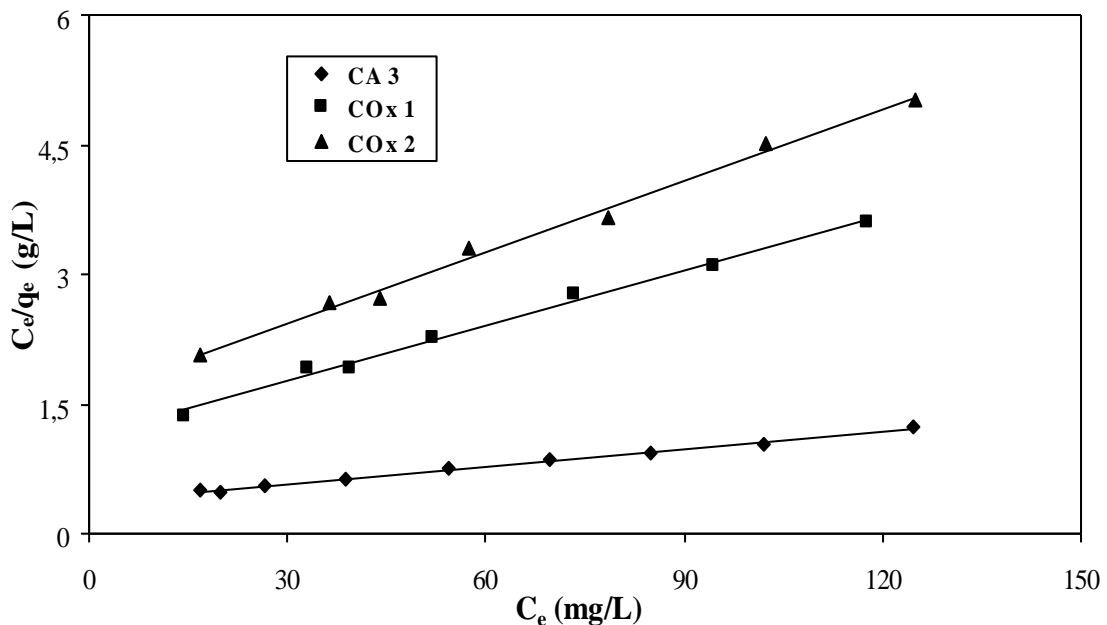


Figure 56: Isothermes d'adsorption du phénol de CA3, COx1 et COx2, en coordonnées de Langmuir.

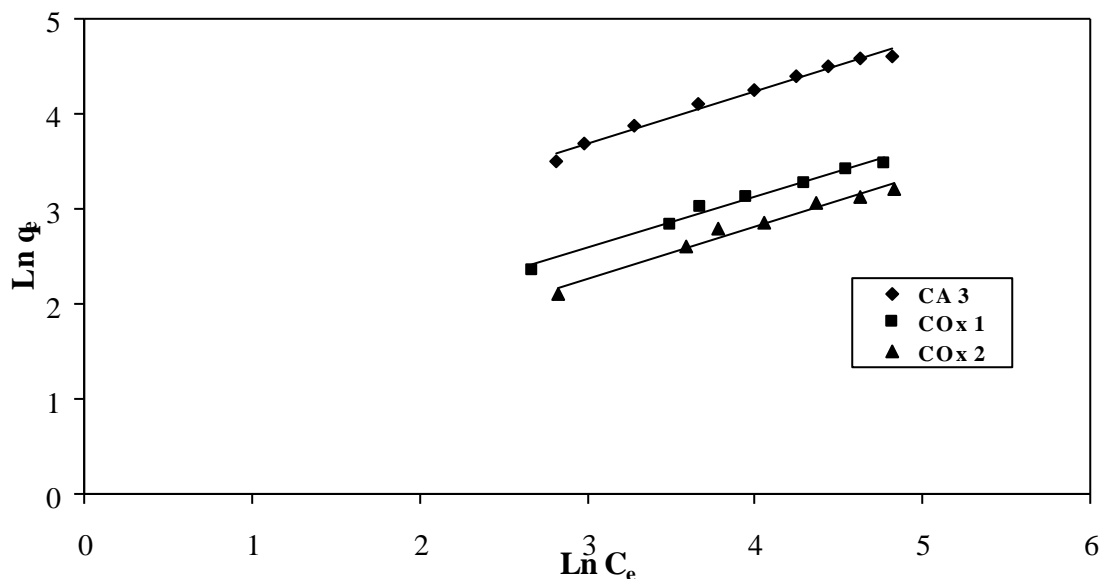


Figure 57: Isothermes d'adsorption du phénol de CA3, COx1 et COx2, en coordonnées de Freundlich.

Tableau XIII : Constantes des isothermes d'adsorption du phénol de CA3, COx1 et COx2, selon les modèles de Langmuir et de Freundlich.

