

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département de Génie des Procédés

Année : 2012/2013

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de *Doctorat*

Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux

Option
Génie Chimique

Par
SEKIRIFA Mohamed Lamine

Devant le Jury

Président :	Lakhdar Tifouti	Pr. Université Badji Mokhtar, Annaba
Examineurs :	Moussa Ouchefoune	Pr. Université Badji Mokhtar, Annaba
	Salah Dounit	M.C (A). Université Kasdi Merbah Ouargla
	Messaoud Benounis	M.C (A). Université Abbès Laghrour Khenchela
Directeur de Thèse :	Mahfoud Hadj-Mahammed	Pr. Université Kasdi Merbah Ouargla
Co-Directeur de Thèse :	Dominique Richard	Chargé de Recherche, Laboratoire de Génie des Procédés Catalytique, CPE, Lyon I

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé en deux parties, la première au laboratoire de Biogéochimie des Milieux Désertiques de l'université Kasdi Merbah Ouargla, sous la direction de Mr HADJ-MAHAMMED Mahfoud, et la seconde partie au laboratoire de génie des procédés catalytiques de l'Université Claude Bernard de Lyon I, sous la direction de Mr Dominique Richard. Je tiens à leur exprimer ma reconnaissance pour l'attention, les conseils et l'apport scientifique qu'ils ont su m'apporter dans le cadre de cette thèse.

Par la même occasion, je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur Claude de Bellefon, Directeur de Recherche et du Laboratoire LGPC pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant au sein de son équipe et pour les moyens qu'il a mis à ma disposition.

Mes remerciements vont également à Mr Lakhdar Tifouti, professeur à l'université Badji Mokhtar de Annaba, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse ainsi que pour sa contribution et son soutien lors de toute ma formation post-graduée.

Qu'il me soit permis également de remercier Mr Moussa Ouchefoune, professeur à l'université Badji Mokhtar de Annaba, Mr Salah Dounit, Maître de conférences (A) à l'université Kasdi Merbah Ouargla et Mr Messaoud Benounis, Maître de conférences (A) à l'université de Khenchela, pour l'honneur qu'il me font en acceptant de juger ce travail.

Au cours de mon séjour au campus de l'Université Claude Bernard de Lyon I, j'ai été amené à côtoyer et travailler avec de nombreuses personnes que je tiens à remercier.

Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y associer ma famille, mes amis du Laboratoire de Biogéochimie des Milieux Désertiques de Ouargla.

DEDICACES

A mes parents

A mes frères et sœurs

A ma femme et mes enfants Aïcha, Amina, Meriem, Mohamed Salah

Eddine, Fatima Zahra et Anas.

A tous ceux qui me sont chers

RESUMÉ

Deux variétés de dates ont été utilisées dans ce travail pour la préparation des charbons activés : Deglet-Nour (DN) et Ghars (G). Les procédures impliquées dans cette étude sont comme suit :

- La préparation du précurseur par pyrolyse suivie d'une étape d'activation physique par le dioxyde de carbone.
- Caractérisation des produits de pyrolyse par les méthodes analytiques de routine à savoir : Analyse élémentaire, Surface spécifique, Microscopie à balayage électronique et la spectroscopie infra rouge (FTIR).
- Réalisation d'une étude comparative basée sur l'adsorption du 4-Chlorophénol (substrat test) sur le charbon activé et commercial (TE 80).

Nous avons ensuite mis en évidence l'influence des paramètres opératoires à savoir la température de pyrolyse, d'activation, du temps et du débit de gaz vecteur sur les caractéristiques de produits final.

Les tests effectués sur les différents charbons activés ont conduit à l'obtention des capacités d'adsorption suivantes : 0,41 g/g pour la variété (DN) 0,32 g/g pour la variété (G). Par ailleurs, comparativement à un charbon actif commercial, nos échantillons naturels nous ont fourni des surfaces spécifiques assez intéressantes : 866 m²/g pour la variété DN et 640 m²/g pour la variété G.

En conclusion, cette étude nous a permis d'optimiser les conditions opératoires de préparation de charbons activés à partir des résidus des noyaux de dattes. Ces derniers pourraient être exploités particulièrement en catalyse hétérogène et en traitement des eaux usées.

Mots clés : *Charbon actif, noyaux de dates, pyrolyse, activation, surface spécifique, adsorption.*

ABSTRACT

Two different varieties of date stones have been used in this work for the preparation of activated carbons: Deglet-Nour (DN) and Ghars (G). The procedures involved in this study are as follows:

The preparation of the precursor by pyrolysis followed by physical activation using carbon dioxide as an agent.

The Characterization of the resulting adsorbent using routine analytical methods such as : elementary analysis, surface area, Scanning Electronic microscopy (MEB), and the infrared spectra (FTIR).

A comparative study based on the adsorption of 4-Chlorophénol (substarte test), on both the prepared activated carbons and the commercial one (TE 80).

We have then put in evidence the effect of different parameters such as the temperature of pyrolysis, activation, and time and gas flow on the characteristics of final products

The adsorption capacities tests have given 0,41 g/g for Deglet –Nour variety (DN) and 0,32 g/g for Ghars one (G). In comparison to commercial activated carbon, remarkable specific surfaces have been notified with our activated carbons: 866 m²/g for DN variety and 640 m²/g for G one. These results seem to be promoting.

As a conclusion, we have succeeded to establish the experimental conditions favorable to the preparation of an activated carbon derived from natural residue.

Keywords: *Activated carbon, date stones, BET surface area, Adsorption, Pyrolysis and activation.*

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
I. ADSORPTION ET ADSORBANTS	3
1. Adsorption	3
2. Les principaux adsorbants	4
A. Les charbons actifs.....	4
B. Zéolithes.....	5
C. Les tamis moléculaires.....	6
D. Le gel de silice.....	6
E. Les critères de performance d'un adsorbant	6
II. PRINCIPALES VOIES DE FABRICATION DES CHARBONS ACTIFS	6
1. La pyrolyse (carbonisation).....	6
2. L'activation.....	9
A. L'activation physique :.....	10
B. L'activation chimique :	11
3. Oxydation :	15
III. PROPRIETES CHIMIQUES ET STRUCTURALES DES CHARBONS ACTIFS	15
1. Structure poreuse d'un charbon activé	15
A. Loi de Kelvin :.....	17
B. Le modèle de Barrett, Joyner et Halenda (BJH):.....	18
C. Théorie de Dubinin :.....	18
D. Analyse « t-plot » (Diagramme « t ») et volume des micropores :.....	22
2. Caractéristiques de surface d'un charbon activé :	23
A. La surface spécifique :.....	23
B. Les fonctions de surface (groupements de surface) :.....	24
IV. LES ISOTHERMES D'ADSORPTION	25
1. Classifications des isothermes d'adsorption :.....	26
2. Le Phénomène d'hystérésis :	27
3. Les isothermes d'adsorption :.....	30
A. Isotherme de Langmuir :	30
B. Isotherme de Freundlich :.....	32
C. Isotherme de Sips :.....	33
D. La Théorie de Brunauer, Emmett, Teller (BET) :.....	33
V. CONCLUSION.....	37
I. PREPARATION DES ECHANTILLONS	38
1. Introduction :	38

2. Préparation des échantillons :	38
A. Précurseur utilisé et échantillonnage :	38
B. Pyrolyse des échantillons	39
C. Activation physique des échantillons :	41
II. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS	42
1. Introduction :	42
2. Description des techniques expérimentales :	43
A. Analyse chimique élémentaire	43
B. Mesure de la surface spécifique	51
C. Caractérisations des pores :	56
D. Spectroscopie infrarouge	66
E. Microscopie électronique à balayage (MEB)	75
F. Etude de l'adsorption du 4-Chlorophénol comparée avec la littérature	76
III. ETUDE COMPARATIVE AVEC LA LITTERATURE:	83
CONCLUSION GENERALE	86
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	87
ANNEXE	99

NOMENCLATURE

a_m	aire d'encombrement superficielle de N_2	
b	constante de l'équilibre adsorbant-adsorbant de l'isotherme de Langmuir	
C	constante BET (indicateur de l'affinité de la molécule adsorbée pour le solide)	
C_0	concentration initiale	$mg.l^{-1}$
C_e	concentration à l'équilibre	$mg.l^{-1}$
d	masse volumique de l'adsorbant en phase adsorbée à la température T	
DN	variété Deglet Nour	
D_p	diamètre des pores	
E	énergie d'adsorption d'un système adsorbant-adsorbant donné	
E_0	énergie d'adsorption caractéristique pour un gaz standard et du solide	
G	variété Ghars	
h	constante de Planck	
h_i	enthalpie spécifique de mouillage	$J.m^{-2}$
i	indice de la variété	
j	indice de la granulométrie	
k	indice indique l'état de l'échantillon : B : brut, P : pyrolysé, A : activé	
K	capacité d'adsorption de l'isotherme de Freundlich	
K_1	constante de l'équilibre d'adsorption adsorbant-adsorbant de Hill et De Boer, Kiselev	
K_2	constante d'interaction entre molécules adsorbées de Hill et De Boer	$kJ.mol^{-1}$
K_{FG}	constante de l'équilibre d'adsorption adsorbant-adsorbant de Fowler-Guggenheim, Elovich	
K_n	constante de formation de complexe entre molécules adsorbées de Kiselev	
L	largeur des pores	
M	masse molaire de l'adsorbant	
n	constante de l'équation de Dubinin-Radushkevich (DR), dépend du type d'adsorption	
N	nombre d'Avogadro	mol^{-1}
n	constante dépendant de la constante énergétique de distribution numérique des sites (pour l'isotherme de Freundlich)	
N_a	nombre de molécules adsorbées	
ND_{i-j-k}	nomenclature des échantillons	
P°	Pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience	
q_e	quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant	$mg.g^{-1}$
q_m	capacité maximale d'adsorption (capacité de fixation à saturation de la monocouche)	$mg.g^{-1}$
R	constante des gaz parfaits	
S_{BET}	surface spécifique BET	$m^2.g^{-1}$
S_{ext}	surface externe	$m^2.g^{-1}$
S_{mic}	surface de micropores	$m^2.g^{-1}$
T	température	
V	quantité (volume) de gaz adsorbé	$cm^3.g^{-1}$
V_m	volume molaire	$cm^3.g^{-1}$
V_m	volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbant	$cm^3.g^{-1}$
V_{mic}	volume de micropores	$cm^3.g^{-1}$
V_T	volume total des pores	$cm^3.g^{-1}$
W	volume de vapeur adsorbé et condensé dans les micropores par gramme d'adsorbant à P/P°	
W_0	volume total du système microporeux par la masse d'adsorbant	$cm^3.g^{-1}$
α	coefficient d'expansion thermique de l'adsorbant	
B	coefficient d'affinité dépend de l'adsorbant (paramètre structural)	
δ	épaisseur moléculaire d'une monocouche de gaz (épaisseur statistique)	
ΔQ	variation de l'énergie d'adsorption de Temkin	$kJ.mol^{-1}$
Θ	taux de remplissage (de recouvrement)	
ν	fréquence de vibration	
Ω	énergie d'interaction entre molécules adsorbées de Fowler-Guggenheim	$kJ.mol^{-1}$

LISTE DES FIGURES

Figure N° 1 : Le phénomène d'adsorption	4
Figure N° 2 : Modèle de l'USB	10
Figure N° 3 : Représentation schématique de la microstructure du charbon activé	10
Figure N° 4 : Structure schématique des pores de Fibre de Carbone Activé (FCA) ou de Charbon Actif en Grains (CAG)	16
Figure N° 5 : Représentations schématisées d'un grain poreux.....	17
Figure N° 6 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif	24
Figure N° 7 : Quelques groupements acides identifiés en surface de charbon actif	25
Figure N° 8 : Quelques groupements basiques identifiés en surface de charbon actif.....	25
Figure N° 9 : Représentation schématique des trois types d'isothermes du type I.....	27
Figure N° 10 : Les différents types d'isothermes selon IUPAC	28
Figure N° 11 : Classification des boucles d'hystérésis	29
Figure N° 12 : Classification selon DE Boer des cinq types d'hystérésis	29
Figure N° 13 : Modèle d'adsorption en monocouche.....	31
Figure N° 14 : Modèle d'adsorptions multicouches	34
Figure N° 15 : Représentation schématique du montage utilisé pour la pyrolyse et d'activation ...	40
Figure N° 16 : Taux de carbone en fonction de la fraction granulométrique pour les échantillons bruts.....	44
Figure N° 17 : Effet de la température de pyrolyse sur le rendement de pyrolyse (four vertical)...	47
Figure N° 18 : Effet de la granulométrie sur le rendement de pyrolyse (four vertical)	47
Figure N° 19 : Effet de la durée de pyrolyse sur le rendement de pyrolyse (four horizontal).....	47
Figure N° 20 : Effet de la granulométrie sur le burn-off pour les deux variétés (four vertical)	50
Figure N° 21 : Effet de la granulométrie sur le burn-off pour la variété DN (four vertical)	50
Figure N° 22 : Isotherme d'adsorption de N ₂ à 77 K sur charbon actif (Effet de la température de pyrolyse sur la quantité adsorbée).....	53
Figure N° 23 : Isotherme d'adsorption de N ₂ à 77 K sur charbon actif (Effet de la température d'activation sur la quantité adsorbée)	53
Figure N° 24 : Isotherme d'adsorption de N ₂ à 77 K sur charbon actif (Effet de la granulométrie sur la quantité adsorbée)	54
Figure N° 25 : Isotherme d'adsorption de N ₂ à 77 K sur charbon actif (Effet de la durée d'activation sur la quantité adsorbée)	54
Figure N° 26 : Isotherme d'adsorption de N ₂ à 77 K sur charbon actif (Effet de la rampe sur la quantité adsorbée)	54
Figure N° 27 : Isotherme d'adsorption de N ₂ à 77 K sur charbon actif (Effet de la variété sur la quantité adsorbée)	55
Figure N° 28 Courbes de Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption de l'azote à 77,35 K par les .61	
Figure N° 29 : Spectres Infrarouge (Ft-IR) de nos échantillons et du charbon actif commercial NC80.....	66
Figure N° 30 : Photos par microscopie électronique à balayage des charbons activés étudiés	75
Figure N° 31 : Système d'adsorption (modèle Carrousel).....	78
Figure N° 32 : Isotherme d'adsorption du 4-Chlorophénol sur divers charbons actifs étudiés et charbon actif commercial NC80 à 25°C	79
Figure N° 33 : Les isothermes d'adsorption de Langmuir sur les divers charbons préparés et sur NC80	81

LISTE DES TABLEAUX

Tableau N° 1 : Quelques travaux bibliographiques sur la pyrolyse.....	8
Tableau N° 2 : Quelques travaux bibliographiques sur l'activation physique.....	12
Tableau N° 3 : Quelques travaux bibliographiques sur l'activation chimique.....	13
Tableau N° 4 : Distribution de la taille des pores selon l'IUPAC.....	16
Tableau N° 5 : Distribution de la taille des micropores d'une fibre de charbon activé.....	16
Tableau N° 6 : Les différents types des isothermes d'adsorption.....	36
Tableau N° 7 : Nomenclature des fractions obtenues après le tamisage des grains de précurseur.....	39
Tableau N° 8 : Conditions générales de pyrolyse dans les deux fours.....	40
Tableau N° 9 : Conditions générales d'activation dans les deux fours.....	42
Tableau N° 10 : Analyse élémentaire des deux variétés pour différentes granulométries.....	43
Tableau N° 11 : Résultats de l'analyse élémentaire des échantillons pyrolysés.....	45
Tableau N° 12 : Résultats d'analyse élémentaire des charbons activés.....	48
Tableau N° 13 : Le taux d'activation (burn-off) des différents échantillons.....	49
Tableau N° 14 : Paramètres texturaux du modèle de Dubinin-Radushkevich (DR) calculés à partir des isothermes d'adsorption de N ₂ à 77,35 K pour les charbons activés.....	57
Tableau N° 15 : Caractéristiques texturales calculées à partir des isothermes d'adsorption de N ₂ à 77,35 K pour les charbons activés.....	62
Tableau N° 16 : Caractéristiques texturales calculées à partir des isothermes d'adsorption de N ₂ à 77,35 K pour quelques charbons activés.....	63
Tableau N° 17 : Caractéristiques des charbons actifs analysés par spectroscopie infrarouge (Ft-IR)...	68
Tableau N° 18 : Paramètres équationnels d'isotherme de Langmuir et SBET pour les échantillons étudiés ainsi que pour TE 80.....	82
Tableau N° 19 : Etude comparative avec la littérature.....	84

PARTIE
BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION GENERALE

A l'heure actuelle, Les problèmes de pollution prennent de plus en plus des ampleurs alarmantes et ce, suite au rythme spectaculaire des activités industrielles. Les inquiétudes s'intensifient de jour en jour, surtout en termes de contamination des ressources en eau potable. Dans les deux dernières décennies, plusieurs travaux de recherche ont été consacrés à la mise en évidence des principaux polluants risquant d'augmenter la vulnérabilité de ces ressources. Un constat venait de montrer que les phénols et leurs de dérivés représentent les polluants les plus dangereux en la matière. Ces résidus proviennent essentiellement des rejets des industries pharmaceutiques, polymères, insecticides ...etc.

Les méthodes de séparation basées sur les phénomènes d'adsorption sont de nos jours l'une des technologies les plus largement exploitées. Elle est impliquée particulièrement dans les industries pétrolières.

Les charbons activés furent les premiers matériaux adsorbants utilisés industriellement en 1794 pour la décoloration du sirop de sucre en Angleterre. Depuis lors, de nombreux travaux de recherches se sont succédé en vue d'augmenter les performances d'adsorption de ce genre de matériaux. Il convient de citer dans ce cas le premier produit conventionnel CHANEY développé en 1923 [1]. En 1992, la production en Europe et en Amérique du Nord s'est élevée à 500000 tonnes.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse avec comme deuxième objectif l'exploitation et la valorisation de l'un des sous-produits naturels de notre pays. Il s'agit de la préparation de charbons activés à partir des noyaux de dattes. La particularité de ces déchets réside en la possibilité de leur recyclage en de produits finis industriellement exploitable.

Nous avons choisi deux variétés de dattes (les plus répandues) : Deglet-Nour (DN) et Ghars (G). Pour se faire, nous nous sommes fixées les objectifs suivants :

- Étudier en profondeur la transformation des noyaux de dattes en charbon activés sous atmosphère inerte (pyrolyse),
- Étudier l'influence des différents paramètres opératoires sur la qualité des charbons préparés (durée de la pyrolyse, la vitesse de montée, le débit du gaz inerte, la température de la pyrolyse, le débit du gaz d'activation, ...etc.),
- Caractériser les charbons obtenus, avant et après traitement.

- Réaliser une application sur un effluent aqueux en étudiant l'adsorption du 4-Chlorophénol (considéré comme l'un des polluants organiques de la famille des phénols).

Le manuscrit comporte ainsi deux grandes parties, la première illustre un recueil bibliographique sur le sujet et la seconde partie (expérimentale), elle est consacrée au l'aspect fondamental de ce travail, à savoir la caractérisation de nos précurseurs d'adsorption qui est ensuite ponctuée par l'application citée plus haut.

I. ADSORPTION ET ADSORBANTS

1. Adsorption

Le phénomène d'adsorption est un phénomène de dépôt de molécules en phase fluide (l'adsorbat) sur une surface solide (l'adsorbant). Tous les constituants d'un mélange ne s'adsorbent pas à la même vitesse et dans les mêmes proportions. Cela entraîne un phénomène de séparation. Depuis le début des années soixante, les procédés de séparation par adsorption sont devenus des opérations industrielles courantes. Ils sont conçus autour d'un ou plusieurs lits fixes de solide adsorbant, aussi appelées colonnes d'adsorption. Ce sont des cylindres remplis de particules de solide adsorbant. Un mélange fluide s'écoule le long de ce lit dans lequel les différents constituants sont séparés [2].

On appelle adsorption, la rétention de molécules de gaz sur une surface solide (à différencier de l'absorption : rétention d'un gaz dans un liquide). Les interactions responsables de l'adsorption sont des forces de Van Der Waals et électrostatiques, dues à la polarité des surfaces et à la polarisabilité des molécules. Les liaisons intermoléculaires ainsi formées sont de faible valeur, et peuvent par conséquent être rompues « facilement ». La quantité adsorbée augmente avec la pression du gaz : elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores (Figure 1).

Il existe deux types de processus d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Dans le cas de l'adsorption physique (la physisorption), la fixation des molécules d'adsorbât sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van Der Waals (liaison de type électrostatique), avec des énergies d'interactions entre 5 et 40 kJ/mol. Il se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température).

La physisorption [3] résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux particules voisines.

Dans le cas de l'adsorption chimique (la chimisorption), le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbât et la surface d'adsorbant. L'énergie d'interaction mise « en jeu est élevée (de 40 kJ/mole à 400 kJ/mole).

Les adsorbants « chimiques » peuvent être soit éliminés, soit plutôt régénérés par action d'un traitement chimique qui rend à l'adsorbant ses propriétés initiales. Par exemple, un adsorbant contenant du cuivre métallique peut être employé pour éliminer des traces de dioxygène qu'il captera en formant de l'oxyde CuO, lui-même régénéré par action du dihydrogène dilué dans le diazote avec formation d'eau.

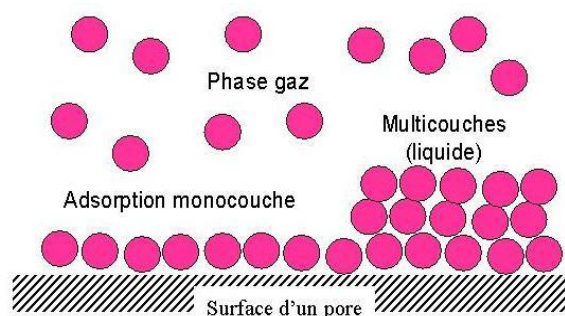


Figure N° 1 : Le phénomène d'adsorption

2. Les principaux adsorbants

A. Les charbons actifs

Le charbon actif, en grains ou en poudre, est un matériau connu pour ses propriétés adsorbante. Il est utilisé depuis longtemps dans l'industrie pour l'épuration de fluides ou dans l'industrie chimique pour ses capacités de catalyse [4, 5]. Leur porosité et leur chimie de surface sont à l'origine d'un fort pouvoir adsorbant. Le conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (C.E.F.I.C) donne la définition suivante pour les charbons actifs : « Ce sont des produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne ; Ces matériaux issus d'un procédés industriel peuvent adsorber une large variété de substances, c'est-à-dire qu'ils sont capables de fixer des molécules sur une surface interne ; Ils sont en conséquence appelés adsorbants » [6].

Les charbons activés peuvent être classés d'après leurs caractéristiques (la surface spécifique, les indices d'iode, de phénols et de détergents, la friabilité, la taille effective, le poids spécifique, le coefficient d'uniformité etc.), d'après leur origine (bitume, tourbe, lignite, charbon, etc.), ou d'après leurs aspect commercial (en poudre ou en grain).

Les charbons actifs en poudre (CAP) ou en grain (CAG) sont fabriqués à partir des mêmes matériaux et se différencient surtout par la granulométrie. Alors que le CAG est caractérisé par une granulométrie s'étalant de 0.5 à 5mm, le CAP est composé de particule de 1 à 45 microns. Leur mode d'utilisation est également fort différent. Le CAP est dispersé dans l'eau dans laquelle il se maintient en quasi- suspension, le CAG joue le rôle d'un milieu filtrant continuellement traversé par un écoulement. Le choix entre les deux produits se fait après une comptabilisation d'un ensemble de critères tels que la nature du problème, ses caractéristiques (charge et durée), les objectifs de traitement (à court, moyen ou long terme) ou le débit de production [7].

La Régénération : La régénération a pour but d'éliminer de la structure poreuse du charbon, les composés préalablement adsorbés. La régénération peut s'effectuer de différentes façons :

- La régénération à la vapeur : cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement adsorbé des produits très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbons et désinfecter le charbon.
- La régénération thermique : cette opération est réalisée par pyrolyse ou en brûlant les matières organiques adsorbées par les charbons actifs. La régénération thermique consiste en un séchage, une désorption thermique des composés et un traitement à température élevée (650 à 980°C) en présence de quantités limitées de vapeur d'eau, de gaz d'échappement et d'oxygène. Il y a une perte de charbon de l'ordre de 7 à 10%.
- La régénération chimique : Il s'agit d'une régénération acide ou basique, ou par oxydation chimique ou par utilisation d'un solvant d'extraction.

B. Zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés dont la structure de la cellule unitaire consiste en un assemblage tétraédrique d'oxydes de silicium et d'aluminium. Elles présentent une forte affinité pour l'eau ce qui diminue leur efficacité en traitement d'air chargé en COV,

l'air étant presque toujours humide. Pour le traitement des COV, on utilise des zéolithes hydrophobes qui ne contiennent pas ou très peu d'aluminium (silicate). La structure cristalline forme des cavités avec des fenêtres d'entrée de taille calibrée de l'ordre de grandeur des dimensions des molécules. Ces fenêtres jouent le rôle des mailles d'un tamis d'où l'autre nom des zéolithes.

C. Les tamis moléculaires

Ce sont des solides carbonés possédant une distribution très fine de taille des pores.

D. Le gel de silice

C'est un adsorbant de composition chimique $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, présentant une distribution assez large de dimensions de pores et dont la surface interne est relativement polaire.

E. Les critères de performance d'un adsorbant

- La capacité d'adsorption pour les composants à retenir ;
- La sélectivité entre les composants à adsorber et les constituants à laisser passer ;
- La désorbabilité (capacité à la désorption dans des conditions de température et de pressions acceptables) des composants retenus qu'il est nécessaire de récupérer lorsque l'adsorbant est saturé.

II. PRINCIPALES VOIES DE FABRICATION DES CHARBONS ACTIFS

1. La pyrolyse

La pyrolyse est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées entre 400 et 1000°C, sous atmosphère inerte, de manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils (liquides et gazeux).

Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation. Cette étape sert à éliminer, par pyrolyse [8], les espèces autres que le carbone, notamment l'hydrogène, l'oxygène, des traces de sulfure ou d'azote sous forme de produit volatil [9, 10].

Le produit obtenu par pyrolyse ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut pas être employée comme adsorbant sans une activation supplémentaire. Les atomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces derniers donnent naissance à une porosité primaire de produit carbonisé [11].

Les différents paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du pyrolysât sont :

- La vitesse du chauffage du four ;
- La température finale de pyrolyse ;
- Le temps de résidence dans le four (le temps de séjour) ;
- La nature du matériau du départ ;
- La taille des particules ;
- La décomposition thermique des composants chimiques ;
- Le traitement préalable réalisé dans les matériaux original.

Il existe une température de pyrolyse pour chaque matériau à partir de laquelle le rendement reste constant.

$$\text{Rendement}(\%) = \frac{\text{masse}_{\text{initiale}} - \text{masse}_{\text{finale}}}{\text{masse}_{\text{initiale}}} \times 100 \quad (1)$$

Les différents travaux bibliographiques sur la pyrolyse sont résumés dans le tableau 1.

Tableau N° 1 : Quelques travaux bibliographiques sur la pyrolyse

Le débit d'azote (ml/min)	Type du four	Température de pyrolyse °C	Durée du palier (h)	Rampe °C/min	BET (m ² /g)	Nature de l'échantillon	Granulométrie (mm)	Références Bibliographiques
150	Vertical tube (Furance 818P, Lenton)	700	3	10	194,3	Oil-palm-stone chars	2-2,8	[12]
150	Vertical tube (Furance 818P, Lenton)	600	2	-	-	Oil-palm-stone	1-2	[13]
100	Tubular fixed-bed reactor	800	1	-	-	Olive-seed waste residue	0,125-0,160	[14]
-	Vertical tube electrical furnace (Heraeus D-6450)	700	2	35	-	Date pits	0,125-0,212	[15]
100	Quartz tubular reactor	-	-	15	-	976 supplied by ajax chemical Co	-	[16]
100	Vertical Quartz reactor (ID =25mm)	750	2	3	-	Coal	0,212-0,250 0,500-0,600	[17]
40	-	750-800-850	2	-	-	Fruit stones and nutshells	1-1,25	[18]
300	-	350	1	-	-	Olive-mill waste water	1-1,4	[19]
0,1 m ³ /h	Lindberg/Blue M, Waterton, WI	700	1	-	-	Broil manure	-	[20]
-	-	1000	2	-	-	Carbon fiber composites	-	[21]
50 100 150 200 250 300	Vertical tube furance(818P, Lenton)	400 500 600 700 800 900	0,5 1 1,5 2 2,5 3	5 10 15 30 40 50	-	Oil-palm-shell	2-2,8	[22]
150	Vertical stainless-steel reactor	500	2	10	-	Pistachio-nut shells	1-2	[23]
100	Horizontal cylindrical furance (65 mm i.d)	820-900	0,5-1	5	-	Pitch carbon fibres	-	[24]
500	-	700	-	5	-	tyre rubber	-	[25]
-	Model BAF-8128, Grieve, Round lake, IL	750	1	-	-	Sugarcane bagasse, rice hulls, rice straw, pecan shells	0,84-2	[26]

-	Avonmonth's industrial pyrolyser	800	45 min	-	-	Used tire	0,16-0,85	[27]
80	Horizontal furance (Thermolyne F21100)	650 700 750 800 850 900	2	10	-	Vetiver roots	0,4-1	[28]
-	Vertical reactor	750 800 850	2	20	95 110 140	Apricot Stones	1-3	[29]
100	vertical tubular oven	800	1	-	-	Almond tree pruning	-	[30]
-	Electrically heated fluidized bed reactor	520	-	-	-	Oil shale	0,212-0,5	[31]
2500	Horizontal oven THERMOLYNE 79500	950	0,5	-	-	Jute or Coconut	-	[32]
100	cylindrical stainless steel	800	1	-	-	Used tyres	0,5-1	[33]
Argon	-	700	1	5	-	Brown coal	0,2	[34]

2. L'activation

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume poreux et en élargissant le diamètre des pores créent lors de la carbonisation. L'activation sert à accroître de nombre de sites actifs nécessaires à l'adsorption [9], elle supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux agents d'activation.

La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de cristallites de type graphitique, appelés par la suite Unité Structurales de Base (USB) (Figure 2). L'espace entre ces unités constitue la microporosité de charbon actif présente le modèle proposé par Stoeckli [35] (Figure 3).

En général, la réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à produire un produit poreux de masse inférieure. Cette perte de masse indique le degré d'activation (taux d'activation) appelé « burn-off ».

$$\text{burn-off}(\%) = \frac{\text{masse}_{\text{initiale}} - \text{masse}_{\text{finale}}}{\text{masse}_{\text{initiale}}} \times 100 \quad (2)$$

Le taux de « Burn-off » augmente avec la durée de la réaction d'activation. La température finale détermine la perte de masse [36]. Il existe deux modes d'activation, l'activation physique et l'activation chimique.

