

*Faculté de Chimie*



**Thèse de doctorat en sciences**

**Pour l'obtention du grade de DOCTORAT**

**En : CHIMIE**

**Spécialité: Chimie physique et théorique**

**Par M<sup>me</sup> Wahiba BENCHEIKH TALHI**

**Sujet**

**ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS D'ADSORPTION DES  
PRÉCURSEURS LOCAUX ACTIVÉS ET NON ACTIVÉS**

Soutenue publiquement le 16/12/2018, devant le jury composé de :

M Chabane Chelghoum	Professeur à l'USTHB	Président
M Abdelhamid Addoun	Professeur à l'USTHB	Directeur de thèse
M <sup>me</sup> Amina Louafi,	Maitre de conférences ENS à Alger	Examinatrice
M Abdallah Dahmani	Professeur à l'USTHB	Examineur
M Moussa Abbas	Maitre de conférences à l'université de Mhamed Bouguera Boumerdes	Examineur
M Abdelbaki Reffas	Maitre de conférences à l'université de Msila	Examineur



## Remerciements

---

*Ce travail a été réalisé sous la direction de Monsieur Abdelhamid Addoun, professeur à l'USTHB, Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance et gratitude pour tous ses efforts, et pour le soutien scientifique qu'il m'a témoigné.*

*Je tiens à remercier Monsieur Chelghoum Chabane professeur à l'USTHB, qui me fait un grand honneur en présidant le jury de ma thèse.*

*Je remercie également Madame Amina Louafi maître de conférences à l'Ecole Nationale Supérieure, d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Je suis très honorée de la présence au titre d'examineurs de Monsieur Abdallah Dahmani Professeur à USTHB Alger, Monsieur Moussa Abbas maître de conférence à l'université de Mhamed Bougurra Boumerdes et Monsieur Abdelbaki Reffas maître de conférence à l'université de Msila, Je leurs remercie vivement d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je remercie infiniment Mme Merieme Belhachemi professeur à l'université Tahri Mohamed à Béchar pour sa grande disponibilité, ses compétences scientifiques, et son soutien moral durant toutes ses années, Je tiens encore à lui exprimer ma profonde gratitude pour son aide et tous ses précieux conseils.*

*Je remercie vivement Monsieur Abdelhak Mazouzi, le doyen de la faculté des sciences exactes à l'université de Tahri Mohamed, mes remerciements et ma grande gratitude à Monsieur Ibrahim Zahraoui, chef de département des sciences de la matière et son adjoint Monsieur Mohamed Bensafi pour sa précieuse aide.*

*Je tiens également à exprimer tous mes sincères remerciements Monsieur Antonio Sepúlveda Escribanos professeur et directeur du laboratoire des matériaux avancés à l'université d'Alicante, Espagne pour m'avoir accepté de réaliser une partie de mon travail au sein de son laboratoire, je le remercie pour sa générosité, sa serviabilité et sa disponibilité scientifique, un grand Merci à son étudiant du doctorat Monsieur Juan Villora pour son aide sa patience et, sa disponibilité.*

*Je remercie également Mademoiselle Imene Moulfraa l'étudiante au doctorat à l'université de Malaga et Madame Fatima Zohra Azar l'étudiante du doctorat à Alicante pour leur précieuse aide.*

*Mes remerciements à Monsieur Noureddine Khellafl étudiant du doctorat à l'université Ferhat Abbas à Setif pour sa disponibilité*

---

## Remerciements

---

*Mes chaleureux remerciements à mon amie Mme Radia Maachou Maitre de conférence à l'USTHB de m'avoir aidé sans aucune hésitation*

*Un grand Merci à Monsieur Nourredine Laarbi, responsable à la PG de la faculté de chimie de m'avoir facilité la procédure d'inscription tout au long de ces années*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Boucheffa professeur à l'université de L'USTHB, pour son aide relative à la caractérisation des surfaces des charbons.*

*Je remercie également Mme Djahida Aissi pour sa précieuse aide des analyses au niveau de laboratoire de la pédagogie à l'université de Tahri Mohamed à Béchar.*

*En fin je remercie chaleureusement mon mari, ma mère, ma sœur, mes frères, et mes belles sœurs, pour leur soutien, leur patience tout au long de ce travail*

*Mes remerciement à mes enfants Milad, Jawad, Yanis et Zina pour leur patience notamment pendant mon absence, je leurs dédie ce modeste travail.*

---

**Abstract,**

*Activated carbons are the most used adsorbents for the elimination of compounds pollutant. Different activated carbons are prepared using many chemical agents such as KOH, Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>... at different temperatures to obtain a developed porosity (specific area, porous volume).*

*Activated carbons were prepared using two coals Algerians (Menouna and Didi) from the Saoura region for application in water treatment. The results obtained show that potassium hydroxide is the most activating agent effective with a specific surface of 2264.1 m<sup>2</sup>/g using Menouna coal and 1982.1 m<sup>2</sup>/g using Didi coal, both samples being pyrolyzed at 800 ° C. Otherwise, the Didi coal treated by rubidium carbonate at 800 ° C gives a significant specific surface area of 857.1 m<sup>2</sup>/g.*

*Finally, the adjuvant agent KOH and Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gives the best-developed porous texture.*

*The weight losses during the pyrolysis of the two coals are perfectly correlated to the immersion heat of the activated carbons obtained, in benzene; indeed, effective activation results in significant weight loss, developed porosity and easy wetting by the benzene.*

*In addition, the results obtained show that potassium hydroxide is the most effective activating agent towards phenol and methylene blue adsorption.*

*Finally, the adsorption capacities of the obtained activated carbons, towards phenol and methylene blue, are higher than those of carbons without activation treatment.*

**Keywords:** *Activation; Porosity; immersion heat Adsorption; Phenol, Methylene blue*

---

## **Résumé**

*Les charbons actifs sont les adsorbants les plus utilisés pour l'élimination des polluants. Différents charbons actifs sont préparés en utilisant de nombreux agents chimiques tels que KOH,  $Rb_2CO_3$ ,  $H_3PO_4$  ..., à différentes températures afin d'obtenir une texture poreuse développée (surface spécifique et volume poreux).*

*Dans cette étude, nous avons préparé des charbons actifs à partir de deux précurseurs locaux, (la houille de Menouna et Didi) de la région du Sud-Ouest Algérien (Saoura) en vue de leur application dans le traitement de l'eau.*

*Les résultats obtenus montrent que l'hydroxyde de potassium est l'agent activant le plus efficace avec une surface spécifique de  $2246.1 m^2 / g$  et  $1982.1. m^2 / g$  pour les charbons Didi et Menouna respectivement, la température de pyrolyse étant de  $800^\circ C$ . Par ailleurs, il faut noter que le charbon Didi, traité par le carbonate de rubidium et pyrolyse à  $800^\circ C$ , développe une surface spécifique importante de  $857,1 m^2 / g$ . Les agents activant KOH et  $Rb_2CO_3$  engendrent des textures poreuses les mieux développées.*

*Les pertes de masse, lors de la pyrolyse des deux charbons, sont parfaitement corrélées aux chaleurs d'immersion dans le benzène; en effet, une activation efficace entraîne une perte de masse importante, une porosité développée et un mouillage facile par le benzène. En outre, les résultats obtenus montrent que l'hydroxyde de potassium est l'agent activant les plus efficaces vis-à-vis de l'adsorption du phénol et du bleu de méthylène.*

*Enfin, les capacités d'adsorption des charbons actifs obtenus, vis-à-vis du phénol et le Blue de méthylène, sont plus importantes que celles des charbons non activés.*

**Mots clés:** Activation ; Porosité ; chaleurs d'immersion ; Adsorption ; Phénol ; bleu de méthylène.

---

## Sommaire

1.	Introduction générale.....	1
1.	Les polluants émergents dans l'eau.....	5
2.	Les différents polluants émergents.....	5
2.1.	Phénol.....	5
2.1.1.	Origine.....	5
2.1.2.	Toxicité du phénol.....	6
3.	Le bleu de méthylène.....	6
3.1.	Utilisation :.....	7
4.	Techniques d'éliminations des polluants dans l'eau.....	7
5.	Les charbons actifs CA.....	8
5.1.	Structure du charbon actif :.....	9
5.2.	Préparation de charbon actif.....	10
5.2.1.	la pyrolyse :.....	10
5.2.2.	Activation :.....	11
5.3.	Morphologie.....	11
5.3.1.	Charbon actif en poudre.....	12
5.3.2.	Charbon actif en grain.....	12
5.3.3.	Tissu de charbon actif.....	12
5.4.	Propriétés texturales des charbons actifs.....	12
5.4.1.	Texture poreuse.....	12
5.4.2.	Structure chimique de surface des carbones activés.....	14
5.5.	Interaction de charbon actif avec son environnement.....	15
6.	Méthodes de Caractérisation des charbons actifs.....	16
6.1.	Méthodes de caractérisation physique.....	16
6.1.1.	Calorimétrie d'immersion.....	16
6.1.2.	Caractérisation par adsorption-désorption gazeuse (N <sub>2</sub> à 77 K).....	16
6.1.3.	Détermination de la surface spécifique selon la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET).....	19
6.1.4.	Détermination du volume microporeux total.....	21
6.1.5.	Volume poreux total et volume des mésopores.....	22
6.1.6.	Détermination de la surface externe et de la surface des micropores par la méthode de t-plot (méthode de De Boer).....	22
6.1.7.	Méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda).....	23

---

6.2.	Caractérisations morphologiques .....	24
6.2.1.	Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET) .....	24
6.2.2.	Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) .....	24
6.3.	Caractérisations chimiques .....	24
6.3.1.	Dosage des groupements chimiques : méthode de Boehm .....	25
6.3.2.	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IFTR).....	25
6.3.3.	Spectrométrie photo électronique X (XPS).....	26
6.3.4.	Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	26
7.	Adsorption en milieu aqueux .....	27
7.1.	Adsorption physique (physisorption) .....	27
7.2.	Adsorption chimique (chimisorption) .....	28
7.3.	Cinétique d'adsorption en milieu aqueux.....	28
7.3.1.	Modèle de pseudo-premier ordre .....	29
7.3.2.	Modèle de pseudo-second ordre .....	29
7.3.3.	Modèle d'Elovich .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
7.3.4.	Modèle de diffusion intra particulaire .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
7.4.	Isotherme d'adsorption en solution .....	30
7.4.1.	Modèles d'adsorption en phase liquide.....	32
7.5.	Effet des paramètres physico-chimiques sur l'équilibre d'adsorption : .....	34
7.5.1.	Taille de la molécule .....	34
7.5.2.	Polarité et polarisabilité.....	34
7.5.3.	Concentration du polluant .....	35
7.5.4.	Influence des interactions de Van der Waals, et donneur-accepteur et la chimie de surface pour l'adsorption sur charbon actif.....	35
1.	Précurseurs utilisés.....	43
1.1.	Analyse élémentaire de M et D .....	43
2.	Préparation des charbons actifs :.....	44
2.1.	Perte de masse .....	45
2.2.	Analyse thermogravimétrique .....	45
3.	Méthodes de caractérisation des charbons .....	45
3.1.	Caractérisation texturale .....	45
3.1.1.	Adsorption du gaz .....	46
3.2.	Surface spécifique.....	46
3.2.1.	Volume poreux .....	47

---

3.2.2.	Volume microporeux.....	47
3.2.3.	Distribution de la taille des pores .....	47
3.2.4.	Calorimétrie d'immersion .....	47
3.3.	Caracterisation morphologique.....	49
3.3.1.	Microscopie électronique à balayage .....	49
3.3.2.	Microscopie électronique à transmission .....	49
3.4.	Caractérisation chimique .....	49
3.4.1.	Méthode de Boehm .....	49
3.4.2.	Spectroscopie infrarouge (IFTR).....	50
3.4.3.	Spectroscopie par rayon X (XPS) .....	50
4.	Isotherme d'adsorption en milieu aqueux .....	50
4.1.	Spectrophotométrie UV-Visible .....	50
4.2.	Loi de Beer-Lambert .....	51
4.3.	Etalonnage des solutions .....	52
5.	Cinétique et isotherme d'adsorption .....	52
6.	Etude thermodynamique .....	53
1.	Caracterisation des charbons .....	57
1.1.	Détermination de la perte de masse .....	57
1.2.	Analyse thermogravimétrique .....	58
2.	Caractérisations de la texture poreuse .....	61
2.1.	Caractérisation texturale des charbons .....	61
2.2.	Distribution de la taille des pores .....	65
2.3.	Calorimétrie d'immersion.....	67
3.	Caractérisation morphologique .....	69
3.1.	Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage MEB .....	69
3.2.	Caractérisation morphologique par microscopie électronique à transmission MET .....	70
4.	Caractérisation de la structure chimique des charbons .....	71
4.1.	Méthode de Boehm.....	71
4.2.	Caractérisation par spectroscopie infra rouge (IFTR) .....	71
4.3.	Caractérisation par spectroscopie de photoélectron X (XPS). .....	74
1.	Etude de l'adsorption du phénol.....	82
1.1.	Cinétique de l'adsorption phénol.....	82
1.2.	Modélisation des cinétiques d'adsorption .....	83

---

1.3. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	86
1.4. Propriétés thermodynamiques de l'adsorption du phénol .....	88
2. Etude de l'adsorption du bleu de méthylène .....	90
2.1. Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène. ....	90
2.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption du bleu de methylene .....	91
2.3. Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons .....	92
2.4. Modélisation des isothermes d'adsorption .....	94
2.5. Propriétés thermodynamiques de l'adsorption du bleu de méthylène. ....	95
1. Conclusion Générale .....	101

## Liste des figures

Figure I.1 Structure de la molécule de phénol .....	6
Figure I.2 Molécule de bleu de méthylène.....	7
Figure I.3 Structure chimique du charbon actif,.....	9
Figure I.4 Représentation des feuillets de graphène formant le carbone activé (a) et modèle d'un coke poreux à partir de la méthode de Reverse Monte Carlo (b). .....	10
Figure I.5 Représentation schématique de la texture poreuse du charbon actif.....	13
Figure I.6 Feuille de graphène avec fonctions de surfaces oxygénées.....	14
Figure I.7 fonctions basiques (localisation de zones riches en électrons $\pi$ ) et fonctions acides de surface d'un charbon actif. ....	15
Figure I.8 Différents types d'isothermes d'adsorption avec $N_2$ à 77 K(I à VI) .....	17
Figure I.9 Boucles d'hystérèse (H1 à H4) correspondant aux isothermes IV et V .....	18
Figure I.10 Isotherme d'adsorption de $N_2$ à 77K de deux charbons actifs. ....	19
Figure I.11 Description schématique des hypothèses de BET .....	20
Figure I.12 Schéma du processus d'adsorption sur du charbon en milieu aqueux. ....	27
Figure I.13 Classification d'isotherme de Gills .....	31
Figure II. 1 Représentation schématique du calorimètre du type Calvet, MS 70 .....	48
Figure II. 2 Schéma de l'ampoule porte-échantillon et de la cellule de mesure des chaleurs d'immersion. ....	48
Figure III. 1 Diagramme ATG des charbons : (a) charbons bruts M et D, (b) charbons imprégnés par $H_3PO_4$ et pyrolysés à 750 °C et (c) charbons imprégnés par KOH .....	59
Figure III. 2 : Isothermes d'adsorption-désorption de $N_2$ à 77 K des charbons activés .....	62
Figure III. 3 : Isothermes d'adsorption de $CO_2$ des charbons activés et non activés .....	63
Figure III. 4 Distribution des pores des charbons .....	66
Figure III. 5 Clichés MEB des charbons non activés et activés par KOH. ....	69
Figure III. 6 Clichés MET des charbons activés par KOH. ....	70
Figure III. 7 Spectres IFTR des charbons activés par $H_3PO_4$ et non activés.....	73
Figure III. 8 Spectres XPS des charbons activés et non activés.....	77
Figure IV. 1 Cinétique de l'adsorption du phénol sur les charbons.....	82
Figure IV. 2 Représentation graphique des cinétiques d'adsorption du phénol selon le modèle du pseudo-second ordre.....	84
Figure IV. 3 Isotherme d'adsorption du phénol sur les charbons activés (a) et non activés(b).86	
Figure IV. 4 Représentation graphique de $\ln K$ en fonction de $1/T$ .....	88

---

Figure IV. 5 Cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène des charbons. ....	90
Figure IV. 6 Transformées linéaires des cinétiques d'adsorption du phénol selon le modèle du pseudo-second ordre.....	91
Figure IV. 7 Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons activés(a) et non activés(b).....	93
Figure IV. 8 Représentation graphique de $\ln K$ en fonction de $1/T$ de l'adsorption du bleu de méthylène. ....	95

## Liste des Tableaux

Tableau I.1 Représentation de l'effet du pH sur la fonctionnalité du charbon actif .....	16
Tableau II. 1 Analyse élémentaire des charbons M et D.....	43
Tableau II. 2 Matière minérales des charbons M et D .....	43
Tableau II. 3 Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.....	53
Tableau II. 4 Propriétés physico-chimiques du phénol .....	53
Tableau III. 1: Pertes de masse (%) des charbons bruts M et D pyrolysés à différentes températures. ....	57
Tableau III. 2: Pertes de masse (%) des charbons bruts et imprégnés par $H_3PO_4$ et pyrolysés à différentes températures. ....	57
Tableau III. 3 Pertes de masse (%) des charbons M et D non traités (N.T.) et traités (T) avec $Rb_2CO_3$ et $Cs_2CO_3$ et carbonisés à $800^\circ C$ .....	58
Tableau III. 4 Propriétés texturales des charbons activés et non activés déterminées à partir des isothermes d'adsorption de $N_2$ et de $CO_2$ .....	64
Tableau III. 5 paramètres de la porosité des charbons .....	64
Tableau III. 6: Chaleur d'immersion dans le benzène (J / g) des charbons M et D bruts et traités par $H_3PO_4$ et carbonisés à différentes températures .....	67
Tableau III. 7: Chaleur d'immersion dans le benzène (J / g) des charbons M et D non traités et traités avec $Rb_2CO_3$ et $Cs_2CO_3$ et carbonisés à $800^\circ C$ .....	67
Tableau III. 8: Fonctions chimiques de surface des charbons M800, D800, MK et DK (meq g-1).....	71
Tableau III. 9: XPS des fonctions oxygénées de surface des charbons activés et non activés (% atomique).....	75
Tableau IV 1 Paramètres calculés selon le modèle du pseudo-second ordre des cinétiques d'adsorption du phénol.....	84

---

Tableau IV 2 Constantes du modèle de Langmuir relatives à l'adsorption du phénol. ....	87
Tableau IV 3 Comparaison des capacités d'adsorption du phénol par les charbons MK et DK et d'autres charbons actifs .....	88
Tableau IV 4 Grandeurs thermodynamiques de l'adsorption du phénol par MK et DK. ....	89
Tableau IV 5 Paramètres calculés selon le modèle du pseudo-second ordre des cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène. ....	91
Tableau IV 6 Constantes des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène selon le modèle Langmuir. ....	94
Tableau IV 7 Comparaison des capacités d'adsorption du bleu de méthylène par les charbons MK et DK et d'autres charbons actifs. ....	95
Tableau IV 8 Grandeurs thermodynamiques de l'adsorption du bleu de méthylène par MK et DK. ....	96

---



# Introduction Générale

## 1. Introduction générale

Le charbon actif (AC) est peut-être l'un des adsorbants le plus largement utilisé au cours de ces dernières années.

Pendant des décennies, les systèmes d'adsorption impliquant les charbons actifs ont pris de l'importance dans les procédés de purification et de séparation à l'échelle industrielle. Il est maintenant considéré comme l'un des meilleurs adsorbants disponibles pour éliminer les contaminants organiques et inorganiques à l'état de traces. Son utilisation peut être divisée en plusieurs catégories: traitement des effluents, traitement de l'eau potable, récupération des solvants, traitement de l'air, décoloration ... Ceci explique la tendance croissante du marché à l'utilisation des charbons actifs [1].

Connu comme adsorbant microporeux, le charbon actif peut être produit à partir de divers matériaux carbonés (houilles) et lignocellulosiques (bois, coque de noix de coco, coque de riz, noyaux de datte, épis de maïs et tout sous-produit agricole). [2]

Il a été rapporté que les matériaux à faible coût, riches en substances à haute teneur en carbone et à faibles teneurs en composés inorganiques sont utilisés comme précurseurs à la production des charbons actifs. [3 ,4]

Le charbon joue un rôle important et direct en tant que ressource énergétique. Il génère 41% des 40 approvisionnements mondiaux en électricité et est nécessaire pour produire 66% de l'acier mondial. Cependant, la combustion du charbon génère des émissions de polluants et de gaz à effet de serre ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  ...), créant ainsi une problématique du point de vue environnemental [5].

La formation de charbons hautement microporeux par pyrolyse de différents types de précurseurs, en présence d'hydroxydes et carbonates de potassium et de sodium, est maintenant bien documentée [6 ,7]. Des hydroxydes et carbonates alcalins ont également été utilisés dans l'activation chimique des charbons [8,9].

Les composés phénoliques et les colorants sont les principaux polluants organiques présents dans l'environnement, provenant notamment dans des rejets industriels.

Le but de ce travail est l'étude de l'activation chimique par le carbonate de rubidium, l'hydroxyde de potassium et l'acide phosphorique, de deux houilles Menouna (M) et Didi (D). Dans un premier temps, l'étude a porté sur l'influence de ces agents activant sur la structure

chimique de surface et la texture poreuse ; elle a également porté sur le pouvoir adsorbant des charbons actifs préparés, vis-à-vis du phénol et du bleu de méthylène en milieu aqueux.

Le premier chapitre de cette thèse présente une étude bibliographique relative aux généralités sur les polluants, au phénomène d'adsorption en phase aqueuse et aux applications des charbons actifs dans la dépollution des eaux.

Le deuxième chapitre de cette étude est consacré à la description de l'appareillage et des méthodes expérimentales utilisées et aux méthodes de préparation des charbons par activation chimique par  $H_3PO_4$ ,  $Rb_2CO_3$  et  $KOH$ .

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation, par diverses techniques, des charbons préparés, notamment la caractérisation de la texture poreuse et de la structure chimique.

Le dernier chapitre traite d'une étude comparative de l'adsorption, en milieu aqueux, du phénol et du bleu de méthylène par les charbons activés et non activés.

Enfin, nous terminons ce travail par une conclusion générale.

## Références

- [1.]B.S. Girgis and A. El-Hendawy Abdel-Nasser.Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid, *Microporous Mesoporous Mater* 52 (2002) 105-117
- [2.]Abdel-Nasser A. He El-ndawy ,Surface and adsorptive properties of carbons prepared from biomass, *Applied Surface Science* 252 (2005) 287–295
- [3.]W. Baea. J. Kima J. Chungb Production of granular activated carbon from foodprocessing wastes (walnut shells and jujube seeds) and its adsorptive properties ,*Journal of the Air & Waste Management Association* 64 (2014) 879–886
- [4.]O. Ioannidou, A. Zabaniotou ,Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review*Renewable and Sustainable Energy Review* 11 (2007) 1966–2005
- [5.]Llado, J., Sol ´ e-Sardans, M., Lao-Luque, C., ´ Fuente, E., Ruiz, B.,Removal of pharmaceutical industry pollutants by coalbased activated carbons, *Process Safety and Environment Protection* (2016).
- [6.]Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng,, High adsorption capacity NaOH-activated carbon for dye removal from aqueous solution, 152 (2008) 1256–1267
- [7.]H. Marsh, D. S. Yan, T.M. O’grady and A. Wennerberg, Formation of Active carbons from cokes using potassium hydroxide, *Carbon*, 22 (1984) 603-611.
- [8.]P. Ehrburger, A. Addoun, F. Addoun and J.B. Donnet, Carbonization of coals in the presence of alkaline hydroxides and carbonates: formation of activated carbons, *Fuel*, 65 (1986) 1447-1449.
- [9.]Feng-Chin Wu, Pin-Hsueh Wu, Ru-Ling Tseng, Ruey-Shin Juang, Preparation of activated carbons from unburnt coal in bottom ash with KOH activation for liquid-phase adsorption,*J.EnvironmentalManagement*,91(2010)1097-1102

# Chapitre I

Rappel théorique sur  
l'adsorption et le charbon actif

## **1. Les polluants émergents dans l'eau**

Les substances émergentes sont généralement des contaminants d'origine chimique ou biologique. De nombreuses études ont mis en évidence la présence de substances émergentes dans l'environnement. Elles peuvent être d'origine industrielle, agricole, domestique ou naturelle.

## **2. Les différents polluants émergents**

Les polluants émergents sont des contaminants persistants et toxiques dont la présence dans l'environnement, même à faible concentration peut avoir des effets difficiles à percevoir sur la santé humaine et les écosystèmes. Leurs voies d'introduction dans l'environnement varient grandement en fonction de l'utilisation de ces composés. Les effluents d'eaux usées contiennent des eaux domestiques provenant des réseaux d'égouts et des foyers, des eaux pluviales et de ruissellement et contiennent aussi des résidus l'origine industrielle et commerciale [1].

Parmi ces polluants on peut citer le phénol et le bleu de méthylène qui font l'objet de notre étude

### **2.1. Phénol**

#### **2.1.1. Origine**

Le phénol, sous sa forme moléculaire, est très utilisé en pharmacie, en médecine, en biologie, dans les parfumerie mais aussi dans la fabrication de produits tels que les résines synthétiques, colorants, produits pharmaceutiques, pesticides, matières tannantes, parfums lubrifiant et solvants . En cuisine, le phénol est utilisé comme agent de conservation des viandes. Le phénol est connu sous le nom d'acide phénique, d'hydrox benzène ou d'acide carbolique. Il est de la famille des alcools aromatiques, il est présent dans de nombreux végétaux. Il a une structure moléculaire simple (figure I.1). Bien qu'il ait une fonction alcool, le phénol a des propriétés uniques et n'est pas classé comme un alcool. Sa structure est celle d'un groupement hydroxyle -OH lié à un atome de carbone du cycle benzénique.

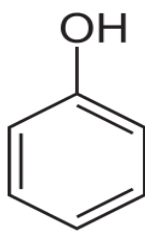


Figure I.1 Structure de la molécule de phénol

Le phénol est présent à l'état naturel dans le bois et les aiguilles de pin, dans l'urine des herbivores (sulfate phénolique) et dans le goudron de houille ; les phénols monovalents forment dans la nature de nombreuses substances odorantes (par exemple vanille, thymol dans le thym, carvacrol, zingivérone dans le gingembre, aldéhyde salicylique).

Parmi les phénols polyvalents de synthèse, l'hexachlorophène est particulièrement toxique.[2]Le phénol est obtenu par distillation de goudron de la houille.

Le phénol est aussi produit à partir du benzène en passant par l'acide sulfonique de benzène ou par le chlorobenzène.

### 2.1.2. Toxicité du phénol

Les composés phénoliques sont souvent issus de divers procédés de fabrication tels que les produits pharmaceutiques, les raffineries de pétrole, usines de coke, et les plantes de résine phénolique. Ils émettent une odeur et un goût désagréables à une concentration de  $0.295\mu\text{g.L}^{-1}$  et sont toxiques pour la vie aquatique, les plantes et les humains. L'ingestion des phénols dont la concentration varie entre 10 et  $240\text{ mg L}^{-1}$  pendant de longues périodes provoque une irritation de la bouche, troubles de la vision, et la diarrhée. [3]

### 3. Le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène, ou chlorhydrate de tétraméthylthionine, est un colorant cationique. C'est un colorant basique progressif. Il fait partie du groupe des Quinones-imides, section des Thiazines, qui sont des colorants sulfurés dans lequel deux noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de 4 atomes de carbone ; sa formule moléculaire brute est donnée s'écrit  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ .

