



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA  
Faculté des sciences  
Département de chimie



جامعة باجي مختار – عنابة

Année 2013-2014

## THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat

**ESTIMATION DE L'HETEROGENEITE DE CERTAINS SOLIDES  
DIVISES OXYDES THERMIQUEMENT A PARTIR DE  
L'ADSORPTION DES MOLECULES SONDES**

**Option :  
Chimie physique**

Présenté par

**ZEROUAL SABRINA**

**DIRECTEUR DE THESE : M<sup>r</sup>. K. GUERFI**

Prof. Université d'Annaba

**Soutenue le :**

**Devant le jury :**

**PRESIDENT:**

M<sup>r</sup>. Y. BOUHEDJA

Prof. Université d'Annaba

**EXAMINATEURS:**

M<sup>r</sup>. M<sup>ed</sup>. HADJEL

Prof. Université d'USTO-MB-Oran

M<sup>r</sup>. A. GHEID

Prof. Université de Souk-Ahras

M<sup>r</sup>. A. BOULMOUKH

Prof. Université d'Annaba

M<sup>me</sup>. Y. BERRDJEM

MC. Université de Souk-Ahras

## **Remerciements**

*Avant tout, je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.*

*Je tiens à remercier très sincèrement, le Professeur **K. GUERFI** de l'université de Annaba, mon encadreur et directeur de thèse pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant au sein de son équipe, Je voudrais également lui exprimer mes remerciements pour avoir dirigé ce travail et pour son attention discrète, ses recommandations mesurées et la totale autonomie qu'il m'a donnée, m'ont permis, à force de persévérer l'opiniâtreté de mener à bien ce travail*

*Mes sincères remerciements vont également à :*

*Mr. **Y. Bouhadja**, Professeur à l'université d'Annaba pour avoir accepté de juger cette thèse et aussi pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ce jury.*

*Mr. **M<sup>ed</sup>. Hadjel**, Professeur à l'université d'USTO-MB d'Oran qui m'a fait l'honneur de participer au jury de thèse.*

*Mr. **A. Gheid**, Professeur à l'université de Souk-Ahras pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Mr. **A. Boulmoukhi**, Professeur à l'université de Annaba d'avoir accepté de juger cette thèse.*

*M<sup>me</sup>. **Y. Berredjem**, Maître de conférence à l'université de Souk-Ahras, pour avoir bien voulu examiner minutieusement ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels à l'université d'Annaba En collaboration avec le laboratoire des Agrégats moléculaires à l'université de Montpellier II, sous la direction de Mr. **C. Charnay**, il mérite toute ma reconnaissance. Il n'a ménagé ni leur temps ni leurs efforts pour me permettre d'effectuer dans les meilleures conditions mon stage au sein de son laboratoire.*

*Je remercie mes parents et mes frères pour leur soutien sans faille depuis toujours.*

## الملخص

الهدف من هذه الدراسة تحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لسطح فحم فعال محضر من المعالجة الحرارية لنوى التمر عند درجات حرارية مختلفة واستخدامه في امتزاز الجزيئات العضوية و اللاعضوية مثل الكادميوم , الفينول و الديورن.

دراسة امتزاز الايونات السطحية (BDDAB,SDS) في الوسط المائي مكنتنا من فهم الية امتزاز هذه الجزيئات من جانب ومن جانب اخر تقدير عدم التجانسية ( الهيدروفيلية والهيدروفوبية) لسطح الفحم بدلالة درجة حرارة المعالجة.

نتائج امتزاز الكادميوم و الفينول بينت ان الفحم المعالج حراريا اعطى قدرات امتزازية اعلى من الفحم الغير معالج. الوسط الحمضي ودرجة الحرارة العالية تسمح بزيادة كمية الكادميوم المدمصة. في حين نتائج امتزاز الديورون بينت ان الاكسدة الضعيفة للفحم المنشط تؤثر ايجابا على المجموعات الاوكسجينية التي تؤدي الى رفع القدرة الامتزازية للفحم الفعال.

## الكلمات المفتاح

الفحم الفعال. المعالجة الحرارية , الخصائص الفيزيوكيميائية , عدم التجانسية السطحية , الامتزاز , الايونات السطحية , الكادميوم , الفينول , الديورون.

## **Abstract**

The aim of this study is to describe the physico-chemical characterizations of an activated carbon made from date stones thermally pretreated at different temperatures, and its use for the adsorption of organic and inorganic molecules such as: cadmium, phenol and diuron.

The study of adsorption of ionic surfactants (BDDAB, SDS) in aqueous phase enabled us to understand both the mechanism of adsorption of these molecules and the assessment of the heterogeneity (hydrophilic/ hydrophobic) of the carbon surface according to the treatment temperature.

The results of adsorption of cadmium and phenol show that the thermally treated carbons give an adsorption capacities higher than those of raw or untreated carbon. The acid medium and the increase in temperature causes an increase of the amount adsorbed for cadmium. While the results of adsorption of diuron suggest that the mild oxidation of activated carbon has a positive effect on the oxygen group which leads to the increase in adsorptive capacity.

**Keywords:** Activated Carbon, Thermal treatment, physico-chemical characterization, surface heterogeneity, adsorption, probe molecules, cadmium, phenol, diuron.

## Résumé

L'objectif de cette étude est la caractérisation physico-chimiques de la surface d'un charbon actif fabriqué à base de noyaux de dattes prétraité thermiquement à différentes températures et son utilisation pour l'adsorption des molécules organique et inorganiques telle que le cadmium, phénol et le diuron.

L'étude de l'adsorption de tensioactifs (BDDAB, SDS) en phase aqueuse, nous a permis de comprendre d'une part le mécanisme d'adsorption de ces molécules et d'autre part faire une estimation de l'hétérogénéité ( hydrophile/hydrophobe) de la surface de charbon en fonction de température de traitement.

Les résultats d'adsorption de cadmium et de phénol montrent que les charbons traités thermiquement donnent des capacités d'adsorptions supérieures à celles des charbons non traités ou carbonisés. Le milieu acide ainsi que l'augmentation de la température provoque une augmentation de la quantité adsorbée pour le cadmium. Alors que les résultats d'adsorption du diuron montrent que l'oxydation douce de charbon activé influe positivement sur les groupements oxygénés qui conduit à l'augmentation de la capacité adsorbante.

**Mots clés :** Charbon actif, traitement thermique, caractérisation physico-chimiques, hétérogénéité de surface, adsorption, molécules sondes, cadmium, phénol, diuron.

---

---

# Liste de figures

---

---

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>A.1</b>	Schématisation de l'adsorption sur une surface ouverte (A), un macropore (B), un mésopore (C) et un petit micropore (D)	8
<b>A.2</b>	Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif	10
<b>A.3</b>	Une feuille de graphène	11
<b>A.4</b>	Représentation schématique des microstructures du charbon actif	11
<b>A.5</b>	Les groupements fonctionnels oxygénés	14
<b>A.6</b>	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	24
<b>A.7</b>	Représentation graphique de la théorie de la double couche	26
<b>A.8</b>	Double couche d'une particule	26
<b>A.9</b>	Variation du potentiel électrostatique en fonction de la distance de la particule	27
<b>A.10</b>	Les différents types d'isothermes selon IUPAC	30
<b>A.11</b>	Schéma d'une molécule tensioactive	36
<b>A.12</b>	Exemples de tensioactifs anioniques à fonction vinylique	39
<b>A.13</b>	Modélisation d'un tensioactif anionique	39
<b>A.14</b>	Exemples de tensioactifs cationiques à fonction vinylique.	40
<b>A.15</b>	Modélisation d'un tensioactif cationique	40
<b>A.16</b>	Exemple de tensioactif zwitterionique polymérisable	41
<b>A.17</b>	Modélisation d'un tensioactif zwitterionique	41
<b>A.18</b>	Exemples de tensioactifs non ioniques polymérisables.	42
<b>A.19</b>	Modélisation d'un tensioactif non-ionique.	42
<b>A.20</b>	Variation des propriétés physico-chimiques des solutions tensioactives en fonction de concentration	45

<b>A.21</b>	Phases cristal liquide lyotropes (a : hexagonale; b : lamellaire ; c : cubique; d : hexagonale inverse).	48
<b>A.22</b>	Evolution de la température de Krafft en fonction de la concentration en tensioactif.	50
<b>A.23</b>	Evolution de la température de trouble en fonction de la concentration en tensioactif.	52
<b>B.1</b>	Rendement de carbonisation des noyaux de dattes.	62
<b>B.2</b>	Répartition granulométrique de différents charbons fabriqués.	68
<b>B.3</b>	Teneurs en fonctions superficielles des charbons fabriqués	71
<b>B.4</b>	pH et teneur en fonction du surface.	71
<b>B.5</b>	Morphologie des particules des charbons préparés.	73
<b>B.6</b>	Diffraction de rayons X par la poudre de charbon oxydé (a) charbon actif C <sub>3</sub> ; (b) charbon actif commercialisé NORIT.	74
<b>B.7</b>	Transformées linéaires de l'équation de BET de nos charbons actifs.	77
<b>C.1</b>	Représentation schématique de l'adsorption directe des monomères et des différentes structures d'agrégats des tensioactifs cationiques.	82
<b>C.2</b>	Isotherme d'adsorption du BDDAB à 25°C, pH : libre	86
<b>C.3</b>	Adsorption de tensioactif anionique (modèle inverse).	88
<b>C.4</b>	Isotherme d'adsorption du SDS à 25°C, pH : libre	90
<b>D.1</b>	Effet de la dose de charbon sur Le rendement d'élimination de cadmium	110
<b>D.2</b>	Cinétique d'élimination du cadmium	111
<b>D.3</b>	Effet de la concentration initiale du Cadmium	112
<b>D.4</b>	Isotherme d'adsorption du Cadmium et ses transformés linéaires	113
<b>D.5</b>	Effet du pH sur l'adsorption du Cadmium	116
<b>D.6</b>	Spectre UV du phénol	118
<b>D.7</b>	Influence de la masse de charbon sur le taux de rétention de phénol	123

<b>D.8</b>	Effet de temps de contact sur le taux de rétention de phénol sur charbon	124
<b>D.9</b>	Effet du pH de milieu sur le rendement de rétention de phénol	125
<b>D.10</b>	Influence de la concentration initiale sur le taux de rétention de cadmium	126
<b>D.11</b>	Isotherme d'adsorption de phénol sur le charbon préparé	127
<b>D.12</b>	Transformés linéaires d'isotherme d'adsorption de phénol selon Langmuir et Freundlich.	128
<b>D.13</b>	Formule générale des Urées	129
<b>D.14</b>	Formule semi-développée du diuron	130
<b>D.15</b>	Spectre UV du diuron	135
<b>D.16</b>	Isotherme d'adsorption du diuron sur les charbons actifs préparés	136
<b>D.17</b>	Isotherme d'adsorption du diuron sur le charbon oxydé et non oxydé	137
<b>D.18</b>	Transformés linéaires d'isotherme d'adsorption du diuron selon Langmuir et Freundlich.	138

---

---

# Liste de tableaux

---

---

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>A.1</b>	Principaux domaines d'applications des tensioactifs	37
<b>A.2</b>	Morphologie des agrégats en fonction de la valeur du paramètre d'empilement des tensioactifs	47
<b>B.1</b>	Le taux d'activation de deux charbons activés	63
<b>B.2</b>	Composition chimique des noyaux de dattes	64
<b>B.3</b>	Analyse élémentaire des charbons fabriqués	65
<b>B.4</b>	Taux cendres des différents charbons actifs étudiés .	66
<b>B.5</b>	Taux d'humidité des différents charbons actifs étudiés	66
<b>B.6</b>	Mesure de pH des différents charbons actifs étudiés	67
<b>B.7</b>	Quantités des bases consommées en méq /g de produit	70
<b>B.8</b>	Teneurs en Fonctions chimiques superficielles	70
<b>B.9</b>	pH et teneur en fonction du surface	71
<b>C.1</b>	Les caractéristiques physico-chimiques des deux tensioactifs	82
<b>C.2</b>	Détermination de la fraction de surface hydrophile des particules des charbons	87
<b>C.3</b>	Détermination de la fraction de surface hydrophobe des particules des charbons.	91
<b>C.4</b>	Comparaison de deux fractions de surface (hydrophile/hydrophobe) déterminées par les encombrements moléculaires par rapport à la surface B.E.T.	92
<b>D.1</b>	Principales caractéristiques physico-chimiques du cadmium	98
<b>D.2</b>	Concentration moyenne et la réserve de cadmium.	100
<b>D.3</b>	Résultats des analyses physico-chimiques des lixiviats de la décharge publique d'El Kerma.	104

<b>D.4</b>	Teneurs en cadmium dans différents échantillons d'eau en Algérie	104
<b>D.5</b>	Conditions de rejet d'effluents industriels	107
<b>D.6</b>	Les constantes de Langmuir et Freundlich d'adsorption de cadmium	115
<b>D.7</b>	Les constantes de Langmuir et Freundlich d'adsorption de phénol	128
<b>D.8</b>	Structure des principaux pesticides de la famille des urées.	130
<b>D.9</b>	Propriétés physico-chimiques et données de toxicité du Diuron	131
<b>D.10</b>	Stabilité de quelques groupes fonctionnels et leurs produits de décomposition	133
<b>D.11</b>	Concentrations (méq/g de charbon) des groupements acides et basiques de surface.	134
<b>D.12</b>	Constantes de Langmuir et Freundlich d'adsorption du diuron	138

---

---

# Sommaire

---

---

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

## **Partie. A** **Etude bibliographique**

### **Chapitre I : Généralités sur le charbon actif**

<b>A.I. Généralités sur le charbon actif</b> .....	3
<b>A.I.1. Définition</b> .....	3
<b>A.I.2. Fabrication de charbon actif</b> .....	3
<b>A.I.2.1. La Pyrolyse</b> .....	4
<b>A.I.2.2. L'activation</b> .....	4
<b>A.I.2.2.1. L'activation physique</b> .....	5
<b>A.I.2.2.2. L'activation chimique</b> .....	5
<b>A.I.2.3. Traitement d'oxydation des charbons actifs</b> .....	5
<b>A.I.3. Caractérisations physico-chimiques de charbon actif</b> .....	6
<b>A.I.3.1. Texture : porosité et surface spécifique</b> .....	6
<b>A.I.3.1.1. Porosité</b> .....	7
<b>A.I.3.1.2. La surface spécifique</b> .....	9
<b>A.I.3.2. Structure</b> .....	10
<b>A.I.3.3. La chimie de surface</b> .....	12
<b>A.I.3.3.1. Les groupements acides</b> .....	12
<b>A.I.3.3.2. Les groupements basiques</b> .....	13
<b>A.I.3.3.3. Hétérogénéité e surface</b> .....	14
<b>A.I.4. Régénération de charbon actif</b> .....	15
<b>A.I.4.1. Régénération à la vapeur</b> .....	15
<b>A.I.4.2. Régénération thermique</b> .....	16
<b>A.I.4.3. Régénération chimique</b> .....	16
<b>A.I.4.4. Régénération biologique</b> .....	16
<b>A.I.5. Domaine d'application de charbon actif</b> .....	17





<b>B.3.4.</b> Mesure de pH.....	67
<b>B.3.5.</b> Détermination de la répartition granulométrique.....	67
<b>B.3.6.</b> Dosage des fonctions de surface.....	69
<b>B.3.7.</b> Mesure de potentiel zêta .....	72
<b>B.2.8.</b> Etude de la texture par microscopie électronique « MEB ».....	72
<b>B.3.9.</b> Diffraction des rayons X.....	74
<b>B.3.10.</b> Détermination de la surface spécifique (BET).....	74
<b>B.2.11.</b> Détermination de l'hétérogénéité de surface.....	78
<b>Références bibliographiques</b> .....	80

## **Partie. C**

### **Estimation de l'hétérogénéité de surface des charbons fabriqués**

<b>C.1.</b> Introduction.....	82
<b>C.2.</b> Caractérisation physico-chimique des tensioactifs utilisés.....	82
<b>C.3.</b> Adsorption et Isothermes d'adsorption.....	83
<b>C.3.1.</b> Protocol expérimental.....	83
<b>C.3.2.</b> Adsorption du tensioactif cationique.....	84
<b>C.3.2.1.</b> Isotherme d'adsorption du BDDAB.....	85
<b>C.3.2.2.</b> Calcul de la surface hydrophile.....	86
<b>C.3.3.</b> Adsorption de tensioactif anionique.....	87
<b>C.3.3.1.</b> Isotherme d'adsorption du SDS.....	89
<b>C.3.3.2.</b> Calcul de la surface hydrophobe.....	90
<b>Références bibliographiques</b> .....	93

## **Partie. D**

### **Essais d'adsorption des certains polluants sur le charbon préparé**

#### **Chapitre I : Adsorption de cadmium**

<b>D.I.</b> Adsorption de Cadmium.....	94
<b>D.I.1.</b> Rappel théorique sur la pollution des eaux.....	94

<b>D.I.1.2.</b> Type de pollution.....	95
	95
<b>D.I.1.2.1.</b> La pollution naturelle.....	
<b>D.I.1.2.2.</b> La pollution industrielle.....	95
	96
<b>D.I.1.3.</b> Les principaux types de polluants.....	
	96
<b>D.I.2.</b> Définition de cadmium.....	
<b>D.I.3.</b> Propriétés générales du cadmium.....	97
<b>D.I.4.</b> Présence du cadmium dans l'environnement.....	98
<b>D.I.5.</b> Sources de pollution.....	99
	100
<b>D.I.5.1.</b> Les apports d'origine agricole.....	
<b>D.I.5.2.</b> La source industrielle.....	100
<b>D.I.5.3.</b> Le milieu urbain et routier.....	101
<b>D.I.5.4.</b> Exemples de teneurs en cadmium dans l'environnement.....	101
	101
<b>D.I.5.4.1.</b> Teneurs de cadmium dans les sols.....	
<b>D.I.5.4.2.</b> Présence du cadmium dans les plantes .....	102
<b>D.I.5.4.3.</b> Présence du cadmium dans l'air.....	102
<b>D.I.5.4.4.</b> Présence du cadmium dans les eaux.....	102
	103
<b>D.I.6.</b> Effets physiologiques du cadmium et de ses composés.....	
<b>D.I.7.</b> Normes de teneurs limites en cadmium dans les sols et les eaux.....	105
<b>D.I.8.</b> Méthodes de séparation du cadmium.....	106
	107
<b>D.I.8.1.</b> Echange d'ions et procédés membranaires.....	
<b>D.I.8.2.</b> Procédés d'adsorption.....	107
	108
<b>D.I.8.2.1.</b> Adsorption sur les argiles.....	
<b>D.I.8.2.2.</b> Adsorption sur charbon actif.....	108
	108
<b>D.I.9.</b> Essais d'adsorption du cadmium sur le charbon préparé.....	
	109
<b>D.I.9.1.</b> Méthode de dosage de cadmium.....	
<b>D.I.9.2.</b> Détermination de masse optimale de charbon.....	109
<b>D.I.9.3.</b> Optimisation de temps de contact.....	110
<b>D.I.9.4.</b> Effet de la concentration initiale.....	111
<b>D.I.9.5.</b> Isotherme d'adsorption.....	112
<b>D.I.9.6.</b> Effet du pH.....	113
	115