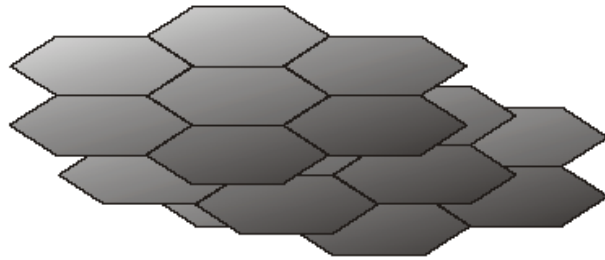


Figure N° 2 : Modèle de l'USB [11]

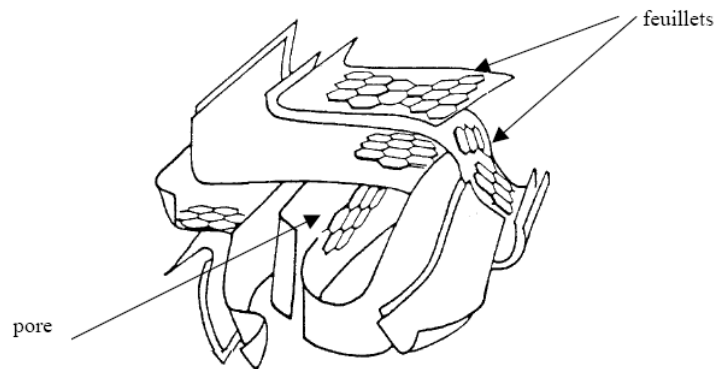


Figure N° 3 : Représentation schématique de la microstructure du charbon activé [35]

A. L'activation physique :

L'activation physique permet, grâce à l'action d'un oxydant (eau, oxygène, air, dioxyde de carbone,...) à haute température (750°C-1000°C), de développer la structure microporeuse en éliminant les résidus de la carbonisation contenus dans les micropores. Cette réaction consomme un nouveau plan de carbone et augmente la microporosité. Elle est effectuée, entre 650 et 900°C [8] ou entre 800 et 1000°C [21] ou entre 650 et 900°C [37] sous atmosphère inerte, par des agents oxydants tels que la vapeur d'eau, le CO₂, l'air ou un mélange de gaz. L'agent activant oxyde les parties les plus réactives de carbone sous forme de CO ou CO₂, cette seconde phase conduit à l'ouverture des pores et à une très grande surface spécifique (entre 500 et 3000 m²/g). Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de taille de pore homogène dans tout le volume du matériau.

Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité.

L'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges [38].

Le tableau 2 rassemble les différents travaux bibliographiques concernant l'activation physique.

B. L'activation chimique :

L'activation chimique est un autre procédé d'obtention des charbons actifs. Elle consiste à imprégner le matériau de départ à partir d'une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc, hydroxyde de potassium,...). Le matériau est ensuite pyrolysé entre 400°C et 800°C, lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. L'activation chimique s'effectue en même temps que la carbonisation sous atmosphère inerte entre 400 et 600°C, après imprégnation du précurseur par un agent activant. Ces agents activant sont en général des acides de Lewis (chlorures de zinc, aluminium, fer, ...), des sels d'acides (acides sulfurique, phosphorique, borique,...) ou des carbonates des métaux alcalins [21, 39, 40]. Ces agents sont ajoutés en grandes quantités, puis éliminés par lavage. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation. Plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [39]. En effet, avec l'acide phosphorique, la microporosité de la fibre du charbon actif sera prédominante, surtout pour de fortes concentrations en agent activant [41]. Les travaux bibliographiques qui concernent ce mode d'activation sont illustrés dans le tableau 3.

Tableau N° 2 : Quelques travaux bibliographiques sur l'activation physique

Le débit de CO ₂ (ml/min)	Durée du palier (h)	Température d'activation °C	Rampe °C/min	Nature de l'échantillon	Granulométrie (mm)	BET (m ² /g)	Références Bibliographiques		
150	-	800	15	976 supplied by ajax chemical	-	-	[16]		
150	4,5 8,5 10 14,5 20,5	800 900	15	COAL	0,212-0,250 0,500-0,600	10-754	[17]		
30	2	700 800 900 1000	5	Carbon fiber composites	-	340 482 576 548	[21]		
100	0,5	900	10	Oil-palm shells	2-2,8	420-540	[22]		
50 100 150 200 250 300	Série A	Série B	800	10	Pistachio-nut shell	1-2	Série A	Série B	[23]
	2	2,5					638,5	707,5	
							1014,4	1064,2	
							848,8	972,8	
							883,7	964,0	
							891,6	966,1	
856,5	967,7								
100	3 9 22,5	890	10	coal tar pitch carbon fibres	0,013-0,13	644-2487	[24]		
10% 50% 100% (v/v)	1 3 5 7 10 15	900	-	Fiber	-	482-1433	[42]		
150-180	-	750-900	11-15	Noyaux d'olive et la pulpe de pomme	Noyaux d'olive	pulpe de pomme	-	[43]	
					0.6-1.02	0.15-0.25			

Tableau N° 3 : Quelques travaux bibliographiques sur l'activation chimique

Teneur	Le débit d'azote (ml/min)	Type du four	La température d'activation °C	La durée du palier (h)	La vitesse de montée °C/min	BET (m ² /g)	Nature de l'échantillon	La granulométrie (mm)	Traitement avant et/ou après l'activation	Références Bibliographiques
C/KOH : 1 :4	-	Tubular fixed-bed reactor	800 900	1 2 3 4	-	-	Olive-seed	0,125-0,160	HCl 1h puis lavage jusqu'à pH neutre suivi par séchage à 110°C/24h	[14]
Séchage à 110°C/24h puis mélangé avec solution de ZnCl ₂ (30%) et séchage à 103°C/6,10, 18,24h	40	Vertical tube electrical furnace (Heraeus D-6450)	750 800 850	2	-	783 736 793 774	-Apricot stones -Almond scell -Hazelnut scell -Walnut scell	1-125	1,2 M HCl puis lavage suivi par séchage à 110°C/24h	[44]
10 g du solide dans une solution de KOH ou ZnCl ₂ (25-200%) 5min puis séchage à 110°C/14h	150	Horizontal quartz reactor	500 600 700 800	1 2 3	5	602-925/ avec KOH (T= 700°C, t (h) :0,5-1, Rapport : 1 :1) 728-865/avec ZnCl ₂ (T= 500°C, t (h) :1, Rapport : 1 :0,75, 1 :1, 1 :1,2)	Coal	0,500-0,600	0,5N HCl puis lavage suivi par séchage à 110°C	[17]
Shell : acide- 1 :1 pendant 2h	0,1 m ³ /h	-	170±10 Puis à 450±10	0,5-1 1-2	- -	955-1267	Nutshells	-		[45]
Rapport 100 à 300% ; 50°C/1h puis 100°C/24h	150	-	300 400 500 600	1 2 3	5	275-500	Tectona grandis sawdust	0,15-0,20	0,5 N HCl puis lavage par l'eau puis séchage à 110°C	[46]
Rapport : KOH/Solide : 1/1,2/1,3/1,4/1,5/1	80	Horizontal		0,5	5				5 M HCl puis lavage par l'eau	[47]

pendant 2h/60°C puis à 110°C			200 400 800	furnace	700 800	1 2	20	726-3290	A Spanish anthracite		0,6-1	puis séchage à 110/12h		
ZnCl ₂ (g/g)	CaCl ₂ (g/g)	MgCl ₂ (g/g)				ZnCl ₂	CaCl ₂	MgCl ₂		ZnCl ₂	CaCl ₂	MgCl ₂		
0,4	1	5				8	8	8	-	779	54	159		
0,4	1	5				24	24	24		772	29	180		
1	2	2				8	8	24		1353	115	65		
-	2	-	-	-	500/2h	-	24	-		-	109	-	Sugar cane fiber (bagasse)	1-2
KOH/solide		NaOH/solde	100		750	1	5	Activée par KOH	Activée par NaOH	Coal tar pitch		0,013-0,13		[24]
2:1		2:1						1090	1130					
4:1		4:1						1635	2000					
6:1		6:1						2225	2541					
8:1		8:1						2420	3033					
30 g (solide) + 30 wt % de KOH ou ZnCl ₂			-	-	600	1	-	-	-	Oil shale	0,212-0,5	Séchage à 110°C/24 h puis mettre dans une solution 0,1 M H ₂ SO ₄ , lavage ainsi que séchage à 110°C/24h		[31]
Rapport KOH/pitch : 1/1 à 6/1, 110°C/24h puis à 110°C/24h			100	-	450	1	10	239-638		Bituminous coal pitches	0,4	0,5 N HCl à 85°C/30 min puis lavage par l'eau bouillant 85°C suivi par séchage à 110°C/24h		[48]
KOH avec concentration (50 et 75%), le rapport KOH(solution)/solide : 1 :1			-	Muffle furance	900	1	-	-		Olive stone et walnut shells	1-2	Le mélange (KOH avec le solide) chauffé à 300°C/3h; après l'activation le solide lavé par		[49]

									eau dionisée puis séché à 100°C/2h.	
13 g de Raw fibers imprégné avec 100 ml de solution H ₃ PO ₄ 30% (4 g H ₃ PO ₄ /g Raw fibers) pendant 24h puis lavé jusqu'à pH (2,8-3)	2500	Horizontal oven Thermolyne 79500	900	2	20	912-1303	Raw fibers (jute or coconut)	-	Lavage par eau dionisée jusqu'à pH neutre puis séchage à 105°C.	[32]
100 g des noyaux de dattes/300 ml H ₃ PO ₄ (85%)/24h (le rapport est : 0,2 à 1,40), suivi par lavage puis séchage à 85/24h.	47,6 ; 45,35 ; 28 (l/min)	Reactor furance system	200, 300, 400, 500, 600, 700,800. L'effet de la température d'activation a été étudié pour des particules de 0,78mm et un taux d'imprégnation de 0,4.	1	-	-	Date stones L'effet du temps d'activation a été étudié à 800°C/15, 30, 60,90 et 120 min pour des particules de 0,78mm et un taux d'imprégnation de 0,4.	La taille des particules est variable : 0,428, 0,605, 0,78, 1,20 L'effet de taille des particules a été étudié à 800°C/1h avec un taux d'imprégnation de 0,4.	Le charbon actif final est lavé par 500ml HCl (0,1 N) puis à l'eau distillé 24h/ à la température ambiante après la décantation séchage à 120°C/24h.	[50]
ZnCl ₂ : 14-69% en poids, le degré d'imprégnation est : 0,15-1,20. H ₃ PO ₄ : 29-86% 0,21-0,9 g H ₃ PO ₄ /g du solide.	80	-	500	2	1	-	Olive stones	0,1-0,5	Dans le cas de traitement par ZnCl ₂ , en fait un lavage par HCl puis par l'eau distillé puis séchage.	[51]

3. Oxydation :

L'oxydation des charbons actifs est une méthode facile pour introduire des groupes fonctionnels (modification des fonctions de surfaces de l'adsorbant) à la surface du charbon. Cette étape peut se faire après l'activation soit par des agents oxydants en solution (eau oxygénée (H_2O_2), acide nitrique (HNO_3), ou peroxydisulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)...) ou gazeux (air, vapeur d'eau, ou dioxyde de carbone); le peroxydisulfate d'ammonium oxyde la surface sans modifier la structure poreuse de charbon actif [52]. Le processus d'oxydation conduit principalement à la formation des sites carboxyliques, ou la transformation des sites oxygène en sites carboxyliques.

Des échantillons de 1 gramme de charbon actif sont immergés dans 10 ml de solution de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ saturée en H_2SO_4 (1M). Le mélange est thermostaté à 298K, avec agitation constante, et l'oxydation a lieu durant différentes périodes de temps (h). Ensuite, le charbon est nettoyé par extraction au Soxhlet avec de l'eau désionisée durant 24 heures ou jusqu'à l'absence de sulfates. Finalement, le charbon est séché à température ambiante et puis à l'étuve à 110°C pendant 12 heures [43].

III. PROPRIETES CHIMIQUES ET STRUCTURALES DES CHARBONS ACTIFS

La structure et la nature chimique d'un charbon activé évoluent au long des processus de carbonisation (calcination) et d'activation.

1. Structure poreuse d'un charbon activé

La structure d'un solide est définie par deux principaux paramètres : la porosité et la surface spécifique qui dépend directement du volume poreux [10]. Selon la définition de l'IUPAC [53], la porosité est divisée en trois domaines :

Tableau N° 4 : Distribution de la taille des pores selon l'IUPAC [53]

Dénomination	Diamètre (Å°)
Macropores	>500
Mésopores	20-500
Micropores	<20

Les micropores et les mésopores sont produits par des Burn-off inférieurs à 50%. Au-delà de ce degré d'activation les micropores se forment au déterminent des micro- et mésopores [43].

Les micropores peuvent être divisés en trois catégories au niveau des fibres de carbone activé [54].

Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif, les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. La présence de macropores crée une résistance au transfert de matière, généralement facteur limitant dans le cas des adsorbants en grain.

Tableau N° 5 : Distribution de la taille des micropores d'une fibre du charbon activé [54]

Dénomination	Diamètre (Å°)
Micropore	14-20
Supermicropore	7-14
Ultramicropore	<7

La structure poreuse de charbon actif en grain ou en poudre est hétérogène, elle comprend des macro-, méso- et micropores. Par contre, la structure poreuse pour les fibres de charbon activé est plus homogène, (figure 4) [5].

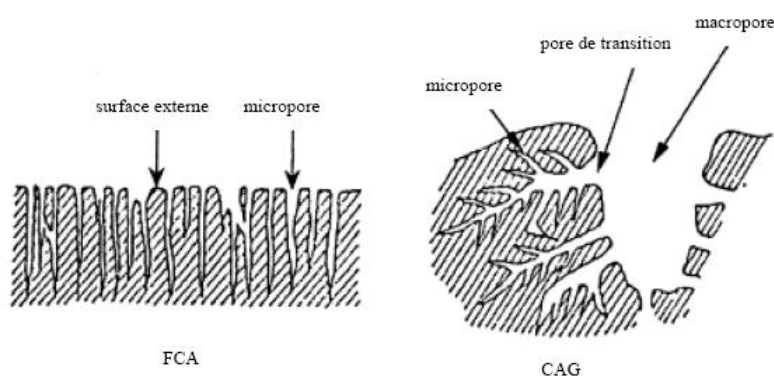


Figure N° 4 : Structure schématique des pores de Fibre du Carbone Activé (FCA) ou de Charbon Actif en Grains (CAG) [5]

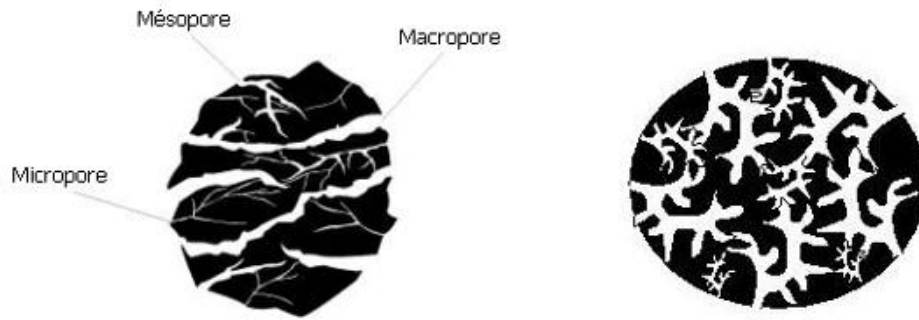


Figure N° 5 : Représentations schématisées d'un grain poreux

La distribution de la taille des pores est la distribution de l'aire spécifique versus la taille des pores. Ceci est un paramètre important pour la détermination de la morphologie des pores du solide poreux.

On peut déterminer la distribution poreuse par l'utilisation des lois suivantes :

A. Loi de Kelvin :

Ce modèle ne considère que le phénomène de condensation capillaire. La distribution de la taille des pores d'un solide mésoporeux peut être calculée partir de l'isotherme de désorption de la vapeur avec l'aide de l'équation de Kelvin :

$$\ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) = -\frac{f \cdot \gamma \cdot V}{r \cdot R \cdot T} \cos\theta \quad (3)$$

Avec :

P : La pression d'équilibre de l'adsorbat ;

P° : La pression de vapeur saturé de l'adsorbat condensé ;

f : Facteur dépendant de la forme géométrique du capillaire ou plus exactement du type de ménisque formé par le liquide dans ce capillaire. Si le ménisque est hémisphérique $f = 2$; s'il est cylindrique ou hémicylindrique $f = 1$ et s'il est sphérique $f = 4$.

γ : La tension superficielle de l'adsorbat liquide ;

r : Le rayon du pore ;

V : Le volume molaire du gaz ;

θ : L'angle de mouillage (de contact entre le condensât capillaire et le film adsorbé sur les parois du pores).

Si le liquide mouille la surface ($\cos \theta = 1$) ; ainsi à P_1 donné on détermine le rayon de pore r_1 tel que les pores vérifiant $r < r_1$ sont tous remplis tandis que les pores de diamètre $r > r_1$ sont tous vides.

Le concept de la condensation capillaire et ses expressions quantitatives dans l'équation de Kelvin est la base de toutes les différentes procédures utilisées pour le calcul de la distribution de la taille des pores [55].

B. Le modèle de Barrett, Joyner et Halenda (BJH):

La méthode BJH pour le calcul de la distribution de taille de pore [56] est basée sur un modèle d'adsorbant constitué d'un ensemble de pores cylindriques.

La méthode de BJH ne s'applique qu'à l'isotherme de désorption d'azote pour des pressions relatives comprises entre 0,1 et 0,98, et suppose l'existence de pores cylindriques ouverts aux deux extrémités. Ce modèle complète l'approche de Kelvin en tenant compte de la variation du nombre de couches adsorbées.

Le rayon de Kelvin [56] exprimé en nm est :

$$r_k = -0,415 \cdot \ln \frac{P}{P^\circ} \quad (4)$$

Lorsque l'on utilise l'azote le rayon de pore est relié au rayon de Kelvin et de l'épaisseur de la multicouche adsorbée par:

$$r_p = r_k + t \quad (5)$$

C. Théorie de Dubinin :

La théorie de Dubinin essentiellement utilisée dans le cas du remplissage des micropores, et peut être utilisée dans le cas de l'adsorption sur certaines surfaces non poreuses. Dans cette théorie la structure poreuse d'un charbon activé est déterminée par les paramètres suivants : le volume de micropore W_0 exprimé en cm^3/g , la distribution de la largeur moyenne de micropore L (nm) et la surface microporeuse totale S_{mi} (m^2/g) (c'est la

surface accessible aux molécules adsorbées et elle est associée à la microporosité de l'échantillon et la taille de la molécule adsorbée).

L'adsorption de gaz par des solides microporeux peut être explicitée par l'équation de Dubinin-Astakhov [57, 58] basée sur la théorie de remplissage des volumes de micropores :

$$W = W_0 \cdot \text{EXP} \left\{ - \left[\frac{R \cdot T \cdot \log \left(\frac{P^\circ}{P} \right) \right]^n}{\beta \cdot E_0} \right\} \quad (6)$$

Avec :

W_0 : Volume total du système microporeux (le volume maximal de vapeur que l'on peut condenser dans les micropores), il s'exprime en cm^3 de vapeur ramenée aux conditions normales par gramme d'adsorbant ou en mmol/g ;

W : Volume de vapeur adsorbé et condensé dans les micropores par gramme d'adsorbant à P/P° ;

E_0 : Energie d'adsorption caractéristique pour un gaz standard et du solide ;

β : Coefficient d'affinité dépend de l'adsorbat (paramètre structural) ($\beta = E/E_0$).

Le benzène est pris comme référence avec $\beta (\text{C}_6\text{H}_6) = 1$;

E : L'énergie d'adsorption d'un système adsorbat/adsorbant donné;

R : Constante des gaz parfaits ;

T : La température en Kelvin ;

n : Dépend du type d'adsorption, reflète l'hétérogénéité du solide. En effet, plus il est élevé, plus la structure du solide est homogène $1 < n < 3$. Dans le cas des charbons actifs, il est normalement compris entre 1.5 et 3, la valeur $n = 2$ étant la plus fréquente Dubinin-Radushkevich (DR). Dans le cas de micropores en forme de fente, les valeurs proches de 1 correspondent à une largeur moyenne de micropores assez élevée tandis que les valeurs supérieures à 2 traduisent une largeur moyenne de micropores faible.

Pour des systèmes microporeux assez homogènes, (n) est compris entre 2 et 5, notamment pour les zéolithes.

D'un point de vue théorique E et n reflètent la distribution de l'énergie d'adsorption dans le système microporeux.

L'équation de Dubinin-Radushkevich (DR) [57] ; dérivant de l'équation de Dubinin-Astakhov [58], est classiquement utilisée sous forme linéaire pour l'analyse des charbons actifs avec $n=2$.

L'équation N°6 est appliquée à l'isotherme d'adsorption obtenue avec l'azote à 77K dans le domaine de pression relative de 10^{-5} à 10^{-1} .

$$W = W_0 \cdot EXP \left\{ - \left[\frac{R \cdot T \cdot \log \left(\frac{P^\circ}{P} \right)}{\beta \cdot E_0} \right]^2 \right\} \quad (7)$$

A partir de cette formule, la taille des micropores (L) et le volume des microporeux (W_0) peuvent être déterminés graphiquement par la linéarisation suivante :

$$\log(W) = \log(W_0) + D \cdot \log^2 \left(\frac{P^\circ}{P} \right) \quad (8)$$

La valeur de la pente $D = -2.303 \left(\frac{R \cdot T}{E} \right)^2$ est liée à l'énergie d'adsorption E. La taille des micropores L peut être déterminés par l'équation : $L = \frac{2 \cdot \beta \cdot K}{E}$ avec $\beta = E/E_0$; $\beta=0,33$ et $K=13 \text{ nm.kJ.mol}^{-1}$ pour l'azote à 77K.

L'énergie caractéristique est reliée à la largeur moyenne L des pores [59].

$$L(nm) = \frac{10,8}{E_0[kJ.mol^{-1}] - 11,4} \quad (9)$$

L'aire de la surface des pores S_{mic} est reliée à leur volume et leur largeur par l'équation suivante :

$$S_{mic}[m^2.g^{-1}] = \frac{2000 \cdot W_0[cm^3.g^{-1}]}{L[nm]} \quad (10)$$

Il est possible de déduire la surface spécifique interne (surface spécifique équivalente) S_{N_2} du solide.

$$S_{N_2} = \frac{W_0 \cdot N \cdot a_m \cdot d}{M} \quad (11)$$

Où :

a_m : L'aire d'encombrement superficielle de N_2 ;

N : Nombre d'Avogadro ;

M : Masse molaire de l'adsorbat ;

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

La caractéristique principale de l'équation de Dubinin-Astakhov est l'invariance de température des paramètres E_0 et n . Cette caractéristique a permis de tirer des conséquences thermodynamiques très importantes. Par définition, la chaleur d'adsorption nette correspond à la chaleur iso stérique moins l'enthalpie de vaporisation et par conséquent :

$$q^{net}(T, \Theta) = q^{st}(T, \Theta) - \Delta H_{vap} = \beta \cdot E_0 \left[\left(\ln \frac{1}{\Theta} \right)^{\frac{1}{n}} + \left(\frac{\alpha \cdot T}{n} \right) \cdot \left(\ln \frac{1}{\Theta} \right)^{\frac{1}{n-1}} \right] \quad (12)$$

α : Le coefficient d'expansion thermique de l'adsorbat.

$\Theta = \frac{N_a}{N}$: Le taux de remplissage (de recouvrement) avec, N nombre total de sites d'adsorption et N_a nombre de molécules adsorbés.

Pour les solides microporeux, la chaleur d'adsorption nette conduit à l'enthalpie d'immersion par la relation :

$$-\Delta_i H = \int_0^1 q^{net}(T, \Theta) d\Theta \quad (13)$$

La résolution de cette dernière intégrale (équation 13), en la combinant avec l'équation (12), permet d'établir l'équation suivante [60] pour un charbon actif classique ($n = 2$) :

$$\Delta_i H_{mic\text{calculée}} [J \cdot g^{-1}] = \frac{\beta \cdot E_0 \cdot W_0 \cdot \sqrt{\pi \cdot (1 + \alpha \cdot T)}}{2 \cdot V_m} \quad (14)$$

L'équation (14) correspond au remplissage des micropores. L'enthalpie expérimentale correspond à $\Delta_i H_{mic}$ et au mouillage de la surface externe [61].

$$\Delta_i H_{exp\text{érimentale}} (J \cdot g^{-1}) = - \frac{\beta \cdot E_0 \cdot W_0 \cdot \sqrt{\pi \cdot (1 + \alpha \cdot T)}}{2 \cdot V_m} + h_i \cdot S_{ext} \quad (15)$$

h_i : L'enthalpie spécifique de mouillage en ($J.m^{-2}$) ;
 S_{ext} : La surface externe du solide ;
 V_m : Le volume molaire ($cm^3.g^{-1}$).

D. Analyse « t-plot » (Diagramme « t ») et volume des micropores :

Lippens, De Boer et leurs collaborateurs [62] ont développé une nouvelle méthode d'exploitation des isothermes d'adsorption permettant d'obtenir, sans longs calculs, la surface spécifique du solide et des indications intéressantes sur la forme et le rayon moyen des pores. Elle donne une analyse détaillée des micropores en plus de mesure des macropores et mésopores. Elle consiste à tracer l'isotherme d'adsorption en terme du gaz adsorbé versus (t : épaisseur de la couche adsorbée). En effectuant une extrapolation de la deuxième région linéaire obtenue en faisant l'ordonnée à l'origine ($t = 0$), on peut obtenir le volume des micropores. Le graphique est tracé suivant le volume adsorbé en fonction de « t » en considérons l'équation :

$$V = \frac{V_m}{\delta} t = b_t \cdot t \quad (16)$$

Où :

V : Le volume du gaz adsorbé à TPN en moles/g du solide ;

V_m : Le volume du gaz adsorbé à TPN nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche ;

δ : Est l'épaisseur moléculaire d'une monocouche de gaz (épaisseur statistique); la valeur de δ d'une couche monomoléculaire d'azote adsorbée à 77 K, qui est 3,54 Å [62],

b_t : Est la pente de la courbe.

Quand le solide est non poreux, la courbe «t» se présente sous forme d'une droite passant par l'origine.

La valeur de l'épaisseur « t » de la couche adsorbée peu influencée par la nature des solides examinés quelle que soit la pression relative P/P° .

Sur la base de leurs expériences, ils ont proposé une relation unique entre l'épaisseur de la couche adsorbée « t » et la pression relative P/P° valable pour une grande variété de solides non poreux. Cette relation expérimentale peut se mettre sous la forme analytique suivante :

$$\log_{10} \left(\frac{P}{P^\circ} \right) = -\frac{16,11}{t^2} + 0,1682 \cdot \exp(-0,1137t) \quad (17)$$

Si l'on introduit, dans la relation (16), la valeur de l'épaisseur statistique δ par sa valeur 3,54 Å et la combinaison avec l'équation (17), on peut écrire :

$$\log \left(\frac{P}{P^\circ} \right) = F(t) = F \left(\frac{3,54 \cdot V}{V_m} \right) \quad (18)$$

Cette expression relie le volume adsorbé, V, à la pression relative P/P° . Comme cette équation s'applique à de nombreux solides non poreux, elle est appelée « isotherme standard ».

2. Caractéristiques de surface d'un charbon activé :

A. La surface spécifique :

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise. Le volume poreux étant important, la surface développée est énorme : de 500 à 1500 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Notons que ce sont essentiellement les micro et mésopores qui créent de la surface. La surface spécifique est calculée en mesurant la quantité d'un gaz adsorbé à basse température (généralement l'azote à 77 K) et en supposant que la surface est recouverte par une monocouche de molécules. La surface spécifique dépend directement de la porosité ; plus la microporosité est grande plus la surface spécifique est importante.

Il est nécessaire de distinguer la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure 6). La première est la surface microporeuse S_{mi} représentée par les parois des micropores; elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme et est liée au volume W_0 et à la largeur L par la relation $n^\circ 10$ [63].

La deuxième est la surface non-microporeuse ou la surface externe S_e qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface des feuillets aromatiques. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200 m^2/g environ.

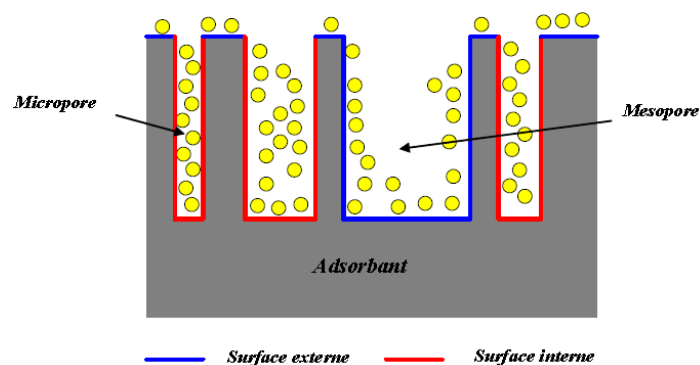


Figure N° 6 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif

B. Les fonctions de surface (groupements de surface) :

On trouve principalement des sites oxygénés et, éventuellement des sites aminés présents à la surface du charbon et liés à l'origine et à la méthode de fabrication du charbon actif. Si le charbon a reçu un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement.

- Les charbons possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique [64].
- La connaissance de la nature chimique de la surface est essentielle pour comprendre l'adsorption de certains composés inorganiques en solutions aqueuses, par des charbons activés [65].
- Le caractère acide et/ou basique de la surface d'un charbon active est étudié par une variété de techniques [66,67].
- La nature des groupements fonctionnels ainsi que les propriétés qui en découlent (acidité, basicité, polarité) sont dépendantes de la composition du précurseur et du processus de fabrication (carbonisation et activation). Ces groupements sont de trois sortes : acides, basique ou neutre. Les plus fréquemment identifiés sont les

groupements acides [68]. Les processus d'oxydation augmentent la concentration en surface de ces groupes chimiques [69,70]. Les groupes fonctionnels basiques de surface sont moins connus [71].

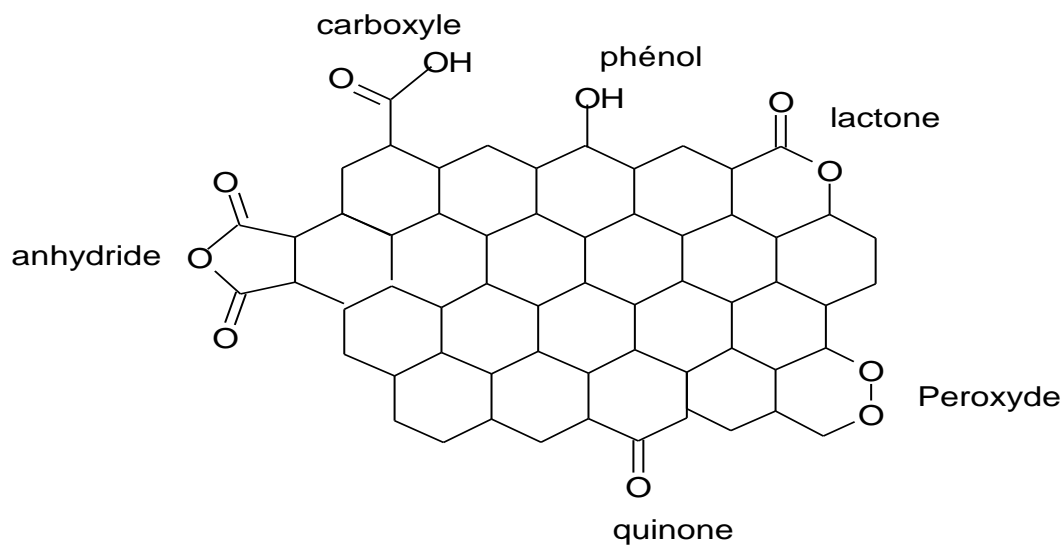


Figure N°7 : Quelques groupements acides et basiques identifiés en surface du charbon actif [10]

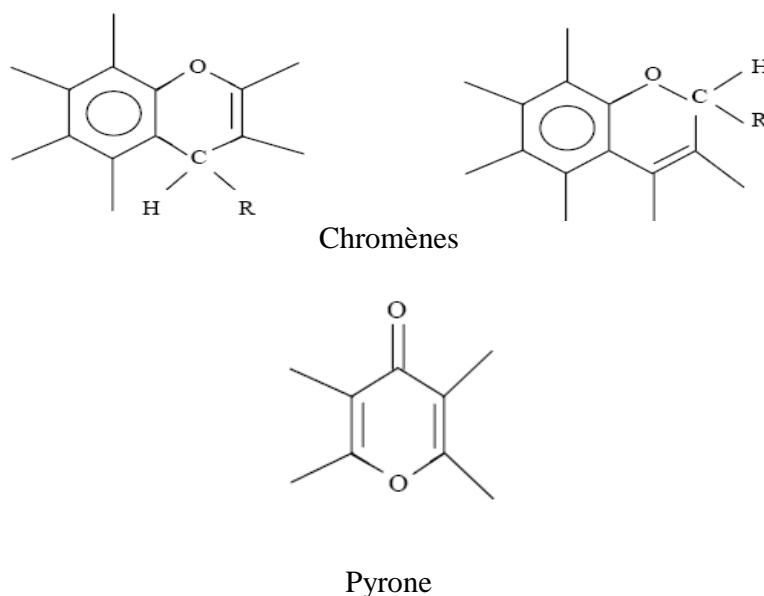


Figure N° 8 : Quelques groupements basiques identifiés en surface du charbon actif

IV. LES ISOTHERMES D'ADSORPTION

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité d'un composé gazeux adsorbé sur une surface à pression d'équilibre et à température constante.