	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	Q_0 (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	n	R^2
CA3	147,0	0,0181	0,997	7,78	1,83	0,984
COx1	47,0	0,0189	0,993	2,65	1,86	0,986
COx2	36,5	0,0236	0,993	1,84	1,81	0,987

Les capacités d'adsorption du phénol sont en excellent accord avec les textures poreuses des charbons actifs CA3, COx1 et COx2 (Tableaux XIII et V); en effet, aux charbons Ox1 et Ox2 dont les textures poreuses sont encombrées par les fonctions oxygénées créées par l'oxydation, correspondent les capacités d'adsorption les plus faibles, l'encombrement engendré par HNO₃ (6N) étant plus important que celui engendré par HNO₃ (3N) ($Q_{0-COx1}=47$ mg/g et $Q_{0-COx2}=36.5$ mg/g). L'encombrement de l'entrée des pores réduit l'accessibilité des molécules du phénol à la porosité. Par ailleurs, il est connu que les groupements carboxyliques et phénoliques inhibent l'adsorption du phénol [105, 106]; ces groupements attracteurs d'électrons ont tendance à attirer les électrons du graphène du charbon le rendant moins concentré en électrons; ainsi, les interactions - , entre les électrons du noyau aromatique du phénol (déficientaire en électrons) et les

électrons du graphène du charbon (riche en électrons), deviennent moins fortes [107]; enfin, la diminution de la capacité d'adsorption des charbons oxydés est aussi due à ce phénomène car les fonctions carbonyles sont oxydées en fonctions carboxyliques [107, 108]. Ces résultats montrent que la texture poreuse et la structure chimique des charbons influent considérablement sur leurs propriétés d'adsorption.

IV-2.3.c. Effet du pH sur l'adsorption

Cette étude a été réalisée dans les conditions expérimentales suivantes: 50 mg de charbon sont mis en contact de 50 mL d'une solution de phénol de concentration égale à 150 mg/L, à des pH variables (2.5, 5, 7.5, 10), le tout étant sous agitation régulière pendant 48 heures.

La quantité de phénol adsorbé à l'équilibre, en fonction du pH, est donnée dans le tableau XIV et représentée sur la figure 58.

Tableau XIV : Evolution de la quantité de phénol adsorbé, à différent pH, par les charbons CA3, COx1 et COx2.

pH	Q ₀ (mg/g)		
	CA 3	COx1	COx2
2,5	58,9	31,0	26,7
5	63,2	39,5	34,4
7,5	80,4	32,5	25,0
10	32,8	8,9	5,2

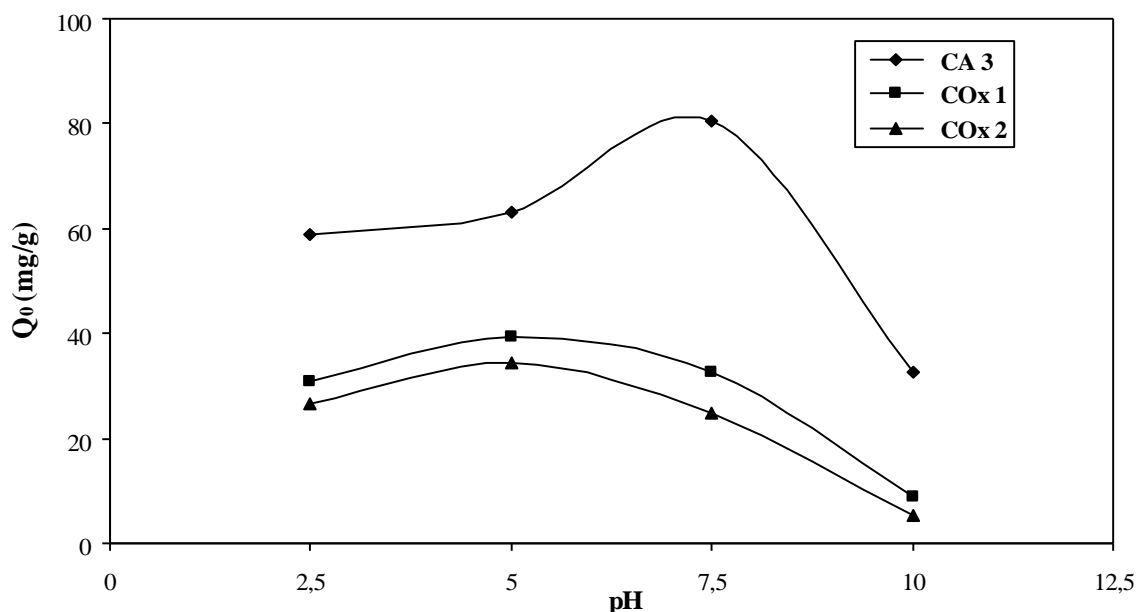


Figure 58: Evolution de la quantité de phénol adsorbé, à différent pH, par les charbons CA3, COx1 et COx2.