## Chapitre II : Adsorption de phénol

<b>D.II.</b> Adsorption de phénol.....	117
<b>D.II.1.</b> Rappel théorique.....	117
<b>D.II.1.1.</b> Définition.....	117
<b>D.II.1.2.</b> Propriétés physiques.....	117
<b>D.II.1.3.</b> L'oxydation du phénol.....	118
<b>D.II.1.4.</b> L'acidité et basicité de phénol.....	118
<b>D.II.1.5.</b> Les risques de pollution de l'environnement.....	119
<b>D.II.1.5.1.</b> Dans le milieu aquatique.....	119
<b>D.II.1.5.2.</b> Dans l'atmosphère.....	119
<b>D.II.1.5.3.</b> Dans les Sols.....	120
<b>D.II.1.6.</b> Dégradation, produits de décomposition.....	120
<b>D.II.1.7.</b> Toxicité par le phénol.....	120
<b>D.II.2.</b> Essais d'adsorption de phénol sur le charbon préparé.....	121
<b>D.II.2.1.</b> Protocole suivi et détermination des concentrations de Phénol.....	121
<b>D.II.2.2.</b> Effet de la masse de charbon.....	122
<b>D.II.2.3.</b> Effet du temps de contact.....	123
<b>D.II.2.4.</b> Effet de pH du milieu.....	124
<b>D.II.2.5.</b> Effet de la concentration initiale.....	125
<b>D.II.2.6.</b> Etude de l'équilibre d'adsorption.....	126

## Chapitre III : Adsorption de diuron

<b>D.III.1.</b> Rappel théorique.....	129
<b>D.III.1.1.</b> Définition.....	129
<b>D.III.1.2.</b> Structure chimique.....	129
<b>D.III.1.3.</b> Mode d'action des phénylurées.....	131
<b>D.III.1.4.</b> Propriété physico-chimiques et toxicité du diuron.....	131
<b>D.III.2.</b> Traitement oxydatif de charbon actif.....	133
<b>D.III.2.1.</b> Mode opératoire de l'oxydation douce effectuée au laboratoire.....	133
<b>D.III.2.2.</b> Effet de l'oxydation sur les fonctions de surface.....	134

<b>D.III.3.</b> Isotherme d'adsorption du diuron sur le charbon oxydé.....	135
<b>D.III.3.1.</b> Mode opératoire.....	135
<b>D.III.3.2.</b> Résultats d'adsorption de diuron sur le charbon activé et non activé.....	136
<b>D.III.4.</b> Adsorption du diuron sur le charbon oxydé et non oxydé.....	136
<b>D.III.5.</b> Modélisation des isothermes d'adsorption de diuron.....	138
<b>Références bibliographiques</b> .....	139
<b>Conclusion générale</b> .....	144

Les problèmes de pollution, sont de nos jours répercutés sur toute la planète. **Ce phénomène est unanimement reconnu par tous les chercheurs dans le domaine de l'environnement.** Ainsi, les chercheurs et les dirigeants de ce monde se penchent sur le problème, pour trouver des solutions, afin de préserver notre environnement. Parmi ces sources de pollutions, celles dues aux rejets des gaz et des effluents aqueux sont considérables.

Plusieurs techniques de traitement de ces nuisances chimiques sont développées. Parmi ces méthodes, l'adsorption sur charbon actif.

Grâce à sa surface spécifique, son volume poreux et sa texture d'une manière générale, le charbon actif est capable de retenir des composés organiques et minéraux. Il trouve son application dans différents domaines comme la purification, l'alimentaire, décoloration, purification de l'air ainsi que le traitement des eaux, Son utilisation aboutit cependant qui est malheureusement très onéreuse.

Le coût de l'installation est d'autant plus élevé si le traicteur de pollution ne fabrique pas son propre charbon. C'est la raison pour laquelle nous avons pris pour objectif de fabriquer notre charbon à partir de matériaux très peu usités autrement dit des déchets naturels ligno-cellulosique, provenant de sud Algérien ; concrètement à partir de noyaux de dattes.

D'une manière générale, la carbonisation de matériaux conduits à un carbonisât de porosité peu développée, une activation thermique ou chimique est nécessaire pour développer cette porosité.

Le travail présenté dans ce manuscrit, a pour centre d'intérêt principal la valorisation d'un déchet naturel abondant en Algérie « Noyaux de dattes » et étudier le mécanisme de son interaction avec certaines molécules organiques et/ou inorganiques.

L'étude de la structure et les propriétés de la surface du charbon fabriqué est essentielle pour optimiser ses applications.

Ce travail comporte quatre parties :

**La première partie (A)** est divisée en trois volets principaux :

Le premier volet : présent une étude bibliographique sur les charbons et leurs applications.

Le deuxième volet : présent quelques notions théoriques sur le phénomène d'adsorption à l'interface solide/solution aqueuse.

Le troisième volet : présent un aperçu sur les tensioactifs en solution.

**La partie B**, est consacrée à la fabrication et caractérisation physico-chimique de la surface de l'échantillon de charbon fabriqué au laboratoire par voie thermique, en utilisant de certaines techniques d'analyses (granulométrie, DRX, MEB....).

**Dans la partie C** : on s'intéresse à adsorber de molécules sondes (agents de surface) sur l'échantillon du charbon fabriqué afin de déterminer le pourcentage de la surface hydrophile-hydrophobe et estimer l'hétérogénéité de surface

**La partie D**: concerne l'étude de processus d'adsorption solide/ liquide pour tester la performance des charbons fabriqués, elle comporte trois chapitres :

Dans le premier chapitre : Nous essayerons d'adsorber un élément minéral qui est le cadmium.

Le deuxième chapitre a consacré pour étudier l'adsorption d'un composé organique qu'est le phénol.

Alors que dans le troisième chapitre, nous avons présenté les résultats d'adsorption d'un pesticide « le diuron ».

**Une conclusion** présente l'essentiel de cette étude, des suggestions et recommandations pour une éventuelle amélioration et continuation du travail sont données en dernier.

---

---

**Partie. A**

**Etude bibliographique**

---

---

---

---

**Chapitre. I**

**Généralités sur le charbon actif**

---

---

## **A.I. Généralités sur le charbon actif**

### **A.I.1. Définition**

Depuis lors et jusque désormais, le charbon actif est l'un des premiers matériaux adsorbant utilisé. Il était déjà employé dans l'Égypte antique pour ses propriétés médicinales. Mais c'est au début du XXème siècle de notre ère que les premiers procédés industriels pour élaborer les charbons actifs ont véritablement été définis et développés. Pendant la première guerre mondiale, les américains avaient développé des masques à gaz contenant des charbons actifs de noix de coco pour lutter contre les gaz toxiques.

Les charbons actifs sont passés des applications médicales, aux traitements des eaux usées, en passant par les applications industrielles (catalyseurs de réactions chimiques), l'élimination des composés organiques et des odeurs dans l'eau destinée à la boisson ou l'épuration des eaux urbaines.

Les charbons actifs sont utilisés aussi pour le traitement de l'air, les séparations gazeuses et pour l'élimination des produits organiques volatils présents dans l'air.

Le charbon actif comme l'alumine activé, les résines,...etc. font partie des adsorbants sur lesquels se produit une adsorption. Ils présentent une très grande surface par rapport à leurs masses [**Rouquerol, 1985**].

C'est une substance carbonée, poreuse qui possède une très grande surface spécifique (600 à 2000m<sup>2</sup>/g), grâce à cette importante surface développée, le charbon actif est un adsorbant efficace qui peut enlever de l'eau la plupart des matières organiques et minérales qu'elle contient.

### **A.I.2. Fabrication de charbon actif**

Dans la fabrication de charbon actif on trouve généralement trois étapes :

### A.I.2.1. La Pyrolyse

La pyrolyse « ou carbonisation » est la décomposition thermique du matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 600°C, les hétéroatomes (O, H) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillet aromatique possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé [Parra et al, 2002].

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

- la vitesse du chauffage du four.
- La température finale du pyrolyse.
- Le temps de résistance dans le four.
- La nature du matériau de départ.

Le produit obtenu par la pyrolyse ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut pas être employé comme adsorbant sans une activation supplémentaire.

### A.I.2.2. L'activation

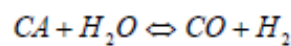
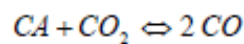
Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et dans une certaine mesure d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux agents d'activation.

La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de cristallites du type graphitique, appelé par la suite unité structurale de base (USB), l'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon [Lbassat slasli, 2003].

Il existe deux procédés d'activation : l'activation physique et l'activation chimique.

#### A.I.2.2.1. L'activation physique

Permet grâce à l'action d'un oxydant (vapeur d'eau, dioxyde de carbone) à haute température comprise entre 750 et 1000°C, de développer la structure microporeuse, en éliminant les résidus de la carbonisation contenus dans les micropores. Cette réaction consomme de nouveau plans de carbone et augmente la porosité par une gazéification partielle du solide :



#### A.I.2.2.2. 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 déshydratants comme :  $ZnCl_2$  et  $H_3PO_4$  [Radhika et al, 2006], le matériau est ensuite calciné, lavé et séché. le charbon actif ainsi obtenu en une seule étape.

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 [Wigmans, 1989]. Le charbon actif est fourni soit sous forme de poudre (taille de 25 à 75  $\mu m$ ) soit sous forme de grains (taille plus de 0.3 mm).

L'activation chimique est une méthode de préparation onéreuse et qui utilise des produits chimiques. L'objectif de notre étude étant de minimiser les intrants chimiques, nous avons opté pour l'activation physique dans la suite de nos travaux.

#### A.I.2.3. Traitement d'oxydation des charbons actifs

L'oxydation ménagée des charbons actifs est un procédé qui permet la création de fonctions acides de surface de ceux-ci.

Cependant, il est difficile de prévoir le comportement réactionnel du charbon actif en présence d'un oxydant, d'autant plus que d'autres paramètres interviennent : le débit du gaz, la température et le temps de traitement.

Lors du procédé d'oxydation, il se produit deux phénomènes d'adsorption (chimisorption et physisorption) dont l'importance relative est liée à la température. Pour des températures inférieures à 70°C, l'adsorption du gaz est complètement réversible (physisorption) [Salame et al, 1999].

La chimisorption s'intensifie lorsque la température augmente : les molécules d'oxygène se dissocient pour réagir chimiquement avec les atomes de carbone et former des groupements oxygénés de surface. L'oxydation s'amorce avec les sites de surface les plus actifs, tels que les valences libres et les groupes fonctionnels [Boehm, 1989]. La chimisorption de l'oxygène augmente vers 300°C [Gomez-Serrano,1999] ; ce processus étant favorisé par la présence d'eau.

Les phénomènes de gazéification des charbons actifs sont étroitement liés aux réactions des groupes oxygénés de surface avec le dioxygène (ou avec d'autres gaz oxydants). Les mécanismes réactionnels établis par différents auteurs impliquent un départ de ces oxydes de surface sous forme de gaz légers (CO, CO<sub>2</sub>) et une régénération des sites actifs permettant la propagation de la gazéification aux couches internes du matériau [DO et al, 1995 ; Walker et al, 1991].

### **A.I.3. Caractérisations physico-chimiques de charbon actif**

#### **A.I.3.1. Texture : porosité et surface spécifique**

La texture du charbon est caractérisée par deux paramètres importants qui sont la surface spécifique et la distribution poreuse [Gaid, 1981].

### A.I.3.1.1. Porosité

La surface d'un solide où a lieu l'adsorption est exclusivement la surface du réseau cristallin. Cependant, beaucoup de solides se présentent sous la forme de grains poreux du fait de la présence d'anfractuosités (fissures, trous, interstices,...). Il existe donc une surface externe du grain, celle de son enveloppe macroscopique comme si les pores étaient pleins et une surface interne qui est celle des pores; cette dernière étant, pour les solides poreux, largement supérieure à la surface externe. Ce phénomène est très fréquent dans les charbons actifs qui présentent des surfaces internes très grandes par rapport aux surfaces externes.

Les pores sont classés selon leurs tailles en trois catégories principales [IUPAC,1972]

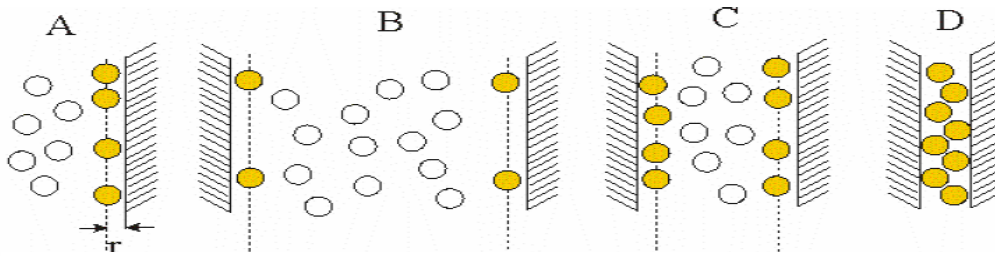
- Les **micropores**, de taille inférieure à 2 nm ;
- Les **mésopores**, de taille comprise entre 2 et 50 nm ;
- Les **macropores**, de taille supérieure à 50 nm.

Cette classification montre que la taille d'un pore peut être décrite par sa largeur (pour les pores en forme de fente), c'est-à-dire la distance moyenne entre deux parois opposées ou par son diamètre lorsque le pore est dit borgne. Cependant, les seuils entre les différentes catégories ne sont pas en réalité si bien définis car leur détermination dépend notamment de la forme du pore, mais également de la molécule-sonde étudiée (l'azote et de benzène sont souvent utilisés).

Les pores peuvent aussi être classés selon le volume qu'ils occupent [IUPAC, 1972]

- Les micropores : de volume compris entre 0,2 et 0,6 ml/g ;
- Les mésopores : de volume compris entre 0,2 et 0,7 ml/g ;
- Les macropores : de volume compris entre 0,2 et 0,8 ml/g.

L'adsorption d'un soluté dans l'adsorbant doit nécessairement se passer dans ces porosités. Toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant (figure A.1).



**Figure A.1** : Schématisation de l'adsorption sur une surface ouverte (A), un macropore (B), un mésopore (C) et un petit micropore (D)

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

Une autre différence essentielle entre l'adsorption dans les micropores et les pores plus grands réside dans les mécanismes même de l'adsorption. L'adsorption graduelle multicouche ne s'opère que dans les mésopores et macropores comme le décrit la méthode B.E.T. [Gregg et Sing, 1982]. Rappelons que cette méthode permet d'obtenir la surface spécifique, le volume microporeux et le volume mésoporeux d'un solide par adsorption physique d'azote.

La distribution de la taille des mésopores et des macropores est calculée suivant la méthode de Barret, Joyner et Helenda (méthode BJH) [Barret et al 1951]. La méthode BJH permet de déterminer les volumes et surfaces cumulées par les pores dont les largeurs sont comprises entre 17 Å et 3000 Å (mésopores et macropores) pendant l'adsorption du  $N_2$ .

La présence des micropores est observée à partir des isothermes d'adsorption et de la surface spécifique. La surface spécifique BET que nous allons décrire dans le paragraphe suivant est liée à la microporosité en plus des isothermes de type I, qui sont caractéristiques des micropores.

Diverses techniques permettent aussi d'analyser la texture du charbon actif, on cite : les rayons X, la microscopie électronique, la porosimétrie au mercure, etc. [Stockli, 1990].

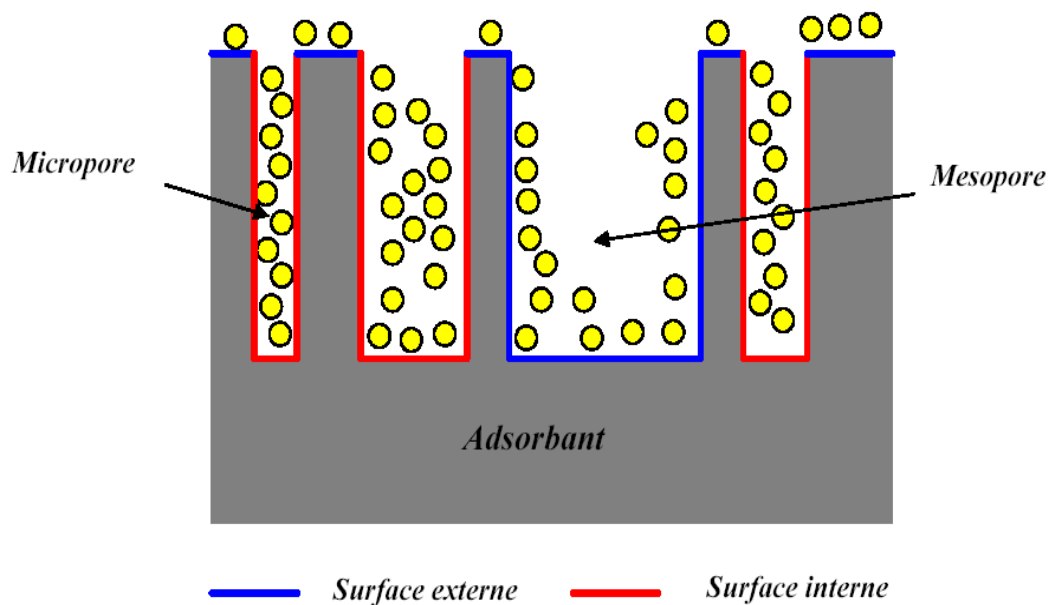
#### A.I.3.1.2. La surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique est la surface développée par le charbon actif qui tient compte de toutes les irrégularités existantes à l'échelle moléculaire. Elle est rapportée à l'unité de masse de charbon ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question correspondant à un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [Bansa et al, 1988].