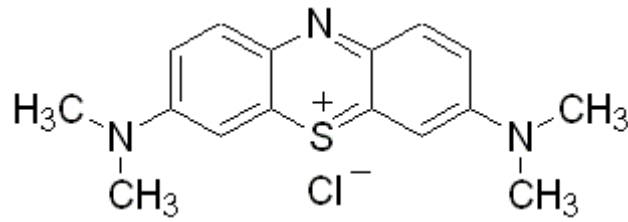


Figure 1.2 Molécule de bleu de méthylène.

### 3.1. Utilisation :

Le bleu de méthylène est utilisé comme indicateur d'oxydo-réduction. Oxydé, il est bleu tandis que réduit, il est incolore.

- colorant du collagène des tissus en histologie ;
- antiseptique en aquariophilie ;
- moyen de lutte contre la méthémoglobine (il réduit l'ion fer ferrique  $Fe^{+3}$  de l'hémoglobine incapable de fixer l'oxygène en ion ferreux  $Fe^{2+}$  remplissant correctement sa fonction de transport d'oxygène ;
- Comme colorant de tannerie et l'industrie textile.

Les rejets des effluents colorés dans la nature ne sont pas seulement désagréables pour l'environnement mais affectent beaucoup les cycles biologiques. Ils présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité [4].

### 4. Techniques d'éliminations des polluants dans l'eau

Parmi les procédés utilisés, afin d'éliminer les polluants, on distingue les procédés de séparation membranaires (la filtration et l'osmose inverse), les procédés d'adsorption sur charbon actif, l'ozonation, l'irradiation par UV et les procédés d'oxydation avancée (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/UV, Fenton...).

La microfiltration est une technique de séparation utilisant des membranes poreuses dont la taille moyenne des pores est de l'ordre du micromètre (généralement entre 0,1 et 10  $\mu$ m) alors que l'ultrafiltration permet de retenir des espèces dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm.

La nanofiltration utilise des membranes dont la taille des pores est de l'ordre du nanomètre. Cette technique se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Cette technique permet la séparation de composants ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre d'où son appellation. Les sels ionisés monovalents et les composés organiques non ionisés de masse

molaire inférieure à environ 200 - 250 g mol<sup>-1</sup> ne sont pas retenus par ce type de membranes. Les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à environ 250 g mol<sup>-1</sup> sont, par contre, fortement retenus [5]. L'osmose inverse utilise des membranes denses qui laissent passer l'eau en arrêtant tous les sels. Le phénomène d'osmose est un phénomène qui tend à équilibrer la concentration en solutés de part et d'autre d'une membrane semi-perméable. C'est un phénomène naturel courant, notamment à travers les membranes cellulaires. La membrane semi-perméable laissera passer le solvant (le soluté ne passe pas) pour équilibrer la concentration. La différence de concentration crée une pression, appelée pression osmotique. Pour inverser le passage du solvant et augmenter la différence de concentration, il faut appliquer une pression supérieure à la pression osmotique. Les procédés membranaires, notamment la nanofiltration et l'osmose inverse, semblent plus efficaces face aux micropolluants [6]. Les pesticides, antibiotiques, le diclofénac, bisphénol A peuvent être éliminés à plus de 90 % par osmose inverse [7-8]. Cependant, ces technologies sont les plus coûteuses. Plusieurs études ont été faites en vue d'une comparaison entre ces différentes méthodes.

On note aussi que l'osmose inverse et la nanofiltration sont les plus efficaces pour le traitement des pesticides et des herbicides. Le taux d'élimination dépasse 80% [9]. L'utilisation des procédés d'oxydation avancée (POAs) permet également une élimination efficace des polluants émergents. De nombreuses études ont montré que l'adsorption sur les charbons actifs représente également une méthode très efficace et simple utilisée pour éliminer divers polluants dans l'eau tels que les métaux lourds [10,11], les colorants [12-14], les pesticides [15] et les produits pharmaceutiques [16-18].

## **5. Les charbons actifs CA**

Le charbon actif est un matériau obtenu de différents précurseurs riches en carbone d'origine naturelle (bois, écorces, coques de fruits, tourbe, houille, etc.) ou synthétique (résine phénolique, viscosse, polymère, etc.). Le carbone activé est l'adsorbant le plus utilisé dans le traitement des eaux polluées. Sa structure de surface et ses remarquables propriétés d'adsorption lui permettent de trouver des applications dans différents domaines tels que la décoloration et la purification des liquides, la récupération des solvants, l'adsorption des polluants ou encore la séparation des gaz.

### 5.1. Structure du charbon actif :

Le charbon actif est le premier matériau adsorbant utilisé dans l'histoire. De par ses propriétés médicinales, il était déjà employé dans les anciennes civilisations.

Il est constitué d'atomes de carbone organisés en feuillets (carbone de type  $sp^2$ ) (Figure I-3). Ces feuillets sont plus ou moins organisés sous forme d'empilements de quelques dizaines en une structure de type papier froissé, traversée de pores allant de quelques Angströms à quelques dizaines de nanomètres. Cette structure poreuse permet aux particules de charbon actif de développer une importante surface de contact avec le milieu extérieur (polluant) [19].

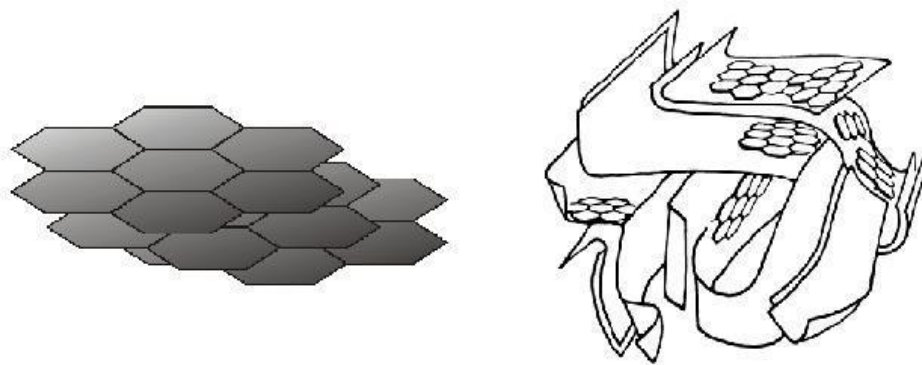


Figure I.3 Structure chimique du charbon actif, d'après Bansal et al. [20].

Des représentations de reconstruction 3D basés sur des données expérimentales proposent une description plus approfondie et réaliste de la surface grandement désordonnée des carbones activés. Par exemple, la méthode « Reverse Monte Carlo » permet, à partir de données de diffusion des rayons X et de neutrons, d'obtenir un modèle atomistique ainsi qu'une structure rendant compte de la réalité d'un coke poreux dérivé du saccharose (Figure I-4( 2.b))

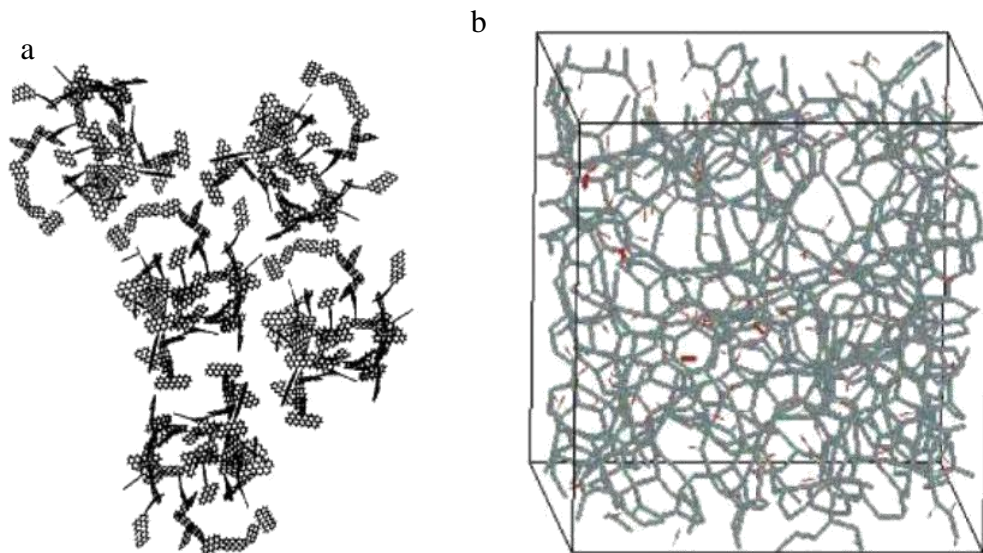


Figure 1.4 Représentation des feuillets de graphène formant le carbone activé [21] (a) et modèle d'un coke poreux à partir de la méthode de Reverse Monte Carlo [22] (b).

## 5.2. Préparation de charbon actif

Les précurseurs carbonés peuvent être activés par voie chimique ou par voie physique, l'activation chimique, s'effectue en une seule étape de traitement thermique combiné à un traitement chimique. Dans le cas de l'activation physique, la préparation se fait selon deux étapes : la pyrolyse de différentes matières premières carbonées suivie d'une activation physique.

### 5.2.1. la pyrolyse :

La pyrolyse est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées (400 et 900°C) sous un courant continu de gaz inerte ( $N_2$ ,  $Ar_2$  etc.), de manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils. Elle fournit des matériaux (carbonisats) ayant une structure poreuse limitée qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation [23].

### **5.2.2. Activation :**

L'activation consiste à carboniser une matière première à une température élevée en faisant intervenir un agent oxydant, de manière à produire un matériau fortement poreux.

#### **5.2.2.1. Activation physique**

L'activation physique suit deux phases. La première phase, dite de carbonisation, est en général menée à des températures relativement modérées (400 à 500 °C) ; son but est l'élimination de composés organiques et la formation d'un carbonisât. Ensuite, le matériau subit une activation poussée par traitement à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone à 800 °C ou encore par un mélange de ces gaz. Cette seconde phase conduit à l'ouverture des pores et à l'obtention d'une très grande surface spécifique (entre 500 et 3000 m<sup>2</sup> .g<sup>-1</sup>), alors que le carbonisât original n'a en général qu'une surface spécifique faible (de 50 à 250 m<sup>2</sup> .g<sup>-1</sup>) [24].

#### **5.2.2.2. Activation chimique**

L'activation chimique est généralement réalisée en une seule étape à une température inférieure à 800°C, les précurseur bruts ou carbonisés (400à500°C) tels que les sciures de bois, la tourbe, la mélasse, les déchets végétaux, la houille, étant mélangés avec des produits chimiques tel que l'acide phosphorique, la soude, la potasse, le chlorure de zinc; cette activation permet d'ouvrir les pores et oxyde la surface. L'activation chimique permet d'obtenir une surface spécifique plus importante (jusqu'à 2000 m<sup>2</sup>/g par ZnCl<sub>2</sub> [25].

Le charbon est séparé de l'agent activant par un lavage approprié. De plus, ce mode d'activation peut laisser des résidus de produits de réaction dans la porosité. Le potasse (KOH), le chlorure de zinc (ZnCl<sub>2</sub>) et acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) sont les agents activant les plus couramment utilisés.

### **5.3. Morphologie**

Il existe plusieurs formes de charbon actif, ils sont classés en général par la taille et la forme des particules de charbon. Dans le cas le plus commun, la particule peut se présenter sous forme de poudre ou de grains. Le charbon activé peut se présenter sous forme de fibres (précurseur à base de fibres végétales ou synthétiques) ou de tissu (les précurseurs sont dans ce cas des tissus).

### **5.3.1. Charbon actif en poudre**

Il se présente sous forme de fines particules de granulométrie comprise entre 1 et 100  $\mu\text{m}$ . Ces particules sont caractérisées par une large surface externe et une faible profondeur de diffusion  $\mu$  la vitesse d'adsorption est très rapide. Le charbon actif en poudre est fréquemment utilisé pour le traitement d'effluents liquides. Par contre il est difficile à manipuler et à récupérer ce qui pose des problèmes de régénération.

### **5.3.2. Charbon actif en grain**

Il est présenté sous forme de grains formés de particules de taille supérieure à 1 mm. Il est caractérisé par une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ainsi la cinétique d'adsorption est beaucoup plus lente que dans le cas d'un charbon actif en poudre.

### **5.3.3. Tissu de charbon actif**

Il est préparé à partir de tissus synthétiques ou fabriqués à partir de fibres végétales. Depuis quelques années, l'intérêt pour ce type de matériaux est croissant à cause de leurs capacités d'adsorption relativement supérieures celles des charbons en grains et en poudre [26]. Leur microporosité est très développée, ils se caractérisent par une surface spécifique très élevée pouvant atteindre  $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  et sont facilement manipulables [27].

## **5.4. Propriétés texturales des charbons actifs**

Les propriétés texturales des charbons actifs dépendent de la nature du précurseur et du mode d'activation de ce dernier.

### **5.4.1. Texture poreuse**

Les propriétés texturales d'un carbone activé ont une influence sur les équilibres d'adsorption. Sa structure possédant, des cavités ou des canaux (Fig I-5) appelés pores, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique. Un volume poreux ouvert peut être défini à partir du volume d'une substance fluide adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Leur connaissance passe par sa surface spécifique et la distribution de la taille des pores.

Selon la classification de l'IUPAC, les pores sont répartis en trois groupes [28]:

- a) les pores de diamètres supérieurs à 50 nm appelés macropores ;
- b) les pores de diamètres compris entre 2 et 50 nm appelés mésopores ou pores de transition ;
- c) les pores de diamètres inférieurs à 2 nm appelés micropores.

Les micropores sont divisés en deux sous-groupes : les supermicropores dont le diamètre est compris entre 0,7 et 2 nm et les ultramicropores de diamètre inférieur à 0,7 nm [29].

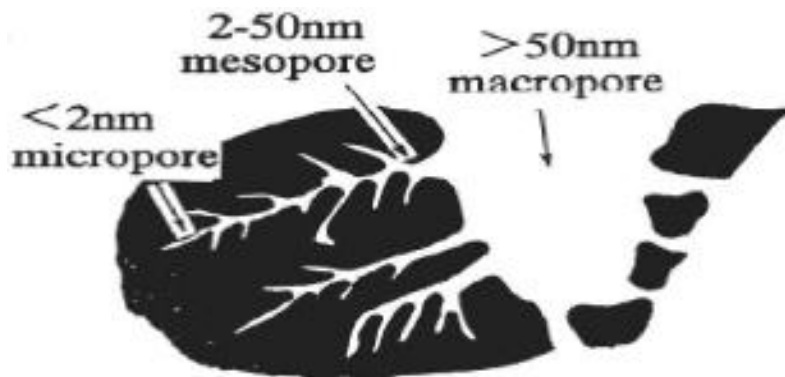


Figure I.5 Représentation schématique de la texture poreuse du charbon actif.

Les propriétés texturales et de transport dans les pores proviennent de l'agencement statistique des plutôt feuillets, mais également des grandeurs surfacique et volumique des charbons dont les principales sont :

- La porosité (sans unité ou en pourcentage):
- La surface (ou aire) spécifique, (en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) : étendue de la surface interne et externe accessible à un adsorbat rapportée à un gramme de solide.
- Le volume poreux, (en  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) : volume de pores accessibles à un adsorbat rapporté à un gramme de solide.
- La répartition poreuse ou distribution en taille de pores ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$ )
- répartition du volume poreux en fonction du diamètre ou du rayon des pores.

### 5.4.2. Structure chimique de surface des carbones activés

Les fonctions de surface d'un carbone activé apparaissent lors de l'étape de l'activation, elles dépendent de la composition de base du précurseur et du mode d'activation, ces fonctions influent sur ses propriétés d'adsorption. Un feuillet de graphène peut posséder différentes fonctions de surface : des groupes phénols, carboxyles, carbonyles, lactones etc.

Si les charbons actifs subissent un traitement chimique, généralement des fonctions oxygénées apparaissent sur la surface, éventuellement des fonctions amines, les sites oxygénés sont formés quand le carbone activé est traité par des agents oxydants en phase gazeuse ou en phase aqueuse (KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, air, CO<sub>2</sub> etc.).

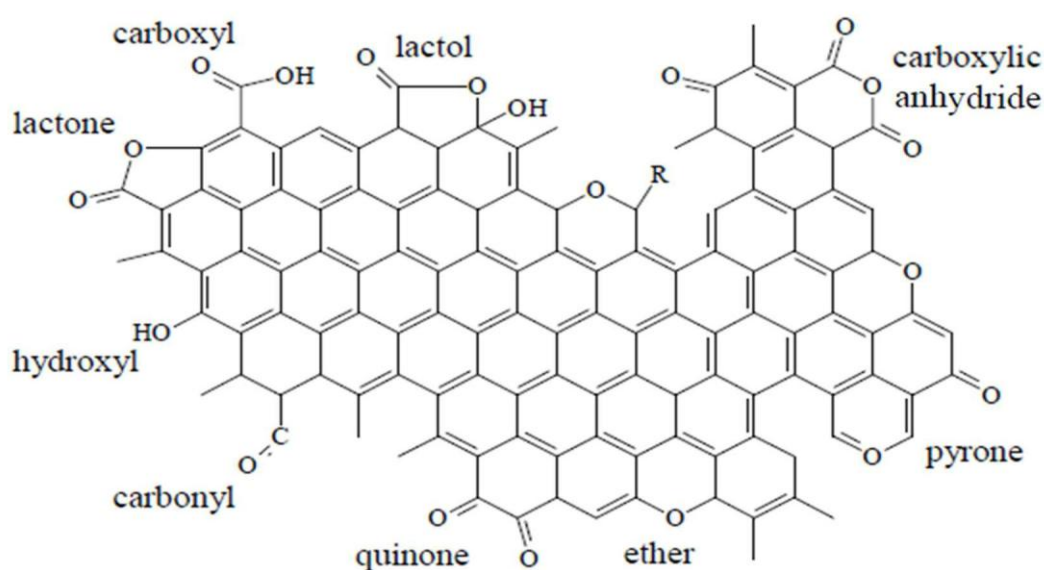


Figure 1.6 Feuille de graphène avec fonctions de surfaces oxygénées [29]

Après chaque traitement on trouve trois types de fonctions à la surface : acides, basiques et neutres.

Les fonctions de type acides sont des groupes carboxyliques (Ph-COOH), phénoliques (Ph-OH), carbonyliques (Ph-C=O), anhydrides (Ph-(C=O-O-O=C)), éther (Ph(-O-)Ph), quinone (O=Ph=O) et lactoniques (Ph-C=OO-Ph). Les fonctions acides rendent le carbone actif plus hydrophile.

Les fonctions basiques sont principalement du type de Lewis associés à des régions riches en électrons  $\pi$  situées sur les plans de base. Ces derniers représentent les feuillets polyaromatiques constituant la structure du carbone actif. Le processus d'oxydation augmente la proportion en sites oxygénés et, par conséquent, décroît la basicité à la surface.

Pour mieux comprendre le processus d'adsorption des molécules en milieux aqueux par des charbons activés, une caractérisation de ces fonctions chimiques est indispensable en utilisant plusieurs techniques : méthode de Boehm, IRTF (Infra Rouge à Transformée de Fourier), XPS (spectroscopie de photoélectron X).

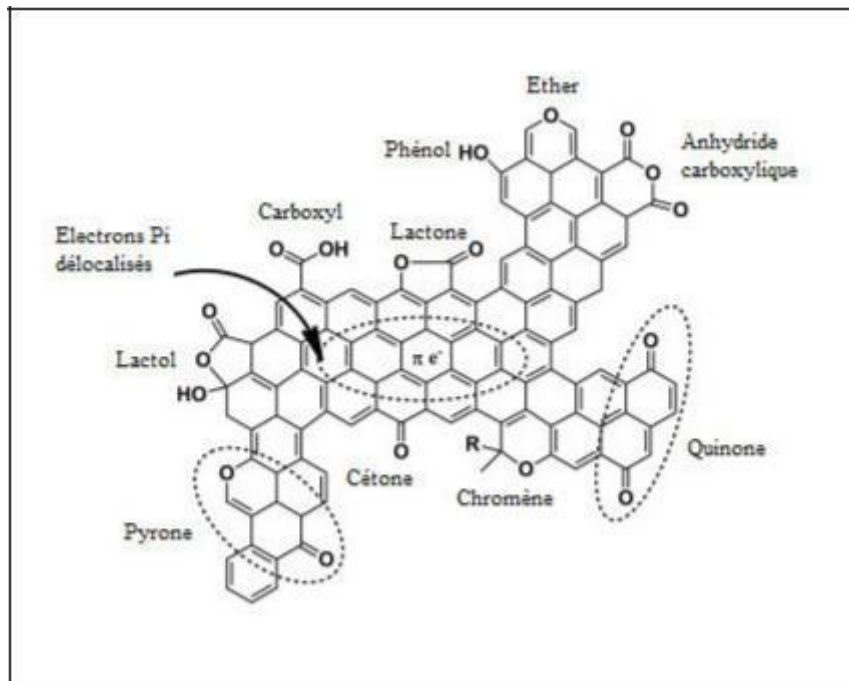


Figure I.7 fonctions basiques (localisation de zones riches en électrons  $\pi$ ) et fonctions acides de surface d'un charbon actif.

### 5.5. Interaction de charbon actif avec son environnement

La présence de groupes acides et basiques à la surface du charbon actif, peut modifier ses propriétés chimiques qui peuvent être influencées par le pH de la solution, et par conséquent donne les principales fonctions de surface en fonction du pH du milieu. (Ar= aromatique).

Tableau I.1 Représentation de l'effet du pH sur la fonctionnalité du charbon actif [30]

Acid Medium	Carbon Surface	Basic Medium
$Ar_{\pi} - H_3O^+$	$Ar_{\pi}$	$Ar_{\pi}$
$ArO^+$	$ArO$	$ArO$
$ArNH_3^+$	$ArNH_2$	$ArNH_2$
$ArOH$	$ArOH$	$ArO^-$
$ArCOOH$	$ArCOOH$	$ArCOO^-$

## 6. Méthodes de Caractérisation des charbons actifs

### 6.1. Méthodes de caractérisation physique

#### 6.1.1. Calorimétrie d'immersion

Elle consiste à mesurer l'enthalpie expérimentale  $\Delta H_i(\text{exp})$  ( $J.g^{-1}$ ) dégagée lors de l'immersion d'un solide dans un liquide dans lequel il ne se dissout pas et avec lequel il ne réagit pas. Cette enthalpie peut être calculée selon l'équation suivante :

$$\Delta H_i, \text{exp} [J.g^{-1}] = \frac{S}{f.m} \quad 66.1.1$$

où

S : aire comprise entre la courbe  $U[\mu V] = f(t)$  et l'axe des t ;

f : facteur de calibration du calorimètre [ $\mu V.s.g^{-1}$ ]

m : masse de l'adsorbant dégazé.

#### 6.1.2. Caractérisation par adsorption-désorption gazeuse ( $N_2$ à 77 K)

Afin de déterminer les grandeurs citées précédemment, les isothermes d'adsorption de l'azote sont généralement utilisées. L'adsorption d'azote est la technique la plus couramment employée. Elle est basée sur le phénomène physique d'adsorption qui a lieu lorsque les molécules d'une phase gazeuse (adsorbat) viennent se fixer à la surface d'un solide (adsorbant) suite aux interactions faibles de type van der Waals. Elle permet la caractérisation des pores de taille inférieure à 50 nm environ. En revanche, elle ne permet pas de déterminer la porosité occluse ou fermée. Expérimentalement on mesure le volume de gaz adsorbé par le solide,  $V_a$ , en fonction de la pression d'équilibre P, de la température et du couple

adsorbant/adsorbat. Pour un couple gaz-solide donné, à une température d'expérimentation fixée, le volume adsorbé ne dépend plus que de la pression finale  $P$ .

Expérimentalement, ce volume est fonction du rapport  $P/P_0$  (appelé également pression relative) où  $P_0$  est la pression de vapeur saturante du gaz choisi pour l'expérience à la température fixée, généralement la température de changement d'état ou proche de celle-ci dans les conditions standard. En augmentant la pression relative jusqu'à saturation ( $P/P_0 \approx 1$ ) on décrit l'isotherme d'adsorption complète. Lorsque la pression diminue, on obtient l'isotherme de désorption.

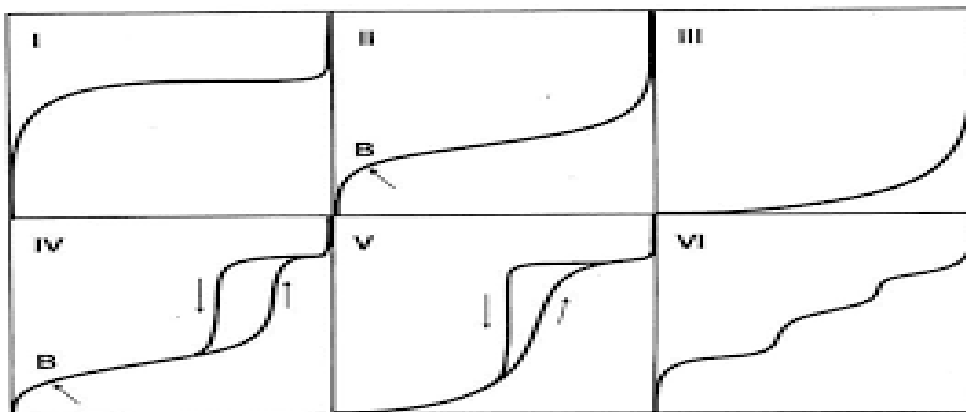


Figure I.8 Différents types d'isothermes d'adsorption avec  $N_2$  à 77 K (I à VI)

L'allure de ces isothermes mesurées à la température de liquéfaction de l'adsorbat (77 K pour l'azote) est caractéristique de la texture du matériau. Les différentes formes d'isothermes d'adsorption et de désorption sont décrites suivant 6 types, notés de I à VI.

Pour les solides mésoporeux, tels que les charbons, les isothermes obtenues sont généralement de types IV (Figure I-7). Ces isothermes sont caractérisées par la présence d'une condensation capillaire aux valeurs élevées de  $P/P_0$ . Il s'agit d'une transition de phase au cours de laquelle l'azote présent dans le pore se condense brutalement. Ce phénomène de condensation capillaire n'étant pas réversible, on observe une hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption. Les isothermes présentant des boucles d'hystérésis (VI et V) sont elles-mêmes décrites par 4 modèles, notés de H1 à H4 (Figure I-9).