En milieu basique (pH=10), le phénol (pKa = 9.95) est, en grande proportion, sous sa forme conjuguée $C_6H_5O^-$; par ailleurs, à ce pH, la surface des charbons est chargée négativement (pH > PCN_{charbons}); la diminution de la quantité de phénol adsorbé est donc due aux forces d'interactions électrostatiques de répulsion entre la surface du charbon et l'anion $C_6H_5O^-$.

A pH = 7.5 < pKa (phénol), le phénol prédomine sous sa forme moléculaire neutre et la surface du charbon CA3 est également neutre (pH < PCN_{CA3}); les interactions $\pi-\pi$, entre les électrons π du noyau aromatique du phénol (déficient en électrons) et les électrons π du graphène du charbon (riche en électrons), sont relativement fortes ce qui entraîne une adsorption élevée.

En milieu acide (pH < PCN_{CA3} < pKa (phénol)), la diminution de la quantité de phénol adsorbé par le charbon CA3 s'explique par l'existence de forces d'interactions électrostatiques de répulsion entre la charge positive de la surface du charbon CA3 et les molécules de phénol, sous forme $C_6H_5OH_2^+$.

La figure 58 montre que les courbes relatives aux charbons COx1 et COx2 sont similaires. Les maxima sont dus aux forces d'attraction entre les surfaces négatives (pH=5 > PCN_{COx1,COx2}) et les molécules de phénol, sous forme $C_6H_5OH_2^+$.

Enfin, à pH = 2.5, la molécule de phénol est toujours sous la forme $C_6H_5OH_2^+$ et les surfaces de CA3, COx1 et COx2 sont positives; il en résulte des forces de répulsion qui entraînent une diminution de la quantité de phénol adsorbé.

IV-3. STOCKAGE DES GAZ SUR LE CHARBON ACTIF CA3 A HAUTES PRESSIONS

Dans cette partie, nous tenterons d'étudier le stockage des gaz (CH_4 , H_2 et CO_2) sur le charbon actif CA3.

La figure 59 représente les isothermes d'adsorption de CO_2 et de CH_4 du charbon actif CA3 à 273K .

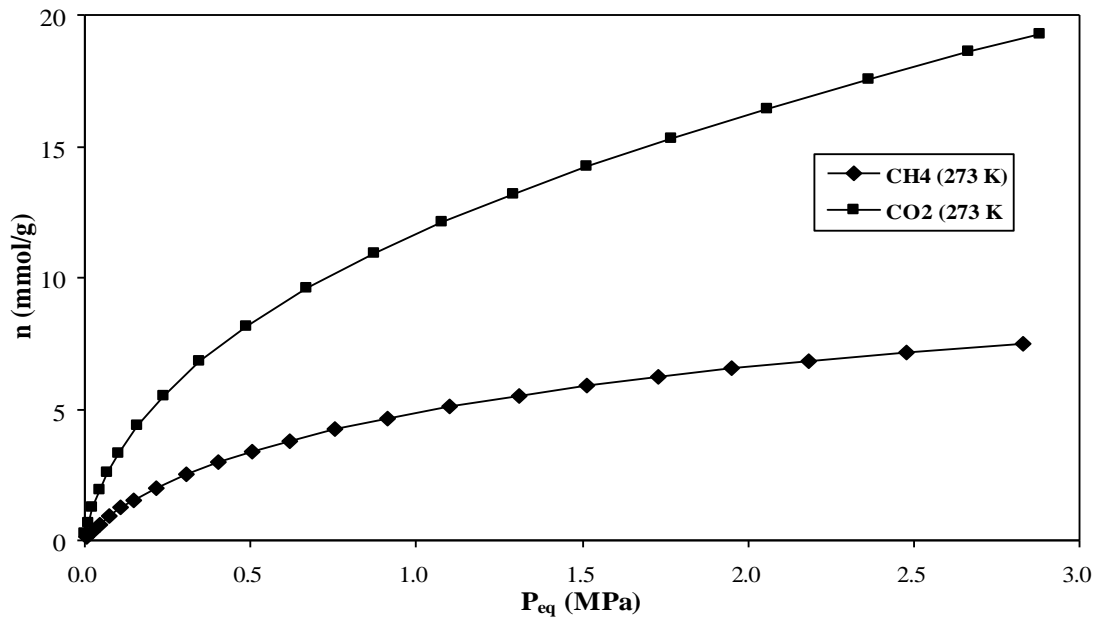


Figure 59: Isothermes d'adsorption de CO_2 et de CH_4 du charbon actif CA3 à 273K.