Il est nécessaire de distinguer la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure A.2). La première est la surface microporeuse  $S_{\text{mi}}$  représentée par les parois des micropores ; elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme et reliée au volume et à la largeur du paroi [Bansa et al, 1988].

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 feuillettes aromatiques. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200  $\text{m}^2/\text{g}$  environ.



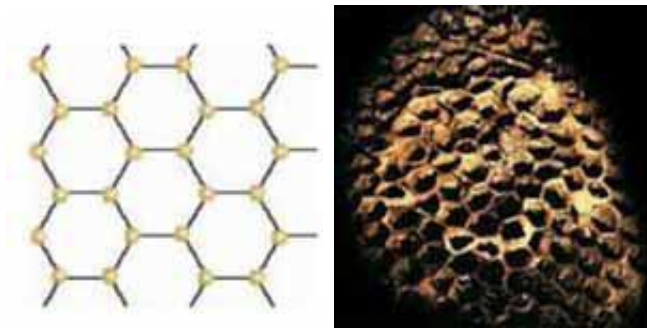
**Figure A.2:** Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif

### A.I.3.2. Structure

Suite à la carbonisation, la structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène.

Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (Figure A.3).

Le nuage d'électrons  $\pi$  délocalisés sur ces cycles donne au charbon son excellente qualité d'agent adsorbant. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuillets des interstices nommés *pores*, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs (Figure A.4).



**Figure A.3:** Une feuille de graphène



**Figure A.4:** Représentation schématique des microstructures du charbon actif [Bansa, 1988]

La structure chimique superficielle des charbons actifs n'est pas très bien connue. Elle doit pouvoir être rapprochée de celle de noirs de carbone qui ont fait l'objet de nombreuses études.

Le carbone organisé se présente sous deux formes : Le graphite de structure hexagonale, et le diamant de structure tétraédrique. Le charbon ne possède pas un niveau d'organisation aussi élevé. Tout comme dans le graphite, on y trouve des cycles aromatiques polycondensés, semblables à ceux des plans de base du graphite, mais dont l'étendue est limitée à quelques dizaines d'Å seulement.

Certains de ces plans sont parallèles entre eux, mais la distance inter-plans est plus forte que dans le graphite. De plus, les plans sont désorientés les uns par rapport aux autres : cette situation étant qualifiée du turbostratique. Les zones organisées sont reliées entre elles par du carbone « amorphe ».

A cours de l'étape de carbonisation, pendant laquelle se produit aussi une réticulation entre cycles carbonés, le carbone amorphe est préférentiellement éliminé sous la forme de matières volatiles. L'activation, en créant des chemins d'accès ou en élargissant des pores, élimine une partie supplémentaire du carbone tout en conférant au matériau un aspect spongieux bien connu qui est à la base de la très grande capacité d'adsorption des charbons.

Après carbonisation et activation ce sont donc les constituants les plus résistants à l'attaque chimique qui sont uniquement conservés. Leur arrangement respectif est la cause de la formation des pores qui se présentent donc probablement sous la forme de fente ou de feuillets.

### **A.I.3.3. La chimie de surface**

Les propriétés d'adsorption des charbons actifs, comme tous les matériaux poreux, sont gouvernées par la porosité et la chimie de surface. Cette dernière influence la capacité d'adsorption et le pouvoir catalytique des charbons actifs [Dimotakis et al, 1995].

En effet, l'adsorption dans les solutions aqueuse étant un phénomène de surface, les anions seront plus favorables aux charbons actif dont la chimie de surface est plus basique [Boehm, 1994], et que les cations seront plutôt favorisés par les charbons actifs dont la chimie surface est plus acide [Khur et al, 1997 ; Voll et al, 1971] et donne au charbon actif une certaine hétérogénéité, par conséquent, le charbon actif sera caractérisé par ce paramètre très important.

#### **A.I.3.3.1. Les groupements acides**

Selon Boehm, les principaux groupements oxygénés rencontrés à la surface d'un charbon actif (carboxyle, carbonyle, quinone, phénol, éther, lactone, anhydride carboxylique), se situent en périphérie des plans graphitiques. Dans le cas de notre étude, nous n'avons dosé que le carboxyle, carbonyle, lactone et phénol. Ces groupements acides sont les plus rencontrés à la surface des charbons actifs, et la technique de Boehm, permet de les doser facilement.

D'après certains auteurs, les sites acides rendent le charbon actif plus hydrophile, diminue le pH en suspension aqueuse et augmente la densité de charge négative à la surface [Stoeckli, 1990 ; Leon et al, 1992].

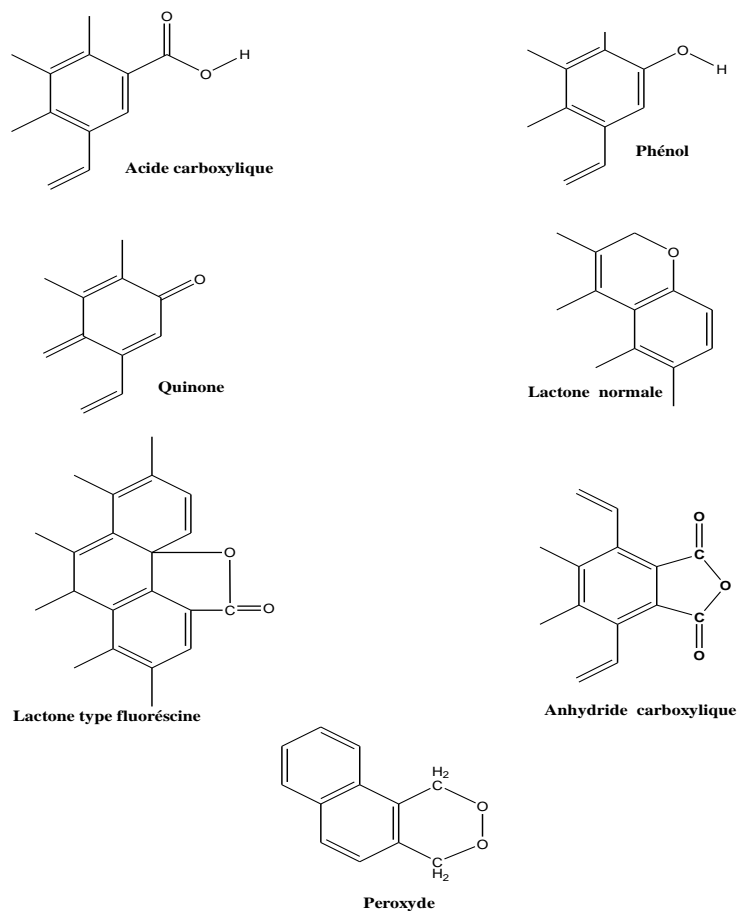
#### **A.I.3.3.2. Les groupements basiques**

L'origine de la basicité des charbons actifs est mal connue actuellement. Néanmoins, certains auteurs [Leon et al, 1992 ; Montes\_Moran et al, 1998] supposent que, cela pourrait être dû à la délocalisation des électrons  $\pi$  situés dans les plans fondamentaux. Mais dans ce cas, la basicité est relativement faible. Voll et Boehm [Voll et al, 1971] montrent que des groupements de type pyrone étaient plus probables. Ces fonctions résulteraient des groupements carbonyles et éthers.

D'après la littérature, le processus d'oxydation augmente le contenu en oxygène en diminuant la densité électronique des plans basaux et par conséquent, décroît la basicité à la surface [Leon et al, 1992 ; Lopez, 1999].

A la surface d'un charbon actif, on trouve principalement des sites oxygénés et éventuellement des sites aminés. Si le charbon a reçu un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduit spécifiquement. Les complexes oxygénés sont formé quand le charbon activé est traité avec des agents oxydants en phase gazeuse ou en solution. Ces traitements créent trois types d'oxydes à la surface : acide, base et neutre [Jankowski et al, 1991 ; Fernandez Ibanez, 2002].

La connaissance de la nature chimique de la surface est essentiellement pour comprendre l'adsorption de certains composés inorganique en solution aqueuse par des charbons actifs [Ljubisa, 2000].



**Figure A.5 :** Les groupements fonctionnels oxygénés.

### A.I.3.3.3. Hétérogénéité de surface

La caractérisation des propriétés de surface de charbon et d'autres solides divisés est fondamentale [Barrer, 1955]. Toutefois, il est bien connu que l'hétérogénéité d'une surface est causée par sa topologie et sa composition chimique [Charnay et al, 2001]. Cette hétérogénéité est un paramètre crucial pour l'interaction entre les minéraux de surface et les différentes molécules [Atkins, 1994].

Actuellement, les concepts de l'hétérogénéité (hydrophilie / hydrophobie) sont réduits aux différentes interactions qui agissent entre les molécules, dispersion (Van der Waals de type London et aussi Debye et Keesom), polaire (acide-base de Lewis), forces électrostatiques et browniennes.

De ce point de vue, l'interaction entre la surface solide et les molécules de fluide (à l'exception de la dissolution du solide et des liaisons chimiques) ; apparaît comme un cas particulier des forces intermoléculaires.

La classification de l'hydrophilie et l'hydrophobie des surfaces solides devrait être donc considérée comme approximative.

La plupart des méthodes visant à étudier les propriétés de surface telles que l'adsorption de gaz, la calorimétrie d'immersion, et la détermination des angles de contact. Cependant, il n'y a pas une méthode standard généralisée pour déterminer la répartition hydrophile/ hydrophobe de la surface d'un solide. [Groszek et al, 1993 ; Medout-marère, 2000 ; Cases et al, 2000]

Une autre méthode alternative est utilisée pour la détermination de composante hydrophile/hydrophobe des surfaces hétérogènes consiste à l'étude de la l'adsorption des agents de surface anioniques et cationiques.

#### **A.I.4. Régénération de charbon actif**

La saturation de la surface d'un charbon actif par adsorption d'un soluté limite sa durée d'utilisation. Il est possible alors :

- soit de remplacer le charbon actif
- soit de le traiter par l'un des procédés de régénération suivant :

##### **A.I.4.1. Régénération à la vapeur**

Cette méthode est limitée à la régénération de charbon n'ayant fixé que quelques produits très volatils ; toutefois l'application de vapeur peut être intéressante pour décolmater la surface des grains et stériliser le charbon [Echenfelder, 1982].

#### **A.I.4.2. Régénération thermique**

Elle s'effectue par pyrolyse et combustion des substances organique adsorbées. Le chauffage vers 800°C sous atmosphère contrôlée évite d'enflammer le charbon [Rook, 1983]. C'est la méthode la plus employée, elle permet de bien régénérer le charbon actif, mais elle a un double inconvénient :

Elle nécessite des investissements lourds, on utilise selon les cas un four à soles étagés, un four à lit fluidisé ou un four tournant. Le four doit comporter des dispositifs de contrôle d'atmosphère et de température, un système de déshydratation à l'entrée et une trempe du charbon à la sortie du four [Ronald, 1987]

Cette méthode conduit à des pertes de charbons élevées (7 à 10% par régénération) c'est à dire qu'après 10 à 14 régénérations on a statistiquement remplacé entièrement la masse de charbon actif en grains.

#### **A.I.4.3. Régénération chimique**

La société DEGREMONT « France » a développé un procédé basé sur l'action d'un solvant utilisé à température voisine de 100°C et à pH élevé [Wigmans, 1989]. L'avantage de ce procédé est pour un investissement équivalent, de n'entraîner que des pertes minimales en charbon actif (de l'ordre de 1% de la masse traitée). Par contre l'utilisation des réactifs chimiques pour la régénération (réactif alcalin et solvant) conduit à la formation d'éluat d'où il faut récupérer le solvant par distillation, on détruit ensuite les polluants par incinération à moins qu'ils ne puissent être récupérés [Ronald, 1987]. Ce procédé est moins universel que la régénération thermique.

#### **A.I.4.4. Régénération biologique**

Utilisé pour les composés biodégradables, mais ce mode de régénération n'a pas encore reçu d'application industrielle [Sposito, 1989].

### A.I.5. Domaine d'application de charbon actif

L'utilisation du charbon pour un usage autre que celui de combustible est très ancienne. Son emploi s'est ensuite diversifié à différents domaines comme :

- Traitement d'affinage des eaux potables ou des eaux industrielles de haute pureté ; le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui ont échappé à la dégradation biologique naturelle (auto-épuration des cours d'eau), tel que les micro-polluants, substances déterminant le goût et la saveur de l'eau, il adsorbe également certains métaux lourds à l'état de traces [Young, 1993].
- Traitement des eaux résiduaires industrielles, lorsque l'effluent n'est pas biodégradable ou lorsqu'il contient des éléments toxiques organiques interdisant l'emploi de technique biologiques.  
Dans ce cas l'emploi de charbon actif permet souvent de réduire sélectivement des éléments toxiques.
- Traitement « tertiaire » des eaux résiduaires ou industrielles. Le charbon fixe les composés organiques dissous réfractaires au traitement biologique situé en amont.
- Action catalytique : une propriété des charbons actifs est leur action catalytique et plus particulièrement celles qu'ils exercent sur la réaction d'oxydation de l'eau par le chlore libre :  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HOCl} + \text{HCl}$
- Récupération des solvants.
- Séparation des gaz et des vapeurs par adsorption fractionné [Ferretti, 1982].

---

---

## **Chapitre. II**

### **Phénomène d'adsorption sur charbon actif**

---

---

## **A.II. Phénomène d'adsorption**

### **A.II.1. Définition et description générale**

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [Montgomery, 1985].

Le phénomène est général pour toutes les surfaces (WEBER : « tout solide est un adsorbant potentiel »), mais on cherche à l'exploiter en le magnifiant par l'emploi de solide de porosité élevée. Aux interfaces les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle ( $\sigma$ ) des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent [Weber et al; 1991].

Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté. La concentration du soluté adsorbé est donc liée à la concentration résiduelle du soluté. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [Weber et al; 1991].

### **A.II.2. Les types d'adsorption**

L'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbat est due à deux types de liaisons : chimiques ou physiques et on parle alors de chimisorption et physisorption.

#### **A.II.2.1. L'adsorption physique (physisorption)**

L'adsorption physique due à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée. Les énergies de liaison mises en jeu dans la physisorption sont relativement faibles et il n'y a pas formation d'une liaison chimique entre la surface et le soluté [Sposito, 1989].

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [Montgomery, 1985 ; Weber et al, 1991 ; Ferro-Garcia et al, 1998 ; Calvet et al 1980]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [Khan, 1980 ; Senesi et al, 1989].

La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

Les cations et les anions peuvent être spécifiquement ou non spécifiquement adsorbés par la surface du solide. Les ions interagissent soit dans la double couche diffuse soit dans la couche de Stern.

#### **A.II.2.1.1. L'adsorption physique non spécifique**

Les ions qui réagissent dans la double couche diffuse en réduisant le potentiel «  $\xi$  » sont généralement désignés comme des ions indifférents. Ils sont non spécifiques en ce sens qu'ils ne modifient pas le signe de «  $\xi$  », SPOSITO [Sposito, 1989], utilise le terme adsorption non spécifique pour référer à la compléxation de sphère externe des ions par les groupes fonctionnels des particules de solide. Dans ce cas les ions sont principalement retenus par des forces électrostatiques.

#### **A.II.2.1.2. L'adsorption physique spécifique**

L'adsorption spécifique fait référence au cas où les ions sont adsorbés par le biais de forces différentes du potentiel électrique et influencent ainsi le signe de «  $\xi$  ». Les ions mis en jeu sont généralement désignés par le terme d'ions spécifiques.

Ce type d'adsorption est parfois appelé adsorption spécifique de faible affinité pour la distinguer de l'adsorption spécifique de haute affinité (adsorption chimique). L'adsorption physique spécifique a lieu dans la couche de Helmholtz interne, les forces de Vander Waals (énergie de l'ordre de 4 à 8KJ/mol) prédominent à cause de la surface de contact plus importante.

#### A.II.2.2. L'adsorption chimique

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [Calvet et al 1980]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [Montgomery, 1985 ; Weber et al, 1991 ; Ferro-Garcia et al, 1998 ; Calvet et al 1980]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat.

Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons :

- Ioniques : un transfert d'électrons entre atomes résulte en une attraction électrostatique entre les ions résultants de charge opposée.
- Covalente : partage plus ou moins égale d'électrons.
- Covalente de coordination : les électrons partagés proviennent d'un seul des atomes partenaires [Young et al, 1993].

La présentation la plus utilisée de cet équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de soluté adsorbée par le

solide en fonction de la concentration d'équilibre du soluté. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface liquide-solide.

Les réactions peuvent être endothermiques ou exothermiques et mettent en œuvre des énergies d'activation considérables dans le processus d'adsorption, contrairement à une simple adsorption électrostatique positive. La première couche est liée chimiquement à la surface et les couches supplémentaires sont maintenues par des forces de Vander Waals. Les niveaux d'énergie mis en jeu dans la chimisorption étant plus élevés que pour la physisorption [Young et al, 1993].

### A.II.3. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption du solide dépend d'un certain nombre de paramètres, on peut citer :

- La surface développée ou surface spécifique du matériau : les solides naturels (Argiles, silice,...) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules organiques, ...). Aussi certaines argiles comme les bentonites (montmorillonites par exemple) ont une surface accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800m<sup>2</sup>/g. leurs capacités d'adsorption sont très variables mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturelle.

Les adsorbants industriels essentiellement les charbons actifs développent des surfaces spécifiques énormes (600 à 1200 m<sup>2</sup>/g) caractéristiques d'une très forte microporosité. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques formés au cours de la coagulation-floculation développent eux aussi de très grandes surfaces dont l'extension sont étroitement dépendantes du pH.

