

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

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE**

Faculté de Chimie



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister

EN : CHIMIE

Spécialité : Chimie Physique et Théorique

Par : M BOURAS Hadj Daoud

Thème

**Influence d'un traitement chimique des charbons
actifs préparés à base de noyaux de jujube sur
l'adsorption des composés organiques**

Soutenu publiquement, le 27/02/2012, devant le jury composé de :

M A. ADDOUN	Professeur à l'U.S.T.H.B	Président
M^{me} O. BENTURKI	Maître de Conférences /A à l'U.S.T.H.B	Directrice de mémoire
M^{me} F. ADDOUN	Professeur à l'U.S.T.H.B	Examinatrice
M^{me} D. HAMMOUTENE	Professeur à l'U.S.T.H.B	Examinatrice
M^{me} H. GHOUALEM	Maître de Conférences /A à l'U.S.T.H.B	Examinatrice

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Etude physico-chimique des Matériaux et Application à l'Environnement de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB), sous la direction de Madame O. BENTURKI, Maître de conférences à l'USTHB à qui je témoigne mes plus chaleureux remerciements pour avoir initié et dirigé ce travail tout en me témoignant sa confiance.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur A. ADDOUN, professeur à l'USTHB, qui me fait l'honneur de présider le jury de ce Mémoire.

J'adresse mes vifs remerciements à Madame F. ADDOUN, professeur à l'USTHB, d'avoir accepté de juger ce travail.

Comme, je remercie vivement Madame D. HAMMOUTENE, professeur à l'USTHB, qui a bien voulu être membre du jury et juger ce travail.

Mes remerciements vont également à Madame H. GHOUALEM-SAOULI, Maître de conférences à l'USTHB, pour avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le professeur André MERLIN (Directeur du Laboratoire d'Etude et Recherche sur le Matériau Bois, Monsieur André DONNOT (Maître de conférences à l'université Henri Poincaré Nancy 1, et Monsieur M. ATTO (Directeur de centre de recherche) pour m'avoir réalisé les caractéristiques physico-chimique (FTIR-MEB-Analyse élémentaire, et BET).

Je souhaiterais également remercier tous les membres du laboratoire pour leurs aides et leurs encouragements, en particulier A. KHELIFI, H. HADJAR, R. LABIED, R. FENNOUH, M. ZAABAL, M. DAOUD, Y. AZOUDJ, N. BOUCHEMAL. Un merci à tous les membres de passage dans notre laboratoire qui m'ont accompagné pour l'ambiance amicale qu'ils ont su créer durant ces trois dernières années: Ghrib, Khalil, ... Un grand merci à tous les membres du laboratoire et d'Etude physico-chimique des Matériaux et Application à l'Environnement.

Je dédicace ce travail à mes parents qui m'ont soutenu, transmis le désir d'apprendre, et encouragé durant toutes ces années. Je les remercie du fond du cœur pour m'avoir permis d'aller aussi loin dans mes études avec leur amour, leur soutien, et leur compréhension.

Merci également à ma femme Zohra pour son amour, ses encouragements et son soutien pendant ces années.

Un grand merci pour ma sœur Aicha et mes frères Noureddine sa famille, Réda et Kamel-Eddine, et avant tous dieu merci.

Enfin, il me tenait à cœur de remercier les tous ceux qui me sont, et qui me seront toujours chers. Ils sauront se reconnaître. Mes remerciements vont également à tous ceux qui m'ont soutenu tout au long de ce travail, ils savent bien la place que je leur réserve au fond de mon cœur.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	01
Références bibliographiques.....	03
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES CHARBONS ACTIFS	
I- Généralités sur les charbons actifs.....	04
I-1 Introduction.....	04
I-2 Matières premières utilisées dans la préparation du charbon actif.....	04
I-3 Préparations des charbons actifs.....	05
I-3-1 Pyrolyse.....	05
I-3-2 Activation des précurseurs.....	06
I-3-3 Méthodes d'activation des précurseurs.....	06
I-3-3-1 Activation physique.....	06
I-3-3-2 Activation chimique.....	07
I-4 Caractérisation des charbons actifs.....	07
I-4-1 Différentes formes des charbons actifs.....	07
I-4-2 Structures des charbons actifs.....	07
I-4-3 Porosité des charbons actifs.....	08
I-4-3-1 Nature des pores.....	08
I-4-3-2 Surface spécifique.....	09
I-4-3-3 Volume poreux.....	11
I-4-4 Fonctions chimiques de surface.....	11
I-4-4-1 Caractère acide des charbons actifs.....	12
I-4-4-2 Caractère basique des charbons actifs.....	13
I-5 Oxydation des charbons actifs.....	13
II-Le dessalement de l'eau de mer.....	15
II-1 Introduction.....	15

II-2 Mise en œuvre de l'installation de dessalement d'eau de mer.....	16
II-2-1 L'intérêt du prétraitement.....	17
II-2-2 Procédé de prétraitement	17
II-2-2-1 Elimination des solides en suspension.....	17
II-2-2-2 Elimination des colloïdes.....	17
II-2-2-3 Traitement de la dureté	17
II-2-2-4 Elimination du chlore résiduel.....	18
II-2-2-5 Elimination de la matière organique.....	18
III- Les substances humiques.....	19
III-1 Les sources des substances humiques.....	19
III-2 Caractérisations chimique et structurale des substances humiques.....	19
III-2-1 Composition des substances humiques.....	19
III-2-2 Structure des substances humiques	22
III-2-3 Propriétés des substances humiques.....	25
Références bibliographiques.....	27
CHAPITRE II : ADSORPTION	
II-1 Définition de l'adsorption.....	31
II-1-1 Introduction.....	31
II-1-2 Type d'adsorption.....	31
II-1-3 Adsorption en phase gazeuse.....	32
II-1-3-1 Isotherme.....	32
II-1-3-2 Théories de l'adsorption des gaz.....	35
II-1-4 Adsorption en phase aqueuse.....	38
II-1-4-1 Modèle de Langmuir.....	38
II-1-4-2 Modèle de Freundlich.....	39

II -2 Cinétique d'adsorption et mécanisme mise en jeu.....	39
Références bibliographiques.....	40
CHAPITRE III : METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
III-1 Préparation des charbons actifs.....	41
III-1-1 Préparation des déchets végétaux pour le processus d'activation.....	41
III-1-2 Préparation des carbonisâts.....	41
III-1-2-1 Effet de la méthode d'activation.....	42
III-1-2-1-1 Activation chimique par le chlorure de zinc.....	42
III-1-2-1-2 Activation chimique par l'hydroxyde de potassium.....	42
III-1-2-1-3 Activation combinée au $ZnCl_2/CO_2$	42
III-1-2-1-4 Activation à l'acide phosphorique.....	43
III-1-3 Oxydation du charbon actif.....	44
III-1-3-1 Mode opératoire.....	44
III-2 Caractérisations physiques.....	45
III-2-1 Caractérisation de la texture poreuse.....	45
III-2-2 Caractérisation par microscope électronique à balayage.....	46
III-3 Caractérisations chimiques.....	46
III-3-1 Analyse élémentaire du matériau.....	46
III-3-2 Détermination des points de charge nulle (PZC).....	46
III-3-2-1 Principe.....	46
III-3-2-2 Mode opératoire.....	47
III-3-3 Propriétés acido-basiques de surface : Dosage de Boehm.....	47
III-3-4 Analyse par spectroscopie infrarouge.....	49
III-4 Adsorption des composés organiques (les acides humiques) en phase aqueuse.....	49
III-4-1 Préparation des acides humiques.....	50
III-4-2 Méthode de dosage.....	50

III-4-2-1 Spectroscopie UV-Visible.....	50
III-4-2-2 Etalonnage de l'appareil.....	51
III-4-2-3 Calcul des quantités adsorbées.....	51
III-4-3 Cinétique d'adsorption.....	52
III-4-3-1 Effet du temps de contact sur la cinétique d'adsorption.....	52
III-4-3-2 Modèles cinétiques d'adsorption.....	52
III-4-3-2-1 Constante de vitesse d'adsorption du premier ordre «modèle de Lagergreen »....	52
III-4-3-2-2 Constante de vitesse d'adsorption du second ordre.....	53
III-4-3-2-3 Constante de vitesse de diffusion.....	53
III-4-4 Isothermes d'adsorption.....	53
III-4-5 Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	54
III-4-5-1 Modèle de Langmuir.....	54
III-4-5-2 Modèle de Freundlich.....	55
III-4-6 Effet du pH sur l'adsorption des acides humiques par les charbons actifs.....	56
III-4-7 Effet de la température sur l'adsorption en milieu aqueux.....	56
III-4-8 Paramètres thermodynamiques.....	56
Références bibliographiques.....	58

CHAPITRE VI : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS

IV-1 Caractérisation du charbon actif.....	59
IV-1-1 Caractérisation physique.....	59
IV-1-1-1 Adsorption d'azote.....	59
IV-1-1-2 Etude de la texture poreuse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	60
IV-1-3 Caractérisation chimique.....	62
IV-1-3-1 Analyse élémentaire.....	62
IV-1-3-2 Point de charge nulle (PZC).....	63
IV-1-3-3 Titration acido-basique : Dosage de Boehm.....	64
IV-1-3-4 Analyse par spectroscopie infrarouge.....	65

IV-2 Résultats de l'adsorption en milieux aqueux.....	67
IV-2-1 Dosage de l'adsorbat en solution.....	67
IV-2-2 Cinétique d'adsorption.....	68
IV-2-3 Paramètres cinétiques d'adsorption.....	73
IV-2-3-1 Constantes de vitesse d'adsorption des AHs sur les charbons actifs	73
IV-2-3-1-1 Constante de vitesse d'adsorption du premier ordre.....	73
IV-2-3-1-2 Constante de vitesse d'adsorption du second ordre.....	74
IV-2-3-1-3 Constante de diffusion intra particule d'adsorption.....	76
IV-2-4 Estimation des capacités d'adsorption.....	78
IV-2-4-1 Isotherme d'adsorption des acides humiques.....	78
IV-2-4-2 Modèles des isothermes d'adsorption des acides humiques sur les charbons actifs oxydés et le charbon commercial.....	79
IV-2-5 Effet du pH sur l'adsorption des acides humiques.....	81
IV-2-6 Effet de la température sur l'adsorption en milieux aqueux.....	83
IV -2-7 Paramètre thermodynamique.....	83
Références bibliographiques.....	86
CONCLUSION GENERALE.....	88

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines [1]. La capacité d'adsorption et la stabilité thermique des charbons actifs dépendent de leur texture poreuse très développée.

La préparation de ces matériaux carbonés possédant un grand pouvoir adsorbant, est d'un intérêt croissant pour résoudre des problèmes soit environnementaux (dépollution de l'eau, purification des gaz), soit énergétiques (stockage de l'énergie sous forme de méthane et d'hydrogène pour la combustion).

A l'heure actuelle, la demande croissante de matériaux adsorbants pour la protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la préparation des charbons actifs. L'élaboration des charbons actifs à partir des déchets végétaux est très intéressante du point de vue économique [2].

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite un intérêt particulier à l'échelle internationale [3-10].

La pénurie d'eau peut causer des problèmes environnementaux qui ont des incidences directes ou indirectes sur les citoyens et l'écosystème. La demande accroît la pression sur les ressources naturelles en eau. Le manque d'eau s'explique essentiellement par les inégalités dans la répartition des ressources en eau entre les pays.

Le dessalement est l'élimination de la matière minérale et organique de l'eau de mer afin de la rendre potable [11, 12]. Il est depuis longtemps une source d'eau importante et considéré comme une industrie en essor constant [13]. Le dessalement est devenu une alternative intéressante, notamment dans les régions où les ressources en eaux conventionnelles sont de qualité médiocre ou insuffisante. Le dessalement est considéré aussi comme une assurance contre la sécheresse.

Dans une installation de dessalement par osmose inverse, le prétraitement est la clé, car les membranes d'osmose inverse se colmatent rapidement en particulier lorsque cette eau

contient de la matière organique (les substances humiques qui contiennent des groupements aromatiques et aliphatiques [14, 15]). Il est habituellement admis que les substances humiques se développent à partir de la dégradation microbienne de la cellulose.

En solution aqueuse, les charbons actifs sont connus par leur caractère amphotère. Cependant, certaines applications de ces matériaux comme l'adsorption des composés organiques polaires et les ions métalliques, exigent la présence de groupements fonctionnels oxygénés à leur surface [16-19]. Leur traitement par des agents oxydants, en phase liquide ou gazeuse, comme l'air, l'oxygène, KMnO_4 , H_2O_2 et particulièrement l'acide nitrique est une méthode couramment utilisée et permet d'introduire des groupements oxygénés et d'augmenter la polarité de la surface de l'adsorbant et, en conséquence, leur sélectivité pour des composés ioniques.

Dans le cadre de l'axe de recherche de notre laboratoire, nous présentons dans ce travail, une étude qui consiste à oxyder, par l'acide nitrique à l'ébullition sous reflux, un charbon actif obtenu par activation chimique des noyaux de jujube sauvage. L'objectif de cette étude est d'introduire des groupements fonctionnels à la surface du charbon actif et d'étudier l'impact du traitement à l'ébullition sous reflux, sur la modification des propriétés physicochimiques du charbon actif.

Cette étude comporte quatre chapitres:

Dans le chapitre I, nous exposerons

- Quelques notions générales sur les caractéristiques et les propriétés des charbons actifs.
- le dessalement de l'eau de mer.
- Les acides humiques.

Le chapitre II porte sur les phénomènes de l'adsorption

Le chapitre III sera consacré à l'exposé des différentes étapes et les conditions de préparation des échantillons et les différentes techniques utilisées au cours de ce travail.

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

Enfin, pour conclure, nous ferons la synthèse des résultats obtenus.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R. C. Bansal, J. B. Donnet, F. Stoeckli, Active carbon, Marcel Dekker, New York. (1988) 49
- [2] T. Yang, A. Chong Lua, Mats. Chem .Phys. 100 (2) (2006) 438
- [3] P. J. M. Carrott, M. Carrott, M. L. Ribeiro, Adsorpt Sci Technol. 81 (2003) 669.
- [4] C. Moreno-Castilla, Carbon. 42 (2004) 83.
- [5] L. R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Chem Phys Carbon, New York: Dekker. 27 (2001) 227.
- [6] A. Dabrowski, P. Podkoscienlly, Z. Hubicki, M. Barczak. Chemosphere 58 (2005)1049.
- [7] D. Mohan, K. P. Singh, D. Gosh, Carbon. 43 (2005) 1680.
- [8] W. H. Lee, P. J. Reucroft, Carbon. 37(1) (1999) 15.
- [9] M. J. Martin, A. Artola, M.D. Balaguer, M. Rigola, Chem. Eng. J., 94 (2003) 231.
- [10] C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, M. V. Lopez-Ramon, M. A. Alvarez-Merino. Carbon. 39 (9) (2001) 1415.
- [11] S.C.J.M. Van Hoof; J.G. Minnery, B. Mack; « Dead-end ultrafiltration as alternative pre-treatment to reverse osmosis in seawater desalination: a case study » Desalination, 139 (2001) 161
- [12] J. Uche, L. Serra, L.A. Herrero, A. Valero, J. A. Turégano, et C. Torres, « Software for analysis of water and energy systems » Desalination 156 (2003) 367
- [13] A. A. Abufayed, et M. K. A. El-Ghuel, « Desalination process applications in Libya » Desalination. 138 (2001) 47.
- [14] J. E. Kilduff, T. Karanfil, J.W. Weber Jr., Environ. Sci. Technol. 30 (1996) 1344.
- [15] H. Katsumata, S. Kaneco, R. Matsuno, K. Itoh, K. Masuyama, T. Suzuki, K. Funasaka, K. Ohta, Chemosphere. 52 (2003) 909.
- [16] L. R. Radovic, F. Rodriguez-Reinoso in: P. A. Thrower (Ed.), Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 25, Dekker, New York. (1997) 243.
- [17] F. Rodriguez-Reinoso; Carbon. 36 (1998) 159.
- [18] S. Sato, K. Yoshihara, K. Moriyama, M. Machida, H. Tatsumoto; Applied Surface Science. 253 (2007) 8554.
- [19] J. P. Cheng, S. N. Wu; Langmuir, 20 (2004) 2233.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES CHARBONS ACTIFS

I- Généralités sur les charbons actifs

I-1 Introduction

Le charbon était utilisé comme combustible, et récemment utilisé pour son taux élevé en carbone et ses propriétés spécifiques, notamment dans la fabrication des électrodes, des fibres de carbone, des catalyseurs et comme matière première pour l'élaboration des adsorbants sous la forme de charbons activés.

Ainsi, un charbon actif est un matériau solide résistant aux hautes températures avec une capacité d'adsorption déterminée par le volume poreux et les groupes fonctionnels, principalement oxygénés, qui se trouvent à la surface.

Les applications principales des charbons actifs ont un intérêt capital dans divers domaines économiques incluant les industries alimentaires, automobiles, pharmaceutiques, pétrochimiques, traitement des eaux et des gaz.

Parmi les matériaux employés dans le cadre du traitement des eaux, le charbon actif occupe une place de choix, en raison de son faible coût de production et de sa capacité d'adsorption élevée vis à vis de nombreux composés chimiques.

Les propriétés adsorbantes du charbon sont dues : à sa grande surface spécifique, à sa porosité essentiellement microporeuse et à la haute réactivité de sa surface.

I-2 Matières premières utilisées dans la préparation du charbon actif

Les charbons actifs peuvent être obtenus par un traitement convenable d'une grande variété de matériaux contenant du carbone organique. Parmi ces matériaux, on cite l'huile de palme [1]. La houille [2, 3, 4, 5], les polymères [6, 7] et les dérivés lignocellulosiques [8]. Environ 50% des charbons actifs sont produits industriellement, à partir de précurseur d'origine botanique [9].

Les dérivés lignocellulosiques comptent parmi eux le bois [10, 11], les noyaux de datte [12, 13], les noyaux de jujubes ou les petits jujubes (*Ziziphus jujuba*), où le fruit de cette

arbiose nommé aussi Nebka est fréquent dans notre pays [14]. On peut également citer comme exemple de précurseur, le marc de café [15] ou les boues activées [16]. Le charbon actif est donc un matériau peu coûteux. L'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets [17]. Ces matières premières sont transformées en charbon actif au moyen de deux étapes : la carbonisation (pyrolyse) et l'activation [18, 19, 20, 8].

I-3 Préparations des charbons actifs

I-3-1 Pyrolyse

La pyrolyse est un processus dans lequel l'échantillon est soumis à des températures comprises entre 400 et 1000 °C sous vide inerte. Sous l'effet de la température, les hétéroatomes tels que l'oxygène, l'hydrogène, l'azote....sont éliminés, ceci conduit à la formation d'un matériau fortement carboné avec une porosité primaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation.

Les paramètres ayant une influence sur le produit d'une pyrolyse sont :

- La vitesse de chauffage
- La température finale de pyrolyse
- Le temps de maintien de l'échantillon à la température finale de pyrolyse

Des travaux ont montré que pour des vitesses de chauffages douces, la structure de base est maintenue du fait que l'on obtient très peu de composés volatils [21].

Il a été également montré que le développement et l'accessibilité de la microporosité dépendent de la vitesse de chauffe durant la pyrolyse [22, 23]. Par ailleurs ; la température finale détermine la perte de masse [24] et affecte la taille des micropores [2, 25]. La température finale idéale dépend de :

- 1) La température de pyrolyse du précurseur à partir de laquelle le rendement reste constant.
- 2) La température à laquelle se forment les couches polyaromatiques.

- 3) La température qui conduit à la formation d'un matériau présentant une microporosité maximale [26].

En conclusion la pyrolyse est un processus qui se traduit par :

- 1) Un enrichissement en carbone et une perte de composés volatils.
- 2) Un développement de la porosité interne.
- 3) Une association croisée progressive du matériau enrichi en carbone et par conséquent une création d'un solide rigide.
- 4) Une tendance vers la graphitisation.

Pour des charbons possédant un volume des micropores important et une contraction de leur entrée une activation s'avère nécessaire.

I-3-2 Activation des précurseurs

La réaction d'activation est un procédé faisant intervenir un agent activant à une température élevée pour fournir un produit poreux de masse inférieure à la masse initiale. Cette perte de masse désigne le degré d'activation (ou taux d'usure ou encore appelé « burn-off ») qui distingue la qualité de la porosité qu'on détermine par l'équation :

$$\text{Taux d'usure (\%)} = \frac{\text{Masse (initiale)} - \text{Masse (finale)}}{\text{Masse (initiale)}} \times 100 \quad (\text{I-1})$$

On observe dans l'équation (I-1), que le taux d'activation croît avec la durée de la réaction d'activation c'est-à-dire avec la perte de masse à la carbonisation et donc avec le départ des matières volatiles.

I-3-3 Méthodes d'activation des précurseurs

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui bouchent les pores, et en créant des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique.

I-3-3-1 Activation physique

L'activation physique permet de développer les pores existants et de créer d'autres. Elle est effectuée entre 800 et 1000 °C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO₂, ou une combinaison de ces trois agents [27-30].

I-3-3-2 Activation chimique

Dans ce type d'activation, la carbonisation et l'activation s'effectuent en une seule étape, après l'imprégnation du précurseur par un agent activant (H₃PO₄, H₂SO₄, ZnCl₂, KOH, MgCl₂, AlCl₃ et Na₂CO₃) [31].

La porosité dépend de la nature du précurseur, de celle de l'adjuvant chimique et du taux d'imprégnation. Une pyrolyse est ensuite menée en absence d'oxygène à une température qui varie entre 400 et 800 °C avant d'effectuer un lavage pour éliminer l'excès d'adjuvant chimique.

I-4 Caractérisation des charbons actifs

I-4-1 Différentes formes des charbons actifs

Il existe deux formes de charbons actifs: le charbon actif en poudre (PAC), le charbon actif granulaire (GAC).

Le GAC est la plupart du temps employé dans le traitement de l'eau.

Le PAC reste un des charbons les plus employés dans les usines de production d'eau potable, et il présente de bonnes performances par rapport aux autres charbons actifs.

Dans les applications plus spécifiques, les charbons actifs peuvent subir des traitements supplémentaires: imprégnation de substituant variés à des fins catalytiques [32], recouvrement par un polymère biocompatible pour donner un revêtement lisse et perméable sans bloquer les pores [33], ou mise en œuvre sous forme de tissus [34].

I-4-2 Structures des charbons actifs

La structure d'un charbon actif évolue au long du processus de carbonisation et d'activation. Les processus de polymérisation et de polycondensation commencent à 400 °C,

avec une augmentation de la teneur en carbone sous forme de cycles aromatiques condensés. La croissance de température facilite le réarrangement de la matière organique et dirige vers une structure poreuse.

Selon Bansal et coll. [20], la structure du charbon se présente comme des paquets de feuilles de papier froissé (figure I-1).



Figure I-1 : Représentation de la structure d'un charbon actif selon Bansal [20].

I-4-3 Porosité des charbons actifs

La texture poreuse d'un charbon est caractérisée par son volume poreux, la taille et la forme de ses pores qui peuvent nous conduire à sa surface spécifique. Ces propriétés sont principalement développées lors de l'étape d'activation du charbon actif.

I-4-3-1 Nature des pores

Le réseau poreux existant dans le charbon actif, donne une distribution de la taille des pores classée, par l'Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée [35]. Un schéma illustrant ces catégories de pores est représenté sur (la figure I-2).

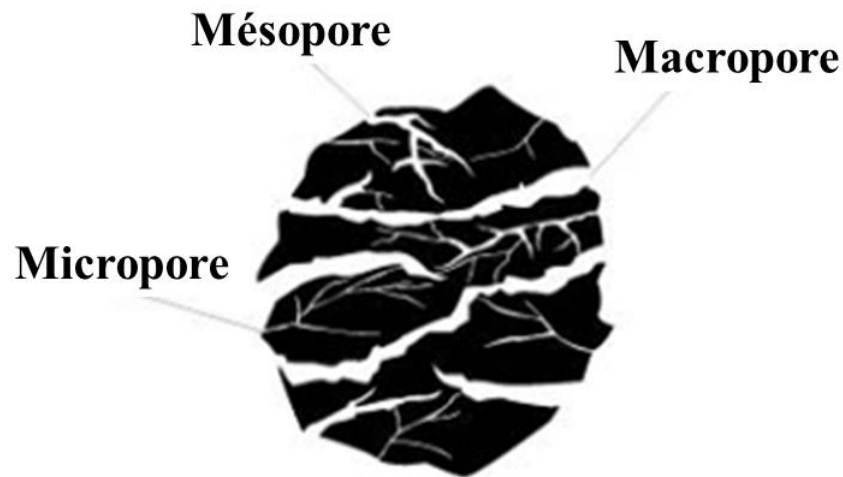


Figure I-2 : Représentation schématique d'un grain poreux.

Trois types de pores ont été répertoriés selon leurs diamètres : les macropores, les mésopores, et les micropores comme l'indique le tableau I-1. Les micropores peuvent, quant à eux, être divisés en deux sous catégories : les ultramicropores et les supermicropores.

Tableau I-1 : Classification des pores selon leurs diamètres.

Dénomination	Diamètre des pores
Micropores	$< 20 \text{ \AA}$
Mésopores	$20 < \varnothing < 500 \text{ \AA}$
Macropores	$> 500 \text{ \AA}$

Généralement ce sont les micropores qui constituent les sites d'adsorption, tandis que les macropores interviennent dans le transport des molécules jusqu'à la structure interne.

Les micropores et mésopores sont produits par des taux d'usure inférieurs à 50 %. Au-delà de ce degré d'activation les macropores se forment au détriment des micropores et mésopores.

I-4-3-2 Surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique (en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules d'adsorbat. Toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui

cumule donc la surface interne de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure I-3).