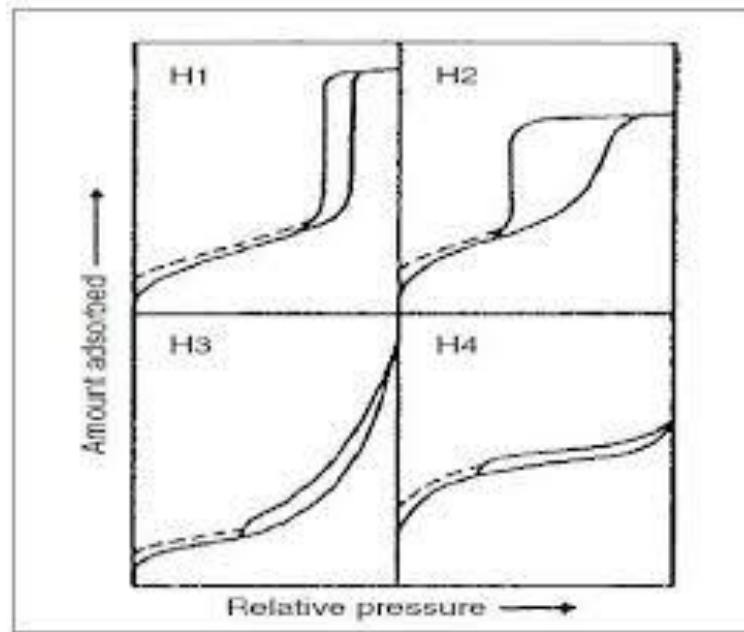


Figure 1.9 Boucles d'hystérèse (H1 à H4) correspondant aux isothermes IV et V

Le type H1 est souvent associé à des solides présentant une distribution étroite des tailles de pores. Le type H2 correspond à des solides poreux dont la distribution de la taille des pores et la forme ne sont pas uniformes et pour lesquelles les effets de réseau jouent un rôle significatif. C'est le cas des agrégats où les particules ne sont pas très dépendantes entre elles. Les types H3 et H4 sont obtenus pour les solides où les agrégats génèrent des pores dans une fente de taille non uniforme (H3) ou uniforme (H4). Après avoir acquis ces données, il est possible d'obtenir des informations supplémentaires en utilisant des modèles adaptés aux données d'adsorption de l'azote [31].

La figure suivante montre un exemple sur cette technique.

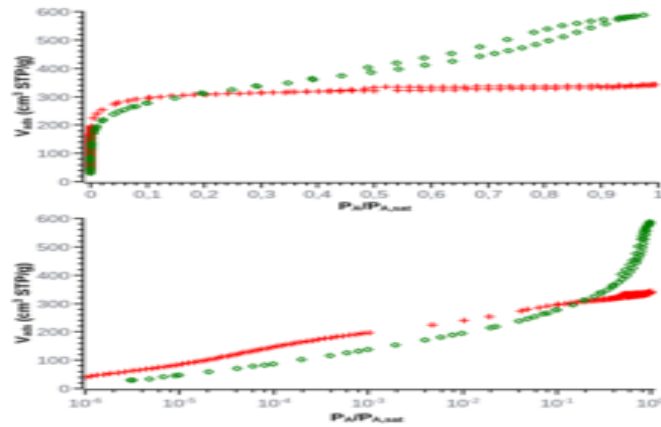


Figure 1.10 Isotherme d'adsorption de N<sub>2</sub> à 77K de deux charbons actifs.

L'isotherme en rouge est de type 1 (charbon microporeux), l'isotherme en vert est celle d'un charbon légèrement mésoporeux

### 6.1.3. Détermination de la surface spécifique selon la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [32]

Quand une vapeur ou un gaz est mis en contact avec la surface d'un solide, une certaine quantité de ce gaz ou vapeur s'adsorbe à la surface du solide sous la forme d'une couche adsorbée et se lie par des liaisons physiques ou chimiques [33]. Brunauer, Emmett et Teller ont développé une théorie décrivant l'adsorption en multicouches d'un gaz à la surface d'un solide, elle permet la détermination de la surface spécifique de ce solide [34]

Les hypothèses mises en jeu sont:

- La surface est homogène; tous les sites possèdent la même énergie; chaque molécule est s'adsorbée par un site et il n'existe aucune interaction entre les molécules adsorbées ;
- Les interactions latérales entre les molécules adsorbées sont négligeables ;
- La (n+1) ème couche peut se former avant même que la n<sup>ème</sup> 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 [35].

La figure I-11 décrit ces hypothèses

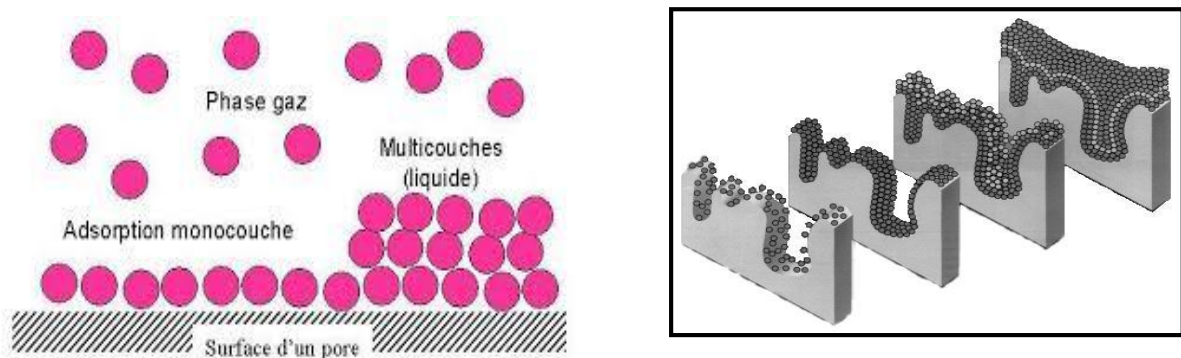


Figure I.11 Description schématique des hypothèses de BET

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

$$\frac{P}{V(P-P_0)} = \frac{1}{VC_m} + \frac{C-1}{VC_m} \frac{P}{P_0} \quad 6.1-2$$

$V_{ads}$ : volume de vapeur adsorbée par gramme de solide sous la pression  $P$  pris dans les conditions normales de pression et de température ;

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

$P_0$  : Pression de vapeur saturante de gaz adsorbé à la température de l'expérience. ( $P/P_0$  étant la pression relative) ;

$C$  : constante caractéristique du système gaz-solide étudié.

La représentation de  $P/V(P_0-P)$ , en fonction de  $P/P_0$ , conduit à une droite de pente

$(C-1)/V_m C$  et d'ordonnée à l'origine  $1/V_m C$ .

La linéarisation est généralement observée dans le domaine des pressions relatives  $P/P_0$  : 0.05-0.35.

La surface spécifique du solide est donnée par l'équation suivante:

$$S = \frac{n S_n}{m} \quad 6.1-3$$

Où:

S: surface spécifique de l'échantillon (m<sup>2</sup>/g) ;

n : nombre de molécules de gaz adsorbé correspondant à une monocouche ;

S<sub>m</sub> : surface occupée par une molécule de gaz (m<sup>2</sup>) ;

m : masse de l'échantillon (g).

La surface spécifique peut également être donnée par la relation suivante :

$$S = \left[ \left( \frac{N V_m}{22214} \right) S_m \right] \quad 6.1-4$$

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = X_m \cdot N \cdot S_m / M_m \cdot m$$

Où:

V<sub>m</sub> : volume occupé par une monocouche (cm<sup>3</sup> STP),

X<sub>m</sub> : quantité occupée par une monocouche (g),

N : nombre d'Avogadro,

M<sub>m</sub> : masse molaire du gaz (g/mol).

#### 6.1.4. Détermination du volume microporeux total

Il est déterminé généralement par l'application de la méthode de Dubinin-Radushkevich (DR) [36], développée à l'origine pour étudier la microporosité des charbons actifs, (Dubinin 1955) ; cette méthode, applicable pour n'importe quel matériau microporeux [37] est basée sur le potentiel thermodynamique de Polanyi ; l'équation de DR est donnée par la relation suivante [38]:

$$\log W = \log W_0 - B \left( \frac{T}{\beta} \right)^2 \log^2 \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad 6.1-5$$

D'où:

W : volume du gaz adsorbé (cm<sup>3</sup>/g), à P/P<sub>0</sub> ;

W<sub>0</sub>: volume microporeux (cm<sup>3</sup>/g) ;

T: température (K) ;

$\beta$ : coefficient d'affinité dépendant de l'adsorbant ;

B: constante structurale reliée à son énergie caractéristique  $E_0$  par la relation:

$$E_0 = \frac{0.01915}{\sqrt{B}} \quad 6.1-6$$

Le tracé de  $\log W$  en fonction de  $\log^2 \left( \frac{P}{P_0} \right)$  permet de déterminer le volume microporeux, il est préférable d'opérer dans un domaine de  $\left( \frac{P}{P_0} \right)$  allant de  $10^{-4}$  à  $0.1$ .

### 6.1.5. Volume poreux total et volume des mésopores

Le volume poreux total est déterminé par la règle de Gurvitch à partir de la relation :

$$V_p = \frac{a_{\max}}{\rho} \quad 6.1-7$$

$V_p$  : volume total des pores ( g/g)

$\rho$  = masse volumique du liquide. (g / cm<sup>3</sup>)

$a_{\max}$  : surface spécifique maximale.

Souvent on prend  $a_{\max}$  pour  $P/P_0 = 0,95$ . Elle suppose que le solide est très poreux, de telle façon que la quantité adsorbée sur la surface externe est négligeable, seule la quantité adsorbée dans les pores est considérée [39].

### 6.1.6. Détermination de la surface externe et de la surface des micropores par la méthode de t-plot (méthode de De Boer)

La méthode de t-plot consiste à représenter graphiquement la quantité adsorbée en fonction de l'épaisseur de la couche statistique de l'adsorbant [40].

Cette méthode exige la définition d'une isotherme standard d'un échantillon de référence non poreux de la même nature que l'échantillon à étudier. Les volumes microporeux sont déduits en traçant le volume adsorbé en fonction de l'épaisseur statistique de la couche adsorbée.

De plus, la pente de cette droite (notée  $s(t)$ ) permettra d'avoir accès directement à la surface externe développée ( $a_{\text{ext}}$ ) c'est-à-dire à une surface externe équivalente à un adsorbant non microporeux par la relation :

$$s_t = \frac{a_t}{V_{ads}} \quad 6.1-8$$

Si on a  $S_{BET} - a(t) \neq 0$ , la différence des deux valeurs d'aire spécifique peut s'interpréter par l'existence d'une microporosité.

### 6.1.7. Méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) [41]

Ce modèle, mis au point par Barrett-Joyner-Halenda en 1951, permet de déterminer la répartition du volume poreux en fonction de la taille des mésopores à partir des isothermes d'adsorption ou de désorption d'azote dans la zone de condensation capillaire ( $0,40 < P/P_0 < 0,95$ ). Adapté aux pores ayant une taille supérieure à 3 nm, il se base sur l'équation de Kelvin et repose également sur deux hypothèses : la géométrie du pore est cylindrique et la quantité d'adsorbant en équilibre avec la phase gazeuse est régie par deux mécanismes (la physisorption sur la paroi du pore et la condensation capillaire). Les matériaux étudiés au cours de ce travail n'ayant pas de porosité bien définie, l'utilisation de ces modèles est intéressante mais reste contrainte à des hypothèses géométriques mal adaptées à la description d'une porosité complexe.

C'est une méthode utilisée pour estimer la distribution de la taille des mésopores. Elle implique essentiellement qu'il se produit un phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. Elle consiste à analyser pas à pas les isothermes d'adsorption-désorption de  $N_2$  à 77 K, de type IV, dont le palier de saturation est caractéristique d'un adsorbant mésoporeux, présentant une boucle d'hystérésis de type H1 ou H2.

Cette méthode repose sur les hypothèses suivantes :

- la texture poreuse, supposée indéformable, est constituée de mésopores indépendants et de géométrie bien définie ;
- l'adsorption multimoléculaire se produit sur les parois des mésopores de la même façon que sur une surface plane ;
- la loi de Kelvin est supposée applicable dans les mésopores : elle donne la relation entre la pression  $P$  à laquelle se condense un gaz dans un tube capillaire et le rayon de courbure  $r_K$  appelé « rayon de Kelvin » du ménisque liquide formé pour l'azote adsorbé à 77 K ; la loi de Kelvin s'écrit :

$$\gamma_K \text{ nm} = -\frac{0.415}{\log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad 6.1-9$$

## 6.2. Caractérisations morphologiques

### 6.2.1. Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET)

La texture d'un adsorbant, à savoir les mésopores et les micropores, peut être analysée par microscopie électronique à transmission. Ce qui permet d'étudier de près la porosité d'un adsorbant et par conséquent, la mise en œuvre de sa capacité d'adsorption.

### 6.2.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

C'est une technique assez couramment utilisée, elle permet d'analyser les macropores du matériau.

## 6.3. Caractérisations chimiques

Parmi les méthodes les plus utilisées dans la caractérisation chimique des charbons actifs on peut citer :

- La méthode de Boehm (dosage des fonctions de surface) ;
- La Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ;
- La spectrométrie photo électronique X (XPS), ou spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X
- L'analyse thermogravimétrique (ATG).

### **6.3.1. Dosage des groupements chimiques : méthode de Boehm**

Elle consiste à doser les groupements basiques dans leur globalité par l'acide chlorhydrique. Par contre les groupements acides sont dosés séparément en utilisant des bases de forces croissantes [42]. Les bases utilisées sont des solutions de bicarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ), de carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) et d'éthanolate de sodium ( $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ ). La méthode se base sur l'hypothèse que les fonctions présentes à la surface du charbon se comportent de façon semblable aux composés organiques en solution. Chaque base utilisée se comportera alors de façon sélective: l'utilisation de bases de différentes forces pour neutraliser les fonctions acides en surface permet de proposer une distribution des constantes d'acidité. Le  $\text{NaHCO}_3$  titre seulement les fonctions carboxyliques, le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  les fonctions carboxyliques et les lactones, le  $\text{NaOH}$  titre les fonctions carboxyliques, lactones et phénoliques, et le  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  titre les fonctions carboxyliques, lactones, phénoliques et carbonyles [43].

### **6.3.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes la plus utilisées par les chimistes, c'est une technique analytique qualitative simple et rapide, Elle consiste en la mesure de l'absorption de différentes fréquences infrarouges par un échantillon traversé par un faisceau de lumière infrarouge. Permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels dans l'échantillon à analyser, les spectres infrarouges se situent dans la partie comprise entre 400 et  $4000\text{ cm}^{-1}$ . [44]

Elle peut apporter des informations structurales, qui seront complétées par des analyses quantitatives.

Cette méthode présente des avantages et des inconvénients

#### **Avantages:**

- -Analyse rapide et bien connue ;
- -Large bases de données disponible pour identifier des composés ;
- -Idéale pour comparer des produits organiques.

### **Inconvénients [45]**

- Le charbon est un matériau noir qui absorbe la plus grande partie de l'énergie;
- Il y a une bande d'absorption complète dans toute la région du visible, en terminant dans la région de l'infrarouge ;
- L'interprétation des spectres reste délicate en raison d'une superposition des bandes d'absorption et d'une intensité du signal faible à cause du caractère de corps noir du charbon.

### **6.3.3. Spectrométrie photo électronique X (XPS)**

C'est une méthode de spectrométrie photo électronique qui implique la mesure des spectres de photoélectrons induits par des photons de rayon X. Dans une expérience XPS, on mesure l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés du matériau sous l'impact de rayons X d'énergie connue. Cette mesure permet de déterminer l'énergie de liaison qui est caractéristique de la nature de l'atome excité. Les photoélectrons ont des énergies propres à chaque élément, ce qui permet de déterminer la composition de l'échantillon. C'est une analyse quantitative permettant d'obtenir la composition chimique d'une surface d'un matériau sur une profondeur variant de 1 nm à 10 nm. Tous les éléments chimiques sauf l'hydrogène et l'hélium sont détectables. La nature des liaisons chimiques et les pourcentages atomiques sont obtenus par traitement des données.

### **6.3.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)**

Elle permet de suivre, en continu, la perte de masse du solide en fonction de la température à laquelle il est soumis, la vitesse de chauffage étant constante dans tout le domaine de température.

## 7. Adsorption en milieu aqueux

L'adsorption est un phénomène de surface au cours duquel les molécules se fixent à la surface du solide. Les molécules ainsi adsorbées constituent l'adsorbat.

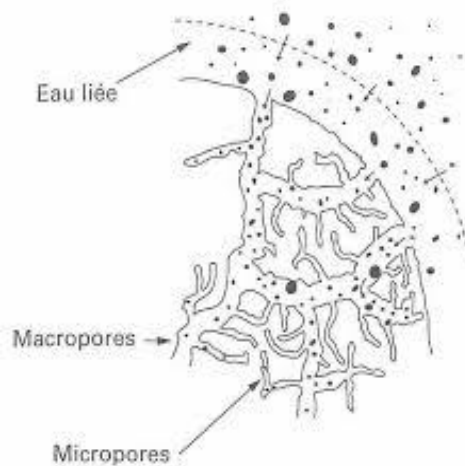


Figure I.12 Schéma du processus d'adsorption sur du charbon en milieu aqueux.

La nature des forces mises en jeu ainsi que la quantité d'énergie échangée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption.

### 7.1. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique est un processus réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van Der Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, la chaleur d'adsorption est faible ( $\leq 40$  kJ/mol.). L'adsorption se fait en plusieurs couches (les molécules de la première couche sont les sites d'adsorption pour ceux de la deuxième). L'adsorption physique se fait généralement à basse température et est réversible.

## 7.2. Adsorption chimique (chimisorption)

Dans ce cas il y a formation de véritables liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Les énergies de liaison mises en jeu sont nettement supérieures à  $40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . L'adsorption chimique se fait à température plus élevée et est irréversible.

## 7.3. Cinétique d'adsorption en milieu aqueux

La cinétique d'adsorption permet d'étudier le taux d'adsorption, afin de suivre la quantité d'adsorption [Les isothermes d'adsorption permettent d'étudier l'équilibre entre deux phases, à température constante. La cinétique d'adsorption est une courbe reliant la quantité d'adsorbat au temps].

Plusieurs modèles mathématiques de la cinétique ont été proposés dans la littérature selon les trois situations suivantes : [45]

-La vitesse de sorption est déterminée par les interactions entre les molécules du soluté et la surface du solide. La diffusion moléculaire n'intervient pas, ce qui correspond à des suspensions de particules adsorbantes non poreuses. Il s'agit des modèles basés sur l'énergie des liaisons.

- La vitesse de sorption à un instant donné est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant et son état à l'équilibre. Ces modèles sont désignés par la dénomination 'driving force models'; ce sont des modèles basés sur la composition des milieux.

-La vitesse de sorption est déterminée par la diffusion moléculaire, il s'agit des modèles de diffusion.

Pour modéliser mathématiquement la cinétique d'adsorption on fait appel à plusieurs modèles comme :

- le modèle de pseudo-premier ordre ;
- le modèle de pseudo- second ordre ;
- le modèle d'Elovich ;
- le modèle de diffusion intra particulaire.

### 7.3.1. Modèle de pseudo-premier ordre [46]

On suppose dans ce modèle cinétique du pseudo premier ordre, que la vitesse d'adsorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant.

L'équation décrivant le modèle du pseudo-premier ordre s'écrit comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad 7.3-1$$

Vitesse initiale

Où

$k_1$  : constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

$q_e$  et  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) : quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant  $t$  respectivement.

Après intégration de l'équation 1.10 on obtient l'expression suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{Erreur ! Signet non défini.7.3-1}$$

### 7.3.2. Modèle de pseudo-second ordre [47]

Ce modèle traduit l'apparition d'un équilibre entre espèce en solution et celle adsorbée

La relation 1.12 décrit ce modèle

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad 7.3-2$$

Où

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

$q_e$  et  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) : quantité adsorbées à l'équilibre et à l'instant  $t$  respectivement.

Après intégration de l'équation (I.12) on obtient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}^2} \quad \text{I.13}$$

#### 7.4. Isotherme d'adsorption en solution

L'isotherme d'adsorption est une courbe reliant la concentration du soluté dans la solution et la quantité de soluté adsorbé sur un solide en équilibre avec cette solution. La classification de Giles [50] est souvent la plus utilisée, on distingue tout un ensemble de courbes regroupées en quatre classes connues sous le nom d'isothermes de type :

- S (Sigmoide) ;
- L (Langmuir) ;
- H (Haute affinité) ;
- C (partition Constante).

La classe S sigmoïde est obtenue lorsque les molécules du soluté ne s'attachent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupe. L'adsorption du solvant est appréciable, car elle devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée augmente. L'explication proposée est qu'il y a un effet de synergie de coopération en raison de l'attraction latérale, les molécules suivantes sont adsorbées facilement, ce qui donne une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement.

Cet arrangement est favorisé lorsque les molécules de solvant sont en concurrence avec le soluté pour l'occupation du site d'adsorption.

La classe L (Langmuir) est la plus fréquente. Elle est caractérisée par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations. L'élimination des solutés devient de plus en plus difficile à mesure que le degré de couverture de la surface absorbante augmente. Cette isotherme suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se produit à plat sur la surface.

Dans la classe H la partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît grande à une concentration presque nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est observé lorsque des micelles ou des polymères formés à partir de molécules solubles sont adsorbés.

Enfin la classe C se caractérise par une séparation constante entre la solution et le substrat. La linéarité montre que le nombre de sites sont créés pendant l'adsorption. Cela signifie que les

sites sont créés pendant l'adsorption. Ceci implique que les isothermes de cette classe sont obtenues lorsque les molécules solubles sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été préalablement ouverts par le solvant.

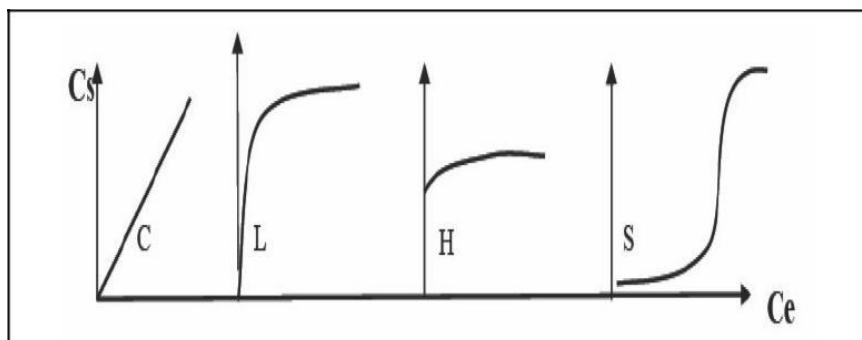


Figure I.13 Classification d'isotherme de Gills [50]

### 7.4.1. Modèles d'adsorption en phase liquide

A l'équilibre, il y a une distribution définie du corps dissous entre la phase liquide et le solide qui peut être modélisé.

En effet, le modèle physique fournit des relations entre la concentration du corps dissous en solution et la quantité adsorbée. Il ya plusieurs modèles plus ou moins complexes dans la littérature, fondée sur plusieurs hypothèses. Parmi les modèles les plus utilisés sont les modèles de Langmuir et de Freundlich.

- **Modèle de Langmuir [48]**

Ce modèle largement utilisé, décrit la majorité des phénomènes d'adsorption. Il se base sur plusieurs hypothèses:

- Le nombre de sites accessibles à la surface est limité ;
- Chaque site ne peut adsorber qu'une seule molécule ;
- La surface est recouverte au maximum par une couche ;
- Le processus d'adsorption est réversible ;
- Les sites de la surface est énergiquement homogène ;
- Aucune interaction n'aura lieu entre les molécules adsorbée.

Dans l'adsorption en milieu aqueux, l'équation de Langmuir s'exprime :

$$q_{ads} = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{I.16}$$

Où :

$q_{ads}$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg g<sup>-1</sup>).

$C_e$  : concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg L<sup>-1</sup>).

$q_m$  : capacité d'adsorption maximale (mg g<sup>-1</sup>).

$K_L$  : constante de Langmuir liée à l'énergie de l'adsorption (L mg<sup>-1</sup>).

Après linéarisation de l'équation du modèle de Langmuir on aura :

$$\frac{C_e}{q_{ads}} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{I.17}$$

Cette équation est celle d'une droite de pente  $\frac{1}{q_m}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{q_m K_L}$

### Modèle de Freundlich

Ce modèle représente une adsorption non-idéale sur des surfaces principalement hétérogènes et une adsorption en multicouche. Son équation est :

$$q_{ads} = \frac{1}{K_F C_e^n} \quad \text{I.18}$$

Avec :

$q_{ads}$  : quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$C_e$  : concentration de l'adsorbat à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

$K_F$  : ( $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ )

$n$  : constantes de Freundlich.

Cette formule est exploitée sous sa forme linéaire :

$$\ln q_{ads} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{I.19}$$

L'équation est une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_F$ .

L'un des principaux inconvénients de cette équation, est qu'elle ne tend pas vers une valeur limite lorsque la concentration d'équilibre augmente. Pour cette raison un autre modèle apparaît pour résoudre ce problème : le modèle de Langmuir – Freundlich.

- **Modèle de Langmuir – Freundlich [49]**

Le modèle de Langmuir-Freundlich, qui est une combinaison entre les deux équations de Langmuir et Freundlich, est utilisé pour les surfaces hétérogènes. Son équation est la suivante :

$$q_{ads} = \frac{q_m K_L C_e^n}{1 + K_L C_e^n} \quad \text{I.20}$$

Avec :

$q_{ads}$  : quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$C_e$ : concentration de l'adsorbé à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

$q_m$ : capacité d'adsorption maximale ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$K_L$ : constante de Langmuir-Freundlich liée à l'énergie de l'adsorption ( $\text{L mg}^{-1}$ )<sup>n</sup> : constante de

Freundlich (sans dimension).

### **7.5.Effet des paramètres physico-chimiques sur l'équilibre d'adsorption :**

Il est évident que l'équilibre d'adsorption dépend du système adsorbant-adsorbé et du solvant utilisés. En effet, les caractéristiques de l'adsorbant (texture poreuse, structure chimique...), de l'adsorbé (acidité, basicité, aire d'encombrement superficiel...) et du solvant (polarité, constante diélectrique...) influent sur le phénomène d'adsorption.

#### **7.5.1.Taille de la molécule**

Généralement, les dimensions de la molécule ne doivent pas dépasser celles des pores de l'adsorbant. L'adsorption dépend donc de la surface accessible de charbon actif.

#### **7.5.2.Polarité et polarisabilité**

L'adsorption d'une molécule sur un charbon actif est principalement réalisée par les forces de Van der Waals. Ainsi, la surface du charbon interagit avec une molécule ayant un moment dipolaire permanent (molécule polaire) et/ou un moment dipolaire induit (molécule polarisable). [50]

### **7.5.3. Concentration du polluant**

La quantité adsorbée sur le carbone activé dépend de la concentration initiale du polluant. La distribution de la taille des pores est très importante pour l'étude de l'adsorption car elle peut jouer un rôle de tamis moléculaires. La distribution de la taille des pores prédit les quantités adsorbées de composés organiques. Généralement, l'adsorption de petites molécules comme les phénols est réalisée sur des charbons actifs caractérisés par une microporosité étroite. L'adsorption d'un composé donné est optimale sur un adsorbant dont la distribution de la taille des pores est légèrement supérieure à la dimension moléculaire de l'adsorbat.

L'adsorption dans les micropores est réalisée en remplissant complètement la porosité, Puisque la taille des micropores est de l'ordre de la taille de l'adsorbat, tous les atomes d'une molécule sont susceptibles d'interagir avec l'adsorbant et l'énergie d'interaction adsorbant / adsorbant est élevée. L'adsorption est donc contrôlée par le volume des molécules. Au fur et à mesure que la taille des pores augmente, il y a un glissement vers l'adsorption de surface. Pour les molécules plus grosses qui n'ont pas accès à des pores plus petits, l'adsorption est donc limitée et surtout superficielle.