- La nature de liaison adsorbât-adsorbant : c'est à dire de l'énergie libre d'interaction « G » entre les sites d'adsorptions et la partie de la molécule en contact avec la surface. Cette énergie est directement mesurable dans le cas de l'adsorption des gaz. Par contre, en milieu aqueux, les techniques colorimétriques n'enregistrent que l'enthalpie différentielle d'adsorption correspondant à la différence des énergies d'adsorption des molécules adsorbées et de désorption de l'eau à l'interface.
- Le temps de contact entre le solide et le soluté : à l'équilibre, il y a un échange dynamique entre les molécules de la phase adsorbée et celles restantes en solution.
- De l'affinité du charbon pour la substance organique en solution. La compétition entre soluté lorsque la substance étudiée est dans un mélange Pour l'essentiel, les forces attractives de Vander Waals et les forces attractives électrostatiques (coulomb) sont à l'origine de l'adsorption. Par exemple on observe une forte affinité des molécules aromatiques pour la structure graphitique du charbon, et une répulsion des molécules polaires non aromatiques.
- Vitesse d'adsorption : alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs sur les adsorbants solides est extrêmement rapide par rapport de l'adsorption en phase liquide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage on augmente la vitesse. C'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration des solutions par adsorbants solides.
- Nature de l'adsorbant : étant donné que la substance à adsorber doit se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe.

Quand à leur surface interne elle doit être accessible par des pores ou des capillaires d'un diamètre plus élevé que celui nécessaire pour une adsorption rapide de gaz. La diffusion du corps adsorbé vers la surface interne s'opère lentement dans le solvant et devient encore plus lente dans les petits capillaires.

De ce fait, l'énergie d'adsorption de l'adsorbant est moins importante pour le travail en phase liquide que pour celui en phase gazeuse. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée : le gel de silice par exemple est un adsorbant énergique de l'eau et les alcools, le charbon actif au contraire est un adsorbant médiocre de l'eau, et il est souvent classé comme hydrophobe.

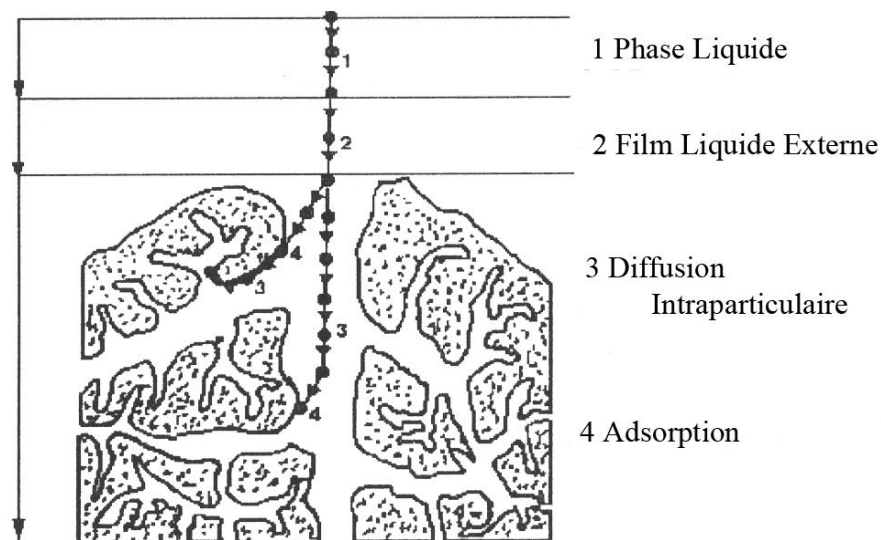
- Nature de solvant : puisque la fonction principale de l'adsorbant est de créer une interface liquide-solide importante, l'influence de la nature de solvant sur l'adsorption devient très marquée. Le taux d'adsorption est déterminé principalement par la tension interfaciale solide-liquide et avec une approximation suffisante par la tension superficielle du solvant dans l'air que l'on utilise le plus souvent car l'ion ne possède que peu de données sur la tension interfaciale entre liquides et solides **[Belmouden, 2000]**.

- L'adsorption par les solides sera plus importante en milieu aqueux qu'en solution organique. L'élution ou désorption de l'adsorbât opération inverse de l'adsorption sera au contraire plus aisée avec un solvant organique que avec l'eau.

- Nature de l'adsorbât : le taux d'adsorption d'une substance par un adsorbant donné restera sensiblement le même, à partir de ses solutions dans différents solvants ; si le rapport de la concentration de cette substance, dans un solvant donné, à sa solubilité dans le même solvant reste le même d'un solvant à l'autre. Plus une substance est polaire, grande est son adsorption sur une surface polaire, toutes choses égales par ailleurs. De même moins une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire **[Belmouden, 2000]**.

#### A.II.4. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure A.6 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.



**Figure A.6 :** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [Weber et al, 1983].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

## **A.II.5. Adsorption des ions**

L'adsorption des ions a été montrée depuis longtemps déjà, sur les résines synthétiques, l'alumine activée, ...etc. Pour le charbon actif l'adsorption des ions reste un peu complexe compte tenu des divers paramètres qui rentrent en jeu lors de l'adsorption, surtout à l'interface liquide, solide ou double couche électrique où peut se jouer la compétition des ions provenant du soluté, du solvant et des fonctions superficielles appartenant au support adsorbant.

### **A.II.5.1. Théorie de la double couche et potentiel zêta**

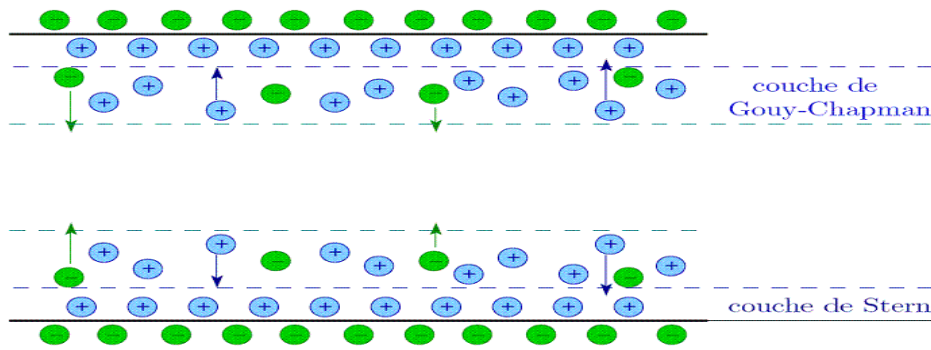
#### **A.II.5.1.1. Définition de la double couche**

La double couche électrique est un modèle décrivant la variation du potentiel électrique aux abords d'une surface. Elle intervient principalement lors de l'étude du comportement des colloïdes et des surfaces en contact avec des solutions [Stumm et al, 1996].

#### **A.II.5.1.2. Historique des modèles de la double couche électrique**

Le modèle initial de la double couche électrique est attribué à Helmholtz (1879). Mathématiquement, il a simplement assimilé la double couche à un condensateur, en se basant sur un modèle physique dans lequel une couche d'ions est adsorbée à la surface. Plus tard, Gouy et Chapman ont apporté des améliorations significatives à ce modèle, en développant séparément la théorie de la double couche diffuse, liée à l'agitation thermique. Dans ce modèle étendu, le potentiel de surface décroît de façon exponentielle à cause d'une couche de contre-ions de la solution, adsorbés à la surface.

Le modèle utilisé aujourd'hui est le modèle de Gouy-Chapman-Stern, qui combine les deux modèles en faisant intervenir la couche dense de Helmholtz (appelée alors couche de Stern) et la couche diffuse de Gouy-Chapman [Jimmy et al, 2001]. La couche diffuse commence alors à une distance finie de la paroi.



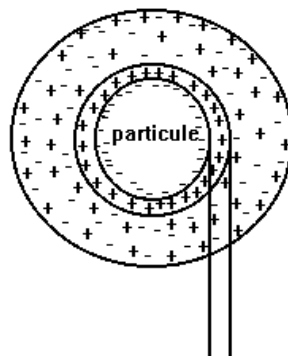
**Figure A.7 :** Représentation graphique de la théorie de la double couche

### A.II.5.1.3. Principe de la théorie de la double couche

Les charges, dites primaires, attirent les ions positifs en solution dans l'eau, lesquels adhèrent fortement à la particule et attirent à leur tour des ions négatifs accompagnés d'une faible quantité d'ions positifs [Desjardins, 1988].

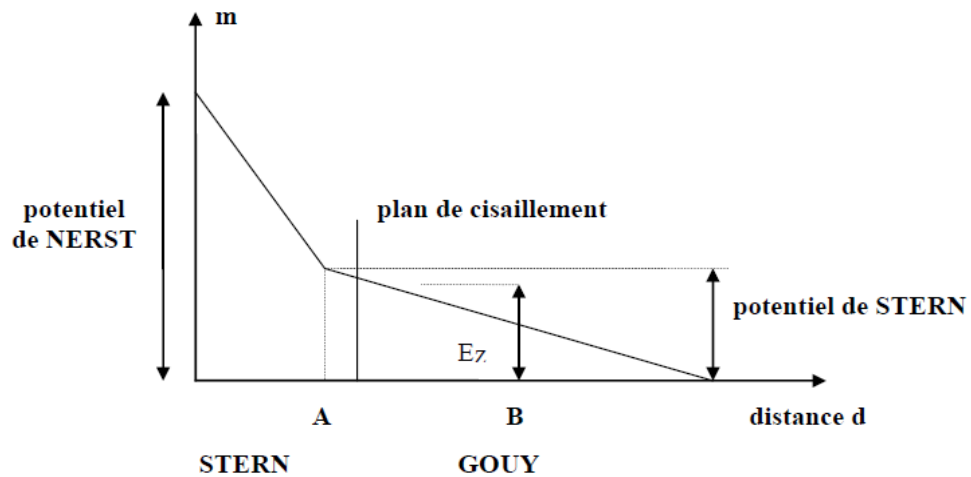
Comme il est montré sur la figure (A.8), on peut dire, qu'aux bords d'une particule chargée, les charges électriques (portées par des ions) se répartissent en deux couches, et on rencontre donc, dans l'ordre [Edeline, 1992] :

- La particule, souvent chargée négativement dans la nature.
- Une couche fixe (liée) d'ions de signe contraire (couche de STERN).
- Une couche diffuse, de contre-ions, se raréfiant avec la distance, déformable et mobile (couche de GOUY).



**Figure A.8:** Double couche d'une particule

Les ions qui adhèrent fortement à la particule et se déplacent avec elle forment la couche liée, alors que les ions qui y adhèrent faiblement constituent la couche diffuse: il y a donc un gradient électrostatique entre la particule et la solution. La figure A.9 illustre graphiquement la variation du potentiel électrostatique en fonction de la distance de la surface de la particule [Edeline, 1992]



**Figure A.9:** Variation du potentiel électrostatique en fonction de la distance de la particule

Dans la couche fixe de STERN (Figure A.9), le potentiel décroît linéairement, puisque les ions y sont empilés uniformément. Et à la limite entre les deux couches règne le potentiel de STERN [Sposito, 1989].

Le plan de cisaillement est la limite entre la partie de la solution qui se déplace avec la particule et la partie de la solution qui se déplace indépendamment de la particule. Pour une particule hydrophobe, il est situé à la limite de la couche d'eau liée à la particule, alors que pour une particule hydrophile, il est situé à la limite extérieure de la couche d'eau liée à la particule. Le potentiel électrostatique mesuré au plan de cisaillement est appelé potentiel zêta ( $E_z$ ). Le potentiel zêta est responsable du comportement électrostatique des particules.

Le potentiel électrostatique est par ailleurs influencé par la force ionique de l'eau. L'augmentation de la force ionique avait pour effet de comprimer la couche diffuse vers la particule. Dans ce cas, le potentiel électrostatique chute plus rapidement, ce qui réduit le potentiel zêta des particules hydrophobes. Les suspensions de particules de faible dimension sont généralement stables, et cette stabilité est due à des forces de répulsion électrostatique.

#### **A.II.6. Adsorption des composés organiques**

On peut schématiquement distinguer trois catégories de matière organique dans l'eau en fonction de leur niveau de concentration.

- Les composés de concentration supérieur au mg/l : on trouve essentiellement les deux familles suivantes : acides humiques et protéines (60 à 80 % de la matière organique trouvée dans les eaux naturelles est constituée d'acides humiques et fulviques).
- Les composés de concentration comprise entre le  $\mu\text{g/l}$  et le mg/l : dans cette gamme de concentration, on trouve des acides aminés libres, des polysaccharides, des solvant chlorés et des détergents.
- Les composés de concentration comprise entre le ng/l et le  $\mu\text{g/l}$  : on rencontre de nombreux polluants spécifiques tels les pesticides, les herbicides, les phénols etc. dont la nature et la teneur présentent une grande variabilité.

L'adsorption de ces composés organiques sur le charbon actif , induit une adsorption physique ( la physisorption représente 95 % de l'adsorption totale et une possible biodégradation ) [**Raymond, 1990**].

### A.II.7. Isotherme d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

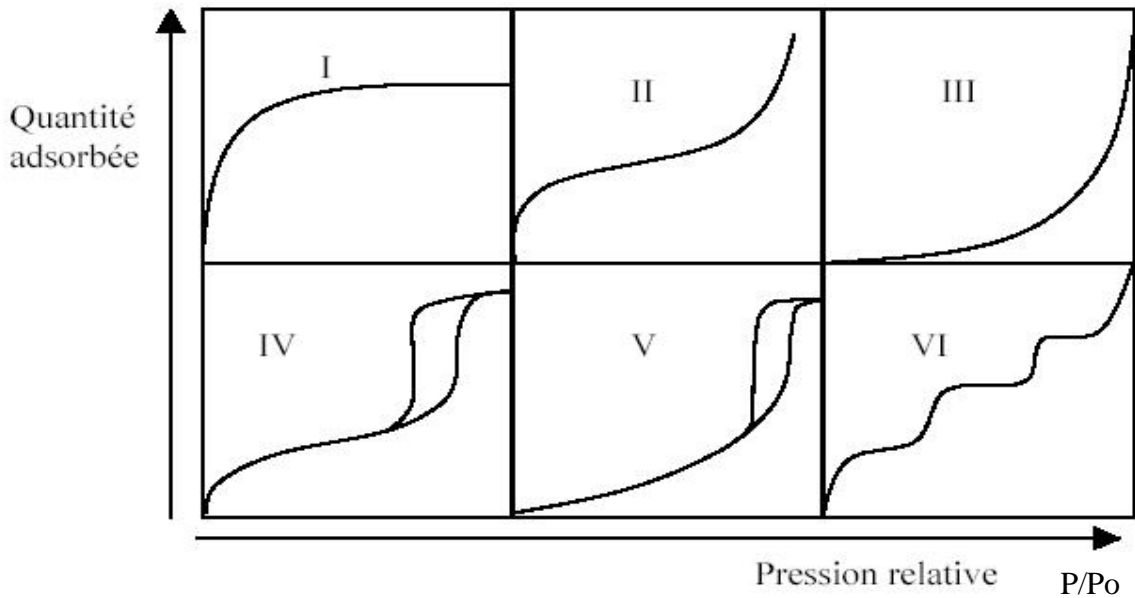
#### A.II.7.1. Classification des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une courbe qui représente la variation de la quantité du soluté adsorbé par unité de poids d'adsorbant ( $X/M$ ) en fonction de la concentration d'impuretés à l'équilibre ( $C_e$ ) [Schweich et al, 1981].

SCHWEICH et SARDIN [Schweich et al, 1981] préconisent l'emploi du terme « isotherme de fixation » pour éviter toute hypothèse sur la nature d'équilibre entre les phases mobiles et stationnaires, ce qui permet d'inclure plusieurs phénomènes : adsorption, absorption, partition, échange d'ion.

Cependant, le terme isotherme d'adsorption est couramment utilisé dans la littérature dans un sens général pour définir la relation, dépendante de la température, qui englobe l'ensemble des processus mis en jeu pour atteindre l'équilibre.

Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types par IUPAC [IUPAC, 1985], selon leur allure (figure A.10 ).



**Figure A.10:** Les différents types d'isothermes d'adsorption [IUPAC, 1985].

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant [Carrasco-Marín et al, 1997].

- Les isothermes de type I sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.
- Les isothermes de type II, au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe) [Stoekli et al, 1994].
- Les isothermes de type III reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes. 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 isothermes de type IV 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 oxygène [Klint et al, 1992].
- Les isothermes de type V reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. 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.
- Dans certains cas une variante très importante présente une marche lors du remplissage du volume microporeux. Ce phénomène peut être interpréter comme un changement de phase de l'adsorbat vers un état plus dense pour des molécules dont le diamètre est inférieur au diamètre d'ouverture des pores [Iewllyn et al, 1993]. Par contre lorsque le diamètre de la molécule adsorbée est de même ordre de grandeur que l'ouverture des pores, deux interprétations sont proposées :
  1. Certains auteurs interprètent la marche comme la combinaison d'hétérogénéité de surface et de transition de phase de l'adsorbat [Thamm et al, 1987].
  2. D'autres auteurs postulent un de changement de symétrie de l'adsorbat [Talu et al, 1989].

#### A.II.7.2. Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

### A.II.7.2.1. Modèle de Langmuir

L'isotherme ou modèle de Langmuir constitue un moyen pratique pour étudier l'adsorption sur une surface. Il a considéré que l'adsorption de molécules au contact d'une surface sur laquelle ils peuvent s'adsorber aura les caractéristiques suivantes [Langmuir, 1915 ; Giles et al, 1974] :

- Il n'y a qu'un composé qui peut s'adsorber.
- Les molécules sont adsorbées sur des sites identiques.
- Les molécules sont adsorbées seulement en une seule couche.
- L'adsorbant comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques.

A une température constante, la quantité adsorbée  $Q$  est liée à la capacité maximale d'adsorption  $Q_m$ , à la concentration à l'équilibre  $C_e$  du soluté et à la constante d'affinité  $K$  par l'équation:

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{K C_e}{1 + K C_e} \dots\dots\dots(A.1)$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation [Stumm et al, 1981]:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K \cdot Q_m} * \frac{1}{C_e} \dots\dots\dots(A.2)$$

En portant  $1/Q$  en fonction de  $1/C_e$  on obtient une droite de pente  $1/KQ_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_m$ , cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation  $Q_m$  et  $K$ .

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres  $Q_m$  et  $K$  qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de  $K$  est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de  $Q_m$  exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche monomoléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle [Hiemenz , 1986]: l'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de la surface. Ceci se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacents sur la surface.