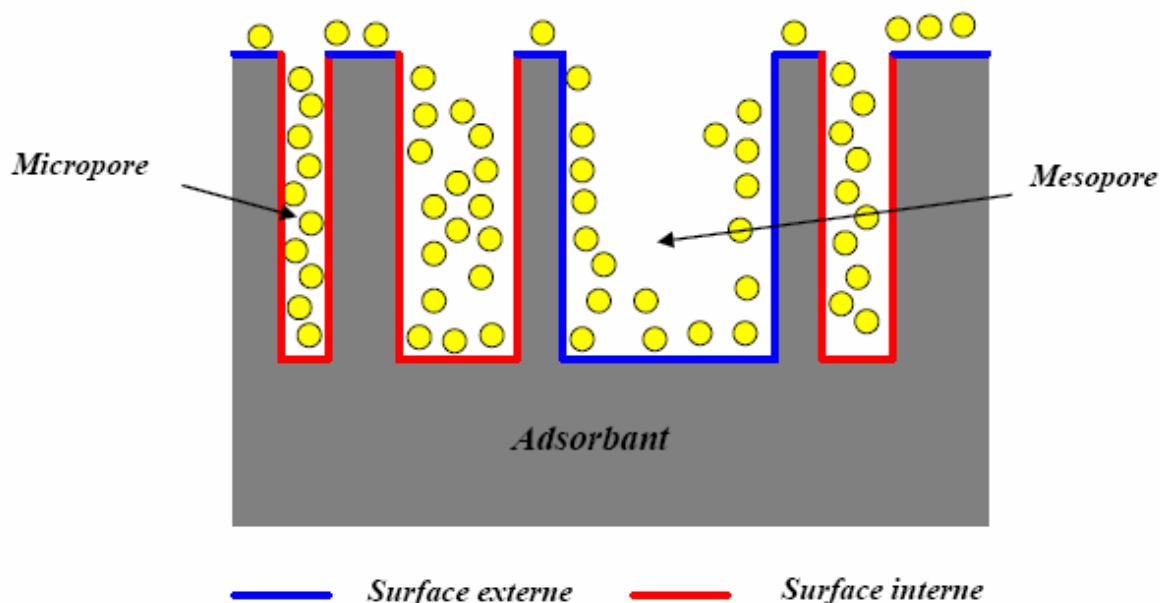


Figure I-3: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores, des macroporeuse, et la surface non poreuse de l'échantillon. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ environ.

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est la valeur de l'énergie d'adsorption qui peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore.

Une autre différence essentielle entre l'adsorption dans les micropores et les pores plus grands réside dans les mécanismes même de l'adsorption. L'adsorption graduelle en multicouches ne s'opère que dans les mésopores et macropores comme le décrit la méthode B.E.T [36].

I-4-3-3 Volume poreux

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée, supposée liquide, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts. Ce dernier débouche à la surface du grain et est donc accessible au fluide. Ce volume poreux est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte. Il est habituellement exprimé en ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) d'adsorbant et déterminé à partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K et par la porosimétrie au mercure.

I-4-4 Fonctions chimiques de surface

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres éléments (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, ...) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption et de catalyse du charbon actif.

Pendant la durée du processus d'activation, des liaisons chimiques s'établissent entre ces hétéroatomes et le squelette carboné. En dehors de ces liaisons, et celles liant les atomes de carbone les uns aux autres, il existe des liens chimiques entre l'oxygène et le squelette carboné. Ils créent une fonctionnalité importante et une diversité à la surface du solide. Ces fonctions peuvent être de trois types : acides, basiques, ou neutres [37]. Suite à la fixation de groupements fonctionnels de surface, les charbons peuvent donner des valeurs de pH basique ou acide en solution aqueuse [38]. Les charbons possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, alors que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique [39].

Plusieurs tentatives d'identifications et d'estimations de ces groupements fonctionnels ont été faites en utilisant diverses techniques d'analyse physiques et chimiques et parmi elles nous citons : la neutralisation, la désorption des groupes fonctionnels de surfaces, la potentiométrie, la spectrométrie photo électronique X (XPS), la spectroscopie aux rayons-X, la spectroscopie infrarouge. Les résultats de ces investigations ont révélés l'existence de plusieurs structures de groupes fonctionnels oxygénés que nous présentons sur (la figure I-4). Néanmoins, il y a une majorité de groupes acides qui prédominent à la surface de ces adsorbants: ce sont surtout des fonctions acides carboxyliques, phénoliques, lactones, et carbonyles.

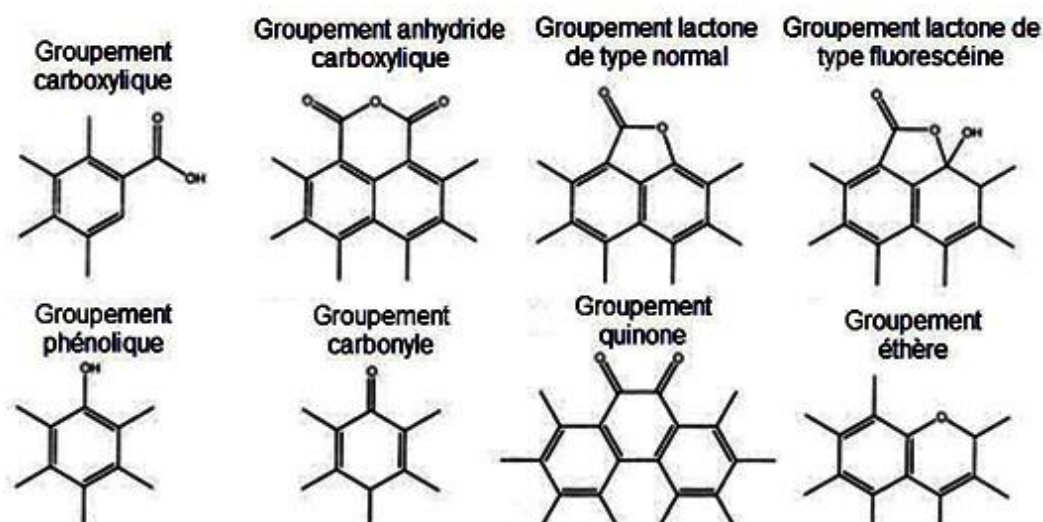


Figure I-4: Représentation des fonctions de surface des charbons actifs.

La surface contient également des groupements fonctionnels basiques qui sont moins connus. En dehors des fonctions contenant un atome d'azote, l'existence du type pyrone est avancée alors que celle de structure de type chromène semble être définitivement écartée. Les molécules précitées sont présentées à (la figure I-5).

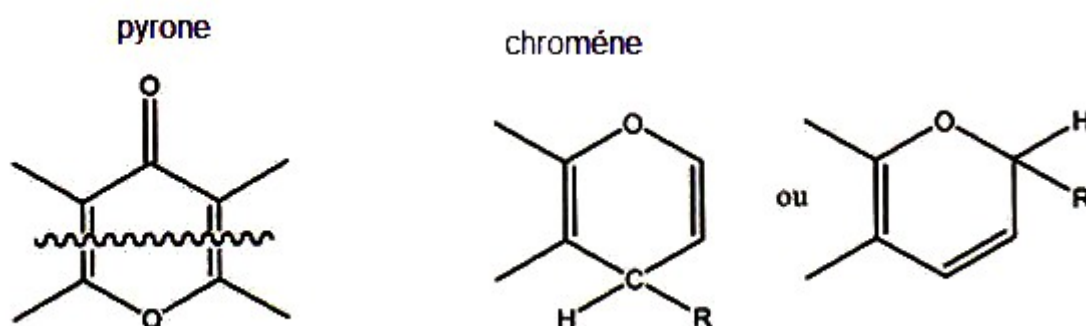


Figure I-5: Groupements fonctionnels oxygénés ayant un caractère basique, Pyrone et chromène

I-4-4-1 Caractère acide des charbons actifs

Une charge négative en surface du charbon résulte de la présence de groupements carboxyliques (Ar-COOH), phénoliques (Ar-OH), et carbonyles (Ar-C=O). Ces fonctions donnent au charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles [20, 40]. Les groupes

carboxyliques et lactones ont tendance à polariser la surface, diminuant l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse [41, 42, 12, 43-46].

I-4-4-2 Caractère basique des charbons actifs

Pour quelques charbons, la surface se charge positivement en milieu acide pour des raisons toujours indéterminées. Certains auteurs associent ce phénomène à la présence des régions riches en électrons π des cycles aromatiques des couches de graphène, et d'autres l'associent à la présence de complexes oxygénés de type hétérocycles (pyrone ou chromène). Ces sites riches en électrons agissent comme des bases de Lewis en acceptant des protons [47].

Il semblerait que le caractère basique de certains charbons serait dû à la chimisorption du dioxygène sur la surface formant alors un peroxyde (O_2^{-2}). Les peroxydes en surface constituent ainsi des sites actifs basiques [48].

I-5 Oxydation des charbons actifs

Les techniques d'oxydation avancées sont des procédés de traitement d'eau ayant connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine.

Afin d'exécuter les propriétés morphologiques ou fonctionnelles de surface des charbons actifs, ces derniers doivent supporter des modifications importantes. On peut notamment essayer d'adapter leurs propriétés de surface pour des applications spécifiques telle que des propriétés de teinte des peintures et des encres, ou encore la protection des plastiques contre la dégradation UV.

En général, il existe trois types de traitements utilisés.

- I. L'oxydation;
- II. l'halogénéation;
- III. le greffage des chaînes alkylées courtes.

L'oxydation est réalisée après le processus d'activation du matériau. Cependant, cette opération engendre, en conséquence, un changement plus ou moins prononcé dans la texture poreuse des charbons actifs ; ceci dépendra du mode de traitement oxydant (oxydation à température modérée ou à reflux), de sa durée, de la nature de l'agent oxydant, et de sa concentration.

En général, le traitement du support peut se comporter de deux façons différentes :

- a. Une phase gazeuse en présence d'air ou d'ozone à des températures modérées [49-51];
- b. Une phase liquide en présence d'acide nitrique [52, 53] ou H_2O_2 [54].

L'action des agents oxydants sur les charbons actifs amène à leur oxydation partielle et à la génération de groupements fonctionnels oxygénés à leur surface. Ces groupes sont acides et leur présence influence les propriétés de surface des matières carbonées [55]. En effet, ces fonctions oxygénées de surface constituent le plus souvent des sites hydrophiles sur une surface hydrophobe provoquant notamment une meilleure dispersion dans l'eau.

De plus, la présence de certains groupes amène des propriétés d'échanges cationiques. Néanmoins, la capacité d'échange anionique, due aux groupements basiques toujours présents est plus faible que celle de l'échange cationique [56].

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

II- Le dessalement de l'eau de mer

II-1 Introduction

La pénurie d'eau peut causer des problèmes environnementaux qui ont des incidences directes et indirectes sur les citoyens et sur l'écosystème. La demande accroît la pression sur les ressources naturelles en eau. Le manque d'eau s'explique par les inégalités dans la répartition des ressources en eau entre les pays.

Plus de 97 % de l'eau à la surface de la terre est salée. Du fait de l'augmentation de la population mondiale, la pénurie en eau douce est devenue un problème majeur, en particulier dans plusieurs régions arides et semi arides du monde. Le dessalement d'eau de mer pour la production d'eau potable est une solution alternative qui permet d'augmenter les ressources en eau disponible, de fournir une solution en cas de sécheresse et de lutter contre les pénuries. D'autres avantages de l'utilisation d'eau de mer pour la production d'eau potable peuvent être évoqués par rapport aux eaux de rivières :

- Moindre consommation de produits chimiques
- Faible production de boues

Cependant, le dessalement d'eau de mer présente aussi des inconvénients :

- Une consommation d'énergie élevée
- Un coût d'opération du procédé élevé
- Un volume d'eau produite insuffisante comparé au volume d'eau de mer prélevé
- La dégradation de l'environnement marin due à l'extraction et au rejet d'eau avec une quantité de sels très élevée (rejet des concentrats)

Les techniques de dessalement d'eau de mer les plus utilisées sont le dessalement thermique et le dessalement par procédé membranaire :

- La distillation (le dessalement thermique): le principe de la distillation est que l'eau de mer est chauffée et évaporée. Seules les molécules d'eau s'évaporent, laissant en solution les sels et les autres substances contenues dans l'eau de mer. Il suffit alors de condenser la vapeur d'eau pour obtenir une eau douce consommable.
- L'osmose inverse (le procédé membranaire): l'eau de mer est filtrée sous une pression élevée à travers une membrane dense. Seules les molécules d'eau traversent la membrane, les sels et les microorganismes sont retenus par cette membrane.

Ce procédé nécessite cependant un prétraitement. Il sera plus largement évoqué dans la suite du paragraphe.

A l'heure actuelle, la qualité d'eau produite mondialement par osmose inverse est supérieure à celle produite par distillation. Entre 1990 et 2001, la part du marché de l'osmose inverse a augmenté de 40 à 53 %. L'intérêt de l'osmose inverse est le coût de l'eau produite qui est à peu près de $0,5 - 0,7 \text{ \$US.m}^{-3}$, alors qu'il se situe entre $1,0 - 1,4 \text{ \$US.m}^{-3}$ pour le procédé thermique [57], grâce à la consommation énergétique moindre du procédé. De plus, en ce qui concerne l'aspect environnemental, les émissions de pollutions atmosphériques (SO_x et NO_x) sont réduites en osmose inverse du fait de la plus faible consommation d'énergie par rapport au dessalement thermique. C'est pourquoi, les spécialistes du dessalement s'accordent à dire que l'osmose inverse devrait continuer à s'imposer sur le marché avec des prévisions en 2020 de 70 % pour l'osmose inverse contre 20 % pour le dessalement thermique et 10 % pour les autres procédés.

II-2 Mise en œuvre de l'installation de dessalement d'eau de mer

Quel que soit le procédé de séparation du sel et de l'eau, toutes les installations de dessalement comportent 4 étapes [58] :

- ❖ Une prise d'eau de mer avec une pompe et une filtration grossière
- ❖ Un prétraitement avec une filtration plus fine, ou une coagulation, floculation ou d'autres procédés adéquat.
- ❖ Le procédé de dessalement.
- ❖ Le post-traitement avec une éventuelle déminéralisation de l'eau produite.

La figure I-6 : résume les différentes étapes précitées

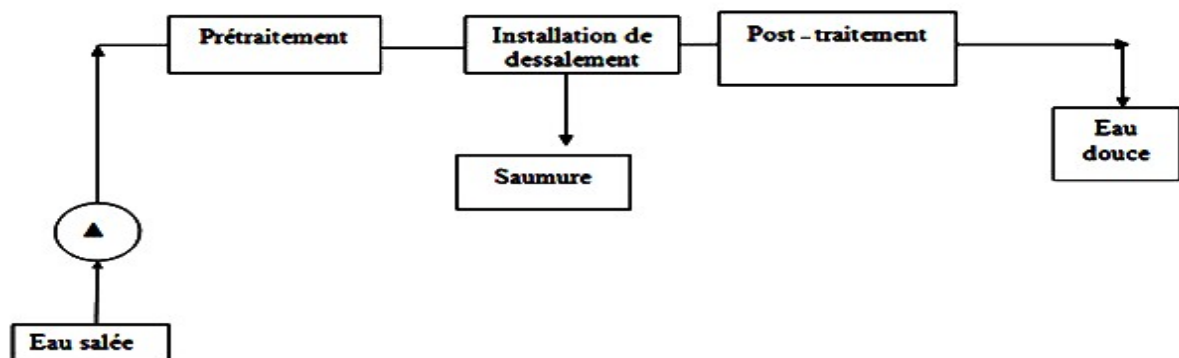


Figure I-6: Schéma général d'une installation de dessalement [58]

II-2-1 L'intérêt du prétraitement

Actuellement le prétraitement est considéré comme l'étape clé dans une installation de dessalement par osmose inverse, pour conserver son efficacité et la durée de vie des membranes. De façon générale le prétraitement permettra d'éviter ou de minimiser le bio-encrassement, l'entartrage et l'obstruction des membranes. Pour réaliser un prétraitement fiable et ininterrompu de l'eau alimentant le système, une approche particulière est utilisée. Un prétraitement non adapté à l'installation peut provoquer une surcharge du système. Une fois que cela se produit, le système doit être nettoyé pour retrouver la productivité et la rétention des sels. Les coûts de nettoyage, les performances du système et les temps d'arrêt sont des paramètres à prendre en compte dans ces situations [59]. Le type de prétraitement nécessaire dépend beaucoup de la qualité de l'eau utilisée :

- ❖ Origine de l'eau d'alimentation.
- ❖ Composition.

II-2-2 Procédé de prétraitement

II-2-2-1 Elimination des solides en suspension

Pour éliminer les solides en suspension et afin d'éviter le colmatage des membranes d'osmose inverse, on effectue d'abord une filtration grossière sur sable ou tamis, avant d'entreprendre une filtration finale sur cartouche [58, 60].

II-2-2-2 Elimination des colloïdes

Les colloïdes sont des particules impossibles à décanter naturellement. Donc pour les empêcher à colmater les membranes, il faut utiliser de l'eau qui a peu de risque de colmater. De plus ces particules colloïdales sont éliminées par les procédés courants de clarification et de filtration sur sable [58, 60, 61].

II-2-2-3 Traitement de la dureté

La dureté de l'eau au voisinage de l'équilibre calco-carbonique possède un grand potentiel entartrant ; un traitement de la dureté s'avère indispensable pour éviter l'entartrage des membranes, les traitements proposés sont [58, 59] :

- ❖ L'adoucissement par échange d'ions : Les échangeurs d'ions consistent à substituer les ions bivalents (Ca^{2+} et Mg^{2+}) par un ion monovalent tel que Na^+ d'une résine échangeuse d'ions (résine sulfonique).
- ❖ La décarbonatation: Elle met en œuvre une résine carboxylique préalablement régénérée par un acide de façon à la mettre sous forme de R-H. Cette résine a la propriété de fixer les cations métalliques et de libérer les anions.

Pour des eaux de faible dureté, on procède par une déminéralisation partielle sur résine, tandis que pour des eaux de forte dureté (eau de mer, eaux saumâtres) le traitement consiste en l'ajout d'acide chlorhydrique ou sulfurique pour remplacer les hydrogénocarbonates monovalent par des sulfates bivalents mieux retenus par les membranes que les chlorures monovalents.

II-2-2-4 Elimination du chlore résiduel

Pour que la teneur en chlore ne dépasse pas 1 mg.L^{-1} évitant ainsi l'altération des membranes d'osmose inverse sensibles au chlore, une déchloration est effectuée sur charbon actif ou le plus souvent par ajout d'agent réducteur tel que le bisulfite de sodium [58].

II-2-2-5 Elimination de la matière organique

Une adsorption sur charbon actif ou une floculation associée à une filtration permet d'éliminer la majorité des matières organiques à faible poids moléculaire.

III- Les substances humiques

III-1 Les sources des substances humiques (SH)

Il existe de nombreuses sources de substances humiques qui diffèrent par leur genèse et leur composition. Les différents types de SH conservent une nature de macromolécules carbonées à dominante aromatique, plus ou moins substituées et liées à des fonctions aminées, des chaînes glucidiques et aliphatiques. La distinction entre les différentes sources s'effectue selon leur processus de formation qui peut être soit naturel soit artificiel. Dans chaque cas, l'intervention humaine dans l'obtention des molécules humiques peut varier, de la simple extraction au contrôle du procédé.

III-2 Caractérisations chimique et structurale des substances humiques

L'humus et la matière organique en décomposition génèrent un large spectre de molécules organiques impliquant une grande diversité de substances humiques tant par leur structure que par leur composition. Cette variabilité humique repose sur l'origine et la nature des matières organiques et les conditions environnementales permettant leur dégradation. L'extraction des fractions humiques a pour objectif d'isoler un fort taux de matériel humique, en altérant au minimum leur nature initiale. Cependant, elle se présente comme une étape limitante dans l'étude des substances humiques [62]. L'extraction alcaline est généralement employée mais d'autres solutions peuvent être utilisées, en fonction de la fraction humique à extraire. La variabilité des conditions d'extraction induit une hétérogénéité des produits extraits, le matériel peut être altéré de manière quantitative ou qualitative et générer des artefacts lors des analyses. La difficulté dans l'étude des substances humiques provient de la complexité de ce matériel qui ne peut pas être séparé en fractions pures. L'avènement de nouvelles techniques permet d'isoler de nouvelles fractions et complète ainsi l'étude des substances humiques.

III-2-1 Composition des substances humiques

La caractérisation de la matière organique nécessite une étape de fractionnement de ces constituants. Cette séparation repose sur la solubilité des molécules dans l'eau en fonction du pH [63]. Outre les substances humiques hydrosolubles obtenues par simple extraction aqueuse, trois fractions sont classiquement mises en évidence [64] :

- L'humine, fraction de couleur noire, insoluble dans l'eau quelle que soit la valeur du pH.
- Les acides humiques (AHs), bruns ou noirs, solubles en milieu basique et insolubles en milieu pH acide ($\text{pH} < 2$).
- Les acides fulviques (AFs), de couleur jaune, solubles dans l'eau quelle que soit la valeur du pH (Figure I-7).

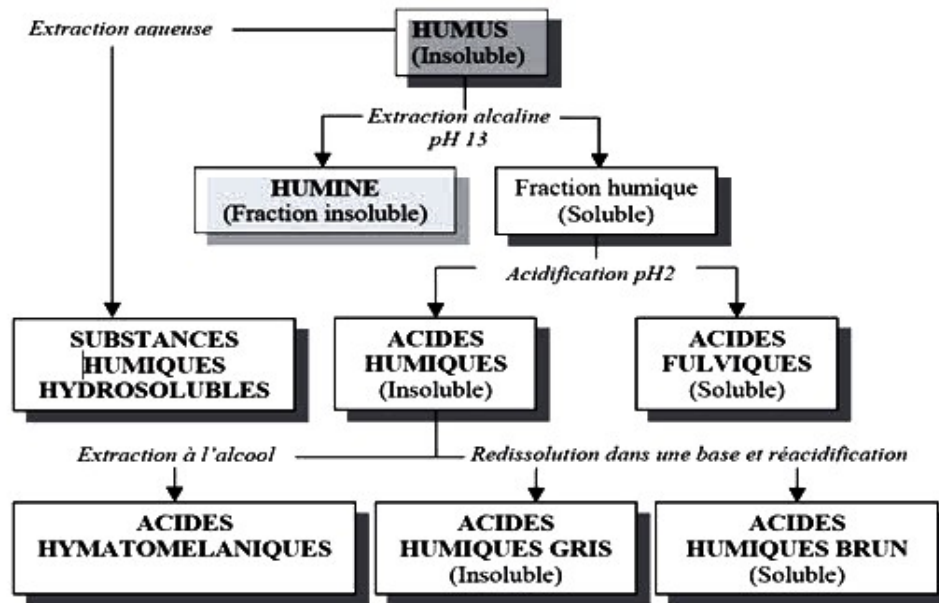


Figure I-7 : Fractionnement des substances humiques

L'extraction des substances humiques est réalisée à partir des solutions alcalines (soude, pyrophosphate de sodium de 0,1 à 1 N). Elle aboutit à la formation d'une phase insoluble, (humine), et d'une phase soluble (Fraction humique).

Cette phase soluble présente une couleur brune et son acidification forme deux fractions, un précipité brun floconneux (acides humiques) et un surnageant soluble (acides fulviques).

Les acides humiques peuvent être également subdivisés en fractions plus ou moins condensées : acides hymatomélanique, acides humiques bruns (peu condensés) et acides humiques gris (condensés) (figure I-7).

La séparation des substances humiques, peut être réalisée par chromatographie de couche mince (CCM), qui permet de caractériser la distribution moléculaire des fractions humiques en fonction de leur taille. On distingue ainsi les acides fulviques, fraction de faible

poids moléculaire (< 1000 Da), des acides humiques, fraction de poids moléculaire élevé (de 5000 à 300 000 Da).

L'analyse élémentaire permet de déterminer la composition des SH. De part leur nature organique, les substances humiques sont composées de carbone (C), d'hydrogène (H), d'azote (N), de soufre (S) et d'oxygène (O) [65]. Les constituants majeurs des acides humiques et fulviques sont le carbone et l'oxygène. La présence de carbone et d'azote est plus élevée dans les acides humiques que dans les acides fulviques. Inversement, la fraction fulviques contient plus d'oxygène (tableau I-2). Le rapport O/C permet de différencier les acides humiques (O/C = 0,5) des acides fulviques (O/C = 0,7). Le rapport H/C est inversement proportionnel à l'aromaticité ou au degré de condensation.

Tableau I- 2 : Composition élémentaire des substances humiques en % [67]

Elément	C	O	H	N	S
Acides fulviques	40-50	44-50	4-6	<1-3	0-2
Acides humiques	50-60	30-35	4-6	2-6	0-2

Les méthodes d'analyse des groupements fonctionnels ont permis d'observer une grande diversité de fonctions dans les SH tels que des groupements carboxyliques, phénoliques, alcooliques, éoliques, quinones et hydroxyquinones. La distribution relative de ces groupements varie selon les types de substances. On a pu toutefois attribuer des caractéristiques spécifiques aux acides humiques et fulviques. Ainsi l'acidité totale des acides fulviques est supérieure à celle des acides humiques. Les acides fulviques comportent plus d'atomes d'oxygène par unité de masse que les acides humiques, ce qui correspond avec un plus grand nombre de groupements carboxyles COOH, hydroxyles OH, aldéhydes CHO et cétones C=O [66]. La réactivité des SH est en partie due à la présence d'oxygène dans les groupements fonctionnels carboxyliques, phénoliques ou alcooliques. De plus, parmi les groupements contribuant aux caractères acides des substances humiques, les acides carboxyliques (-COOH) sont plus importants que les fonctions alcooliques (-OH). Ces groupements fonctionnels sont impliqués dans les mécanismes de chélation [66] et peuvent expliquer les propriétés hydrophiles des molécules humiques. L'utilisation des techniques de spectroscopie fournit de nombreuses informations sur la composition des substances humiques. Leur fort caractère aromatique est mis en évidence dans les analyses de spectrophotométrie UV-visible [65]. Toutefois, le carbone engagé dans des cycles aromatiques

pourrait ne pas dépasser 50 % du carbone total [64]. La spectroscopie RMN permet la quantification des structures aromatiques, aliphatiques, phénoliques, carboxyliques et carbonyliques. La dégradation des substances humiques a montré qu'elles contiennent un faible pourcentage d'alcane et d'acides gras et une forte proportion d'acides phénoliques et carboxyliques [67]. Leur analyse infrarouge permet d'obtenir des spectres comportant des bandes d'absorptions caractéristiques des molécules humiques. Les acides humiques et fulviques présentent des spectres similaires, différant par l'intensité des bandes d'absorption.