### **7.5.4. Influence des interactions de Van der Waals, et donneur-accepteur et la chimie de surface pour l'adsorption sur charbon actif**

Plusieurs types d'interactions entre une molécule ou un ion et le carbone activé peuvent se manifester [51] :

- les interactions dispersives entre les cycles aromatiques des composés et les électrons  $\pi$  des feuilles de graphène ;
- les interactions donneur-accepteur entre les cycles aromatiques et les surfaces de carbone non acide ;
- les interactions électrostatiques répulsives/attractives entre les charges de surface du carbone et les ions en solution ;
- les interactions entre l'adsorbat solvaté et le solvant.

Si la texture poreuse (surface spécifique, taille des pores, volume poreux) sont des paramètres importants contrôlant la quantité adsorbée, la structure chimique de surface a également une influence certaine sur le phénomène d'adsorption (interactions électrostatiques). Cependant, les interactions dispersives  $\pi$ - $\pi$  sont prédominantes et contrôlent l'adsorption.

Bottani et Tascón [52] et Moreno-Castilla [25] résumant l'importance de trois mécanismes dans l'adsorption des molécules organiques sur les charbons actifs:

- interactions dispersives  $\pi$ - $\pi$  ;
- formation de liaisons hydrogènes (y compris les solvants) ;
- formation de complexes donneur-accepteur :

Elle considère les groupes carbonyles de surface comme donneurs d'électrons et les noyaux aromatiques de l'adsorbat comme accepteurs. Une fois que les molécules ont interagi avec tous les groupes carbonyles, elles forment des complexes donneurs acceptant les cycles aromatiques de l'adsorbant. Ainsi, la réduction de la quantité adsorbée de phénol avec l'oxydation du carbone résulterait de l'oxydation des sites carbonyles en sites carboxyliques, empêchant la formation de ces complexes.

Ces mécanismes sont principalement basés sur l'étude de l'adsorption du phénol et des charbons actifs avec différents niveaux d'oxydation.

## Références

- [1.] Hanen Guedidi Ben Slama thèse de doctorat (Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques) université de Grenoble 2015
- [2.] A. El Gaidoumi a , A. Chaouni Benabdallah , A. Lahrichi , A. Kherbeche Adsorption du Phénol en Milieu Aqueux par une Pyrophyllite Marocaine Brute et Traitée (Adsorption of Phenol in Aqueous Medium by a Raw and Treated Moroccan Pyrophyllite)
- [3.] Mira Abdallah , Akram Hijazi, Mostafa Hamieh<sup>2</sup> , Mohamad Alameh , Joumana Toufaily , Hassan Rammal ( Treatment of industrial wastewater using a natural and biodegradable adsorbent based on Eucalyptus ) J. Mater. Environ. Sci. 7 (2016)
- [4.] Santiago M, Stuber F, Fortuny A, Fabregat A, Font J. Modified activated carbons for catalytic wet air oxidation of phenol. Carbon 2005;43:2134–45
- [5.] Haydar S, Ferro-García MA, Rivera-Utrilla J, Joly JP. Adsorption of p-nitrophenol on an activated carbon with different oxidations. Carbon 2003;41(3):387–95.
- [6.] Mattson JS, Mark Jr HB, Malbin MD, Weber Jr WJ, Crittenden JC. Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols. J Colloid Interface Sci 1969;31(1):116–30.
- [7.] Franz M, Arafat HA, Pinto NG. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. Carbon 2000;38:1807–19.
- [8.] Yalkowsky SH, Dannenfelser RM. Aquasol database of aqueous solubility. Version 5, College of Pharmacy, University of Arizona, Tucson, AZ; 1992.
- [9.] Lee T, Kuo CS, Chen YH. Solubility, polymorphism, crystallinity, and crystal habit of acetaminophen and ibuprofen by initial solvent screening. Pharm Technol 2006;30(10):72–92
- [10.] G. Mimanne , K. Benhabib<sup>2</sup> , A. Benghalem , S. Taleb Etude de l'Adsorption des Métaux Lourds (Pb et Cd) en Solution Aqueuse sur Charbon Actif et Montmorillonite Sodée de l'Ouest Algérien (Study of the Adsorption of Heavy Metals (Pb and Cd) in Aqueous Solution on Activated Carbon and Sodium Montmorillonite from Western Algeria)
- [11.] Xin Zhao, Xiaofei Ma, Pengwu Zheng (The preparation of carboxylic-functional carbon-based nanofibers for the removal of cationic pollutants) Chemosphere (2018)

- [12.] Audrey Murray, Banu Örmeci □ Competitive effects of humic acid and wastewater on adsorption of methylene blue dye by activated carbon and non-imprinted polymers). *Journal of Environmental Science* .201
- [13.] F. Al Mardini, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de doctorat. Université de Poitiers (2008).
- [14.] Mellah1 , D. Harik et O. Haouchine (Study of the effect of concentration on the adsorption of two drugs (phenobarbital and ibuprofen) on powdered activated carbon F400) *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (S2) (2014) 2413-2417
- [15.] J. Hartmann Reinhard, B. Stephan Harm (Effective Removal of Estrogens from Drinking Water and Wastewater by Adsorption Technology) *Environmental Processes* 2014
- [16.] Meriem Belhachemi .Samira Djelaila (Removal of Amoxicillin Antibiotic from Aqueous Solutions by Date Pits Activated Carbons) *Environmental Processes* 2017
- [17.] Nadia Soltys, Technique de l'ingénieur, traité génie des procédés, J3928 p. 5
- [18.] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli, (1988), *Active carbon*. New York, Marcel Decker. pp. 482.
- [19.] Marsh, H., Reinoso, F.R., 2006. *Activated Carbon*. Elsevier.
- [20.] Jain, S.K., Pellenq, R.J.-M., Pikunic, J.P., Gubbins, K.E., 2006. Molecular Modeling of Porous Carbons Using the Hybrid Reverse Monte Carlo Method. *Langmuir* 22, 9942–9948. doi:10.1021/la053402z
- [21.] Elena Fernandez Ibanez, Thèse de Doctorat de la Faculté des Sciences de Granada, 2002.
- [22.] Stéphane Madrau, Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 1999.
- [23.] Viswanathan, B., Indra Neel, P., Varadarajan, T. K., *Methods of Activation and Specific Applications of Carbon Materials*, National Centre for Catalysis Research, Department of Chemistry
- [24.] C. Moreno-Castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon* 42 (2004) 83–94
- [25.] E. Ayranci, O. Duman, Adsorption of aromatic organic acids onto high area activated carbon cloth in relation to wastewater purification. *J Hazard Mater.* B136 (2006), 542–552.

- [26.] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska, Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems, with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure and Applied Chemistry* 57(1985) 603–619.
- [27.], L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., 2001. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, *Chemistry and Physics of Carbon Radovic*.
- [28.], L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., 2001. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, *Chemistry and Physics of Carbon Radovic*.
- [29.] Almendra, A.R.P., 2011. The effect of water inorganic matrix in ibuprofen adsorption onto activated carbon for water and wastewater treatment. Licenciada Em Ciênc. Eng. Quím. E Bioquímica Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa..
- [30.] Y.K. Ryu, K.L. Kim, C.H. Lee, Adsorption and desorption of n-hexane, methyl ethyl ketone, and toluene on an activated carbon fiber from supercritical carbon dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000)2510–2518.
- [31.] Erika Weiland Caractérisation des propriétés texturales et de transport de supports de catalyseurs : apport de la RMN du  $^{129}\text{Xe}$  thèse de doctorat 2017 l'UNIVERSITE PARIS VI
- [32.] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, (Adsorption of gases in multimolecular layers) *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309-319.
- [33.] I.AHMED HARED, 2007 «Optimisation d'un procédé de pyrolyse en fourtournant: application à la production de charbons actifs», thèse de doctorat, institut national , polytechnique, Toulouse.
- [34.] B.Gilot, R.Guiraud, 2004 « Cinétique et catalyse hétérogène », livre, Edition Ellipses
- [35.] O. .S. BENTURKI, A. DONNOT, S.MOLINA, A. MERLIN et F. ADDOUN 2008, « Synthèse et caractérisation de charbons actifs obtenus à partir de noyaux de jujube « NEBKA » », *J.Soc.Alger.Chim.*, 18(1), 7-23
- [36.] M BOURAS Hadj Daoud, 2012 « Influence d'un traitement chimique des charbons actifs préparés à base de noyaux de jujube sur l'adsorption des composés organiques », mémoire de magister, USTHB

- [37.] I.AHMED HARED, 2007 «Optimisation d'un procédé de pyrolyse en fourtournant: application à la production de charbons actifs», thèse de doctorat, institutionnal polytechnique, Toulouse.
- [38.] B.Gilot, R.Guiraud, 2004 « Cinétique et catalyse hétérogène », livre, Edition
- [39.] L.Verhoeven, «Comparison of dubinin-radushkevich micropore volumes obtained from N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O-adsorption isotherms», Belgian Army, Service of Technological Applications – NBC Division
- [40.] E.P. BARRETT, L.G. JOYNER, and P.P. HALENDA. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. Journal of the American Chemical Society, 1951.
- [41.] M.Ibn Ghazala, thèse de doctorat 2007 « Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds», université de Rabat. 2007
- [42.] S.chebira, thèse de doctorat «Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous-Produits de Céréales» université de Constantine 2008.
- [43.] Mme BOUCHELKIA Nasma, épouse FELLAH mémoire de Magister (Etude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube.) université de Bejaia 2015
- [44.] REFFAS ABDELBAKI these de doctorat (Etude de l'adsorption de colorants organiques Rouge Nylosan ,Bleu de Methylene sur des charbons actifs préparés à partir du marc du café) université de Constantine.2010
- [45.] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gel oster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar 24 (1898) : 1-39.
- [46.] Y-S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochem 34 (1999) 451-465.
- [47.] S.H. Chein, W.R. Clayton, Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. Journal - Soil Science Society of America 44 (1980) 265– 268.
- [48.] S. Zhu, N. Yang, D. Zhang, Poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) modification of activated carbon for copper ions removal. Mater Chem Phys 113 (2009) 784-789.
- [49.] C. Yao Extended and improved Langmuir equation for correlating adsorption equilibrium data. Sep Purif Technol 19 (2000) 237-242.

- [50.] Li, L., Quinlivan, P.A., Knappe, D.R.U., 2002. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. 2002 Carbon 40, 2085–2100.
- [51.] Bansal, R.C., Goyal, M., 2005. Activated Carbon Adsorption. CRC Press.
- [52.] Bottani, E.J., Tascón, J.M.D., 2011. Adsorption by Carbons: Novel Carbon Adsorbents. Elsevier.



# Chapitre II

## Partie Expérimentale

## 1. Précurseurs utilisés

En raison de sa disponibilité et de son faible coût, la houille est le précurseur le plus couramment utilisé pour préparer les charbons actifs [1].

Dans cette étude, nous avons utilisé deux précurseurs locaux : deux houilles Menouna (M) et Didi (D) de la région de la Saoura (Sud-Ouest algérien, wilaya de Béchar), issus du bassin de la région d'Abadla et du bassin de Kenadsa. Après broyage et tamisage, les deux houilles sont lavées à l'eau distillée puis séchées à 110, dans une étuve, pendant 24 heures, puis conservées dans des récipients hermétiquement fermés.

Les charbons actifs préparés sont obtenus par activation chimique des deux houilles.

### 1.1. Analyse élémentaire de M et D [2]

L'analyse élémentaire des deux houilles M et D est portée dans le tableau II-1. On constate que la teneur en carbone des deux charbons est élevée. De plus, le tableau II-1 montre que leurs pourcentages de cendres et de matières volatiles sont très différents. L'analyse élémentaire des deux charbons a été effectuée au niveau de laboratoire de CNRS (France).

Tableau II. 1 Analyse élémentaire des charbons M et D

	Analyse élémentaire (%)					Impuretés (%)	Matières volatiles	Humidité
	C	H	N	S	O			
M	84.4	5.0	1.0	1.5	8.1	3.4	32.0	2.0
D	78.1	4.0	0.4	5.5	12.0	13.0	17.0	2.0

Il est à noter que la houille D est beaucoup plus riche en impuretés minérales comme le montre le tableau II-2.

Tableau II. 2 Matière minérales des charbons M et D

	Matières minérales (%)			
	Pyrite	Argile	Carbonates	Total
M	2.3	1.6	-	3.9
D	15.5	2.1	4.8	22.4

## 2. Préparation des charbons actifs :

Dans cette étude nous avons préparé quatre séries de charbons, par activation chimique, les agents activant utilisés étant :  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{KOH}$ .

La littérature rapporte les résultats suivants :

- La formation de charbons hautement microporeux en utilisant les carbonates [3] ;
- $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  et  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  favorisent le développement de la microporosité des précurseurs, [4] ;
- $\text{H}_3\text{PO}_4$  favorise le développement de la microporosité et de la mésoporosité à basse température [5] ;
- $\text{KOH}$  est très efficace dans le développement de la porosité des précurseurs à haute température [6].

Les échantillons ont été pyrolysés dans un four tubulaire sous courant de gaz inerte avec un débit de 100 ml/min. Ils ont été désignés comme suit :

-La première série de charbons actifs a été obtenue par pyrolyse des charbons M et D, à différentes températures (500, 650 et 750 et 800°C) sous un courant d'azote avec une vitesse de chauffe de 5 ° C / min. Ils sont notés MT et DT, respectivement, T étant la température de pyrolyse (par exemple, M500 est le charbon M pyrolysé à 500 ° C).

-La deuxième série concerne le charbon imprégné par l'acide phosphorique ( $15.10^{-3}$  mol / g) pyrolysé à différentes températures sous courant d'azote, à une vitesse de chauffe de 5°C / min, l'activation étant fixée à une heure. Les matériaux résultants sont ensuite lavés à l'eau distillée sous reflux pendant deux heures jusqu'à obtention d'un pH neutre. Les charbons sont notés MHT et DHT (par exemple MH500 est le charbon M imprégné par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et pyrolysé à 500 ° C).

-La troisième série est obtenue en carbonisant le mélange charbon-carbonate ( $8,66 \cdot 10^{-3}$  mol / g) jusqu'à 800 ° C, sous courant d'azote. Les matériaux résultants ont été traités par une solution d'acide chlorhydrique (0,1 N) pendant deux heures puis lavés à l'eau distillée jusqu'au test négatif par le nitrate d'argent. Les échantillons de charbon sont notés MCs800, MRb800, DCs800 et DRb800 (par exemple MCs800 est le charbon M imprégné par  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  et pyrolysé à 800 ° C).

-La quatrième série concerne les charbons M et D imprégnés par l'hydroxyde de potassium ( $3.92 \cdot 10^{-2}$  mol/g), pendant 24 heures (2,20g KOH/1g de charbon) et pyrolysé à 800 ° C sous courant d'azote, à une vitesse de chauffe de 5 ° C / min et maintenus pendant 1 heure à cette température. L'excès de KOH et les sels ont été éliminés par lavage avec une solution de HCl (0,1 N). sous reflux pendant 3 heures. Ensuite, les échantillons ont été lavés à l'eau distillée jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent soit devenu négatif. Les échantillons ont été séchés à 110 °C pendant 24 heures. Ils sont notés MK et DK.

Après chaque activation le four est refroidi sous courant d'azote jusqu'à la température ambiante.

### 2.1. Perte de masse

La perte de masse ( $\Delta w/w$ ) a été déterminée en pesant la houille avant et après carbonisation, le charbon ayant préalablement été lavé après carbonisation; la perte de masse (%) a été obtenue en divisant la perte de masse absolue par la masse initiale du charbon.

$$\Delta w/w = (w_2 - w_1 / w_1) \times 100 \quad \text{II. 1}$$

où

$w_1$  et  $w_2$  sont les masses de l'échantillon avant et après activation.

### 2.2. Analyse thermogravimétrique

L'équipement TG-DTA utilisé (METTLER TOLEDO TGA / SDTA851e / LF / 1600), permet une montée en température jusqu'à 1600 °C.

## 3. Méthodes de caractérisation des charbons

### 3.1. Caractérisation texturale

La caractérisation de la texture poreuse des échantillons a été réalisée par les techniques suivantes :

- Adsorption de gaz ;
- Calorimétrie d'immersion.

### 3.1.1. Adsorption du gaz

Plusieurs adsorbats ont été proposés dans la littérature pour caractériser les solides microporeux [7]. On retrouve notamment l'azote, le dioxyde de carbone, l'argon, l'hélium.

La structure désordonnée des carbones microporeux, pour lesquels les dimensions des pores sont comparables à celles des molécules d'adsorbat, rend l'interprétation de l'adsorption physique sur ces matériaux très délicate.

Dans notre étude nous avons procédé à l'adsorption d'azote à 77K ; c'est le gaz le plus fréquemment utilisé pour la caractérisation texturale des solides ; il présente, cependant, l'inconvénient de diffuser dans les ultra-micropores ( $L < 0,7\text{nm}$ ). Pour surmonter ce problème, d'autres adsorbats ont été suggérés, notamment le dioxyde de carbone à 273K [8].

Les dimensions de la molécule de  $\text{CO}_2$  sont comparables à celles de  $\text{N}_2$  ; par ailleurs, la température d'adsorption plus élevée (273K) a pour effet une énergie cinétique plus élevée, ce qui permet aux molécules de  $\text{CO}_2$  d'accéder aux pores les plus étroits [9].

La combinaison de l'adsorption de  $\text{N}_2$  et  $\text{CO}_2$  successivement fournit des informations détaillées sur la distribution de la taille des micropores et le degré d'accès à la texture poreuse [10]. Les isothermes d'adsorption des deux gaz ont été déterminées à l'aide d'un appareil automatique Quadrasorb-Kr / MP de Quantachrome Instruments, à 77K et 273K respectivement pour  $\text{N}_2$  et  $\text{CO}_2$ . Avant chaque mesure, les échantillons de charbons sont préalablement dégazés à 250 °C pendant 4 heures sous vide. Ce traitement permet de débarrasser le solide de toutes traces d'air et d'humidité, et éventuellement d'autres gaz fixés à la surface.

### 3.2. Surface spécifique

La surface spécifique, notée  $S_{\text{BET}}$ , des charbons a été déterminée en appliquant la théorie BET aux isothermes d'adsorption d'azote, l'aire d'encombrement superficiel de la molécule d'azote étant égale à  $0,162 \text{ nm}^2$ . La surface externe, notée  $S_{\text{EXT}}$ , c'est-à-dire l'aire des pores autres que celle des micropores, représente la différence entre la surface BET et la surface des micropores ; cette dernière, notée  $S_{\text{mic}}$ , est déterminée à partir de la méthode t-plot. (citée dans le premier chapitre)

### **3.2.1. Volume poreux**

Le volume poreux total,  $V_T(N_2)$ , a été estimé comme étant le volume d'azote à l'état liquide adsorbé à une pression relative  $P/P_0 = 0.96$ , le volume microporeux  $V_{mic}(N_2)$  est calculé à partir de la théorie de Dubinin-Radushkevich appliquée aux isothermes d'adsorption de l'azote à pressions relatives faibles.

Le volume des mésopores,  $V_{més}$ , est égal à la différence entre le volume total et le volume des micropores.

### **3.2.2. Volume microporeux**

Le volume microporeux est déterminé à partir de la théorie de Dubinin-Radushkevich (expliquée dans le premier chapitre) appliquée aux isothermes d'adsorption de  $N_2$  à 77K et de  $CO_2$  à 273K, successivement ; à ces températures, l'énergie cinétique des molécules est suffisante pour permettre leur accessibilité aux pores étroits [12].

### **3.2.3. Distribution de la taille des pores**

Elle a été réalisée à partir de la méthode BJH citée précédemment.

### **3.2.4. Calorimétrie d'immersion**

La chaleur d'immersion dans le benzène, à  $25 \pm 1$  ° C, a été mesurée dans un calorimètre type Calvet, MS 70, en utilisant la méthode de l'ampoule à pointe fragile [13].

Une description complète de la configuration expérimentale peut être trouvée ailleurs [12,13].cette méthode est schématisé ci-dessous.

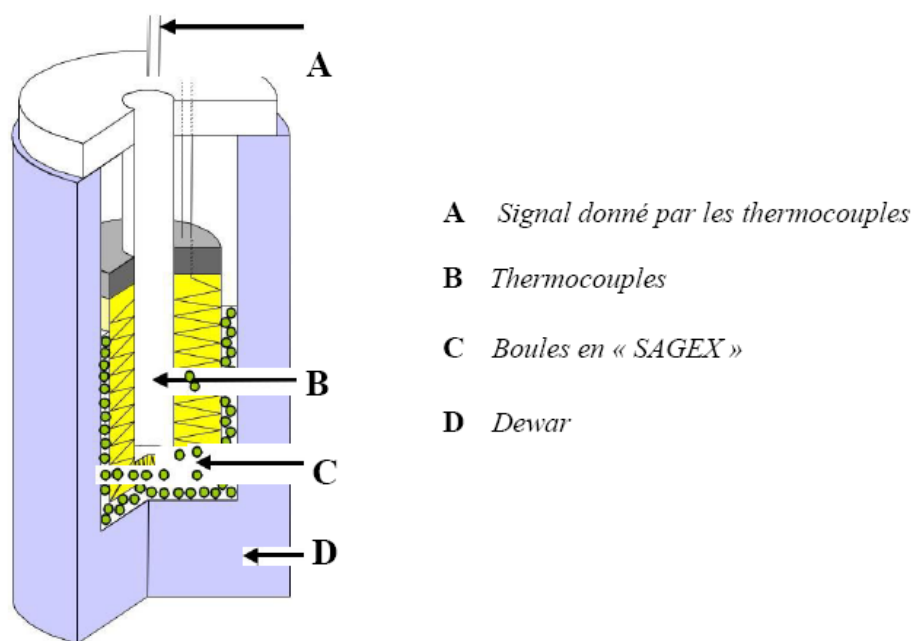


Figure II. 1 Représentation schématique du calorimètre du type Calvet, MS 70

Avant toute mesure calorimétrique, l'échantillon (0,2 g environ) est introduit dans une ampoule de verre et dégazé sous vide pendant 12 heures à 120 °C ; l'ampoule est ensuite scellée et la perte de masse résultant du dégazage est déterminée par pesée.

La deuxième étape consiste à introduire l'ampoule dans une cellule de mesure contenant 5 ml de liquide d'immersion schématisée dans la figure II.2.

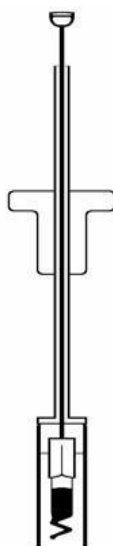


Figure II. 2 Schéma de l'ampoule porte-échantillon et de la cellule de mesure des chaleurs d'immersion.

On place cette cellule dans le calorimètre thermostaté à 20°C. Lorsque l'équilibre thermique est atteint, l'ampoule est brisée par pression sur la tige de la cellule. Le dégagement de chaleur provoqué par l'immersion de l'adsorbant dans le liquide est suivi par un nanovoltmètre ; le traitement de la courbe de tension en fonction du temps calcule la valeur de  $\Delta H_i$  (exp).

### **3.3. Caractérisation morphologique**

#### **3.3.1. Microscopie électronique à balayage**

Les observations des échantillons préparés ont été réalisées en utilisant deux types de microscopes à balayage :

- 1-Microscope électronique à balayage JEOL, JSM-6360LV
- 2-Microscope électronique à balayage (FESEM) Modèle de marque ZEISS VP système Compact Merlin équipé d'EDX microanalyse marque BRUKER Quantax modèle 400. La résolution obtenue est de 0,8 nm à 1,6 nm et 15 kV à 1 kV. Les dispositifs à émission de champ sont capables de fonctionner à des tensions très faibles (0,02 kV à 30 kV) permettant d'observer les échantillons sensibles à faisceau d'électrons sans dommage et en minimisant les effets de la charge.

#### **3.3.2. Microscopie électronique à transmission**

Le microscope utilisé est un microscope électronique à transmission 120 kV, modèle JEM-1400 Plus de marque JEOL équipé d'un modèle de caméra d'acquisition d'images de la marque GATAN ORIUS. La résolution atteinte est de 0,38 nm entre les points et 0,2 nm entre les lignes.

### **3.4. Caractérisation chimique**

La caractérisation structurale des échantillons a été réalisée à l'aide de plusieurs techniques.

#### **3.4.1. Méthode de Boehm**

La méthode de Boehm permet le dosage des fonctions chimiques de surface [14]. A cet effet, 0,1 g de chaque échantillon a été placé pendant 48 h dans 25 mL de solutions de HCl, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et NaHCO<sub>3</sub> (0,1 N), successivement, sous agitation. Les solutions ont été titrées avec NaOH et HCl. Les groupes acides ont été déterminés selon les hypothèses de Boehm : NaOH neutralise les groupes fonctionnels carboxyle, phénol et lactone, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> les groupes

fonctionnels carboxyles et lactones tandis que  $\text{NaHCO}_3$  ne neutralise que les groupes fonctionnels carboxyles. Les fonctions basiques ont été obtenues par neutralisation à HCl.

### **3.4.2. Spectroscopie infrarouge (FTIRTF)**

Les spectres d'absorption IR en phase solide ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre BRUKER IFS 66 / S, dont la résolution peut aller jusqu'à  $1 \text{ cm}^{-1}$ . C'est ainsi que les groupes fonctionnels de surface ont été caractérisés.

### **3.4.3. Spectroscopie par rayon X (XPS)**

Un spectromètre thermo-scientifique K-Alpha entièrement automatisé capable d'effectuer des spectres avec un monochromateur haute résolution, des lignes XPS à petite surface, des lignes de balayage XPS, une cartographie et un profil de profondeur pour les échantillons conducteurs et isolants. Il possède une source d'électrons et d'ions pour la compensation automatique de la charge, ainsi qu'une source d'ions d'argon pour le décapage de haute précision, avec une taille de faisceau inférieure à  $300 \mu\text{m}$ . Le système de visualisation permet un alignement précis dans la position d'analyse avec un zoom intégré.

## **4. Isotherme d'adsorption en milieu aqueux**

Dans cette étude, les solutions aqueuses ont été préparées en utilisant de l'eau bidistillée ; les isothermes d'adsorption et les courbes cinétiques ont été réalisées à 298K et 313K.

Le dosage du phénol a été effectué à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de type Jasco V-630.

### **4.1. Spectrophotométrie UV-Visible**

La technique de spectrophotométrie ou d'absorptiométrie est basée sur les propriétés du matériau, et plus particulièrement de certaines molécules, à absorber certaines longueurs d'onde du spectre UV-visible. La loi Beer-Lambert, proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, permet alors de déterminer la concentration du soluté. La gamme de longueurs d'onde généralement choisie est 200-800 nm.

Les deux grandeurs caractéristiques d'une molécule, en spectroscopie UV-visible, sont sa longueur d'onde d'absorption maximale,  $\lambda_{\text{max}}$ , et son coefficient d'absorption  $\epsilon_{\text{max}}$  à  $\lambda_{\text{max}}$

donnée.  $\lambda_{\max}$  correspond à la longueur d'onde la mieux absorbée par la molécule, et  $\epsilon_{\max}$  l'aptitude plus ou moins importante d'absorber les photons à cette longueur d'onde.