La quantité de gaz adsorbé par un échantillon donné dépend de la température T, de la pression P de la vapeur, et de la nature du gaz adsorbé et du solide.

$$N_a = f(P/P^0, T, \text{gaz}, \text{solide}) \quad (19)$$

N_a : représente le nombre de molécules adsorbées et P^0 la pression de vapeur de l'adsorbat à la température T.

1. Classifications des isothermes d'adsorption :

Six types d'isothermes son répertoire par IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [53] ; Cette classification regroupe la plupart des isothermes étudiées dans la littérature (figure 10).

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant [72].

L'isotherme de type I correspond à l'adsorption sur des solides microporeux (rayon des pores < 2 nm) ou ne présentant aucune porosité. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant ; une adsorption en monocouche correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression.

L'isotherme de type II est caractéristique de l'adsorption sur des surfaces non microporeuses (dont le diamètre moyen est supérieur à 20 nm) ou macroporeux. Remplissage de micropores (formation de la monocouche) suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe. Cette isotherme est réversible sur tout le domaine de pression.

L'isotherme type III, plus rare, dérive du précédent, avec une première partie complètement inexistante (le plus souvent pour des échantillons macroporeux). Les multicouches sont formées dès les basses pressions du fait des fortes interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).

Les isotherme de type IV pour les échantillons mésoporeux ($2\text{nm} < \text{rayons de pores} < 50$ nm). Il y a formation de monocouches et de multicouches. Elles présentent une boucle d'hystérésis généralement associée au remplissage des mésopores par condensation capillaire. Peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en [73,74].

Les isothermes de type V pour les échantillons mésoporeux, reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. Comme pour les isothermes de type III, les multicouches sont formées dès les basses pressions. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

Les isothermes de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène (hautement uniforme).

Pour les charbons microporeux on rencontre trois types d'isothermes, représentées dans la Figure 9. L'isotherme de type (a) correspond à un charbon exclusivement microporeux avec une distribution de pores dW/dL étroite (en général des tamis moléculaires ou $L < 0.8-1\text{nm}$) par conséquent, une fois que les micropores sont remplis, l'adsorption s'arrête. L'isotherme du type (b) représente l'adsorption d'un charbon avec une distribution de micropore plus hétérogène que pour (a). Finalement si le charbon activé a une large distribution de microporosité et une mésoporosité bien développée l'isotherme obtenue sera du type (c). L'augmentation de N_a , à partir de N_{a0} , correspond à l'adsorption en multicouche sur la surface externe S_e [43].

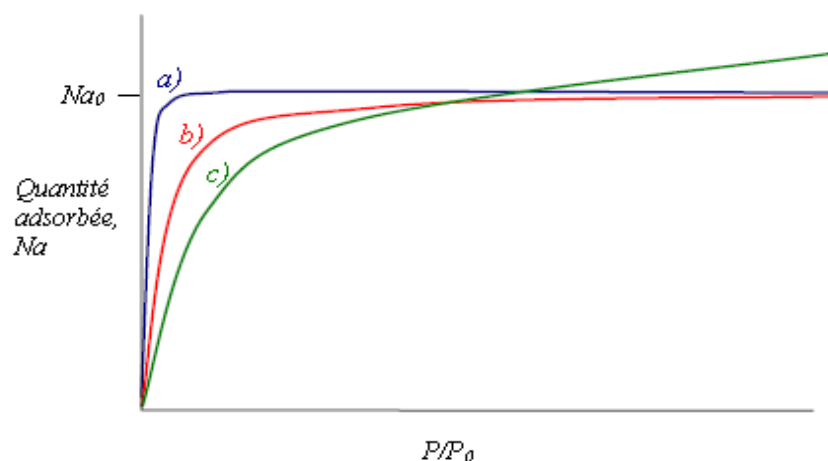


Figure N° 9 : Représentation schématique des trois types d'isothermes du type I

2. Le Phénomène d'hystérésis :

La présence de pores débouchant à la surface du solide explique les irrégularités de la physisorption, lorsque la pression du gaz croît. Le retard observé lors de la désorption s'interprète par l'existence de pores en forme de bouteilles.

Quatre boucles d'hystérésis typique ont été retenues figure 11.

- Boucle de type H₁ pour les échantillons présentant une distribution très étroite de mésopores de taille uniforme.
- Boucle de type H₂ pour les échantillons dont la structure des pores est plus complexe et se compose de réseaux intimement liés de pores de différentes tailles et formes (possédant souvent un goulot d'étranglement). Ce peut être le cas de pores associés à des particules sphériques.
- Boucle de type H₃ pour les échantillons composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente.
- Boucle de type H₄ pour les échantillons également composés de pores en fente mais dont la distribution de taille de pores se situe principalement dans le domaine microporeux.

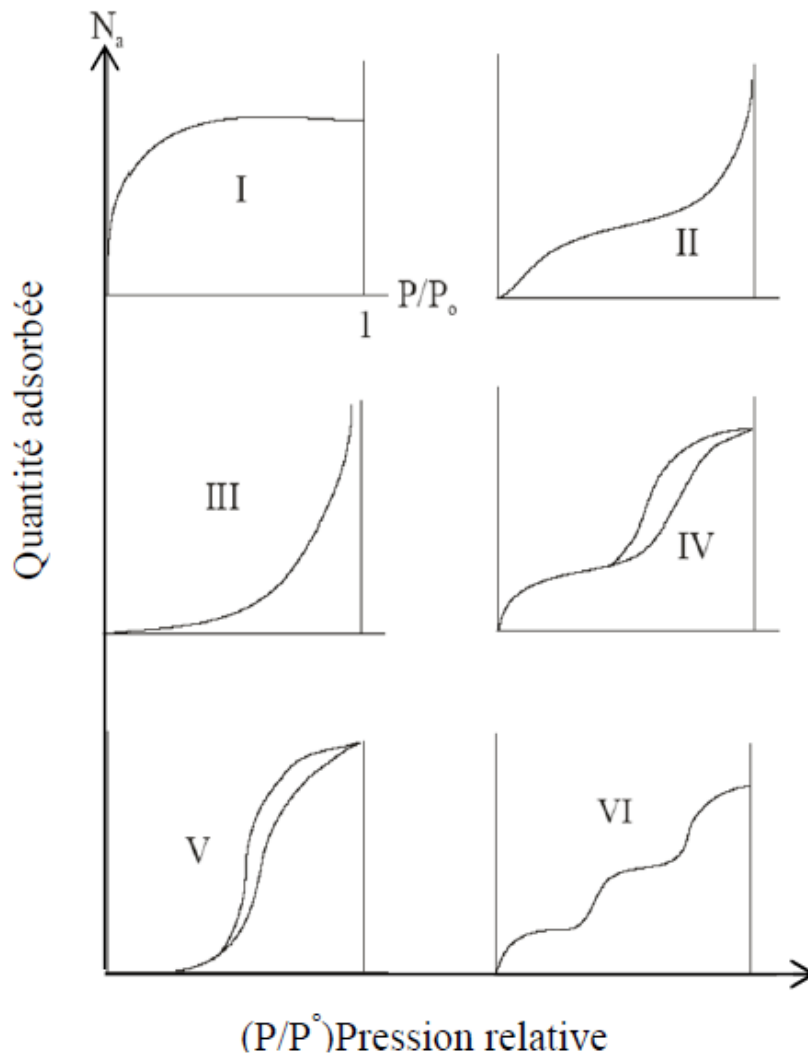


Figure N° 10 : Les différents types d'isothermes selon IUPAC [53]

Le plus souvent l'isotherme de désorption ne coïncide pas avec l'isotherme d'adsorption. Il y a alors apparition d'un phénomène d'hystérésis : la quantité de vapeur restant adsorbée lors de la désorption pour une valeur P/P° donnée est supérieure à celle retenue lors de l'adsorption à la même pression. Ce phénomène est toujours observé dans le cas des isothermes IV et V, et quelquefois pour les isothermes II et III. Les différents types d'hystérésis classiquement obtenus ont été classés par DeBOER et sont représentés sur la Figure 12. En fonction du type d'hystérésis obtenu, on peut déterminer la forme des pores du solide analysé. L'absence d'hystérésis indique que soit le solide ne contient que des micropores, soit que les pores présents sont tubulaires fermés à une extrémité [75].

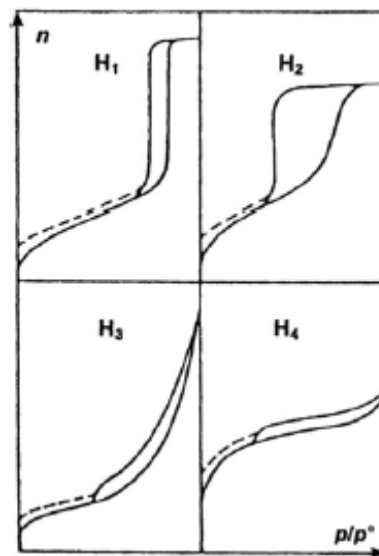


Figure N° 11 : Classification des boucles d'hystérésis [76]

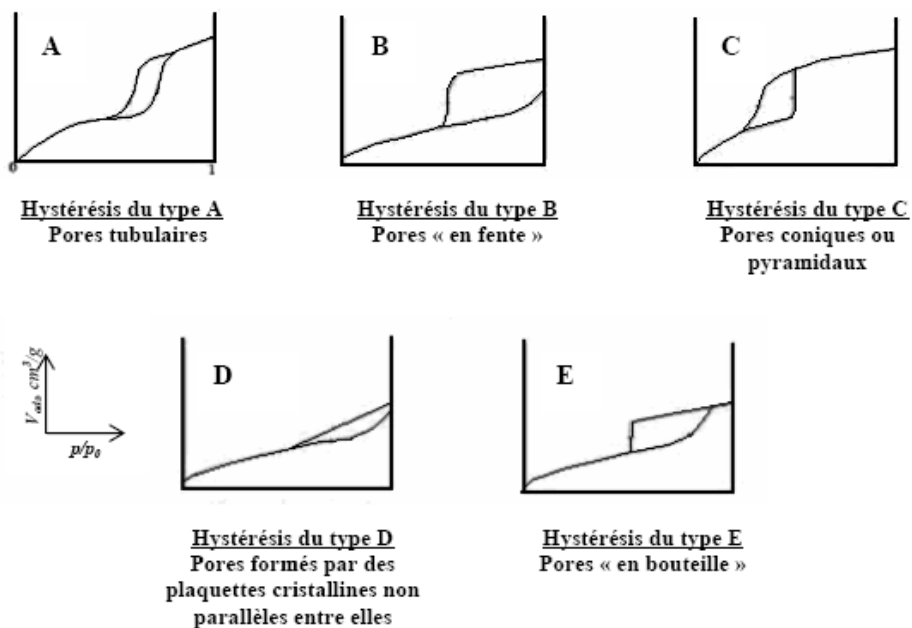


Figure N° 12 : Classification selon De Boer des cinq types d'hystérésis [76]

3. Les isothermes d'adsorption :

A. Isotherme de Langmuir :

Langmuir [78] fut le premier à proposer une relation entre la quantité d'un gaz adsorbé et sa pression d'équilibre. Langmuir définit l'équilibre d'adsorption comme un processus dynamique entre les molécules arrivant à la surface et celles quittant la surface.

Le modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche ;
- Tous les sites d'adsorption énergétiquement équivalents et la surface est uniforme ;
- Une seule molécule peut s'adsorber par un site ;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

On écrit les équations de la variation du taux de recouvrement des sites d'adsorption en fonction du temps lors de l'adsorption et lors de la désorption.

$$\frac{d\Theta}{dt} = K_a P N (1 - \Theta) \quad (20)$$

$$\frac{d\Theta}{dt} = K_d N \Theta \quad (21)$$

$\Theta = \frac{N_a}{N}$: Taux de recouvrement avec, N nombre total de sites d'adsorption et N_a nombre de molécules adsorbées. K_a et K_d sont les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption respectivement.

À l'équilibre, $\frac{d\Theta}{dt} = 0$, on obtient l'équation de Langmuir.

$$\Theta = \frac{b.P}{1 + b.P}, \text{ avec } b = \frac{K_a}{K_d} \quad (22)$$

Lorsqu'un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de la phase liquide aura une tendance particulière à l'adsorption sur la surface du solide. Dans ce cas les pressions sont remplacées par des concentrations, l'équation de Langmuir s'écrit de la forme suivante :

$$q_e = \frac{b \cdot q_m \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (23)$$

Dont la meilleure linéarisation d'après ZHOU [79] serait celle de WEBER [80].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{b q_m} \quad (24)$$

Où :

q_e : La quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g),

C_e : La concentration à l'équilibre (mg/l),

q_m : La capacité maximale d'adsorption (capacité de fixation à saturation de la monocouche) (mg/g),

b : La constante de l'équilibre adsorbat-adsorbant.

Cette équation permet d'accéder aux paramètres b et q_m . La variation de l'adsorption avec la pression (ou la concentration) résulte de la mise en place d'une monocouche (figure 13). L'équilibre dynamique entre les molécules adsorbées et les molécules désorbées permet d'évaluer l'adsorption.

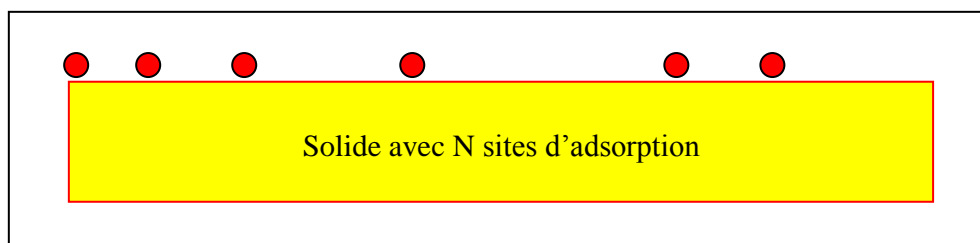


Figure N° 13 : Modèle d'adsorption en monocouche

Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par un terme sans dimension, appelé paramètre d'équilibre, R_L , très utilisé dans le domaine du génie chimique pour le dimensionnement des adsorbants industriels [81,82] et dont l'utilité est la connaissance du type d'équilibre (favorable ou défavorable à l'adsorption) qui a lieu entre les phases liquide et solide. Ce paramètre est défini par la relation :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (25)$$

C_0 : La concentration initiale ;

b : La constante de Langmuir.

L'équilibre est dit :

- Favorable si $0 < R_L < 1$;
- Défavorable si $R_L > 1$;
- Linéaire si : $R_L = 1$;
- Irréversible si $R_L = 0$.

B. Isotherme de Freundlich :

L'isotherme d'adsorption de Freundlich [83] repose sur l'équation empirique suivante :

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad \text{Linéarisable en } \log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (26)$$

K : Capacité d'adsorption,

n : Constante dépendant de la constante énergétique de distribution numérique des sites.

Les constantes K et n dépendent de la nature du soluté et du charbon actif utilisé

Cette isotherme présente une singularité lorsque $n < 1$: sa pente à l'origine est infinie [84].

C. Isotherme de Sips :

Ce modèle valable pour une adsorption localisée sans interaction adsorbant-adsorbant [85], a pour équation :

$$\Theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{b.P^n}{1 + b.P^n} \quad (27)$$

θ : Le taux de recouvrement ;

b et n sont des constantes ;

P : Pression d'équilibre.

La différence avec le modèle de Langmuir est que, dans ce modèle, il n'est plus question d'une interaction centre adsorbant-adsorbant de type 1 :1.

Dans le domaine de faible pression, cette équation se réduit à celle de Freundlich. De même que pour l'isotherme de Freundlich, cette isotherme a une pente à l'origine infinie lorsque $n < 1$ [84].

La linéarisation de ce modèle donne une équation du type :

$$\ln \frac{\theta}{1 - \theta} = \ln b + n \ln P \quad (28)$$

D. La Théorie de Brunauer, Emmett, Teller (BET) :

On 1938 Brunauer, Emmett & Teller [86] ont proposé une théorie de l'adsorption physique reposant sur les hypothèses suivantes :

- Les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante.
- La vitesse d'évaporation des molécules adsorbées dans une couche est égale à la vitesse de condensation sur la couche du dessous ;
- La chaleur d'adsorption dans les couches (à l'exception de la première) est égale à la chaleur de liquéfaction du gaz ;
- A la saturation on peut considérer que le nombre de couches adsorbées est infini.

La Figure 14 représente la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées.

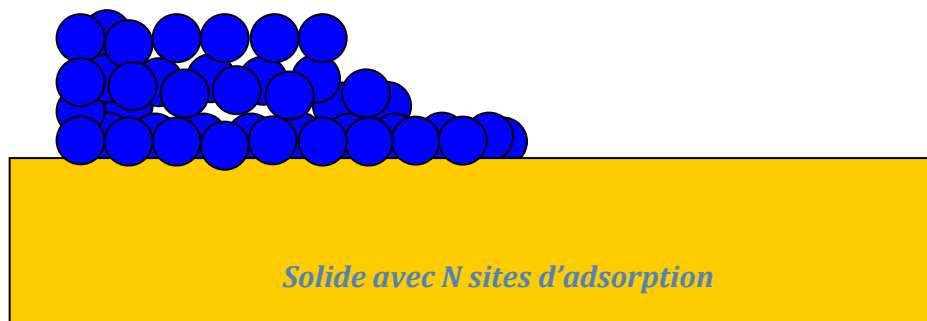


Figure N° 14 : Modèle d'adsorptions multicouches

L'équation de BET est représentée par :

$$\frac{P}{V(P^0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P^0} \quad (29)$$

Avec :

P : La pression à l'équilibre ;

P⁰ : La pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience ;

V : La quantité de gaz adsorbée ;

V_m : Le volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbant ;

C : Constante BET (indicateur de l'affinité de la molécule adsorbée pour le solide) donnée (approximativement) par l'équation suivante :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (30)$$

E₁ : La chaleur d'adsorption de la première couche ;

E_L : La chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée.

L'équation (30) est en général valable dans le domaine $0.05 \leq P/P^0 \leq 0.35$ où l'on obtient une droite. En traçant $\frac{P}{V(P^0 - P)}$ en fonction de P/P^0 , on obtient une droite. On peut alors déterminer à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite V_m et C .

La surface spécifique S_{BET} et le paramètre C peuvent se déduire à partir de l'isothermes d'adsorption en, et en extrayant la valeur de la pente (généralement pour $P/P^0 < 0,35$) et l'ordonnée à l'origine.

Connaissant V_m , on peut alors déterminer la surface spécifique S_{BET} (m^2/g). La surface spécifique S_{BET} (m^2/g) du solide est égale à la surface occupée par une molécule de vapeur, σ , multipliée par le nombre de molécules contenues dans v_m , c'est-à-dire :

$$S_{BET} = \sigma \frac{v_m \cdot N}{V_M} \quad (31)$$

Avec :

σ : La surface occupée par une molécule de vapeur (Å^2) ;

N : Nombre d'Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;

V_M : Volume molaire, (volume occupé par une mole de vapeur).

La relation (31), devient :

$$S_{BET} = 0,269 \cdot \sigma \cdot v_m \quad (32)$$

Si le gaz utiliser est l'azote, à 77K, $\sigma = 16.2 \text{ Å}^2$, dans ce cas on peut écrire :

$$S_{BET} = 4,357 \cdot v_m \quad (33)$$

Le tableau 6 résume quelques isothermes d'adsorption de façon théorique ou empirique [87].

Tableau N° 6 : Les différents types des isothermes d'adsorption [87]

Nom	Équation	Forme linéaire	Applications
Elovich	$\frac{q_e}{q_m} = \Theta = K \cdot C_e \cdot \exp(-\Theta)$	$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln(K \cdot q_e) - \frac{q_e}{q_m}$	(34) Adsorption physique et adsorption chimique (multicouches)
Temkin	$\frac{q_e}{q_m} = \Theta = \frac{R.T}{\Delta Q} \ln K_0 \cdot C_e$	$\frac{q_e}{q_m} = \frac{R.T}{\Delta Q} \ln K_0 + \frac{R.T}{\Delta Q} \ln C_e$	(35) Adsorption chimique
Fowler-Guggenheim	$K_{FG} \cdot C_e = \frac{\Theta}{1-\Theta} \exp\left(\frac{2\Theta \cdot \omega}{R.T}\right)$	$\ln \left[\frac{C_e \cdot (1-\theta)}{\theta} \right] = -\ln K_{FG} + \frac{2 \cdot \omega \cdot \theta}{R.T}$	(36) Adsorption physique et adsorption chimique
Hill et De Boer	$K_1 C_e = \frac{\Theta}{1-\Theta} \exp\left(\frac{\Theta}{1-\Theta} - \frac{K_2 \Theta}{R.T}\right)$	$\ln \left[\frac{C_e \cdot (1-\theta)}{\theta} \right] - \frac{\theta}{1-\theta} = -\ln K_1 - \frac{K_2 \theta}{R.T}$	(37) Adsorption physique et adsorption chimique
Kiselev	$K_1 C_e = \frac{\Theta}{(1-\Theta)(1+K_n \Theta)}$	$\frac{1}{C_e(1-\theta)} = \frac{K_1}{\theta} + K_1 \cdot K_n$	(38) Adsorption physique et adsorption chimique

Avec :

q_e : capacité d'adsorption (mol/g) ;

q_m : capacité maximum d'adsorption (mol/g) ;

Θ : degré de recouvrement des sites du charbon $\Theta = \frac{q}{q_m}$;

C_e : Concentration résiduelle du soluté en solution (mol/l) ;

R : Constante des gaz parfaits ;

T : Température en degrés Kelvin ;

ΔQ : Variation de l'énergie d'adsorption (kJ/mol) de Temkin ;

ω : Énergie d'interaction entre molécules adsorbées (KJ/mol) de Fowler-Guggenheim,

K_{FG} : Constante de l'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant de Fowler-Guggenheim, Elovich ;

K_1 : Constante de l'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant de Hill et De Boer, Kiselev ;

K_2 : Constante d'interaction entre molécules adsorbées (kJ/mol) de Hill et De Boer ;

K_n : Constante de formation de complexe entre molécules adsorbées de Kiselev ;

Exp : Exponentielle.

V. CONCLUSION

Cette synthèse bibliographique nous a permis tout d'abord d'identifier les différents travaux de recherche sur la préparation du charbon actif à partir de divers matières premières, ce qui est confirme l'importance de ce type de matériaux dans l'industrie d'adsorption des composés organiques et /ou minéraux et la purification de l'air.

Ces travaux de recherche montrent qu'il y a plusieurs facteurs mis en joue sur la préparation du charbon actif par différentes méthodes dans le but de la valorisation des ressources naturelles. Nous avons présenté quelques modèles mathématiques utilisés lors de l'adsorption statique. Dans le cas de l'adsorption mono-constituant, de nombreuses théories de différents degrés de complexité ont été présentées

La préparation du charbon actif issu de noyaux de dattes locales et la caractérisation de ce matériau ainsi que l'évaluation de la capacité adsorbante de ces adsorbants sera abordée dans la partie expérimentale.

PARTIE
EXPERIMENTALE

I. PREPARATION DES ECHANTILLONS

1. Introduction :

Le palmier dattier (nom scientifique : *Phoenix dactylifera*) joue un rôle économique, social et écologique très important pour les peuples des régions arides et semi-arides. Il est directement ou indirectement source de vie, par la production des dattes et par les divers usages de ses sous-produits au profit des oasisiens et de leurs cheptels. En effet, les palmiers apportent de la nourriture (fruits, sucres, boissons), certains matériaux de construction (stipe, feuilles) et des fibres à utilisation diverses (habillement, objets de décors,...) [88].

La composition chimique montre une richesse de la pulpe de dattes en sucres (81,61-88,64%) et en eaux (13,70-27,70) [89-92].

Le noyau est plutôt riche en fibres (64,5-75%) et en lipides (6,73-13,20%) [93-96].

Le rejet de ces sous-produits constitue véritable perte économique puisqu'ils sont riches en éléments nobles pouvant être valorisés. Dans la majorité des pays producteurs de dattes, les noyaux sont jetés ou partiellement incorporés dans l'alimentation animale.

2. Préparation des échantillons :

A. Précurseur utilisé et échantillonnage :

Dans le but d'une valorisation de sous-produits locaux, nous avons utilisé comme précurseur les noyaux de dattes de la région de Ouargla (Sud Est d'Algérie), on a choisi deux variétés (les plus disponibles), la variété Deglet-Nour (DN) et la variété Ghars (G).

Le noyau de dattes est une graine de forme allongée de grosseur variable dont le poids oscille autour d'un gramme. Il représente 7 à 30% du poids total de la datte [97], 10-15% du poids total de fruit [98]. Il est constitué d'un albumen corné, de consistance dure et protégé par une enveloppe cellulosique. Ce dernier est facile à récupérer dans les industries de transformations technologiques ou biologiques des dattes ou à partir des écarts de triage.

Les noyaux de dattes sont un excellent combustible utilisé par les boulangers, les potiers et dans les briqueteries artisanales.

A titre d'exemple d'application, BANAT et AL [99] ont évalué la capacité adsorbante des noyaux de dattes bruts et activés dans la décoloration des solutions aqueuses de bleu de méthylène.

Après séparation des noyaux de dattes de leur pulpe, ils sont lavés, puis mis à l'étuve à 130 °C pendant 24 heures puis broyés [50]. L'opération de broyage permet de réduire la taille des déchets. Elle est réalisée à l'aide d'un broyeur (ACHTUNG-WARTING). Les fractions du broyat sont conservées dans des flacons fermés hermétiquement pour les utiliser comme matière première du charbon actif dans ce travail. La séparation des fractions représentatives de l'échantillon broyé est effectuée par un tamiseur de type FRITSH.

La nomenclature des fractions obtenues après le tamisage des grains de précurseur est illustrée par le tableau 7.

Tableau N° 7 : Granulométrie des fractions obtenues après le tamisage des grains de précurseur

Fraction	1	2	3	4
Diamètre des particules	d > 1 mm	1 mm > d > 560 μm	560 μm > d > 250 μm	d < 250 μm
Poids (%) de la variété G (par fraction)	51	9	33	7
Poids (%) de la variété DN (par fraction)	42	7	31	20

B. Pyrolyse des échantillons

La pyrolyse des échantillons est effectuée dans deux fours décrits ci-dessous :

- Un four tubulaire horizontal (technologies d'AET, France), longueur : 84 cm, diamètre de l'ouverture : 40 mm, la température maximum utilisation : 700°C, et les gaz utilisés : Air/N₂/H₂). Ce four équipé d'une admission de gaz et une sortie équipée d'un dispositif de piégeage pour les gaz et les liquides d'échappement. La pyrolyse s'effectue en plaçant environ 20 g de la matière première (noyaux de dattes) dans une nacelle en quartz.

- Un four vertical (Réf. BGVA12-300b de CARBOLITE, R-U), connecté aux dispositifs d'admission et de sortie, en tenant compte du flux gazeux ascendant par l'échantillon, l'évacuation et le piégeage des gaz d'échappement et des condensats liquides respectivement. Dans ce four, environ 75 g de grains de noyaux de dattes sont placés dans

une cellule cylindrique de quartz (diamètre de 40 mm) comprenant un disque fritté à mi-hauteur (figure N°15).

Les différentes conditions de pyrolyse sont représentées dans le tableau 8.

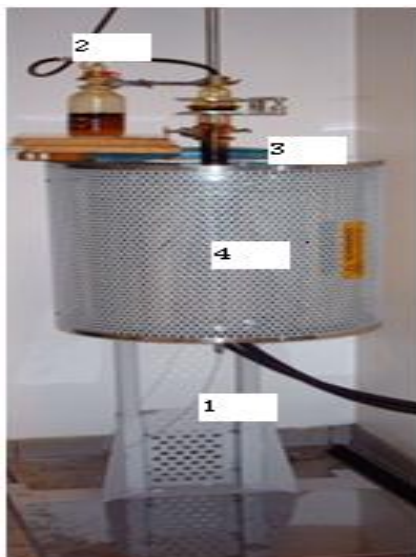


Figure N° 15 : Montage utilisé pour la pyrolyse et l'activation

(1) Entrée du gaz (azote ou CO₂), (2) Système de récupération des résidus (tel que les gaz) à la sortie, (3) Cellule en quartz (porte échantillon), (4) Four tubulaire vertical.

Tableau N° 8 : Conditions générales de pyrolyse dans les deux fours

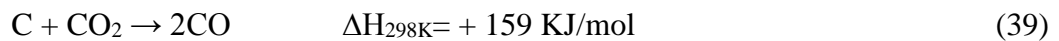
Référence des échantillons	Type de Four	Fraction	Température de pyrolyse (°C)	Durée de pyrolyse (min)	Débit de N ₂ (ml/min)	Rampe (°C/min)
P ₁ -DN ₁	Vertical	1	700	120	250	15
P ₂ -DN ₁		1	800	120	250	15
P ₃ -DN ₁		1	900	120	250	15
P ₄ -DN ₁		1	900	240	250	15
P ₅ -DN ₁		1	800	120	250	10
P ₆ -DN ₂		2	700	120	250	15
P ₇ -DN ₃		3	700	120	250	15
P ₈ -DN ₄		4	700	120	250	15
P ₁ -G ₁	Horizontal	1	700	120	250	15
P ₂ -G ₁		1	800	120	250	15
P ₃ -G ₁		1	900	120	250	15
P ₄ -G ₁		1	900	120	500	15
P ₅ -G ₄		4	700	120	250	15
P ₉ - DN ₁		1	700	60	140	5
P ₁₀ -DN ₁		1	700	120	140	5
P ₁₁ -DN ₁		1	700	180	140	5

C. Activation physique des échantillons :

Dans notre travail, nous avons procédé à l'activation physique de nos charbons par l'utilisation du dioxyde de carbone (CO₂) comme agent activant.

Le dioxyde de carbone est propre, facile à manipuler, et il est souvent utilisé au laboratoire comme gaz d'activation. Il facilite le contrôle du processus d'activation lié à la vitesse lente de la réaction à haute température (800°C) [100]. Il s'agira donc du même montage que le précédent avec remplacement du N₂ par le CO₂ et tout le processus est réalisé avec du CO₂ uniquement. Les conditions d'activation physique au CO₂ sont résumées dans le tableau 9.

La réaction du carbone avec le dioxyde de carbone est :



Indépendamment du type de gaz utilisé dans la gazéification, la combustion du carbone a toujours lieu selon la réaction suivante :



La réaction d'activation a lieu dans le film de surface qui entoure la particule, c'est-à-dire là où la particule de charbon est en contact avec le courant réactionnel, A cet endroit la réaction est contrôlée par un processus de transfert de masse qui implique une diffusion du CO₂ vers le volume du gaz [43].