Malgré leur hétérogénéité, des similarités peuvent être observées entre les différentes fractions humiques comme la nature des atomes et les fonctions qui les constituent. Les principales différences résident dans la taille des molécules, leur composition en groupements fonctionnels et leur degré de ramifications. Les proportions relatives de ces groupements influent directement sur les caractéristiques des fractions humiques et fulviques (tableau I-3). La différence de composition des acides humiques peut s'interpréter par la détermination d'un taux d'humification caractérisant la réactivité chimique des substances [68]. Ce taux exprime la proportion relative des groupements aromatiques et carboxyliques et varie proportionnellement à la réactivité des molécules humiques. Le taux d'humification est élevé lorsque les molécules possèdent une forte teneur en groupements carboxyliques et aromatiques polycondensés, de nombreuses structures conjuguées et des radicaux libres. Le taux d'humification est variable selon la nature des sols, de la matière organique et du climat.

Tableau I-3: Caractéristiques des substances humiques [69].

	Acides fulviques	Acides humiques
Couleur	Jaune	brun
Degré de polymérisation	faible	élevé
Poids moléculaire (Da)	< 1000	300 000
Carbone	45 %	62 %
Oxygène	48 %	30 %
Acidité échangeable	1400	< 500
Degré de solubilité	élevé	faible

III-2-2 Structure des substances humiques

Malgré de nombreuses études [65, 66], la structure des substances humiques reste mal définie et il est difficile de la représenter par une formule moléculaire. La synthèse des

substances humiques aboutit à la formation de molécules de tailles, de compositions et de configurations différentes. Au regard de la complexité et de l'hétérogénéité du mélange humique, il est difficile d'extraire une fraction pure et la détermination de sa structure s'avère peu réalisable. Seule, l'analyse des structures humiques a permis de mettre en évidence une série de groupements présents dans les différentes molécules humiques. Plusieurs modèles ont été proposés ne présentant en générale que des séquences de structure humique. Ils tiennent compte de la nature aromatique et phénolique des molécules et de la présence de groupements carboxyliques, quinones et de dérivés aminés peptidiques.

Parmi ces modèles, le modèle de F. J. Stevenson, [67] représente les acides humiques comme des macromolécules aromatiques complexes (figure I-8). Les groupes aromatiques sont substitués par des composés aliphatiques et la liaison de peptides et de sucres aminés explique la présence de l'azote dans ces structures.

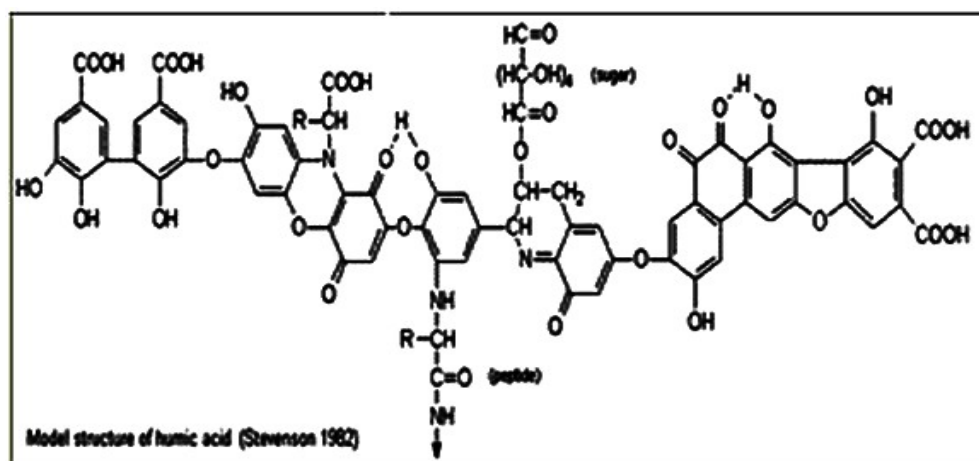


Figure I-8 : Modèle d'un acide humique [70].

Le modèle hypothétique de J. Buffle [70] représentant un acide fulvique contenant des structures aromatiques et aliphatiques fortement substituées par des groupes fonctionnels (figure I-9).

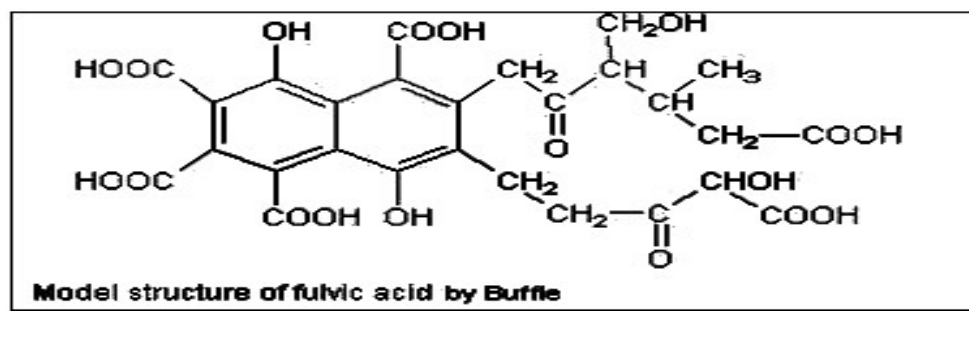
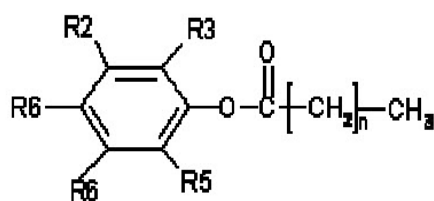


Figure I-9 : Modèle d'un acide fulvique [70].

La notion de structure nécessite d'être définie tant le mélange humique est hétérogène. Des points de vue s'opposent quant à la représentation possible des substances humiques.

Ainsi, le modèle de F. J. Stevenson, [66] présente un motif structural élémentaire constitué d'un monomère aromatique substitué par différents radicaux (figure I-10).



R1 : COOH, COCH₃ ou OH

R2 : H, OH ou COOH

R3 : H, OH, OCH₃ ou COOH

R5 : H, OH ou OCH₃

R6 : H ou COOCH₃

n compris entre 10 et 15

Figure I-10 : Monomère constitutif des substances humiques [71].

La structure tridimensionnelle des substances humiques serait le résultat de polymérisation et d'assemblage aléatoires complexe de ces unités structurales, consolidé par des liaisons hydrogènes, des forces de Van Der Waals, des interactions entre les électrons π de noyaux aromatiques voisins. Ce modèle privilégie les réactions d'estérification entre des acides gras et les groupements OH phénoliques. Les cycles aromatiques seraient en proportions moins abondantes que les acides gras dans les acides fulviques. A l'inverse, ils seraient plus nombreux dans les acides humiques.

Piccolo [72] estime que la structure des SH n'est pas polymérique mais supramoléculaire, et correspond à l'assemblage de petites molécules par des liaisons faibles

(Van Der Waals, π - π) en conformation de haut poids moléculaire. L'observation microscopique des substances humiques semble confirmer cette hypothèse. La structure des acides humiques se présente sous forme d'un agrégat de corpuscules globulaires complexes et ramifiés [73]. La représentation permet de comparer la structure des acides humiques et fulviques [74]. Elle propose une structure globale des substances humiques avec un noyau central aromatique et sur lequel sont fixées des chaînes latérales aliphatiques ramifiées (figure I-11).

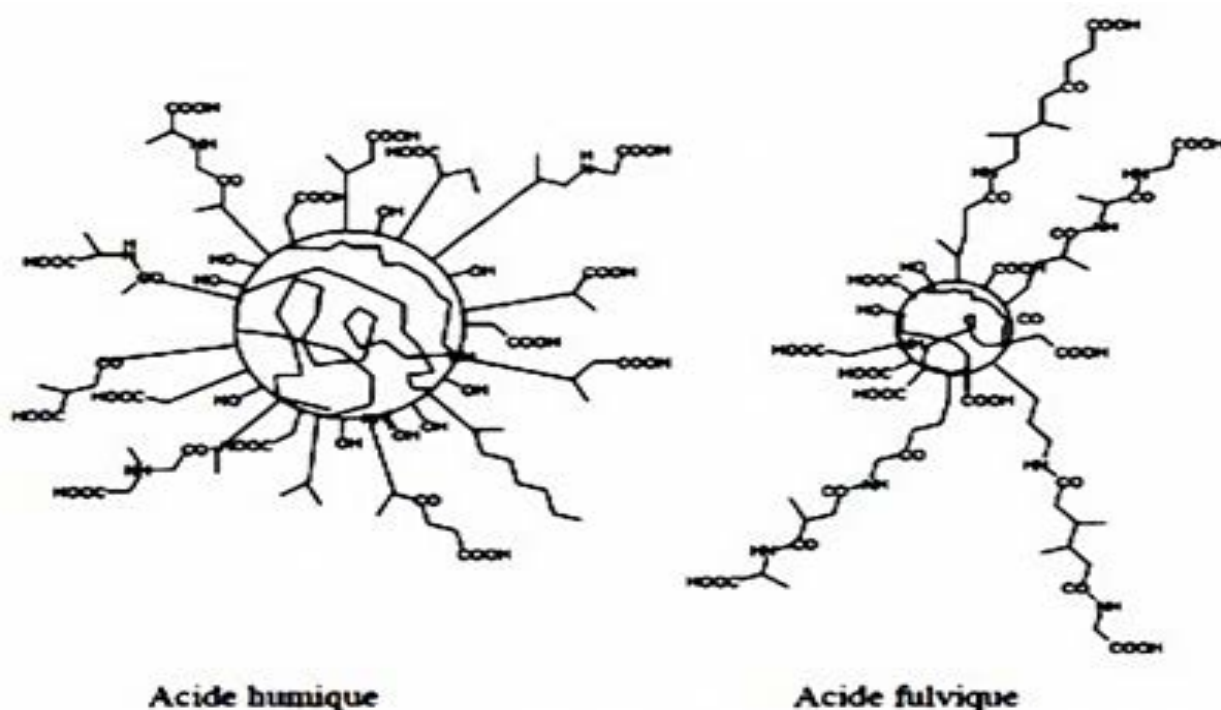


Figure I-11 : Modèle de structure des composés humiques [74].

Les principales variations résident dans la répartition des carbones aromatiques et aliphatiques (plus de noyaux aromatiques dans les structures humiques) et le nombre de fonctions acides (acidités carboxyliques plus importantes dans les structures fulviques).

III-2-3 Propriétés des substances humiques

La nature acide des groupes fonctionnels confère aux SH un caractère électrolytique de type anionique dont résultent leurs propriétés complexes vis-à-vis des ions métalliques. Le pH et la concentration des molécules influencent la structure des substances humiques [65] et indirectement leur pouvoir complexant. Grâce aux liaisons hydrogènes, et de Van Der Waals, les molécules s'articulent et prennent des structures hélicoïdales. En solution

concentrée, les substances humiques adoptent une structure condensée qui limite le nombre de groupements acides libres pour la complexation. Cette conformation se ramifie lorsque la concentration diminue [75]. Le pH des solutions influe également sur le pouvoir complexant des acides humiques. A pH acide, les substances humiques présentent une structure repliée ayant la propriété de se dérouler en cas d'alcalinisation du milieu [65].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Z. Hussein; R. S. H. Tarmizi; Z. Zainal and R. Ibrahim, Carbon. 34 (11) (1996) 1447
- [2] F. Addoun; P. Ehrburger and J.B. Donnet, Fuel. 67 (1988) 1228
- [3] H. Teng and T. Yeh, Ind. Ing. Chem. Res. 37 (1998) 58
- [4] L.Y.Hsu and T.Teng, Fuel. Proc. Technol. 64 (2000) 155
- [5] P. Ehrburger, A. Addoun, F. Addoun, and J. B. Donnet, Fuel. 65 (10) (1986)1447
- [6] Z. Ryu, J. Zheng, M. Wang and B. J. Zhang, J. Colloid. Interface Sci. 230 (2000) 312.
- [7] A. Martinez-Alonso, M. Jamond, M. A. Montes-Moran and J. M. D. Tascon, Microp. Mater. 11 (1997) 303
- [8] F. Rodriguez-Reinoso, and M. Molina-Sabio, Carbon. 30 (7) (1992)1111
- [9] F. Garcia, A. Alonso and J. Tascon, J. Anal. Pyrol. 63 (2002) 283
- [10] A. Asfour, O. Fadali; M. Nassar and M. El Feundi, J. Chem. Technol. Biotechnol. 35 A (1985) 21
- [11] M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, F. Cartula and M. J. Selles, Carbon. 33 (1995) 1105
- [12] A. A. M. Daifullah and B. S. Girgis, Colloid and Surf. A. Physico chem. Eng. Aspects 214 (2003)181
- [13] F. Banat, J. B. Donnet and D. F. Quinn, J. Porous Mater. 1 (1995) 43
- [14] O. S. Benturki, A. Donnot, S. Molina., A. Merlin, F. Addoun, J. SOC. Alg. Chim. 18 (2008).
- [15] V. Boonamnuayvitaya, C. Chaiya, W. Tanthapanichakoon, S. Jarudilokkul, Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffeeresidues and clay. Separatioand Purification Technology 35: 11 (2004).
- [16] S. Rio, C. Faur-Brasquet, L. Le Coq, P. Le Cloirec. Structure Characterization and Adsorption Properties of Pyrolyzed Sewage Sludge, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 4249
- [17] A. Colin-Cruz, C. Barrera-Diaz, M.C.M. Jiménez Maleon, Cheick Fall. Activate Carbon from Sewage Sulldges, 4th European Congress of Chemical Engineering ECCE 4; GRANADA (Spain); 21-25 September (2003)
- [18] O. Wohler, F. Von Sturm, E. Wege, H. Von Kienle, M. Voll and P. Kleinschmidt in: W. Gerhartz (Ed.), Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry A5 VCH Weinheim. 9 (1986)
- [19] A. J. Bird Catalyst Supports and Supported Catalysts, A.B. Stiles (Ed.), Bittenworths, Boston. 104 (1987)
- [20] R. C. Bansal, J. B. Donnet and F. Stoeckli Active Carbon, Marcel Dekker, New York (1988)
- [21] E. Soltes, T. Elder, CRC, Press, Boca Roton. FI. 1981

- [22] S. P. Nandi, V. Ramadas et Roberts et P. L. Walker, J Carbon. 2 (1964) 199
- [23] S. Miura et P. L. Silveston, Carbon. 18 (1980) 93
- [24] C. E. Byrne, D. C. Nagle, Carbon. 2 (35) (1997) 272
- [25] H. March et B. Rand, Proc. 3th Conf. On Ind. Carbon and graphite, S. C. I, London. 172, (1971)
- [26] E. Fernandez, T. A. Centeno, F. Stockli, Ads. Sci and Tech. 19 (8) (2001) 645
- [27] J. A. Moulijn et coll, Fuel. 63 (1984) 1043.
- [28] D. W. Mckee, D. Chatterji, Carbon. 16 (1978) 53
- [29] D. W. Mckee, Carbon. 20 (1982) 59
- [30] K. J. Huttinger, R. Minges; Fuel. 64 (1985) 94
- [31] B. S. Girgis, A. A. M. El Hendawy, Proc. 1st Arab. Conf. Appl. Chem, Cario, Nov (1997) 341
- [32] S. Piccione, J. E. Urbanic, Impregnation of carbon with silver, U. S. Patent, 3 (294) (1966) 572
- [33] J. Fennimore, G. Ruder, D. U. S. Simmonite, Patent, 4, 076, 892, Frb. 28 (1978).
- [34] M. Suzuki, Adsorption engineering. New York, NY: Elsevier Science Publishing Company (1991).
- [35] K. S. W. Sing; D. H. Everett; R. A. W. Haul; L. Moscou and R. A. Pierotti et al. Pure Appl. Chem. 57 (4) (1985) 603
- [36] S. J. Gregg, K. S. Sing, Adsorption, surface area and porosity, Academic Press, London (1982).
- [37] M. Domingo-Garcia, F. J. Lopez-Garzon, M. J. Perez-Mendoza, Journal of Colloid and Interface science. 248 (2002) 116
- [38] J. Lahaye, Fuel. 77 (1998) 543
- [39] A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, A. Martinez-Alonso, F. Suarez-Garcia, J. M. D Tascon. Carbon. 40 (2002) 1493
- [40] C. A. Leon, J. M. Solar, V. Calemma, L. R. Radovic, Evidence for theprotonation of basal plane sites on carbon, Carbon. 30 (5) (1992) 797.
- [41] F. Villacanas, M. F. R. Pereira, J. J. M. Orfao, J. L. Figueiredo, Adsorption simple aromatic compounds on activated carbons, J. Colloid Interface Sci. 293 (2006) 128.
- [42] P. M. Alvarez, J. F. Garcia-Araya, F. J. Beltran, F. J. Masa, F. Medina, Ozonation of activated carbons: effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions, J. Colloid Interface Sci. 283 (2005) 503
- [43] M. Franz, H. A. Arafat, N. G. Pinto, Effect of chemical surface heterogeneitythe adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon, Carbon. 38 (2000) 1807

- [44] L. Li, P. A. Quinlivan, D.R.U. Knappe, Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution, *Carbon*. 40 (2002) 2085
- [45] D. M. Nevskaja, E. Castillejos-Lopez, A. Guerrero-Ruiz, V. Munoz, Effects of the surface chemistry of carbon materials on the adsorption of phenol–aniline mixture from water, *Carbon*. 42 (2004) 653
- [46] I. I. Salame, T.J. Bandosz, Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons, *J. Colloid Interface Sci.* 264 (2003) 307.
- [47] C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, M.V. Lopez-Ramon, F. Carrasco-Marin, Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from bituminous coal, *Carbon*. 33 (1995) 845
- [48] T. Nimali, (1996). Rôle des charbons actifs dans les réactions d'oxydation par le dioxygène : application à l'oxydation de divers acides carboxyliques, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI(France).
- [49] N. Bouchenafa-Saib; P. Grange; P. Verhasselt, F. Addoun and V. Dubois, *Appl. Catal. A: general*. 286 (2005) 167.
- [50] M. M. Dubinin, *Z. Phys. Chem.* 140 (1-2) (1929) 81
- [51] H. R. Krut and G. S. de Kadt *Kolloid. Zh.* 41 (1) (1929) 44
- [52] V. Dubois, Y. Dal and G. Jannes in: E. Gaigneaux et al. (Eds) *Stud. Surf. Sci. Catal.* (2000) 143
- [53] G. de la Puente, J. J. Pis, J. A. Menendez and P. Grange, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 43 (2) (1997) 125.
- [54] A. Gil, G. de la Puente and P. Grange, *Microporous Mater.* 12 (1-3) (1997) 51
- [55] S. Neffe, *Carbon*. 25 (3) (1987) 441
- [56] H. B. Boehm, *Carbon*. 32 (5) (1994) 759
- [57] B. Van der Bruggen et C. Vandecasteele, Distillation vs. Membrane filtration: overview of process evolutions in seawater desalination, *Desalination*. 143 (2002) 207
- [58] A. Maurel, Edition Tec. Doc. Lavoisier (2001).
- [59] J. Lrose, Thèse de doctorat 3^{ème} cycle, Montpellier, (1982).
- [60] P. Danis, « Dessalement de l'eau de mer » *Technique de l'ingénieur J2700* (Juin 2003).
- [61] A. Maurel, M. Bertrand, S et M. Rumeau, « Techniques a membranes et dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres » Tunisie (2004).
- [62] S. Pal, "Nature and properties of soil humic acid as influenced by incorporation of different plant materials." *Plant and Soil* 16: (1992) 11.
- [63] M. Schnitzer and S. U. Khan *Soil organic matter*. New York, Elsevier Scientific Publ. (1978).

- [64] P. Mac Carthy, C. E. Clapp, R. L. Malcom and P. R. Bloom. Humic substances in and crop sciences: Selected readings. Madison, Wisconsin, Soil Sci. Society of America soil.(1990).
- [65] M. Schnitzer and S. U. Khan Soil organic matter. New York, Elsevier Scientific Publ (1978).
- [66] F. J. Stevenson, Humus Chemistry. New York, Wiley. (1982).
- [67] G. Ogner and M. Schnitzer. "Humic substances: fulvic acid-dialkyl phthalate complexes and their role in pollution." Science of the Total Environment. 170 (1970) 317.
- [68] G. Barancikova, N. Senesi and G. Brunetti "Chemical and spectroscopic characterization of humic acids isolated from different Slovak soil types." Geoderma. 78 (3-4) (1997) 251.
- [69] F. J. Stevenson and M. M. Cole Cycle of soil. New York, John Wiley and sons Inc. (1999).
- [70] J. Buffle, Complexation Reaction in Aquatic Systems: An Analytical Approach Chichester UK, Ellis Horwood Ltd. (1988).
- [71] M. Schnitzer and S. U. Khan Humic substances in the Environment. Newyork, Marcel Dekker. (1972).
- [72] A. Piccolo, Humic Substances in Terrestrial Ecosystems. Amsterdam, Elsevier. (1993).
- [73] G. Almendros and J. Sanz "A structural study of alkyl polymers in soil after perborate degradation of humin." Geoderma. 53 (1-2) (1992) 79.
- [74] F. Andreux, and C. Munier-Lamy "Génèse et propriétés des substances humiques." Pédologie VI: (1994) 109.
- [75] J. R. Bailly, Sur la structure des substances humiques et le rôle des microorganismes dans leur formation. Toulouse, Université Paul Sabatier: 392 (1985)

CHAPITRE II

ADSORPTION

II-1 Définition de l'adsorption.

II-1-1 Introduction.

L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent spontanément sur les surfaces solides selon divers processus plus ou moins intenses. Le solide sur lequel l'adsorption a eu lieu est appelé adsorbant alors que le fluide qui va s'adsorber est appelé adsorbat. Les interactions de surface entre l'adsorbant et l'adsorbat dépendent de la nature chimique des éléments mis en jeu.

Le phénomène d'adsorption a un intérêt capital dans de nombreuses applications industrielles et environnementales. Il est utilisé pour piéger les molécules indésirables existantes dans un fluide ou encore pour récupérer les éléments précieux solubles dans un liquide. L'adsorption joue un rôle très intéressant dans les phénomènes d'adhésion entre surfaces solides.

II-1-2 Type d'adsorption.

Au moment de l'adsorption, l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant dépend de plusieurs facteurs dont il faudrait tenir compte : type de l'adsorbant, temps de contact adsorbat-adsorbant, nature et concentration de l'adsorbat, la température à laquelle s'effectue l'adsorption. De ce fait, on distingue deux types d'adsorption :

L'adsorption physique et l'adsorption chimique.

❖ Adsorption physique

L'adsorption physique, appelée encore physisorption, est un processus instantané qui est dû à des forces d'interaction de nature physique entre les atomes ou groupements d'atomes du solide et les molécules de l'adsorbat. La fixation des molécules ou des atomes sur une surface solide est chargée par des forces d'attractions de Van Der Waals. Ces interactions mettent en jeu des énergies de liaisons faibles (de l'ordre de 50 kJ.mole^{-1}). L'adsorption physique est complètement réversible, les cycles d'adsorption et de désorption se produisent alternativement sans changement de la nature de l'adsorbat.

❖ Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique ou chimisorption, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. L'adsorption met en jeu des énergies importantes qui peuvent être de l'ordre de 200 à 400 kJ.mole⁻¹. L'adsorption chimique est suivie d'une profonde modification de la distribution des charges électroniques des molécules ou atomes adsorbés. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et produit une couche monomoléculaire [1]. Le changement chimique de l'adsorbat pendant la désorption (on ne récupère plus l'adsorbat initial) est la preuve de non réversibilité du phénomène d'adsorption chimique.

II-1-3 Adsorption en phase gazeuse

II-1-3-1 Isotherme

Les isothermes d'adsorption [2] représentent la quantité d'un composé gazeux adsorbé sur une surface à la pression d'équilibre et à la température constante. L'équation générale s'écrit :

$$N_a = f(P_0, \text{gaz, solide})_T \quad (\text{II-1})$$

N_a représente le nombre de moles adsorbés et P_0 la pression de vapeur de l'adsorbat à la température T .

Six types d'isothermes sont répertoriés par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [3]. Cette classification regroupe la plupart des isothermes étudiées dans la littérature. Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons de type classique (figure II-1).