Ces deux valeurs caractérisent un site de la molécule, un site dont la structure a la capacité d'absorber les UV ou les électrons visibles. Ce site s'appelle un chromophore.

#### 4.2. Loi de Beer-Lambert

Cette relation donne la variation entre les intensités lumineuses incidente  $I_0$  et sortante  $I$  d'un faisceau traversant une cellule de largeur  $l$  contenant une solution de concentration  $C$ .

$$I = I_0 \cdot \exp(-klC) \quad \text{II. 2}$$

où  $l$  et  $C$  sont exprimés en cm et  $\text{mol.L}^{-1}$ , respectivement.

Cette relation est généralement vérifiée pour des concentrations inférieures à  $100 \text{ mmol.L}^{-1}$ . L'intensité lumineuse n'est pas toujours l'information la plus intéressante à traiter, c'est pourquoi on définit la transmission ( $T$ ) selon la relation suivante :

$$T = I / I_0 \quad \text{II.3}$$

Ainsi, l'absorbance, unité utilisée en spectrophotométrie UV-visible, est définie par l'expression :

$$A = \log(I_0 / I) = -\log T \quad \text{II.4}$$

L'absorbance peut être écrite selon la formule :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad \text{II.5}$$

Où  $\epsilon$  est le coefficient d'absorbance (anciennement noté coefficient d'extinction molaire).

Les longueurs d'onde maximales ont été obtenues par balayage entre 200 et 700 nm. Ainsi

Les longueurs d'onde d'absorption maximales ( $\lambda_{\max}$ ) correspondant au phénol et au bleu de méthylène sont égales à 270 nm et 664 nm, respectivement.

### 4.3. Etalonnage des solutions

Afin de déterminer les concentrations des différentes solutions, nous avons procédé à l'étalonnage du spectrophotomètre, c'est-à-dire tracer la droite représentant  $A=f(C)$  à partir de solutions de concentrations connues

A partir d'une solution mère, des solutions de différentes concentrations ont été obtenues par dilution. (Annexe).

## 5. Cinétique et isotherme d'adsorption

- **Quantités adsorbées**

Les quantités adsorbées sont calculées après l'établissement de l'équilibre, par la relation suivante :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e \times V}{m} \quad \text{II.6}$$

où  $q_e$ ,  $C_0$ ,  $C_e$ ,  $m$  et  $V$  représentent la quantité adsorbée, la concentration initiale, la concentration à l'équilibre, la masse de charbon actif (g) et le volume de la solution (ml), respectivement.

- **Cinétique d'adsorption**

Pour étudier le temps de contact adsorbant-adsorbat nécessaire pour obtenir l'équilibre, une étude cinétique est indispensable ; pour ce faire, une masse de 10 mg de charbon est mise en contact avec 10 ml de solutions de phénol et de bleu de méthylène, dans des erlenmeyers successivement, les concentrations étant égales à 100mg/l et 250 mg/l respectivement ; l'ensemble est agité pendant des intervalles de temps bien définis selon le type de charbon. Les solutions sont centrifugées et filtrées puis analysées par spectrophotométrie UV-visible.

- **Isotherme d'adsorption**

Une masse de 10 mg de charbon est mise en contact avec 10 ml de solutions dans des erlenmeyers, les concentrations variant de 10 à 250 mg/l pour le phénol et de 50 à 500 mg/l pour le bleu de méthylène ; le mélange charbon (10 mg)-solution (10 ml) est soumis à une agitation pendant 24 heures ; les solutions sont centrifugées et filtrées en vue de leur analyse par spectrophotométrie UV-visible ; les isothermes d'adsorption sont obtenues en traçant la quantité adsorbée  $q_e$  en fonction de la concentration à l'équilibre  $C_e$ .

Les propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène et du phénol sont présentées dans les tableaux II- 3 et II- 4, respectivement.

Tableau II. 3 Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

Fournisseur	MERCK Eurolab S.A
Couleur	bleu foncé
Odeur	presque inodore
Nomenclature selon l'IUPAC	chlorure de bis-(diméthylamino)-3,7 Phenzathionium
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	319,85
Température de fusion ( $^{\circ}C$ )	180
Masse volumique à $20^{\circ}C$ ( $g/cm^3$ )	1.4
$\lambda$ (nm)	666
Solubilité dans l'eau ( $g/l$ ) à $20^{\circ}C$	50 $g/l$

Tableau II. 4 Propriétés physico-chimiques du phénol

Fournisseur	Sigma Aldrich
Formule brute	$C_6H_6O$
Masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	94,11
Température d'ébullition sous pression atmosphérique ( $^{\circ}C$ )	182
Point de fusion ( $^{\circ}C$ )	41
Masses volumiques (solide)-(liquide) ( $g \cdot cm^{-3}$ )	1,07-1,049
$\lambda$ (nm)	270
Solubilité ( $mol \cdot m^{-3}$ )	Soluble dans l'eau à raison de 8,7% en poids à $25^{\circ}C$ (soit 925)
Densité de vapeur (air=1)	3,24
pKa à $20^{\circ}C$	9,99

## 6. Etude thermodynamique

l'étude thermodynamique a porté sur les deux charbons MK et DK, Afin de comprendre la nature de l'adsorption du phénol et du bleu de méthylène, nous avons mis en contact 100mg/l du phénol et 250mg/l du bleu de méthylène avec 10 mg, des charbons étudiés jusqu'à atteindre l'équilibre dans une intervalle température de  $293.15^{\circ}K$ ,  $303.15^{\circ}K$  et  $313.15^{\circ}K$ .

Les trois grandeurs thermodynamiques suivantes : l'énergie libre ( $\Delta G^{\circ}$ ), l'enthalpie ( $\Delta H^{\circ}$ ) et l'entropie ( $\Delta S^{\circ}$ ) d'adsorption sont calculées à partir des équations (7) et (8).

Ces paramètres thermodynamiques peuvent être déterminés à partir de la constante d'équilibre  $K_c$  ( $q_e/c_e$ ) avec  $q_e$  est la quantité adsorbée à l'équilibre en mg/g et  $c_e$  est la concentration à l'équilibre en mg /l.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_c \quad \text{II.7}$$

R est la constante du gaz et T la température absolue.

$\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  peuvent être déterminés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite  $\ln K_c$  en fonction de  $1/T$ .

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{II.8}$$

## Références

- [1.] M.J. Muñoz-Guillena, M.J. Illán-Goómez, M.J. Martín-Martínez, A. Linares-Solano, Salinas-Martínez, C. de Lecea, Activated carbons from Spanish coal: 1. Two-stage CO<sub>2</sub> activation, *Energy Fuels* 6 (1992).9–15.
- [2.] Pierre Ehrburger, Fatima Addoun and Jean-Baptiste Donnet Effect of mineral matter of coals on the microporosity of charcoals: *FUEL*, 67 (1988), 1228-1231
- [3.] Otowa T, Nojima Y, Miyazaki T. Gasification of carbon by steam would explain the observed 9. *Carbon* 1997;35(9):1315–2.
- [4.] Letters to the Editor / *Carbon* 40 (2002) 1131 –1150
- [5.] H. Benaddi, T.J. Bandosz, J. Jagiello, J.A. Schwarz, J.N. Rouzaud, D. Legras, F. Béguin, Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood, *Carbon* 38 (2000) 669-674.
- [6.] L.-Y. Hsu, H. Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal *TengrFuel Processing Technology* 64 (2000) 155–166 .
- [7.] S. J. Gregg, K. S. W. Sing; «Adsorption, Surface Area and Porosity», 2nd edition, Academic Press : London, (1982).
- [8.] J. Garrido, A. Linares-Solano, J. M. Martín-Martínez, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, R. Torregrosa; Use of N<sub>2</sub> vs. CO<sub>2</sub> in the Characterization of Activated Carbons *Langmuir*, 3, 76, (1987).
- [9.] D. Carola-Amoros, J. Alcaniz-Monge, and A. Linares-Solano; Characterization of Activated Carbon Fibers by CO<sub>2</sub> Adsorption *Langmuir*, 12, 2820, (1996).
- [10.] H. Marsh et F. Rodríguez-Reinoso. *Activated carbon*. Elsevier, 2006
- [11.] L. Robert, Contribution à l'étude de l'adsorption sélective sur les noirs de carbone et les gels de silice. II-Chaleur d'immersion et adsorbabilité [Contribution to the study of the selective adsorption on carbon black and silica gels. II. and adsorbability], *Bull. Soc. Chim. Fr.* 7 (1966) 2309–2316. Heat of immersion
- [12.] F. Kraehenbuehl, H.F. Stoeckli, A. Addoun, P. Ehrburger, J.B. Donnet, The use of immersion calorimetry in the determination of micropore distribution of carbons in the course of activation, *Carbon* 24 (1986) 483–488,
- [13.] Boehm, H., Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. (2002) *Carbon* 40, 145-149

# **Chapitre III**

## **Caractérisation des charbons**

## 1. Caractérisation des charbons

### 1.1. Détermination de la perte de masse

Après avoir subis plusieurs modes de préparation expliqués dans le chapitre précédent, nous avons porté les pertes de masse des charbons bruts non traités et traités par divers adjuvants, dans les tableaux III-1, III-2 et III-3.

Les pertes de masse des échantillons sont déterminées par pesée avant et après carbonisation sous courant de gaz inerte à différentes températures avec une vitesse de chauffe de 5 C°/min. Les échantillons sont maintenus pendant une heure à la température de carbonisation.

*Tableau III. 1: Pertes de masse (%) des charbons bruts M et D pyrolysés à différentes températures.*

Température (C°)	Perte de masse (%)	
	Charbon Ménouna	Charbon Didi
500	16.7	11.8
650	27.0	19.0
750	28.7	22.0

*Tableau III. 2: Pertes de masse (%) des charbons bruts et imprégnés par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et pyrolysés à différentes températures.*

T(C)	M	MH	D	DH
500	16.3	17.1	11.8	13.2
650	27.0	29.4	19.0	22.3
750	28.7	31.0	22.0	23.9

Tableau III. 3 Pertes de masse (%) des charbons M et D non traités (N.T.) et traités (T) avec  $Rb_2CO_3$  et  $Cs_2CO_3$  et carbonisés à  $800^\circ C$

	M		D	
	n.t.	T	n.t.	T
$Rb_2CO_3$	28.7	30.4	22.0	28.1
$Cs_2CO_3$	28.7	33.1	22.0	30.7

Les pertes de poids des charbons traités sont supérieures à celles des charbons correspondants non traités. De plus, le charbon M caractérisé par un faible taux de cendres présente une perte de masse plus importante. Enfin, le carbonate de césium conduit à la perte de poids la plus importante consécutive à une activation plus efficace.

### 1.2. Analyse thermogravimétrique

Pour estimer la stabilité thermique et étudier les propriétés thermiques des charbons M et D non activés et activés par  $H_3PO_4$  et  $KOH$ , une analyse thermogravimétrique a été effectuée et présentée sous forme de diagramme sur la figure III-1.

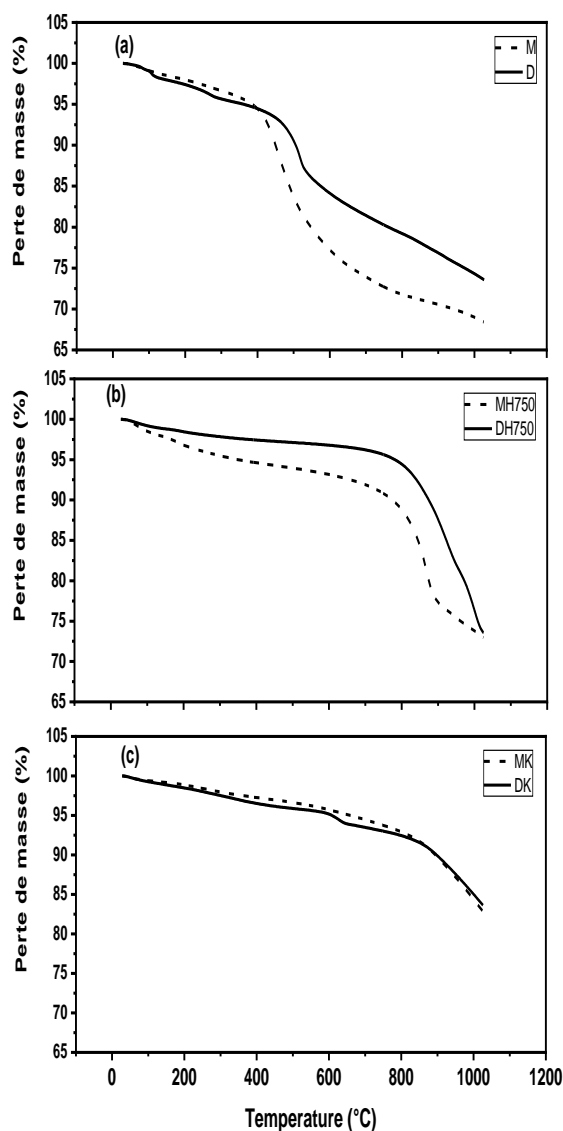
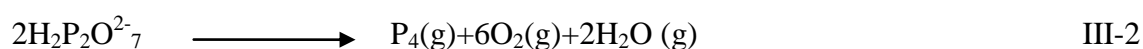
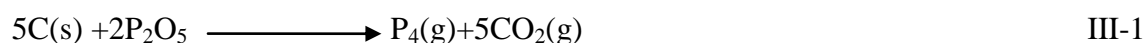


Figure III. 1 Diagramme ATG des charbons : (a) charbons bruts M et D, (b) charbons imprégnés par  $H_3PO_4$  et pyrolysés à  $750\text{ }^\circ\text{C}$  et (c) charbons imprégnés par KOH

La FigIII-1(a) montre le diagramme des charbons M et D. Il convient de noter qu'une tendance initiale (due au pourcentage de perte de poids) en dessous de la température de  $107\text{ }^\circ\text{C}$  dans la courbe était due à la perte d'humidité pour les deux charbons, cette perte est de  $1.39\%$  ; cela peut être expliqué par le faible taux d'humidité des deux charbons. M et D subissent la même perte de masse jusqu'à  $398\text{ }^\circ\text{C}$  en raison de la présence d'hydrocarbures, ou de goudrons, la volatilisation pouvant avoir lieu à cette température ; par ailleurs, il a été présumé que toute perte de poids inférieure à cette température est due au départ de  $CO_2$ . Les dégagements de  $CO_2$  sont dus à la présence de groupes carboxyliques et lactoniques alors que les dégagements de CO proviennent de la présence de groupes phénoliques et éther [1].

Il faut noter que la perte de masse du charbon M est plus importante que celle du charbon D, le taux des matières minérales étant beaucoup plus important dans ce dernier.

Les pertes de masse des charbons traités par  $H_3PO_4$  sont très faibles jusqu'à  $700^\circ C$  environ, puis extrêmement prononcées au-delà de cette température ; ceci serait dû au fait que l'acide phosphorique catalyse les réactions de déshydratation et favorise les réactions de dépolymérisation responsables d'une diminution significative de goudrons. Par ailleurs, les réactions suivantes [2] seraient également responsables de cette brusque chute de la perte de masse.



La Fig.III-1 (c) montre que les pertes de masse des deux charbons traités par KOH sont parfaitement similaires : une décroissance à pente douce due au départ de  $CO_2$  jusqu'à  $800^\circ C$ . La perte relativement importante au-delà de  $800^\circ C$  pourrait être expliquée par les réactions d'activation du charbon par  $K_2CO_3$ ,  $K_2O$ ,  $H_2O$  et  $CO_2$  produits au cours de la pyrolyse [3-5].



Le départ d'eau résultant de la déshydratation de KOH [4] suivant la réaction :



## 2. Caractérisations de la texture poreuse

### 2.1. Caractérisation texturale des charbons

La caractérisation de la porosité des charbons échantillons de carbone activés et non activés a été réalisée par adsorption-désorption d'azote à 77 K, et adsorption du dioxyde de carbone à 273 K.

L'allure de l'isotherme d'adsorption peut fournir des informations qualitatives préliminaires sur le mécanisme d'adsorption ainsi que sur la texture poreuse du charbon. Ces isothermes montrent clairement la nature poreuse et essentiellement microporeuse des charbons.

La Figure III-2 représente les isothermes d'adsorption de l'azote à 77K des charbons actifs MK, DK et DRb800. On constate que les isothermes d'adsorption sont de type I, caractéristiques de matériaux microporeux, présentant une boucle d'hystérésis de type H4 caractéristique de pores en forme de fente et traduisant la présence de mésopores. La boucle d'hystérésis du charbon DK est moins prononcée que celle du charbon MK, consécutive à un volume mésoporeux plus faible. Il faut cependant noter que ces boucles sont à la limite du significatif.

En ce qui concerne l'agent activant  $Rb_2CO_3$ , il a été montré précédemment [6] que la quantité de  $CO_2$ , dégagée lors de la carbonisation du mélange charbon-carbonate, indique la dispersion de l'agent d'activation dans tout le charbon et la quantité de CO développée dépend du degré d'activation. Quant au KOH il a été prouvé dans la littérature que son utilisation comme agent activant produit des charbons fortement microporeux comparativement aux autres adjuvants caractérisés par des surfaces spécifiques importantes [7-8].

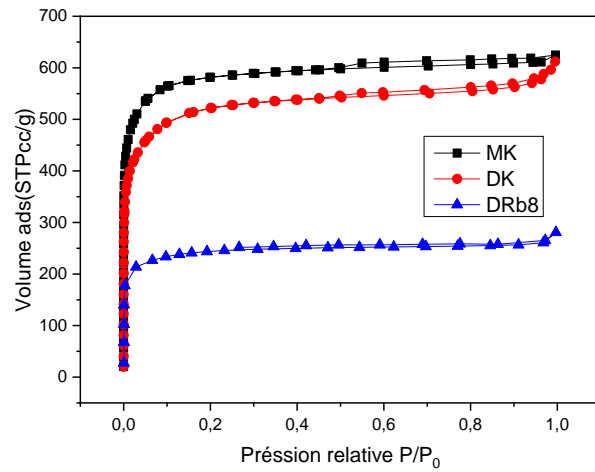
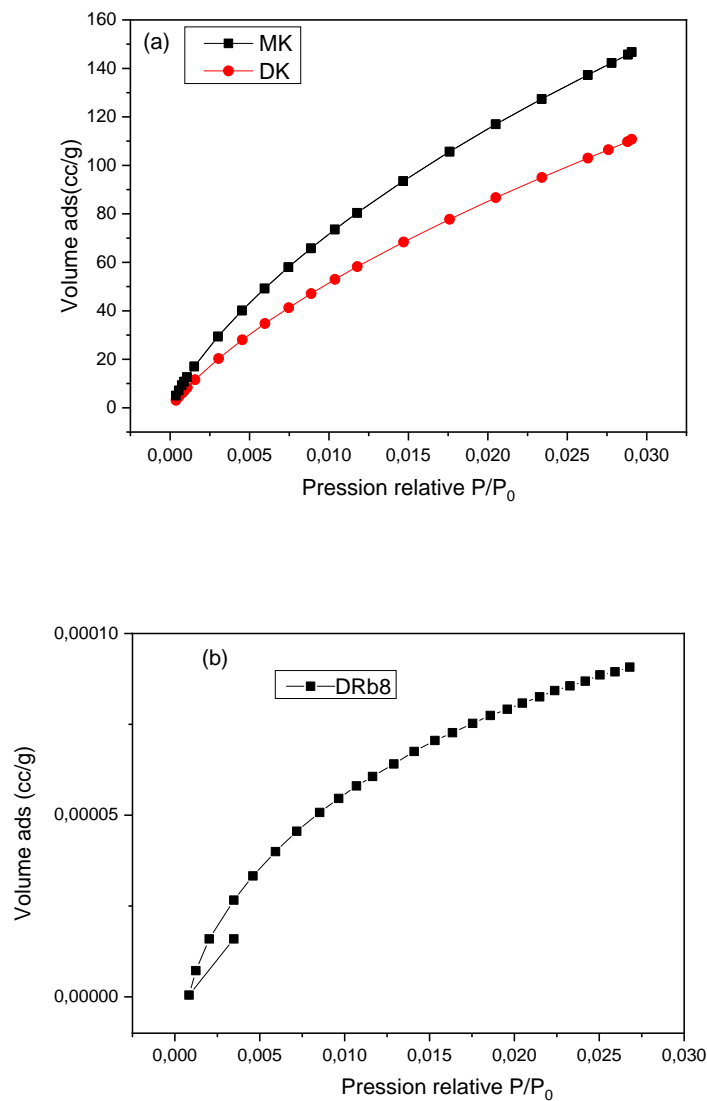


Figure III. 2: Isothermes d'adsorption-désorption de  $N_2$  à 77 K des charbons activés



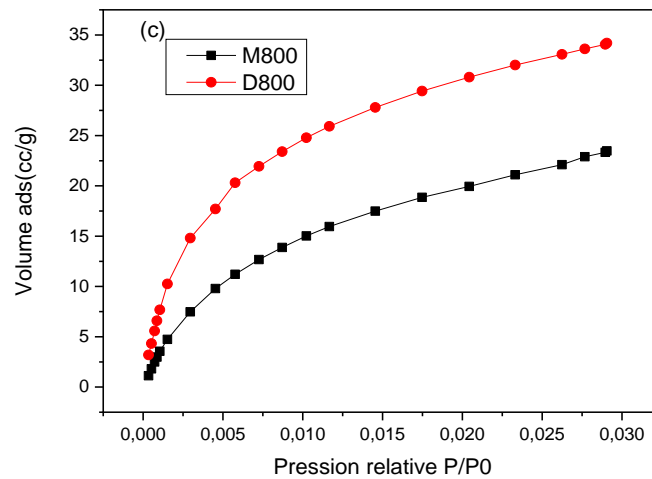


Figure III. 3: Isothermes d'adsorption de  $CO_2$  des charbons activés et non activés

Les paramètres texturaux, surfaces spécifiques et volumes poreux, obtenus à partir des méthodes de BET, Dubinin et t-plot, appliquées aux isothermes  $N_2$  et  $CO_2$  à 77K et 273K respectivement, des charbons, notés comme suit :

$S_{BET}$  = surface spécifique

$S_{EXT}$  = surface externe ;

$V_{mic}$  = volume des micropores obtenu à partir de l'isotherme  $N_2$  ;

$V_{TOT}$  = volume total des pores à  $P/P_0 = 0.96$  ;

$V_{mes}$  = volume mésopore ( $V_{tot} - V_{mic}$ )

$S_{DR}$  = surface spécifique apparente déduite de l'isotherme  $CO_2$  ;

$V_{DR}$  = volume de micropores dérivé de l'isotherme  $CO_2$

Sont reportés dans le tableau III-4

r (nm)	N <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>		N <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>	
	Volume cc/g	Surface m <sup>2</sup> /g	Volume cc/g	Surface m <sup>2</sup> /g	Volume cc/g	Surface m <sup>2</sup> /g	Volume cc/g	Surface m <sup>2</sup> /g
5.587	21.775	112	9.710	16072.105	11.895	12.485	12.802	20.964
0.014	8.444		0.028	2.876	0.021	0.025	0.022	0.037
1.078	9.477		0.029	0.447	3.127	2.792	2.239	2.508
2.125	9.294		1.940	1.312	21.582	30.639	23.498	38.104
0.010	9.294		0.029	0.447	0.023	0.033	0.026	0.042
2.187	1.306		1.940	1.312	2.392	2.135	2.128	2.395
2.765	1.166		2.959	1.264	6.566	6.756	7.102	5.928
0.001	0.830		0.001	0.712	0.003	0.002	0.003	0.004
1.897	2.335	0.65	2.824	2.003	7.205	6.467	8.291	10.535
Total pore volume = 3.916e-03 cc/g for pores smaller than 54.5 nm (Diameter) at P/Po = 0.96336	Total pore volume = 9.454e-01 cc/g for pores smaller than 53.6 nm (Diameter) at P/Po = 0.96275	Total pore volume = 1.651e-02 cc/g for pores smaller than 51.7 nm (Diameter) at P/Po = 0.96132	Total pore volume = 8.937e-01 cc/g for pores smaller than 53.7 nm (Diameter) at P/Po = 0.96281	Total pore volume = 1.192e-02 cc/g for pores smaller than 64.3 nm (Diameter) at P/Po = 0.96514	Total pore volume = 1.448e-02 cc/g for pores smaller than 81.3 nm (Diameter) at P/Po = 0.97576	Total pore volume = 1.201e-02 cc/g for pores smaller than 56.3 nm (Diameter) at P/Po = 0.96457	Total pore volume = 2.263e-02 cc/g for pores smaller than 61.8 nm (Diameter) at P/Po = 0.96784	
1.018	2264.140		5.875	1982.186	13.099	5.576	6.131	17.849
0.000	0.920		0.000	0.812	0.002	0.000	0.000	0.001
0.000	2247.956		0.000	1937.541	7.133	0.000	0.000	5.151
1.018 <sup>2</sup> /g	16.184		5.875	44.646	5.966	5.576	6.131	12.698

Tableau III.4  
Propriétés texturales  
des charbons activés et  
non activés déterminées  
à partir des isothermes  
d'adsorption de N<sub>2</sub>  
et de CO<sub>2</sub>

Pour les calculs, nous avons utilisé les données suivantes :

N<sub>2</sub> (liquide) :  $\rho = 0.808 \text{ g/cm}^3$  et  $\sigma = 16.2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{molécule}$

CO<sub>2</sub> (liquide) :  $\rho = 1.023 \text{ g/cm}^3$  et  $\sigma = 21.0 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{molécule}$

On constate que les surfaces BET des charbons non traités et pyrolysés à 800 °C, sont négligeables (5.8 et 1 m<sup>2</sup>/g pour M800 et D800 respectivement) ; au cours de la carbonisation, les matières volatiles et les gaz primaires qui se dégagent sont relativement faibles. Ces deux

charbons, carbonisés sans aucun adjuvant, sont caractérisés par une porosité fermée ou inexistante ( $V_t \approx 0$ ).

La pyrolyse en présence d'hydroxyde de potassium développe des surfaces spécifiques BET très élevées (2 264 et 1982  $m^2 \cdot g^{-1}$  pour MK et DK respectivement). On constate un accroissement très important de  $S_{BET}$  qui ne peut être expliqué que par un phénomène d'activation c'est-à-dire une ouverture de la porosité préexistante mais pratiquement fermée et/ ou création de nouveaux pores; en effet il a été montré que KOH subit, à basse température, une dispersion dans la masse carbonée en donnant du carbonate et du dioxyde de carbone ; à haute température, le carbonate résultant réagit avec le charbon en donnant du monoxyde de carbone et du potassium métallique [9-11]. Enfin notons que la différence relativement faible mais significative entre les deux valeurs de  $S_{BET}$  est due à la teneur plus élevée en matière minérales du charbon D, ces dernières pourraient inhiber une partie de KOH. Par ailleurs, MK et DK sont essentiellement microporeux, les mésopores ne représentant que 10% environ de la porosité totale ; ces résultats sont en bon accord avec la forme des isothermes (Fig. III-2). Enfin, il faut noter la bonne corrélation entre la surface externe, surface autre que celle des micropores, de MK et DK et le volume des mésopores de ces deux charbons,  $S_{ext}$  et  $V_{mes}$  étant déterminés à partir de la méthode t-plot et de l'isotherme d'adsorption de  $N_2$  respectivement.