La figure 59 montre que, dans les mêmes conditions de température et de pression, le charbon actif possède une capacité d'adsorption double vis-à-vis du dioxyde de carbone en comparaison à la capacité vis-à-vis du méthane. Ces résultats corroborent parfaitement les résultats des travaux de Himeno et coll. [82], qui ont mis en exergue la primauté de la capacité d'adsorption vis-à-vis du dioxyde de carbone par rapport au méthane. Cette différence est principalement due aux paramètres physico-chimiques des molécules de gaz et à leurs interactions avec le charbon actif.

A titre comparatif, le tableau XV donne les valeurs obtenues dans ce travail à celles rapportés dans littérature pour divers charbons actifs.

Tableau XV : Comparaison des capacités d'adsorption du charbon actif CA3 vis-à-vis de CO₂ et de CH₄, à 273K et à P=2,6 MPa avec celles de divers matériaux rapportées dans la littérature.

Echantillon	S _{BET} (m ² /g)	Gaz	T (K)	P (MPa)	Capacité (%)	Référence
CA3	1861	CH ₄	273	2,6	11,5	ce travail
		CO ₂			81,4	
BPL	1150	CH ₄	273	2,7	7,7	[82]
		CO ₂			42,2	
Maxsorb	3250	CH ₄	273	3,3	21,7	
		CO ₂			143	
AC-A	1207	CH ₄	273	2,3	10,3	
		CO ₂			52,8	
Norit R1	1450	CO ₂	273	2,9	55	
AX-21	3000	CH ₄	300	3,8	52,8	[83]
AK800-4	1624	CH ₄	273	2,6	16,5	[81]
A950-4	1301	CH ₄	273	2,6	11,1	[81]

Le tableau XV montre que le charbon CA3, préparé dans notre travail, a une capacité d'adsorption, vis-à-vis de CH₄, similaire à celles rapportées dans la littérature [81-83]. Quant à la capacité d'adsorption vis-à-vis de CO₂, celle obtenue pour CA3 est nettement plus élevée que ce que donne la littérature, à l'exception du matériau Maxsorb [82]. Par ailleurs, nous remarquons que CO₂ s'adsorbe mieux que CH₄; ceci est dû à une plus grande affinité du charbon actif vis-à-vis de CO₂. Notons que ces résultats sont en parfait accord avec ceux cités dans la littérature [82].

Les isothermes d'adsorption de l'hydrogène du charbon actif CA3 à 273 K et à 77K sont illustrées sur la figure 60.

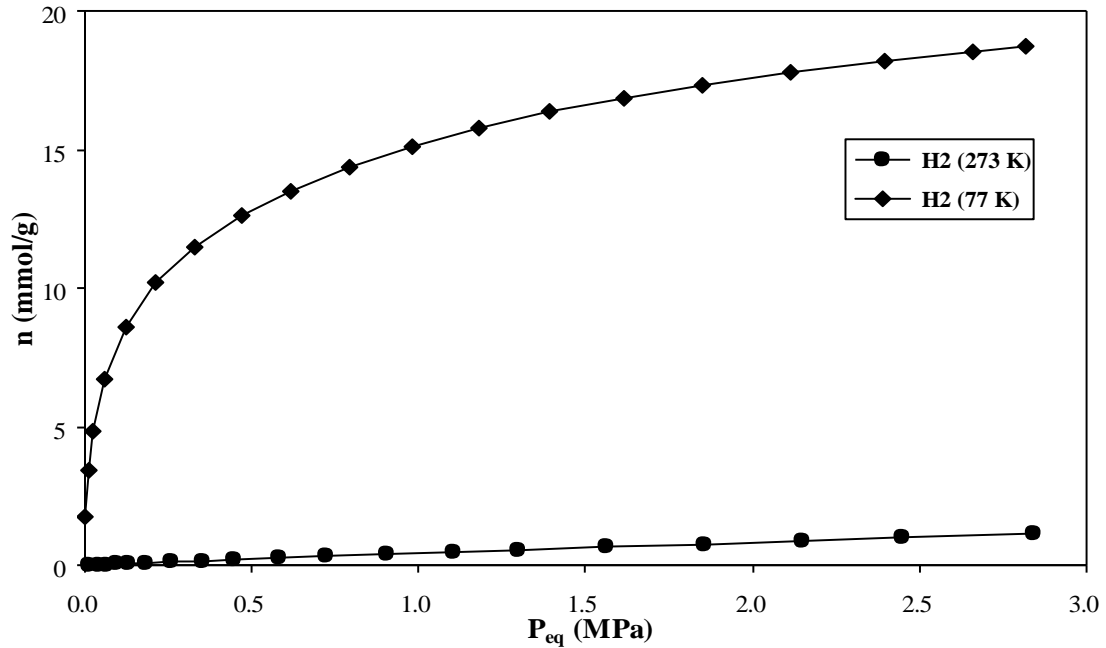


Figure 60: Isothermes d'adsorption de H₂ du charbon actif CA3 à 273 K et à 77 K.