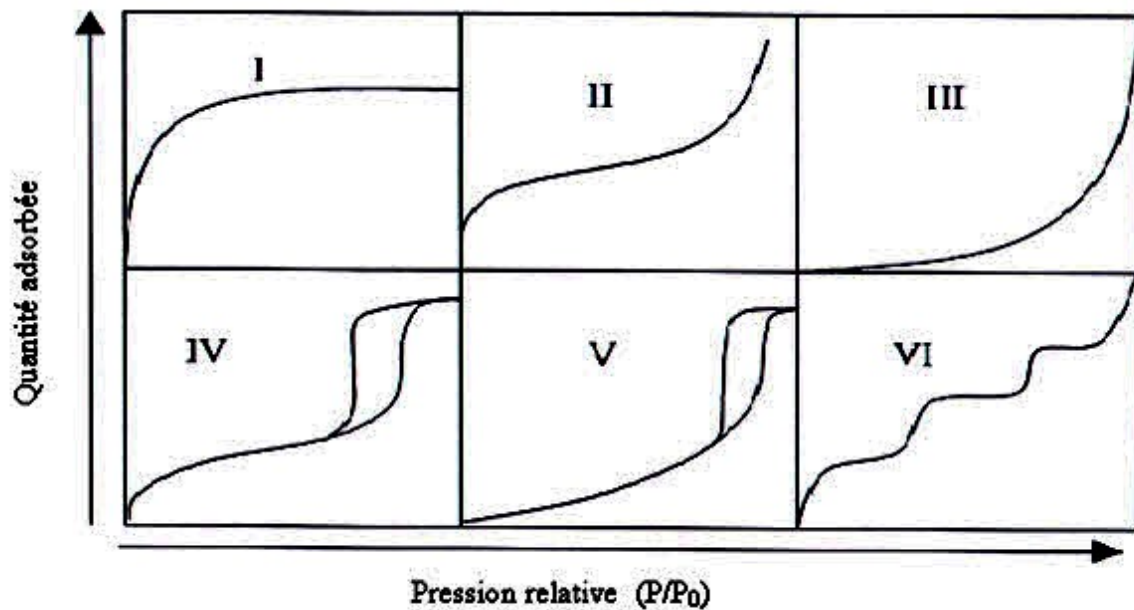


Figure II-1 : Les différents types d'isothermes d'adsorption. (IUPAC, 1972) [3].

Isotherme de type I

Les isothermes de type I se produisent généralement quand une monocouche de molécules de gaz est adsorbée sur un solide non poreux ou quand l'adsorption est dominée par un processus de remplissage des micropores. Ce type d'isotherme s'appelle souvent une isotherme de Langmuir et est caractéristique de l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.

Isotherme de type II

Les isothermes de type II représentent au contraire l'adsorption multicouche d'un gaz sur des surfaces ouvertes. Cette isotherme est caractérisée par un point d'inflexion, qui représente la formation de la monocouche (type I) et le commencement de la formation de la second couche, 3^{ème} etc.

Isotherme de type III

Le type III est typique d'un adsorbant non poreux ou macroporeux. Cette isotherme implique des interactions faibles entre adsorbant et adsorbat. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes comme le graphite.

Isotherme de type IV

Le type IV, qui est semblable au type II pour les basses pressions, est typique d'un adsorbant mésoporeux. L'isotherme montre une capacité d'adsorption maximale à une certaine pression et une boucle d'hystérèse due à la condensation capillaire.

Isotherme de type V

Correspond également à l'adsorption sur les 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.

Isotherme de type VI

Elle s'observe dans le cas de formations successives de couches adsorbées formées l'une sur l'autre sur une surface non poreuse et homogène.

De la même façon, quatre boucles d'hystérésis typiques ont été retenues [3] (figure II-2) :

Boucle de type I (H_1) : Pour les matériaux présentant une distribution étroite de pores de taille uniforme.

Boucle de type II (H_2) : 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 III (H_3) : Pour les matériaux composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fentes.

Boucle de type IV (H_4) : Pour les matériaux également composés de pore en forme de fentes mais dont la distribution de la taille se situe principalement dans le domaine microporeux.

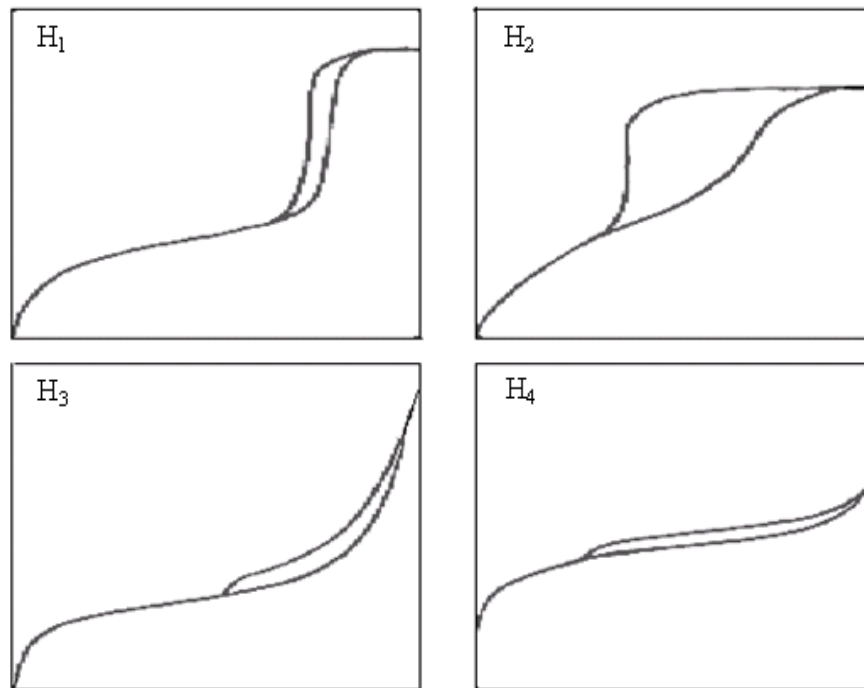


Figure II-2 : Les boucles d'hystérésis selon l'IUPAC [3].

II-1-3-2 Théories de l'adsorption des gaz

Il n'est pas de notre propos de discuter toutes les théories de l'adsorption mais nous allons en considérer brièvement quelques-unes.

❖ Théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [4]

Cette théorie de BET permet de déterminer la surface spécifique d'un matériau; elle repose sur les hypothèses suivantes :

- ✓ La surface est homogène; tous les sites possèdent la même énergie; une molécule s'adsorbe par site et il n'y a aucune interaction entre elles.
- ✓ L'adsorption est localisée.
- ✓ Les liaisons latérales entre les molécules adsorbées sont négligeables.
- ✓ La (n+1) ième couche peut se former avant même que la n ième ne soit complète.
- ✓ A partir de la deuxième couche, les énergies d'adsorption de chaque couche sont identiques et égales à l'énergie molaire de liquéfaction de l'adsorbat.

L'équation de BET est exprimée par la relation suivante :

$$\frac{P}{V_{ads} (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad (II-2)$$

V_{ads} : volume de vapeur adsorbée par de solide sous la pression P .

V_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface de solide d'une couche monomoléculaire de l'adsorbat.

P_0 : Pression de saturation

C : Constante de BET reliant la chaleur d'adsorption E_a de la première couche à la chaleur de liquéfaction E_L du gaz selon la relation :

$$C = \exp \left[\frac{E_a - E_L}{RT} \right] \quad (II-3)$$

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température de l'adsorption.

La représentation de $\frac{P}{V_{ads} (P_0 - P)}$ en fonction de P/P_0 conduit théoriquement à une droite

d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{V_m C}$ et de pente $\frac{C-1}{V_m C}$; cependant la linéarisation n'est valable que

dans le domaine des pressions relatives P/P_0 (0,05-0,35) parce que la théorie BET ne tient pas compte de l'hétérogénéité du solide. On en déduit alors les valeurs de V_m et C et par conséquent, celle de la surface spécifique selon l'équation

$$S_{BET} = \sigma \frac{V_m N}{V_M} \quad (II-4)$$

σ : Aire d'encombrement superficiel de la molécule du gaz adsorbé.

N : Nombre d'Avogadro.

V_M : Volume molaire des gaz parfaits.

Marsh et Siemieniewska [5] suggèrent d'utiliser l'équation de Dubinin [6] pour évaluer les paramètres microporeux des carbones, car l'adsorbant remplit d'abord en volume les micropores d'un solide avant même la formation d'une couche complète.

❖ Théorie de Dubinin

L'origine de cette théorie est basée sur la corrélation entre la quantité adsorbée et la potentielle thermodynamique de Polanyi [7].

L'équation de Dubinin (II-5) s'écrit sous la forme :

$$\text{Log } W = \text{Log } W_0 - B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \text{Log}^2 \frac{P_0}{P} \quad (\text{II-5})$$

W : Volume de gaz adsorbé à la pression relative P/P_0 et à la température T .

W_0 : Volume nécessaire pour remplir les micropores.

β : Coefficient d'affinité de l'adsorbat.

L'équation (II-5) précédente peut également s'écrire sous la forme :

$$\text{Log } W = \text{Log } W_0 - D \left(RT \text{Log} \frac{P_0}{P} \right)^2 \quad (\text{II-6})$$

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

Où B représente la constante structurale de l'adsorbant reliée à son énergie caractéristique E_0 [8] par :

$$E_0 (\text{KJ.mole}^{-1}) = \frac{0.01915}{\sqrt{B}} \quad (\text{II-7})$$

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

$$W = \frac{V \times M}{24.3 \times 10^3 \times d} \quad (\text{II-8})$$

Où M et d représentent la masse molaire de l'adsorbat et sa masse volumique en phase adsorbée, à la température T , respectivement. Cette équation est valable dans le domaine des très faibles pressions relatives ($< 0,03$). Le tracé de $\text{Log } W$ en fonction de $(RT \text{Log } P_0/P)^2$ conduit à une droite dont l'ordonnée à l'origine obtenue par extrapolation est égale à $\text{Log } W_0$, (W_0 étant le volume microporeux du matériau).

II -1-4 Adsorption en phase aqueuse.

L'adsorption en phase liquide est un processus très complexe. En effet ce dernier est plus difficile à interpréter sur le plan théorique que le processus gaz-solide.

Ceci est probablement dû au fait qu'il ne se forme qu'une seule couche monomoléculaire, tout ajout supplémentaire est considérablement influencé par le pouvoir de solvation du solvant.

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 -1-4-1 Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est l'une des plus couramment utilisées; elle a été proposée en 1918 [9]. Ce modèle théorique, d'adsorption en couche monomoléculaire, 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 :

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

Avec :

Q_e (mg.g⁻¹): Quantité du soluté adsorbé, à l'équilibre.

Q_0 (mg.g⁻¹) : Quantité maximale du soluté adsorbé.

C_e (mg.L⁻¹) : Concentration résiduelle (à l'équilibre) du soluté non adsorbé.

K_L (L.g⁻¹) : Constante d'adsorption de Langmuir.

II -1-4-2 Modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide. Elle se présente sous la forme :

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II-10})$$

Où K_F est la constante de Freundlich liée à la capacité d'adsorption et n un paramètre qui traduit l'état de surface de l'adsorbant (degré d'homogénéité).

II -2 Cinétique d'adsorption et mécanisme mise en jeu

Dans le but d'identifier les mécanismes contrôlant la vitesse d'adsorption, une modélisation des cinétiques d'adsorption s'avère indispensable.

En général, on admet que le processus dynamique d'adsorption comporte trois étapes [10]:

- ❖ Le transfert de masse de la solution vers le matériau adsorbant,
- ❖ La diffusion à l'intérieure du matériau vers les sites actifs,
- ❖ L'adsorption.

Chaque étape peut être limitante et peut contrôler la cinétique globale d'adsorption. Ces étapes peuvent également intervenir simultanément. L'étude cinétique menée en batch permet de préciser la ou les étapes limitantes et de proposer un modèle adéquat pour décrire la cinétique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. Fripiat, J. Chaudisson, A. Jelli; chimie physique des phénomènes de surfaces, Masson, Paris. 1971.
- [2] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, « Adsoption, Surface Area and Porosity », 2nd Edition, Academic Press, London. 1982.
- [3] International Union of Pure and Applied Chemistry, Pure & Appl. Chem. 57(4) (1985) 603.
- [4] S. Brunnauer, P. H. Emmet, E. J. Teller, Journal of American Chemistry society. 60, (1938) 309
- [5] H. Marsh, T. Siemieniewska, Fuel, London. 44 (1967) 335
- [6] M. M. Dubinin, Ed. S. J. Gregg, London. 1979.
- [7] M. Polanyi, Deut. Physik. Ges. 16 (1914) 1012
- [8] M. M. Dubinin, E. D. Zaverina, Zh. Fiz. Khimii, 21, (1947) 1351
- [9] I. Langmuir; Journal of American Chemical society, 40 (1918) 1361
- [10] K. Wilmanski, K. Lipinski, Journal of Environement Engineering, V.115, n°1, 23150, (1989)

CHAPITRE III

METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III -1 Préparation des charbons actifs.

III-1-1 Préparation des déchets végétaux pour le processus d'activation

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'activation chimique des noyaux de jujube extraits, du fruit de NEBKA poussant dans la région de Médéa. Ces noyaux dérivent d'une variété appelée « *Zizyphus jujuba* ».

Les noyaux de jujube, préalablement lavés et séchés à 110 °C, sont broyés puis tamisés au moyen des tamis de type AFNOR pour ne retenir que la fraction des grains comprise entre 500 et 1000 µm. Ces grains sont séchés à 110 °C pendant 24 heures, avant leur utilisation.

III-1-2 Préparation des carbonisât

La préparation des carbonisât se fait en mélangeant une masse de grains de jujube avec l'activant dans une nacelle en alumine. La nacelle est positionnée au centre d'un tube en quartz de diamètre 40 mm. (Figure III-1).

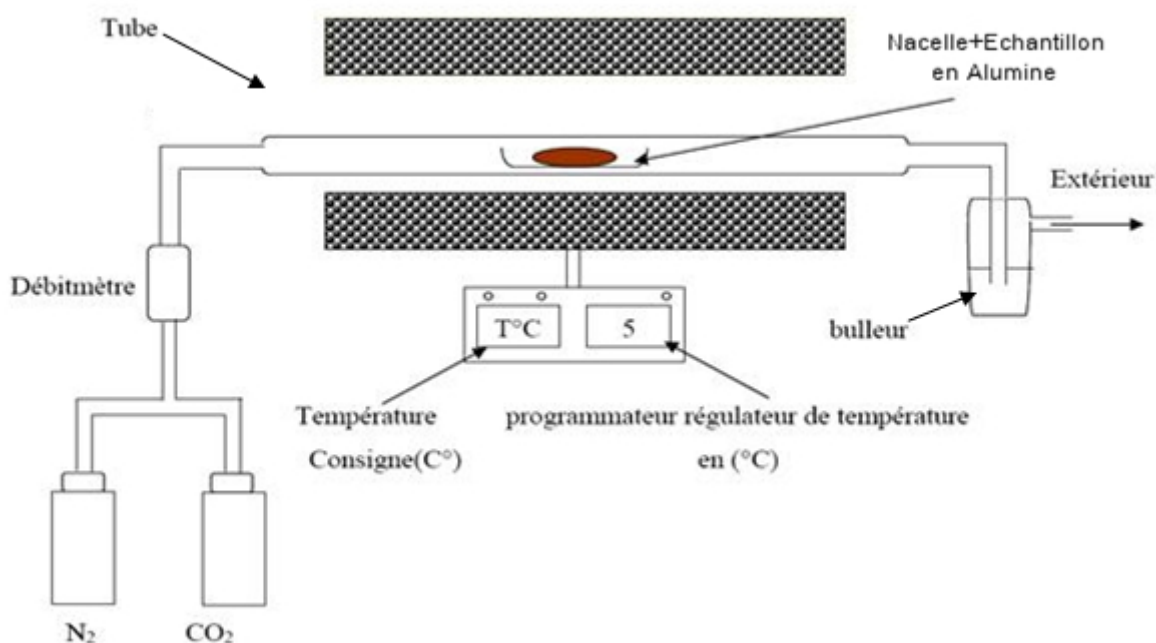


Figure III-1: Représentation schématique du montage utilisé pour l'activation chimique, physique ou combinée.

III-1-2-1 Effet de la méthode d'activation

III-1-2-1-1 Activation chimique par le chlorure de zinc

Des masses en grammes de poudre de ZnCl_2 (fourni par Prolabo de pureté 98 %), sont mélangées avec une masse de noyaux de jujube sous forme de grains de diamètre 500-1000 μm (proportion massique 1:1). Le mélange est écrasé pendant dix minutes afin de permettre son homogénéisation. L'activation se fait par chauffage sous atmosphère d'azote avec un débit de 6 L.h^{-1} , jusqu'à 650 $^{\circ}\text{C}$, avec une vitesse de 5 $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ avec un maintien, à cette température, pendant 2 heures. Après refroidissement chaque échantillon est traité par une solution d'acide chlorhydrique (0,1 N), sous reflux pendant 3 heures. Les chlorures sont éliminés par lavage à l'eau distillée chaude jusqu'à ce que le teste au nitrate d'argent soit négatif. Ensuite, l'échantillon est séché à l'étuve pendant 24 heures. On obtient ainsi le charbon actif noté NBZ.

III-1-2-1-2 Activation chimique par l'hydroxyde de potassium

Le charbon actif NBK, est obtenu par mélange d'une masse de noyaux de jujube sous forme de grains de diamètre 500-1000 μm , avec une masse d'hydroxyde de potassium à l'état poudre, (fourni par Prolabo, pureté 85 % proportion massique 1:1). Le mélange est écrasé pendant dix minutes afin de permettre son homogénéisation. L'activation se fait par chauffage sous atmosphère d'azote avec un débit de 6 L.h^{-1} , jusqu'à 800 $^{\circ}\text{C}$, avec une vitesse de 5 $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ et maintenu à cette température pendant 1 heure. Après refroidissement chaque échantillon est traité par une solution d'acide chlorhydrique (0,1N), sous reflux pendant 3 heures. Les chlorures sont éliminés par lavage à l'eau distillée chaude jusqu'à ce que le teste au nitrate d'argent soit négatif. Ensuite, l'échantillon est séché à l'étuve pendant 24 heures.

III-1-2-1-3 Activation combinée au $\text{ZnCl}_2/\text{CO}_2$

Pour le charbon actif NBZC, des masses en grammes de poudre de ZnCl_2 (fourni par Prolabo de pureté 98 %), sont mélangées avec une masse de noyaux de jujube sous forme de grains de diamètre 500-1000 μm (proportion massique 1:1). Le mélange est écrasé pendant dix minutes afin de permettre son homogénéisation. L'activation se fait par

chauffage sous atmosphère d'azote avec un débit de 6 L.h^{-1} , jusqu'à 800°C , une fois cette température atteinte, l'échantillon est soumis à un courant de gaz CO_2 de pureté 99,99 % pendant 2 heures avec un débit de 12 L.h^{-1} . Au terme de ce traitement, on substitue le CO_2 par de l'azote jusqu'au refroidissement du charbon. Une fois l'échantillon refroidi, il est traité par une solution d'acide chlorhydrique (0,1 N), pendant 3 heures sous reflux. Les chlorures sont éliminés par lavage à l'eau distillée chaude jusqu'à ce que le teste au nitrate d'argent soit négatif. Puis, l'échantillon est séché à l'étuve pendant 24 heures.

III-1-2-1-4 Activation à l'acide phosphorique

Pour l'obtention du charbon actif NBP, une masse de noyaux de jujube est mélangée avec de l'acide phosphorique liquide (fourni par Prolabo, pureté 75 %) à raison d'un ratio 1 g : 2 mL. Le mélange est laissé à l'abri de la lumière pendant 48 heures. L'activation se fait par chauffage sous atmosphère d'azote avec un débit de 6 L.h^{-1} , jusqu'à 475°C , avec une vitesse de 5°C.min^{-1} et maintenu à cette température pendant 2 heures. On laisse ensuite refroidir sous courant d'azote; l'échantillon est ensuite traité par de l'eau distillée sous reflux pendant 3 heures. Nous continuerons le lavage à l'eau distillée chaude jusqu'à l'obtention d'une valeur de pH très proche du milieu neutre (pH constant). Ensuite, l'échantillon est séché à l'étuve pendant 24 heures.

Nous avons regroupé les conditions expérimentales pour la préparation des carbonisât dans le tableau (III-1).

Tableau III-1: Récapitulatif des conditions expérimentales pour la préparation des charbons actifs [1].

Echantillon	Activation	Le ratio (echt/agent)	Température de Pyrolyse ($^\circ\text{C}$)	Vitesse de chauffage ($^\circ\text{C.min}^{-1}$)	Durée du palier (heure)
NBZ	Chimique : ZnCl_2 ,	1:1 (g/g)	650	5	2
NBZC	Mixte en une étape : ZnCl_2 , puis CO_2 ,	1:1 (g/g)	800	5	2
NBK	Chimique : KOH	1 :1 (g/g)	800	5	1
NBP	Chimique : H_3PO_4 ,	1:2 (g/mL)	475	5	2

III-1-3 Oxydation du charbon actif

Le charbon actif préparé précédemment, est soumis à une oxydation sous reflux, par une solution d'acide nitrique fourni par Prolabo, pureté 70 %. L'objectif de cette opération est la génération des fonctions acides de surface.

III-1-3-1 Mode opératoire

Une masse donnée de charbon actif est mise en suspension dans une solution d'acide nitrique de concentration 6 N à raison de 1 g / 10 mL. L'ensemble est traité sous reflux pendant 3 heures.

L'échantillon obtenu est lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH du filtrat soit constant. Les échantillons obtenus sont alors séchés à l'étuve.

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure (III -2).

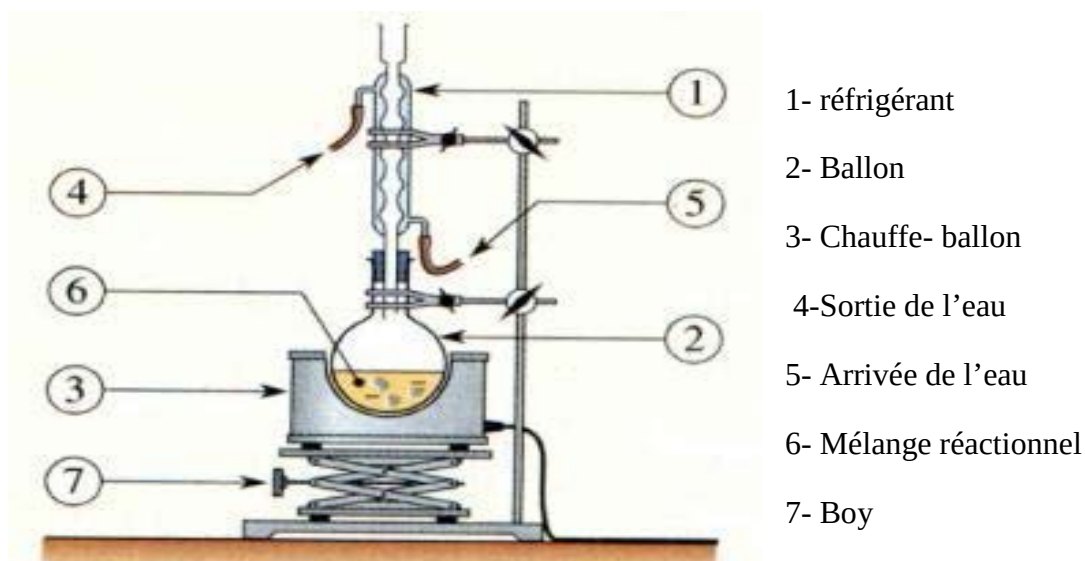


Figure III-2 : Schéma du dispositif expérimental de l'oxydation sous reflux.

Pour les méthodes de caractérisation chimique et physique de ce travail, nous avons étudié les quatre charbons actifs oxydés préparés précédemment ainsi qu'un charbon commercial CAC dont:

- NBZOX : Noyaux de jujube activés chimiquement par ZnCl_2 , carbonisés à 650 °C (palier de 2 heures) sous courant d'azote avec un débit de (6 L.h^{-1}), puis oxydé par HNO_3 (6 N) sous reflux durant 3 heures.
- NBZCOX: Noyaux de jujube activés chimiquement par ZnCl_2 , carbonisés à 800 °C sous courant d'azote avec un débit de (6 L.h^{-1}), puis activés physiquement par CO_2 , avec un débit de 12 L.h^{-1} (palier de 2 heures), ensuite oxydé par HNO_3 (6 N) sous reflux durant 3 heures.
- NBKOX: Noyaux de jujube activés chimiquement par KOH , carbonisés à 800 °C (palier de 1 heure) sous courant d'azote avec un débit de (6 L.h^{-1}), puis oxydé par HNO_3 (6 N) sous reflux durant 3 heures.
- NBPOX : Noyaux de jujube activés chimiquement par H_3PO_4 , carbonisés à 475 °C (palier de 2 heures) sous courant d'azote avec un débit de (6 L.h^{-1}), puis oxydé par HNO_3 (6 N) sous reflux durant 3 heures.
- CAC : Charbon commercial

III-2 Caractérisations physiques

III-2-1 Caractérisation de la texture poreuse

Les paramètres texturaux, relatifs aux différents échantillons étudiés, sont déterminés à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N_2 à la température de -196 °C.

La surface spécifique, le volume microporeux ainsi que le volume total des pores ont été évalués à partir des différentes isothermes obtenues. La surface est déterminée par la méthode de BET [2]. La technique la plus couramment utilisée pour mesurer la surface spécifique d'un solide fait appel à la physisorption d'un gaz à la surface du solide considéré. Les déterminations des isothermes d'adsorption, prises à la température de l'azote liquide, ont été réalisées au moyen d'un flow sorb de Micromeritics doté du logiciel ASAP 2010. L'expérience est maintenue jusqu'à une pression limite de vapeur saturante P_0 à laquelle la condensation apparaît. Il est donc usuel de porter en abscisse la pression relative P/P_0 . Les

solides (d'environ 50 mg) sont soumis à un dégazage à 130 °C sous vide (10^{-6} mm Hg). Le temps nécessaire à un cycle d'analyse d'adsorption désorption de l'azote à -196 °C est estimé entre 20 et 24 heures.

III-2-2 Caractérisation par microscope électronique à balayage

Contrairement à la microscopie électronique à transmission, qui étudie la structure interne d'un échantillon donné, le microscope électronique à balayage explore sa surface. Les structures les plus infimes sont examinées, permettant des avancées considérables dans les matériaux par exemple. Les interactions entre l'échantillon et le flux d'électrons émis engendrent une série de signaux. Ces signaux sont détectés et transformés en une image virtuelle de l'échantillon.