Les houilles non traitées et carbonisées sont généralement caractérisées par des surfaces spécifiques de l'ordre de  $1m^2/g$  [12].

Par ailleurs, on constate que l'acide phosphorique développe très faiblement la porosité, l'ouverture de cette dernière étant bloquée par les fonctions oxygénées de surface créées par l'oxydation du charbon [13].

Enfin, le charbon D traité par le carbonate de rubidium est essentiellement microporeux avec une surface spécifique et un volume microporeux relativement élevés ( $857 m^2/g$  et  $0.475 cm^3/g$ ). Le carbonate de rubidium comme le carbonate de potassium, issu de la décomposition de KOH, réagit avec le charbon à haute température avec dégagement de CO et dépôt de Rb métallique, autrement dit il se produit une activation.

## 2.2. Distribution de la taille des pores

La figure III-4 montre que le diamètre moyen des pores des charbons traités par KOH est de l'ordre de 0.55 nm ; il en est de même pour les charbons traités par  $H_3PO_4$ , DH750 et MH650; par contre DH 650 et MH750 présentent deux systèmes de pores avec, respectivement, des

distributions moyennes voisines de [0.7, 0.9] nm et [0.5, 1.3] nm. Cette distribution est caractéristique de charbons microporeux.

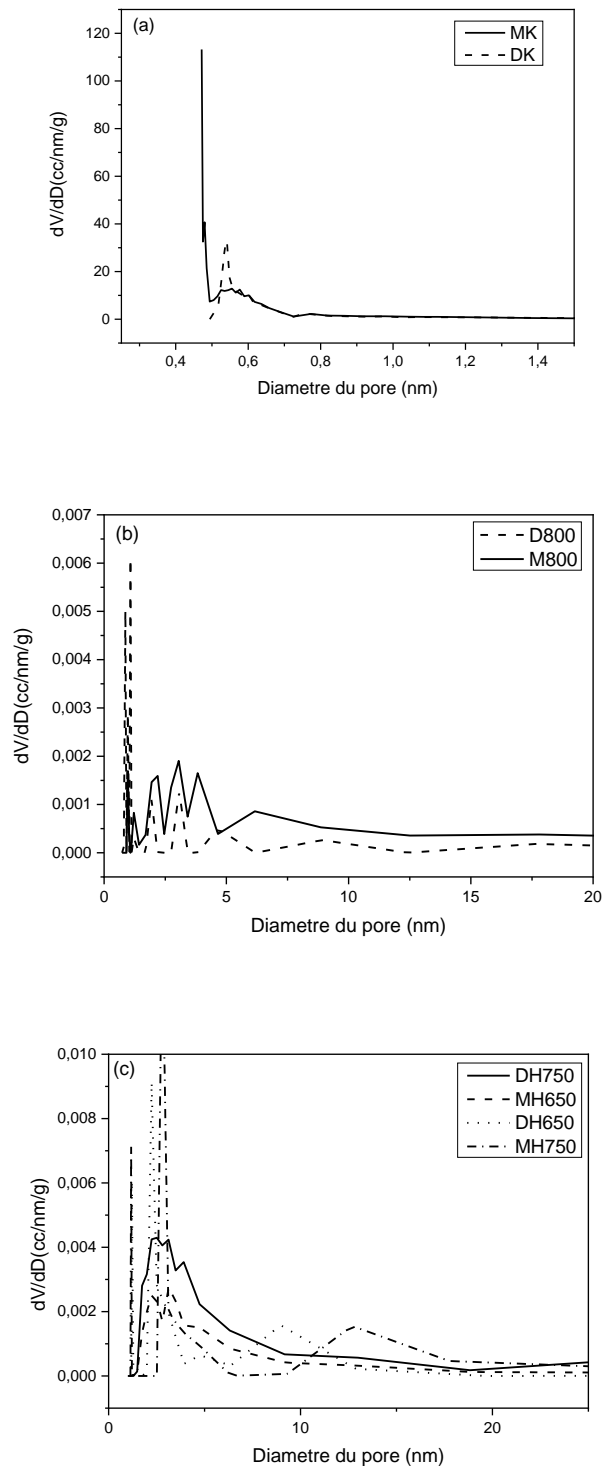


Figure III. 4 Distribution des pores des charbons

### 2.3. Calorimétrie d'immersion

Les valeurs de la chaleur d'immersion des différents charbons dans le benzène sont données dans les tableaux III-6 et III-7. La chaleur d'immersion dans le benzène, donne une indication importante de la texture poreuse des charbons actifs, notamment en ce qui concerne le diamètre de pores [14].

En effet, à la plus grande valeur de la chaleur d'immersion correspond la meilleure accessibilité de la molécule de benzène à la texture poreuse des charbons. De plus, il existe une bonne corrélation entre la perte de poids d'un charbon donné et sa chaleur d'immersion dans le benzène.

Tableau III. 6: Chaleur d'immersion dans le benzène (J / g) des charbons M et D bruts et traités par  $H_3PO_4$  et carbonisés à différentes températures

T(°C)	M		D	
	nt*	t	nt	t
Non pyrolysé	0	3.54	0	2.34
500	0.27	17.45	0.19	11.42
650	0.34	23.93	0.30	14.57
750	0.50	31.67	0.35	19.22

nt\* : charbon non traité ; t : charbon traité

Tableau III. 7: Chaleur d'immersion dans le benzène (J / g) des charbons M et D non traités et traités avec  $Rb_2CO_3$  et  $Cs_2CO_3$  et carbonisés à 800

	M		D	
	Non traité	Traité	Non traité	Traité
$Rb_2CO_3$	0.50	132.43	0.35	76.76
$Cs_2CO_3$	0.50	147.72	0.35	89.13

Les chaleurs d'immersion des charbons non traités pyrolysés et non pyrolysés sont extrêmement faibles mais significatives et augmentent avec l'élévation de la température qui engendre des pertes de masse de plus en plus grandes consécutives au départ de plus en plus important des matières volatiles,- Les chaleurs d'immersion des charbons traités sont nettement plus importantes que celles des charbons non traités ; en présence de l'adjuvant, le charbon subit une activation c'est-à-dire la création et/ou l'élargissement des pores déjà existants. Il faut noter que, pour une température donnée, la chaleur d'immersion de M est systématiquement plus élevée que celle de D, quelle que soit la nature de l'adjuvant ; cette différence pourrait être expliquée par une désactivation partielle de l'adjuvant par les matières minérales contenues dans le charbon et dont le taux est plus élevé dans D que dans M. L'activation étant plus accentuée avec les carbonates alcalins, l'accessibilité de la texture poreuse des charbons, par le benzène, est alors plus grande et donc un mouillage plus important ce qui entraîne une chaleur d'immersion plus élevée. L'ensemble de ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus à partir des isothermes d'adsorption : il faut noter qu'à  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  correspond le volume microporeux le plus élevé pour les charbons dont on a déterminé la chaleur d'immersion (Tableau III-7).

Caractérisation morphologique

**2.4. Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage MEB**

La figure III-5 représente les micrographies MEB des charbons non activés, M800 et D800, et activés par KOH, MK et DK. Les charbons MK et DK présentent des cavités dont l'ouverture avoisine  $2\mu\text{m}$  alors que les charbons non activés M800 et D800 sont caractérisés par des cavités plus étroites ( $\text{Ø} < 2\mu\text{m}$ ).

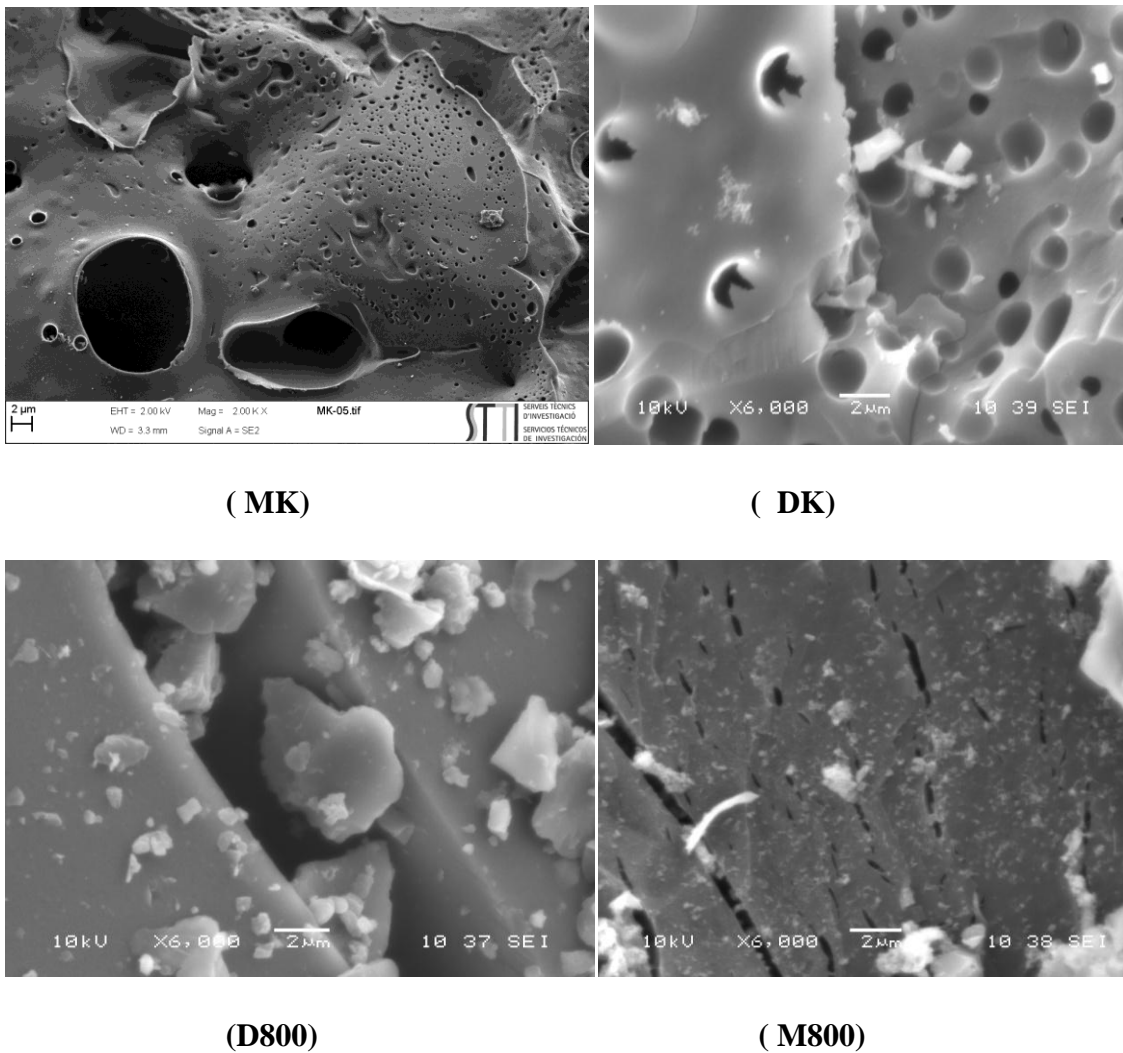
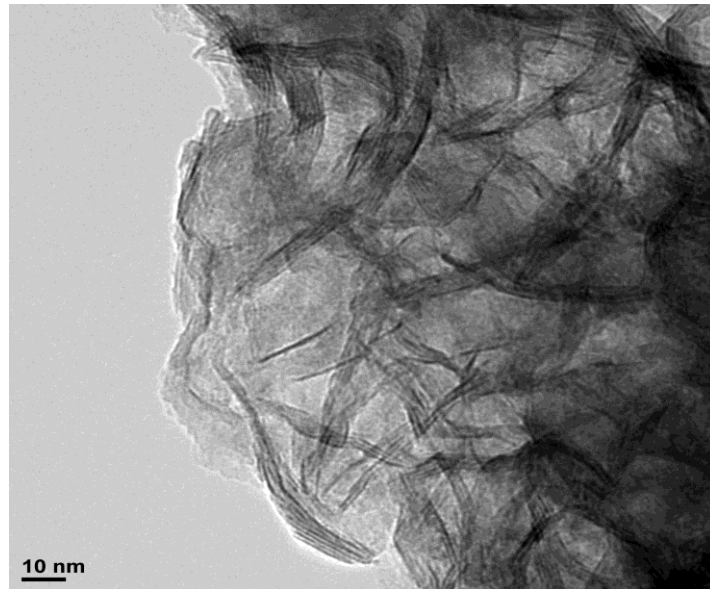


Figure III. 5 Clichés MEB des charbons non activés et activés par KOH.

### 2.5. Caractérisation morphologique par microscopie électronique à transmission MET

L'analyse, par microscopie électronique à transmission (MET), des charbons activés par KOH, MK et DK, à l'échelle de moins 10 nm, montre qu'ils présentent une structure nanométrique (Fig.III-6).



(DK)



(MK)

Figure III. 6 Clichés MET des charbons activés par KOH.

### 3. Caractérisation de la structure chimique des charbons

La structure chimique des charbons a été caractérisée par la méthode de Boehm, par spectroscopie infrarouge (FTIR) et par spectroscopie de photoélectrons X.

#### 3.1. Méthode de Boehm

Les résultats de la méthode de titrage de Boehm présentés dans le tableau III-8 indiquent que les charbons activés par KOH, MK et DK, et les charbons pyrolysés à 800 °C, M800 et D800, sont caractérisés par des acidités et des basicités équivalentes. Le traitement par KOH n'a pratiquement pas affecté la concentration des différentes fonctions superficielles. Notons cependant une variation irrégulière des fonctions phénoliques qui pourrait être due à la nature de la texture poreuse [16]. Il faut noter que le traitement thermique sous courant de gaz inerte élimine partiellement l'oxygène

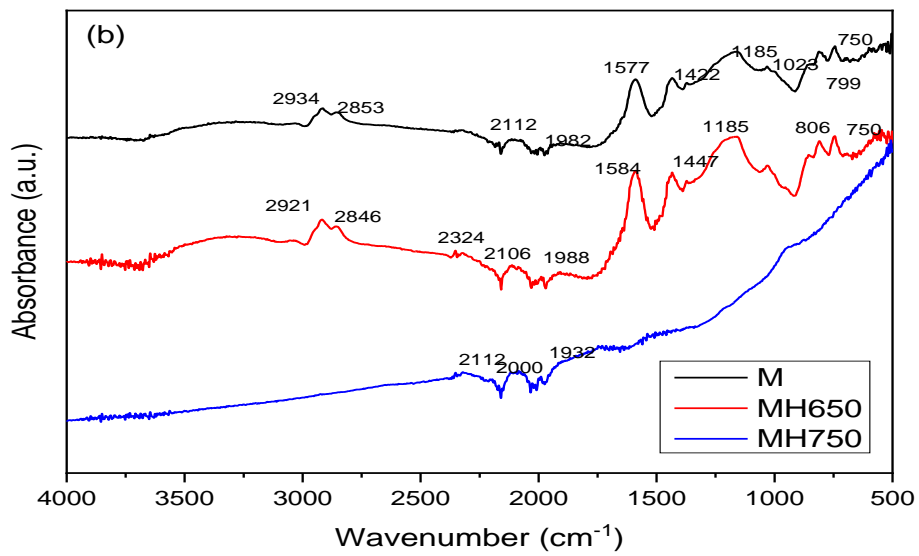
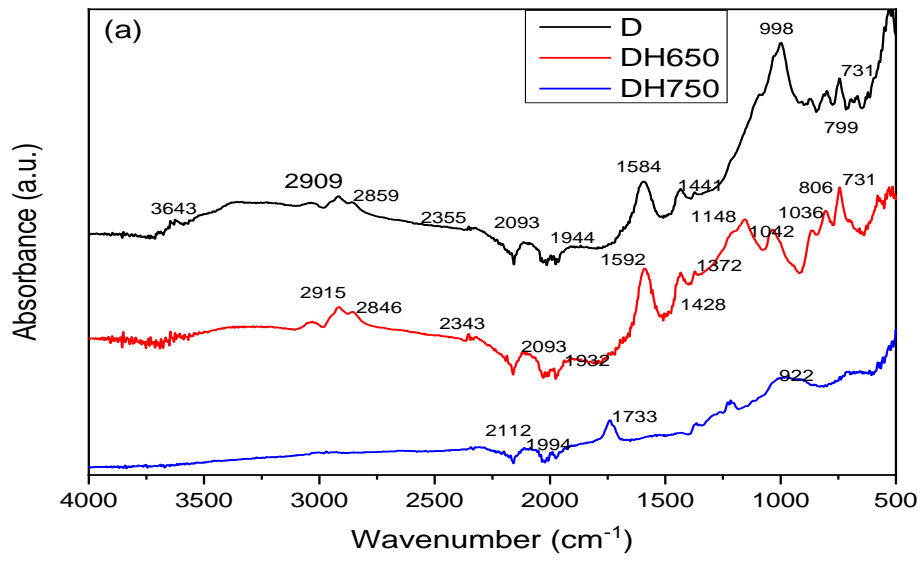
Tableau III. 8: Fonctions chimiques de surface des charbons M800, D800, MK et DK (meq g<sup>-1</sup>).

Charbon	D800	M800	MK	DK
Groupes phénoliques	0.013	0.016	0.007	0.018
Groupes lactoniques	0.023	0.022	0.035	0.026
Groupes carboxyliques	0.042	0.048	0.05	0.05
Total groupes acides	0.078	0.086	0.092	0.094
Groupes basiques	0.0844	0.0846	0.0852	0.0848

#### 3.2. Caractérisation par spectroscopie infra rouge (FTIR)

Etant une substance hétérogène, le charbon a une structure complexe à l'état brut. Après une activation, il se compose d'une structure macromoléculaire primaire et d'une structure agrégée secondaire. La structure de l'agrégat est dérivée de liaisons hydrogène, de ponts cationiques, d'empilement de noyaux aromatiques et d'enchevêtrement de chaînes latérales aliphatiques [17].

Les spectres FTIR des charbons activés et non activés sont représentés par la figure III-7



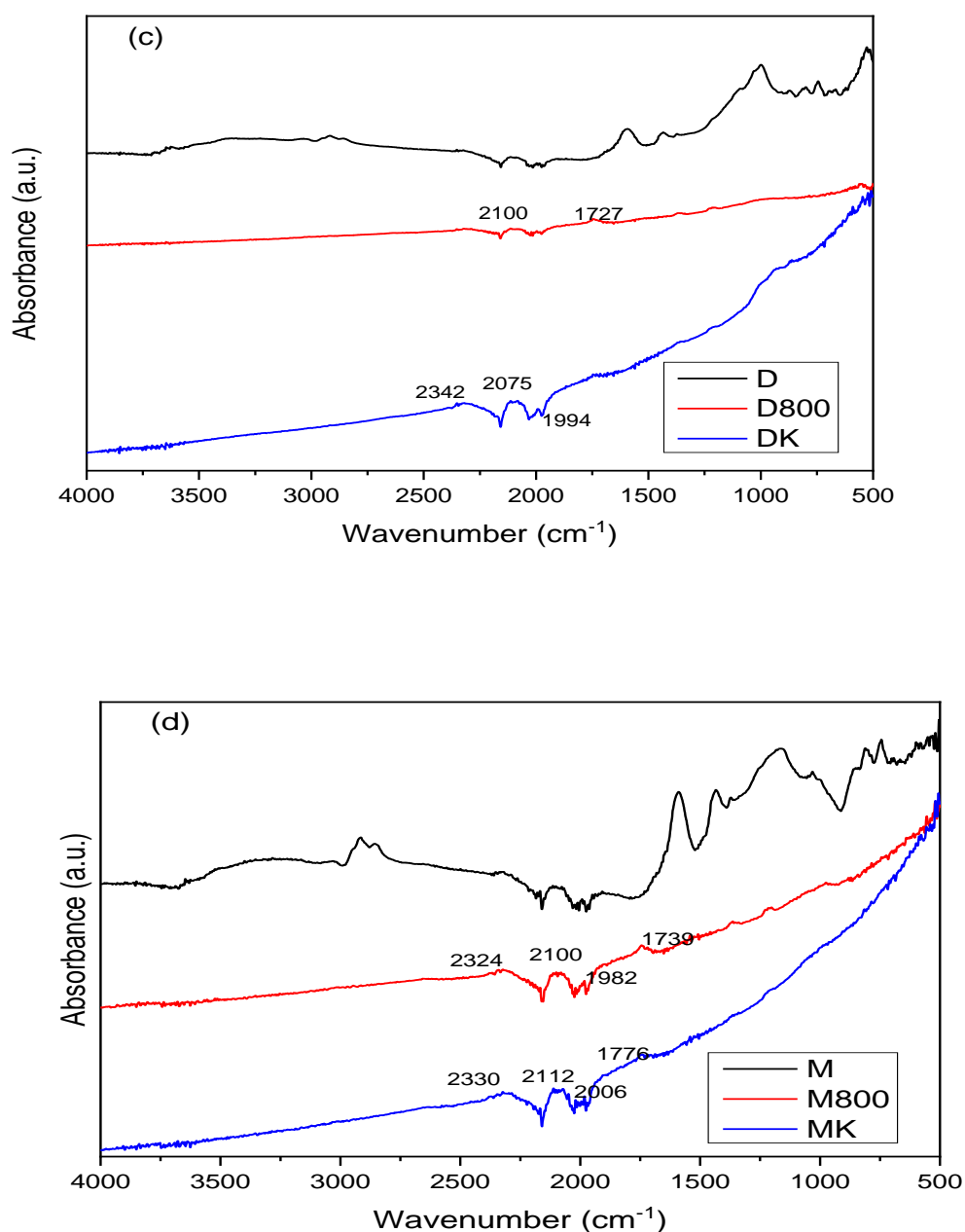


Figure III. 7 Spectres FTIR des charbons activés par  $H_3PO_4$  et non activés.

Les spectres FTIR des charbons sont similaires ; la différence réside seulement dans l'intensité relative des pics. Des bande communes entre les charbons M, D , MH650 , DH650 ,MH750 et DH750 de 1040 cm<sup>-1</sup>, 910 cm<sup>-1</sup>,750 cm<sup>-1</sup> pourraient être dues à la présence de matière minérale [18,19].

L'apparition de pics de façon constante dans les spectres des charbons imprégnés par  $H_3PO_4$ , à environ  $1185,2\text{ cm}^{-1}$  et  $983,4\text{ cm}^{-1}$  l'existence d'un étirage de phosphate aliphatique (P-O-C) et de phosphate aromatique (P-O-C), respectivement [20]. La disparition de certains pics pourrait être attribuée au départ de composés volatils à  $650^\circ\text{C}$  et  $750^\circ\text{C}$ .

La large bande d'absorption  $3400\text{ cm}^{-1}$  présente dans les charbons M et D est caractéristique de la vibration d'étirement de l'eau liée à l'hydrogène des fonctions carboxyles, phénols ou alcools et de l'eau physisorbée par les charbons [21]. La bande à  $1723\text{ cm}^{-1}$ , présente dans tous les spectres, est attribuée à la vibration d'étirement de la liaison C=O des fonctions cétones, aldéhydes, lactones ou carboxyles [22], alors l'intervalle  $1250\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  est assigné aux modes d'étirement de la liaison C-O et de flexion de la O-H des fonctions alcools, phénols et carboxyles.

### 3.3. Caractérisation par spectroscopie de photoélectron X (XPS).

Les charbons activés et non activés ont également été caractérisés par spectroscopie de photoélectron X (XPS).

La déconvolution du signal attribué au carbone (C1s) met en évidence cinq principaux pics correspondant aux carbones impliqués dans les liaisons C-C ou C-H ( $284,6\text{ eV}$ ), C-O ( $285,13\text{-}285,55\text{ eV}$ ), C=O ( $285,99\text{-}286,75\text{ eV}$ ), O-C=O ( $286,83\text{-}289,14\text{ eV}$ ) ainsi que des transitions  $\pi\text{-}\pi$  ( $288,57\text{-}291,48\text{ eV}$ ). Pour l'oxygène (O1s), la déconvolution du signal a permis d'identifier quatre pics correspondant aux atomes d'oxygènes et leurs liaisons avec d'autres atomes notamment : liaisons avec des oxydes métalliques ( $530,42\text{-}531,01\text{ eV}$ ), des liaisons O=C ( $531,8\text{-}532,29\text{ eV}$ ), des liaisons O-C ( $532,96\text{-}533,77\text{ eV}$ ) et de l'oxygène chimisorbé ( $534,7\text{-}535,22\text{ eV}$ ).

La teneur en carbone de type graphitique (à  $284,6\text{ eV}$ ) des charbons activés par KOH, MK et DK, est plus faible que celle des charbons non activés et pyrolysés à  $800^\circ\text{C}$ , M800 et D800, ( $46,67\%$ ,  $67,31\%$  à  $64,85\%$  et  $70,61\%$  respectivement).

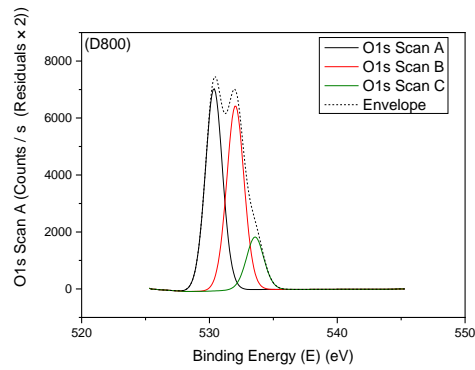
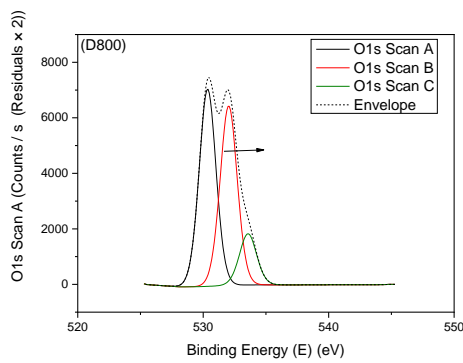
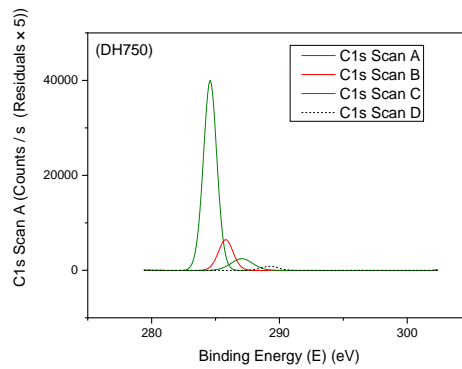
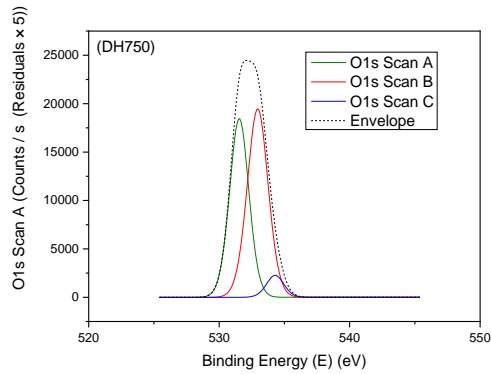
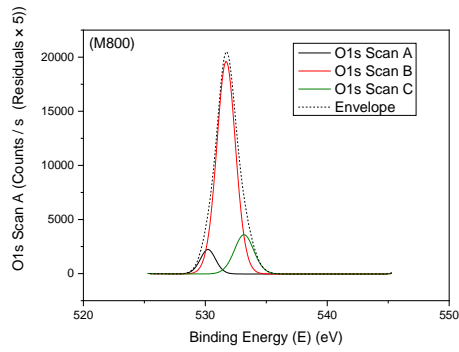
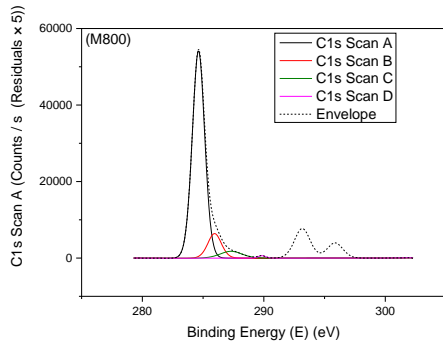
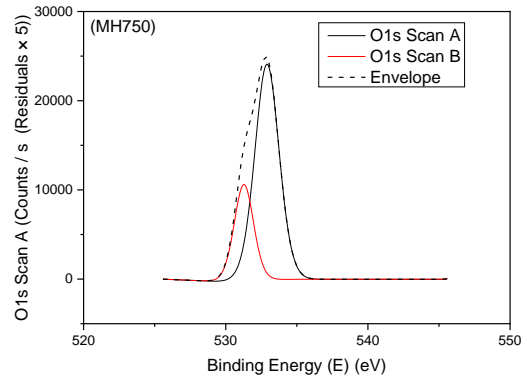
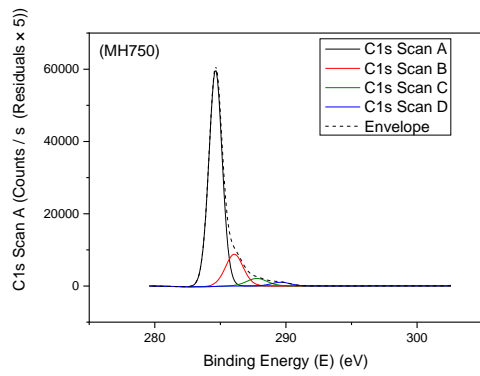
On note aussi que les pourcentages d'oxygène lié au carbone (C-O, C=O) des charbons MK et DK sont supérieurs à ceux des charbons M800 et D800, ceci est bon accord avec les résultats obtenus par la méthode de Boehm.