Les résultats illustrés dans la figure 60 montrent une diminution de la capacité d'adsorption du charbon actif vis-à-vis de H₂, avec l'augmentation de la température. A titre exemple, la capacité d'adsorption du charbon actif ne dépasse pas 2,26 mmol/g à 273K et à 2,8 MPa. Par contre, il intéressant de noter que la capacité d'adsorption du même charbon (3,42 mmol/g) à 77K et à 0,011MPa) est supérieure celle obtenue à 273K et 2,6 MPa.

A titre de comparaison avec les résultats rapportés par la littérature, nous avons porté dans le tableau XVI, les capacités d'adsorption du charbon actif CA3, vis-à-vis de H₂, à 2,6 MPa et à 273 et 77 K.

Tableau XVI : Comparaison des capacités d'adsorption du charbon actif CA3 vis-à-vis de H₂ avec celles de divers matériaux rapportées dans la littérature.

Echantillon	S _{BET} (m ² /g)	Gaz	T (K)	P (MPa)	Capacité (%)	Référence
CA3	1861	H₂	273	2,6	0,21	Ce travail
			77	2,6	3,7	
AK800-4	1624	H₂	273	2,6	0,27	[81]
			77	2,6	4,25	
A950-4	1301	H₂	273	2,6	0,25	
			77	2,6	3,64	
ACFs	1890	H₂	298	20	1	[84]
			77	3	3,8	
M1149	1149	H₂	298	5	0,4	[85]
			77	4	3,2	
T1308	1038	H₂	298	5	0,4	
			77	4	3,1	
M2029	2029	H₂	298	5	0,5	
			77	4	4,8	

Le tableau XVI montre une diminution de la capacité d'adsorption du charbon actif CA3 vis-à-vis de l'hydrogène quand la température augmente. Il faut noter que les capacités obtenues sont similaires à celles données dans la littérature [81,84,85]. L'utilisation du charbon actif CA3 pourrait être envisagée dans le stockage de l'hydrogène. Les capacités d'adsorption du charbon actif CA3 vis-à-vis de CO₂, CH₄ et H₂ sont comparables à celles d'autres adsorbants rapportés dans la littérature. Il est donc intéressant de noter que des charbons actifs obtenus à partir d'un déchet agricole, les noyaux d'olive, pourraient être utilisés dans le stockage de gaz.

V. Conclusion générale

Un déchet agricole, noyaux d'olive, a été étudié dans ce travail en vue de son utilisation comme précurseur à la production de charbons actifs, solides caractérisés par une texture poreuse très développée et un pouvoir adsorbant élevé.

Les travaux entrepris au cours de cette étude avaient pour but d'étudier les propriétés d'adsorption des charbons actifs à base d'un composé lignocellulosique (noyaux d'olives) par adsorption en phases gazeuse et liquide et par calorimétrie d'immersion.

Dans un premier temps, on a préparé des charbons actifs par différentes méthodes d'activation des noyaux d'olive. Par ailleurs, on a fait subir à l'un des charbons actifs préparés, une oxydation par une solution d'acide nitrique (3N et 6N) dans le but de modifier ses propriétés physicochimiques.

Dans un deuxième temps, les caractérisations physicochimiques des charbons actifs ont été réalisées par les techniques d'adsorption (azote à 77K) et de calorimétrie d'immersion (cyclohexane et phosphate de trixylyle). Par ailleurs, l'étude des propriétés d'adsorption en milieu aqueux a été réalisée à partir des cinétiques et les isothermes d'adsorption du phénol.

L'analyse des résultats obtenus a montré que:

- les rendements en charbons actifs obtenus par activation chimique et par activation combinée sont plus grands que ceux en charbons actifs obtenus par activation physique et qu'ils sont d'autant plus faibles que le taux de chlorure de zinc est plus grand.
- la texture poreuse est d'autant plus développée que le taux de l'agent activant est plus élevé (dans les cas des activations chimique et combinée).
- dans le cas de l'activation physique, CO_2 a une influence significative sur le développement de la texture poreuse, particulièrement dans le cas des temps longs (3 heures de palier).
- le traitement oxydant, d'un charbon actif, à l'acide nitrique permet l'introduction de groupements oxygénés acides à sa surface.