Tableau N° 9 : Conditions générales d'activation dans les deux fours

Précurseur pyrolysé	Référence des échantillons	Type de Four	Fraction	Température d'activation (°C)	Durée d'activation (min)	Débit de CO ₂ (ml/min)	Rampe (°C/min)
P ₁ -DN ₁	A ₁ -DN ₁	Vertical	1	700	120	250	15
	A ₂ -DN ₁			800			
	A ₃ -DN ₁			900			
P ₂ -DN ₁	A ₄ -DN ₁		1	800	120	250	15
	A ₅ -DN ₁			900			
P ₃ -DN ₁	A ₆ -DN ₁		1	900	120	250	15
P ₄ -DN ₁	A ₇ -DN ₁		1	900	240	250	15
	A ₈ -DN ₁			900	120		
P ₅ -DN ₁	A ₉ -DN ₁		1	800	120	250	10
	A ₁₀ -DN ₁			900			
P ₆ -DN ₂	A ₁₁ -DN ₂		2	900	120	250	15
P ₇ -DN ₃	A ₁₂ -DN ₃		3	900	120	250	15
P ₈ -DN ₄	A ₁₃ -DN ₄		4	700	120	250	15
	A ₁₄ -DN ₄			800			
	A ₁₅ -DN ₄			900			
P ₁ -G ₁	A ₁ -G ₁	Horizontal	1	900	120	250	15
P ₂ -G ₁	A ₂ -G ₁		1	900	120	250	15
P ₃ -G ₁	A ₃ -G ₁		1	900	120	250	15
P ₄ -G ₁	A ₄ -G ₁		1	900	120	500	15
P ₅ -G ₄	A ₅ -G ₄		4	900	120	250	15
P ₉ -DN ₁	A ₁₆ -DN ₁		1	700	180	250	5
P ₁₀ -DN ₁	A ₁₇ -DN ₁		1	700	180	250	5
P ₁₁ -DN ₁	A ₁₈ -DN ₁		1	700	180	250	5

II. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

1. Introduction :

Les principales techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons sont :

- ✓ L'analyse élémentaire,
- ✓ La structure poreuse, elle est généralement caractérisée par deux principaux paramètres : la porosité et la surface spécifique qui dépend directement du volume poreux, Que ce soit pour le charbon actif en grain ou en poudre. La structure poreuse est hétérogène, elle comprend des macro-, méso- et micropores, La détermination de la texture des échantillons préparés est basée sur les courbes d'adsorption et de désorption obtenues avec l'azote à 77 K ;

- ✓ La spectroscopie infrarouge,
- ✓ La mesure de la capacité adsorbante d'un polluant organique dans milieu aqueux.

2. Description des techniques expérimentales :

A. Analyse chimique élémentaire

L'analyse élémentaire des noyaux de dattes bruts, pyrolysés et activés est réalisée au niveau du Service Central d'Analyse (SCA) (Centre National de la Recherche Scientifique, La Doua, Lyon- France) sur un appareil A LECO (modèle SC144).

Les résultats de l'analyse élémentaire des échantillons bruts sont représentés dans le tableau 10 et illustrés par la figure 16.

Tableau N° 10 : Analyse élémentaire des deux variétés pour différentes granulométries

Références des échantillons	Éléments							Références	
	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)	C/H	O/C(%)		
B-DN ₁	50,51	6,99	1,34	38,81	0,12	0,60	76,84	Dans ce travail	
B-DN ₂	46,50	7,17	1,01	40,69	0,16	0,54	87,50		
B-DN ₃	47,34	6,87	-	44,02	0,16	0,57	92,98		
B-DN ₄	48,80	6,61	0,85	43,62	0,12	0,61	89,38		
B-G ₁	45,04	7,20	0,56	45,59	<0,10	0,52	101,22		
B-G ₂	47,17	6,84	0,83	42,45	<0,10	0,57	90		
B-G ₃	48,71	6,35	0,66	42,53	0,11	0,63	87,31		
B-G ₄	51,65	6,51	0,59	40,73	0,14	0,66	78,85		
Noyaux de dattes	45,90	6,43	0,66	47,62	0,38	0,59	103,7		[101]
Noyaux de dattes	56,40			35,90	0,04				[102]

A travers ces résultats, nous pouvons noter que :

1. Les noyaux de dattes présentent un contenu de Carbone (C) autour de 50 %, variant légèrement avec la variété et proche de celle rapportée dans la littérature [101, 102] ;
2. Le taux de carbone de la variété B-DN₁ est supérieur à celui de la variété B-G₁, par contre il est inférieur pour les granulométries 2, 3 et 4 (figure 16).
3. Toujours pour le taux de carbone :
 - Il augmente lorsque la taille des grains est réduite, pour la variété B-G.
 - Diminue pour la granulométrie 2 puis augmente lorsque la taille des grains est réduite, pour la variété B-DN.

Cette constatation peut s'expliquer probablement par la conductivité thermique des échantillons, puisque sa valeur est liée directement à la taille des particules [43]. La présence de pores dans les matériaux contribue à diminuer la conductivité thermique augmentant ainsi ses facultés d'isolation [103] ;

4. Le taux d'oxygène est inversement proportionnel à la taille des grains pour la variété B-DN. Par contre, il est proportionnel avec la taille pour la variété B-G.
5. Le taux d'hydrogène se situe autour de 7 % pour les deux variétés.
6. Une légère apparition du soufre 0,16 % pour la variété B-DN, et 0,14 % pour la variété B-G comme maximum. Pour l'azote, les taux se situent autour de 1% pour la variété B-DN et < 1% pour la variété B-G.

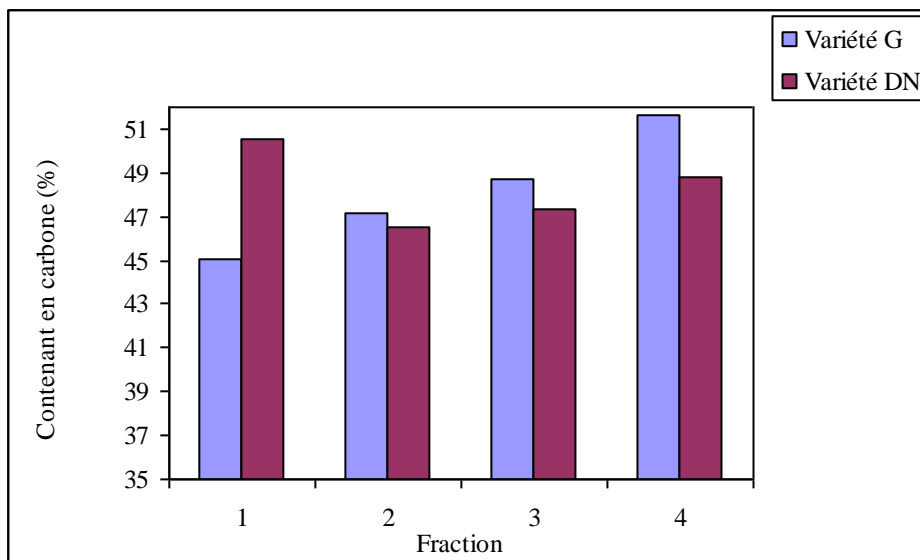


Figure N° 16 : Taux de carbone en fonction de la fraction granulométrique pour les échantillons bruts

Les résultats de l'analyse élémentaire des différents échantillons pyrolysés sont représentés dans le tableau 11 et illustrés par les figures 17,18 et 19.

Tableau N° 11 : Résultats de l'analyse élémentaire des échantillons pyrolysés

Référence des échantillons	% de pyrolysât	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)	O/C (%)	C/H
P ₁ -DN ₁	23,56	87,94	1,59	1,69	6,42	<0,10	7,30	4,61
P ₂ -DN ₁	23,19	84,83	1,3	1,86	5,8	<1,10	6,84	5,44
P ₃ -DN ₁	23,17	88,77	1,01	2,45	6,09	<0,10	6,86	7,32
P ₄ -DN ₁	25,81	89,63	0,88	2,46	6,18	0,11	6,90	8,49
P ₅ -DN ₁	26,07	88,47	1,53	2,29	6,65	0,15	7,52	4,82
P ₆ -DN ₂	27,95	87,35	1,65	2,01	5,18	<0,20	5,93	4,41
P ₇ -DN ₃	32,55	84,83	1,3	1,86	5,8	<1,10	6,84	5,44
P ₈ -DN ₄	32,20	84,43	1,45	1,76	6,43	<0,20	7,61	4,85
P ₁ -G ₁	24,64	86,94	1,42	1,73	5,78	<0,20	6,64	5,10
P ₂ -G ₁	24,13	90,59	1,08	2,42	5,17	<0,20	5,71	6,99
P ₃ -G ₁	24,49	92,70	0,95	2,08	4,24	<0,20	4,57	8,13
P ₄ -G ₁	23,72	88,93	0,88	2,24	6,56	<0,20	7,37	8,42
P ₅ -G ₄	33,22	86,00	1,65	2,01	5,18	<0,20	6,02	4,34
P ₉ -DN ₁	25,63	-	-	-	-	-	-	-
P ₁₀ -DN ₁	25,52	-	-	-	-	-	-	-
P ₁₁ -DN ₁	26,24	-	-	-	-	-	-	-

D'après les résultats obtenus, nous pouvons signaler les constatations suivantes :

1. Le mécanisme réactionnel de pyrolyse peut être réparti selon les étapes suivantes :
 - ✓ Pré-pyrolyse : élimination d'eau, formation de carbonyle. Une légère perte de masse est observée par émission de vapeur d'eau, CO et CO₂ ;
 - ✓ La décomposition du matériau ligno-cellulosique ;
 - ✓ La formation de résidu solide qui est le charbon,
2. L'étape de pyrolyse permet d'obtenir un produit fortement carboné, elle élimine l'hydrogène, l'oxygène des traces de sulfure et d'azote sous forme de produits volatils (liquides et gazeux). Dans le processus de pyrolyse, nous avons retiré la majeure partie de l'hydrogène et de l'oxygène sous forme de CO et CO₂ et principalement d'H₂O. Les goudrons sont parmi les produits dégagés lors du processus, il s'agit d'un mélange d'hydrocarbures condensables comportant de 1 à

- 5 noyaux aromatiques, d'hydrocarbures oxygénés et d'hydrocarbures aromatiques complexes. Les goudrons ont été définis comme l'ensemble des composés organiques ayant un poids moléculaire supérieur à celui du benzène [104],
3. Une différence de 2 % sur le rendement de pyrolyse si l'on double le temps de séjour (la durée de calcination) dans le four (P₃-DN₁ et P₄-DN₁),
 4. Pas de différence remarquable pour le rendement si nous doublons le débit d'azote de 250 ml/min à 500 ml/min pour la variété G₁ (P₃-G₁ et P₄-G₁), mais par contre le rapport O/C % et proportionnel avec le débit d'azote,
 5. Un rendement de pyrolysât proportionnel avec la taille des particules (important pour les particules fines (fraction 4) pour les deux variétés,
 6. Pour l'effet de la température et la durée de pyrolyse : P₁-DN₁, P₂-DN₁ et P₃-DN₁ : si la température de pyrolyse augmente, nous obtenons une augmentation du rapport C/H, ce qui indique une augmentation du degré d'aromatisation. La même remarque peut être citée si nous comparons P₃-DN₁ avec P₄-DN₁ pour le temps de pyrolyse. Le rapport C/H augmente avec l'augmentation de la température de pyrolyse pour la variété G (P₁-G₁, P₂-G₁, P₃-G₁). En outre, il n'y a pas d'effet sur le rendement de pyrolysât pour le four horizontal quel que soit la durée de pyrolyse.
 7. En ce qui concerne l'effet de la rampe pour P₂-DN₁ avec P₅-DN₁ : nous constatons une augmentation du rapport C/H avec celle de la rampe, et un écart de l'ordre de 3% concernant le rendement de pyrolysât est observé pour cette combinaison.
 8. Pour l'effet de la granulométrie deux remarques peuvent être citées :
 - ✓ Pour la variété DN : P₁-DN₁, P₆-DN₂, P₇-DN₃ et P₈-DN₄ : pas d'effet remarquable sauf le P₆-DN₂ qui montre une diminution du rapport O/C % par rapport aux autres échantillons. Le rendement de pyrolyse est quasiment le même pour la variété DN₁ quel que soit les conditions de pyrolyse et augmente avec la diminution des tailles des particules,
 - ✓ Pour la variété G : pas d'effet concernant le rendement de pyrolyse ainsi que pour le rapport C/H (P₁-G₁, P₄-G₁),
 9. Quant à l'effet de la variété, en comparant les couples : P₁-DN₁ avec P₁-G₁ et P₈-DN₄ avec P₅-G₄ : le rapport O/C (%) dans la variété DN est supérieur à la variété G par contre le rapport C/H reste le même.

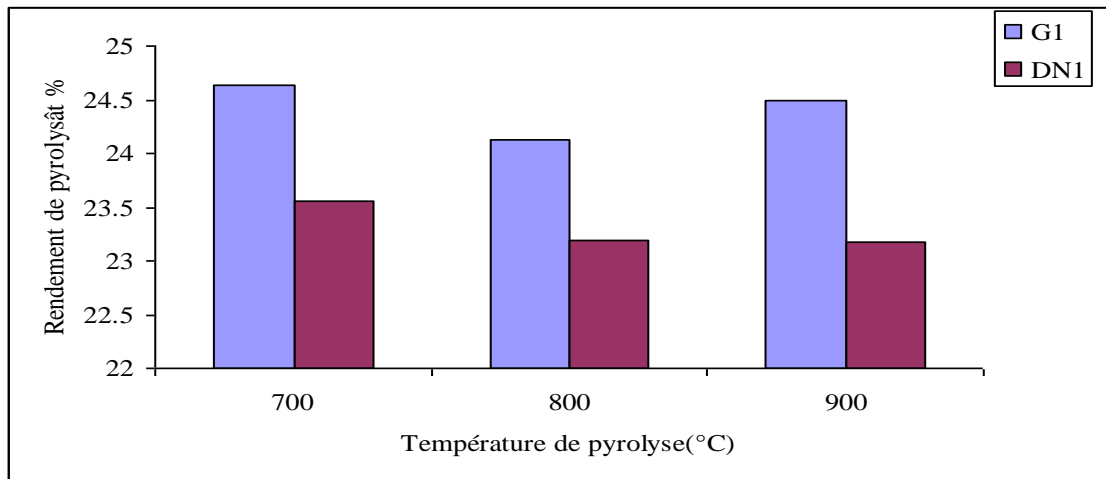


Figure N° 17 : Effet de la température de pyrolyse sur le rendement de pyrolyse (four vertical)

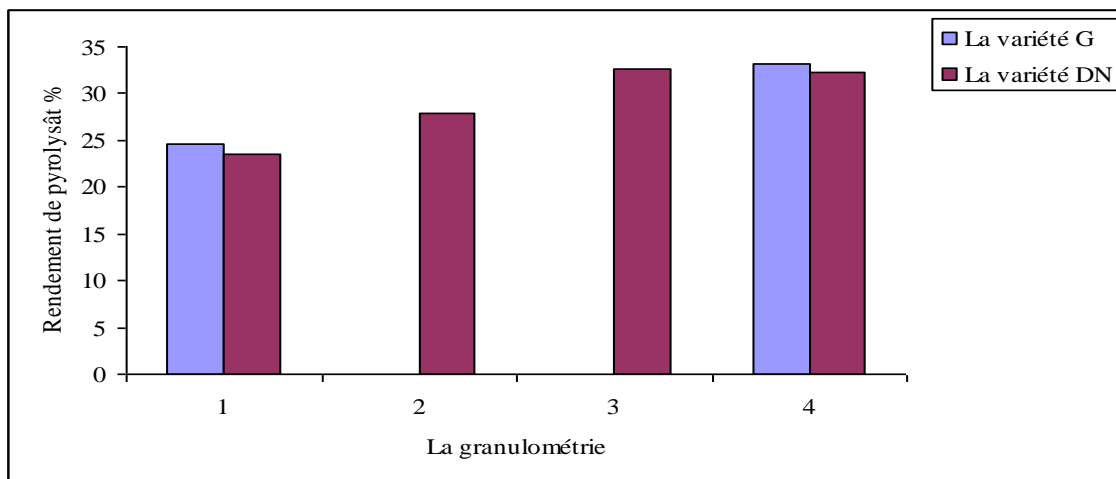


Figure N° 18 : Effet de la granulométrie sur le rendement de pyrolyse (four vertical)

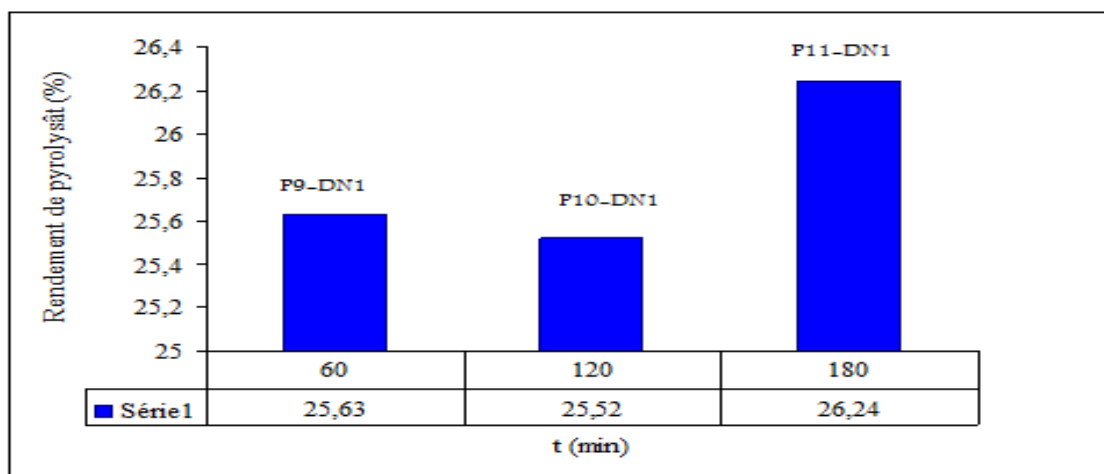


Figure N° 19 : Effet de la durée de pyrolyse sur le rendement de pyrolyse (four horizontal)

Les résultats de l'analyse élémentaire des différents charbons activés sont représentés dans le tableau 12.

Tableau N° 12 : Résultats d'analyse élémentaire des charbons activés

Précurseur activés	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)	O/C (%)	C/H
A ₁ -DN ₁	85,45	1,45	2,54	9,32	<0,10	10,91	4,91
A ₂ -DN ₁	86,78	1,20	2,15	9,73	<0,10	11,21	6,03
A ₃ -DN ₁	81,18	1,01	2,73	9,57	0,11	11,79	6,70
A ₄ -DN ₁	84,32	1,35	2,43	10,29	0,12	12,20	5,20
A ₅ -DN ₁	85,40	1,05	2,47	10,80	0,15	12,65	6,78
A ₆ -DN ₁	87,41	0,99	2,40	8,40	<0,10	9,61	7,36
A ₇ -DN ₁	89,08	0,92	2,53	6,80	0,11	7,63	8,07
A ₈ -DN ₁	89,02	0,88	2,43	6,88	<0,10	7,73	8,43
A ₉ -DN ₁	87,63	1,32	2,24	10,17	0,33	11,61	5,53
A ₁₀ -DN ₁	84,56	1,33	2,71	11,60	<0,10	13,72	5,30
A ₁₁ -DN ₂	88,57	1,08	2,23	7,67	<0,20	8,66	6,83
A ₁₂ -DN ₃	84,93	1,17	1,94	6,87	<0,20	8,08	6,05
A ₁₃ -DN ₄	87,10	1,55	2,10	8,15	0,61	9,36	4,68
A ₁₄ -DN ₄	83,12	1,24	2,17	10,5	0,15	12,53	5,63
A ₁₅ -DN ₄	78,96	1,34	2,47	12,30	0,39	15,58	4,91
A ₁ -G ₁	86,96	0,93	2,59	7,69	<0,20	8,84	7,79
A ₂ -G ₁	89,48	0,95	2,44	6,98	<0,20	7,80	7,85
A ₃ -G ₁	89,18	0,90	1,78	6,81	<0,20	7,63	8,25
A ₄ -G ₁	84,84	0,94	2,64	11,37	<0,20	13,40	7,52
A ₅ -G ₄	84,53	1,16	2,23	7,67	<0,20	9,07	6,07

On peut remarquer ce qui suit :

- L'essentiel de la matière activée c'est du carbone (> 80%) pour les deux variétés ; et nous constatons une augmentation du contenu en carbone avec la température d'activation ;
- Le rapport élevé de C/H indique un degré élevé d'aromatation suggérant que pendant le chauffage il y a une probable polymérisation ;
- Le rapport C/H augmente :
 - ✓ Avec la température d'activation, de 4,91 à 8,43 pour la variété DN et de 6,07 à 8,25 pour la variété G ;
 - ✓ Avec la vitesse de chauffage , de 5,30 à 6,78 (A₁₀-DN₁) et (A₅-DN₁) ;

- Le rapport O/C, représentant une propriété spécifique de chaque charbon, pour les échantillons activés physiquement est supérieur par rapport aux échantillons pyrolysés, ce qui indique une augmentation du degré d'oxydation des charbons activés par l'utilisation de CO₂ comme agent d'activation, Le rapport O/C est proportionnel avec la température d'activation,
- Une différence pour le Burn-Off si on double le débit de CO₂ de 250 ml/min à 500 ml/min pour la variété G (A₃-G₁) et (A₄-G₁)).
- Effet de la température et la durée d'activation : A₁-DN₁, A₂-DN₁ et A₃-DN₁ : on remarque qu'il y a un effet sur le rapport C/H, si la température d'activation augmente on aura une augmentation de ce rapport qui indique une augmentation de degré d'aromatisation. De même, si on compare A₇-DN₁ avec A₈-DN₁.
- En ce qui concerne l'effet de la granulométrie nous constatons pour la variété DN: une augmentation du rapport O/C (%) avec la diminution de la granulométrie pour les charbons A₁₁-DN₂, A₁₂-DN₃ et A₁₅-DN₄ sauf l'échantillon A₁-DN₁ , Tandis que pour la variété G, il y a une diminution du rapport C/H et une augmentation du rapport O/C (%) avec la diminution de la taille des grains (A₁-G₁) et (A₅-G₄),

Tableau N° 13 : Le taux d'activation (Burn-off) des différents échantillons

Précurseur pyrolysé	Référence des échantillons	Fraction	Burn-Off (%)
P ₁ -DN ₁	A ₁ -DN ₁	1	0,80
	A ₂ -DN ₁		3,07
	A ₃ -DN ₁		36,55
P ₂ -DN ₁	A ₄ -DN ₁	1	5,36
	A ₅ -DN ₁		32,06
P ₃ -DN ₁	A ₆ -DN ₁	1	29,13
P ₄ -DN ₁	A ₇ -DN ₁	1	50,81
	A ₈ -DN ₁		21,52
P ₅ -DN ₁	A ₉ -DN ₁	1	1,49
	A ₁₀ -DN ₁		39,84
P ₆ -DN ₂	A ₁₁ -DN ₂	2	26,76
P ₇ -DN ₃	A ₁₂ -DN ₃	3	33,83
	A ₁₃ -DN ₄		4,64
	A ₁₄ -DN ₄		19,40
P ₈ -DN ₄	A ₁₅ -DN ₄	4	67,39
P ₁ -G ₁	A ₁ -G ₁	1	24,10
P ₂ -G ₁	A ₂ -G ₁	1	18,01
P ₃ -G ₁	A ₃ -G ₁	1	15,70
P ₄ -G ₁	A ₄ -G ₁	1	17,91
P ₅ -G ₄	A ₅ -G ₄	4	33,01

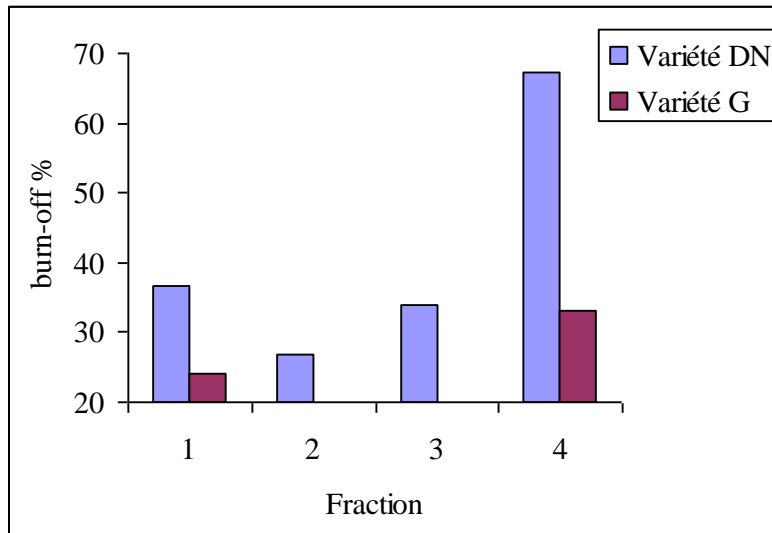


Figure N° 20 : Effet de la granulométrie sur le Burn-off pour les deux variétés (four vertical)

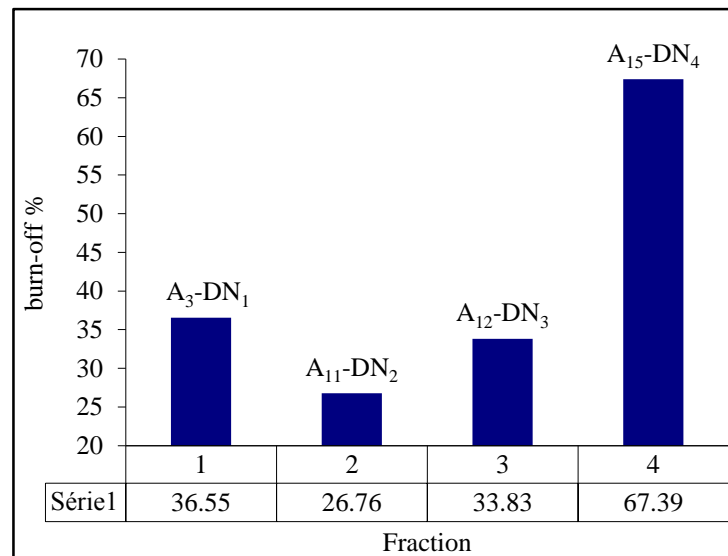


Figure N° 21 : Effet de la granulométrie sur le Burn-off pour la variété DN (four vertical)

D'après le tableau 13 et les figures 20 et 21, nous pouvons constater que :

- ✓ Le taux d'activation « Burn-off » est proportionnel avec la température d'activation (A₁-DN₁, A₂-DN₁, A₃-DN₁) ;
- ✓ Le « Burn-off » augmente avec la durée de la réaction d'activation A₇- DN₁, A₈-DN₁ ;
- ✓ Le « Burn-off » atteint une valeur maximale de 67,39 % pour la variété DN (A₁₅-DN₄) et 33 % pour la variété G (A₅-G₁).

B. Mesure de la surface spécifique

Dans la littérature, plusieurs adsorbats ont été proposés pour caractériser les solides microporeux [55], On retrouve notamment l'azote, le dioxyde de carbone, l'argon, l'hélium, le méthane et le benzène. Ces adsorbats présentent souvent des caractéristiques communes :

- ✓ Ils sont chimiquement inertes (A l'exception du benzène) ;
- ✓ Ils ont une pression de saturation assez élevée, et par conséquent, une grande plage de pression relative peut être utilisée ;
- ✓ A l'exception du benzène, leurs géométries moléculaires sont souvent proches d'une sphère pour éviter les erreurs commises lors de l'estimation du volume des micropores.

Parmi les gaz, l'azote à 77K est le plus fréquemment utilisé, l'avantage majeur de cette adsorbât étant qu'il peut couvrir une plage de pressions relatives allant de 10^{-8} à 1.

La surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) représente la surface accessible par unité de masse, elle correspond à la somme de la surface interne des pores et de la surface externe des grains.

Les courbes d'adsorption-désorption ont été obtenues au sein du laboratoire de Génie des Procédés Catalytique (LGPC, CPE de Lyon) sur un appareil Micromeritics ASAP 2010, le dégazage s'est fait sous vide à la température ambiante pendant une nuit puis à 50 °C pendant 2 heures et enfin à 350 °C pendant 4 heures.

L'échantillon est placé sur le portoir, puis immergé dans un bain d'azote liquide (réfrigération). L'isotherme d'adsorption est obtenue par l'introduction séquentielle de quantités connues d'azote à la température d'ébullition de l'azote liquide (77 K) et sous pression atmosphérique ; on détermine alors la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression d'équilibre. Comme nous l'avons décrit dans l'étude bibliographique, le calcul de la surface spécifique peut être effectué selon la méthode BET. L'équation BET pour l'adsorption d'un gaz (l'azote dans notre cas) sur un solide permet de déterminer la surface spécifique de l'échantillon analysé.

On peut estimer aussi la surface spécifique de Langmuir selon l'équation suivante :

$$S_{\text{Langmuir}} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right) = \frac{PV_m N \sigma_m}{RT} \quad (41)$$

Pour l'azote, l'équation précédente doit s'écrire de la forme suivante :

$$S_{\text{Langmuir}} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right) = 4,357V_m \quad (42)$$

V_m : Le volume dans les conditions standards de pression et de température, de gaz nécessaire pour recouvrir la totalité du solide d'une couche mono-moléculaire de gaz (cm^3/g) ;

N : nombre d'Avogadro ;

σ_m : La surface occupée par une molécule, dans le cas de l'azote, $\sigma_m = 0,162 \text{ nm}^2$.