On constate que les charbons MK et DK ne contiennent aucune trace d'oxydes métalliques ce qui est en bon accord avec les analyses FTIR et les analyses morphologiques.

Tableau III. 9: XPS des fonctions oxygénées de surface des charbons activés et non activés

(% atomique)

Attribution au signal	DK	MK	M800	D800	MH750	MH650	DH750	DH650	
Energie (eV)									
C-H /C-C (graphite) [23] (284,55-284,5-284,62)	46,67	67,31	64,85	70,61	56,92	73,97	48,19	71,6	
C-O/ C=O (285,13-285,55-285,91-286,75)	13,4	16,96	8,44	12,1	11,22	15,11	8,62	8,61	
C1s	O-C=O (286,83-287,62 - 288,17-289,14)	2,99	5,27	3,78	3,69	3,09	1,43	4,87	2,37
	transition $\pi-\pi$ (288,57-289,83-291,48)	1,1	2,84	0,46	2,05	1,38		1,39	1,46
	<b>% atomique C total</b>	<b>64,16</b>	<b>92,38</b>	<b>77,53</b>	<b>88,45</b>	<b>72,61</b>	<b>90,51</b>	<b>63,07</b>	<b>84,04</b>
Oxyde métallique ((530,42-531,01)			1,31	4,89	15,28	2,59	12,23	7,59	
s1O	O=C (531,8-532,29)	25,96	2,44	13,99	4,51	5,47	6,06	14,05	4,15
	O-C (532,96-533,77-534,29)	4,98	4,14	2,68	1,29			1,37	2,17
	O chimisorbé (533,95-534,7-535,22)		0,7						
	<b>% atomique O total</b>	<b>30,94</b>	<b>7,28</b>	<b>17,98</b>	<b>10,69</b>	<b>20,75</b>	<b>8,65</b>	<b>27,65</b>	<b>13,91</b>



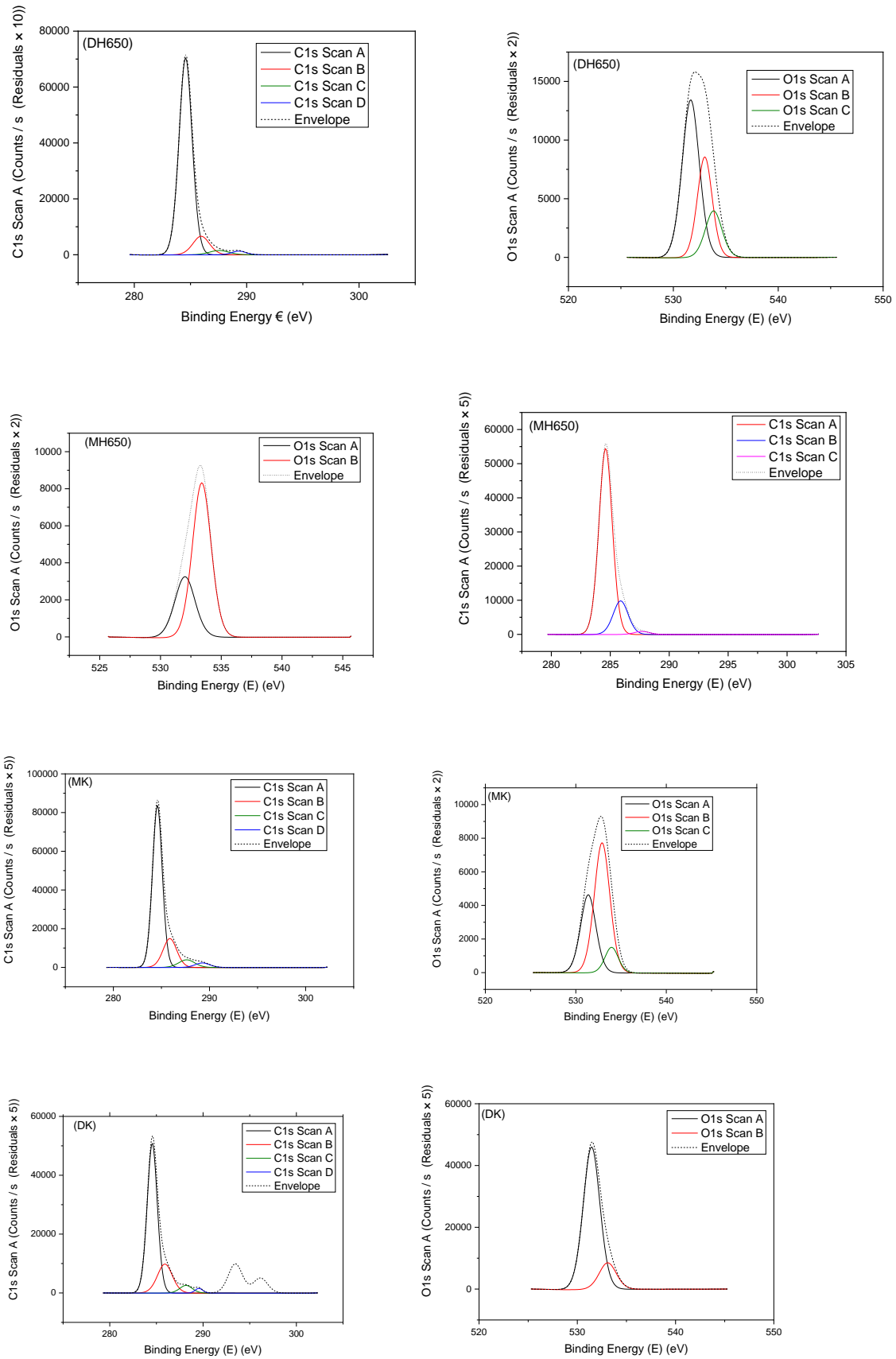


Figure III. 8 Spectres XPS des charbons activés et non activés.

## Conclusion

Les charbons non traités et pyrolysés sont caractérisés par une texture poreuse pratiquement fermée ou inexistante ; en effet, leur surface spécifiques et leur volume poreux n'excèdent pas  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $0.015 \text{ cm}^3/\text{g}$ , respectivement.

L'ajout d'un adjuvant tels que KOH et  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ , fait considérablement développer la texture poreuse, particulièrement dans le cas du charbon MK où  $S_{\text{BET}}$  et  $V_{\text{mic}}$  dépassent  $2250 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$  respectivement ; une bonne dispersion, à basse température, de ces adjuvants dans le charbon suivie d'une activation à température plus élevée fait développer la texture poreuse. Ces résultats sont confirmés par la calorimétrie qui donne des chaleurs d'immersion dans le benzène élevées, consécutives à une ouverture de la porosité et donc à une meilleure accessibilité de la molécule de benzène.

La distribution de la taille des pores montre que les charbons activés par KOH sont à la fois microporeux et mésoporeux ; ils peuvent être d'excellents adsorbants pour des composés de diamètre moléculaire couvrant un large domaine.

Par ailleurs, il existe une bonne corrélation entre les fonctions chimiques superficielles obtenues par la méthode de Boehm et l'analyse FTIR.

En conclusion, les résultats montrent que les charbons traités par divers adjuvants sont caractérisés par des propriétés d'adsorption très intéressantes, notamment les charbons MK et DK.

## Références

- [1.] C. Moreno-Castilla, M.V. Lopez-Ramon, F. Carrasco-Marin, Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, *Carbon* 38(2000) 1995-2001.
- [2.] M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, *Carbon* 44 (2006) 2347.
- [3.] Huang Y, Ma E, Zhao G. Thermal and structure analysis on reaction mechanisms during the preparation of activated carbon fibers by KOH activation from liquefied wood-based fibers[J]. *Industrial Crops and Products*. 2015,69:447-55.
- [4.] Lozano-Castelló D, Calo JM, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Carbon activation with KOH as explored by temperature programmed techniques, and the effects of hydrogen[J]. *Carbon*. 2007,45(13):2529-36.
- [5.] Byamba-Ochir N, Shim WG, Balathanigaimani MS, Moon H. Highly porous activated carbons prepared from carbon rich Mongolian anthracite by direct NaOH activation[J]. *Applied Surface Science*. 2016,379:331-7.
- [6.] A. Addoun, J. Dentzer and P. Ehrburger, Porosity of carbons obtained by chemical activation: effect of the nature of the alkaline carbonates, *Carbon*, 40 (2002) 1140-1143
- [7.] Li-Yeh Hsu, Hsisheng Teng Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal *Fuel Processing Technology* 64 (2000). 155–166
- [8.] Yin-Tao Li, Yu-Tong Pi, Li-Ming Lu, Shun-Hua Xu, Tie-Zhen Ren, Hierarchical porous active carbon from fallen leaves by synergy of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and their supercapacitor performance, *Journal of Power Sources*, 299, (2015), 519–528.
- [9.] (Cheng, T.W., Chen, Y.S., Characterisation of glass ceramics made from incinerator fly ash. *Ceramics International* 30,(2004) 343–349.
- [10.] Illic, M., Cheeseman, C., Sollars, C., Knight, J. Mineralogy and microstructure of sintered lignite coal fly ash. *Fuel* 82,(2003) 331–336.
- [11.] M. Danish , A.Tanweer , H.Rokiah Hashim ,S. NoraPzah Said , M. Nishat Akhtar , M.Junita ,S. Othman , Comparison of surface properties of wood biomass activated carbons and their application against rhodamine B and methylene blue dye, *Surfaces and Interfaces* (2018), doi: 10.1016/j.surfn.2018.02.001
- [12.] A. Addoun, Thèse de Doctorat ès-Sciences, Université de Haute Alsace (UHA), 1985, Mulhouse, France.
- [13.] H. Valdes, M. Sanchez Polo, J. Rivera Utrilla, C.A. Zaror, Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon, *Langmuir* 18 (2002) 2111-2116.

- [14.] F. Kraehenbuehl, H.F. Stoeckli, A. Addoun, P. Ehrburger, J.B. Donnet, The use of immersion calorimetry in the determination of micropore distribution of carbons in the course of activation, *Carbon* 24 (1986) 483–488
- [15.] J.A. Menéndez, J. Phillips, B. Xia, L.R. Radovic, On the Modification and Characterization of Chemical Surface Properties of Activated Carbon: In the Search of Carbons with Stable Basic Properties, *Langmuir* 12 (1996) 4404-4410.
- [16.] Jia, R.-L., Wang, C.-Y., Wang, S.-M., 2006. Preparation of carbon supported platinum catalysts: role of  $\pi$  sites on carbon support surface. *Journal of Materials Science* 41(2006), 6881-6888.
- [17.] Watanabe I, Sakanishi K, Mochida I. Changes in coal aggregate structure by heat treatment and their coal rank dependency. *Energy Fuels* (2002);16(1):18–22
- [18.] Zhang, Y., C. Xu, Q. Shi, S. Zhao, K. H. Chung, and D. Hou. 2010. Tracking neutral nitrogen compounds in subfractions of crude oil obtained by liquid chromatography separation using negative-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy & Fuels* 24(2010): 6321–26. doi:10.1021/ef1011512)
- [19.] (Zhang, Y., H. Zhao, Q. Shi, K. H. Chung, S. Zhao, and C. Xu. Molecular investigation of crude oil sludge from an electric dehydrator. *Energy & Fuels* 25:( 2011) 3116–24. doi:10.1021/ef200512c).
- [20.] Y. Guo, D.A. Rockstraw, Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by  $H_3PO_4$  activation, *Carbon* 44 (2006) 1464-1475.
- [21.] Nacke, H., Gonçalves, A.C., Coelho, G.F., Schwantes, D., Campagnolo, M.A., Leismann, E.A.V., Junior, É.C., Miola, A.J. Removal of Cd (II) from water using the waste of jatropha fruit (*Jatropha curcas* L.). *Applied Water Science*(2016) 1-16
- [22.] , W., Tongpoothorn Sriuttha, M., Homchan, P., Chanthai, S., Ruangviriyachai, C., Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermochemical activation and characterization of their physico-chemical properties. *Chemical Engineering Research and Design* 89(2011) 335-340.
- [23.] A.M. Puziyya\*, O.I. Poddubnyaya, R.P. Sochab, J. Gurgulb, M. Wisniewskic XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons 46 ( 2008 ) 2113 –2123

# Chapitre IV

Application des charbons à  
l'adsorption du phénol et du  
bleu de méthylène.

## 1. Etude de l'adsorption du phénol

### 1.1. Cinétique de l'adsorption phénol

Nous avons étudié les cinétiques de l'adsorption du phénol sur les charbons activés, MK et DK, et non activés M800 et D800.

Les cinétiques de l'adsorption du phénol sont représentées par la Fig.VI-1

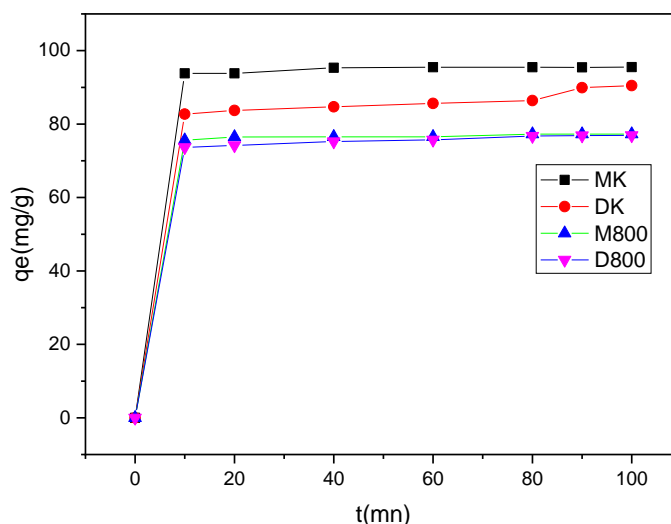


Figure VI. 1 Cinétique de l'adsorption du phénol sur les charbons.

D'après cette figure, nous constatons que les charbons et non activés présentent des cinétiques d'adsorption similaires. Les vitesses d'adsorption sont rapides au cours des premières minutes,; ceci est dû à la disponibilité de sites actifs à la surface de l'adsorbant. Il en résulte des temps d'équilibre rapidement atteints, la saturation étant pratiquement atteinte au bout de 10 minutes de contact. Par ailleurs, on note des quantités adsorbées plus importantes pour MK et DK (95.5 mg/g et 90.5 mg/g respectivement) alors que pour M800 et D800, elles sont pratiquement égales à 77 mg/g.

Ces variations sont dues au mode de préparation des charbons. Cela montre bien que les fonctions de surface et les propriétés texturales jouent un rôle important dans les phénomènes d'adsorption, la capacité d'adsorption la plus élevée correspond au charbon MK caractérisé par la plus grande surface spécifique.

## 1.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Nous avons étudié les cinétiques d'adsorption selon le modèle du pseudo-deuxième ordre qui est décrit par l'équation suivante :

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{IV.1}$$

Après sa linéarisation on aura :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_1 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{IV.2}$$

Avec :

$k_1$  : Constante de vitesse du second ordre

$q_e$ , quantité adsorbée de phénol à l'équilibre en mg/g .

Le tracé de  $\frac{t}{q_t}$  en fonction de t, donne une droite de pente  $\frac{1}{q_e}$  et d'ordonnée à l'origine

$\frac{1}{k_1 q_e^2}$ . Les valeurs obtenues permettent de déterminer les paramètres  $k_1$  et  $q_e$ .

La figure IV-2 représente l'application du modèle du deuxième ordre aux cinétiques d'adsorption du phénol sur les charbons actifs (MK, DK, M800 et D800).

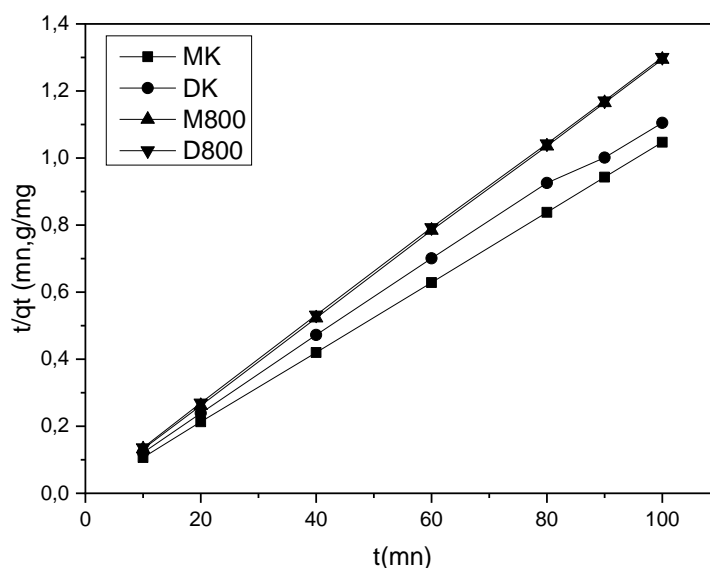


Figure VI. 2 Représentation graphique des cinétiques d'adsorption du phénol selon le modèle du pseudo-second ordre

Les résultats obtenus à partir de l'application de l'équation de pseudo-second ordre sont représentés dans le tableau IV-1.

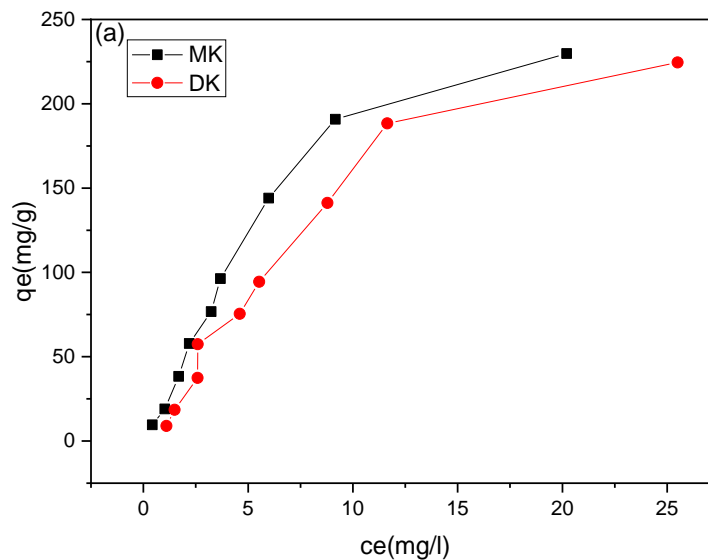
Tableau IV 1 Paramètres calculés selon le modèle du pseudo-second ordre des cinétiques d'adsorption du phénol

Charbon actif	$q_{exp}(mg/g)$	$q_e (mg/g)$	$K_1$	$R^2$
MK	95.5	95.76	0.0394	0.999
DK	90.48	90.93	0.0051	0.999
M800	77.27	77.50	0.0341	0.999
D800	76.9	77.48	0.0144	0.999

De ces résultats on observe que la cinétique d'adsorption du phénol sur les charbons activés et non activés obéit au modèle de pseudo-second ordre. En effet, les coefficients de corrélation sont pratiquement égaux à 1 pour les quatre charbons MK, DK, M800, et D800 ; il faut remarquer la parfaite concordance entre les quantités adsorbées calculées  $q_e$  et les valeurs expérimentales  $q_{exp}$ .

### 1.3. Isotherme d'adsorption du phénol

Les isothermes d'adsorption du phénol sur les charbons MK, DK, M800 et D800 sont représentées sur la figure IV-3. On remarque que la quantité de phénol adsorbé augmente avec l'augmentation de la concentration de la solution jusqu'à atteindre la saturation. Ces isothermes sont du type I, il y a une bonne adsorption du phénol sur les charbons MK et DK. Globalement, la capacité d'adsorption du phénol suit la séquence suivante  $D800 \approx M800 < DK < MK$  ; en effet, les valeurs sont respectivement égales à 124.2, 127.3, 224.5 et 229.8 mg/g. Les capacités d'adsorption de MK et DK, nettement plus élevées que celles de M800 et D800, est due à un meilleur développement de la texture poreuse des charbons activés ; en effet, il leur correspond des surfaces spécifiques et des volumes microporeux importants. Par ailleurs, on note que les charbons non activés, M800 et D800, ont une capacité d'adsorption relativement grande bien que leur texture poreuse ne soit pas très développée ; on pourrait expliquer ceci par la présence de fonctions oxygénées superficielles qui formeraient des liaisons hydrogène avec la molécule du phénol [1-2].



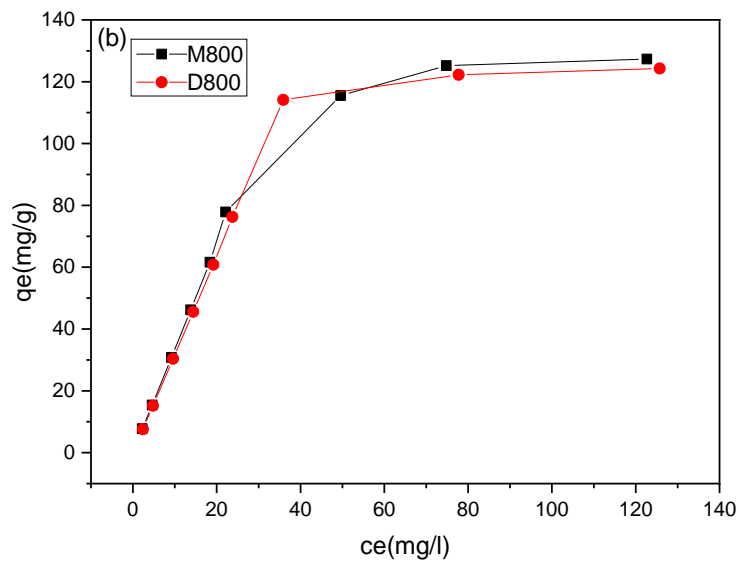


Figure VI. 3 Isotherme d'adsorption du phénol sur les charbons activés (a) et non activés(b).

#### 1.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Pour modéliser les isothermes d'adsorption du phénol sur les charbons MK, DK, M800 et D800, nous avons utilisé le modèle de Langmuir. Ce modèle peut être représenté par la relation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{IV.3}$$

$q_m$  étant la capacité d'adsorption maximale (mg/g), et  $K_L$  la constante de Langmuir (l/g).

On trace  $\frac{C_e}{q_e}$  en fonction de  $C_e$ , droite de laquelle on déduit les deux constantes. Ces

dernières sont rassemblées dans le tableau IV-2

Tableau IV 2 Constantes du modèle de Langmuir relatives à l'adsorption du phénol.

Charbon	$q_m$ (mg/g)	$K_L$	$R^2$
MK	387.27	0.0654	0.951
DK	365.91	0.0683	0.962
M800	180.36	0.0195	0.975
D800	174.94	0.0184	0.964

Le tableau IV-2 montre que les résultats expérimentaux relatifs à l'adsorption du phénol par les charbons activés, MK et DK, et les charbons non activés, M800 et D800, sont relativement bien décrits par le modèle de Langmuir, les coefficients de corrélation  $R^2$  étant voisins de l'unité ; ceci montre que les surfaces de charbons sont énergétiquement homogènes et que le phénol est adsorbé en monocouche. Par ailleurs, les capacités d'adsorption des charbons, particulièrement celles des charbons activés, sont importantes (387.2 mg/g et 366 mg/g, respectivement pour MK et DK) et parfaitement corrélées à leurs textures poreuses très développées. Par ailleurs, compte tenu de l'aire d'encombrement superficiel de la molécule de phénol, égal à  $0.45 \text{ nm}^2$  [3], et des quantités maximales de phénol adsorbé par MK (387 mg/g) et DK (366 mg/g), on déduit les surfaces occupées par l'adsorbat, soient  $1115 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $1054 \text{ m}^2/\text{g}$  respectivement ; comme elles sont inférieures aux surfaces BET correspondantes, on pourrait conclure qu'une partie de la texture poreuse de ces charbons n'est pas accessible à la molécule de phénol ; nous avons vu que le diamètre moyen des pores est supérieur à celui de la molécule de phénol, alors dans ce cas, il y a adsorption concomitante des molécules de solvant.

Tableau IV 3 Comparaison des capacités d'adsorption du phénol par les charbons MK et DK et d'autres charbons actifs

Adsorbant	Capacité maximale d'adsorption en mg/g	Références
Charbon actif (Activation par ZnCl <sub>2</sub> )	55	[4]
Houille AP-48 (burn-off: 48%)	152	[3]
Charbon actif (Noyaux de datte (CO <sub>2</sub> activation, burn-off: 37%)	161	[5]
Résidus de la houille activé	212.77	[6]
Charbon CP-55 (Deminéralisé, burn-off: 55%)	218	[3]
Charbon MK	387.2	Cette étude
Charbon DK	366	Cette étude

### 1.5. Propriétés thermodynamiques de l'adsorption du phénol

Les grandeurs thermodynamiques, l'énergie libre  $\Delta G^0$ , l'enthalpie  $\Delta H^0$  et l'entropie  $\Delta S^0$ , sont déduits du tracé de  $\ln K$  en fonction de  $1/T$ . Nous rappelons que  $\Delta G^0$  est liée à la constante d'équilibre d'adsorption  $K$  par la relation  $\Delta G^0 = -RT \ln K$ . Sachant que  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ , on déduit  $\Delta G^0 = -\Delta H^0/RT + \Delta S^0/R$

la figure IV-4 montre la droite  $\ln K = f(1/T)$  l'adsorption du bleu de méthylène pour les deux charbons MK et DK.