La morphologie externe a été visualisée sur des clichés à l'aide d'un microscope de Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois (LERMAB).

III-3 Caractérisations chimiques

III-3-1 Analyse élémentaire du charbon actif

La composition chimique des cinq charbons actif oxydés, non oxydés et le charbon commercial sont effectués au moyen d'un appareil Thermofinnigan FlashEA 1112, au service commun de la faculté des sciences et techniques (UHP, Nancy 1).

III-3-2 Détermination des points de charge nulle (PZC)

III-3-2-1 Principe

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

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

Quand un charbon actif est mis en suspension, le pH de la solution varie en fonction de la quantité du charbon ajoutée. Dans le cas d'une solution où le pH est basique, la surface du solide doit être chargée négativement, soit par désorption d'ions H^+ , soit par adsorption d'ions OH^- . Ceci entraîne évidemment une baisse de la valeur du pH qui se rapproche donc de celle de PZC.

III-3-2-2 Mode opératoire

Pour chaque type de charbon actif oxydé, nous avons préparé différentes suspensions de charbon variant de 5 à 20 % de masse. La masse initiale est de 0,05 gramme répartie dans des flacons, auxquels on a ajouté 50 mL d'une solution de NaCl (0,1 M). La solution de NaCl a été préparée avec une eau bidistillée et préalablement bouillie pour éliminer le CO_2 .

Les flacons ont été placés dans un bain thermostaté à $(20 \pm 1) ^\circ C$ et maintenus en agitation constante pendant 24 heures. Les pH des surnageants ont été ensuite mesurés.

III-3-3 Propriétés acido-basiques de surface : Dosage de Boehm

La méthode consiste à placer des échantillons de charbon actif oxydé dans un excès de solutions aqueuses basiques de forces différentes, à savoir la soude, le carbonate de sodium et le bicarbonate de sodium [3]. La base forte (soude) neutralise toutes les fonctions acides de surface. Le carbonate de sodium neutralise les sites forts (Les sites carboxyliques), et moyennement forts (les sites lactoniques) alors que le bicarbonate de sodium neutralise les acides forts uniquement.

Par titrage en retour et par différence entre les résultats obtenus, on a le nombre de fonction acide de chaque type. Dans cette section, nous nous intéressons uniquement à l'acidité et à la basicité totale des surfaces des charbons actifs. C'est donc la méthode simplifiée de Boehm [4, 5] qui a été adoptée.

Pour le dosage des fonctions acides, les expériences ont été réalisées de la manière suivante : pour chaque échantillon, une masse de 0,25 g est mise en suspension dans 25 mL de solution de concentration 0,05 N de NaOH, NaHCO_3 et Na_2CO_3 (produits Fluka, pureté supérieure à 98 %) contenues dans des flacons et maintenues en agitation constante dans un bain thermostat à $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ pendant 48 h. Il a été constaté que ce temps de traitement suffit pour obtenir des résultats de dosage reproductibles [6, 7]. La suspension est ensuite filtrée puis l'excès de base, n'ayant pas réagi avec la surface, est dosé en retour par HCl (0,05 N). Le mode opératoire est identique pour le dosage des fonctions basiques (neutralisation des fonctions basiques par HCl et le dosage en retour par NaOH).

Le nombre de sites de divers fonctions acides est calculé selon le schéma de la figure III-3 où en considérant que NaHCO_3 neutralise les groupes carboxyliques, Na_2CO_3 neutralise les groupes carboxyliques et les groupes lactones et NaOH neutralise les groupes carboxyliques, lactones et phénoliques.

Le nombre de sites basique est calculé à partir de la quantité de HCl qui a réagit avec le charbon.

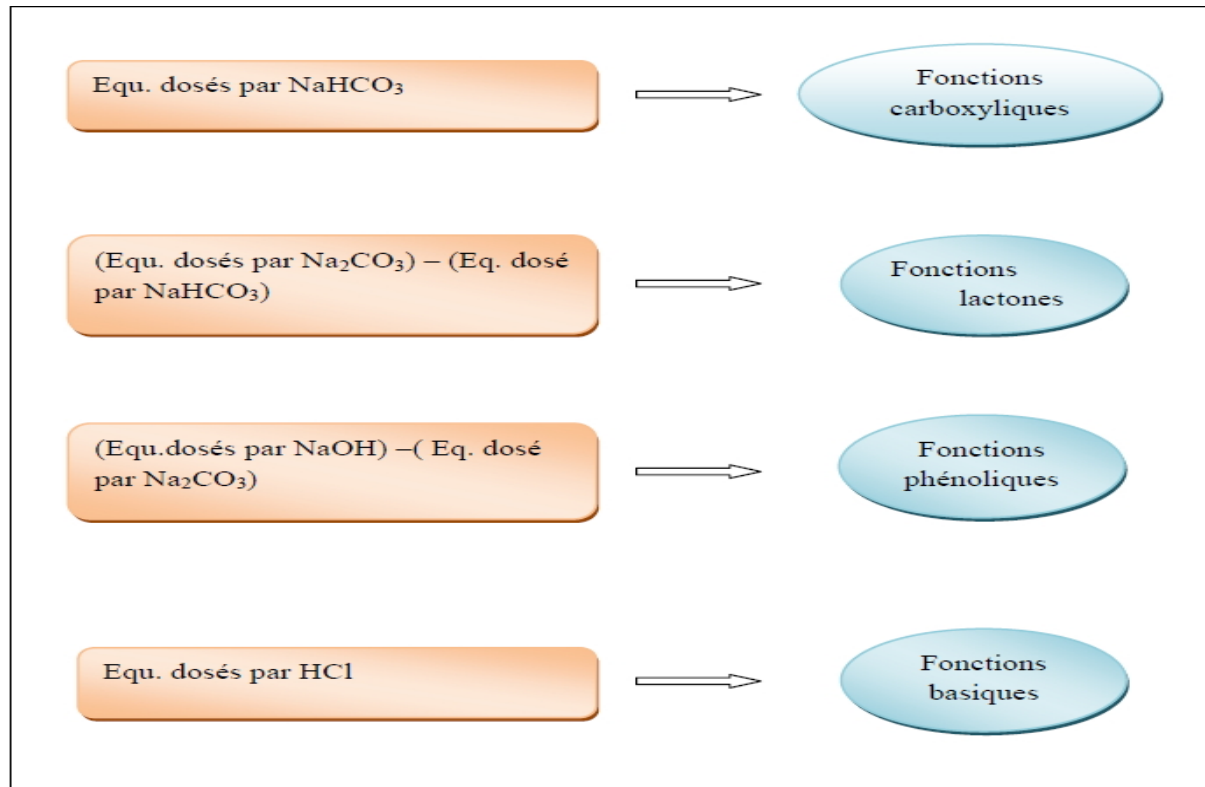


Figure III-3: Méthode de calcul des teneurs des différents groupements fonctionnels de surface

III-3-4 Analyse par spectroscopie infrarouge

La spectrophotométrie infrarouge est un moyen d'analyse très performant pour l'identification des composés aussi bien organiques qu'inorganiques. Pratiquement chaque molécule possède un spectre IR unique.

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

La spectroscopie infrarouge est donc une technique très importante qui peut offrir des informations sur la structure du charbon actif, tels que les groupements fonctionnels de surface et peut créer des spectres de base pour les confronter avec des spectres de même charbon contenant des espèces adsorbées.

L'étude spectrale peut aussi fournir des informations sur les forces d'interactions impliquées dans le processus d'adsorption.

L'analyse que nous avons effectuée sur les échantillons de charbons actifs a été faite au moyen d'un spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier de type « Perkin-Elmer FT-IR 2000 ». Les spectres infrarouges ont été effectués au laboratoire LERMAB à Nancy.

Ce sont des spectres en transmission obtenus à partir d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, muni d'un détecteur spectral. Le temps d'acquisition est de 2 min et la résolution est de 2 cm^{-1} entre 4000 et 400 cm^{-1} .

Les échantillons sont mélangés à du KBr (1 mg de charbon avec 500 mg KBr). Le mélange est ensuite pressé à 9 tonnes pendant 5 minutes pour obtenir des pastilles.

III-4 Adsorption des acides humiques en phase aqueuse

Les substances humiques sont présentes dans le milieu aquatique et terrestre, en raison de la décomposition de la biomasse de plantes et d'animaux, qui sont généralement présentes dans les systèmes normaux. Les acides humiques (AHs) sont des composants principaux des substances humiques et ils contiennent des parties hydrophiles et hydrophobes avec des groupes fonctionnels tels que les groupes carboxyliques, phénoliques, carbonyliques et

hydroxyles (figure III-4). Il est bien connu que les acides humiques (AHs) sont des structures supramoléculaires contenant des molécules bio-organiques relativement petites assemblées principalement par des forces dispersives faibles telles que la force de Van Der Waals, le π - π et les interactions de liens CH- π [8].

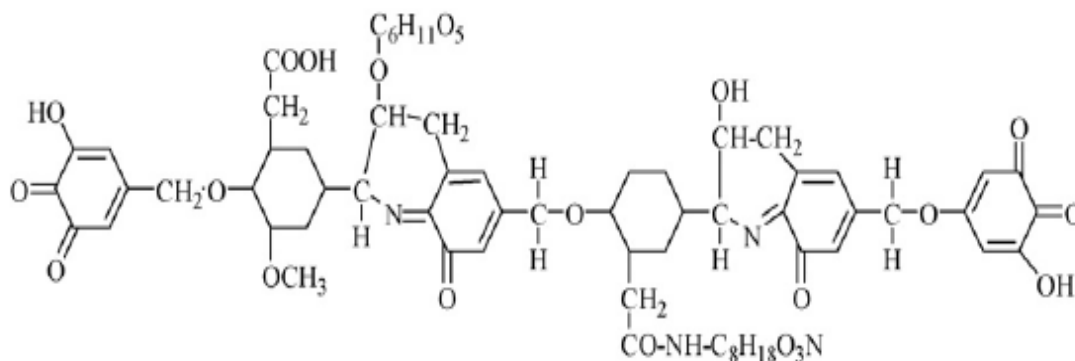


Figure III-4 : Structure d'une molécule d'acide humique proposé [9].

Les acides humiques peuvent poser un problème dans la production d'eau potable à partir des eaux de surface dues à plusieurs raisons:

- (i) la couleur, goût et odeur qui l'accompagnent.
- (ii) leur potentiel de formation des sous-produits cancérogènes de désinfection (par exemple, trichloromethanes, acides haloacetic) pendant l'étape de chloruration dans des traitements d'eau potable.
- (iii) leur potentiel d'encrassement des membranes et des résines d'échange ionique [10]. Ils sont employés couramment dans beaucoup d'industries comme émulsifions.

III-4-1 Préparation des acides humiques

Les acides humiques utilisés sont des produits commerciaux fournis par (société Across, USA). Ces composés se présentent sous forme de poudre brune. Une solution concentrée de 1 g.L⁻¹ est préparée en dissolvant 1 g d'acide humique dans 62,5 mL de NaOH (2 N) puis complétée jusqu'à 1 litre par de l'eau distillée. Cette solution est agitée pendant 24 heures et conservée à l'abri de la lumière à 4 °C [11].

III-4-2 Méthode de dosage.

III-4-2-1 Spectroscopie UV-Visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les absorbances. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre Jasco-560V piloté par un ordinateur. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées. Des échantillons témoins sans adsorbants sont préparés afin de vérifier qu'il n'y a aucune interférence au cours du temps.

III-4-2-2 Etalonnage de l'appareil

Nous avons exploité la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution-mère de concentration donnée $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-Visible.

Nous établissons aussi la droite d'étalonnage représentant l'absorbance A , au maximum de la bande d'absorption, qui se situe à la longueur d'onde de 386 nm, en fonction de la concentration C et qui obéit à la relation de Beer Lambert. Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités de l'adsorbat fixé depuis sa mise en contact jusqu'à 48 heures d'agitation.

Les concentrations en micropolluant et les masses de l'adsorbant sont mis dans des flacons avec un tube témoin sans adsorbant servant de référence. Les échantillons sont prélevés à intervalles de temps précis.

III-4-2-3 Calcul des quantités adsorbées

Un calcul simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbé est exprimée en μmoles , μg ou mg de soluté par gramme de solide adsorbant.

Celle-ci est donnée, dans le cas des isothermes, par la relation suivante:

$$Q_e = (C_o - C_e) \frac{V}{m} \quad (\text{III-1})$$

Q_e : Quantité d'adsorbat à l'équilibre (mg.g^{-1}).

C_o : Concentration initiale de l'adsorbat (mg.L^{-1}).

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg.L^{-1}).

V : Volume de la solution de l'adsorbat (L).

m : Masse du charbon actif (adsorbant) (g).

Dans le cas de l'étude cinétique d'adsorption des molécules organiques en milieux aqueux sur les charbons, la relation est pratiquement la même, sauf que la quantité adsorbée dépend du temps:

$$Q_e = (C_o - C_t) \frac{V}{m} \quad (\text{III-2})$$

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

C_o : Concentration initiale de l'adsorbat (mg.L^{-1}).

C_t : Concentration de l'adsorbat restante au temps t (mg.L^{-1}).

V : Volume de la solution de l'adsorbat (L).

m : Masse du charbon actif (adsorbant) (g).

III-4-3 Cinétique d'adsorption

III-4-3-1 Effet du temps de contact sur la cinétique d'adsorption

L'étude de l'influence du temps d'agitation sur l'adsorption s'est déroulée comme suit: 50 mL d'une solution de 10, 50 et 100 mg.L^{-1} de notre composé est ajouté à 0,05 g de charbon actif préparé; le mélange est soumis à une agitation mécanique à $(20 \pm 1) ^\circ\text{C}$ dans un bain thermostaté pendant des périodes de temps différentes (5 à 1440 minutes).

Les échantillons sont filtrés; le surnageant est analysé par spectrophotométrie UV-Visible. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbes $Q_t = f(t)$. Dans tous les tests d'adsorption, nous avons donc opté pour un temps de 24 heures afin d'assurer l'équilibre entre les différentes phases.

III-4-3-2 Modèles cinétiques d'adsorption

III-4-3-2-1 Constante de vitesse d'adsorption du premier ordre (modèle de Lagergreen)

Pour cette étude la relation du premier ordre a été appliquée [12] :

$$\log (Q_e - Q_t) = -\frac{K_1}{2,3} t + \log Q_e \quad (\text{III-3})$$

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

Q_t : Quantité de l'adsorbât au temps t (mg.L^{-1}).

t : Temps (heure).

K_1 : Constante de vitesse d'adsorption de premier ordre (h^{-1}).

En portant $\log (Q_e - Q_t)$ en fonction du temps t , on déduit la constante de vitesse d'adsorption K_1 à partir de la pente de la droite.

III-4-3-2-2 Constante de vitesse d'adsorption du second ordre

Le mécanisme de la vitesse d'adsorption à l'équilibre de second ordre est exprimé par l'équation [13]:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e^2 K_2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (\text{III-4})$$

K_2 : Constante de vitesse de second ordre d'adsorption ($\text{g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$).

Q_e : Quantité de l'adsorbât à l'équilibre.

K_2 et Q_e : Peuvent être calculés à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite t/Q_t en fonction de t .

III-4-3-2-3 Constante de vitesse de diffusion

Nous avons utilisé la relation de Weber et Morris [14] :

$$Q_e = K_{diff} t^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-5})$$

En portant Q_e en fonction de la racine carrée du temps, la pente de la droite permet de déduire la constante de diffusion d'adsorption K_{diff} .

III-4-4 Isothermes d'adsorption

L'adsorption des acides humiques étudiés est réalisée en réacteur discontinu dans une série de petits flacons en verre de 250 mL. Nous introduisons des masses (m) d'adsorbant 50

mg, auxquelles nous ajoutons un même volume (50 mL) de solution de micropolluant de concentration constante.

Ces erlenmeyers fermés sont mis dans un bain thermostaté avec une oscillation horizontale régulée à 200 coups par minute (cps.min⁻¹) pendant un temps de contact moyen de 24 heures au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est prétendu déjà atteint. Par la suite, le contenu de l'erlenmeyer est centrifugé puis filtré et les filtrats sont analysés dans les mêmes conditions par spectroscopie UV-Visible à la longueur d'onde maximale appropriée.

Les isothermes d'adsorption sont réalisées à température ambiante (20 ± 1)°C et la durée d'agitation est la même pour tous les flacons.

III-4-5 Modélisation de l'isotherme d'adsorption

III-4-5-1 Modèle de Langmuir [15]

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

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

$$Q_e = Q_0 [K_L C_e / (1 + K_L C_e)] \quad (\text{III-6})$$

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

$$Q_e = Q_0 K_L C_e \quad (\text{III-7})$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbé, le terme ($K_L C_e$) devient largement supérieur à 1. Cela implique que Q_e tend vers Q_0 .

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

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_0} + \frac{1}{Q_0} C_e \quad (\text{III-8})$$

A partir de cette équation, on peut tracer C_e / Q_e en fonction de C_e . L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $1 / Q_0$ et d'ordonnée à l'origine $1 / Q_0 K_L$; ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : Q_0 et K_L .

C_e (mg.L⁻¹) : Concentration de l'adsorbat en solution à l'équilibre.

Q_e (mg.g⁻¹) : Quantité adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant.

Q_0 (mg.L⁻¹) : Capacité maximum d'adsorption.

K_L : Constante de l'adsorption.

On obtient alors des droites dont la pente est $1/ Q_0$ et l'ordonnée à l'origine $1/ K_L Q_0$. Pour chaque droite obtenue, nous avons déterminé le coefficient de corrélation R^2 .

III-4-5-2 Modèle de Freundlich [16]

L'isotherme de Freundlich est décrite par l'équation :

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{III-9})$$

Q_e (mg.g⁻¹) : Quantité des composés organiques adsorbée par un gramme d'adsorbant.

C_e (mg.L⁻¹) : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre.

K_F (L.g⁻¹) et $1/n$: Constantes de Freundlich associés respectivement à la capacité et à l'affinité d'adsorption.

La forme logarithmique donne une équation linéaire :

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{III-10})$$

L'extrapolation de cette équation pour C égale C_0 , à condition que C_0 égale une constante, (la concentration initiale en soluté), donne la capacité extrême d'adsorption dans le

domaine de concentration étudié. A partir des valeurs expérimentales de C_e et Q_e , nous avons calculé au moyen de la régression linéaire, les valeurs de K_F et n . Les valeurs des constantes ainsi que les coefficients de corrélation R^2 .

III-4-6 Effet du pH sur l'adsorption des acides humiques par les charbons actifs

Le pH joue un rôle important sur la cinétique d'adsorption. L'étude de l'adsorption du soluté sur le charbon actif oxydé et le charbon commercial est effectuée, selon les cas pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 11. Le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté associé aux différentes formes chimiques présentes en fonction du pH. Ce dernier est ajusté si besoin en début d'expérience avec de l'hydroxyde de sodium (0,05 N) (Ridel-de Haën) (99 % de pureté) ou de l'acide chlorhydrique (0,05 N) (Ridel-de Haën) (36 % de pureté) et son évolution est contrôlée en fonction du temps.

L'effet de ce paramètre est examiné sur le soluté utilisé et sur les cinq charbons. La valeur du pH intermédiaire est obtenue sans addition de soude ou d'acide; elle correspond au pH de la solution (eau bidistillée + composé organique).

III-4-7 Effet de la température sur l'adsorption en milieu aqueux

La température a un effet remarquable sur le phénomène de l'adsorption en milieux aqueux dans ce contexte. L'influence de la température sur l'adsorption a été étudiée à différentes concentrations 10, 50 et 100 mg.L⁻¹ pour la solution d'acide humique, et des quantités de 50 mg de charbon actif oxydé et non oxydé (commercial) ont été préparées et introduites dans 50 mL de solution d'acide humique à différentes températures (20, 30, et 40 °C).

III-4-8 Paramètres thermodynamiques

L'étude de l'effet de la température sur l'adsorption des acides humiques en milieux aqueux sur les charbons actifs obtenus, nous ont permis de déterminer certains paramètres thermodynamiques spécifiques, pour ces charbons actifs :

En appliquant la relation :

$$K_C = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (\text{III-11})$$

K_C : Constante d'équilibre.

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

C_e : Concentration à l'équilibre (mg.L^{-1}).

La variation d'enthalpie standard d'adsorption ΔH^0 est déterminée par une relation qui lie la constante relative d'équilibre K_C à la chaleur d'adsorption et à la température T, soit

$$\ln K_C = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (\text{III-12})$$

En portant $\ln K_C$ en fonction de $1/T$, on obtient une droite dont la pente permet de déterminer ΔH^0 (en kJ.mol^{-1}), et l'ordonnée à l'origine permet de calculer la variation de l'entropie d'adsorption ΔS^0 (en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

Enfin, la valeur de la variation de l'enthalpie standard libre d'adsorption ΔG^0 (en kJ mol^{-1}) est déduite à partir de l'équation suivante :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C \quad (\text{III-13})$$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] O. Benturki, Thèse de Doctorat d'Etat, faculté de chimie, USTHB, Alger. (2008)
- [2] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309
- [3] H. B. Boehm and M. Voll, Carbon. 8 (1970) 227
- [4] M. Gurrath, T. Kuretzky, H. P. Boehm, L. B. Okhlopkova, A. S. Lisitsy, V. A. Likhlovov, Carbon. 38 (2000) 759
- [5] H. B. Boehm, Carbon. 32 (5) (1994) 759
- [6] H. Marsh, Fuel. 44 (1965) 253.
- [7] J. B. Donnet, Bull. Soc. Chim. Fr. 3 (1968) 929.
- [8] R. Sutlon, G. Sposito, Molecular structure in soil humic substances. The new view, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 9009.
- [9] T. S. Anirudhan, P. S. Suchithra, S. Rijith Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 326 (2008) 147
- [10] R. Wilbulswan, D. A. White, R. Rautiu, Removal of humic substances from water by alumina-based Al-hydroxy intercalated clays, Environ. Technol. 19 (1998) 627
- [11] Faiza .Zermane, Mémoire de Magister Université de SAAD DHLEB (institut de chimie industrielle). (2000)
- [12] S. Lagergreen, K. Svenska, Vetenskapsad. Handl. 24 (1898) 1.
- [13] Y. S. Ho and G. McKay, Chem. Eng. J, 70 (1998) 115.
- [14] W. J. J. Weber, J.C. Morris, J. Sanitary Eng. Division American Society. Engrs. 89SA2, 31(1963).
- [15] I. Langmuir, J. Am. Chem .Soc. 40 (1916) 1361.
- [16] H. M. Freundlich, J. Phys. Chem, 57 (1906) 385.

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS

IV-1 Caractérisation du charbon actif

IV-1-1 Caractérisation physique

IV-1-1-1 Adsorption d'azote

La figure IV-1 représente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sur les différents charbons actifs oxydés issus du noyau de jujube.

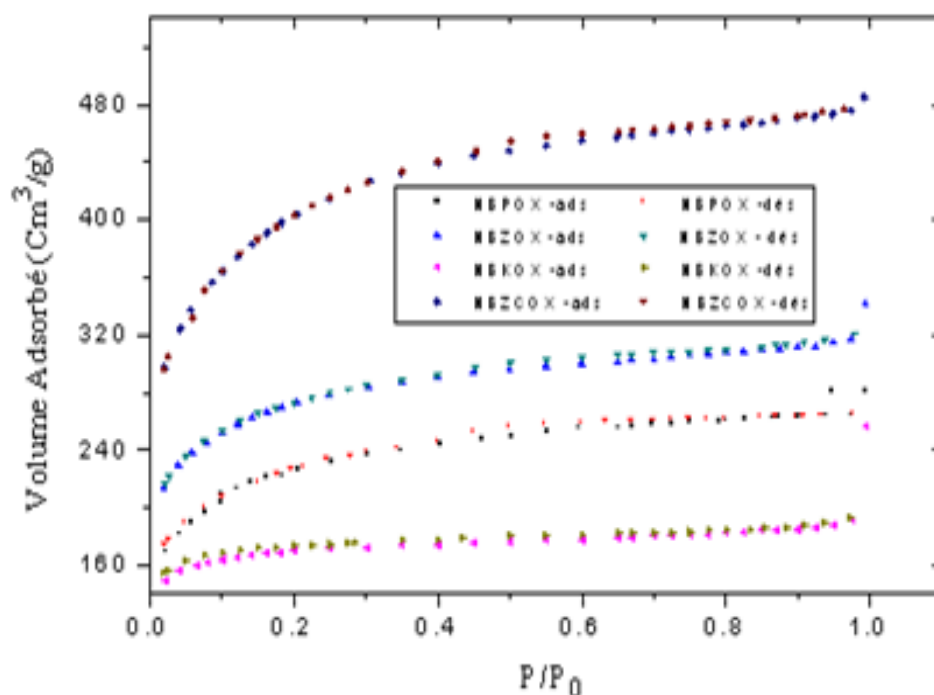


Figure IV-1 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote sur les différents charbons actifs oxydés issus du noyau de jujube.

Comme le montre la figure IV-1, les isothermes d'adsorption-désorption obtenus sur les charbons actifs oxydés NBZOX, NBPOX et NBKOX sont de type I et seul le charbon actif oxydé NBZCOX est de type II selon la classification de l'IUPAC [1]. Dans le cas des charbons actifs NBZOX, NBPOX et NBKOX, la branche d'adsorption est horizontale dans tout le domaine de la pression relative (0,1-1) ; ceci est dû au remplissage total des micropores à basse pression relative ($P/P_0 = 0,1$). Cette caractéristique montre que la texture poreuse de ces trois charbons actifs est principalement microporeuse. Il en est de même pour le charbon NBZCOX mais avec une taille des pores relativement plus large.

Il est important de noter aussi qu'il y a une mésoporosité développée pour le charbon actif NBZCOX.