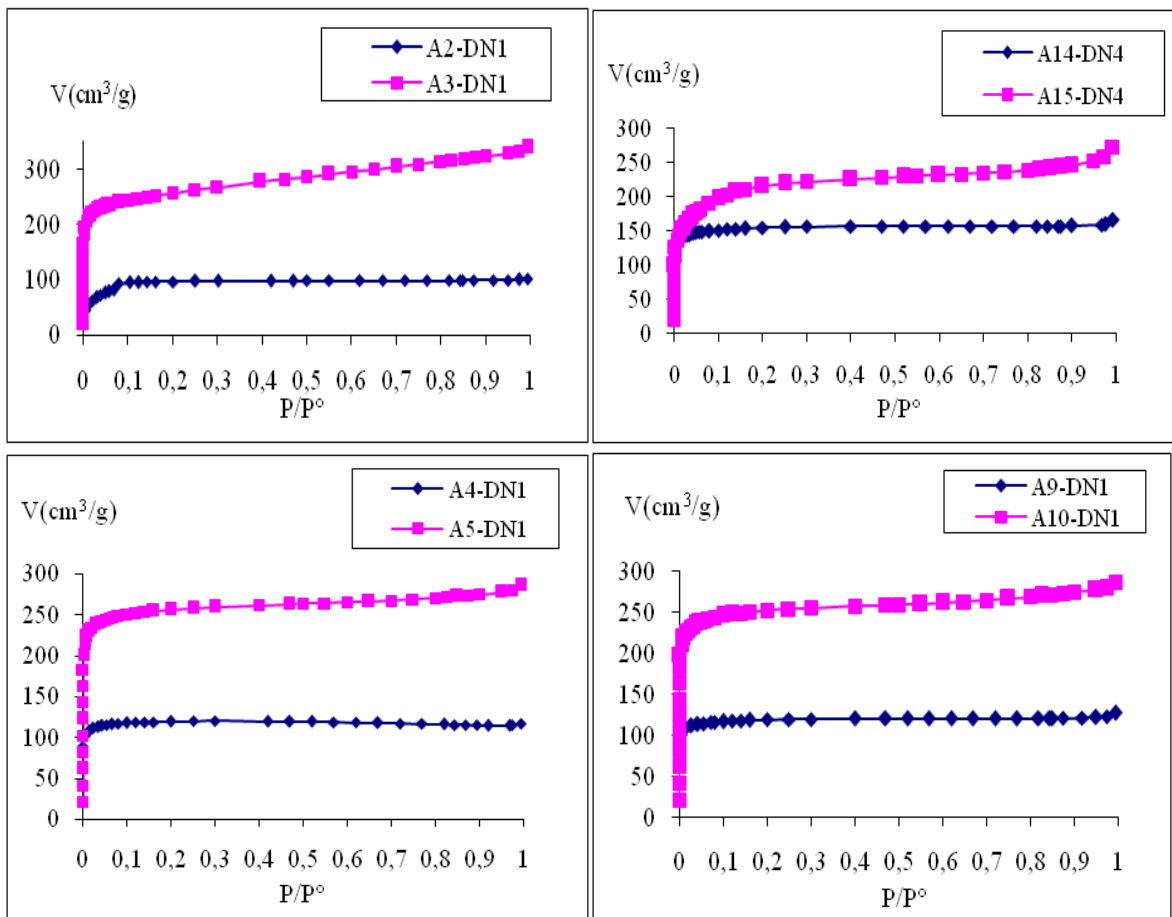


Figure N° 22 : Isotherme d'adsorption de N₂ à 77 K sur charbon actif (Effet de la température de pyrolyse sur la quantité adsorbée)

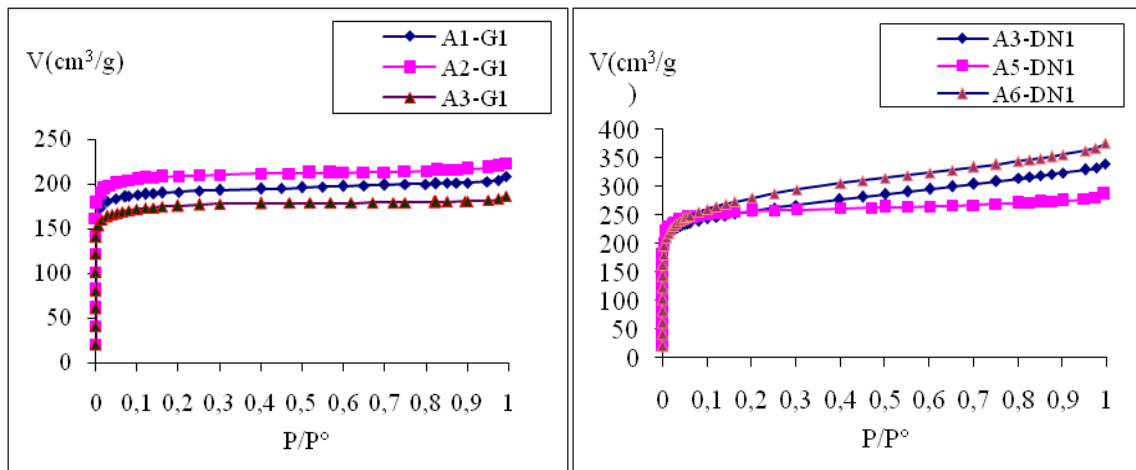


Figure N° 23 : Isotherme d'adsorption de N₂ à 77 K sur charbon actif (Effet de la température d'activation sur la quantité adsorbée)

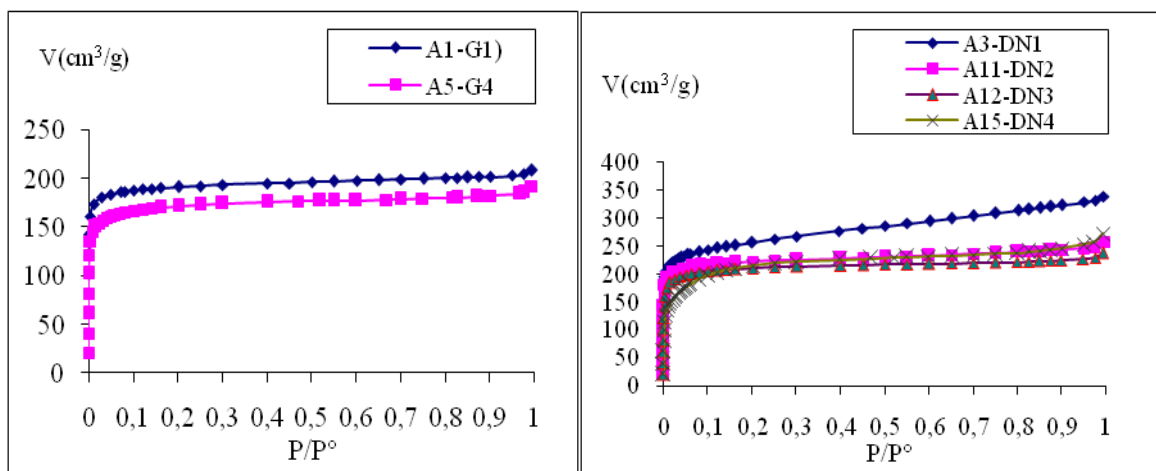


Figure N° 24 : Isotherme d'adsorption de N₂ à 77 K sur charbon actif (Effet de la granulométrie sur la quantité adsorbée)

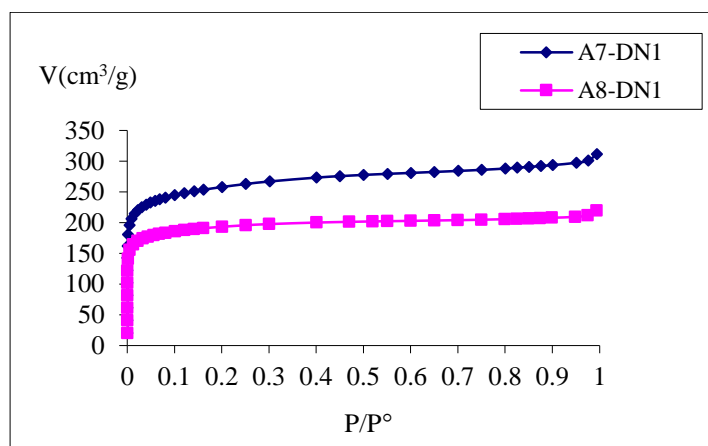


Figure N° 25 : Isotherme d'adsorption de N₂ à 77 K sur charbon actif (Effet de la durée d'activation sur la quantité adsorbée)

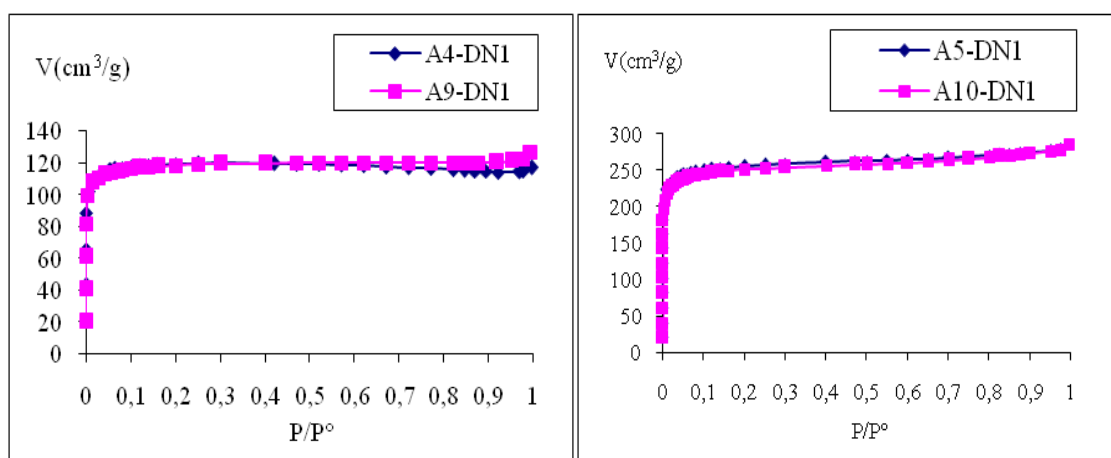


Figure N° 26 : Isotherme d'adsorption de N₂ à 77 K sur charbon actif (Effet de la rampe sur la quantité adsorbée)

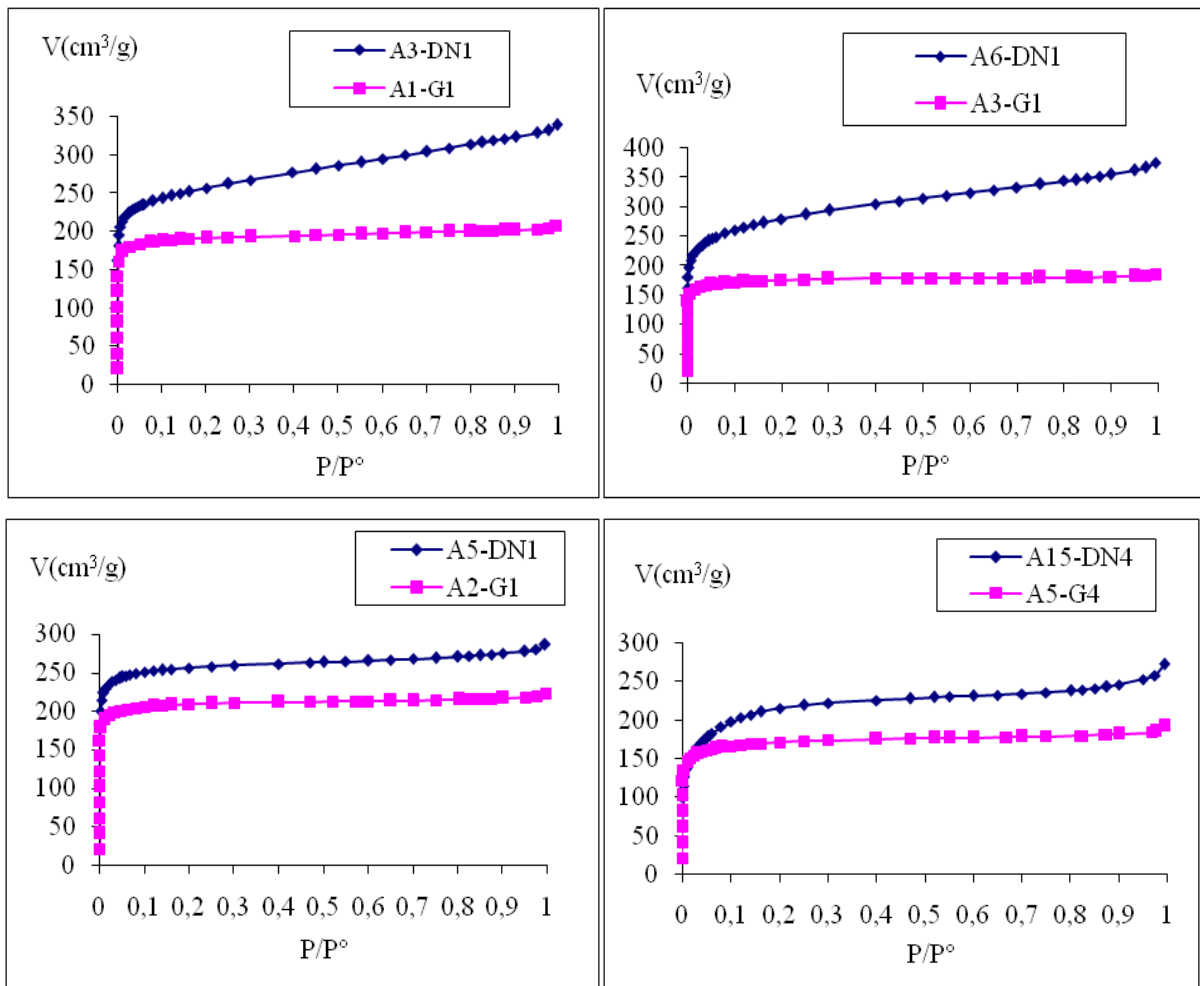


Figure N° 27 : Isotherme d'adsorption de N_2 à 77 K sur charbon actif (Effet de la variété sur la quantité adsorbée)

D'après les figures 22 à 27, nous pouvons émettre ce qui suit :

- **Pour la variété DN :** Une augmentation de volume d'azote adsorbé en fonction de :
 - ✓ la température de d'activation dans les mêmes conditions de carbonisation,
 - ✓ la durée d'activation dans les mêmes conditions de carbonisation,
 - ✓ la température de calcination,
 - ✓ pas d'effet de la vitesse de montée sur la quantité adsorbée.
- **Pour la variété G :** Une augmentation de volume d'azote adsorbé en fonction de :
 - ✓ la température de calcination,
 - ✓ débit d'azote et de dioxyde de carbone.

Par ailleurs, la quantité adsorbée par la variété DN est toujours supérieure à celle adsorbée pour la variété G dans les mêmes conditions de préparation (figure 27).

C. Caractérisations des pores :

Dans la plupart des cas, la microporosité des charbons actifs est associée à une surface externe appréciable, sous forme de mésopores, macropores et surface ouverte. L'importance de la connaissance de cette grandeur est évidente, car les phénomènes d'adsorption qui y ont lieu sont différents, particulièrement du point de vue énergétique. Par conséquent, le calcul de la distribution de la microporosité à partir des isothermes modèles nécessite la soustraction de cette surface de l'isotherme expérimentale, autrement dit, l'isotherme d'adsorption expérimentale doit être décomposée en deux isothermes distinctes : l'isotherme du remplissage des micropores et l'isotherme du recouvrement de la surface externe.

La détermination de la surface externe est basée sur la comparaison des données expérimentales avec une isotherme de référence, Cette isotherme doit être déterminée sous les mêmes conditions sur un matériau non-poreux, généralement un noir de carbone. Dans cette approche, la surface externe correspond à la pente de la partie linéaire du graphe de comparaison. Cette partie se situe généralement dans le domaine $0,2-0,3 < P/P^0 < 0,7-0,8$.

La première isotherme de référence introduite par De Boer a été l'isotherme de l'azote à 77 K sur un noir de carbone. Cette référence a été ensuite développée par Sing sous la forme du α_S plot ; l'inconvénient de cette méthode réside dans le fait qu'elle reste applicable seulement à basse température. Pour des matériaux poreux, ceci présente un inconvénient majeur à cause de la diffusion des molécules d'azote dans les petits pores. Plus tard, d'autres adsorbats ont été proposés comme le CO₂, le benzène et le dichlorométhane [11].

La surface externe et interne (surface des micropores), ainsi que le volume des micropores ont été estimés selon la méthode *t-plot* [62], le volume total des pores a été déterminé par *as* méthode,

Le diamètre moyen des pores (D_p par BET) a été calculé en les assimilant à une forme cylindrique [105] :

$$D_p(\text{nm}) = \frac{4V_T}{S_{\text{BET}}} \quad (43)$$

La linéarisation de l'équation de Dubinin-Radushkevich (DR) décrite dans la partie bibliographique (équation 7), permet de déterminer la taille des micropores (L) et le volume microporeux (W_0) graphiquement. Le graphe de $[\log(W)]$ en fonction de $[\log^2(p^0/p)]$ est appelé courbe de Dubinin-Radushkevich (courbe DR). Le volume microporeux W_0 est déterminé à l'intersection de la courbe DR avec l'axe des ordonnées. La valeur de la pente D ($D = -2,303 \cdot (RT/E)^2$) est liée à l'énergie d'adsorption E. La taille des micropores (L) peut être déterminée par l'équation $L = 2(\beta k)/E$ (pour $E_0 < 20$ kJ/mol.) et $L = 10,8/(E_0 - 11,4)$ pour $E_0 > 20$ kJ/mol), avec $\beta = 0,33$ ($\beta = E/E_0$) et k (paramètre structural) = 12 nm kJ/mol lorsque l'on utilise l'azote à 77 K.

Tableau N° 14 : Paramètres texturaux du modèle de Dubinin-Radushkevich (DR) calculés à partir des isothermes d'adsorption de N₂ à 77,35 K pour les charbons activés

Référence des échantillons	W_0 (cm ³ /g)	W_0^{DR} (cm ³ /g)	E_0 (kJ/mol)	L (nm)	S_{N_2} (m ² /g)
A ₂ -DN ₁	96,38	0,12	15,31	1,57	-
A ₃ -DN ₁	287,07	0,37	18,63	1,29	-
A ₄ -DN ₁	121,05	0,15	20,33	1,21	-
A ₅ -DN ₁	274,15	0,35	19,86	1,21	-
A ₆ -DN ₁	312,6	0,40	17,3	1,39	1295,2
A ₇ -DN ₁	279,25	0,36	18,27	1,31	1182,57
A ₈ -DN ₁	205,11	0,26	19,01	1,26	872,85
A ₉ -DN ₁	122,17	0,16	21,95	1,02	-
A ₁₀ -DN ₁	267,91	0,34	20,33	1,21	-
A ₁₁ -DN ₂	240,43	0,31	19,42	1,24	591,29
A ₁₂ -DN ₃	224,38	0,29	19,01	1,26	844,7
A ₁₄ -DN ₄	159,95	0,20	21,95	1,02	816,54
A ₁₅ -DN ₄	220,29	0,28	15,97	1,5	929,17
A ₁ -G ₁	202,76	0,26	20,33	1,21	-
A ₂ -G ₁	220,29	0,28	20,33	1,21	-
A ₃ -G ₁	184,5	0,24	20,33	1,21	-
A ₄ -G ₁	231,73	0,30	19,42	1,24	-
A ₅ -G ₄	180,71	0,23	19,42	1,24	760,23

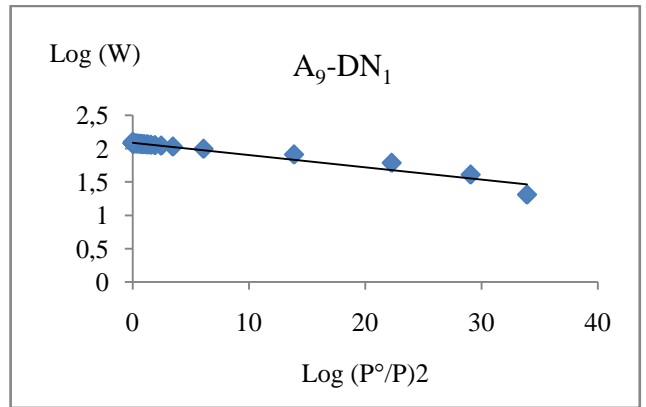
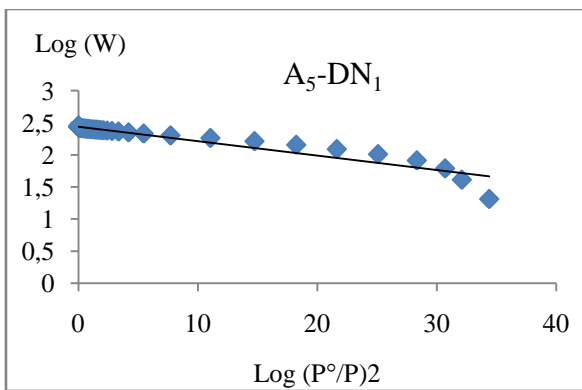
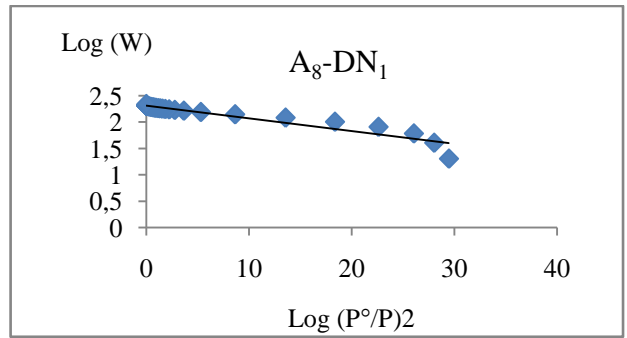
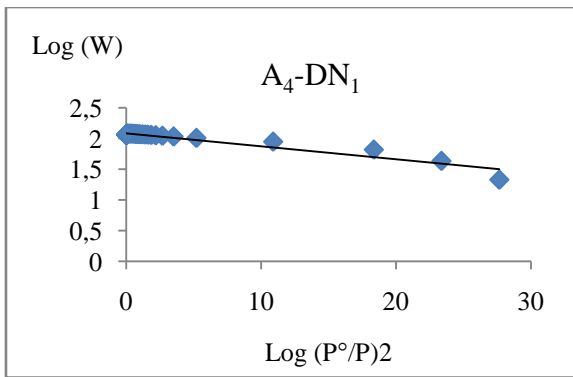
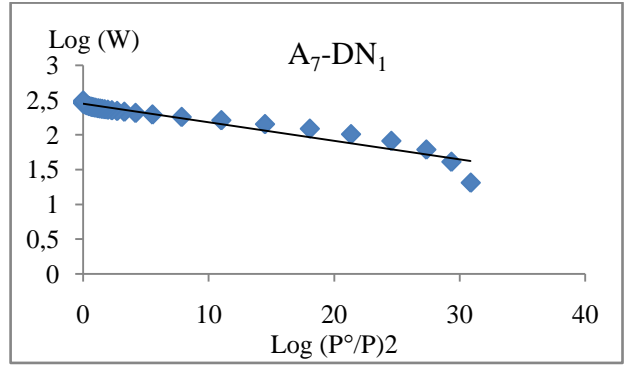
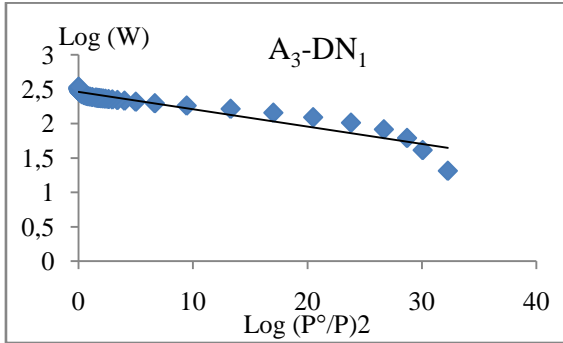
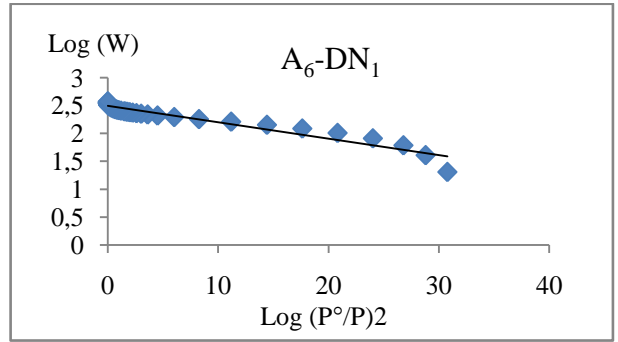
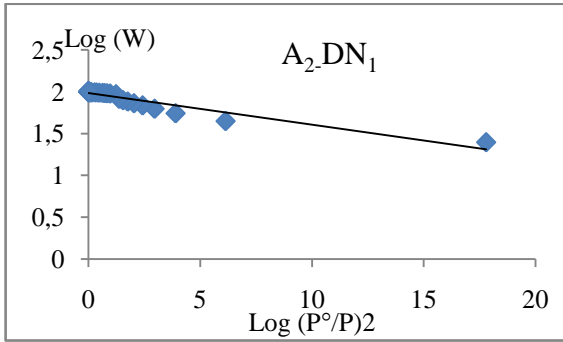
W_0 : volume maximal de vapeur que l'on peut condenser dans les micropores ;

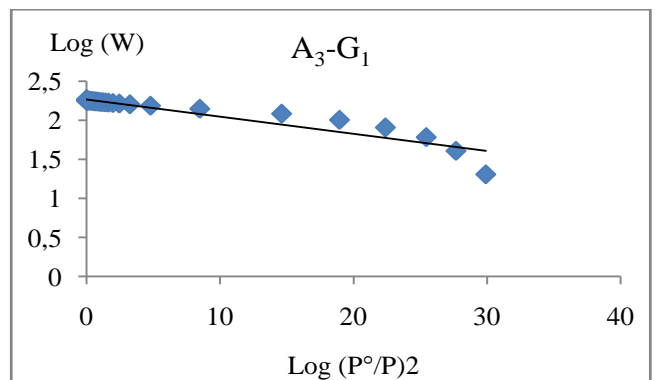
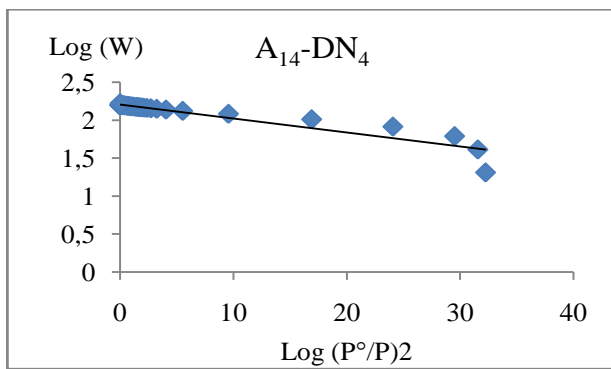
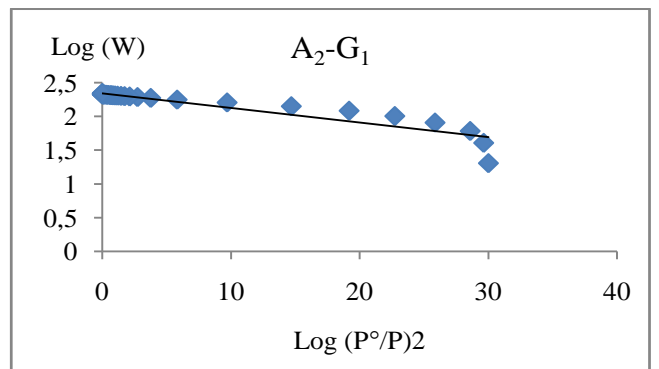
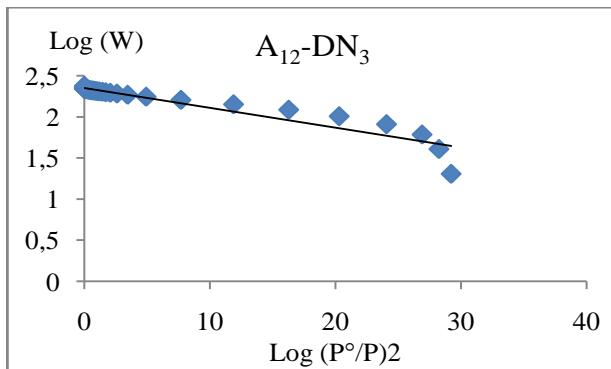
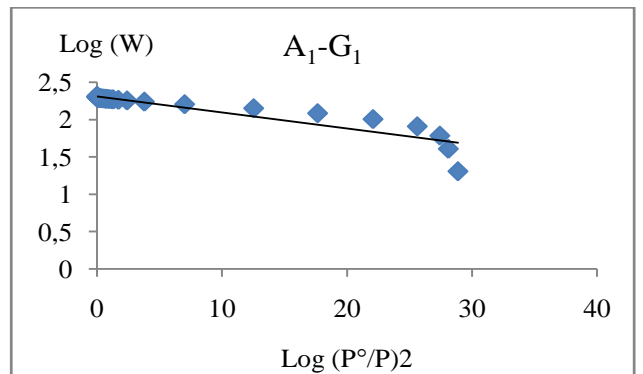
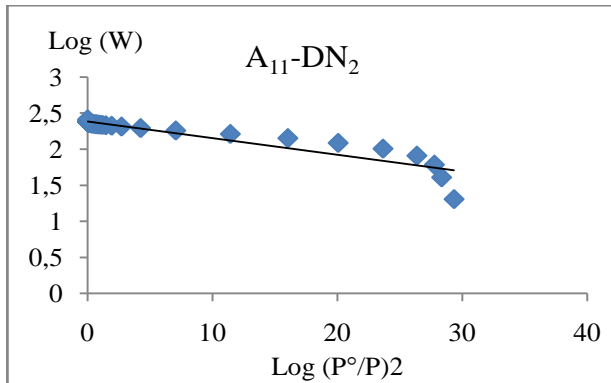
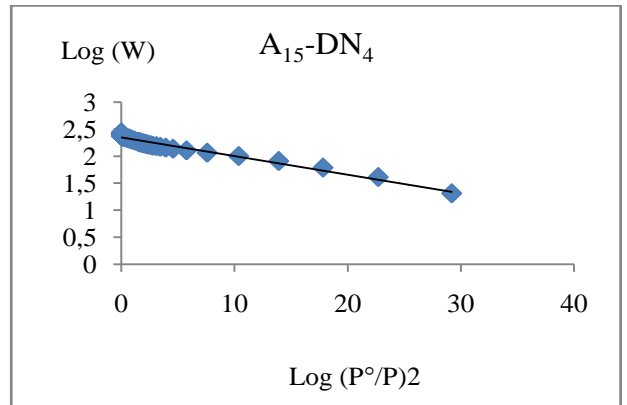
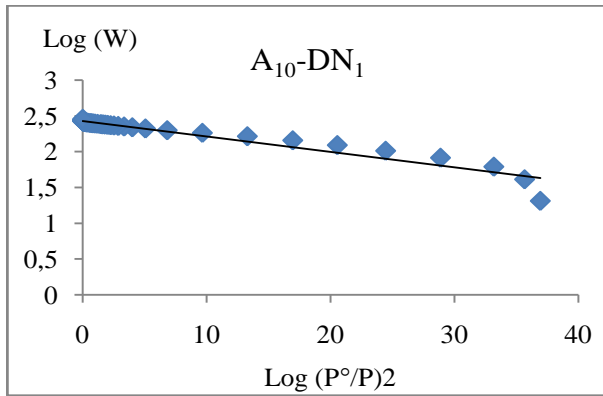
E_0 : Énergie d'adsorption caractéristique ;

W_0^{DR} : Volume du Dubinin-Radushkevich ;

S_{N_2} : surface spécifique équivalente.

D'après les figures (28) et le tableau 14, nous constatons que le volume microporeux augmente avec la température d'activation dans les mêmes conditions de pyrolyse. On remarque que les énergies caractéristiques (E_0 (kJ/mol)) de tous les échantillons sont du même ordre de grandeur, montrant ainsi, des similitudes de porosités.





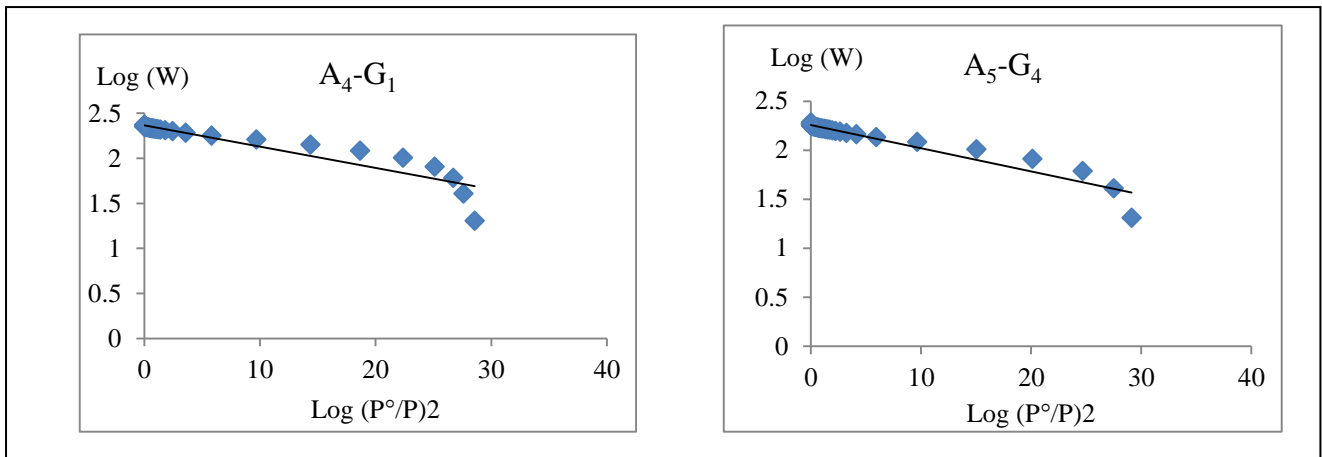


Figure N° 28 Courbes de Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption de l'azote à 77,35 K par les charbons activés.