#### A.II.7.2.2. Modèle de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [Calvet et al, 1908]. Elle se présente sous la forme:

$$Q = K_f C_e^{1/n_f} \dots\dots\dots(A.3)$$

**Q**: Quantité adsorbée par gramme du solide.

**C<sub>e</sub>**: Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

**K<sub>f</sub>** et **1/n<sub>f</sub>**: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenu par passage en échelle logarithmique [Stumm et al, 1981]:

$$\ln Q = \ln K_f + 1/n_f \ln C_e \dots\dots\dots(A.4)$$

En traçant **Ln Q** en fonction de **Ln C<sub>e</sub>**, on obtient une droite de pente **1/n<sub>f</sub>** et d'ordonnée à l'origine **Ln K<sub>f</sub>**

Des valeurs élevées de  $K_f$  et  $1/nf$  traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour les faibles concentrations en soluté. Cette équation se différencie de la précédente par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interaction entre particules adsorbées. Les paramètres  $K_f$  et  $1/nf$  spécifiques de couples polluant-matériau ont une importance dans la comparaison des performances des matériaux.

D'autres équations, dérivées de l'équation de Langmuir, sont avancées pour décrire les isothermes d'adsorption. C'est notamment l'équation de Fritz-Schlûnder, celle de Radke- Prausnitz et celle de Toth.

#### A.II.7.2.3. Modèle de Fritz-Schlûnder

Les équations de Langmuir et Freundlich sont développés empiriquement par Fritz et Schlûnder [Fritz et al, 1974]. Elle est exprimée par l'équation:

$$q_e = \frac{AC_e^\alpha}{1 + BC_e^\beta} \dots\dots\dots (A.5)$$

Avec,  $q_e$  la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),  $C_e$  la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l),  $A$ ,  $B$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  sont les paramètres de Fritz–Schlûnder.

#### A.II.7.2.4. Modèle de Radke-Prausnitz

Le modèle de Radke–Prausnitz [Radke et al, 1972] est représenté par:

$$q_e = \frac{q_{mRP} K_{RP} C_e}{1 + K_{RP} C_e^{m_{RP}}} \dots\dots\dots (A.6)$$

Avec,  $q_e$  la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),  $q_{mRP}$  est la capacité maximale d'adsorption de Radke–Prausnitz (mg/g),  $C_e$  la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l),  $K_{RP}$  et  $m_{RP}$  sont les paramètres de Radke–Prausnitz.

### A.II.7.2.5. Modèle de Toth

Toth [Toth, 2000] a modifié l'équation de Langmuir pour diminuer l'erreur expérimentale. L'application de son équation est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches similaire à l'isotherme du BET, qui est un type spécial d'isotherme de Langmuir et à une validité très restrictive [Khan et al, 1997]. L'équation du modèle Toth est représentée par:

$$q_e = \frac{q_{mT} C_e}{(1/K_T + C_e^{m_T})^{1/m_T}} \dots\dots\dots(A.7)$$

Avec,  $q_e$  la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),  $C_e$  la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l),  $q_{mT}$  la capacité maximale d'adsorption de Toth (mg/g),  $K_T$  et  $m_T$  sont les paramètres de Toth.

Les modèles de Toth, Radke–Prausnitz and Fritz–Schlunder sont réduits au modèle de Langmuir quand les paramètres  $m_T$ ,  $m_{RP}$ ,  $\alpha$ , et  $\beta$  sont égaux à l'unité. Pour une grande concentration en solution du soluté, les modèles de Fritz–Schlunder et Radke–Prausnitz sont réduits au modèle de Freundlich.

---

---

**Chapitre. III**  
**Généralités sur les tensioactifs**

---

---

### A.III. Généralités sur les tensioactifs

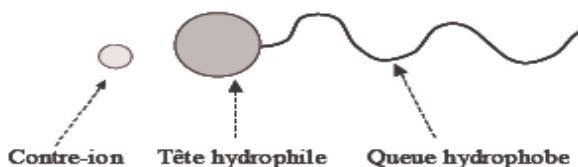
#### A.III.1. Les agents de surface

Plus classiquement appelés "tensioactifs" ou "surfactifs", ces molécules, qui peuvent être naturelles ou synthétiques, ont la particularité de comporter une tête polaire (hydrophile) qui possède une affinité pour l'eau, et plus généralement avec tout composé polaire, et une queue apolaire (lipophile) formée le plus souvent d'une ou de plusieurs chaînes hydrocarbonées, ayant une affinité avec les huiles ou d'une manière générale avec des surfaces peu polaires [Broze, 1999 ; Ho Tan Tai, 2000 ; Belloin, 1993 ; Salagar, 2002]

Du fait de sa double affinité, l'agent de surface est dit amphiphile, il n'a pas de place stable au sein d'un solvant et il aura toujours tendance à migrer aux interfaces, de façon à ce que le groupe polaire se trouve dans l'eau et le groupe apolaire se trouve dans un solvant organique ou à la surface.

Les amphiphiles, en référence à leurs propriétés secondaires, sont désignés par les qualificatifs de savon, détergent, humectant, dispersant, émulsifiant, moussant, bactéricide, inhibiteur de corrosion, ...

La classification des agents de surface est fondée sur la structure de la molécule, ou plus exactement du type de dissociation qu'ils subissent dans l'eau [Broze, 1999]



**Figure A.11:** Schéma d'une molécule tensioactive

### A.III.2. Application des tensioactifs

Les applications pour les tensioactifs sont nombreuses. Cela va de la récupération de matériau brut dans l'industrie minière et pétrolière jusqu'à la mise en valeur de produits finis comme les peintures, les cosmétiques, les produits pharmaceutiques et l'alimentaire.

Une Liste des principaux domaines d'applications industriels et domestiques est présentée au tableau (A.1) [Meyers, 2002]. Les propriétés et les applications des tensioactifs sont liées à leur nature particulière : ils possèdent à la fois une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Pour la plupart des applications décrites au Tableau A.1, les propriétés spécifiques sont très diverses.

Pour cette raison, les caractéristiques telles que la solubilité, la capacité à réduire la tension de surface, la concentration micellaire critique (CMC), et le pouvoir détergent rendent un tensioactif performant pour certaines applications et peu intéressant pour d'autres.

**Tableau A.1:** Principaux domaines d'applications des tensioactifs [Meyers, 2002]

<b>Applications industrielles</b>	<b>Bien de consommation</b>
Application pour les récoltes agricoles	Adhésifs
Matériaux de construction	Produits de nettoyage à sec
Additifs pour ciments	Nourriture et boissons
Fluidisation du charbon	Nettoyage et entretien domestique
Emulsions, polymérisation	Produits photographiques
Additifs pour nivellement et lissage	Savons, shampoings, crèmes
Industrie de nettoyage	Imperméabilisation
Tanneries	Produits pharmaceutiques
Lubrifiants, Textiles, Papèterie	
Préparations de surfaces	
Exploitation pétrolière	
Traitement des eaux	

### A.III.3. Classes de tensioactifs

Les tensioactifs se différencient par la nature de la tête polaire, ionique, zwitterionique ou non ionique, et suivant la nature et la structure de la partie hydrophobe, monocaténaire, bicaténaire, hydrocarbonée, perfluorée, etc.

Il est possible de classer les tensioactifs selon certaines propriétés comme la solubilité dans l'eau, selon leurs disponibilités et leurs coûts dans le marché [Amin-Allami, 1989]. Mais le classement qui suit était fait selon leur caractère ionique. Ainsi on distingue trois groupes d'agents de surfaces [Kerckow, 1998] :

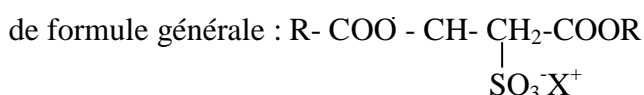
#### A.III.3.1. Tensioactifs ioniques

Cette classe comporte les tensioactifs anioniques, et les tensioactifs cationiques.

##### A.III.3.1.1. Les tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques comportent un groupement ionique chargé négativement en solution aqueuse, on peut citer principalement :

- Les sels d'acides gras :  $R-COO^- X^+$ .
- Les alkyles sulfates :  $R-OSO_3^- X^+$ .
- Les alkyles sulfonâtes :  $R-SO_3^- X^+$ .
- Les alkyles aryles sulfonâtes :  $R-Ar SO_3^- X^+$ , ou  $Ar-R-SO_3^- X^+$ .
- Les esters de l'acide sulfosuccinique, dont les dialkyles sulfosuccinates (aérosols)

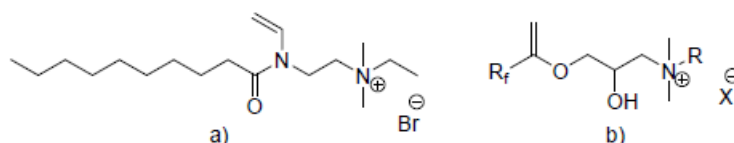


Historiquement les dérivés d'acide gras portant une fonction vinylique ont été les premiers tensioactifs à être polymérisés (figure A. 12, a) [Larrabee et al, 1979], Ces premières polymérisations ont ouvert la voie à la préparation de nouveaux tensioactifs polymérisables possédant une fonction vinylique.

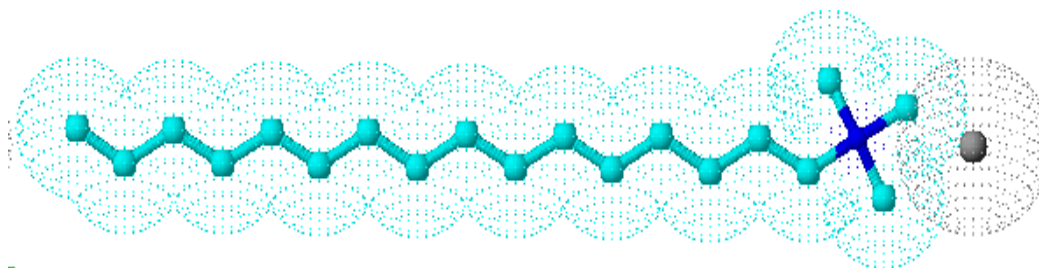


Cette famille de tensioactifs est la plus courante et a été particulièrement étudiée pour la polymérisation de phases micellaires. Des tensioactifs polymérisables cationiques ont été préparés (figure A.14, a) et la position de la fonction vinylique proche de la tête polaire ne modifie pas le comportement autoassociatif conduisant à la formation de micelles polymérisables [Kotzev et al, 2001].

Par ailleurs, des variations portant sur la nature de la chaîne hydrophobe ont conduit à la synthèse d'une famille de tensioactifs polymérisables à chaînes hydrocarbonées et perfluorées (figure A.14, b) où R<sub>f</sub> et R sont respectivement des chaînes fluorocarbonées et hydrocarbonées) [Hedhli et al, 1994].



**Figure 1-14:** Exemples de tensioactifs cationiques à fonction vinylique.

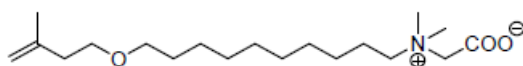


**Figure A.15:** Modélisation d'un tensioactif cationique

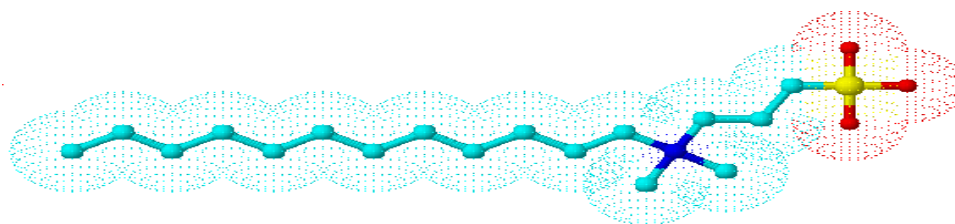
### A.III.3.2. Tensioactifs zwitterioniques

Ces tensioactifs portent deux groupement ioniques l'un anionique et l'autre cationique. La coexistence des deux charges opposées sur la molécule leur confère un comportement de tensioactifs non-ioniques, Ils sont utilisés sous la forme de bétaines ( $R-N^+(CH_3)_2CH_2CO_2^-$ ) ou sulfobétaines ( $R-N^+(CH_3)_2CH_2SO_3^-$ ).

Quelques exemples de tensioactifs zwitterioniques monocaténaire capables de former des micelles et présentant une fonction vinylique ont été polymérisés en présence ou non de comonomères (figure A.14). Cependant, la structure de ce type de tensioactifs n'est pas favorable à la formation de micelles, et n'a donc été que peu étudiée [Favresse et al, 2001].



**Figure A.16:** Exemple de tensioactif zwitterionique polymérisable.

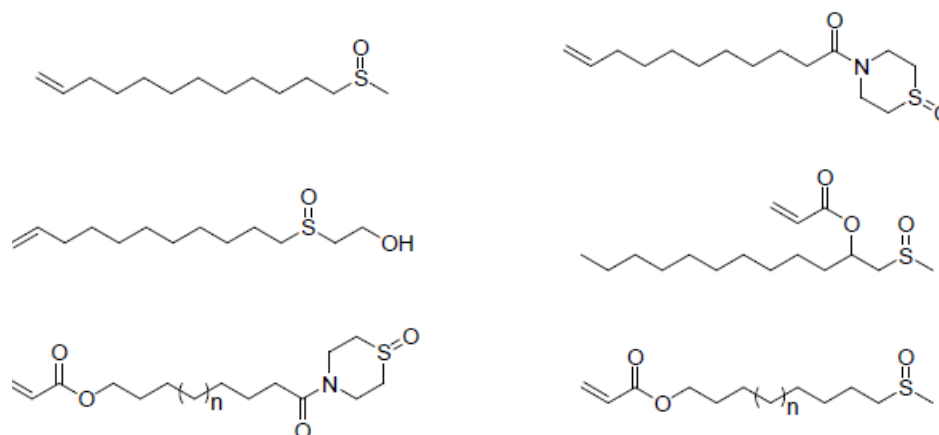


**Figure A.17:** Modélisation d'un tensioactif zwitterionique.

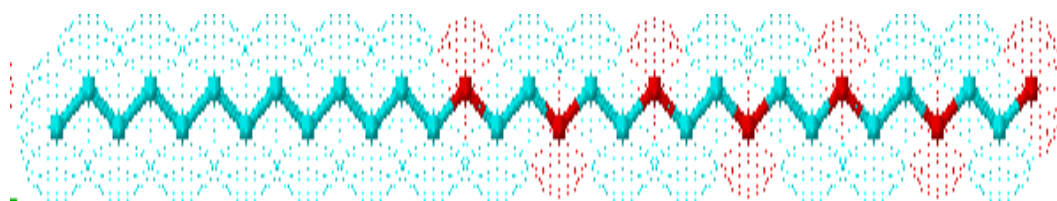
### A.III.3.3. Tensioactifs non ioniques:

Ce sont des composées neutres, ils sont constitués d'une chaîne hydrocarbonée saturée ou faiblement insaturée sur laquelle sont fixés plusieurs groupements polaires par exemple les alkylphénols polyoxyéthyléniques R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- (OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH. Ils sont utilisés comme détergents ou émulsifiants. Aussi sont utilisés comme intermédiaires pour la synthèse des tensioactifs ioniques [Charnay et al, 2001].

Les tensioactifs non ioniques ont suscité un intérêt important. Des amphiphiles à tête polaire sulfoxyde (figure A.18) ont été préparés et polymérisés sous irradiation de rayons  $\gamma$  [Hennaux et al, 2001]. L'étude de ce type de tensioactifs polymérisables a permis de montrer des modifications majeures des propriétés entre les agrégats issus de tensioactifs polymérisés et non polymérisés. Les auteurs ont notamment mis en évidence un accroissement significatif des propriétés de solubilisation de composés hydrophobes, mais aussi de l'activité en catalyse micellaire [Boyer et al, 1991].



**Figure A.18:** Exemples de tensioactifs non ioniques polymérisables.



**Figure A.19:** Modélisation d'un tensioactif non-ionique.

#### A.III.4. Les propriétés chimiques des tensioactifs

Les caractéristiques physico-chimiques des tensioactifs sont décrites essentiellement par la concentration micellaire critique (CMC), la balance hydrophile-lipophile (HLB), la température de Kraft et le point de trouble.

##### A.III.4.1. La concentration micellaire critique (CMC)

Elle représente la concentration à laquelle les molécules de tensioactifs vont s'associer pour former des agrégats appelés "micelles" (microstructures de taille et de forme différentes en fonction des caractéristiques du tensioactif considéré) responsables des propriétés de solubilisation et de détergence. La CMC dépend des conditions de température et de la présence éventuelle d'autres composés dans la préparation.

Pour obtenir une action détergente optimale, il est en général préférable que la concentration du tensioactif soit proche de la CMC. Pour les tensioactifs anioniques, la CMC augmente avec la température du milieu alors qu'elle diminue pour les non-ioniques [Lavoué, 2002].

#### **A.III.4.2. Agrégation des tensioactifs en solution**

##### **A.III.4.2.1. Relation structure-morphologie des agrégats de tensioactifs**

Amphiphile par nature, les tensioactifs possèdent, une partie hydrophile, et une partie hydrophobe. L'existence de cette différence d'affinité au sein d'une même molécule est à l'origine de leurs propriétés d'auto-organisation dans l'eau. Ces dernières peuvent conduire à des agrégats de tailles et de morphologies très différentes, ainsi que conférer à ces molécules la capacité de s'adsorber aux interfaces, en induisant une diminution de la tension superficielle de l'eau ce qui leur a valu le nom de « tensio-actifs ».

D'un point de vue énergétique, le tensioactif en solution cherche en permanence à réduire son énergie libre. Dans l'eau, les interactions entre les têtes polaires et le solvant induisent des diminutions d'énergie tandis que les interactions entre les parties hydrophobes et l'eau induisent une augmentation d'énergie. La formation d'agrégats est une conséquence de la nécessité de réduire l'énergie. En effet, lors de la formation d'objets en solution les parties hydrophiles se solvates au mieux et les parties hydrophobes forment une pseudo-phase organique.

Cette ségrégation de phase permet de réduire les interactions eau-partie hydrophobe et favorise la solvatisation des têtes. Une autre approche de la formation d'agrégats peut être faite, en prenant en compte les interactions attractives entre les parties hydrophobes (interactions de Van Der Waals et forces de Debye), et les interactions répulsives entre les têtes polaires. L'agrégation et la morphologie des objets obtenus sont le résultat de l'équilibre entre ces forces.