Nous représentons les valeurs des surfaces spécifiques, volume microporeux des charbons actifs NBZC, NBZ, NBP et NBK oxydés, non oxydés et le charbon commercial dans le tableau IV-1.

Tableau IV-1: Caractéristiques texturales des charbons actifs.

Charbon actif	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3.g^{-1}$)	S_{micro} ($m^2.g^{-1}$)	Surface de micropore %	$S_{més}$ ($m^2.g^{-1}$)	Surface de Mésopore %
CAC	1172	0,360	688,76	58,77	483,24	41,23
NBZC	1277	0,306	672,25	52,65	604,75	47,35
NBZCOX	970	0,170	411,29	42,44	558,71	57,56
NBZ	1184	0,372	825,94	69,76	358,06	30,23
NBZOX	645	0,157	351,68	54,52	293,32	45,48
NBP	1329	0,281	814,12	61,25	514,88	38,74
NBPOX	568	0,128	329,88	58,08	238,12	41,92
NBK	764,8	0,343	619,27	80,90	145,50	19,10
NBKOX	388	0,148	305,40	78,71	82,6	21,29

Il ressort des valeurs de ce tableau que le traitement à l'acide nitrique du charbon actif réduit considérablement les valeurs des paramètres texturaux (S_{BET} , V_{micro}). La réduction du volume microporeux, et de la surface équivalente est attribuée à la fixation des groupements oxygénés à la surface lors du traitement acide [2]. Ces groupements fonctionnels sont fixés sur la plus part des sites actifs, c'est-à-dire à l'entrée des pores; ce qui gêne l'accessibilité des isothermes d'adsorption d'azote à l'intérieur de la microporosité; par conséquent, le volume d'adsorption diminue [3-10]. La surface spécifique est variable d'un charbon actif oxydé à un autre: de $388 m^2.g^{-1}$ pour le charbon NBKOX à $970 m^2.g^{-1}$ pour le NBZCOX.

Le classement suivant a pu être établi en fonction du volume microporeux :

$$CAC > NBZCOX > NBZOX > NBKOX > NBPOX.$$

IV-1-1-2 Etude de la texture poreuse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les figures IV-(2a-2d) présentent les observations réalisées par le MEB sur les surfaces des charbons actifs oxydés ; NBZCOX, NBZOX, NBKOX et NBPOX.

L'étude par le microscope électronique à balayage montre la présence de cavités, plus au moins homogènes, sur les surfaces des charbons actifs préparés. Ces cavités diffèrent d'un charbon à un autre, par la réaction de l'agent oxydant sur la surface du charbon actif.

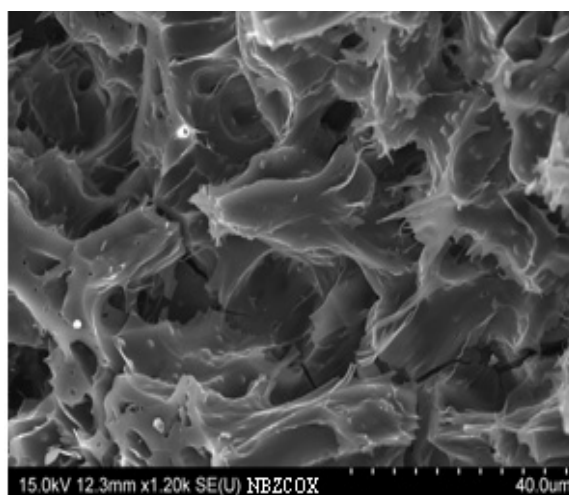


Figure IV-2a : Cliché du microscope électronique à balayage du charbon actif oxydé NBZCOX préparé par l'activation combinée (ZnCl_2 / CO_2) (650 °C/ 800 °C pendant 2 heures)

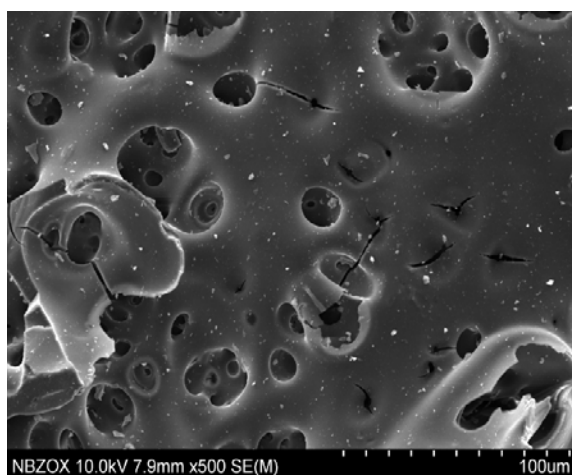


Figure IV-2b : Cliché du microscope électronique à balayage du charbon actif oxydé NBZOX préparé par l'activation chimique au ZnCl_2 (650 °C pendant 2 heures).

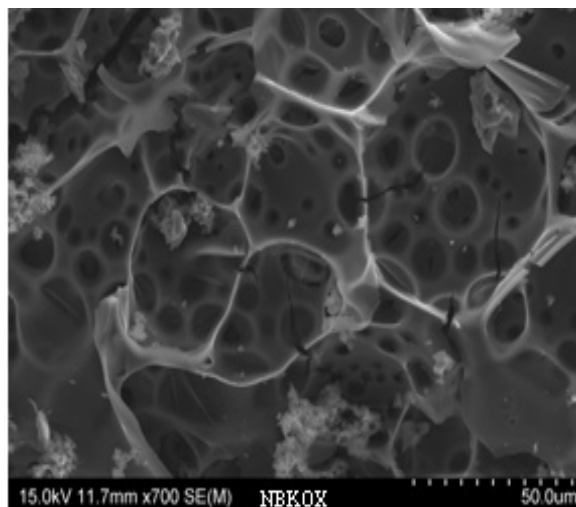


Figure IV-2c : Cliché du microscope électronique à balayage du charbon actif oxydé NBKOX préparé par l'activation chimique à l'hydroxyde de potassium KOH (800 °C pendant 1heure).

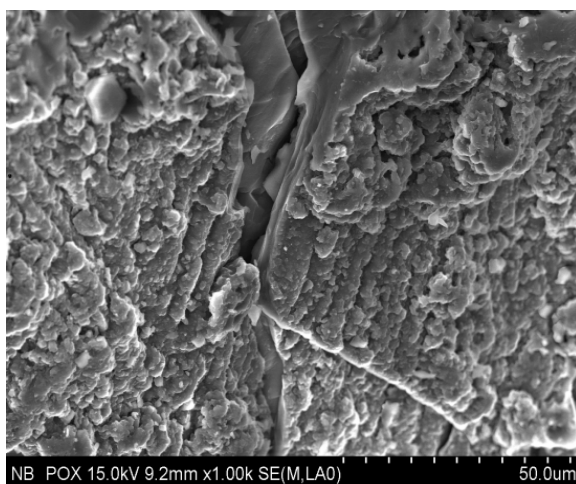


Figure IV-2d : Cliché du microscope électronique à balayage du charbon actif oxydé NBPOX préparé par l'activation chimique à l'acide phosphorique H_3PO_4 (475 °C pendant 2 heures).

IV-1-2 Caractérisation chimique

IV-1-2-1 Analyse élémentaire

Les compositions élémentaires des charbons actifs à partir des noyaux de jujube sont regroupées dans le tableau IV-2.

Tableau IV-2: Composition centésimale (massique %).

Echantillon	C(%)	H(%)	N(%)	O(%)
NBP	83,63	0,90	0,58	14,59
NBPOX	51,42	1,76	1,69	45,13
NBZ(*)	76,65	1,21	0,61	21,53
NBZOX	57,17	0,65	0,51	41,67
NBZC(*)	74,47	0,90	0,86	23,77
NBZCOX	59,49	0,89	1,57	38,05
NBK(*)	71,93	0,57	0,17	27,33
NBKOX	55,80	1,44	0,62	42,14
CAC	88,29	0,43	0	11,28

O (%) est déterminé par différence.

(*) : [11]

Les compositions élémentaires des charbons actifs obtenus à partir des noyaux de jujube sont différentes, d'un charbon actif à un autre; la méthode d'activation influe sur la composition centésimale. Le traitement à l'acide nitrique des charbons actifs entraîne une augmentation du pourcentage de l'oxygène et une diminution du pourcentage de carbone par rapport à ceux non traités [11].

L'augmentation en oxygène à établi dans l'ordre suivant :

NBPOX > NBKOX > NBZOX > NBZCOX > CAC

IV-1-2-2 Point de charge nulle (PZC)

La figure IV-3 représente les résultats obtenus par la mesure de point de charge nulle.

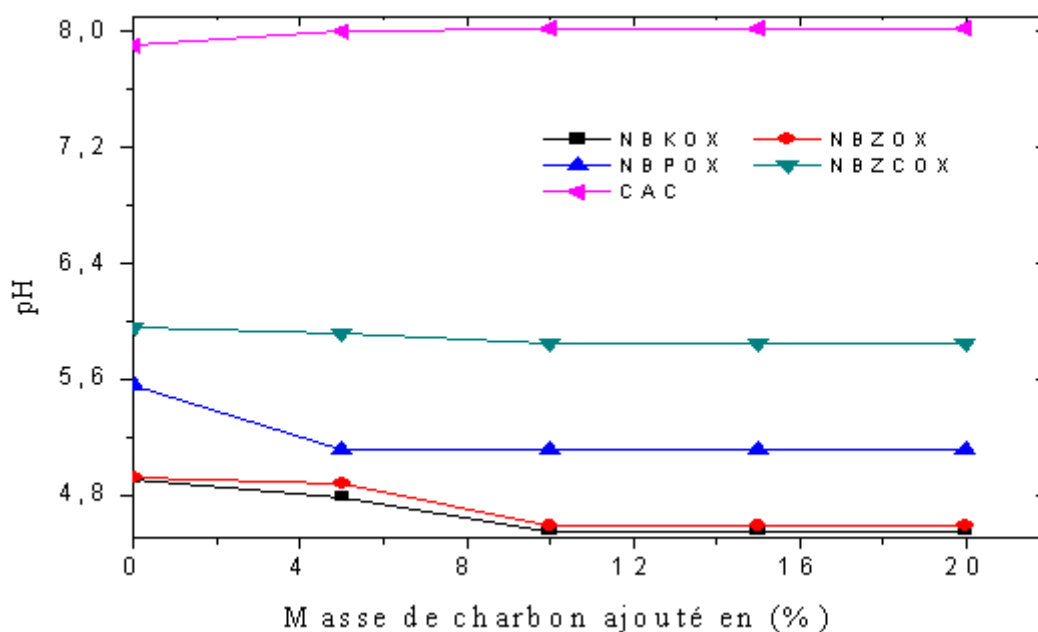


Figure IV-3 : Courbes PZC (Le pH du surnageant en fonction du pourcentage du charbon actif ajouté à la masse initiale du même charbon).

La figure IV-3 montre que le charbon actif, CAC, présente un caractère plus ou moins basique. D'autre-part, les échantillons NBPOX, NBKOX, NBZOX, et NBZCOX présentent un caractère acide qui traduit le nombre important de sites acides introduit lors du processus d'oxydation.

Le tableau IV-3 regroupe les valeurs des PZC obtenues pour les charbons actifs oxydés NBPOX, NBKOX, NBZOX, NBZCOX et CAC.

Tableau IV-3 : Valeurs des pH (PZC) des charbons actifs étudiés

Charbon Actif	pH (PZC)
NBPOX	5,11
NBKOX	4,52
NBZOX	4,59
NBZCOX	5,84
CAC	8,02

IV-1-2-3 Titration acido-basique : Dosage de Boehm

Dans le tableau IV-4, nous avons regroupés les résultats obtenus, après le dosage des différents sites acides et basiques, sur l'ensemble des échantillons. Ces valeurs montrent que

les charbons oxydés ont un caractère acide très important et ce caractère augmente remarquablement par rapport à chaque charbon non oxydé.

Tableau IV-4: Résultats du dosage de Boehm

CA	Groupes Phénoliques (méq.g ⁻¹)	Groupes Carboxyliques (méq.g ⁻¹)	Les sites acides	Les sites basiques
NBP	2,53	0,09	4,43	0,88
NBPOX	1,73	4,64	6,37	4,72
NBK	-	1,10	0,31	1,85
NBKOX	1,99	4,72	6,71	4,76
NBZ	-	2,30	0,43	-
NBZOX	1,89	4,80	6,69	4,53
NBZC	-	2,50	0,81	0,30
NBZCOX	1,67	4,25	5,93	4,55

L'oxydation du charbon actif, par une solution d'acide nitrique fait augmenter considérablement la teneur en groupements acides. Ceci peut expliquer en tenant compte du fait que l'acide nitrique est un oxydant fort, il peut oxyder des atomes de carbone de surface et leur fait perdre des électrons pour être chargés positivement. En même temps, l'oxygène (en solution) serait un anion qui pourrait se fixer sur les carbones chargés et ceci entraîne la formation des oxydes de surface [12]. Néanmoins, la teneur en groupements basiques augmente clairement dans le cas des échantillons traités par les solutions de concentrations 6N d'acide; elle est liée vraisemblablement à la création de carbone aromatique après élimination du carbone amorphe à haute concentration.

IV-1-2-4 Analyse par spectroscopie infrarouge

Les spectres FT-IR du charbon actif oxydé par une solution d'acide nitrique à l'ébullition sous reflux pendant trois heures sont représentés sur la figure IV-4.

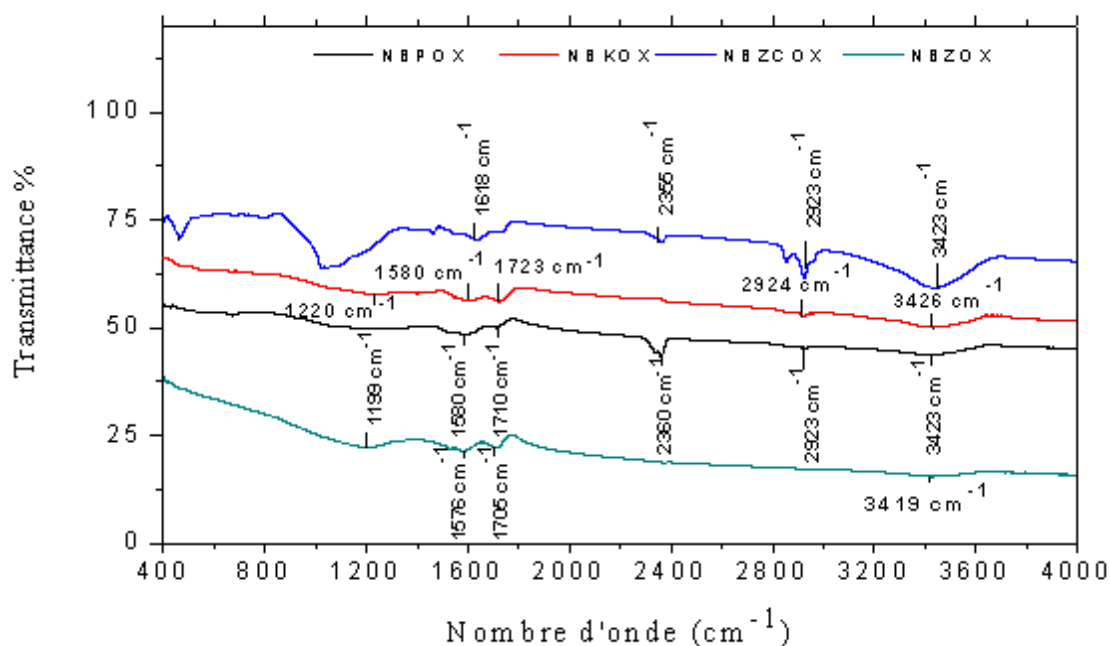


Figure IV-4: Spectre FT-IR des différents charbons actifs oxydés.

Nous remarquons que les quatre spectres sont similaires, et la seule différence observée entre eux est l'intensité relative des pics. Ce fait nous montre clairement que le traitement du charbon actif par la solution d'acide nitrique sous reflux a permis d'introduire des groupements fonctionnels à la surface du charbon actif.

Sur la figure IV-4, Nous avons présenté les principales bandes de vibrations des spectres IR pour les quatre charbons actifs oxydés. Les principales bandes enregistrées sont situées dans la région $3440\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, $2370\text{--}2313\text{ cm}^{-1}$, $1742\text{--}1544\text{ cm}^{-1}$ et $1472\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$.

La caractérisation de ces charbons par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, a donné lieu à des spectres dont les bandes de vibrations sont principalement situées

- Dans la région $3440\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, la bande correspond à la vibration --OH est très intense pour tous les charbons.
- Dans la région $2500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$, la bande correspond à la vibration C=C est très intense pour les charbons NBPOX et NBZCOX.
- Dans la région $1742\text{--}1544\text{ cm}^{-1}$, la bande correspond à la vibration C=O est remarquable pour les charbons NBPOX, NBZOX et NBKOX.

- Dans la région $1472\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, la bande correspond à plusieurs types de vibrations, parmi lesquelles on cite C-O dans les groupements alcooliques et phénoliques ainsi que les vibrations associées aux :- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, -CH_3 , C=C... [13].

IV-2 Résultats de l'adsorption en milieux aqueux

IV-2-1 Dosage de l'adsorbat en solution

Il est possible de doser les acides humiques en solution aqueuse par mesure directe en spectrophotométrie UV-Visible.

Le dosage de l'adsorbat est effectué suivant la loi de Beer-Lambert [14]; la courbe d'étalonnage est une droite donnée par :

$$A = \lambda_{\epsilon} l C \quad (\text{IV-1})$$

Où :

-A : L'absorbance.

$-\lambda_{\epsilon}$: Le coefficient d'extraction en $\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}.\text{L}$ ou bien $\text{g}^{-1}.\text{cm}^{-1}.\text{L}$

-L : La longueur de la cuve en cm.

-C : La concentration en mol.L^{-1} ou g.L^{-1} .

A partir de la courbe d'étalonnage, en mesurant l'absorbance des solutions initiales et finales surnageantes, on déduit les quantités adsorbées. La courbe d'étalonnage de l'adsorbat est représentée par la figure IV-05

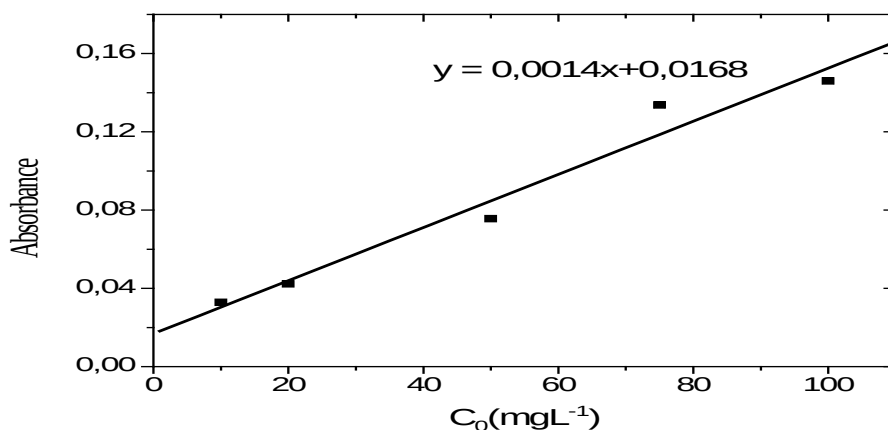


Figure IV-05: Courbe d'étalonnage relative à la solution aqueuse des acides humiques

IV-2-2 Cinétique d'adsorption

Les courbes qui correspondent aux cinétiques d'adsorptions des acides humiques sur les différents charbons actifs oxydés et le charbon commercial sont représentées par les figures IV-(6a-.6e).

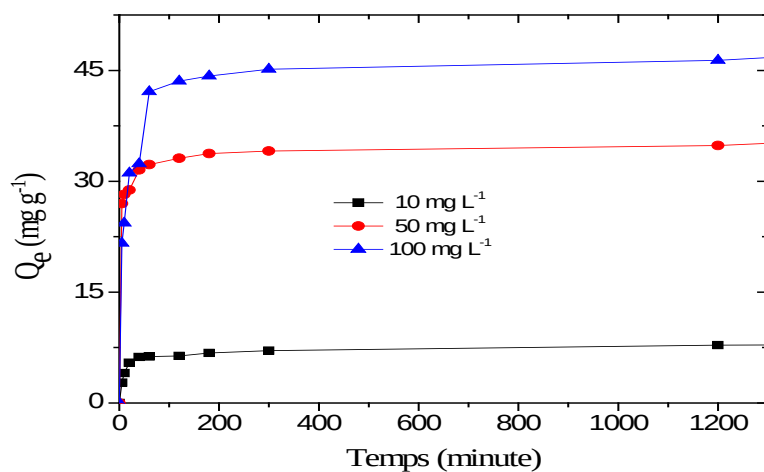


Figure IV-6a: Cinétiques d'adsorption des acides humiques à différentes concentration sur le charbon NBKOX.

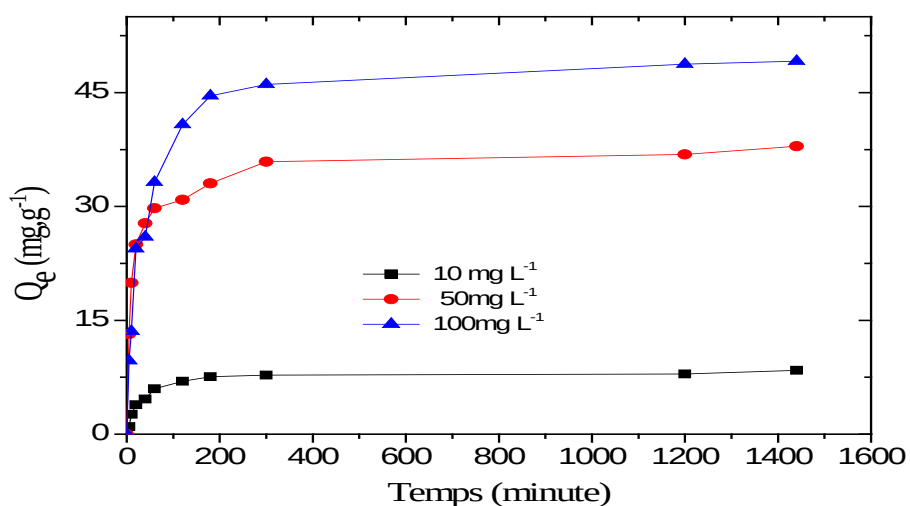


Figure IV-6b: Cinétiques d'adsorption des acides humiques à différentes concentration sur le charbon NBPOX.

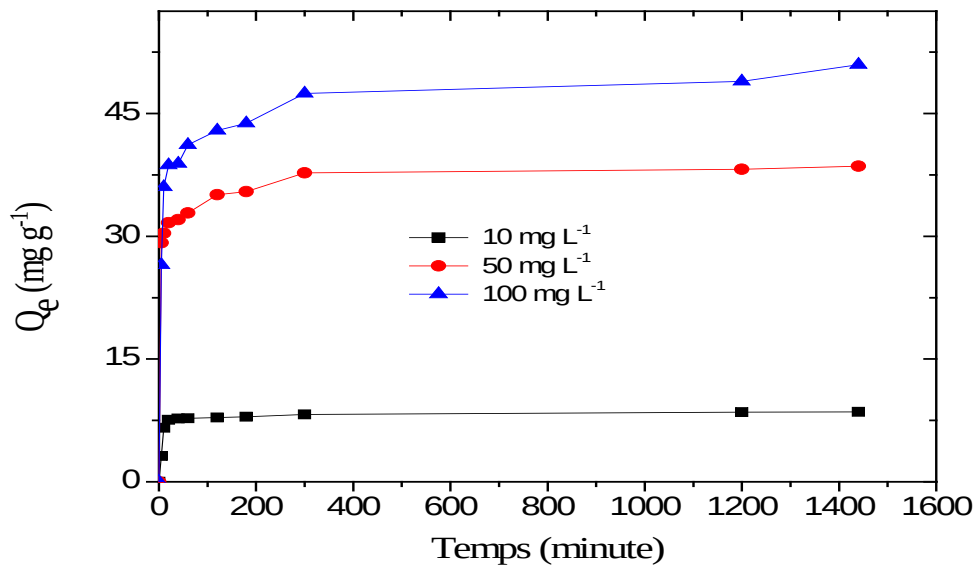


Figure IV-6c: Cinétiques d'adsorption des acides humiques à différentes concentration sur le charbon NBZOX.

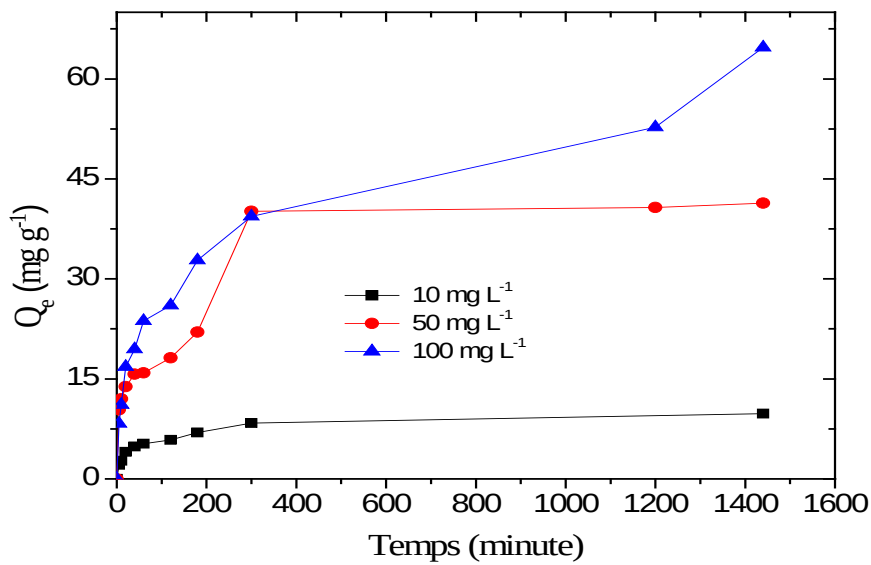


Figure IV -6d: Cinétiques d'adsorption des acides humiques à différentes concentration sur le charbon NBZCOX.