Tableau N°15 : Caractéristiques texturales calculées à partir des isothermes d'adsorption de N₂ à 77,35 K pour les charbons activés

Précurseur pyrolysé	Type de Four	Rendement de Pyrolysât (%)	Précurseur activés	Caractéristiques de charbons actifs préparés									
				Burn-off (%)	Surface spécifique m ² /g		t-plot			αs méthode	$\frac{S_{\text{micro}}}{S_{\text{BET}}}$	$\frac{V_{\text{micro}}}{V_{\text{T}}}$	D _p (nm)
					Langmuir	BET	S _{EXT} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _T (cm ³ /g)			
P ₁ -DN ₁	Vertical	23,56	A ₁ -DN ₁	0,80	2,01	1,4	3,32	-	-	-	-	-	-
			A ₂ -DN ₁	3,07	433,38	281,11	40,37	240,74	0,13	0,15	0,86	0,84	2,21
			A ₃ -DN ₁	36,55	1225,11	781,70	290,65	491,06	0,27	0,51	0,63	0,52	2,63
P ₂ -DN ₁		23,19	A ₄ -DN ₁	5,36	526,93	344,21	37,68	306,52	0,16	0,17	0,89	0,94	2,06
			A ₅ -DN ₁	32,06	1150,68	747,26	123,91	623,34	0,34	0,43	0,83	0,79	2,31
P ₃ -DN ₁		23,17	A ₆ -DN ₁	29,13	1361,25	865,59	426,05	439,55	0,24	0,56	0,51	0,43	2,62
P ₄ -DN ₁		25,81	A ₇ -DN ₁	50,81	1210	777,95	290,24	487,71	0,27	0,46	0,62	0,58	2,39
			A ₈ -DN ₁	21,52	888,98	573,47	163,1	410,37	0,23	0,32	0,71	0,72	2,28
P ₅ -DN ₁		26,07	A ₉ -DN ₁	1,49	526,53	342,68	44,17	298,51	0,16	0,19	0,87	0,84	2,21
			A ₁₀ -DN ₁	39,84	1129,02	732,73	128,53	604,2	0,33	0,43	0,82	0,77	2,35
P ₆ -DN ₂		27,95	A ₁₁ -DN ₂	26,76	1002,78	649,38	113,26	536,12	0,29	0,38	0,82	0,76	2,36
P ₇ -DN ₃		32,55	A ₁₂ -DN ₃	33,83	950,07	615,63	119,79	495,84	0,27	0,35	0,81	0,77	2,30
P ₈ -DN ₄		32,20	A ₁₃ -DN ₄	4,64	2,60	1,75	0,168	1,58	0,001	-	0,90	-	-
			A ₁₄ -DN ₄	19,40	692,32	449,91	71,89	378,01	0,20	0,25	0,84	0,84	2,20
			A ₁₅ -DN ₄	67,39	1037,14	654,80	369,49	285,32	0,17	0,40	0,43	0,42	2,44
P ₁ -G ₁	Vertical	24,64	A ₁ -G ₁	24,10	854,11	554,46	76,34	478,11	0,26	0,31	0,87	0,83	2,28
P ₂ -G ₁		24,13	A ₂ -G ₁	18,01	928,34	603,91	76,89	527,00	0,29	0,34	0,87	0,85	2,25
P ₃ -G ₁		24,49	A ₃ -G ₁	15,70	787,15	511,11	83,13	427,98	0,23	0,28	0,83	0,82	2,21
P ₄ -G ₁		23,72	A ₄ -G ₁	17,91	989,54	639,89	133,00	506,89	0,28	0,36	0,79	0,77	2,25
P ₅ -G ₄		33,22	A ₅ -G ₄	33,01	775,23	502,00	105,09	396,91	0,21	0,28	0,79	0,75	2,28
P ₉ -DN ₁	Horizontal	25,63	A ₁₆ -DN ₁	74,37	30,56	-	-	-	0	0,023	0	-	3,05
P ₁₀ -DN ₁		25,52	A ₁₇ -DN ₁	74,48	89,03	-	-	-	0,036	0,052	0,68	-	2,34
P ₁₁ -DN ₁		26,24	A ₁₈ -DN ₁	73,75	295,46	-	-	-	0,009	0,214	0,04	-	2,90

**Tableau N° 16 : Caractéristiques texturales calculées à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N₂ à 77,35 K
Pour quelques charbons activés**

Précurseur pyrolysé	Précurseur activés	Surface spécifique m ² /g			Diamètre des pores (nm)			Volume total des pores (cm ³ /g)		
		Par la méthode BET	BJH adsorption cumulative	BJH désorption cumulative	Par la méthode BET	BJH adsorption	BJH désorption	Par la méthode BET	BJH adsorption	BJH désorption
P ₁ -DN ₁	A ₃ -DN ₁	781,70	156,03	214,30	2,63	4,24	4,21	0,51	0,16	0,22
P ₂ -DN ₁	A ₄ -DN ₁	344,21	2,08	-	2,06	3,52	-	0,17	0,0018	-
	A ₅ -DN ₁	747,26	40,34	87,17	2,31	5,53	3,98	0,43	0,05	0,08
P ₃ -DN ₁	A ₆ -DN ₁	865,59	179,54	266,28	2,62	4,31	3,75	0,56	0,19	0,25
P ₄ -DN ₁	A ₇ -DN ₁	777,95	99,91	168,93	2,39	4,32	3,51	0,46	0,10	0,14
	A ₈ -DN ₁	573,47	44,35	81,30	2,28	4,71	3,48	0,32	0,052	0,070
P ₅ -DN ₁	A ₉ -DN ₁	342,68	7,82	13,46	2,21	7,37	4,47	0,18	0,014	0,015
	A ₁₀ -DN ₁	732,73	43,71	100,93	2,35	5,88	3,94	0,43	0,064	0,099
P ₆ -DN ₂	A ₁₁ -DN ₂	649,38	44,83	89,30	2,36	5,91	4,34	0,38	0,066	0,097
P ₇ -DN ₃	A ₁₂ -DN ₃	615,63	35,00	66,99	2,30	5,73	4,06	0,35	0,050	0,067
P ₈ -DN ₄	A ₁₄ -DN ₄	449,91	13,30	25,33	2,20	6,19	4,11	0,24	0,020	0,026
	A ₁₅ -DN ₄	654,80	73,41	144,00	2,44	5,83	3,97	0,39	0,107	0,143
P ₁ -G ₁	A ₁ -G ₁	554,46	23,33	45,54	2,28	5,53	3,80	0,31	0,032	0,043
P ₂ -G ₁	A ₂ -G ₁	603,91	18,57	49,96	2,25	5,78	3,65	0,33	0,026	0,045
P ₃ -G ₁	A ₃ -G ₁	511,11	17,01	38,73	2,21	4,75	3,35	0,28	0,020	0,032
P ₄ -G ₁	A ₄ -G ₁	639,89	34,19	73,91	2,25	4,26	3,25	0,36	0,036	0,060
P ₅ -G ₄	A ₅ -G ₄	502,00	28,66	43,33	2,28	5,43	3,87	0,28	0,039	0,042

D'après les tableaux 15 et 16, nous en déduisons les observations suivantes :

- Nous constatons un rapport plus de 3/2 entre la surface BET et la surface de Langmuir (cette différence est très grande), ceci est dû au fait que l'ensemble des composés mesurés sont des microporeux. L'équation de Langmuir nous donne la valeur de la quantité limite adsorbable qui correspond à la saturation de la surface. La valeur des deux méthodes indique la variation comparative de la surface spécifique en fonction des états d'activation ;
- La surface spécifique et le volume des pores dépendent fortement de la température d'activation. La surface des micropores, le volume des micropores et le volume total des pores augmentent avec l'augmentation de la température d'activation, conséquence de la création de nouveaux micropores pendant l'activation (justifiée par le volume et la surface des micropores) ;
- La surface spécifique et le volume total des pores, et les volumes de micropore des charbons actifs résultant seulement du traitement thermique (pyrolyse) étaient sensiblement inférieurs à ceux des charbons actifs obtenus par l'activation par CO₂ ;
- Une augmentation du Burn-off entraîne une augmentation du volume total des pores et une augmentation de la surface externe ;
- Le CO₂ réagit avec des atomes de carbone pour ouvrir les pores fermés et pour agrandir les micropores existants, ayant pour résultat une augmentation de la porosité ;
- Selon les travaux de Rodríguez-Reinoso [106], le CO₂ peut aussi bien ouvrir les pores fermés qu'élargir les pores existants par l'activation, augmentant ainsi l'accessibilité des petits pores aux molécules d'un adsorbant ;
- La porosité peut, avoir augmenté, par l'élargissement des pores existants lors de l'étape de la pyrolyse et en créant de nouveaux pores dans l'étape d'activation. La porosité du charbon actif dépend des conditions d'activation, à savoir la température, le temps et le gaz utilisé [32]. La microporosité du charbon actif est développée dans l'étape d'activation (gazéification par CO₂), avec l'avantage d'un plus grand volume de mésopores et un volume inférieur de macropores [107] ;
- L'activation physique au dioxyde de carbone est favorisée par une augmentation du débit du gaz oxydant ;

- Pendant l'activation physique par CO_2 , la diffusion de l'agent oxydant comporte le déplacement des impuretés et de la consommation du carbone pour créer la porosité selon la réaction suivante : $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ [32] ;
- Les charbons actifs étudiés étaient principalement microporeux, comme indiqué par les résultats cités dans le tableau 15 ;
- Les rapports du volume de micropores au volume total de pores de charbons actifs en grains (fraction 1) des deux variétés sont supérieurs à ceux des charbons actifs en poudres (fraction 4), indiquant ainsi une augmentation de la fraction du volume de micropore avec l'augmentation des tailles des grains ;
- La surface spécifique, les volumes de pore de micropore, et le volume total de pore de charbons actifs sont sensiblement plus grands après 4 h d'activation qu'après 2 h de l'activation ($A_7\text{-DN}_1$ et $A_8\text{-DN}_1$), ce qui illustre l'effet de la durée d'activation ;
- Les valeurs de $S_{\text{mico}}/S_{\text{BET}}$ indiquent la prédominance de volume des micropores, et ils sont compatibles avec les valeurs calculées de $V_{\text{micro}} / V_{\text{T}}$;
- Dans les mêmes conditions de préparation dans le four horizontal, on remarque que la surface spécifique de charbon actif augmente avec l'augmentation de la durée d'activation ($A_{16}\text{-DN}_1$, $A_{17}\text{DN}_1$, $A_{18}\text{-DN}_1$) ;
- La comparaison entre la surface spécifique BET et la surface cumulée obtenue par la méthode BJH peut fournir certaines indications sur la forme des pores présents dans le solide :

☒ La surface spécifique $S_{\text{BET}} > S_{\text{Cumulé}}$, ce qui indique la présence de micropores dans le solide (les pores contiennent de nombreuses cavités sphéroïdales).

☒ $S_{\text{Cumulé}} < S_{\text{BET}}$, on peut penser que l'aire BET peut être due non seulement aux mésopores, mais aussi à des micropores qui ne sont pas pris en compte dans le calcul de l'aire cumulative. Dans ce cas, l'observation de l'allure de l'isotherme d'adsorption permet de vérifier cette hypothèse.

☒ Il est aussi possible de trouver $S_{\text{Cumulé}} < S_{\text{BET}}$, lorsque l'hystérésis est du type H3 : En effet, dans le cas où l'adsorbant contient des mésopores très larges dans lesquels la condensation capillaire se produit à des pressions relatives $> 0,9$, il n'est pas facile de mettre en évidence un palier de saturation indiquant que tous les mésopores sont remplis.

D. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique très utilisée pour identifier les espèces présentes à la surface des solides. Le domaine infrarouge moyen ($4000 > \nu > 200 \text{ cm}^{-1}$) correspond au domaine d'énergie vibrationnel des molécules, états qui dépendent de certaines propriétés moléculaires telles que : la symétrie de la molécule, les constantes de force interatomiques, le moment d'inertie autour de certains axes,...etc.

Les molécules qui absorbent la lumière infrarouge doivent posséder des liaisons polarisées, La molécule placée dans un champ électromagnétique de fréquence ν , initialement à l'état quantique E , peut passer à l'état excité \acute{E} , si la condition de Bohr (condition de résonance) est satisfaite, c'est-à-dire si :

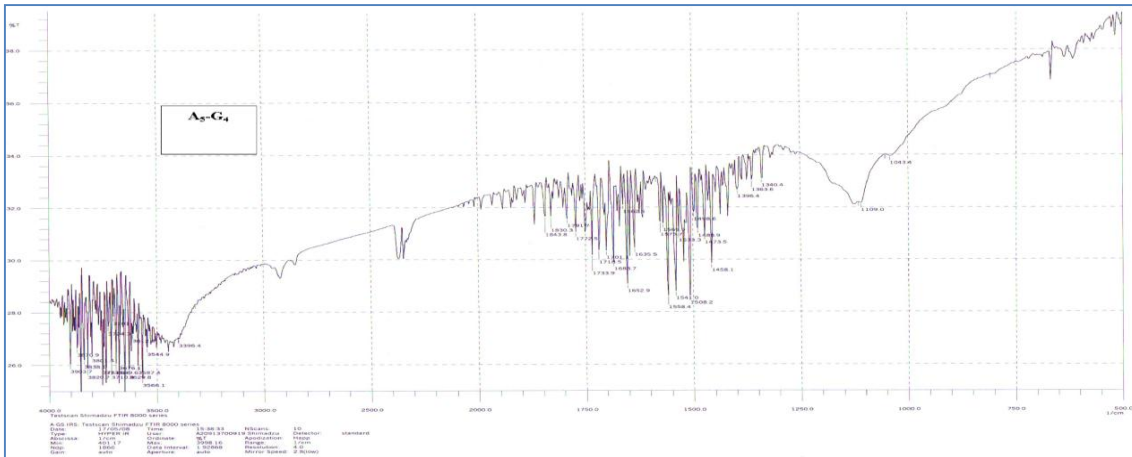
$$\Delta E = \acute{E} - E = h\nu \quad (44)$$

Où h est la constante de Planck.

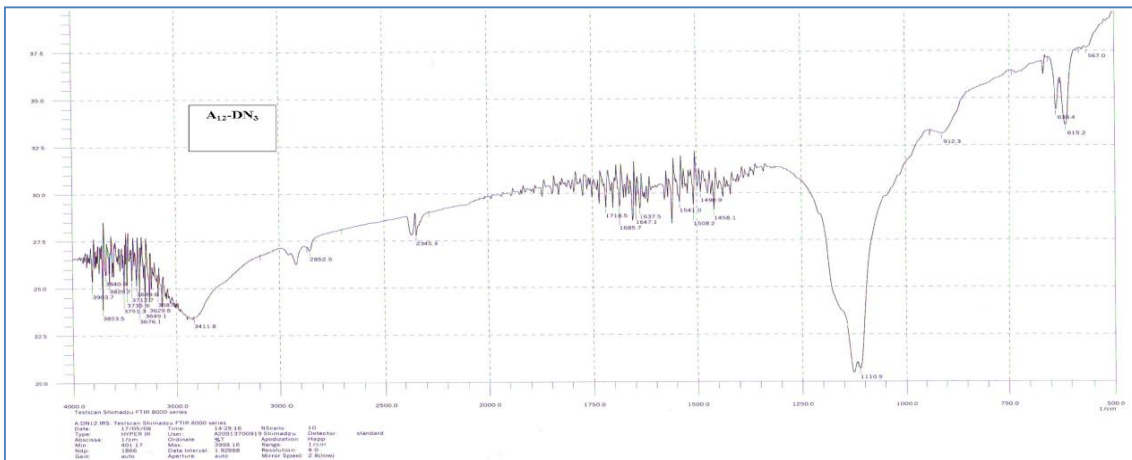
L'analyse infrarouge a été effectuée sur un spectromètre à transformée de Fourier FTIR-8300 (SHIMADZU) dont la gamme de fréquences est comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} . L'échantillon est une poudre que l'on met sous forme d'une pastille aussi mince que possible pour qu'elle soit transparente aux rayons infrarouge, La poudre est finement broyée et tamisée et ensuite mélangée avec du KBr (1/300 en poids).

A titre indicatif, nous avons reporté 3 spectres infrarouges des 3 types d'échantillons sur les figures 29 (a, b et c) et les principales caractéristiques sont illustrées par le tableau 17.

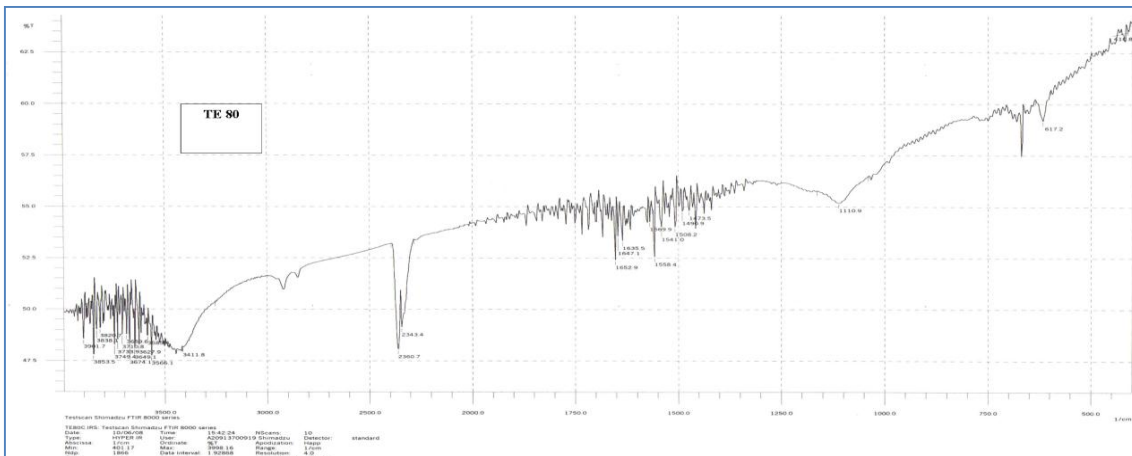
Ces résultats confirment qualitativement ceux obtenus lors de l'analyse élémentaire des échantillons.



Échantillon A5-G4



Échantillon A12-DN3



Charbon actif commercial NC 80

Figure N° 29 : Spectres Infrarouge (Ft-IR) de nos échantillons et du charbon actif commercial TE80

Tableau N°17 : Caractéristiques des charbons actifs analysés par spectroscopie infrarouge (Ft-IR)

Échantillons activés	Caractéristiques de charbons actifs préparés par la spectroscopie infrarouge (IR)			Références
	Nombres d'ondes (cm ⁻¹)		Liaisons	
	Dans ce travail	Dans la bibliographie		
A ₄ -DN ₁	418,5 1451,9-1432,6 1651-1504,4 1732 2351 3604,7-3417,6 3915,1-3616,3	1480-1430 1650-1500 1730 3600-3300	-CH ₃ et -CH ₂ (vibration de déformation dans les esters, hydrocarbures) C=C (vibration de valence dans les cycles aromatiques) C=O (vibrations de valence dans C=O) OH (vibrations de valence dans les hydroxyles, acides et phénols)	[108, 109]
A ₆ -DN ₁	418,5 443,6 472,5 1076,9 1434,9-1338,5 1456,2 1471,6-1456,2 1494,7-1487 1651-1506,3 1681,8 1699,2 1770,5-1651 1888,2-1606,6 2389,6-2351,1 3604,7-3521,8 3940,3-3625,9	1120-1070 1430-1360 1458 1480-1430 1500-1480 1650-1500 1684 1698 1770-1650 1900-1600 3600-3300	C-O (Vibration de valence dans les hydroxyles secondaire) Vibration de déformation O-H et C-H dans les hydroxyles, acides, phénols, oléfines et méthyles CH ₃ COO (vibrations de valence de C=O dans l'ethers) -CH ₃ et -CH ₂ (vibration de déformation dans les esters, hydrocarbures) Vibration de cycle (dans les aromates) C=C (vibration de valence dans les cycles aromatiques) CONH (vibrations de valence de C=O dans les cycles amides) COO (vibrations de valence de COO) Vibration de valence de C=O dans les carbonyles C=O (vibrations de valence dans les substances carbonylées) OH (vibrations de valence dans les hydroxyles, acides et phénols)	[108, 109]

A ₇ -DN ₁	418,5 667,3 1012,6 1091,6 1417,6-1384,8 1454,2 1469,7 1504,4-1487 1651-1504,4 1770,5-1651 1841,9-1789,8 3604,7-3382,9 3940,3-3625,9	1060-1000 1120-1070 1430-1360 1458 1461 1500-1480 1650-1500 1770-1650 1840-1780 1780-1720 3600-3300	C-O (Vibration de valence dans les hydroxyles primaires) C-O (Vibration de valence dans les hydroxyles secondaire) Vibration de déformation O-H et C-H dans les hydroxyles, acides, phénols, oléfines et méthyles CH ₃ COO (vibrations de valence de C=O dans l'ethers) C=O (vibrations de valence dans les groupes carboxyliques) Vibration de cycle (dans les aromates) C=C (vibration de valence dans les cycles aromatiques) Vibration de valence de C=O dans les carbonyles C=O (vibration de valence dans les anhydrides d'acides) OH (vibrations de valence dans les hydroxyles, acides et phénols)	[108, 109]
A ₈ -DN ₁	1458,1-1398,3 1458,1 1473,5 1490,9 1508,2 1647,1-1508,2 1647,1 1772,5-1647,1 2923-2846,1 3618,2-3411,8 3932-3629,2	1450-1000 1458 1507 1650-1500 1648 1770-1650 3300-2800 3600-3300	Divers formules des groupes de surface de l'oxygène tels que : OH dans les phénols et les structures carboxyles, C-O-C dans les éthers, CH ₃ COO (vibrations de valence de C=O dans l'ethers) C=C (vibration de valence dans les cycles aromatiques) C=C (vibration de valence dans les cycles aromatiques) C=O (vibrations de valence dans quinines) Vibration de valence de C=O dans les carbonyles C-H (vibration de valence dans les aliphatiques, oléfines et les aromatiques) OH (vibrations de valence dans les hydroxyles, acides et phénols)	[108-111]

A ₉ -DN ₁	666,7 1458,1 1490,9 1508,2 1647,1-1508,2 1685,7 1772,5-1685,7 2360,7-2345,3 2851,8 2925,9 3587,4-3411,8 3903,7-3629,8	1458 1507 1650-1500 1684 1770-1650 2850 2920 3600-3300	CH ₃ COO (vibrations de valence de C=O dans l'ethers) C=C (vibration de valence dans les cycles aromatiques) C=C (vibration de valence dans les cycles aromatiques) CONH (vibrations de valence de C=O dans les cycles amides) Vibration de valence de C=O dans les carbonyles CH ₂ Vibration asymétrique et symétrique de CH ₂ OH (vibrations de valence dans les hydroxyles, acides et phénols)	[108-110]
A ₁₀ -DN ₁	620 1043,5 1473; 1458, 1508,2; 1541 1718,5 2852,5; 2910 3411,8	1118 1458 1507 1546 1770-1650	COH (vibration de valence de OH) CH ₃ COO (vibrations de valence de C=O dans l'ethers) C=C (vibration dans les cycles aromatiques) CONH (vibrations de valence de C=O dans les cycles amides) Vibration de valence de C=O dans les carbonyles C=O (vibration de valence dans les aldéhydes, cétones et acide carboxylique), Vibration de valence de C=O dans les carbonyles	[108-110]
A ₁₁ -DN ₂	1111,1 1458,1 1506,3 1541 1558,4 1652,9-1635,5 1699,2 1772,5-1652,9 3587,4-3419,6	1118 1458 1507 1546 1558 1650-1500 1700 1770-1650 3600-3300	COH (vibration de valence de OH) CH ₃ COO (vibrations de valence de C=O dans l'ethers) C=C (vibration dans les cycles aromatiques) CONH (vibrations de valence de C=O dans les cycles amides) C=O (vibrations de valence dans C=O) C=C (vibration de valence dans les cycles aromatiques) C=O (vibration de valence dans les aldéhydes, cétones et acide carboxylique), Vibration de valence de C=O dans les carbonyles OH (vibrations de valence dans les hydroxyles, acides et phénols)	[108-112]

A ₁₂ -DN ₃	1125-1110,9 1458,1 1508,2 1541 1647,1 1685,7 1718,5 2852,5 3411,8	1160-1000 1458 1507 1546 1648 1684 1719 2850 3600-3300	C-O (éthers saturés) CH ₃ COO (vibrations de valence de C=O dans l'éthers) C=C (vibration de valence dans les cycles aromatiques) CONH (vibrations de valence de C=O dans les cycles amides) C=O (vibrations de valence dans quinines) CONH (vibrations de valence de C=O dans les cycles amides) C=O (vibration de valence dans les aldéhydes, cétones ou acide carboxylique) CH ₂ OH (vibrations de valence dans les hydroxyles, acides et phénols)	[108-110, 113]
A ₁₃ -DN ₄	418,5 1434,9-1361,7 1456,2 1494,7-1471,6 1645,2-1504,4 1681,8 1693,4 1770,5-1645,2 1888,2-1608,6 1940,3 2399,9-2351,1 3604,7-3500,6 3940,3-3625,9	1430-1360 1458 1650-1500 1684 1694 1770-1650 1900-1600 3600-3300	Vibration de déformation O-H et C-H dans les hydroxyles, acides, phénols, oléfines et méthyles CH ₃ COO (vibrations de valence de C=O dans l'éthers) C=C (vibration de valence dans les cycles aromatiques) CONH (vibrations de valence de C=O dans les cycles amides) C=O (vibrations de valence dans les cétones aliphatiques) Vibration de valence de C=O dans les carbonyles C=O (vibrations de valence dans les substances carbonylées) OH (vibrations de valence dans les hydroxyles, acides et phénols)	[108, 109]
A ₁₄ -DN ₄	1419,5-1388,7 1458,1 1647,1-1508,2 1772,5-1662,5 2376,1-2345,3 3587,4-3403,8 3903,7-3620,1	1430-1360 1458 1650-1500 1770-1650 3600-3300	Vibration de déformation O-H et C-H dans les hydroxyles, acides, phénols, oléfines et méthyles CH ₃ COO (vibrations de valence de C=O dans l'éthers) C=C (vibration de valence dans les cycles aromatiques) Vibration de valence de C=O dans les carbonyles OH (vibrations de valence dans les hydroxyles, acides et phénols)	[108, 109]

A ₁₅ -DN ₄	1111,1-1083,3 1419,5-1388,7 1458,1 1490,9-1473,5 1647,1-1508,2 1647,1 1751,2-1647,1 1845,7-1793,7 2907,4 3587,4-3407,4 3903,7-3620,1	1120-1070 1430-1360 1458 1650-1500 1648 1770-1650 3600-3300	Vibration de valence C-O (hydroxyle secondaire) Vibration de déformation O-H et C-H dans les hydroxyles, acides, phénols, oléfines et méthyles CH ₃ COO (vibrations de valence de C=O dans l'éthers) C=C (vibration de valence dans les cycles aromatiques) C=O (vibrations de valence dans quinines) Vibration de valence de C=O dans les carbonyles OH (vibrations de valence dans les hydroxyles, acides et phénols)	[108, 109]
A ₁ -G ₁	1504,4 1539,4 1558,4 1651 2846,1 2923 3585,4-3417,6 3706-3625,9 3867-3733	1507 1546 1558 1648 3600-3300 3700-3600	C=C (vibration de valence dans les cycles aromatiques) CONH (vibrations de valence de C=O dans les cycles amides) C=O (vibrations de valence dans C=O) C=O (vibrations de valence dans quinines) OH (vibrations de valence dans les hydroxyles, acides et phénols) OH (vibrations de valence dans les alcools, acides et phénols)	[108-110]
A ₂ -G ₁	1336,5 1456,2 1504,4-1487 1556,4 1573,8 1645,2 1732-1651 2351,1 2673 2701,9 3417,6-3645,2	1458 1500-1480 1558 1580 1648 1770-1650 3650-3200	CH ₃ COO (vibrations de valence de C=O dans l'éthers) Vibration de cycle (dans les aromates) C=O (vibrations de valence dans C=O) C=C (vibration de valence qui augmente par la présence des groupes couplés de carbonyles) C=O (vibrations de valence dans quinines) Vibration de valence de C=O dans les carbonyles O-H (vibration de valence dans les alcools et phénols)	[108-111]

A ₃ -G ₁	592,1 1109 1396,4-1363,6 1458,1 1508,2 1541 1558,4 1569,9 1577,7 1683,7 1652,9-1772,5 3421,5	590 1160-1000 1430-1360 1458 1507 1546 1558 1570 1579,7 1684 1770-1650 3650-3200	HSO ₄ , SO ₄ (vibration de valence de S=O et S-O) Vibration de valence de C-O dans les éthers saturés) Vibration de déformation O-H et C-H dans les hydroxyles, acides, phénols, oléfines et méthyles, CH ₃ COO (vibrations de valence de C=O dans l'éthers) C=C (vibration de valence dans les cycles aromatiques) CONH (vibrations de valence de C=O dans les cycles amides) C=O (vibrations de valence dans C=O) Vibration de déformation des anneaux aromatiques C=C (vibration de valence dans les cycles aromatiques) CONH (vibrations de valence de C=O dans les cycles amides) Vibration de valence de C=O dans les carbonyles O-H (vibration de valence dans les alcools et phénols)	[108-110]
A ₄ -G ₁	418,5 617,2 669,3 1109 1338,5 1436,9-1363,6 1458,1 1488,9 1496,7 1506,3 1521,7 1541 1558,4 1652,9-1506,3 1683,7 1772,5-1652,9 1843,8-1791,7 2360,7-2343,4 3917,2-3419,6	1120-1070 1430-1360 1458 1507 1546 1558 1650-1500 1684 1770-1650	Vibration de valence C-O (hydroxyle secondaire) Vibration de déformation O-H et C-H dans les hydroxyles, acides, phénols, oléfines et méthyles, CH ₃ COO (vibrations de valence de C=O dans l'éthers) C=C (vibration de valence dans les cycles aromatiques) CONH (vibrations de valence de C=O dans les cycles amides) C=O (vibrations de valence dans C=O) C=C (vibration de valence dans les cycles aromatiques) CONH (vibrations de valence de C=O dans les cycles amides) Vibration de valence de C=O dans les carbonyles	[108-110]

A ₅ -G ₄	1109 1363,6-1340,4 1458,1 1488,9-1473,5 1508,2 1652,3-1508,2 1662,5 1701 1830,3-1718 2185,1 2666,6 2703,7 3396,4-3699,6	1120-1070 1360-1030 1458 1480-1420 1507 1650-1500 1660 1700 1840-1780 1780-1720 3650-3200	Vibration de valence C-O (hydroxyle secondaire) C-N Vibration de valence (dans les amides et les amines) CH ₃ COO (vibrations de valence de C=O dans l'ethers) Vibration de déformation (C-H dans les structures aliphatiques) C=C (vibration de valence dans les cycles aromatiques) C=C (vibration de valence dans les cycles aromatiques) O-H (vibration de valence dans les acides carboxyliques) C=O (vibration de valence dans les aldéhydes, cétones ou acide carboxylique) C=O (vibration de valence dans les anhydrides d'acides) O-H (vibration de valence dans les alcools et phénols)	[108-113]
Charbon actif commercial TE80	617,2 663,4 1110,9 1473,5 1490,9 1508,2 1558,4 1647,1 1652,9-1508,2 2360,7-2343,4 2846,1 2903,8 3649,1-3411,8 3901,7-3674,1	1118 1507 1558 1648 1650-1500 2850 3650-3200	COH (vibration de valence de OH) C=C (vibration de valence dans les cycles aromatiques) C=O (vibrations de valence dans C=O) C=O (vibrations de valence dans quinines) C=C (vibration de valence dans les cycles aromatiques) CH ₂ O-H (vibration de valence dans les alcools et phénols)	[108-110]

E. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le balayage microscopique effectué sur les différents charbons actifs est représenté sur la figure 30. On remarque une croissance de la porosité en passant du brut au pyrolysé puis activé. Ceci est révélé par l'apparition d'une certaine hétérogénéité superficielle.