L'énergie totale du système peut alors être décrite comme la somme des énergies d'interactions entre tensioactifs et entre les tensioactifs et le solvant. Cette dernière composante joue un rôle majeur sur l'agrégation et est connue sous le nom d'effet hydrophobe. En effet, les interactions de Van Der Waals entre les chaînes alkyles ne sont pas seules à être mises en cause lors de l'agrégation.

L'un des moteurs essentiels de l'agrégation équilibrée repose sur l'existence d'un effet solvophile, qui favorise et oriente la formation des agrégats. Cependant cette réaction est réversible, ce qui confère un aspect dynamique aux agrégats. A ce titre, l'eau est un solvant privilégié pour la formation des agrégats de tensioactifs. Ce solvant, de cohésion exceptionnelle, conduit à des interactions couplées à un fort effet dit « hydrophobe ». Soulignons cependant que certains solvants structurés protiques comme le formamide [Rico et al, 1986] ou aprotique comme la N-méthylsydnone [Auvray et al, 1990], dont la cohésion est aussi importante, permettent de redéfinir tous les processus d'auto-organisation de manière analogue aux systèmes aqueux.

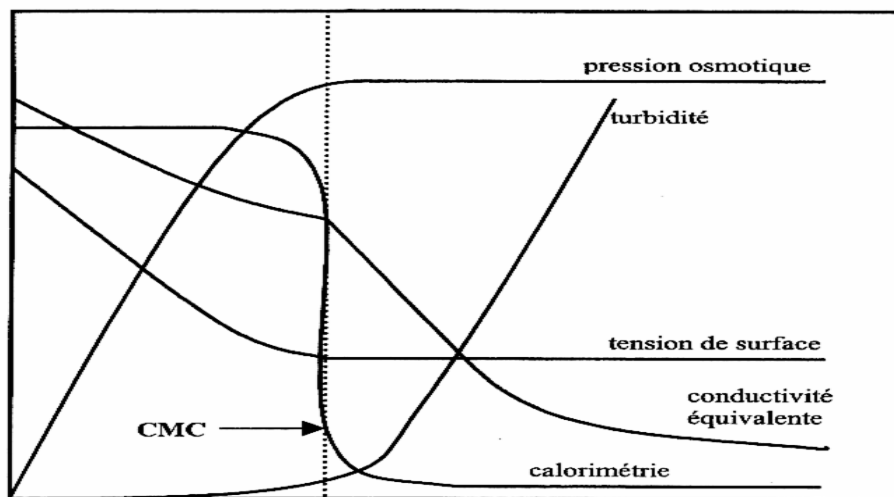
D'un point de vue thermodynamique, l'agrégation est principalement le résultat de la modification de l'entropie du système, la variation d'enthalpie étant plutôt faible. En effet, afin de tendre vers un état thermodynamiquement stable, les parties hydrophobes des tensioactifs, lorsque leur concentration dans le milieu augmente, minimisent les interactions avec le solvant et donc forment une phase à part. Il en découle un gain en terme de degrés de liberté du système, qui verra son entropie augmenter, ce qui favorisera le déplacement de l'équilibre d'agrégation dans le sens de la formation d'objets.

#### **A.III.4.2.2. Aspect général de la micellisation :**

Si pour une solution donnée d'agents de surface on trace les variations d'une propriété physique quelconque en fonction de la concentration en solution libre, on observe le plus souvent un changement de pente au voisinage de la concentration micellaire critique CMC, au-dessous de cette concentration, les molécules tensioactives sont supposées non associées, tandis qu'au-dessus ; des agrégats ou micelles se forment à partir de toute nouvelle quantité de soluté dissous, dans ce domaine les micelles coexistent avec les monomères dont la concentration varie peu.

Ces transitions de propriétés physiques des solutions tensioactives autour de la CMC sont directement liées à un changement d'environnement des parties hydrophobes des molécules tensioactives [Benaim, 1965 ; Mcguiggan, 1981].

Après la CMC les chaînes hydrocarbonées s'associent entre elle en formant le cœur hydrophobe des agrégats [Najarayan, 1982].



**Figure A.20:** Variation des propriétés physico-chimiques des solutions tensioactives en fonction de concentration [Najarayan, 1982]

### A.III.4.2.3. Les micelles

#### a. Structure et propriétés

Les micelles sont des agrégats de molécules amphiphiles dont la tête hydrophile est au contact de l'eau tandis que les parties hydrophobes sont regroupées afin de minimiser leur contact avec l'eau. L'hydrophobie constitue donc la principale force motrice de l'auto-association des tensioactifs, qui forment des micelles lorsque leur concentration est supérieure à leur concentration micellaire critique (CMC).

La taille moyenne de ces objets varie en général de 1 à 100 nm. Il est à noter que ces objets sont dynamiques puisque les tensioactifs s'échangent librement et très rapidement entre la structure micellaire et la solution aqueuse.

### b. Morphologie des agrégats : Paramètre d'empilement

En effet, en 1976, Israelachvili et al. [Israelachvili et al, 1976] ont relié l'approche énergétique de l'agrégation aux contraintes géométriques imposées par la structure des agrégats. Ces contraintes sont la conséquence directe des interactions qui peuvent s'établir entre les amphiphiles. Pour cela les auteurs ont défini un paramètre d'empilement  $p$ . Ce dernier est le rapport entre le volume de la tête ( $v$ ) polaire du tensioactif et l'aire de cette dernière ( $a_0$ ) multipliée par la longueur critique ( $l_c$ ) de la chaîne hydrophobe.

$$p = \frac{v}{a_0 l_c} \dots\dots\dots (A.9)$$

Cette longueur représente la longueur maximale pour laquelle la chaîne alkyle peut être considérée comme fluide et non figée dans une structure cristalline.


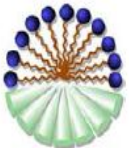


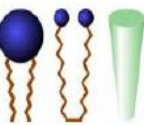

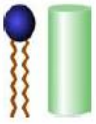
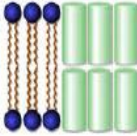
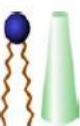

Grâce à ce paramètre d'empilement  $p$ , la structure des agrégats peut être déduite de la structure géométrique des tensioactifs (tableau A. 2) [Israelachvili et al, 1976 ; Kunitake et al, 1981]. Ainsi, la synthèse de tensioactifs peut être rationalisée en fonction des agrégats désirés, des micelles directes aux micelles inverses en passant par les systèmes vésiculaires et les phases lamellaires.

De plus, le paramètre  $p$  dépend des composantes du milieu, telles que la force ionique, la nature des sels en présence, qui influent sur l'intensité des interactions attractives et répulsives entre les tensioactifs.

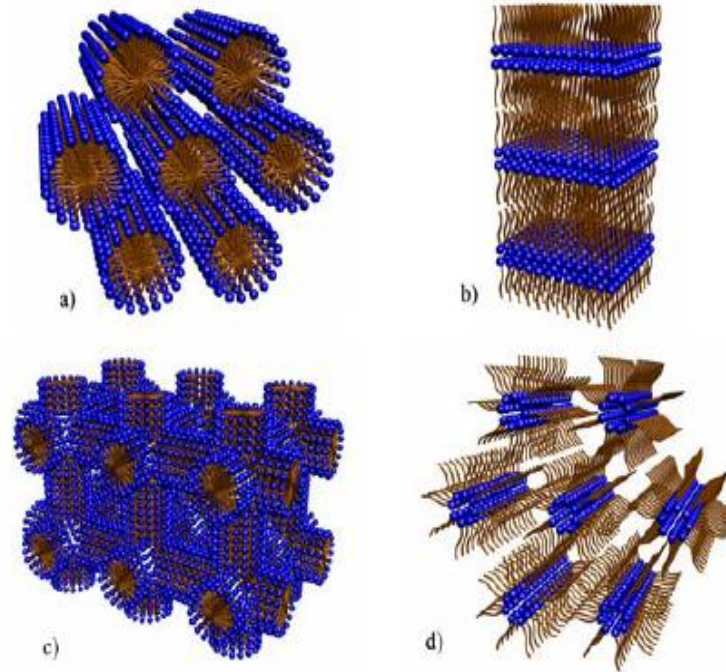
La littérature est riche d'exemples de systèmes micellaires, micelles allongées [Lindman, 1980], vésicules [Svenson, 2004], phases lamellaires. Ces agrégats de taille nanométrique ou sub-nanométrique ont fait l'objet de nombreuses études et sont encore à l'heure actuelle le sujet de nombreux travaux.

La maîtrise du paramètre d'empilement est donc un moyen de contrôler les interactions entre tensioactifs.

**Tableau A. 2 :** Morphologie des agrégats en fonction de la valeur du paramètre d'empilement des tensioactifs.

Amphiphile	Paramètre $p = \frac{v}{a_0 l_c}$	Forme géométrique	Organisation	Phase
Tensioactif monocaténaire à large tête polaire	$p < \frac{1}{2}$			Micelles directes
Tensioactif monocaténaire type non ionique	$p \approx \frac{1}{2}$			Micelles globulaires Phase hexagonale I
Tensioactif bolaforme, ou bicaténaire à large tête polaire	$\frac{1}{2} < p < 1$			Phase lamellaire flexible = vésicules
Tensioactif bicaténaire	$p \approx 1$			Phase cubique Q <sub>II</sub> Phase lamellaire
Tensioactif bicaténaire à tête polaire petite	$p > 1$			Micelles inverses Phase hexagonale II

Ainsi, en fonction de la composition de la concentration et de la température, des phases hexagonales, lamellaires ou bicontinues (cubiques) peuvent se former [Myers, 2002] (figure A.21), offrant ainsi une vaste diversité topologique.



**Figure A.21:** Phases cristalline lyotropes (**a** : hexagonale; **b** : lamellaire ; **c** : cubique; **d** : hexagonale inverse).

Cependant, ces structures sont dynamiques et donc réversibles par dilution ou par modification des paramètres du milieu tels que la force ionique ou la température, ce qui constitue un frein à de nombreuses applications.

Une fois leur formation achevée, il serait intéressant de les stabiliser afin d'empêcher leur destruction lors de la modification de certains paramètres du milieu.

#### **A.III.4.3. Le rapport hydrophile-lipophile (HLB) :**

Le HLB, selon Griffin, compris entre 1 et 50 permet de décrire la polarité des différentes molécules de tensioactifs [Meyers, 2002].

Sa valeur est une fonction directe de l'importance de la partie hydrophile dans la molécule : elle est élevée lorsque la fraction hydrophile est importante et faible si la molécule est majoritairement lipophile.

Par conséquent une valeur de HLB proche de 1 caractérise un produit très peu soluble alors qu'une valeur supérieure à 20 indique que le produit est très soluble. Les composés dont le HLB se situe entre 15 et 18 sont les plus efficaces en détergence puisqu'ils sont relativement solubles dans l'eau tout en possédant un caractère lipophile important, favorable à l'émulsification.

Il est nécessaire de préciser que le HLB est déterminé à une température donnée et qu'il peut varier de façon considérable lorsque les conditions changent.

#### **A.III.4.4. Températures caractéristiques des agrégats**

La polymérisation dans l'eau de tensioactifs à contre ions polymérisables nécessite avant toute chose la connaissance des paramètres du système en solution. En effet, le comportement de ces tensioactifs en solution va différer de celui d'amphiphiles ioniques en raison de la présence d'un contre ion organique.

Pour cela, l'étude physicochimique vise à déterminer dans un premier temps les températures caractéristiques telles que les températures de Krafft et les températures de trouble, dans un second temps.

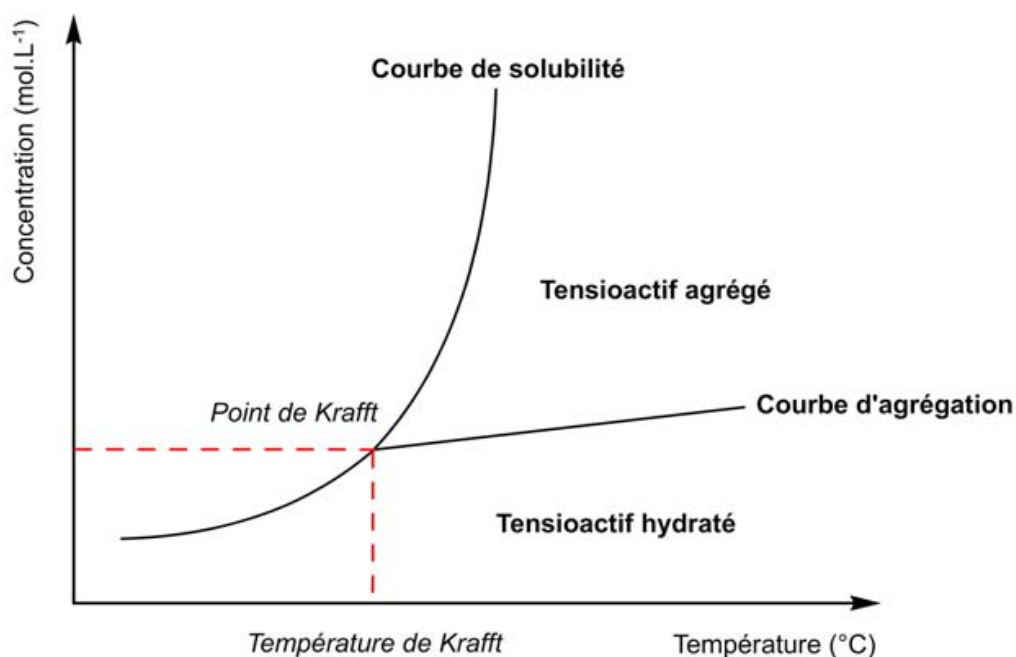
La température, joue un rôle majeur non seulement sur l'organisation mais aussi sur la solubilité des molécules amphiphiles. Deux températures caractéristiques sont à considérer [Rosen, 2004].

#### A.III.4.4.1. Température de Krafft

Les tensioactifs anioniques sont caractérisés par l'augmentation de leur solubilité dans l'eau lorsque la température croît.

A partir d'une certaine température, appelée "point de Kraft", la solubilité augmente beaucoup plus rapidement [Ho Tan Tai, 2000]. Ce phénomène correspond au début de la formation micellaire dans la solution.

La température de Krafft concerne principalement les tensioactifs ioniques, et correspond à la température à partir de laquelle la solubilité devient égale à la concentration micellaire critique (CMC) [Rosen, 2004], concentration pour laquelle il y a formation des agrégats, ce qui a pour conséquence une augmentation très importante de la solubilisation des tensioactifs à partir de ce point (figure A.22). Dans la pratique, le point de Krafft déterminé expérimentalement est une extrapolation de la courbe de solubilité.



**Figure A. 22:** Evolution de la température de Krafft en fonction de la concentration en tensioactif.

#### A.III.4.4.2. Température de Trouble

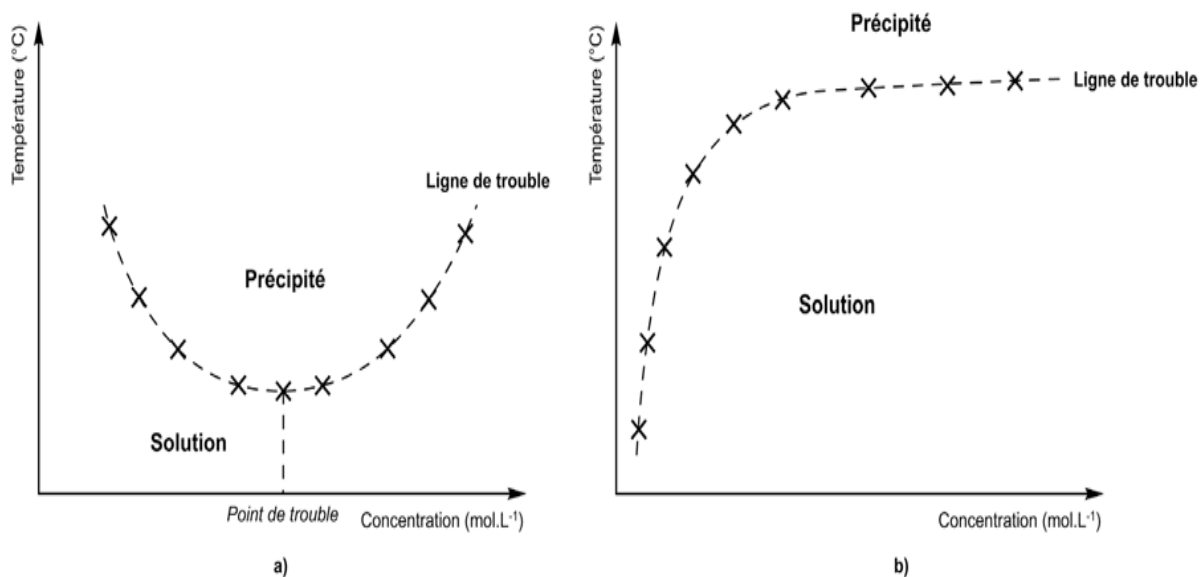
A l'opposé de la température de Krafft à partir de laquelle la solubilité augmente, la température de trouble va conduire à la précipitation des tensioactifs lors d'une augmentation de la température.

Elle concerne principalement les tensioactifs de type non ioniques, catanioniques et zwitterioniques. A la température de trouble, en raison de l'agitation thermique, la tête polaire n'est plus solvatée : le tensioactif précipite et un trouble apparaît dans la solution.

Dans le cas des tensioactifs non ioniques, comme pour la majorité des corps, la solubilité dans l'eau diminue avec la température. La solubilité des dérivés ethoxylés est due à la liaison hydrogène entre l'eau et le groupe d'oxyde d'éthylène. L'énergie d'une liaison hydrogène est de  $29 \text{ kJ. mole}^{-1}$ , et la chaleur peut fournir assez d'énergie pour casser ces liaisons. Le tensioactif éthoxylé n'est alors plus soluble dans la solution et précipite, un trouble est observable [Château, 2003].

Il est alors possible de définir le "point de trouble" correspondant à la température à laquelle le tensioactif devient insoluble. En refroidissant, le produit se dissout.

La température de trouble est très dépendante de la concentration, et suivant la nature du tensioactif elle peut suivre deux évolutions distinctes. Dans le cas de tensioactifs non ioniques, la température de trouble passe par un minimum lors de l'augmentation de la concentration (figure A. 23, a). Dans le cas de mélange de tensioactifs cationiques ou pour des tensioactifs zwitterioniques l'évolution de la température de trouble en fonction de la concentration présente dans un premier temps une augmentation suivie d'un palier (figure A. 23, b).