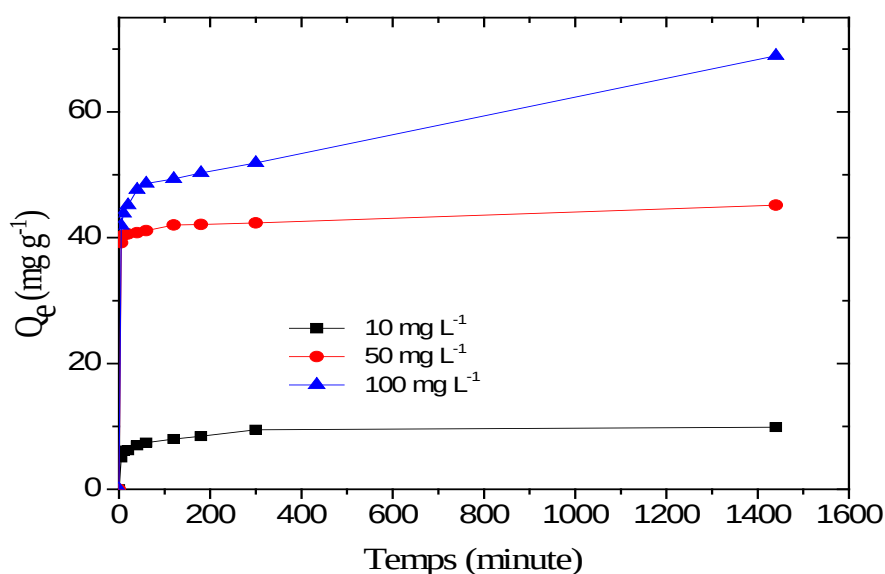


Figure IV-6e: Cinétiques d'adsorption des acides humiques à différentes concentration sur le charbon CAC.

D'après ces figures on constate que l'adsorption des AHs sur le NBZCOX est plus rapide que sur le reste des adsorbants. L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 300 minutes.

Les courbes qui correspondent aux taux d'adsorptions des acides humiques à l'équilibre sur les différents charbons actifs oxydés et le charbon commercial sont représentées par les figures IV-(7a-7e).

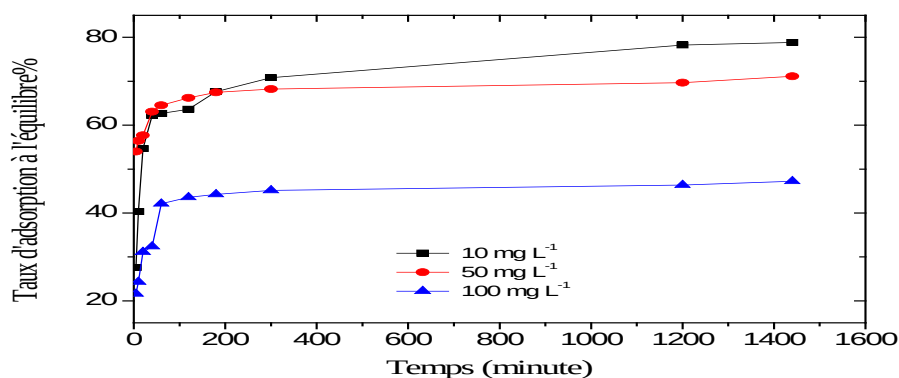


Figure IV-7a: Taux d'adsorption des acides humiques à différentes concentration sur le charbon NBKOX à l'équilibre.

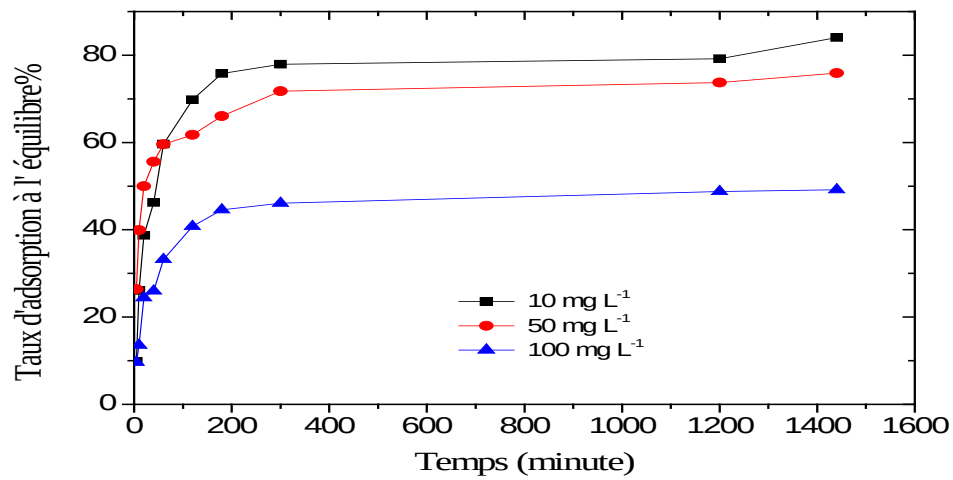


Figure IV-7b: Taux d'adsorption des acides humiques à différentes concentration sur le charbon NBPOX à l'équilibre

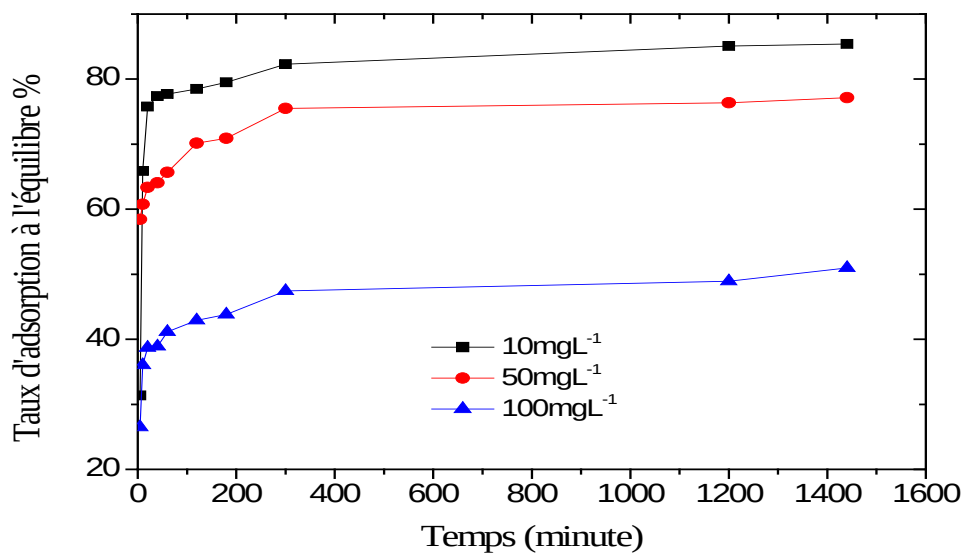


Figure IV-7c: Taux d'adsorption des acides humiques à différentes concentration sur le charbon NBZOX à l'équilibre

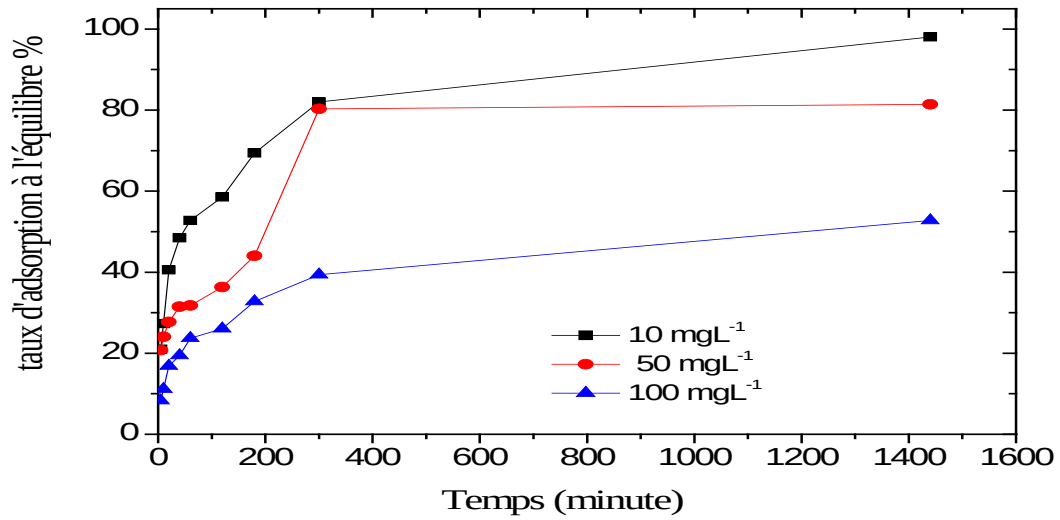


Figure IV-7d: Taux d'adsorption des acides humiques à différentes concentration sur le charbon NBZCOX à l'équilibre

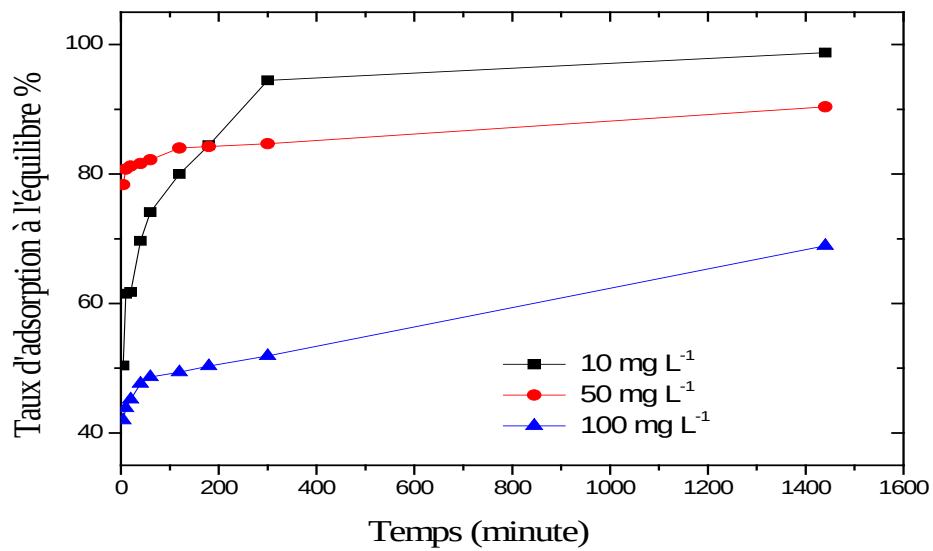


Figure IV-7e: Taux d'adsorption des acides humiques à différentes concentration sur le charbon CAC à l'équilibre.

Les taux d'adsorption des AHs à différentes concentrations initiales et sur les différents charbons sont regroupés dans le tableau IV-5.

Tableau VI-5: Les taux d'adsorption des AHs pour les différentes concentrations

Charbon	Taux % (10 mg.L ⁻¹)	Taux % (50 mg.L ⁻¹)	Taux % (100 mg.L ⁻¹)
NBPOX	84,04	75,90	49,15
NBZOX	85,41	77,13	50,98
NBZCOX	98,02	82,70	64,72
NBKOX	78,84	71,11	47,24
CAC	98,77	90,39	68,93

Par ailleurs; les quantités des AHs adsorbées par NBZCOX sont plus importantes que dans les autres cas. En effet, pour un temps de contact de 1440 minutes, le taux d'adsorption est de l'ordre de 75,9 % pour NBPOX, 77,13 % pour NBZOX, 71,11 % pour NBKOX, 82,7 % pour le NBZCOX et 90,39 % pour le charbon commercial.

A partir de ces résultats expérimentaux, nous nous sommes intéressés à différents modèles cinétiques d'adsorption afin d'évaluer les grandeurs cinétiques caractéristiques des charbons préparés.

On constate que l'ordre croissant d'adsorption des AHs pour tous les charbons obtenus est le suivant : NBKOX < NBPOX < NBZOX < NBZCOX < CAC.

IV-2-3 Paramètres cinétiques d'adsorption

IV-2-3-1 Constantes de vitesse d'adsorption des AHs sur les charbons actifs.

IV-2-3-1-1 Constante de vitesse d'adsorption du premier ordre

Le modèle de la vitesse d'adsorption du premier ordre est présenté sur la figure IV-08. Les courbes sont des droites qui ne passent pas par l'origine; les meilleures linéarisations obtenues sont au bout de cinq heures d'adsorption.

Les constantes de vitesse d'adsorption K_1 , les coefficients de corrélations et les quantités adsorbées des adsorbats à l'équilibre calculées à partir de ce modèle cinétique, sont présentées sur le tableau IV-06.

La constante de vitesse d'adsorption K_1 la plus élevée est observée pour le charbon actif oxydé NBZCOX ($0,557 \text{ h}^{-1}$).

Cependant ce modèle n'est pas applicable pour la cinétique d'adsorption des composés organiques choisis dans cette étude par les charbons actifs préparés, les quantités des adsorbats obtenues par le calcul sont différentes de celles obtenues expérimentalement et les coefficients de corrélation sont très différents de 1, ceci a été déjà observé par d'autre auteurs [15].

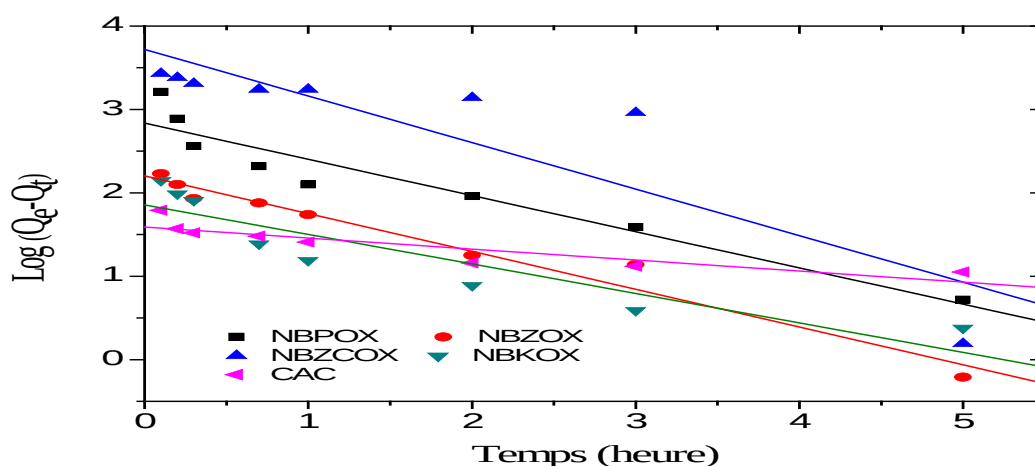


Figure IV-08: Cinétique d'adsorption du premier ordre des AHs ($C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$) par les charbons actifs oxydés et le charbon commercial ($m = 50 \text{ mg}$ et $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

IV -2-3-1-2 Constante de vitesse d'adsorption du second ordre

Le modèle de vitesse d'adsorption du second ordre est également présenté sur la figure IV-09. On constate qu'il s'agit de droites qui passent par l'origine. Les valeurs des constantes de vitesse de second ordre K_2 et les coefficients de corrélations sont regroupés dans le tableau IV-06.

La valeur de constante de vitesse K_2 la plus élevée est observée pour le charbon actif oxydé NBKOX ($0,392 \text{ mg}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{h}^{-1}$).

Les coefficients de corrélation sont très proches de 1(0,999).

La capacité d'adsorption Q_e (cal) est beaucoup plus proche de la valeur expérimentale Q_e .

Le modèle de vitesse d'adsorption de second ordre est favorable dans le cas de l'adsorption des acides humiques par les charbons actifs obtenus à partir des noyaux de jujube.

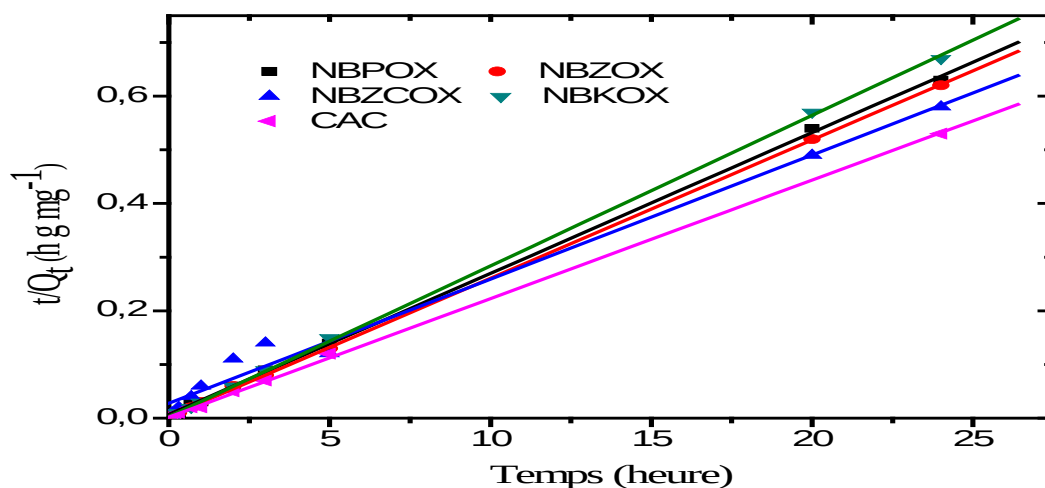


Figure VI-09: La cinétique d'adsorption du second ordre pour l'adsorption des AHs par les différents charbons actifs oxydés et le charbon commercial.

Tableau IV-06 : Constantes de vitesse d'adsorption des AHs par les charbons actifs oxydés, et le charbon commercial.

Constante de vitesse d'adsorption (Premier ordre)					Constante de Vitesse d'adsorption (Seconde ordre)			
AH	CA	Qe (mg.g ⁻¹)	K ₁ (h ⁻¹)	Qe (cal) (mg.g ⁻¹)	R ₁ ²	K ₂ (mg ⁻¹ .g.h ⁻¹)	Qe (cal) (mg.g ⁻¹)	R ₂ ²
10 mg.L⁻¹	CAC	09,88	0,439	04,32	0,973	0,345	10,10	0,999
	NBZCOX	09,80	0,301	06,74	0,969	0,121	10,10	0,997
	NBZOX	08,54	0,383	01,75	0,591	0,961	08,62	0,999
	NBPOX	08,40	0,507	05,33	0,899	0,267	08,40	0,998
	NBKOX	08,36	0,238	03,53	0,685	0,312	08,26	0,997
50 mg.L⁻¹	CAC	45,19	0,133	04,91	0,792	0,242	45,45	0,999
	NBZCOX	41,35	0,557	41,18	0,776	0,018	43,48	0,988
	NBZOX	38,56	0,454	09,07	0,970	0,208	40,00	0,999
	NBPOX	37,95	0,433	17,01	0,919	0,097	38,46	0,999
	NBKOX	35,56	0,354	14,36	0,838	0,392	35,71	0,999
100 mg.L⁻¹	CAC	65,85	0,095	21,09	0,801	0,032	66,67	0,996
	NBZCOX	64,72	0,240	55,87	0,947	0,011	62,50	0,969
	NBZOX	50,98	0,310	16,26	0,875	0,090	52,63	0,999
	NBPOX	49,15	0,534	31,85	0,931	0,050	50,00	0,999
	NBKOX	47,24	0,515	17,60	0,797	0,110	47,62	0,999

IV-2-3-1-3 Constante de diffusion intra particule d'adsorption

La diffusion est un phénomène qui influe sur l'adsorption des acides humiques sur le charbon actif. Des études antérieures ont montré que la diffusion des particules en milieux aqueux peut présenter une courbe avec une multilinéarité, ce qui indique que la diffusion est constituée avec deux ou plusieurs étapes. La première partie est plus nette, elle représente l'adsorption à la surface extérieure qui est rapide ou l'étape instantanée d'adsorption. La

deuxième partie est la phase d'adsorption progressive, ou la diffusion limitée. La troisième partie est le stade final de l'équilibre, où la diffusion intraparticule commence à ralentir à cause de très faible concentration du soluté dans la solution. Le modèle de diffusion de la deuxième partie dans cette étude est présenté sur la figure IV-10.

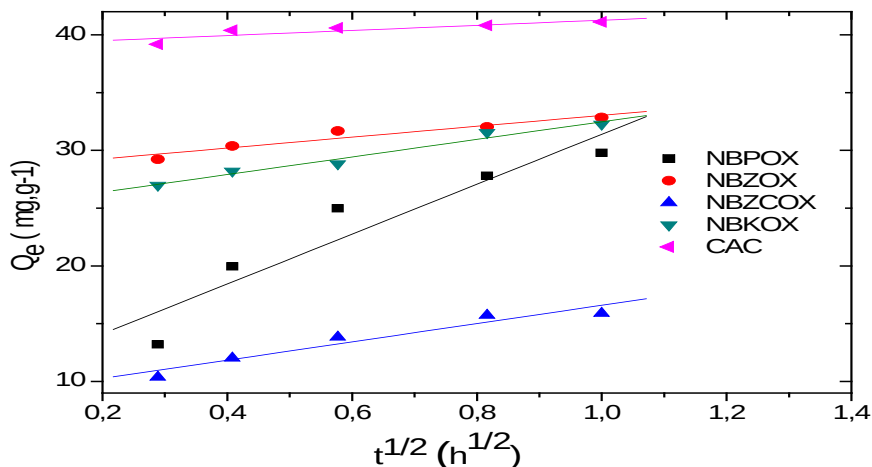


Figure IV-10: Diffusion d'adsorption intraparticulaire des AHs ($C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$) par les charbons actifs oxydés et le charbon commercial ($m = 50 \text{ mg}$ et $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

La diffusion des AHs en solution aqueuse adsorbé par les charbons actifs oxydés NBPOX, NBZCOX, NBZOX, NBKOX et le charbon commercial présentent un processus de deux étapes d'adsorption, de la surface d'adsorption et de la diffusion intraparticule.

La première partie linéaire indique la couche limite d'adsorption à la surface tandis que la deuxième partie linéaire est due à la diffusion intraparticule dans les pores du charbon [15]. Les constantes de diffusion interparticule sont regroupées dans le tableau IV-07.

Tableau IV-07: Constantes de diffusion intraparticulaire d'adsorption des AHs sur les charbons actifs oxydés et le charbon commercial.

Charbon	K_{diff}	R^2
NBPOX	21,586	0,888
NBZOX	4,702	0,917
NBZCOX	7,203	0,966
NBKOX	7,607	0,975
CAC	2,204	0,752

Il ressort des résultats relatifs à K_{diff} que la diffusion influe sur l'adsorption des acides humiques par les charbons actifs. Toutefois l'adsorption d'une substance organique en solution aqueuse est considérée comme un processus assez complexe parce qu'il peut comporter la diffusion de couche de frontière des macropores et mésopores ainsi que la diffusion intraparticulaire. Ces phénomènes sont rapportés dans la littérature [15, 16].

IV-2-4 Estimation des capacités d'adsorption

IV-2-4-1 Isotherme d'adsorption des acides humiques

Nous avons calculé les quantités des AHs adsorbés en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre à la température 20 °C.

La figure IV-11 représente l'isotherme d'adsorption de ce composé sur les cinq adsorbants.

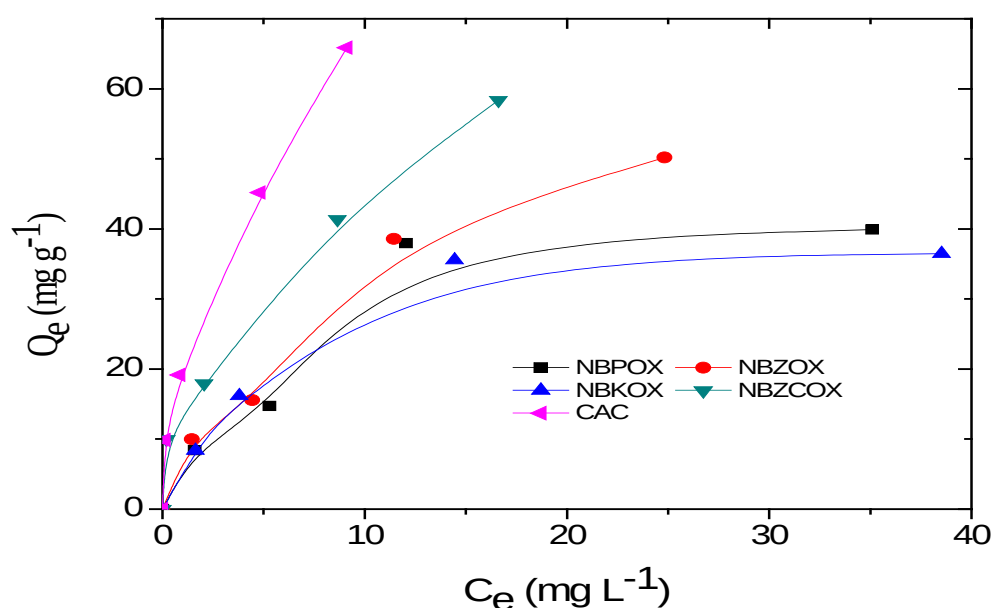


Figure IV-11 : Isothermes d'adsorption des AHs par les charbons actifs oxydés et le charbon commercial ($t = 24$ h, $m = 50$ mg, $T = 20$ °C et $V = 50$ mL).

Les isothermes montent dans les étapes initiales avec plus haute inclinaison à faible concentration C_e et le Q_e évalué indiquer qu'initialement il y a nombreux sites accessibles aisément. Tandis que, un plateau est atteint dans toutes les courbes qui indiquent finalement que

l'adsorbant est saturé à ce niveau. L'adsorption des AHs sur les charbons actifs oxydé est de type L selon la classification de Giles et al [17], montrant une grande affinité entre les AHs et le charbon oxydé NBZCOX et le charbon commercial par rapport aux charbons actifs oxydés NBZOX, NBPOX et NBKOX.