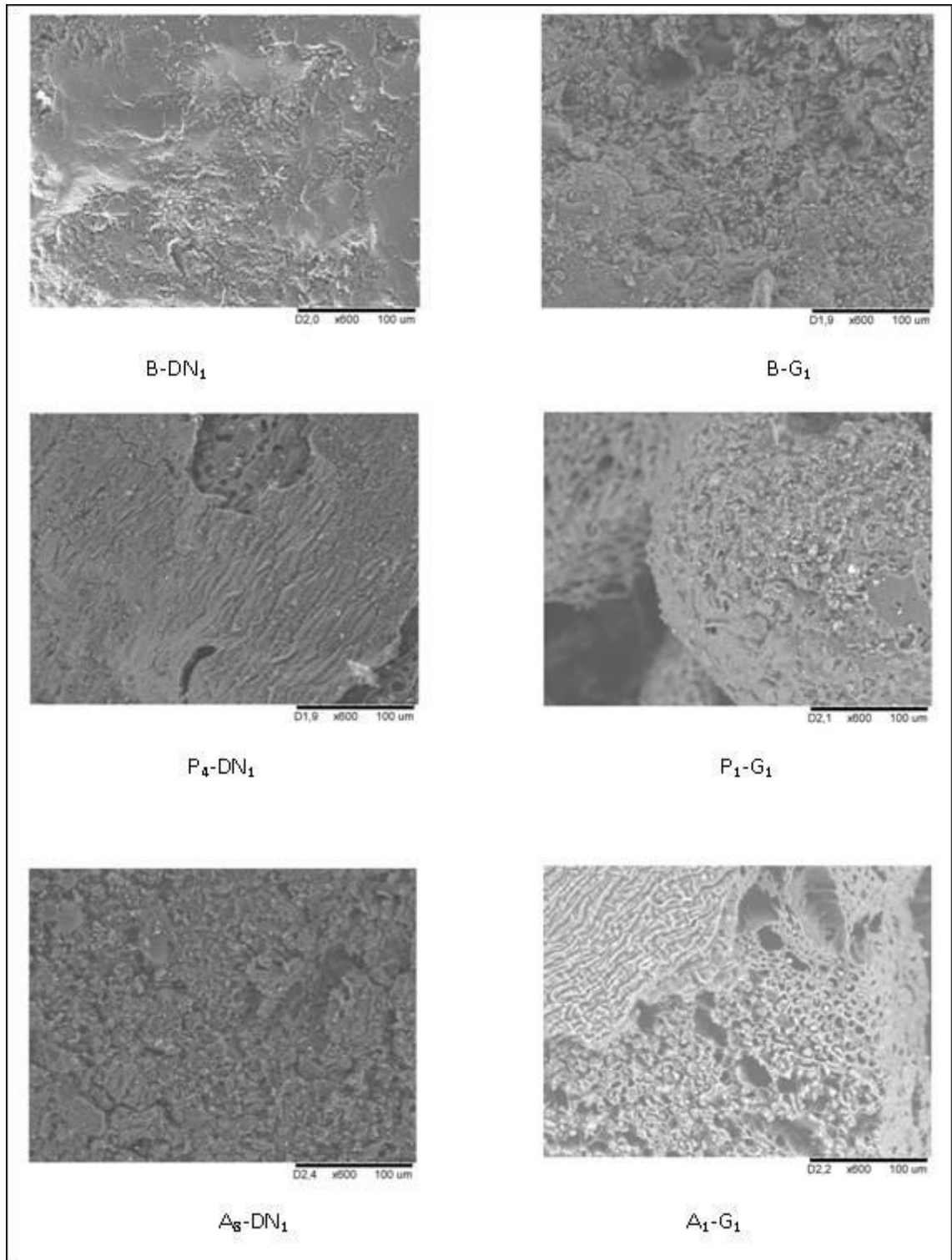


Figure N° 30 : Photos obtenues par microscopie électronique à balayage, des charbons actifs étudiés dans ce travail

F. Étude de l'adsorption du 4-Chlorophénol comparée avec la littérature

a. Introduction

Les composés organiques contenus dans les eaux naturelles sont d'une part, responsables d'un certain nombre de problèmes, coloration et odeur notamment, et d'autre part, ils sont quelque fois toxiques pour l'être humain et l'environnement [114].

Le phénol et les dérivés phénoliques sont largement utilisés dans les procédés industriels. En effet, ils sont présents lors de la production de pesticides, dans l'industrie du bois et sont un signe de pollution des eaux. Dès 1938, ces dérivés, très toxiques, étaient déjà reconnus comme une des causes possibles de maladies professionnelles. Pour éviter tout risque de contamination, des normes ont été fixées ; Ainsi en Europe, la concentration totale maximale admise en composés phénoliques a été fixée à 0,5 µg/l (chaque composé phénolique ne doit pas dépasser 0,1 µg/l) dans les environnements aquatiques. Les Chlorophénols, dérivés du phénol, ne comportant que quelques atomes de chlore servent surtout de produits intermédiaires dans la synthèse de phénols plus chlorés ou de dérivés des Chlorophénols, tels que les herbicides à acide chlorophénoxyacétique. Certains Chlorophénols peuvent aussi être formés par la chloration de substances humiques ou d'acides carboxyliques naturels au cours de la chloration de l'eau potable des réseaux publics de distribution [115]. Tous les Chlorophénols sont solides à la température ambiante (points de fusion allant de 33 à 191°C), sauf le 2-Chlorophénol, un liquide dont le point de fusion se trouve à 9°C. La plupart des Chlorophénols et tous leurs sels de sodium sont solubles dans l'eau. Leur solubilité est faible pour certains, y compris le pentachlorophénol (solubilité : 9,6 mg/L à 20 °C). Leurs pressions de vapeur sont faibles dans le cas des composés à poids moléculaire élevé, ils sont rapidement absorbés par ingestion, par inhalation ou par contact avec la peau [116, 117]. Ils s'accumulent surtout dans le foie et les reins des animaux de laboratoire et, à un degré moindre, dans le cerveau, les muscles et les tissus adipeux [117].

Les effets toxiques des Chlorophénol sont directement proportionnels à leur degré de chloration [118]. Le Seuil de perception olfactive du 4-chlorophénol est 0,1 µg/l [119]. Les composés aromatiques, et plus particulièrement les phénols substitués, sont des composés toxiques. De nombreuses directives imposent des concentrations minimales de ces produits dans les eaux à potabiliser et de rejet [120], En effet, les dérivés du phénol donnent une odeur et un goût à l'eau potable à des concentrations inférieures à 0,005 mg/l [121].

L'adsorption des solutés en solution aqueuse est une méthode expérimentale assez simple mais son interprétation reste complexe, on trouve cependant des revues très complètes à ce sujet [43].

Le charbon actif est l'adsorbant le plus fréquemment employé dans les traitements et l'épuration des eaux, en raison de sa capacité d'adsorption, sa surface spécifique, sa structure microporeuse et son affinité pour les composés organiques [122, 123].

Habituellement pour obtenir une isotherme en solution aqueuse, il faut déterminer préalablement la cinétique d'adsorption du soluté, ce qui conduit à la valeur du temps d'équilibre nécessaire pour mesurer l'isotherme en question. La représentation graphique d'une isotherme en solution considère la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre.

Le but de cette partie est d'évaluer la capacité d'adsorption du 4-Chlorophénol sur nos échantillons et sur un charbon actif commercial TE 80 dans un milieu aqueux. Le choix de cette molécule, est son caractère nuisible pour l'environnement et, d'autre part, la facilité de son dosage dans l'eau. L'eau est préférentiellement adsorbée sur les sites oxygénés à la surface du charbon [124]. L'adsorption de l'eau réduit la surface et/ou le volume microporeux du charbon accessible au 4-Chlorophénol.

b. Protocoles expérimentaux

La figure 31 illustre le dispositif utilisé pour l'adsorption du 4-Chlorophénol. Elle est réalisée dans une série de petits flacons en verre de 30 ml. 0,1 g d'adsorbant est mélangés avec 25 ml de solution micropolluante de concentration variable. Le mélange est mis sous agitation pendant 72 h au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est établi. Le mélange résultant est ensuite filtré en utilisant des filtres en plastique (0,2 μm). Les filtrats sont enfin analysés par UV-VIS ($\lambda = 282 \text{ nm}$) (JASCO MODELE UV-970/975). Les isothermes d'adsorption sont réalisées à température ambiante ($25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$).

Un calcul simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé : La quantité de produit adsorbée exprimée en milligramme ou en gramme de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_0 - C_e) V/m \quad (45)$$

Où :

Q_e : La quantité de polluant adsorbée par unité de masse d'adsorbant (en mg.g^{-1}) ;

C_0 : La concentration initiale (mg.L^{-1}) ;

C_e : La concentration résiduelle à l'équilibre (mg.L^{-1}) ;

V : Le volume de l'adsorbat (L) ;

m : La masse de l'adsorbant (g) ;

L'isotherme d'adsorption du produit considéré est obtenue en traçant la courbe Q_e en fonction de la concentration résiduelle C_e . La figure 32 représente la quantité de soluté adsorbée par gramme du charbon, en fonction de la concentration de la solution du 4-Chlorophénol à l'équilibre. Les charbons actifs utilisés dans ce cas ont une surface spécifique supérieure à $500 \text{ m}^2/\text{g}$ en comparaison au charbon actif commercial TE 80.

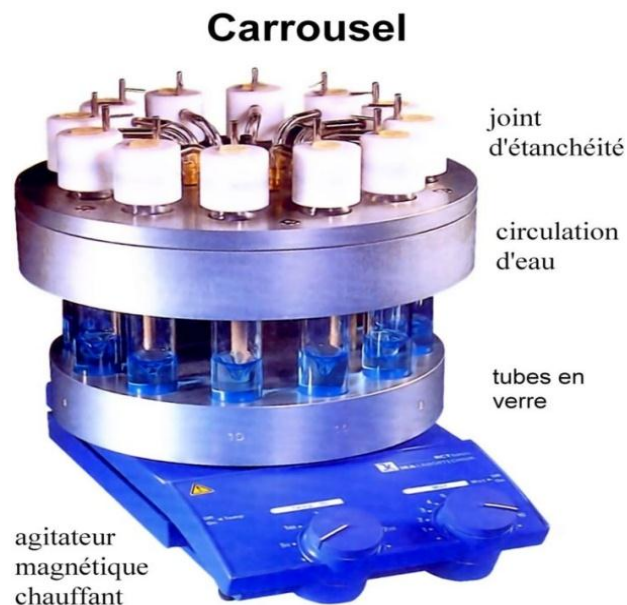


Figure N° 31 : Système d'adsorption (modèle Carrousel)

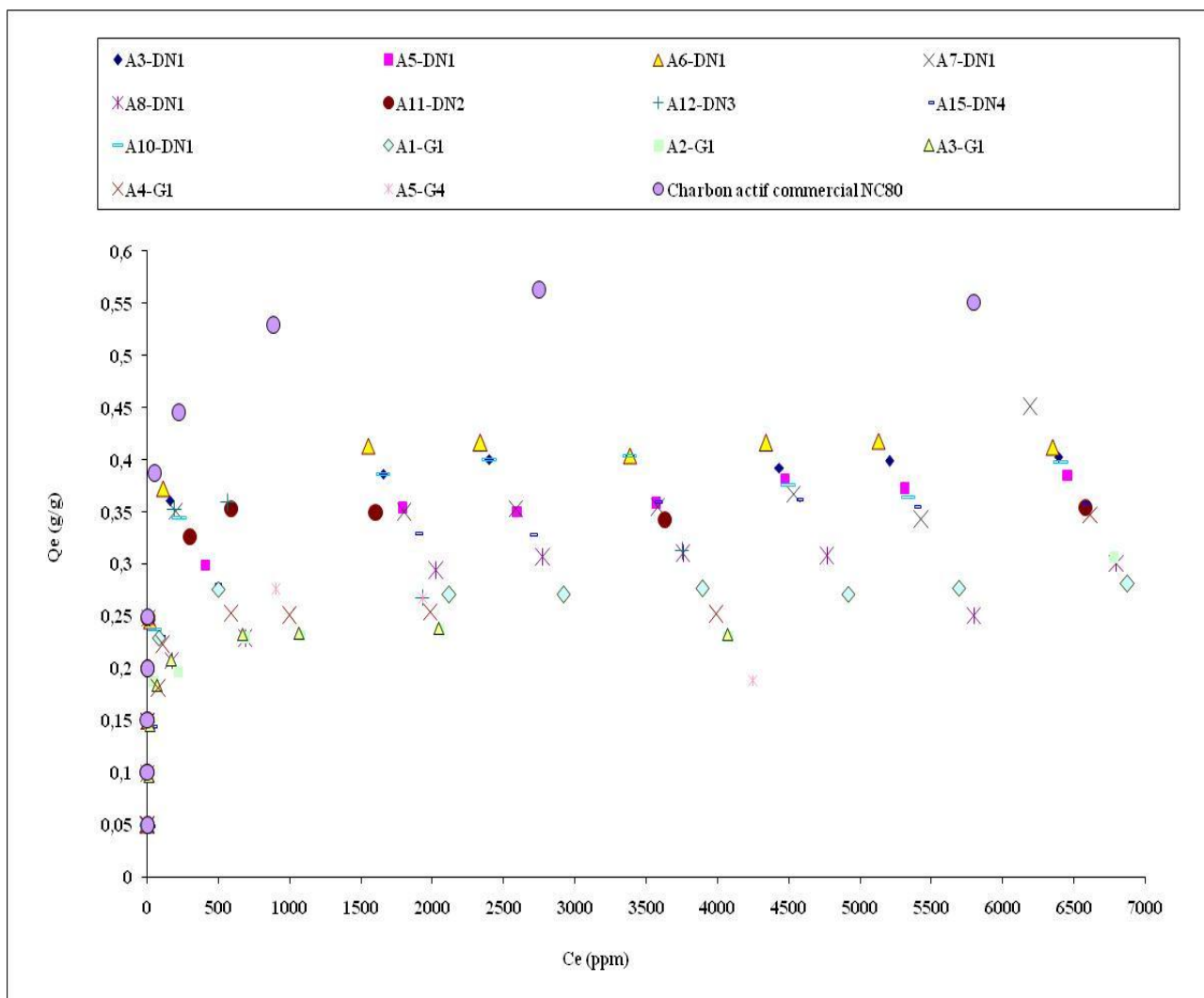
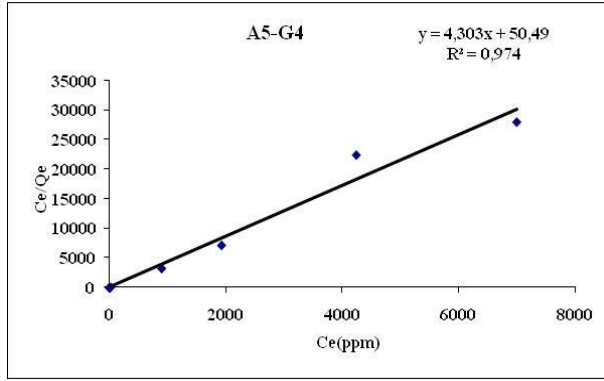
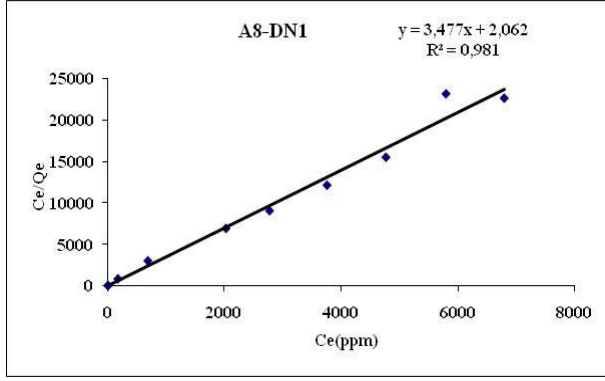
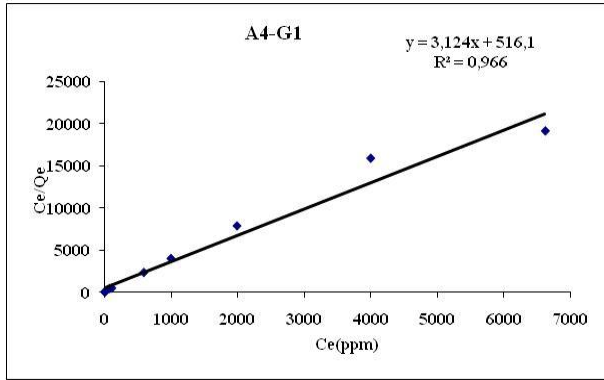
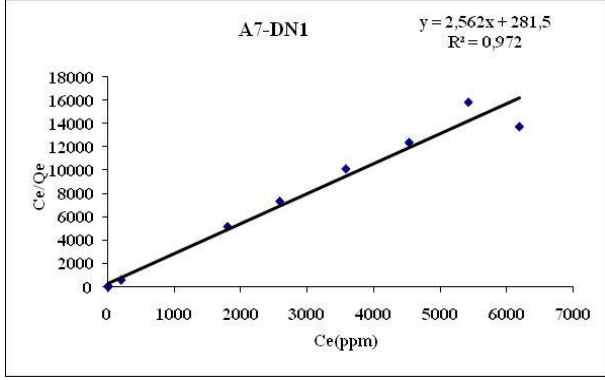
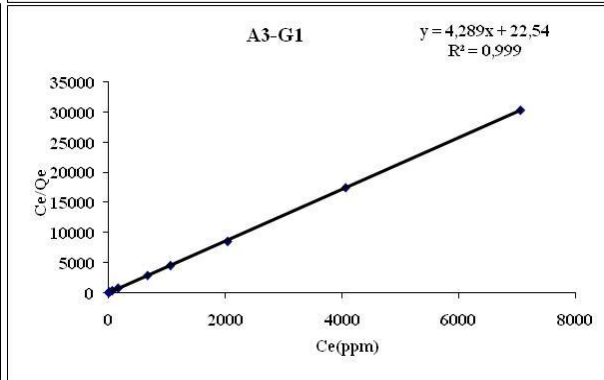
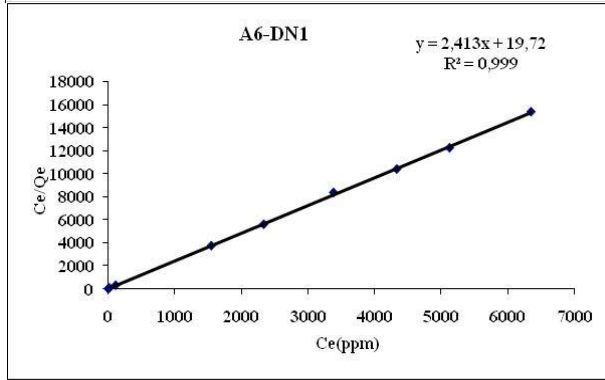
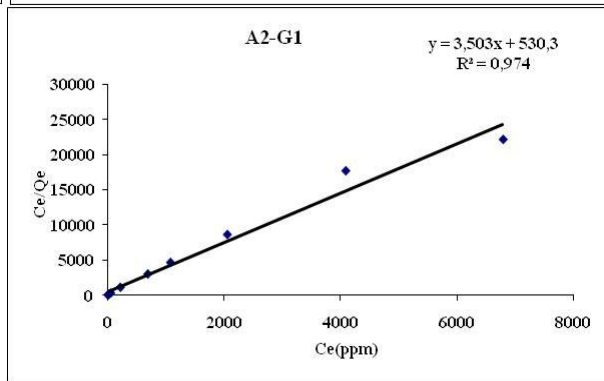
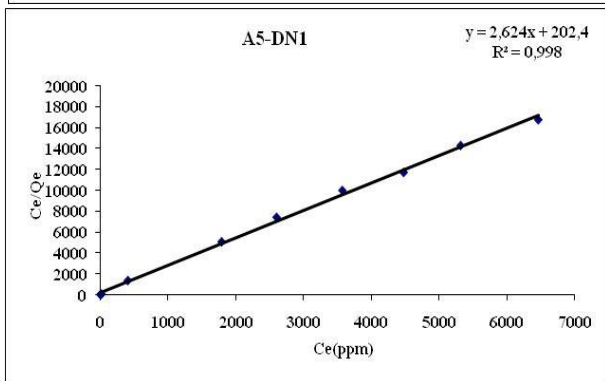
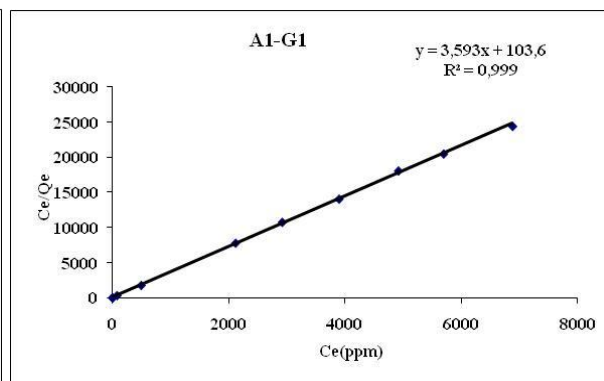
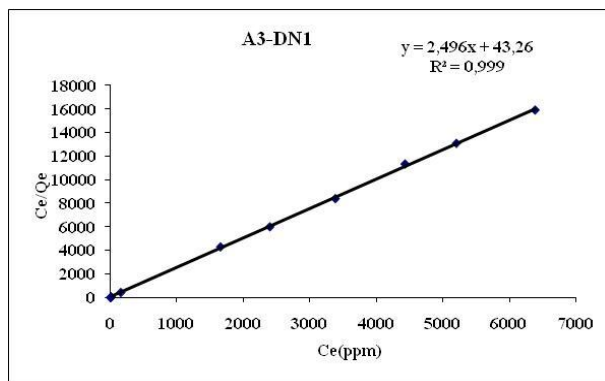


Figure N° 32 : Isotherme d'adsorption du 4-Chlorophénol sur divers charbons actifs étudiés et charbon actif commercial TE 80 à 25°C

c. Modélisation des isothermes

Plusieurs isothermes établies de façon théorique ou empirique sont utilisées au cours de ce travail, La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbant en phase liquide. A titre de rappel, l'équation de Langmuir est basée sur la fixation d'une couche monomoléculaire d'adsorbant sur la surface de l'adsorbant. En appelant Q_e la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant, Q_m est la capacité d'adsorption du solide (capacité de la monocouche) et C_e étant la concentration résiduelle du soluté à l'équilibre, on obtient les relations définies dans la partie théorique. Les résultats obtenus sont illustrés par les figures 33 (pour chaque variété) et le tableau 18.



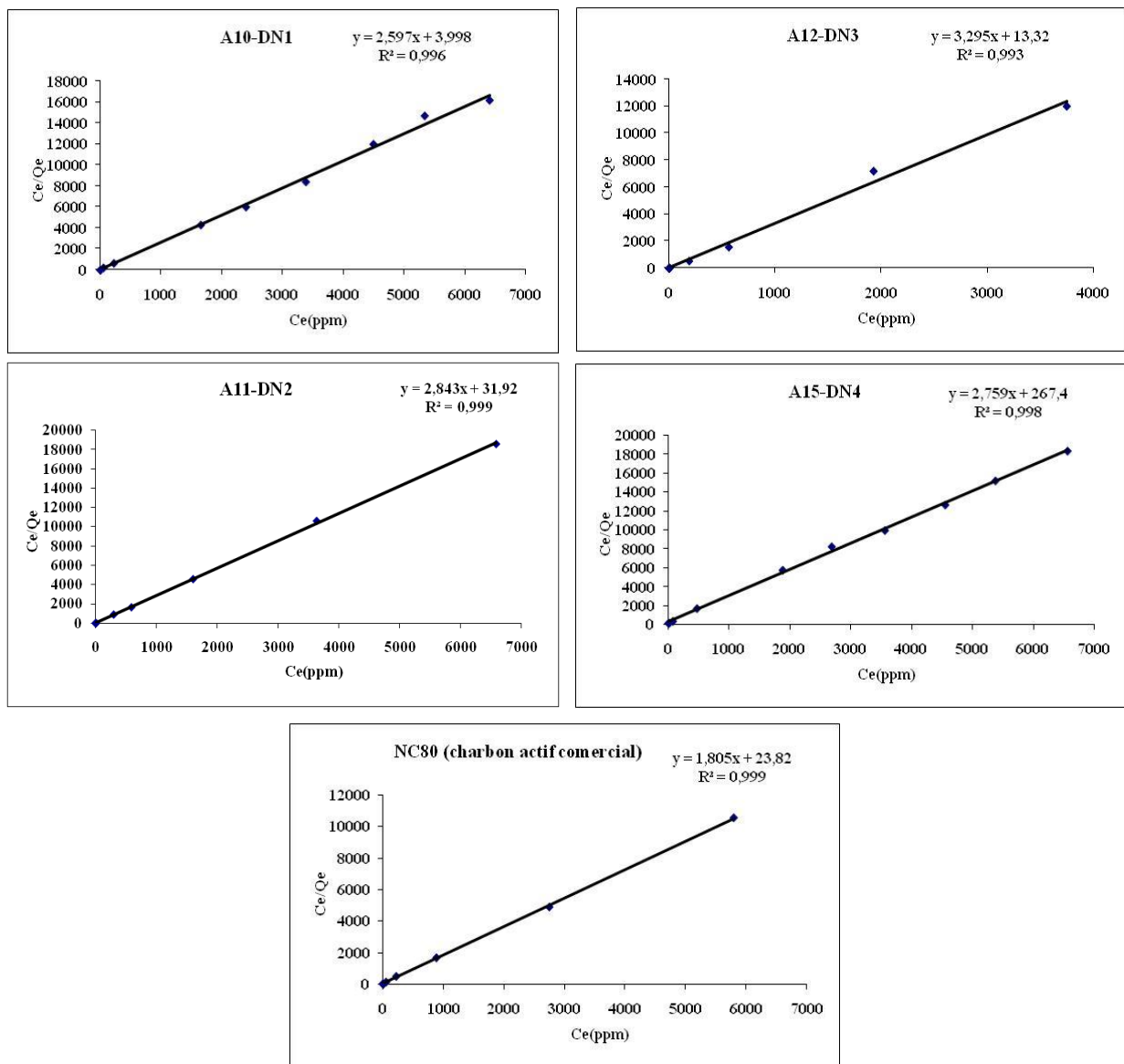


Figure N° 33 : Les isothermes d'adsorption de Langmuir sur les divers charbons préparés et sur TE80

Tableau N° 18 : Paramètres équationnels d'isotherme de Langmuir pour les échantillons étudiés ainsi que pour TE 80

CA	Conditions de pyrolyse	Conditions d'activation	S _(BET) (m ² /g)	b(l/mg)	Q _m (g/g)	R ²
A ₃ -DN ₁	700°C, 250 ml/min N ₂ , 15°C/min, 2h	900°C, 250 ml/min CO ₂ , 15°C/min, 2h	782	0,057	0,40	0,999
A ₅ -DN ₁	800°C, 250 ml/min N ₂ , 15°C/min, 2h	900°C, 250 ml/min CO ₂ , 15°C/min, 2h	747	0,012	0,38	0,998
A ₆ -DN ₁	900°C, 250 ml/min N ₂ , 15°C/min, 2h	900°C, 250 ml/min CO ₂ , 15°C/min, 2h	866	0,12	0,41	0,999
A ₇ -DN ₁	900°C, 250 ml/min N ₂ , 15°C/min, 4h	900°C, 250 ml/min CO ₂ , 15°C/min, 4h	778	0,009	0,39	0,972
A ₈ -DN ₁	900°C, 250 ml/min N ₂ , 15°C/min, 4h	900°C, 250 ml/min CO ₂ , 15°C/min, 2h	573	1,68	0,28	0,981
A ₁₀ -DN ₁	800°C, 250 ml/min N ₂ , 10°C/min, 2h	900°C, 250 ml/min CO ₂ , 10°C/min, 2h	733	0,649	0,38	0,996
A ₁₁ -DN ₂	700°C, 250 ml/min N ₂ , 15°C/min, 2h	900°C, 250 ml/min CO ₂ , 15°C/min, 2h	649	0,089	0,35	0,999
A ₁₂ -DN ₃	700°C, 250 ml/min N ₂ , 15°C/min, 2h	900°C, 250 ml/min CO ₂ , 15°C/min, 2h	616	0,247	0,30	0,993
A ₁₅ -DN ₄	700°C, 250 ml/min N ₂ , 15°C/min, 2h	900°C, 250 ml/min CO ₂ , 15°C/min, 2h	655	0,010	0,36	0,998
A ₁ -G ₁	700°C, 250 ml/min N ₂ , 15°C/min, 2h	900°C, 250 ml/min CO ₂ , 15°C/min, 2h	554	0,034	0,27	0,999
A ₂ -G ₁	800°C, 250 ml/min N ₂ , 15°C/min, 2h	900°C, 250 ml/min CO ₂ , 15°C/min, 2h	604	0,006	0,28	0,974
A ₃ -G ₁	900°C, 250 ml/min N ₂ , 15°C/min, 2h	900°C, 250 ml/min CO ₂ , 15°C/min, 2h	511	0,19	0,23	0,999
A ₄ -G ₁	900°C, 500 ml/min N ₂ , 15°C/min, 2h	900°C, 500 ml/min CO ₂ , 15°C/min, 2h	640	0,006	0,32	0,966
A ₅ -G ₄	700°C, 250 ml/min N ₂ , 15°C/min, 2h	900°C, 250 ml/min CO ₂ , 15°C/min, 2h	502	0,08	0,23	0,974
TE80	Charbon actif Commercial		1037	0,075	0,55	0,999

D'après les résultats obtenus dans cette partie de notre travail, nous constatons que :

- L'isotherme d'adsorption obtenue pour tous les charbons étudiés est du type L selon la classification de GILES et al [125]. La forme L, dite de « Langmuir », correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide.
- L'adsorption du 4-Chlorophénol est en accord avec le modèle de Langmuir pour tous les charbons actifs avec un coefficient de détermination supérieur à 0,97 ;
- La capacité d'adsorption varie entre 0,23 et 0,41 g/g pour nos échantillons et 0,55 g/g pour le charbon actif commercial suivant le modèle de Langmuir ;

- La capacité d'adsorption de la variété D est toujours supérieure par rapport à la variété G quel que soit les conditions de préparation.

d. Conclusion

La capacité d'adsorption du 4-Chlorophénol en solution aqueuse sur divers supports étudiés ainsi que sur charbon actif commercial TE 80 montre que l'adsorption est compatible avec le modèle de Langmuir dont le coefficient de détermination est supérieur à 0,97. La capacité maximale d'adsorption de la monocouche selon le modèle étudié est donc prometteuse.