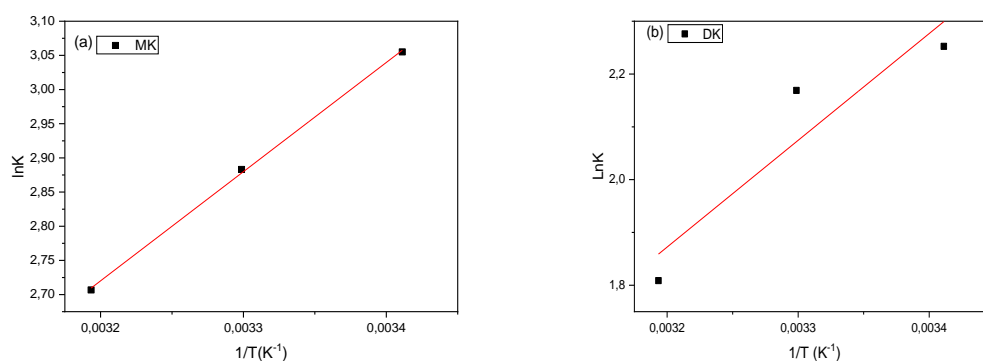


Figure VI. 4 Représentation graphique de  $\ln K$  en fonction de  $1/T$

Les valeurs de ces grandeurs sont regroupées dans le tableau IV-4. Il ressort de ces résultats que l'adsorption du phénol par les charbons MK et DK est spontanée [7] dans l'intervalle de températures étudié, et exothermique ; par ailleurs, les molécules de phénol dans la phase adsorbée sont plus ordonnées que celles de la phase liquide [8]. Par ailleurs, il s'agit d'une

physisorption du phénol par les charbons puisque les enthalpies d'adsorption sont inférieures à 20 KJ/mol [9,10]. Les valeurs des quantités de phénol adsorbé confirment l'exothermicité de l'adsorption ; en effet, elles diminuent avec l'augmentation de la température, comme le montre le tableau IV-4.

Tableau IV 4 Grandeurs thermodynamiques de l'adsorption du phénol par MK et DK.

	T (°K)	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J K.mol <sup>-1</sup> )
MK	293.15	-7.442	-13.276	-19.880
	303.15	-7.262		
	313.15	-7.043		
DK	293.15	-5.487	-16.798	-38.196
	303.15	-5.464		
	313.15	-4.706		

## 2. Etude de l'adsorption du bleu de méthylène

### 2.1. Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène.

La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène est représentée par la figure suivant :

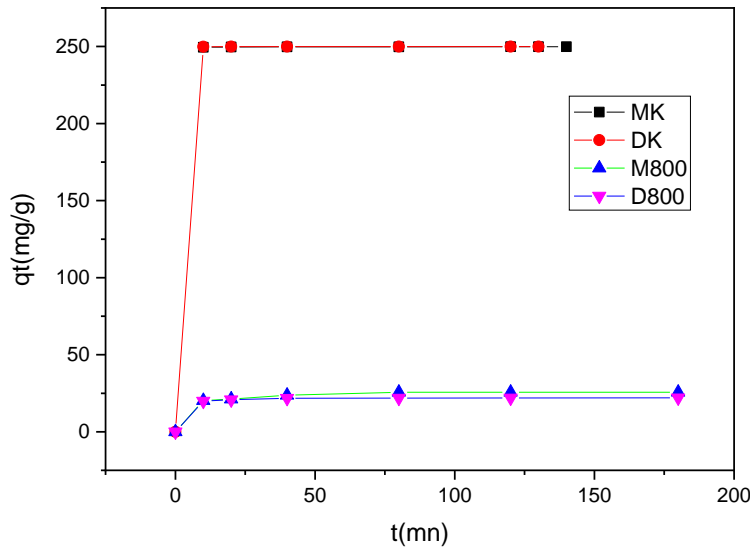


Figure VI. 5 Cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène des charbons.

Cette figure montre que les cinétiques d'adsorption des charbons activés, MK et DK, sont beaucoup plus rapides que celles des charbons non activés, M800 et D800 et que les quantités correspondant à la saturation sont très différentes (environ 250 mg/g pour MK et DK et 25 mg/g pour M800 et D800) ; cette différence est évidemment due à la nature de leur texture poreuse. Nous remarquons, par ailleurs, que la saturation est atteinte au bout de 10 minutes environ pour les quatre charbons.

## 2.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène

Nous avons étudié les cinétiques d'adsorption selon le modèle de pseudo-deuxième ordre, décrit précédemment.

La figure IV-6 représente les transformées linéaires des cinétiques d'adsorptions du bleu de méthylène des charbons MK, DK, M800 et D800, selon le modèle de pseudo-second ordre.

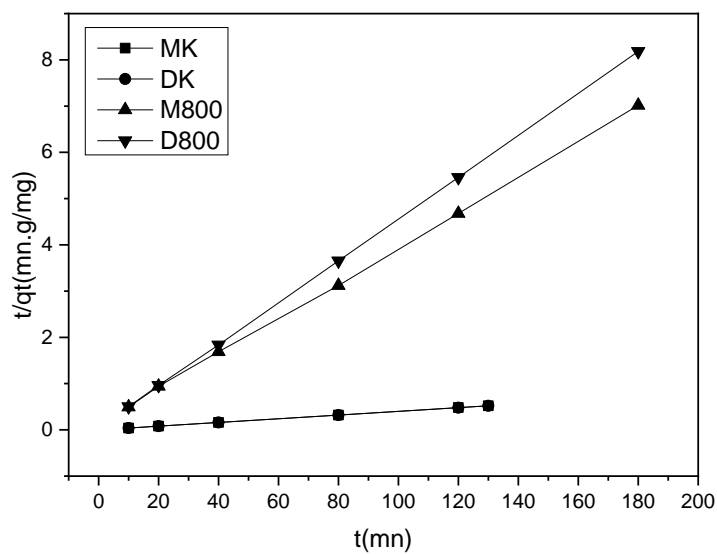


Figure VI. 6 Transformées linéaires des cinétiques d'adsorption du phénol selon le modèle du pseudo-second ordre

Les résultats obtenus de l'application de l'équation de pseudo-second ordre sont représentés dans le tableau IV-5.

Tableau IV 5 Paramètres calculés selon le modèle du pseudo-second ordre des cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène.

Charbon	$q_{exp}$ (mg/g)	$q_e$ (mg/g)	$K_1$	$R^2$
MK	249.82	249.84	0,2793	0.999
DK	249.92	249.92	0.8458	0.999
M800	25.65	26.27	0.0105	0.999
D800	22	22.14	0.0440	0.999

Les valeurs du tableau IV- 5 montrent que la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène des charbons activés et non activés obéit parfaitement au modèle de pseudo-second ordre (coefficients de corrélation égaux à 1) et que les quantités adsorbées expérimentales et calculées sont égales pour tous les charbons.

### **2.3. Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons**

La figure IV-7 représente les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons MK, DK, M800 et D800. Notons que les isothermes d'adsorption de MK et DK sont parfaitement superposables. Les quantités maximales adsorbées, paliers de saturation, des charbons activés, MK et DK, (487 mg/g) sont nettement plus importantes que celles des charbons non activés, M800 et D800 (27 et 24 mg/g); comme nous l'avons déjà signalé dans le cas du phénol, ceci est dû à la texture poreuse très développée des charbons activés.

Il est connu que l'adsorption des molécules contenant des noyaux aromatiques telle que la molécule du bleu de méthylène, sur les charbons actifs peut s'expliquer par la formation d'une liaison  $\pi$ - $\pi$  entre la densité des électrons  $\pi$  des plans basaux du charbon actif et ceux du noyau aromatique de la molécule [11].

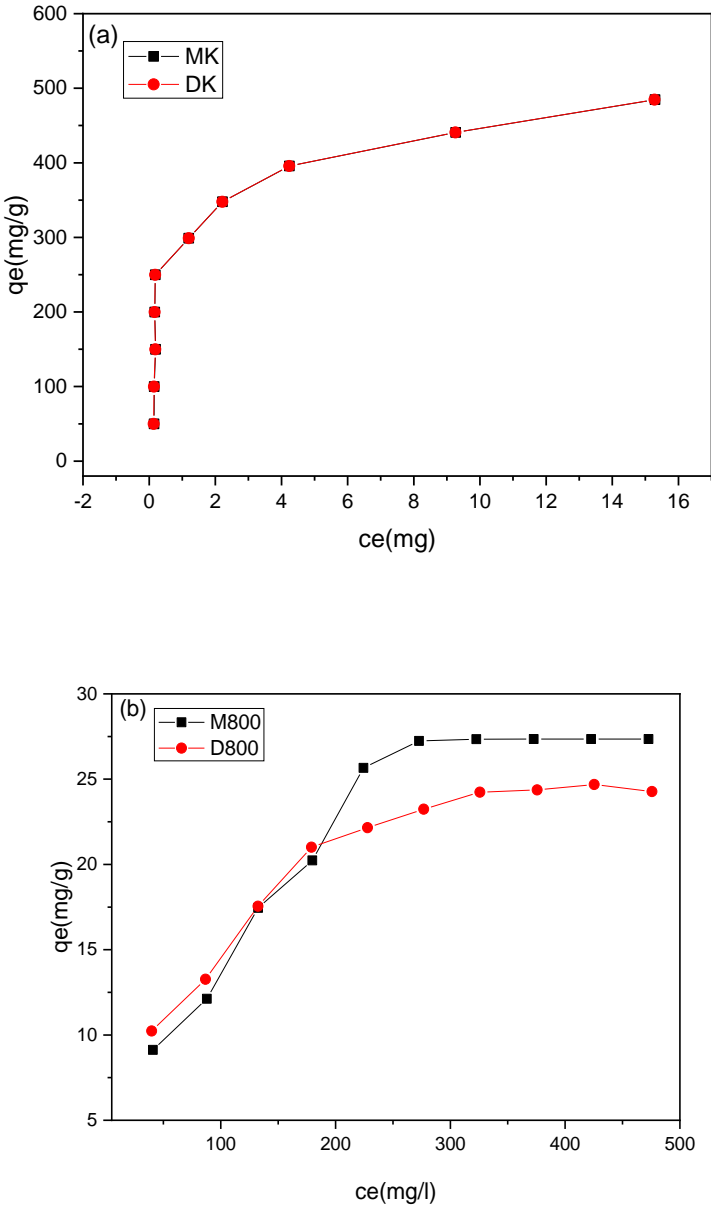


Figure VI. 7 Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons activés(a) et non activés(b)

## 2.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Pour modéliser les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons MK, DK, M800 et D800, en milieux aqueux, nous avons utilisé le modèle de Langmuir décrit précédemment.

Les paramètres obtenus selon le modèle de Langmuir sont rassemblés dans le tableau IV-6

Tableau IV 6 Constantes des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène selon le modèle Langmuir.

Charbon	q <sub>max</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L.mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
MK	491.49	1.5275	0.996
DK	494.81	5.5585	0.997
M800	37.04	0.0075	0.982
D800	29.38	0.0128	0.996

Nous remarquons que les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons activés, MK et DK, et les charbons non activés, M800 et D800, sont très bien décrites par le modèle de Langmuir ; en effet, les coefficients de corrélation sont voisins de l'unité ; ce modèle montre que les surfaces de charbons sont homogènes énergétiquement et que l'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons MK, DK, M800 et D800, a lieu en monocouche ; l'adsorption en monocouche peut d'ailleurs être confirmée par la surface occupée par les molécules du bleu de méthylène adsorbé, soient 1202.5 et 1210.5 m<sup>2</sup>/g pour MK et DK respectivement, alors que les surfaces spécifiques BET correspondantes sont égales à 2264 et 1982 m<sup>2</sup>/g, l'aire d'encombrement superficiel d'une molécule de bleu de méthylène étant égale à 1.3 nm<sup>2</sup>. Quant aux charbons M800 et D800, les surfaces occupées par le bleu de méthylène sont respectivement égales à 90.5 et 72 m<sup>2</sup>/g alors que les surfaces BET correspondantes sont égales à 6 et 1 m<sup>2</sup>/g ; on serait tenté d'expliquer ceci par une adsorption en multicouches mais ces surfaces BET sont déterminées avec une très mauvaise précision ; pour les petites surfaces il aurait fallu utiliser le krypton au lieu de l'azote à cause de sa très faible tension de vapeur saturante à 77K. Pailleurs, les quantités maximales de bleu de méthylène adsorbé par MK et DK (valeurs pratiquement égales) sont nettement plus importantes que celles correspondant à M800 et D800 ; la différence entre les valeurs des capacités d'adsorption de MK et DK (20%) est probablement due au taux plus important de matières minérales du charbon D.

Tableau IV 7 Comparaison des capacités d'adsorption du bleu de méthylène par les charbons MK et DK et d'autres charbons actifs.

Adsorbant	Quantité adsorbée en mg/g	Références
Biomasse du thé	113.1	[12]
Biomasse activé par H <sub>3</sub> SO <sub>4</sub>	149.3	[13]
Charbon actif issue du papier activé par K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	280	[14]
Houille activée par ZnCl <sub>2</sub> à 450°C	370.37	[15]
Déchet du citron	413.22	[16]
Charbon MK	492	Cette étude
Charbon DK	495	Cette étude

## 2.5. Propriétés thermodynamiques de l'adsorption du bleu de méthylène.

la figure IV-8 montre la droite  $\ln K = f(1/T)$  pour les deux charbons MK et DK.

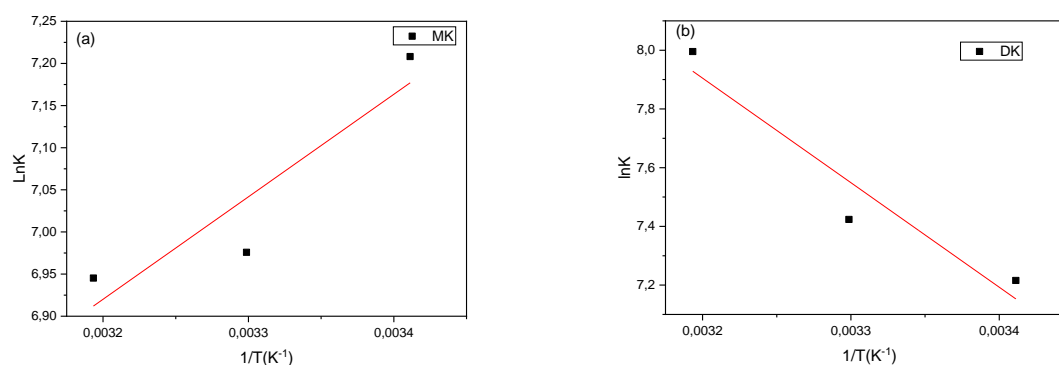


Figure VI. 8 Représentation graphique de  $\ln K$  en fonction de  $1/T$  de l'adsorption du bleu de méthylène.

Les valeurs des grandeurs thermodynamiques  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  correspondant à l'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons activés, MK et DK, sont portées dans le tableau IV-8

On remarque que l'énergie libre  $\Delta G^0$  est négative pour les deux charbons indiquant que l'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons MK et DK est spontanée [7], dans l'intervalle de température étudié. Par contre, l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon MK est exothermique ( $\Delta H^0 < 0$ ) alors qu'elle est endothermique pour DK. Il est possible que la molécule de bleu de méthylène s'adsorbe sur MK sous la forme hydraté alors

qu'elle s'adsorbe sur DK sous la forme anhydre. Par ailleurs, les molécules de bleu de méthylène sont plus désordonnées en phase adsorbée dans DK que dans MK ( $\Delta S^{\circ}_{DK} > \Delta S^{\circ}_{MK}$ ).

Tableau IV 8 Grandeurs thermodynamiques de l'adsorption du bleu de méthylène par MK et DK.

	T (°K)	$\Delta G^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^{\circ}$ (J K.mol <sup>-1</sup> )
MK	293.15	-17.559	-8.980	28.883
	303.15	-17.496		
	313.15	-18.153		
DK	293.15	-17.577	8.499	84.99
	303.15	-20.142		
	313.15	-19.318		

On peut conclure à la fin de cette partie que:

- les cinétiques d'adsorption du phénol et du bleu de méthylène sur les charbons MK DK M800 et D800 sont rapide et l'équilibre a été atteint au bout de 10mn.
- la modélisation des cinétiques d'adsorption par régression et linéaire du modèle de pseudo-second ordre, est la plus crédible pour décrire la cinétique d'adsorption des deux molécules sur l'ensemble des charbons
- les isothermes d'adsorption du phénol et du bleu de méthylène sur les charbons sont de type I, par ailleurs le modèle de Langmuir est le mieux adapté pour décrire cette adsorption.
- Les charbons MK et DK caractérisés par les plus grandes valeurs de surface spécifique ont donnés les meilleures quantités maximales dans l'adsorption du phénol et du bleu de méthylène, ces quantités sont respectivement : 388 mg/g ,366 mg/g pour le phénol et 492 mg/g ,495 mg/g.
- Les charbons non activés M800 et D800 ont montré un comportement remarquable vis-à-vis l'adsorption de deux molécules et précisément dans le cas du phénol avec une quantité maximal de 180mg/g pour le M800 et de 175 mg/g pour le D800.
- La chimie de la surface a joué un rôle principal dans l'adsorption du phénol et du bleu de méthylène.
- L'augmentation de la température a diminué considérablement les quantités adsorbées par le phénol sur les deux charbons MK et DK

- En augmentant la température L'adsorption du bleu de méthylène sur les deux charbons MK et DK la température est différente de celle du phénol et cela peut être expliqué par leurs différences en tailles et en structure moléculaire.

## Références

- [1.] N. Tancredi, N. Medero, F. Möller, J. Píriz, C. Plada, T. Cordero, Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from Eucalyptus wood, *J. Colloid Interface Sci.* 279 (2004) 357–363
  - [2.] C. Moreno-Castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials *Carbon*, 42 (2004) 83-94
  - [3.] K. Laszlo, A. Bota, L.G. Nagy, Characterization of activated carbons from waste materials by adsorption from aqueous solutions, *Carbon* 35 (1997) 593–598.
  - [4.] L. Khenniche, F. Aissani, Characterization and utilization of activated carbons prepared from coffee residue for adsorptive removal of salicylic acid and phenol: Kinetic and isotherm study, *Desal. Wat. Treat.* 11 (2009) 192–203.
  - [5.] M. Belhachemi, Z. Belala, D. Lahcene, F. Addoun, Adsorption of phenol and dye from aqueous solution using chemically modified date pits activated carbons, *Desal. Wat. Treat.* 7 (2009) 182–190.
  - [6.] J. Shen, X. lei Wang, Y. Niu, Y. Wang, G. Liu, Q. Sheng Removal of Phenol by powdered activated carbon prepared by residue extracted from coal gasification tar residue *Environmental Technology*.
  - [7.] J.S. Mattson, H.B. Mark, *Surface Chemistry and Adsorption from Solution*, Marcel Dekker, New York. 1971
  - [8.] A.K. Kushwaha, N. Gupta, M.C. Chattopadhyaya. Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *Journal of Saudi Chemical Society* (2011) xxx, xxx-xxx
  - [9.] R. Ahmad, R. Kumar. Adsorptive of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 1628-1633.
  - [10.] F. Colak, N. Atar, A. Olgun. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans* kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 122-130.
  - [11.] R.W. Coughlin, F.S. Ezra, Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon, *Environ. Sci. Technol.* 2 (1968) 291–297
  - [12.] L. Liu, S. Fan, Y. Li Removal Behavior of Methylene Blue from Aqueous Solution by Tea Waste: Kinetics, Isotherms and Mechanism *Int. J. Environ. Res. Public Health* (2018), 15,
-

- [13.] A. Jawada , R. Rashida , M. Ishaka, L. D. Wilsonc Adsorption of methylene blue onto activated carbon developed from biomass waste by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>activation: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies *Desalination and Water Treatment* 57 (2016) 25194–25206
- [14.] J. Nasr , N. Hamdi , F.Elhalouani Characterization of activated carbon Prepared from sludge paper for methylene blue adsorption *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 8 (2017) 1960-1967
- [15.] K. Mahmoud, N. Hamdi, E. Srasra Study of Adsorption of Methylene Blue onto Activated Carbon from Lignite *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2015, Vol. 51, No. 5, pp. 427–433
- [16.] Singh, H., and Dawa, T.B., “Removal of Methylene Blue Using Lemon Grass Ash as an Adsorbent”, *Carbon Lett.*, 15. 1–8 (2014).
-



# Conclusion Générale

## **Conclusion Générale**

L'Algérie possède les plus grands gisements de charbon en Afrique du nord, précisément la houille bitumineuse se présentant à faibles profondeurs, les réserves étant estimées à plus de un milliard de tonnes environ.

L'objectif de cette thèse est de préparer des charbons actifs, matériaux à grand pouvoir adsorbant, à partir de précurseurs locaux, les houilles Ménouna (M) et Didi (D) de la région de la Saoura, en vue de leur application dans le traitement des eaux polluées par le phénol et le bleu de méthylène

Dans cette étude, nous avons préparé des charbons actifs par activation chimique de M et D à l'aide de l'acide phosphorique à 650 et 750°C, du carbonate de rubidium et de l'hydroxyde de potassium à 800°C. Deux charbons ont également été préparés par traitement thermique à 800°C des deux houilles M et D. Concernant l'acide phosphorique, les résultats ne sont pas concluants. Par contre, l'hydroxyde de potassium développe une texture poreuse majoritairement microporeuse, la proportion des mésopores étant de l'ordre de 12% et 20% pour MK et DK respectivement ; par ailleurs, KOH développe des surfaces spécifiques et des volumes poreux très élevés (2000 m<sup>2</sup>/g et 0.8 cm<sup>3</sup>/g) alors que les charbons non activés et pyrolysés sont caractérisés par une texture poreuse pratiquement fermée ou inexistante ( $S_{BET}$  n'excède pas 5 m<sup>2</sup>/g et un volume poreux non significatif). Quant au carbonate de rubidium, il engendre des charbons essentiellement microporeux, le volume mésoporeux n'excédant pas 5%.

Une bonne dispersion, à basse température, de KOH et Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ces adjuvants dans le charbon suivi d'une activation à température plus élevée fait développer considérablement la texture poreuse. Ces résultats sont confirmés par la calorimétrie qui donne des chaleurs d'immersion dans le benzène élevées, consécutives à une ouverture de la porosité et donc à une meilleure accessibilité de la molécule de benzène.

La distribution de la taille des pores des charbons activés, MK et DK, confirme la présence d'une texture poreuse à la fois micro et mésoporeuse ; ils peuvent être d'excellents adsorbants pour des composés de diamètre moléculaire couvrant un large domaine.

La caractérisation de la structure chimique, par le dosage de Boehm, la spectroscopie FTIR et la spectroscopie XPS, montre qu'il existe une assez bonne corrélation entre les trois méthodes.

Les cinétiques d'adsorption du phénol et du bleu de méthylène sur les charbons activés, MK et DK, et non activés, M800 et D800, obéissent au modèle de pseudo-second ordre.

Les charbons activés, MK et DK, présentent les meilleures capacités d'adsorption vis-à-vis du phénol et du bleu de méthylène, ces quantités étant respectivement égales à 387.27 mg/g et 365.91 mg/g pour le phénol et 491.49mg/g et 494.81 mg/g pour le bleu de méthylène. Les charbons non activés, M800 et D800, sont caractérisés par des capacités d'adsorption, relativement importantes, particulièrement vis-à-vis du phénol (180 mg/g et 174.94 mg/g respectivement pour M800 et D800), malgré leurs faibles surfaces et volumes poreux. La structure chimique joue donc un rôle important vis-à-vis des composés polaires.

L'étude thermodynamique a montré que l'augmentation de la température diminué considérablement les quantités de phénol adsorbé par les deux charbons MK et DK. Par contre, MK et DK se comportent différemment vis-à-vis du bleu de méthylène, en fonction de la température.

Enfin, l'ensemble des résultats obtenus montre qu'à partir de précurseurs locaux, on peut obtenir des charbons actifs à grand pouvoir adsorbant, c'est-à-dire caractérisés par des texture poreuses très développées (grandes valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux élevés). Ces matériaux peuvent être appliqués dans le traitement des eaux polluées par des composés organiques, dans le traitement de l'air contaminé par les C.O.Vet dans les stockages des gaz.

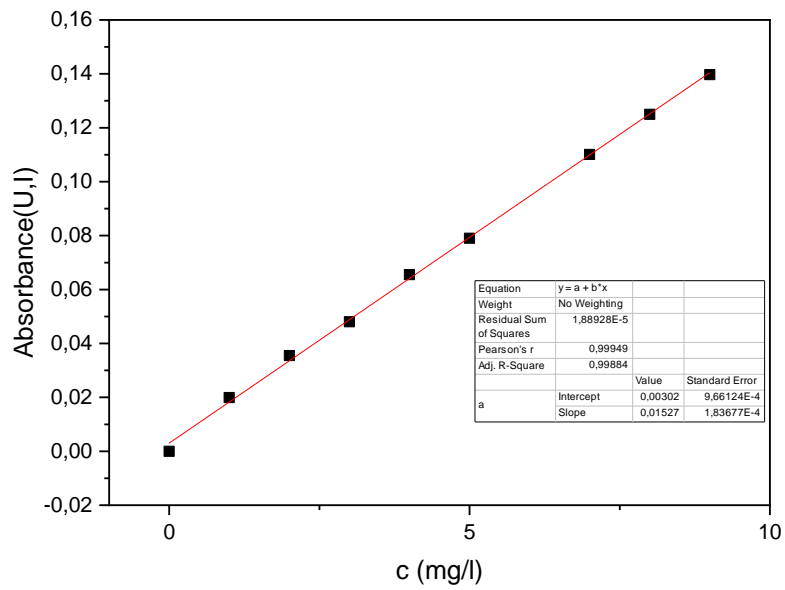


Figure -1 Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

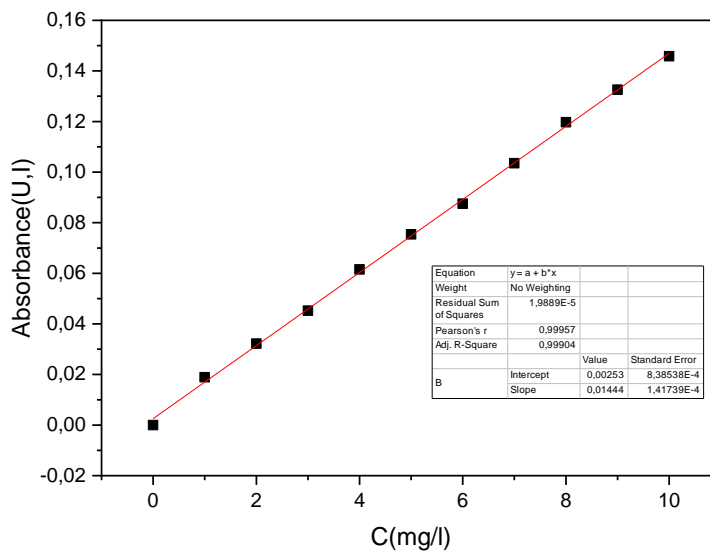


Figure -2 Courbe d'étalonnage du phénol