IV-2-4-2 Modèles des isothermes d'adsorption des acides humiques sur les charbons actifs oxydés et le charbon commercial.

Pour l'étude des isothermes d'adsorption des acides humiques sur les charbons oxydés et le charbon commercial, nous avons fait appel aux modèles classiques de Langmuir et de Freundlich. A partir de ces deux modèles nous avons déduit les capacités ultimes d'adsorption de chacun des charbons vis-à-vis de la molécule étudiée.

➤ Modèle de Langmuir

La figure IV-12 représente les transformées linéaires de Langmuir; a partir des valeurs expérimentales de C_e et Q_e , nous avons calculé au moyen de la régression linéaire, K_L et Q_0 .

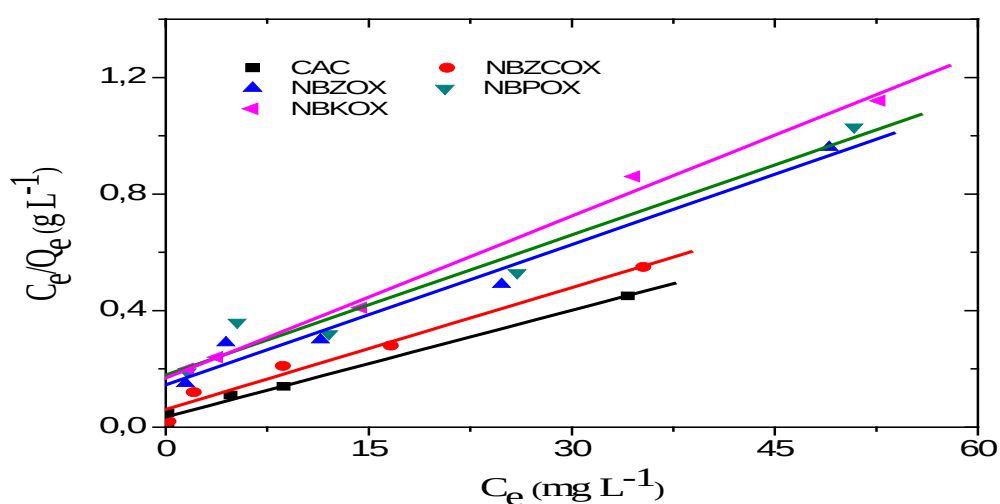


Figure IV-12 : Transformées linéaires des isothermes d'adsorption de Langmuir

➤ Modèle de Freundlich

La figure IV-13 représente les transformées linéaires de Freundlich, à partir des valeurs expérimentales de C_e et Q_e , nous avons calculé au moyen de la régression linéaire, K_F et n .

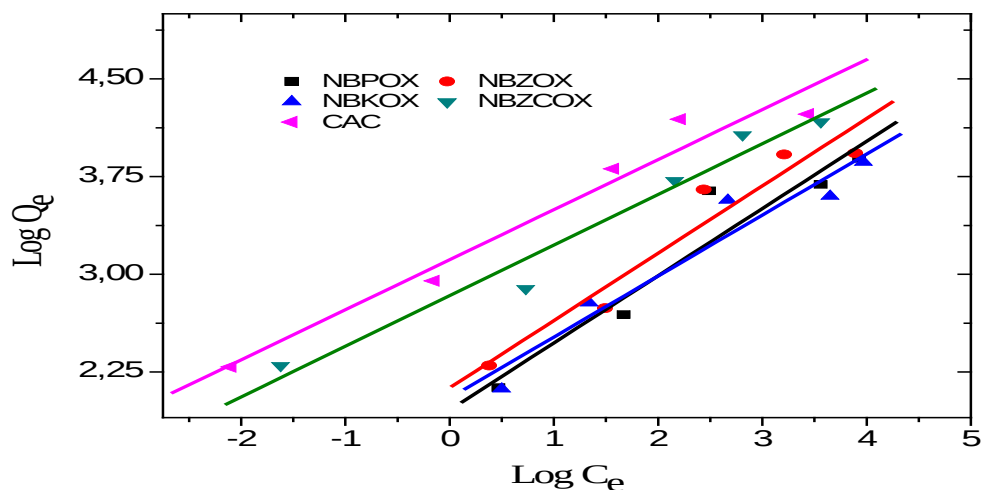


Figure IV-13 : Transformées linéaires des isothermes d'adsorption de Freundlich.

Les valeurs de K_L , Q_0 , K_F et n , ainsi que les coefficients de corrélation sont regroupés dans le tableau IV-08.

Tableau IV-08: Constante des isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich des AHs sur les charbons actifs oxydés et le charbon commercial.

Charbon	Langmuir				Freundlich		
	Q_0 (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	$Q_0 K_L$ (L.g ⁻¹)	R_1^2	K_F (mg.g ⁻¹) (mg ⁻¹ .L) ^{1/n}	n	R_2^2
CAC	83,33	0,38	31,25	0,993	22,47	2,60	0,961
NBZCOX	76,92	0,22	16,67	0,978	09,78	2,02	0,949
NBZOX	62,50	0,11	07,09	0,976	18,47	2,78	0,980
NBPOX	58,85	0,08	04,59	0,882	07,07	1,94	0,915
NBKOX	52,63	0,12	06,06	0,996	07,82	2,15	0,932

Les résultats du tableau IV-08 montrent que :

- La capacité d'adsorption des acides humiques sur le charbon actif, dépend de sa texture poreuse. La valeur de la capacité ultime Q_0 croît quand la surface spécifique du charbon actif augmente. La valeur maximale correspond au charbon actif oxydé NBZCOX. L'ordre d'évolution de la capacité d'adsorption Q_0 des charbons actifs oxydés et du charbon commercial suit la séquence $NBKOX < NBPOX < NBZOX < NBZCOX < CAC$. Des conclusions similaires ont été trouvées, pour l'adsorption des AHs et de la pyridine [18, 19].
- Le mécanisme d'adsorption des AHs est déterminé, par des interactions d'électrons « π - π » et la formation du complexe (donneur-accepteur), selon deux facteurs :
 - ❖ Le premier facteur suppose que les atomes d'oxygène liés au carbone réduisent la densité d'électron π et affaiblissent les forces de dispersion entre les électrons π du noyau aromatique, et ceux des carbones de surface.
 - ❖ Le second facteur postule que le mécanisme d'adsorption est basé sur la formation de complexes donneur-accepteur, entre les électrons de surface des groupements carbonyles (donneurs), et les noyaux aromatiques des acides humiques (accepteurs) [20-25].
- Les coefficients de corrélation R^2 sont voisins de 1 et montrent qu'il y a une bonne corrélation entre les résultats obtenus et le modèle utilisé (Langmuir).
- Les valeurs de n sont comprises entre 1 et 10, confirment que les matériaux carbonés utilisés ont une bonne affinité pour les composés utilisés.

IV-2-5 Effet du pH sur l'adsorption des acides humiques

La figure IV-14 présente l'effet du pH de la solution aqueuse sur l'adsorption des acides humiques.

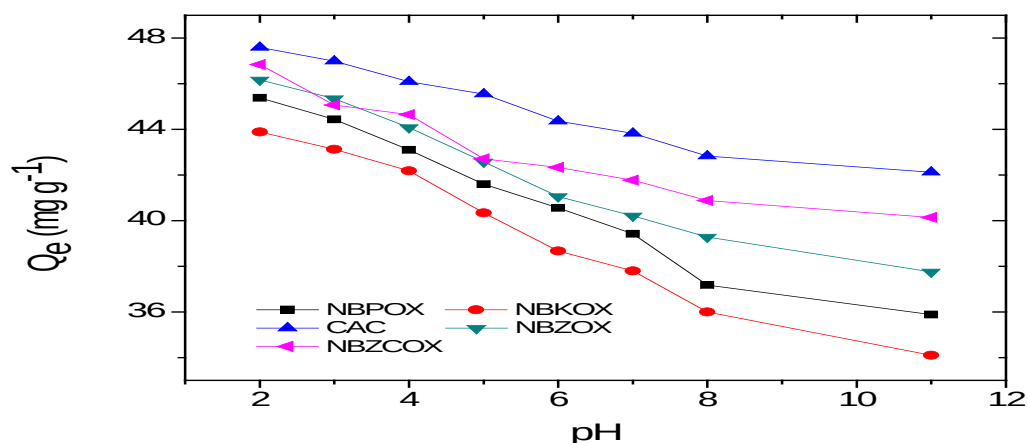


Figure IV-14: Quantité des AHs ($C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$) adsorbée par les différents charbons actifs oxydés et le charbon commercial en fonction du pH.

L'effet du pH sur l'adsorption des AHs a été rapporté sur d'autres adsorbants [26-29].

Les acides humiques se composent de plusieurs composés polymériques parmi eux des groupes fonctionnels (carboxyliques et phénoliques).

À pH basique, les espèces anioniques des AHs donnent des OH^- pour occuper les sites actifs du charbon, entraînant la diminution de l'adsorption des AHs.

À pH acides, l'adsorption des AHs est maximale, cela est due à la réduction de charge des acides humiques faiblement acides [27, 28].

En outre, les valeurs de pH de point de charge nulle (PZC) (voir le tableau IV-5) des charbons actifs oxydés sont comprises entre 4,5 et 6. Ainsi, la charge positive des charbons a un pH inférieur à 5, tandis que la charge négative a un pH supérieur à 5. En raison de la répulsion électrostatique croissante entre la charge négative extérieure sur les adsorbants et l'acide humique, l'adsorption des AHs diminue progressivement quand les valeurs du pH deviennent basiques (pH > 7).

IV-2-6 Effet de la température sur l'adsorption en milieux aqueux

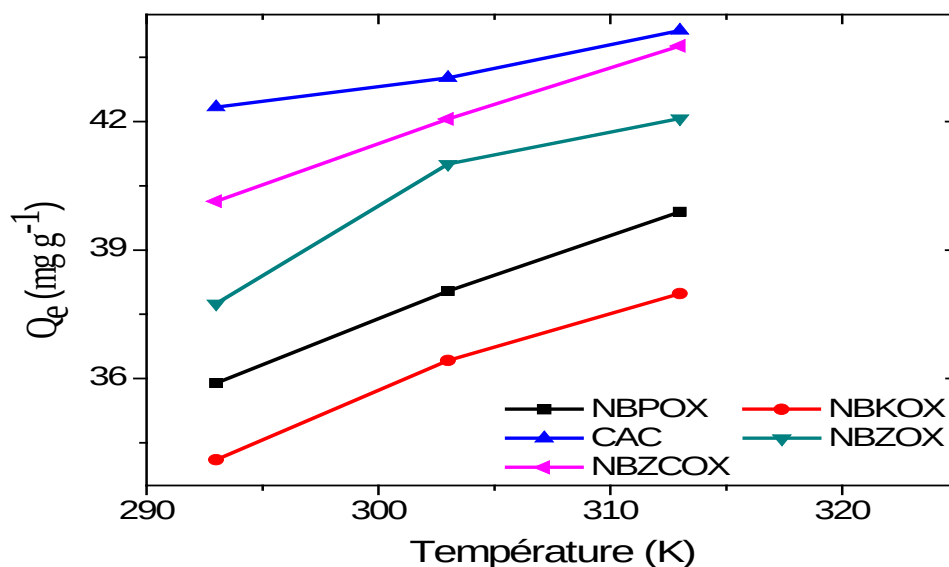


Figure IV-15: La relation entre la température d'adsorption et la quantité adsorbée à l'équilibre.

La température est un paramètre très important, car les phénomènes de transport, de l'adsorption et de fixation de l'adsorbat sur les parois des pores en dépendent.

La Figure IV-15 montre l'adsorption des AHs sur les charbons oxydés et le charbon commercial à 20, 30 et 40 °C. La figure IV-15 montre que l'augmentation de la température d'adsorption fait augmenter la quantité des AHs adsorbés à l'équilibre.

Cette augmentation peut être due soit à l'accélération de quelques étapes, à l'origine lentes ou à la création de quelques nouveaux sites actifs sur la surface adsorbante. Ainsi la température augmente la mobilité des AHs dans la surface adsorbante elle même responsable de l'augmentation de l'adsorption [30].

IV -2-7 Paramètres thermodynamiques

Dans un domaine de température proche, nous avons calculée la quantité des AHs à l'équilibre. (Voir la figure IV-16). Les courbes obtenues sont des droites dont la pente donnera la valeur de la variation de l'enthalpie standard ΔH^0 et l'ordonnée à l'origine donnera la

variation de l'entropie standard ΔS^0 ; la variation de l'enthalpie libre ΔG^0 est calculée à partir de la relation (III-13) à une température donnée dans le (Paragraphe III-4-8).

Les valeurs des paramètres thermodynamiques calculées sont regroupées dans le tableau IV-09 ci dessous.

Tableau IV-09 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des AHs sur les charbons actifs oxydés et le charbon commercial.

Charbon	ΔH^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔG^0 (kJ.mol ⁻¹)		
			293 K	303 K	313 K
NBPOX	16,75	0,065	-2,27	-2,92	-3,57
NBZOX	22,78	0,080	-0,66	-1,46	-2,26
NBZCOX	20,75	0,083	-3,41	-4,24	-5,06
NBKOX	14,80	0,057	-1,88	-2,45	-3,02
CAC	11,70	0,054	-4,13	-4,67	-5,21

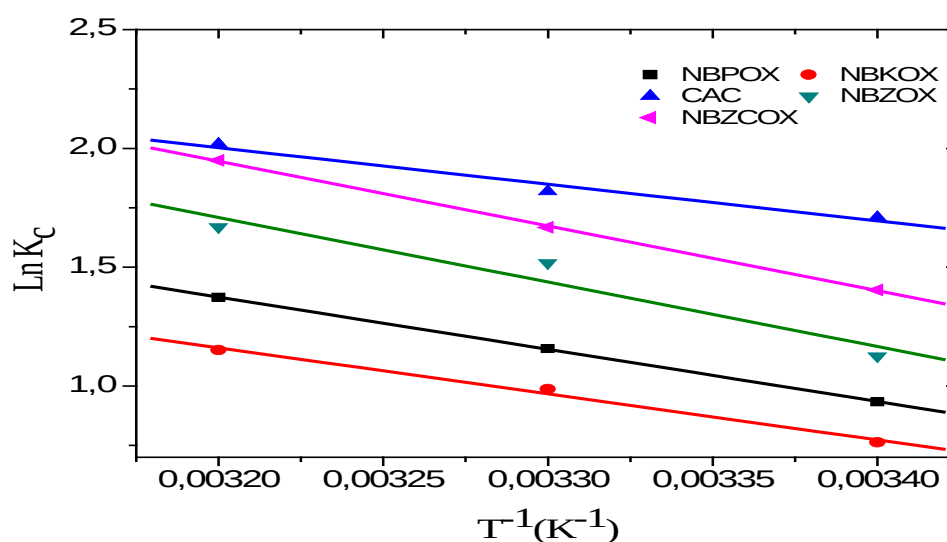


Figure IV-16: La relation entre K_c et $1/T$ pour l'adsorption des AHs par les quatre charbons oxydés et le charbon commercial ($t = 5$ heures, $m = 50$ mg, (Charbon) et ($C_0 = 50$ mg.L⁻¹), $V = 50$ mL) (AHs).

Les résultats obtenus pour l'influence de la température sur l'adsorption des AHs par les charbons préparés montrent un effet marqué de la température sur la capacité d'adsorption.

L'effet de la température a pour incidence de déstabiliser les forces physiques mises en jeu, ce qui nous a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques.

Les valeurs négatives de la variation de l'enthalpie libre ΔG^0 indiquent que le processus d'adsorption spontané.

Le signe positif de la variation d'entropie standard ΔS^0 montre que l'adsorption des AHs passe d'un état ordonné (sur la surface de l'adsorbant) à un état aléatoire (en solution).

La valeur de la variation d'enthalpie standard ΔH^0 est positive, le processus d'adsorption est endothermique.

De plus, les valeurs de la variation d'enthalpie standard ΔH^0 pour l'adsorption des AHs sur tous les charbons actifs oxydés sont comprises entre 14,80 et 22,78 kJ.mol⁻¹, ce qui est en accord avec les résultats de l'interaction de type adsorbat-adsorbant [18, 31].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] International Union of Pure and Applied Chemistry, Pure & Appl. Chem. 57 (4) (1985) 603
- [2] A. Khelifi, Thèse de Doctorat d'Etat, faculté de chimie, USTHB, Alger. 2010
- [3] J. P. Cheng, S. N. Wu; Langmuir. 20 (2004) 2233.
- [4] J. B. Donnet; Carbon. 6 (1968) 161.
- [5] A. Vishnyakov, P. J. Ravikovitch, A. V. Neimark, Langmuir, 15(1999) 8736.
- [6] C. O. Ania, J. B. Parra, J. J. Pis, Fuel Processing technology. 79 (2002) 267.
- [7] M. P. Seco, P. Marzal, C. Gabaldon, J. Ferrer, J. Chem. Technol. Biotechnol. 68(1997)23
- [8] H. P. Boehm In: D. D Eley, H Pines, PB. Weisz, (Ed). In Advances in Catalysis, Vol 16, Academic Press, New York. (1966), p. 179.
- [9] F. A. P. Maggs, Res. Corresp. 6 (1953) 138.
- [10] H. Marsh et T. Siemieniewska, Fuel, 44 (1967) 335 et, 46 (1967) 441.
- [11] O. Benturki, Thèse de Doctorat d'Etat, faculté de chimie, USTHB, Alger. 2008
- [12] H. P. Boehm, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other Carbons, Carbon 32 (1994) 759.
- [13] P. Burg, P. Fyrdych, D. Cagniant, G. Nanse, J. Bimer, A. Jankowska, Carbon. 40(9) (2002) 1521.
- [14] G. Charlot, D. Bezier, Analyse quantitative minérale, Massonet crie, 3ème édition, (1955) 219.
- [15] S. Mitali, A. Pradeep Kumar, B. Bhasker, J. Colloid Interf. Sci. 206 (2003) 28.
- [16] K. Arinjay, K. Shashi, K. Surndra, Carbon. 41(2003) 3015.
- [17] C.H.Giles, TH. McEwan, S. N. Nakhwa, D. Smith, J. Chem. Soc. 786 (1960) 3973.
- [18] J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, M. V. Lopez-Ramon, F. Carrasco-Marin, M. A. Ferro-Garcia; Colloid Interface Science. (1997) vol. 1.
- [19] T. S. Anirudhan, P. S. Suchithra, S. Rijith Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 326 (2008) 147
- [20] L. R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Chem. Phys. Carbon. New York : Dekker, 27 (2001) 227.
- [21] F. Rodriguez-Reinoso, I. H. Marsh, E.A. Heintz, F. Rodriguez-Reinoso, (Eds.), Introduction to carbon technologies. Chapter. (1997).
- [22] R.W. Coughin, F. S. Ezra, Environ. Sci. Technol. 2 (1968) 261
- [23] F. Stoeckli, M. V. Lopez-Ramon, C. Moreno-Castilla, Langmuir. 17 (2001) 33.

- [24] J. S. Mattson, H. B. Mark Jr., M.D. Malbin, W.J. Weber Jr., J.C. Crittenden, J. Colloid. Interf. Sci. 31 (1969) 116.
- [25] O. Benturki, F. Addoun, Asian. J .Chem. 19 (2007) 4523
- [26] R. Labied mémoire de Magister USTHB, Alger 2010
- [27] J. P. Chen, S. Wu, J. Colloïde Interface Sci. 280 (2004) 334.
- [28] S. Han, S. Kim, H. Lim, W. Choi, H. Park, J. Yoon, T. Hyeon, Micropor. Mesopor. Mater. 58 (2003) 131.
- [29] J. J. McCreary, V.L. Snoeyink, Water Res. 14 (1980) 151.
- [30] X. Peng, Z. Luan, F. Chen, B. Tian, Z. Jia, Desalination. 174 (2005) 135.
- [31] S. Wang, Z.H. Zhu, / Journal of Colloid and Interface Science. 315 (2007) 41.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le but de notre travail est l'étude des propriétés d'adsorbants préparés à partir d'un composé lignocellulosique locale (noyaux de jujube sauvage) vis-à-vis de la macro pollution organique des eaux de mer comme les acides humiques.

Dans un premier temps, nous avons préparé des charbons actifs, par différentes méthodes, en présence d'un agent activant chimique (ZnCl_2 , KOH et H_3PO_4).

Ensuite, nous avons oxydé, à ébullition sous reflux, les charbons actifs par une solution d'acide nitrique de concentration (6 N) pendant trois heures. L'objectif principal de cette oxydation est d'implanter des fonctions chimiques oxygénées à la surface des charbons traités et d'étudier, par la suite, l'impact de ce traitement acide sur les modifications physico-chimiques de surface.

Les résultats déduits de la caractérisation physico-chimique des charbons actifs oxydés préparés montrent que:

- L'activation chimique au ZnCl_2 à 650 °C, puis l'oxydation à l'acide nitrique, conduisent à des charbons moyennement microporeux, le rapport $S_{\text{micro}}/S_{\text{tot}}$ atteint 0,545.
- L'activation chimique au KOH à 800 °C, puis oxydation à l'acide nitrique, conduit plutôt à un réseau très microporeux et le rapport $S_{\text{micro}}/S_{\text{tot}}$ atteint 0,787.
- Les charbons actifs obtenus par activation combinée ($\text{ZnCl}_2 / \text{CO}_2$) (chimique à 650 °C puis physique à 800 °C), puis oxydation à l'acide nitrique, sont caractérisés par l'existence d'une mésoporosité bien développée.
- L'activation chimique à l'acide phosphorique à 475 °C, puis oxydation à l'acide nitrique, conduit à des charbons moyennement microporeux, le rapport $S_{\text{micro}}/S_{\text{tot}}$ atteint 0,580.
- En effet, les valeurs de la surface spécifique des charbons actifs oxydés sont égales à 970 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour NBZCOX, 645 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour NBZOX, 568 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour NBPOX et 388 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour NBKOX

- L'étude par la microscopie électronique à balayage montre la présence de cavités, plus au moins homogènes, sur les surfaces des charbons actifs préparés. Ces cavités diffèrent d'un charbon à un autre.

La caractérisation de la surface chimique des différents échantillons par les techniques d'analyse élémentaire, PZC, le dosage de Boehm et la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR),

- Le traitement à l'acide nitrique des charbons actifs entraîne une augmentation du pourcentage de l'oxygène et une diminution du pourcentage de carbone par rapport à ceux non traités.
- les charbons oxydés ont un caractère acide très important.
- La teneur des groupements acides est plus importante que celle des groupements basiques; ce qui donne aux échantillons traités un caractère fortement acide.
- L'augmentation de la concentration des groupes carboxyliques et phénoliques pour les charbons oxydés peut expliquer par le fait que l'acide nitrique est un oxydant fort.
- Le traitement oxydant à ébullition fait considérablement augmenter les fonctions acides qui sont traduites par des spectres (FTIR) dont les bandes de vibrations sont principalement situées
 - Dans la région $3440-2800\text{ cm}^{-1}$, la bande correspond à la vibration -OH est très intense pour tous les charbons.
 - Dans la région $1742-1544\text{ cm}^{-1}$, la bande correspond à la vibration C=O est remarquable pour les charbons NBPOX, NBZOX et NBKOX.

L'adsorption en milieu aqueux des AHs en mode statique nous a permis de retenir que :

- ❖ du point de vue cinétique, l'adsorption des AHs a lieu en deux étapes la première est étant plus rapide que la seconde et les taux d'adsorption sont maximum dans le cas de NBZCOX, et CAC. Par contre des taux minimum ont été enregistrés pour le NBZOX, NBPOX et NBKOX.
- ❖ Les quantités des AHs adsorbées par NBZCOX sont plus importantes que pour les autres charbons. En effet, pour un temps de contact de 1440 minutes, le taux d'adsorption est

de l'ordre de 84,04 % pour NBPOX, 85,41 % pour NBZOX, 78,84 % pour NBKOX, 92,02 % pour le NBZCOX et 92,77 % pour le charbon commercial.

- ❖ Le modèle de vitesse d'adsorption du pseudo second ordre est favorable dans le cas de l'adsorption des acides humiques par le charbon actif oxydé obtenu à partir des noyaux de jujube.
- ❖ Les modèles Langmuir et Freundlich sont applicables pour l'adsorption des acides humiques.
- ❖ L'ordre d'évolution de la capacité d'adsorption Q_0 des charbons actifs oxydés et du charbon commercial suit la séquence NBKOX < NBPOX < NBZOX < NBZCOX < CAC.
- ❖ Le mécanisme d'adsorption des AHs est basé essentiellement sur le phénomène de remplissage de la porosité et une stabilisation des molécules adsorbées sous l'effet des interactions des liaisons des groupements phénoliques et carboxyliques (molécule /molécule et molécule /surface).
- ❖ Les valeurs négatives de la variation de l'enthalpie libre ΔG^0 indiquent que le processus d'adsorption spontané. Le signe positif de la variation d'entropie standard ΔS^0 montre que l'adsorption des AHs passe d'un état ordonné (sur la surface de l'adsorbant) à un état aléatoire (en solution). La valeur de ΔH^0 est positive, le processus d'adsorption est endothermique

Nous constatons que le charbon actif oxydé préparé NBZCOX a des propriétés d'adsorption très proche du charbon commercial CAC.

À travers les résultats obtenus, cette étude montre que l'adsorption des acides humiques par les charbons préparés est un procédé de dépollution efficace et économique.

Enfin, parmi les perspectives de ce travail de recherche, le traitement chimique par d'autre oxydant dans le but d'augmenter les fonctions oxygénés à la surface d'un charbon, qui est préparé à partir de ces dérivés lignocellulosiques (noyaux de jujube sauvage), et d'obtenir un matériau ayant une capacité d'adsorption des acides humiques plus importante que celle des charbons commerciaux.