III. ETUDE COMPARATIVE AVEC LA LITTÉRATURE :

Les travaux publiés par d'autres auteurs sur notre thème sont peu nombreux. Nous citons dans ce qui suit quelques caractéristiques texturales des différents charbons actifs étudiés (tableau 19), les conditions de pyrolyse ainsi que de l'activation.

La surface spécifique et le volume poreux sont fonction du mode d'activation (chimique ou physique) même si le matériau de départ est le même.

A travers ces travaux dans la littérature et le nôtre, il serait prématuré de porter un jugement rigoureux sur la qualité de tel ou tel charbon. Il serait opportun de réaliser des tests dans les mêmes conditions expérimentales pour pouvoir conclure sur l'efficacité de notre support.

Tableau N° 19 : Étude comparative avec la littérature

Échantillons carbonisés	Échantillons activés	Caractéristiques des charbons activés			
		S _{BET} (m ² /g)	t-plot		αs méthode
			S _{micro} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _T (cm ³ /g)
Ce travail					
P ₁ -DN ₁	A ₁ -DN ₁	1,4	-	-	-
	A ₂ -DN ₁	281,11	240,74	0,13	0,15
	A ₃ -DN ₁	781,70	491,06	0,27	0,51
P ₂ -DN ₁	A ₄ -DN ₁	344,21	306,52	0,16	0,17
	A ₅ -DN ₁	747,26	623,34	0,34	0,43
P ₃ -DN ₁	A ₆ -DN ₁	865,59	439,55	0,24	0,56
P ₄ -DN ₁	A ₇ -DN ₁	777,95	487,71	0,27	0,46
	A ₈ -DN ₁	573,47	410,37	0,23	0,32
P ₅ -DN ₁	A ₉ -DN ₁	342,68	298,51	0,16	0,19
	A ₁₀ -DN ₁	732,73	604,2	0,33	0,43
P ₆ -DN ₂	A ₁₁ -DN ₂	649,38	536,12	0,29	0,38
P ₇ -DN ₃	A ₁₂ -DN ₃	615,63	495,84	0,27	0,35
P ₈ -DN ₄	A ₁₃ -DN ₄	1,75	1,58	0,001	-
	A ₁₄ -DN ₄	449,91	378,01	0,20	0,25
	A ₁₅ -DN ₄	654,80	285,32	0,17	0,40
P ₁ -G ₁	A ₁ -G ₁	554,46	478,11	0,26	0,31
P ₂ -G ₁	A ₂ -G ₁	603,91	527,00	0,29	0,34
P ₃ -G ₁	A ₃ -G ₁	511,11	427,98	0,23	0,28
P ₄ -G ₁	A ₄ -G ₁	639,89	506,89	0,28	0,36
P ₅ -G ₄	A ₅ -G ₄	502,00	396,91	0,21	0,28
[126]					
		S _{BET} (m ² /g)			V _D (cm ³ /g)
Pyrolysed date stone PDS-700-1-100-10	-	50			0,20
Activated date stone ADS 1 h	700°C, 100 cm ³ /min, 10°C/min, 1h	322			0,427
Activated date stone ADS 3 h	700°C, 100cm ³ /min, 10°C/min, 3h	421			0,487
Activated date stone ADS 6 h	700°C, 100cm ³ /min, 10°C/min, 6h	514			0,673
Granular activated carbon (1-3 mm) ADS Gr	700°C, 100cm ³ /min, 10°C/min, 1h	457			0,492
Powdered activated carbon (0,5 mm) ADS Pr	700°C, 100cm ³ /min, 10°C/min, 1h	635			0,716
[127]					
C33	300°C, 5°C/min, 2 h, 30% H ₃ PO ₄	28	16		0,034
C34	300°C, 5°C/min, 2 h, 40% H ₃ PO ₄	33	23		0,017
C35	300°C, 5°C/min, 2 h, 50% H ₃ PO ₄	68	66		0,056
C36	300°C, 5°C/min, 2 h,	71	68		0,082

	60% H ₃ PO ₄				
C37	300°C, 5°C/min, 2 h, 70% H ₃ PO ₄	86	-		0,040
C53	500°C, 5°C/min, 2 h, 30% H ₃ PO ₄	546	469		0,304
C54	500°C, 5°C/min, 2 h, 40% H ₃ PO ₄	498	370		0,321
C55	500°C, 5°C/min, 2 h, 50% H ₃ PO ₄	556	464		0,296
C56	500°C, 5°C/min, 2 h, 60% H ₃ PO ₄	647	391		0,437
C57	500°C, 5°C/min, 2 h, 70% H ₃ PO ₄	635	430		0,459
C73	700°C, 5°C/min, 2 h, 30% H ₃ PO ₄	740	796		0,372
C74	700°C, 5°C/min, 2 h, 40% H ₃ PO ₄	733	477		0,482
C75	700°C, 5°C/min, 2 h, 50% H ₃ PO ₄	945	779		0,545
C76	700°C, 5°C/min, 2 h, 60% H ₃ PO ₄	520	318		0,415
C77	700°C, 5°C/min, 2 h, 70% H ₃ PO ₄	522	442		0,329
[128]					
DDS-13	500°C, 1h, R = 0,5	1215		0,42	0,66
DDS-14	500°C, 1h, R = 2	1128		0,20	1,65
DDS-15	500°C, 3h, R = 0,5	1270		0,44	0,72
DDS-16	500°C, 3h, R = 2	1223		0,22	1,32
DDS-17	600°C, 1h, R = 0,5	1212		0,42	0,64
DDS-18	600°C, 1h, R = 2	1172		0,20	1,26
DDS-19	600°C, 3h, R = 0,5	999		0,35	0,53
DDS-20	600°C, 3h, R = 2	1107		0,20	1,19
DDS-21	700°C, 1h, R = 0,5	802		0,27	0,44
DDS-22	700°C, 1h, R = 2	991		0,18	1,07
DDS-23	700°C, 3h, R = 0,5	951		0,36	0,47
DDS-24	700°C, 3h, R = 2	985		0,17	1,05
R: Taux d'imprégnation					

CONCLUSION GENERALE

De quantités colossales de noyaux de dattes sont annuellement jetées dans la nature. Cette biomasse qui représente plus 50 % des aliments essentiels des bétails peut être économiquement revalorisée si elle est bien exploitée. A vrai dire, ce sous-produit naturel est une source potentielle pour la préparation des charbons activés.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse. Il s'agit donc de préparation des charbons activés à partir des noyaux de deux variétés de dattes par action du dioxyde de carbone comme agent d'activation. Des surfaces spécifiques intéressantes allant de 500 à 866 m²/g ont été obtenues.

La comparaison des propriétés adsorbantes des deux variétés montrent que Deglet-Nour est plus performante que l' Ghars. Ceci reflèterait en fait l'implication directe de la nature du précurseur dans la détermination des caractéristiques adsorbantes du charbon désiré. Il conviendrait de noter également le rôle du dioxyde de carbone dans le mécanisme de développement de la microporosité du matériau étudié. Les conditions de pyrolyse et d'activation ; à savoir la température de pyrolyse et/ou d'activation, la granulométrie et le débit du gaz vecteur contribuent ensemble dans l'élaboration du matériau adsorbant.

A titre d'exemple, les résultats obtenus par le MEB montrent que la porosité augmente progressivement du Brut vers l'activât.

La spectroscopie IR montre clairement la présence de différents groupes oxygénés à côté des structures carboniques d'origine aromatiques, oléfinique et aliphatiques.

Les tests d'adsorption réalisés sur le 4-Chlorophénol ont conduit à des capacités relativement importantes atteignant 0,41 g/g et comparables à celle de charbon actif commercial 0,55 g/g. L'adsorption du 4-Chlorophénol est compatible avec le modèle de Langmuir dont le coefficient de détermination est supérieur à 0,97. Nous envisagerons, sur la base de ces différents résultats, d'élargir ces travaux de recherche à d'autres applications à savoir :

- L'adsorption d'autres composés organiques et minéraux.
- L'optimisation des paramètres opératoires en vue d'exploiter le maximum de charbons activés.
- Préparation des charbons activés de propriétés totalement contrôlables et reproductibles tant sur le plan texturale que compositionnel.
- L'utilisation en catalyse hétérogène comme supports de la phase active.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] N.K. Chaney; A.B. Ray; A.St. John, (1923), The properties of activated carbon which determine its industrial applications, *Industrial and engineering chemistry* 15(12), 1244-1255.
- [2] D. Leinekugel-Le-Cocq (2004), Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.) ; Thèse Docteur de l'université de Claude Bernard – Lyon 1.
- [3] A.D. Crowell (1967), *The solid-Gas Interface*, Edward Arnold Ltd,London, VolumeI.
- [4] C. Brasquet; P. Le Cloirec (1997), Adsorption onto activated carbon fibers: Application to water and air treatments; *Carbon* 35 (9), 1307-1313.
- [5] Y. Matatov-Meytal; M. Sheintuch (2002), Catalytic fibers and cloths, *Applied Catalysis A General* 231, 1-16.
- [6] R. Pavie, (1987), De nouveaux développements dans l'utilisation du charbon actif en poudre, *L'eau, L'industrie, Les Nuisances, CECA*, 73(108).
- [7] J.-L.Galand (1987), Compte-rendu des applications du charbon activé en poudre pour le traitement des eaux potables au Québec, *Science et technique de l'eau* 20 (1), 53-67.
- [8] N.M.Osmond (2000), Activated carbon fiber adsorbent materials, *Adsorption Science & Technology* 18(6), 529-539.
- [9] K. Willeke; S.A. Grinshpun; V. Ulevicius; S. Terzieva; J. Donnelly; S. Stewart, A. Juozaitis (1995), Microbial stress, bounce and re-aerosolization in bioaerosol samplers, *Journal of Aerosol Sciences* 26(1), S883-S884.
- [10] F. Rodriguez-Reinoso (1998), The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, *Carbon* 36(3), 159-175.
- [11] M.ABD. Slasli (2002), Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approche théorique et expérimentale, Thèse de Docteur ès Sciences chimie-Physique de l'Université de Namur (NEUCHÂTELL).

- [12] J. Guo; A.C. Lua (2000), Preparation of activated carbons from oil-palm-stone chars by microwave-induced carbon dioxide activation, *Carbon* (38), 1985-1993.
- [13] J. Guo; A.C. Lua (1999), Textural and chemical characterizations of activated carbon prepared from oil-palm stone with H₂SO₄ and KOH impregnation, *Microporous and Mesoporous Materials* (32), 111-117.
- [14] G.G.Stavropoulos; A.A. Zabaniotou (2005), Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue, *Microporous and Mesoporous Materials* 82, 79-85.
- [15] F.Banat; S.Al-Asheh & L.Al-Makhadmeh (2004), Utilization of raw and activated date pits for the removal of phenol from aqueous solutions, *Chemical engineering technology* 27(1), 80-86.
- [16] A. Ahmadpour, D.D. Do (1995), Characterization of modified activated carbons: equilibria and dynamics studies, *Carbon* 33(10), 1393-1398.
- [17] A. Ahmadpour; D.D. Do (1996), The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation, *Carbon* 34(4), 471-479.
- [18] A. Aygün; S.Yenisoy-Karakas, I. Duman (2003), Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous and Mesoporous Materials* (66), 189-195.
- [19] C. Moreno-Castilla; F. Carrasco-Marína; M. V. López-Ramón, M. A. Alvarez-Merino (2001), Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons, *Carbon* 39, 1415-1420.
- [20] I.M. Lima; W.E. Marshall (2005), Granular activated carbons from broiler manure: physical, chemical and adsorptive properties, *Bioresource Technology* (96), 699-706.
- [21] S.-J. Park; K.-D. Kim (2001), Influence of activated temperature on adsorption characteristics of activated carbon fiber composites, *Carbon* (39), 1741-1746.
- [22] A.C. Lau; F.Y. Lua, J. Guo (2006), Influence of pyrolysis conditions on pore development of oil-palm-shell activated carbons, *J. Analytical and Applied Pyrolysis* (76), 96-102.

- [23] T. Yang; A.C. Lua (2003), Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation, *J. Colloid and Interface Science* 267(2), 408-417.
- [24] J.A. Macia-Agullo; B.C. Moore; D. Cazorla-Amorós; A. Linares-Solano (2004), Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation Vs. chemical activation, *Carbon* 42(7), 1367-1370.
- [25] G. San Miguel; G.D. Fowler; C.J. Sollars (2003). A study of characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber. *Carbon* (41), 1009-1016.
- [26] M. Ahmedna; W.E. Marshall; R.M. Rao (2000); Production of granular activated carbon from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Bioresou. Technol* (71) 113–23.
- [27] A. Zabaniotou; P. Madau; P.D. Oudenne; C.G. Jung; M.-P. Delplancke; A. Fontana (2004), Active carbon production from used tire in two-stage procedure: industrial pyrolysis and bench scale activation with H₂O–CO₂ mixture; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* (72), 289–297.
- [28] S. Gaspard; S. Altenor; E.A. Dawsonc; P.A. Barnes; A. Ouensanga, (2007), Activated carbon from vetiver roots: Gas and liquid adsorption studies; *Journal of Hazardous Materials* (144), 73–81.
- [29] K. Gergova; S. Eser, (1996), Effects of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones; *Carbon* 34(7), 879-888.
- [30] J. Gañán; J.F. González; C.M. González-García; A. Ramiro, E. Sabio; S. Román, (2006), Carbon dioxide-activated carbons from almond tree pruning: Preparation and characterization ; *Applied Surface Science* (252), 5993–5998.
- [31] S. Al-Ashef; F. Banat & A. Masad (2003), Physical and Chemical activation of pyrolyzed oil shale residue for the adsorption of phenol from aqueous solution, *Environmental Geology* (44), 333-342.
- [32] N.H. Phan ; S. Rio ; C. Faur ; L. Le Coq ; P. Le Cloirec; T. H. Nguyen; Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications; *Carbon* 44 (2006) 2569–2577.

- [33] J.F. González; J.M. Encinar; C.M. González-García; E. Sabio; A. Ramiro; J.L. Canito; J. Ganán (2006), Preparation of activated carbons from used tyres by gasification with steam and carbon dioxide; *Applied Surface Science* (252), 5999–6004.
- [34] R. Pietrzak; H. Wachowska; P. Nowicki; K. Babel (2007), Preparation of modified active carbon from brown coal by ammoxidation; *Fuel Processing Technology* 88, 409–415.
- [35] H.F. Stoeckli (1990), Microporous carbons and their characterization: the present state of the art, *Carbon* 28(1), 1-6.
- [36] C.E. Byrne; D.C. Nagle (1997); Carbonized wood monoliths-Characterization, *Carbon* 35(2), 267-273.
- [37] M. Molina-Sabio ; M. Gonzalez & al (1996), Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon, *Carbon*, 34(4), 505-509.
- [38] A. Oya; S. Yoshida & al (1995), Formation of mesopores in phenolic resin-derived carbon fiber by catalytic activation using cobalt, *Carbon* 33(8), 1085-1090.
- [39] T. Wigmans (1989), Industrial aspects of production and use activated carbons, *Carbon* 27(1), 13-22.
- [40] Y.-K. Ryu; K.-L. Kim; C.-Ha, Lee (2000), Adsorption and desorption of nhexane, methyl ethyl ketone and toluene on an activated carbon fiber from supercritical carbon dioxide, *Ind Eng Chem* (39), 2510-2518.
- [41] R.Fu; & al (2003), Studies on structure of activated carbon fibers activated by phosphoric acid, *Applied Polymer Science* (87), 2253-2261.
- [42] K. Zhang; W.H. Cheung; M. Valix (2005), Roles of physical and chemical properties of activated carbon in the adsorption of lead ions, *Chemosphere* 60, 1129-1140.
- [43] E.F.Ibañez (2002), Étude de la carbonisation et l'activation de procureur végétaux durs et mous, Thèse pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences, Université de Granada.

- [44] A. Aygün; S. Yenisoy-Karaka; I. Duman, Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous and Mesoporous Materials* 66 (2003) 189–195.
- [45] C.A. Toles; W.E. Marshall, M.M.Johns (1997), Granular activated carbons from nutshells from the uptake of metals and organic compounds, *Carbon* 35(9), 1407-1414.
- [46] K. Mohanty; D. Das; M.N. Biswas (2005), Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by $ZnCl_2$ activation, *Chemical Engineering Journal* 115(1-2), 121-131.
- [47] D. Lozano-Castello; M.A.Lillo-Rodenas & al (2001), Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I. Activation by KOH, *Carbon* (39), 741-749.
- [48] J. Ganán; C.M. González-García; J.F. González; E. Sabio; A. Macías-García; M.A. Díaz-Díez (2004), Preparation of activated carbons from bituminous coal pitches, *Applied Surface Science* (238); 347–354.
- [49] M.L. Martinez; M.M. Torres & al (2006), Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells, *Industrial Crops and Products* (23), 23-28.
- [50] N.M. Haimour ; S. Emeish (2006); Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid; *Waste Management* 26, 651–660.
- [51] Y. Nakagawa; M. Molina-Sabio; F. Rodríguez-Reinoso (2007), Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with H_3PO_4 and $ZnCl_2$; *Microporous and Mesoporous Materials* (103), 29–34.
- [52] C. Moreno-Castilla; M. A. Ferro-Garcia; J. P. Joly; I. Bautista-Toledo; F. Carrasco-Marin, and J. Rivera-Utrilla; Activated Carbon Surface Modifications by Nitric Acid, Hydrogen Peroxide, and Ammonium Peroxydisulfate Treatments; *Langmuir* 1996,11, 4386-4392.
- [53] K.S.W. Sing & al (1985), Reporting physisorption data for gas/solid systems, with special reference to the determination of surface area and porosity; *Pure & Applied Chemistry* 57(4), 603-619.

- [54] H. Le Pape, (2003), Étude des propriétés germicides de fibres de carbone activé « Application à la décontamination de l'air en cabine d'avion », Thèse Pour obtenir le grade de Docteur de l'université de Limoges en Biologie cellulaire.
- [55] S.J. Gregg; K.S. Sing (1982), Adsorption surface area and Porosity, 2nd edition, Academic Press Inc., London, 111- 190.
- [56] E.P. Barrett; L.G. Joyner; P.P. Halenda (1951), The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms. J. Phys. Chem, 73: 373–380.
- [57] M.M. Dubinin (1975), Physical adsorption of gases and vapors in micropores, Progress in surface and membrane science, Academic Press London 9, 1-70.
- [58] M.M. Dubinin; H.F. Stoeckli (1980), Homogeneous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents, Journal of colloid and interface science 75(1), 34-42.
- [59] D. Hugi-Cleary; F. Stoeckli (2000), On the use of standard DRK isotherms in Dubinin's t/F method; Carbon (38), 1309–1313.
- [60] F. Stoeckli ; D. Hugi-Cleary and T. A. Centenob (1998), The Characterisation of Solids by Adsorption and Immersion Techniques and by AFM/STM; Journal of the European Ceramic Society 18, 1177-1185.
- [61] H.F. Stoeckli; F. Kraehenbuehhl (1984), The external surface of microporous carbons, Carbon (22), 297-299.
- [62] J. H. de Boer; B. C. Lippens; B. G. Linsen; J. C. P. Broekhoff; A. van den Heuvel, and Th. J. Osinga (1966), The t -Curve of Multimolecular N_2 -Adsorption, Journal of Colloid and Interface Science (21), 405-414.
- [63] R.C.Bansal; J.B. Donnet; H.F. Stoeckli (1988), Active carbon, New York: Dekker.
- [64] A.M. Puziy; O.I. Poddubnaya; A. Martínez-Alonso; F. Suárez-García; J.M.D. Tascón (2002), Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion binding properties, Carbon (40), 1493-1505

- [65] L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla (2000), *Chemistry and Physics of Carbon; A series of Advances; volume 27; 4; 227-405; Marcel Dekker, Inc; New York, Basel.*
- [66] Y. Otake & G.Jenkins (1993), *Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous by air and nitric acid treatment, Carbon 31(1), 109-121.*
- [67] H.P. Boehm (2000), *Third international conference on carbon black; Mulhouse (France); 25-26.*
- [68] Bhabendram K. Pradhan, N.K. Sandle; *Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons; Carbon 37 (1999) 1323–1332.*
- [69] A. Lisovskii; G.E. Shter, R. Semiat, C. Aharoni (1997), *Adsorption of sulfur dioxide by active carbon treated by nitric acid: II. Effect of preheating on the adsorption properties, Carbon 35(10-11), 1645-1648.*
- [70] L. Li, P.A. Quinlivan, D.R.U. Knappe (2002), *Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution, Carbon 40 (12), 2085-2100.*
- [71] F.Julien (1994), *Contribution a l'étude des mécanismes de l'adsorption de molécules organiques sur différents types de charbons actifs, Thèse de Doctorat de Chimie et Microbiologie de l'eau, Université de Poitiers.*
- [72] H.Jankowska; A.Swiatkowski, J. Choma (1991), *Active Carbon, Military Technical Academy, Warsaw, Poland T.E.T.J Kemp.*
- [73] F. Stoeckli, T. Jakubov (1994), *Water adsorption in active carbons described by the Dubinin-Astakhov Equation, Journal of the Chemical Society, Faraday, Transactions 90(5), 783-786.*
- [74] F. Carrasco-Mari, A. Mueden, T. A. Centeno, F. Stoeckli and C. Moreno-Castilla (1997), *Water adsorption on activated carbons with different degrees of oxidation, Journal.Chem.Soc,Faraday,Transactions 93(12), 2211-2215.*
- [75] S. Lautrette (2004), *Utilisation des Fibres de Carbone Activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides, Thèse Docteur de l'université de Limoges en Chimie Appliquée/Chimie Fine.*

- [76] F.Rouquerol; J.Rouquerol & K.Sing (1999), Adsorption by powders & porous solids: Principales, Methodology and Applications, Academic Press, London, 467.
- [77] J.H. DE Boer, B.C. Lippens (1964), Studies on pore systems in catalysts II. The shapes of pores in aluminum oxide systems, *Journal of Catalysis* 3(1), 38-43.
- [78] I. Langmuir (1918), The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American chemical society* 40, 1361-1402.
- [79] M.L. Zhou (1992), Modélisation de l'adsorption sur charbon actif, Thèse pour l'obtention de grade de docteur ès de l'Université de Rennes I.
- [80] J.Jr, WEBER (1972), Adsorption in physicochemical processes for water quality control, Ed by Metcalf et pitts JN, Wiley interscience, N.Y Chap 5, 199-256.
- [81] R.H Perry, Perry's Chemical Engineers Handbook (1997), 6thEdt, MC Graw-Hill, USA.
- [82] R. E.Treybal, Mass Transfer-Operations (1981), 3rd Edt, MC Graw-Hill, New York.
- [83] L. Samanni-Vaute, J-L. Fanlo et P.Le Cloirec 1993, Elimination de l'ammoniac sur divers adsorbants : charbons actif, tourbes et boues de station d'épuration. *Pollution Atmosphérique*, 103-115.
- [84] O. Talu, A.L. Myers (1988), Rigorous thermodynamic treatment of gas adsorption, *AiChE. Journal* 34(11), 1887-1893.
- [85] A. Khelipa, A. Hasnaoui, Z. Derriche, A. Bengueddach (2001), Adsorption de CO₂ par des Zéolithes X échanges par des cations bivalents ; *Ann. Chim. Sci. Mat*, 26 (2), 55-66.
- [86] S. Brunauer; P.H. Emmett & E. Teller (1938), Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of American chemical society* 60, 309-319.
- [87] O. Ferrandon; H. Bouabane, M. Mazet (1995), Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif, *Revue Sciences de l'eau* 8(2), 183-200.
- [88] S,Besbes, B,Hentati, C,Blecker, C,Deroanne, H,Attia, (2005), *Microbiol,Hyg,Alim* (17) (50) 3-11.
- [89] F,Hussein, S,Mustafa, A,Al-zeid, (1976), Studies on physical and chemical characteristics of eighteen date cultivars grown in Saudi Arabia, *Indian J, Hort*, 33,107-113.

- [90] J,M, Fayadh, S,S, Al-Showiman, (1990), Chemical Composition of date Palm (*Phoenix dactilifera* L), *J,Chem,Soc,Pak,*, (12) 84-103.
- [91] S, Al-Hootii, S, Jiuan, H, Quabazard, (1995), Studies on the physico-chemical characteristics of date fruits of five UAE cultivars at different stages of maturity, *Arab Gulf J,Scient, Res* (13) 553-569.
- [92] A, Rhouma, (1998), La recherche scientifique agricole au service du palmier dattier, *Revue de l'Agriculture d'Oasis des Pays Méditerranéens* (28), 85-104.
- [93] S, Devshony, A,Eteshola, A, Shani, (1992), Characterisation and some potential application of date palm (*Phoenix dactilifera* L) seeds and seeds oil, *J,Am,Oil Chem, Soc* (69) 595-597.
- [94] S, Salim, A, Ahmed, (1992), Protein and amino acid contents of some Saudi Arabian Date Palm seeds (*Phoenix dactilifera* L), *Arab Gulf J,Scient, Res* (10), 1-9.
- [95] J,S, Hamada, I,B, Hashim, A,F, Sharif, (2002), Preliminary analysis and potential uses of date pits in foods, *Food Chem,*(76) 135-137.
- [96] A, Aldhaheri, G, Alhadrami, N, Aboalnaga, I, Wasfi, M, Elridi, (2004), Chemical composition of date pits and reproductive hormonal status of rats fed date pits, *Food Chem* (86), 93-97.
- [97] M, L, Sekirifa, M,Hadj-Mahammad, (2005), Étude comparative de la capacité adsorbante d'un charbon actif issu de noyaux de dattes et un charbon actif commercial, *Revue Sciences & technologie* (B), N°23, Université de Constantine.
- [98] H,A, Almana, R,M, Mahmoud, (1994), Palm date seed as an alternative source of dietary fibre in Saudi bread, *Ecol,Food Nut*, (32) 261-270.
- [99] F, Banat, S, Al-Asheh, L, Al-Makhadmeh, (2003), Evaluation of the use of raw and activated date pits as potentialadsorbents for dye containing waters; *Process Biochemistry* (39), 193-202.
- [100] T, Zhang, W,P, Walawender, L,T, Fan, M, Fan, (2004), Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation; *Chemical Engineering Journal* (105) 53–59.
- [101] N. Bouchenafa-Saïb, P. Grange, P. Verhasselt, F. Addoun, V. Dubois; Effect of oxidant treatment of date pit active carbons used as Pd supports in catalytic hydrogenation of nitrobenzene; *Applied Catalysis A: General* 286 (2005) 167–174.

- [102] Mohammed A. Al-Zahrani, S. Nesaratnam, Mohammed H. Essa; Preparation of phosphoric acid-activated carbon using palm date pits: physio-chemical and adsorptive properties *Journal of Chemical Technology*.(2005) 1-17; Available: www.ies.org.sg/journal/current/v46/v462_2.pdf.
- [103] B, Naitali, (2005) ; Elaboration, caractérisation et modélisation de matériaux poreux, Influence de la structure poreuse sur la conductivité thermique effective ; thèse de doctorat, Université Limoges.
- [104] D, Świerczyński, (2004), Elaboration et développement d'un catalyseur Ni/Olivine pour la production d'hydrogène par gazéification de la biomasse en lit fluidisé ; Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg.
- [105] P, Podkościelny, K, Nieszporek, P, Szabelski, (2006); Adsorption from aqueous phenol solutions on heterogeneous surfaces of activated carbons—Comparison of experimental data and simulations; *Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng. Aspects* (277) 52–58.
- [106] F, Rodríguez-Reinoso, M, Molina-Sabio, M,T, González, (1995); The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons; *Carbon* 33(1), 15–23.
- [107] F, Rodríguez-Reinoso, M, Molina-Sabio, (1992), Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview, *Carbon* 30(7) 1111–1118.
- [108] C, J, Durán-Valle, M, Gómez-Corzo, J, Pastor-Villegas, V, Gómez –Serrano ; (2005) ; Study of cherry stones as raw material in preparation of carbonaceous adsorbents, *J, Anal, Appl, Pyrolysis* (73) 59–67.
- [109] Artur P, Terzyk; (2001); The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro, Part II, TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH, *Journal of Colloid and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (177) 23-45.
- [110] A, C, Lua ; J, Guo ; (2001), Preparation and characterization of activated carbons from oil-palm stones for gas-phase adsorption, *Journal of Colloid and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (179), 151-162.

- [111] C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín and A. Mueden; (1997); The creation of acid carbon surfaces by treatment with $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; Carbon (35) 1619-1626.
- [112] N, Petrov; T, Budinova; M, Razvigorova; E, Ekinici; F, Yardim; V, Minkova; (2000); Preparation and characterization of carbon adsorbents from furfural, Carbon (38) 2069-2075,
- [113] B, K, Pradhana ; N,K, Sandle; (1999); Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons, Carbon (37), 1323-1332.
- [114] A, Yaacoubi et J, Ayele, (1999), Sorption de l'atrazine et du diuron sur charbon actif en poudre en présence de tensioactifs, ions calcium et bichromate Essai de modélisation, Revue des Sciences de l'eau, 12(2), 389-406.
- [115] A, T, MAI, (2004), Développement des biocapteurs électrochimiques à base de tyrosinase pour la détection des polluants organiques en phase aqueuse, Thèse de Doctorat, Université de Claude Bernard- Lyon 1.
- [116] Organisation mondiale de la santé, (19 Mars 1986), Environmental health criteria for pentachlorophenol, Version préliminaire.
- [117] Organisation mondiale de la santé, (31 Juillet 1986) Environnemental health criteria for chlorophenols other than pentachlorophenol, Supplément, Version préliminaire.
- [118] Santé et Bien-être social Canada, (1986), Chlorophenols and their impurities: a health hazard evaluation, Rapport préliminaire, Bureau des dangers chimiques.
- [119] U, S, Environmental Protection Agency, (1980), Ambient water quality criteria for chlorinated phenols, EPA-440/5-80-032, NTIS Publ, No, PB81-117434, Office of Water Regulations and Standards.
- [120] Environmental Protection Agency Report, (1976), EPA-600/9-76-030, Washington, DC.
- [121] M,Baudu, P, Le Cloirec et G,Marin, (1989), Modélisations des isothermes d'adsorption sur charbon actif de composés aromatiques en solution aqueuse; The Chemical Engineering Journal (41) 81-89.

- [122] J-M, Chern; Y-W, Chien; (2001), Adsorption Isotherms of Benzoic Acid onto Activated Carbon and Breakthrough Curves in Fixed-Bed Columns, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40(17), 3775-3780.
- [123] Daniela M. Nevskaia, Eva Castillejos-Lopez, Antonio Guerrero-Ruiz, Vicenta Muñoz; (2004); Effects of the surface chemistry of carbon materials on the adsorption of phenol–aniline mixtures from water; *Carbon* (42) 653–665.
- [124] SS. Barton, MJB. Evans et JAF. MacDonald, (1997), Hétérogénéité des produits chimiques sur la surface du carbone et de l'adsorption d'une solution aqueuse binaire; *Polonais Journal de Chimie* (71) 651-656.
- [125] Giles C. H, Smith D., Huitson A; (1974); A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. *Journal Colloid Interface* (47) 755-765.
- [126] C. Bouchelta, M-S Medjram, O. Bertrand, J-P. Bellat; (2008); Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* (82) 70–77.
- [127] S. Badie, Girgis, Abdel-Nasser A. El-Hendawy; (2002); Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid; *Microporous and Mesoporous Materials* (52) 105–117.
- [128] Yahia A. Alhamed, Hisham S. Bamufleh; (2009); Sulfur removal from model diesel fuel using granular activated carbon from dates' stones activated by $ZnCl_2$; *Fuel* (88) 87–94.

ANNEXE