**Figure A. 23:** Evolution de la température de trouble en fonction de la concentration en tensioactif.

L'un des pré requis à l'étude de l'autoorganisation en systèmes dilués est donc la définition du domaine de température pour lequel la formation de systèmes autoorganisés est possible, c'est-à-dire pour lequel l'amphiphile est soluble. Par ailleurs, en vue de mettre en œuvre une réaction de polymérisation, il est nécessaire de définir une gamme de température d'utilisation.

---

---

**Références bibliographiques « Partie. A »**

---

- **Amigoni-Gerbier. S**, Desert. S, Gulik-Kryswicki. T, Larpent. C., *Macromolecules*, 35, 1644-1650 (2002).
- **Amin-Allami. A.**, Thèse de doctorat, Montpellier II (1989).
- **Atkins. P.W.**, *Physical-chemistry*, 5Th Edition, Oxford university press, Oxford (1994).
- **Auvray. X**, Petipas. C, Perche. T, Anthore. R, Marti. M. J, Rico. I, Lattes. A., *J. Phys. Chem*, 94, 8604-8607 (1990).
- **Bansa. R.C**, Donnet. J.B, Stoeckli. F., *Active carbon*, Marcel Dekker, New York (1988).
- **Barrer. R. M.**, Macleod. D. M., *Truns. Faraday. Soc*, 51, 1290 (1955).
- **Barrette. P**, Joyner. L .G, Halenda. P. P., The determination of pore volume and area distributions in porous substances I: Computation from nitrogen isotherms *journal of the American Chemistry Sciences*, 73, 373-380 (1951).
- **Belloin. J. C.**, *Les composants d'un détergent*. Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture, Rome, Chap. 2, p 117 (1993).
- **Belmouden. M.**, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir (2000).
- **Benaim. A.**, *J. Phys. Chim*, 69, 3240 ( 1965).
- **Boehm. H. P.**, *Advances in catalysis*, Weis Eds, Academic Press, New York (1966)
- **Boehm. H. P.**, Some aspects of the surface chemistry of carbon black and other carbon., *Carbon* 32, 756-769 (1994).
- **Bouab. F**, Rouas. S., *Elimination du pb, Cd sur charbons actifs fabriqués a base de liège et noyaux de dattes*, Université Annaba (1996).
- **Boyer. B**, Durand. S, Lamaty, G, Moussamoumissima. J. M, Pavia. A. A, Pucci, B.; Roque. J. P, Rouviere. J., *J. Chem. Soc, Perkin Trans. 2*, 1311-1317 (1991).
- **Broze. G.**, *Handbook of detergents – Part A : Properties.*, New-York ( USA) Marcel Dekker, p 797 (1999).
- **Calvet. R**, Terce. M, Arvieu. J.C., *Ann. Agron* 31, 33-62, 239-257,385-427 (1980).
- **Carrasco-Marin. F**, Mueden. A, Centeno. T. A, Stoeckli. F, Moreno- CastillaJ. C., *J. Chem. Soc, Faraday-Trans*, 93, 2211 (1997).
- **Cases. J. M**, Villiéras. F, Michot. L., *J. Earth and Planetary Sciences*, 331, 763-773 (2000).

- **Cecutti. C**, Rico. I, Lattes. A, Novelli. A, Rico. A, Marion. G, Graciaa. A, Lachais. J., *Eur. J. Med. Chem*, 24, 485-492 (1989).
- **Charnay. C**, lagerge. S, Partyka. S., *J. Colloid, Interface Science*, 233, 250-258 (2001).
- **Château. M. E.**, Thèse de doctorat, Université de Perpignan (2003).
- **Desjardins. R.**, *Le traitement des eaux* 2<sup>ème</sup> édition (1988).
- **Dimotakis. E**, Cal. M, Economy. J, ROOD. M, Larson. S., *Water vapor adsorption on chemically treated activated carbon cloths.*, *Chemistry of materials* 7, 2269-2272 (1995).
- **Do. D. D**, Ahmadpour. A., *Characterization of modified activated carbons: Equilibra and dynamics studies*, *Carbon*, 33, 1393-1398 (1995).
- **Echenfelder. W. W.**, *Technique de documentation*, Paris (1982).
- **Edeline. F.**, *L'épuration physico-chimique des eaux : Théorie et technologie*, TEC et DOC (1992).
- **Favresse. P**, Laschewsky. A., *Colloid. Polym. Sci*, 277, 792-797 (1999).
- **Favresse. P**, Laschewsky. A, Emmermann. C, Gros. L, Linsner. A., *Eur. Polym. J*, 37, 877-885 (2001).
- **Fernandez- Ibanez. E.**, Thèse de doctorat, Etude de la carbonisation et l'activation de précurseur végétaux durs et mous, Université de Granada (2002).
- **Ferretti. M.**, *Valorisation du charbon- gazéification- liquifécation*, Carbochimie, Paris (1982).
- **Ferro-Garcia. M.A**, Rivera-Utrilla .J, Bantista-Toledd. I, Moreno-Castilla. A.C., *Langmuir* 14, 1880-1886 (1998).
- **Fritz . W**, Schlunder. E.U., *Chem. Eng. Sci.* 29, 1279-1282 (1974).
- **Gaid. K.**, Thèse de doctorat, Sciences physiques, université de Rennes (1981).
- **Ganachaud. F**, Katz. J. L. *Chem. Phys. Chem*, 6, 209-216 (2005).
- **Giles. C.H**, D'Silva. A.P, Easton. I.A., *J. Colloid. Interf. Sci.* 47(3), 766-778(1974).
- **Giles. C.H**, Smith. D, Huitson. A, J., *Colloid. Interf. Sci.* 47(3), 755-765(1974).
- **Gomez-Serrano. V**, Piriz-Almeida. F, Duran-Valle.C. J, Pastor-Villegas. J., *Formatio of oxygen structure by air activation. Study by FT-IR spectroscopy*, *Carbon* 37, 1517-1528 (1999).
- **Gregg. S. J**, Sing. K.S., *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press, London, (1982).
- **Groszek. A. J**, Partyka. S., *Langmuir*, 9, 2721 (1993).
- **Hedhli. A**, Chaabouni. M. M, Baklouti. A, Szonyi. S, Cambon. A., *J. Dispersion Sci. Technol*, 15, 639-655 (1994)

- **Hiemenz. P.C.**, principals of colloid and surface chemistry, Ed., Marcel Dekker, New York, 353-419 (1986).
- **Hennaux. P.**, Laschewsky., A. Colloid. Polym. Sci., 279, 1149-1159 (2001).
- **Ho Tan Tai. L.**, Formulating Detergents and personal Care Products: a complete guide to product development, New-York (USA), AOCS, p 465 (2000).
- **Israelachvili. J. N.**, Mitchell. D. J, Ninham. B. W., J. Chem. Soc, Faraday Trans. 2, 72, 1525-1568 (1976).
- **IUPAC:** International Union of Pure and Applied Chemistry., Pure and Appl. Chem, 57 (4), 603-619 (1985).
- **IUPAC.**, Pure applied chemistry 31, p 578 ( 1972).
- **James. S.**, Surface Oxides of activated carbon, J. Colloid, Interface Science (1970).
- **Jankowski. A.**, Ankowski. I, Swiotkowski. J, Choma. J., Active carbon, Military Technical Academy, Warsaw Poland T.E.T.J. Kemp (1991).
- **Kerckow. M.**, CTVO- net- First Worshop Surfactants, Gulzow, Germany (1998).
- **Jimmy. L.**, Humphrey. G, Keller. E., Procédés de séparation; Techniques, sélection, Dimensionnement. Edit Dundo, Paris (2001).
- **Khan. S.U.**, Fundamental aspects of pollution control and environmental science, 5, Elsevier, New York (1980).
- **Kotzev. A.**, Laschewsky. A., Tension de Surf. Det. 38, 164-167 (2000).
- **Khur. J. H.**, Robertson. J. D, Lafferty. C. J, Wong. A. S, Stalnaker. N. D., Ion exchange properties of a western Kentucky low- rank coal, energy and fuels 11, 323-326 (1997).
- **Kunitake. T.**, Okahata. Y, Shimomura. M, Yasunami. S, Takarabe. K., J. Am. Chem. Soc, 103, 5401-5413 (1981).
- **Langmuir. I.**, Modelisation of adsorption, Phys. Rev, 6, 79-80 (1915).
- **Larrabee. C. E.**, Sprague. E. D., J. Polym. Sci, Part. C: Polym. Letters, 17, 749-757 (1979).
- **Lavoué. J.**, Bégin. D, Guérin. M; La chimie des nettoyeurs aqueux, Bilan de connaissances B-064, Montréal: Université de Montréal, Faculté de médecine, p 128 (2002).

- **Lbassat-Slasli. M. A.**, Thèse de doctorat, Modélisation de l'adsorption par les charbons micro-poreux : Approches théorique et expérimentale, université- Neuchâtel (2003).
- **Leon. Y, C. A, Solar. J, Calemma. V, Radovic. I. R.**, Evidence for protonation of basal plane site on carbon, *carbon*, 30, 797-811 (1992).
- **Liewellyn. P. L.**, *Langmuir*, 9, 1852-1852 (1993).
- **Lindman. B**, Wennerstrom. H, dans *Micelles*, p 1-83 (1981).
- **Ljubisa. L, Radovic. C, Moreno-Castilla. F, Jox-Rivera. U.**, Chemistry and physics of carbon, A series of Advances, Volume 27, 4, Marcel Dekker, New York (2000).
- **Lopez-Ramon. M. V, Stoeckli. F, Moreno-Castilla. C, Carrasco-Marin. F.**, *Carbon* (1999).
- **Mcguiggan. P. M, Pashley. R. M.**, *J. Colloid Interface Sci*, 124, 560 (1981).
- **Medout marère. V, El Ghazaoui. A, Charnay. C, Douillard. J. M, Chauveteau. G, and Partyka. S.**, *J. Colloids Interface Science*, 223, 205 (2000).
- **Meyers. D.**, *Surfactant Science and Technology*, 2<sup>nd</sup> éd, p 128 (2002).
- **Montes-Moran. M.A, Menendez. J.A, Fuentes. E, Suarez. D.J.**, Contribution of the basal planes to carbon basicity: An ab initio study of the  $H_3O^+$  -  $\pi$  interaction in cluster models, *Journal of Physical Chemistry B*, **102**, 5595-5601(1998).
- **Montgomery. Y.J.M.**, Consulting engineers, INS: Water treatment principals and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York ( 1985).
- **Najarayan. R. M, Shal. K, Hammoud. S.**, *J. Colloid and Surfaces*, 4, 147(1982).
- **Novalés. B, Ropers. M. H, Douliez., J. P.** *Colloids Surf*, 269, 80-86 (2005).
- **Papirer. F.**, Application des procédés d'adsorption: texture et méthodes d'analyse des charbons actifs, Séminaire de Crutte, Mulhouse (1981)
- **Parra. S, Oliver. J, Pulgrarin. C.**, Deactivation of Pt/CeO<sub>2</sub> water-gas shift catalysts due to shutdown/startup modes for fuel cell application. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56,75-85 (2002).
- **Radhika. M, palanivelu. K.**, Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbant: Kinetics and isotherm analysis. *Journal of Hazardous materials B*. 138, 116-124 (2006).
- **Radhke. C.J, Prausnitz . J.M.**, *Ind. Eng. Chem. Fund.* 11, 445–451 (1972).
- **Khan. A.R, Ataullah. R, Al-Haddad. A.**, *J. Colloid Interface Sci.* 194, 154–165 (1997).

- **Rico -Lattes. I.**, J. Phys. Chem, 90, 5870-5872 (1986).
- **Rico-Lattes. I**, Lattes. A, Perez. E, Gonzanga. F, Schmitzer. A. R., Reaction and synthesis in surfactant systems, 2nd ed, Marcel Dekker: New York (2001).
- **Ronald. R**, Vanstendern. W, Ludiwig. W, Benjamin. M, Vanvielt. V., Wasser Abwasser Forsch (1987).
- **Rook. J. J.**, Adv. Chem. Ser (1983).
- **Rosen.M.**, J. Surfactants and Interfacial Phenomena; 3<sup>rd</sup> ed., J. Wiley and sons: New York (2004).
- **Rouquerol. F.**, Technique de l'ingénieur (1985).
- **Salame. I.I**, Bandosa. T.J., Study of water adsorption on activated carbons with different degrees of surface oxidation, Journal of Colloid and Interface Science, 210, 367-374 (1999).
- **Salager. J. L**; Surfactifs: types et usages. Module d'enseignement en phénomènes interfaciaux. Laboratoire de Formulation, Interface, Rhéologie et Procédés, Ecole d'ingénierie chimique. Merida (Venezuela), Université de Los Andes, Cahier FIRP n° F 300- A (2002).
- **Schweich. D**, Sardin. M., Adsorption, partition, ions exchange and chemical reaction in columns, a review journal of hydrology (1981).
- **Senesi. N**, Chen. Y, Z. Gerstl, Y. Chen, Mingelgrin. U, Yaron. B., Editors, Springer-Verlag, Berlin, pp. 37-90 (1989).
- **Sibel. Z**, Serb. J., Chem. Soc, 69 (1) 25-32 (2004).
- **Sposito. G.**, The chemistry of soils, Oxford University-Press, New York (1989).
- **Sposito. G.**, Surface reaction in natural aqueous colloidal systems, Chimia, 43,169-176 (1989).
- **Steinberg. B.**, Adsorption and exchange of ions on activated charcoal, Almquist and Wiksells, Upp Sala, Sued (1994)
- **Stoekli. F.**, Carbon, 28, 1, (1990).
- **Stoekli. F**, Currit. L, Laederach. L, Centeno. T. A., J. Chem. Soc, Faraday-Trans (1994).
- **Stumm. W**, Morgan, J.J., Aquatic chemistry, Chemical Equilibrium and Rates in Natural Waters, Third edition (1996).
- **Stumm. W**, Morgan J.J., Aquatic chemistry, Ed.2, Wiley inter-science J, Wiley & sons (1981).

- **Svenson. S.**, Curr. Opin, Colloid Interface Sci, 9, 201-212 (2004).
- **Thamm. H.**, J. Phys. Chem, 91, 8-11 (1987).
- **Toth . J.**, J. Colloid Interf. Sci. 225, 378–383 (2000).
- **Voll. M** , Boehm. H. P., basische oberflächenoxide auf kohlenstoff-III: aktivers wasserstoff und polare adsorptions zenten, Carbon, 9, 473-481 (1971).
- **Walker. L. Jr**, Taylor. R. L, Ranish. J. M., An update on the carbon-oxygen reaction, Carbon, 29, 411-421 (1991).
- **Weber. W.J. Jr**, Ginley. P.M. Mc, Katz. L.E., Water Res. 25, 499-528(1991).
- **Wigmans. T.**, Carbon, 27, 13 (1989).
- **Young. R. N**, Galven-Cloutier. R, Phdungche. W., Selective sequential extraction: analysis of heavy metal retention in soil, Canadien Geotechnical Journal (1993).

---

## **Partie. B**

### **Fabrication et caractérisation de charbon actif**

---

## **B. Fabrication et caractérisation de charbon actif**

### **B.1. Introduction**

A l'heure actuelle la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons activés à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux.

Elaborer des charbons activés à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressant du point de vue économique car nous profitons, à partir de transformations simples, d'une application directe de ces matériaux de départ.

Différentes études ont montré [Khalil, 1999 ; Gergova et al, 1994 ; Rodriguez-Reinoso et al, 1985] la production et la caractérisation de charbons activés provenant d'une vaste sorte de matériaux de différentes origines végétales, tels que les dérivés ligno-cellulosiques « noyaux d'olive, noyaux de pêche et les coques d'amandes,... » [Laine et al, 1989 ; Tancredi et al, 1996]. De tels matériaux peuvent compléter les sources de matériaux bruts existants déjà pour la production de charbon actif.

Dans le but de valoriser les matériaux locaux, nous avons utilisé comme précurseur les noyaux de dattes, matériau ligno-cellulosique, provenant de sud Algérien dont son abondance est signalé. Le présent travail porte sur la préparation d'un charbon actif préparé à partir de ce "déchet", ayant un bon rapport qualité-prix, avec des techniques de préparation simplifiées et des propriétés absorbantes optimisées.

Notre étude portera sur les méthodes de préparation d'un charbon par voie thermique, en optimisant ses propriétés d'adsorption et tenant en compte de son caractère hydrophile, en vue de son usage pour l'élimination des polluants présents dans les effluents aqueux.

Nous avons par la suite déterminé, les surfaces spécifiques, les fonctions de surface et l'influence de la température d'activation sur la préparation des charbons actifs. Nous avons corrélé les paramètres cités plus haut à la performance de l'adsorption des certains éléments sur nos charbons préparés.

Cette étude contribue, seule ou combinée à un autre procédé, au traitement des eaux en général. Il en résulte la dépollution des eaux domestiques (en affinage ou sous forme de filtres à charbons actifs, dans les stations de traitement des eaux de boisson) pour une santé meilleure de nos populations et celles des eaux industrielles (dans les fabriques de boissons, de jus de fruits, ou comme agent dépolluant des eaux résiduaires)..

## **B.2. Fabrication de charbon actif**

### **B.2.1. Origine**

Les charbons actifs préparés au cours de cette étude proviennent des noyaux des dattes qui sont des déchets agricoles en Algérie. Nous avons utilisé du charbon carbonisé ( $C_1$ ) à  $600^{\circ}\text{C}$  sous courant d'azote et deux charbon activé thermiquement sous courant d'azote à  $800^{\circ}\text{C}$  ( $C_2$ ) et à  $1000^{\circ}\text{C}$  ( $C_3$ ).

### **B.2.2. Préparation de matériau**

Le noyau de dattes. Ce dernier est une graine de forme allongée et de grosseur variable, son poids moyen oscille autour du gramme, il représente 7 à 30% du poids de datte.

Après avoir séparé les noyaux de dattes de leurs fruits, ils sont nettoyés des résidus du fruit et lavés longuement. Il sont séchés à température ambiante pendant 6 heures, puis dans une étuve à  $105^{\circ}\text{C}$  pendant 24 heures. On obtient d'un matériau sec, d'une couleur marron foncé homogène qu'on concasse à des fractions comprises entre 0.5 et 2.5 mm.