- les paramètres texturaux (S_{BET} , V_T , W_0 , m , $-H_i(\text{C}_6\text{H}_{12})$ et $-H_i(\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P})$) du charbon oxydé diminuent avec l'augmentation de la concentration de l'acide nitrique.
- l'oxydation du charbon actif CA3 avec HNO_3 (3N) ne modifie pas la texture poreuse mais entraîne une augmentation de l'enthalpie d'immersion dans l'eau.
- Il y a destruction partielle des parois des micropores sous l'effet de la concentration élevée de la solution d'acide nitrique (6N).
- les cinétiques d'adsorption du phénol des différents charbons actifs sont parfaitement modélisées par le modèle de pseudo-second ordre.
- les isothermes d'adsorption du phénol des différents charbons actifs sont parfaitement décrites par l'équation de Langmuir.
- la capacité d'adsorption des charbons actifs vis-à-vis du phénol dépend de leur texture poreuse et leur structure chimique ainsi que du pH de la solution.
- les capacités d'adsorption du charbon actif CA3 vis-à-vis de CO_2 , CH_4 et H_2 sont très intéressantes et comparables à celles d'autres adsorbants rapportés dans la littérature.

En conclusion, cette étude montre qu'il est possible de valoriser les noyaux d'olive, déchet agricole, en charbons actifs doués de propriétés d'adsorption très intéressantes en vue de leur application dans le traitement de l'eau et de l'air pollués et ainsi dans le stockage des gaz.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] T.M. Alslaibi, I. Abustan, M.A. Ahmad, A. Abu Foul; *J. Appl. Sci. Res.* 2 (2013) 18.
- [2] F. Caturla, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso; *Carbon* 29(7) (1991) 999.
- [3] Z. Hu, M.P. Srinivasan, Y. Ni; *Carbon* 39(6) (2001) 877.
- [4] Q. Qian, M. Machida, H. Tatsumoto; *Bioresour. Techno.* 98 (2007) 353.
- [5] A. Ahmadpour, D.D. Do; *Carbon* 35 (1997) 1723.
- [6] K. Mohanty, D. Das, M.N. Biswas; *Chem. Eng. J.* 115 (2005) 121.
- [7] A. Ahmadpour, D.D. Do; *Carbon* 34 (1996) 471.
- [8] C. Saka, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 95 (2012) 21.
- [9] M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano; *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 5967.
- [10] D. Prahaz, Y. Kartika, N. Indraswati, S. Ismadji; *Chem. Eng. J.* 140 (2008) 32.
- [11] A. Reffas, V. Bernardet, B. David, L. Reinert, M.B. Lehocine, M. Dubois, N. Batisse, L. Duclaux; *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 779.
- [12] B.S. Girgis, E. Smith, M.M. Louis, A.N.A. El-Hendawy; *J. Anal. Appl. Pyrol.* 86 (2009) 180.
- [13] W.C. Lim, C. Srinivasakannan, N. Balasubramanian; *J. Anal. Appl. Pyrol.* 88 (2010) 181.
- [14] D. Lozano-Castelló, M.A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós; *Carbon* 39 (2001) 741.
- [15] G. Gong, Q. Xie, Y. Zheng, S. Ye, Y. Chen; *New Carbon Mater.* 24 (2009) 141.
- [16] A. Khelifi, M.C. Almazán-Almazán, M. Pérez-Mendoza, M. Domingo-García, F.J. López-Domingo, L. Temdrara, F.J. López-Garzón, A. Addoun; *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 1338.
- [17] A.A. El-Hendawy; *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 3723.
- [18] D.C. Huang, Q.L. Liu, W. Zhang, J. Ding, J.J. Gu, S.M. Zhu, Q.X. Guo, D. Zhang; *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 5064.
- [19] K.Y. Foo, B.H. Hameed; *Bioresour. Techno.* 102 (2011) 9814.
- [20] T. Tay, S. Ucar, S. Karagöz; *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 481.
- [21] M. J. Munoz-Guillena, M.J. Illan-Gomez, J. M. Martin-Martinez, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martinez de Lecea; *Energy Fuels* 6 (1) (1992) 9.
- [22] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio; *Carbon* 30 (7) (1992) 1111.
- [23] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, M. T. González; *Carbon* 33 (1) (1995) 15.
- [24] J. Matos, C. Nahas, L. Rojas, M. Rosales; *J. Hazard. Mater.* 196 (2011) 360.
- [25] M.V. Navarro, N.A. Seaton, A.M. Mastral, R. Murillo; *Carbon* 44 (11) (2006) 2281.
- [26] J. Pastor-Villegas, C.J. Durán-Valle; *Carbon* 40 (3) (2002) 397.
- [27] M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, F. Caturla, M.J. Sellés; *Carbon* 34(4) (1996) 457.

- [28] **L. Temdrara, A. Addoun, A. Khelifi, Desalin. Wat. Treat., (In Press) (doi: 10.1080/19443994.2013.838523).**
- [29] A.T. Mohd Din, B.H. Hameed, A.L. Ahmad; *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 1522.
- [30] H.F. Stoeckli; *Carbon* 28(1) (1990) 1.
- [31] F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio; *Adv. Colloid Interface Sci.* 77 (1998) 271.
- [32] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska; *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [33] P.Z. Cheng, H. Teng; *Carbon* 41(11) (2003) 2057.
- [34] C. Moreno-Castilla, M.A. Fero-García, J.P. Joly, I. Bautista-Toledo, F. Carrasco-Marín, J. Rivera-Utrilla; *Langmuir* 11(11) (1995) 4386
- [35] A. Abdel-Nasser, A.A. El-Hendawy; *Carbon* 41 (2003) 713.
- [36] I.I. Salame, T.J. Bandoz; *J. Colloid Interface Sci.* 240 (2001) 252.
- [37] M. Domingo-García, F.J. López-Garzón, and M. Pérez-Mendoza; *J. Colloid Interface Sci.* 248 (2002) 116.
- [38] H. Guedidi, L. Reiner, J.M. Lévêque, Y. Soneda, N. Bellakhal, L. Duclaux; *Carbon* 54 (2013) 432.
- [39] C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin; *Carbon* 35 (1997) 1619.
- [40] J.F. Vivo-Vilches, E. Bailón-García, A.F. Pérez-Cadenas, F. Carrasco-Marín, F. J. Maldonado-Hódar; *Carbon* 68 (2014) 520.
- [41] M. Goyal, V.K. Rattan, D. Aggarwal, R.C. Bansal, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 190 (2001) 229.
- [42] Y. Otake, R.G. Jenkins; *Carbon* 31 (1993) 109.
- [43] A. Arenillas, S. Cuervo, A. Domínguez, J.A. Menéndez, F. Rubiera, J.B. Parra, C. Merino, J.J. Pis; *Thermochim. Acta* 423 (2004) 99.
- [44] B. K. Pradhan, N. K. Sandle; *Carbon* 37 (1999) 1323.
- [45] M. Molina-Sabio, M. T. González, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano; *Carbon* 34 (4) (1996) 505.
- [46] H. Valdés, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, C.A. Zaror; *Langmuir* 18 (2002) 2111.
- [47] B.R. Puri; "Chemistry and Physics of Carbon", Marcel Dekker, New York (1970).
- [48] M. Goyal, V.K. Rattan, D. Aggarwal, R.C. Bansal; *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 190 (2001) 229.
- [49] D. Aggarwal, M. Goyal, R.C. Bansal; *Carbon* 37 (1999) 1989.
- [50] H.P. Boehm; *Adv. Catal.* 16 (1966) 179.
- [51] H.P. Boehm; *Carbon* 32 (1994) 759.
- [52] H.P. Boehm; *Carbon* 40 (2002) 145.
- [53] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. J. Teller; *Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [54] M.M. Dubinin, V. A. Astakhov; *Adv. Chem. Ser.* 102 (1970) 69.
- [55] M.M. Dubinin, H. F. Stoeckli; *J. Colloid Interface Sci.* 75 (1980) 34.

- [56] M.M. Dubinin, E. D. Zaverina, L.V. Radushkevich; *Zh. Fiz. Khim.* 21 (1947) 1351.
- [57] M.M. Dubinin; *J. Colloid Interface Sci.* 23 (1967) 487.
- [58] F. Goldman, M. Polanyi; *Z. Phy. Chem.* 132 (1928) 321.
- [59] M.M. Dubinin, E. D. Zaverina, *Zh. Fiz. Khimii* 23 (1949) 1129.
- [60] I. Langmuir; *J. Am. Chem.* 57 (1918) 1361.
- [61] H.M.F. Freundlich, *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 384.
- [62] S. Lagergren; *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handl.* 24 (4) (1898) 1.
- [63] Y.S. Ho, G. McKay; *Chem. Eng. J.* 70 (1998) 115.
- [64] W.J. Weber, J.C. Morris; *J. Sanit. Eng.* 89 (1963) 31.
- [65] D.H. Everett; *Pure Appl. Chem.* 31 (1972) 579.
- [66] H.F. Stoeckli, F. Kraehenbuhl; *Carbon* 19 (1981) 353.
- [67] H.F. Stoeckli, F. Kraehenbuhl; *Carbon* 22, 297, (1984).
- [68] R. Denoyel, J. Fernandez-Colinas, Y. Grillet, J. Rouquerol; *Langmuir* 9, 515, (1993).
- [69] O. Hacini, A. Addoun, L. Robert; *C. R. Acad. Sci.* 284, 53, (1977).
- [70] E. Calvet, H. Prat; *Recent Progress in Microcalorimetry*, Pergamon Press, Exford, (1963).
- [71] E. Calvet, H. Prat; *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, (1956).
- [72] J. Silvestre-Albero, C. Gómez de Salazar, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso; *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 151 (2001) 187.
- [73] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, M.T. González; *Langmuir* 13(8) (1997) 2354.
- [74] L. Robert; *Bull. Soc. Chim. Fr.* 9 (1972) 3356.
- [75] M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin; *Carbon* 37 (1999) 1215.
- [76] A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barcza; *Chemosphere* 58 (2005) 1049.
- [77] J. Alcaniz-Monge, D. Lozano-Castello, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano; *Microporous Mesoporous Mater.* 124 (2009) 110.
- [78] J.P. Barbosa Mota, A.E. Rodrigues, E. Saatchian, D. Tondeur; *Carbon* 35 (1997) 1259.
- [79] A. Arami-Niya, W.M.A.W. Daud, F.S. Mjalli; *J. Anal. Appl. Pyrol.* 89 (2010) 197.
- [80] J.P. Marco-Lozar, J. Juan-Juan, F. Suárez-García, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano; *Inter. J. Hydro. Energy* 37 (2012) 2370.
- [81] L. Méndez-Liñan, F.J. López-Garzón, M. Domingo-García, M. Pérez-Mendoza; *Energy Fuels* 24 (2010) 3394.
- [82] S. Himeno, T. Komatsu, S. Fujita; *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 369.
- [83] K.R. Matranga, A.L. Myers, E.D. Glandt; *Chem. Eng. Sci.* 47(7) (1992) 1569.

- [84] M. Kunowsky, B. Weinberger, F.L. Darkrim, F. Suarez-Garcia, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano; *Inter. J. Hydr. Energy* 33(12) (2008) 3091.
- [85] V. Fierro, A. Szczurek, C. Zlotea, J.F. Marêché, M.T. Izquierdo, A. Albinia, M. Latroche, G. Furdin, A. Celzard; *Carbon* 48 (2010) 1902.
- [86] J.M. Blackman, J.W. Patrick, A. Arenillas, W. Shi, C.E. Snape; *Carbon* 44 (2006) 1376.
- [87] M. Jorda-Beneyto, F. Suarez-Garcia, D. Lozano-Castello, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano; *Carbon* 45 (2007) 293.
- [88] J. Juan-Juan, J.P. Marco-Lozar, F. Suárez-García, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano; *Carbon* 48 (2010) 2906.
- [89] L.L. Vasiliev, L.E. Kanonchik, A.G. Kulakov, D.A. Mishkinis, A.M. Safonova, N.K. Luneva; *Inter. J. Hydr. Energy* 32 (2007) 5015.
- [90] J. Przepiórski, M. Skrodzewicz, A.W. Morawski; *Appl. Surf. Sci.* 225(1-4) (2004) 235.
- [91] B.S. Caglayan, A.E. Aksoylu; *J. Haz. Materials* 252-253 (2013) 19.
- [92] J.P. Marco-Lozar, M. Kunowsky, F. Suárez-García, A. Linares-Solano; *Carbon* 72 (2014) 125.
- [93] Q.A. Wang, J.Z. Luo, Z.Y. Zhong, A. Borgna; *Energy Environ Sci* 4(1) (2011) 42.
- [94] D.Y. Peng, D.B. Robinson, A new two-constant equation of state; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1976) 59.
- [95] Y.S. Bae, C.H. Lee; *Carbon* 43 (2005) 95–107.
- [96] W. Shaobin, Z.H. Zhua, C. Anthony, F. Haghseresht, G.Q. Luc; *J. Colloid Interface Sci.* 284 (2005) 440.
- [97] M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso; *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 241 (2004) 15.
- [98] F. Stoeckli, T. A. Centeno, J.-B. Donnet, N. Puset, E. Papirer; *Fuel* 74 (11) (1995) 1582.
- [99] V. Fierro, V. Torné-Fernández, D. Montané, A. Celzard; *Micropor. Mesopor. Mater.* 111 (2008) 276.
- [100] Q.S. Liu, T. Zheng, P. Wang, J. P. Jiang, N. Li; *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 348.
- [101] F. Liu, Z. Guo., S. Zheng, Z. Xu; *Chem. Eng. J.* 183 (2012) 244.
- [102] J.S. Mattson, H.B. Mark, *Activated Carbon. Surface Chemistry and Adsorption from Solution*, Marcel Dekker, New York, NY, (1971).
- [103] M. Belhachemi, Z. Belala, D. Lahcene, F. Addoun; *Desalin. Wat. Treat.* 7 (2009) 182.
- [104] A.P. Terzyk; *J. Colloid Interface Sci.* 268 (2003) 302.
- [105] F. Villacanas, M.F.R. Pereira, J.J.M. Orfao, J.L. Figueredo; *J. Colloid Interface Sci.* 293 (2006) 128.
- [106] R.C. Bansal, M. Goyal; *Activated Carbon Adsorption*, Taylor and Francis Group. (2005).

[107] R.C. Coughlin, F.S. Ezra; *Environ. Sci. Technol.* 2 (1968) 291.

[108] D. Nevskaja, A. Santianes, V. Munoz, A. Guerrero-Ruiz; *Carbon* 37 (1999) 1065.