### B.2.3. La carbonisation

Les noyaux de dattes concassée sont placées dans des creusets dans l'enceinte d'un four comporte une entrée et une sortie de gaz et relié à un thermocouple permettant de connaître à tout instant la température dans le récipient. Le four est programmé en température comme suit :

- Une montée en température de 10°C/min, jusqu'à la température désirée dans une heure (temps optimisé).
- Descente en température libre jusqu'à la température ambiante.
- Débit d'azote est maintenu à 100 ml/min durant toute la pyrolyse.

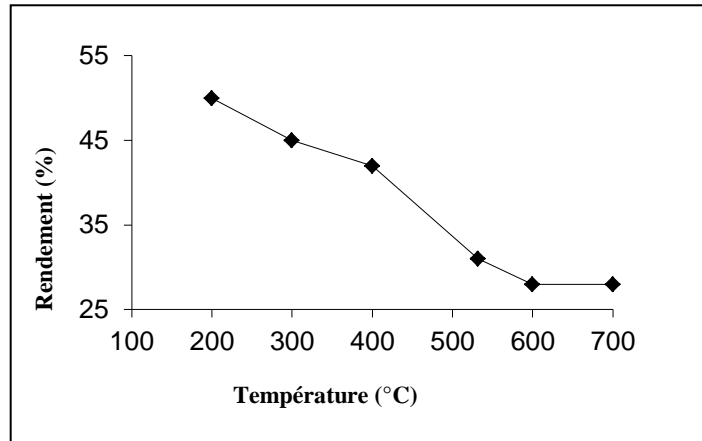
Le rendement de carbonisation [Soltes et al, 1981] est obtenu par la relation suivante :

$$\text{Rendement (\%)} = \text{masse finale} / \text{masse initiale} \cdot 100 \quad \dots\dots\dots(B.1)$$

Pour déterminer le rendement pour notre charbon, plusieurs essais de température de pyrolyse ont été essayées ( 200 à 700°C).

Les résultats schématisés sur la figure (B.1) montrent que le meilleur rendement est de 30% en poids à 600°C pendant 1 heure de pyrolyse.

Ce rendement est en parfait accord avec les rendements de matériaux végétaux cités dans la littérature [Reinoso et al, 1995] . Beaucoup d'auteurs [Wigmans, 1989 ; Reinoso et al, 1995] affirment qu'à cette température optimisée, le matériau acquis une structure de charbon et rend compte qu'à partir de 400°C, un matériau perd pratiquement la totalité des composés volatiles.



**Figure B.1:** Rendement de carbonisation des noyaux de dattes.

#### B.2.4. Activation du résidu carboné

Par charbons activés on entend les matériaux carbonés possédant une porosité bien développée et une accessibilité à la structure interne du pore [Puri et al, 1964].

Dans le but d'étudier l'influence de la température d'activation sur la nature et la capacité adsorbante de charbon actif, nous avons choisi deux température « 800 et 1000°C » pour activé thermiquement le résidu carboné obtenu lors de la carbonisation à 600°C.

Pour cette activation thermique, on utilise le même montage que la carbonisation. Un échantillon d'environ 10 g du pyrolysât est placé dans l'enceinte de four est ensuite chauffé jusqu'à la température d'activation choisie pendant 1 heure (temps optimisé), le débit de gaz maintenu à 100 ml/min. En fin d'activation, on laisse la température de four descente jusqu'à la température ambiante, puis, on pèse le résidu carboné.

En général, la réaction d'activation est un procédé qui fait à une température élevée, de manière à produire un produit poreux de masse inférieure. Cette perte de masse indique le degré d'activation (ou taux d'activation) habituellement appelé « Burn-off » qui est formulé comme suit :

$$\text{Burn off (\%)} = \frac{(\text{masse initiale} - \text{masse finale})}{\text{masse initiale}} \cdot 100 \quad \dots\dots\dots (B.2)$$

Les résultats obtenus (Tableau B.1) montrent que le burn off est de 30 % à 1000°C . D'après certains auteurs[ **Reinoso et al, 1995 ; Alaya et al, 2000 ; Lopez-Roman et al, 1999 ; Mackay et al, 1982**] l'augmentation du Burn-off à partir d'un Burn-off de 20 % l'activation produit des charbons activés avec un développement prononcé de la mésoporosité au détriment de la microporosité, et entraîne une augmentation du volume poreux. Ce qui confirme la mise en structure et texture de notre matériau de départ.

**Tableau B.1:** Le taux d'activation de deux charbons activés

<b>Température d'activation (°C)</b>	800	1000
<b>Burn off (%)</b>	34	30

### **B.3. Caractérisation de charbon actif**

La connaissance des caractéristiques des charbons actifs est nécessaire pour contribuer à la compréhension de beaucoup de phénomènes comme l'adsorption, désorption, échange ou autres. Nous présentons dans ce qui suit quelques-unes de ces caractéristiques.

#### **B.3.1. Analyse élémentaire**

D'après la composition chimique des noyaux de dattes représentée dans le tableau B.2, nous remarquons que la cellulose est le principal constituant. Comme beaucoup de coques ; le noyau de datte est constitué : de cellulose, l'hémicellulose, la lignine, protéines, avec un faible pourcentage de minéraux, de métaux ou de traces d'ions métalliques.

Ces composants peuvent se retrouver en partie dans la structure carbonée dans une proportion spécifique. Ainsi, la proportion de cellulose, d'hémicellulose et de lignine peut déterminer dans une certaine mesure les propriétés d'un charbon activé obtenu à partir d'un matériel végétal donné [**Echenfelder, 1982**].

L'analyse élémentaire après carbonisation et activation est réalisée dans le but de vérifier le taux de carbone obtenu et la présence de minéraux ; les éléments organiques de départ étant déjà volatilisés et transformés pour certains en carbone.

Le tableau B.3 illustre les résultats obtenus qui montrent la présence d'oxydes de Mn et Ca, d'alumines etc. Ceci nous laisse prévoir l'existence des fonctions oxydes. On peut noter cependant, qu'en dépit de certaines variations entre les taux de certains éléments, le taux de carbone est suffisamment élevé et presque stable que ce soit pour la carbonisation ou l'activation, ceci permet d'expliquer que durant le processus de pyrolyse nous avons retiré la majeure partie de l'hydrogène et de l'oxygène, sous la forme de CO, CO<sub>2</sub> et principalement d'H<sub>2</sub>O, et le produit ainsi obtenu se trouve plus riche en carbone.

**Tableau B.2** : Composition chimique des noyaux de dattes [ **Bouab et al, 1996**].

<b>Eléments</b>	<b>Valeur (%)</b>
Eau	15.760
Cellulose	43.920
Sucres totaux	14.060
Protéines	12.710
Sucres réducteurs	6.500
Lipides	5.210
Cendres	1.740
K	0.670
P	0.325
Ca	0.230
Na	0.200
Mg	0.056
Fe, Zn, Cu, Mn	0.259

**Tableau B.3** : Analyse élémentaire des charbons fabriqués

Elément	Teneur (%)		
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
Soufre	0.05	0.04	0.04
Carbone	85.09	86.13	87.11
SiO <sub>2</sub>	0.14	0.19	0.09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.11	0.78	0.69
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	traces	0.05	0.06
CaO	0.7	0.51	0.60
MnO	0.61	0.69	0.05

### B.3.2. Détermination du Taux de cendres

Les cendres permettent de déterminer les constituants inorganiques restant après pyrolyse. dans les matériaux de départ. Si le pourcentage en cendres déterminé est trop élevé, on effectue un nettoyage du matériau avant son application..

Le protocole expérimental consiste à mettre dans une nacelle de porcelaine, un 1g de charbon qu'on incère dans un four à moufle électrique à 1000°C. Après une 1 heure de calcination, on laisse refroidir l'échantillon dans un dessiccateur avant la pesée. Le taux de cendres s'obtient à partir de la différence de poids soit :

**p** : le poids de la nacelle avec 1g de charbon actif avant calcination.

**P'** : le poids de la nacelle avec 1g de charbon actif après calcination.

$$\text{Taux de cendre (\%)} = (p - p') \cdot 100 \quad \dots\dots\dots (B.3)$$

Les résultats du tableau (B.4) montrent que les taux de cendres obtenus varient entre 7 et 8 % ce qui semble assez correct pour des charbons actifs, le contenu diminue de 1/5 après nettoyage à l'acide chlorhydrique dans le cas de charbon activé. Ces taux obtenus sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature [**Carte et al, 1957 ; Puri et al, 1964 ; Studebaker et al, 1956**], qui indique que le faible taux favorise la microporosité.

**Tableau B.4:** Taux cendres des différents charbons actifs étudiés

Charbon actif	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
Taux de Cendres « TC »	7.14	7.21	8.67
TC après traitement à HCl	3.2	1.10	0.65
% de cendres solubilisées	55.18	84.74	92.50

### B.3.3. Détermination de teneur en humidité

En pratique, tous les solides par leur contact permanent avec l'air, se chargent d'une certaine humidité. En effet, les molécules d'eau diffusent dans le matériau et se font piéger dans la structure et même à la surface du corps. La quantité d'eau retenue par un solide diffère d'un corps à un autre et dépend d'un certain nombre de paramètres. Cette quantité d'eau ou humidité pour donner une indication sur la caractère hydrophile du matériau.

Pour évaluer le taux d'humidité, on prend une masse déterminée de charbon actif ( $m=1g$ ) à son état brut et on le place dans l'étuve à une température de 105°C pendant 24 heures. On calcule la teneur en humidité à l'aide de la relation suivante :

$$H (\%) = [(m_0 - m') / m_0]. 100 \dots\dots\dots(B.4)$$

Soit :  $m_0$  : étant la masse initiale du charbon actif

$m'$  : la masse du charbon actif après séchage .

Les résultats regroupés dans le tableau (B.5), ils montrent qu'il existe des écarts très importants. Le charbon activé à 1000°C présente près de trois fois moins d'humidité que les deux autres charbons, ceci peut être expliqué par la température d'activation élevée.

**Tableau B.5:** Taux d'humidité des différents charbons actifs étudiés

Charbon actif	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
$m_0$ avant séchage (g)	1.09	1.008	1.04
$m'$ après séchage (g)	0.99	0.95	1.01
Taux d'humidité (%)	9.17	5.75	2.88

### B.3.4. Mesure de pH

Le pH est un facteur prépondérant dans la rétention des éléments car il contrôle la totalité des processus affectant le comportement de ces éléments. Il est mesuré sur trois charbons étudiés, après étalonnage de pH-mètre

Pour cela à 5g de charbon actif, nous ajoutons un volume d'eau distillée de façon à mouiller totalement le solide (la même quantité d'eau est ajoutée pour la même masse de chaque charbon. Le mélange est agité pendant 6 heures puis filtré pour mesurer le pH sur le filtrat.

D'après les résultats obtenus (tableau B.6), nous remarquons que quel que soit les charbons activés à 800 ou à 1000°C le pH tend vers un pH basique, c'est un signe de la possibilité de la présence des groupements fonctionnels basiques. Ceci conforme à beaucoup de travaux qui signalent que l'activation thermique à haute température déplace le pH vers des valeurs basiques et par voies conséquence favorisent la formation de groupements fonctionnelles basiques [Papirer, 1981].

**Tableau B.6:** Mesure de pH des différents charbons actifs étudiés.

Charbon actif	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
pH moyen	5.81	8.42	9.05

### B.3.5. Détermination de la répartition granulométrique

La granulométrie est une caractérisation fondamentale d'un produit pulvérulent. Elle est en rapport direct avec toutes les opérations unitaires de broyage, séparation, mélange et transfert. La granulométrie est aussi en relation avec les phénomènes d'échange et de réactivité, qu'ils soient physiques (migration d'eau, séchage, solubilisation) ou chimiques (oxydation).

L'analyse granulométrique est la répartition des éléments d'un système dispersé selon leur taille, les classes granulométriques sont définies par un diamètre minimal.

La répartition granulométrique est déterminée sur les trois échantillons des charbons fabriqués par la méthode de tamisage et pesée de tamisât.

On prend une prise d'essai de l'échantillon de masse bien déterminée que l'on fait passer à travers les tamis en étage, On obtient plusieurs fractions avec différentes dimensions qu'on pèse et en suivant la relation suivante on arrive à trouver la répartition granulométrique :

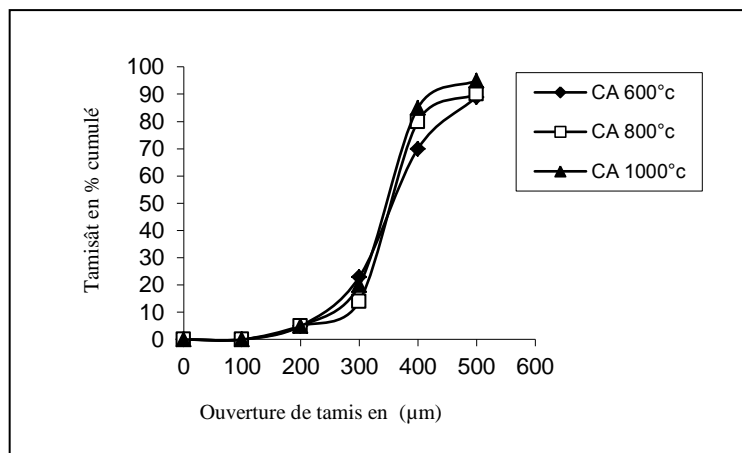
$$Q (\%) = m/M \cdot 100 \dots\dots\dots(B.5)$$

Soit :

**m** : la masse de chaque fraction ou masse du réseau de chaque tamis en grammes (g).

**M** : la masse de la prise d'essai de l'échantillon (g).

La figure (B.2) suivante représente cette répartition granulométrique qui montre que 90 % des particules ont une taille comprise entre 0.2 et 0.5 mm et d'environ 20% entre 0.3 et 0.4 mm. Les trois charbons fabriqués présentent une répartition granulométrique continue, les tailles des particules sont comprises entre 0.2 et 0.5mm.



**Figure B.2** : Répartition granulométrique de différents charbons fabriqués.

### B.3.6. Dosage des fonctions de surfaces

Parmi les nombreuses méthodes de détermination des fonctions superficielles ; nous avons choisi celle de Boehm car elle est facile à mettre en œuvre et tout en nécessitant peu de produit, elle permet de doser pratiquement toutes les fonctions oxygénées connues jusqu'à présent [Boehm et al, 1964 ].

Cette méthode est moins onéreuse et facilement reproductible, elle permet aussi de quantifier les principaux groupements acides et basiques à la surface du charbon actif.

Cette méthode relativement simple [Boehm, 1966], permet d'avoir des résultats assez précis. Elle nécessite quatre bases de basicité croissante :  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{OC}_2\text{H}_5$  pour identifier les fonctions acides.

Il est admis que les fonctions chimiques superficielles des substances carbonées sont principalement des fonctions oxygénées : les groupes acides carboxylique, lactone, phénol et carbonyle ou quinone sont les groupes qui donnent le caractère acide à la surface du charbon. Les fonctions chimiques sont localisées en bordure des plans de base des structures polyaromatiques du charbon actif.

Pour le dosage des fonctions acides, on mélange dans un flacon de 100 ml 1 g de charbon actif dans 50 ml d'une solution basique N/10 de chacune des bases citées ci-dessus. Après 24 heures d'agitation, on prélève 5 ml de la solution surnageante que l'on verse dans le bêcher. On complète avec l'eau distillée pour que la cellule plonge bien dans la solution. On ajoute alors l'acide chlorhydrique N/10 à l'aide de burette automatique et on suit les variations de la conductivité du mélange réactionnel à l'aide du dispositif conductimétrique.

Pour le dosage des groupes basiques est réalisé de la même principe en effectuant un mélange de 1 g de charbon dans 50 ml de solution acide chlorhydrique N/10 et on titre avec une base  $\text{NaOH}$  N/10.

- **1<sup>er</sup> groupe** : acides carboxyliques mesurés par neutralisation au  $\text{NaHCO}_3$ .
- **2<sup>ème</sup> groupe** : Lactones données par la différence de neutralisation avec  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{NaHCO}_3$ .
- **3<sup>ème</sup> groupe** : Phénols données par la différence de neutralisation avec  $\text{NaOH}$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
- **4<sup>ème</sup> groupe** : Carbonyles mesurés par la différence de neutralisation avec  $\text{Na}_2\text{OC}_2\text{H}_5$  et  $\text{NaOH}$ .

Les résultats des fonctions de surface trouvés sur nos charbons :  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  (tableaux B.7, B.8 et B.9 ; figures B.3 et B.4) montrent globalement qu'avec l'augmentation de la température on augmente le totale des fonctions basiques mais celui des fonctions acides diminue.

Beaucoup d'auteurs ont observés les mêmes remarques [James, 1970 ; Steinberg, 1994]. En effet l'augmentation de la température d'activation favorise l'augmentation des fonctions de surfaces basiques avec un pH de l'eau extraite basique, alors que les charbons préparés à basses températures ( $600^\circ\text{C}$ ) présentent des caractères acides avec des pH de l'eau extraite acide.

**Tableau B.7:** Quantités des bases consommées en méq /g

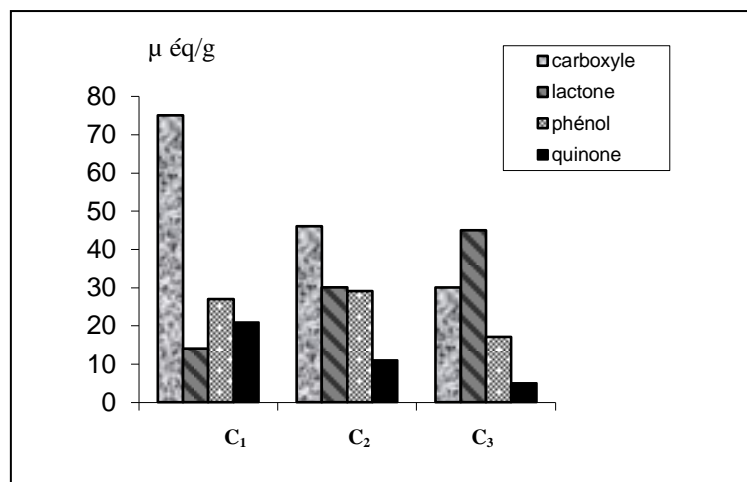
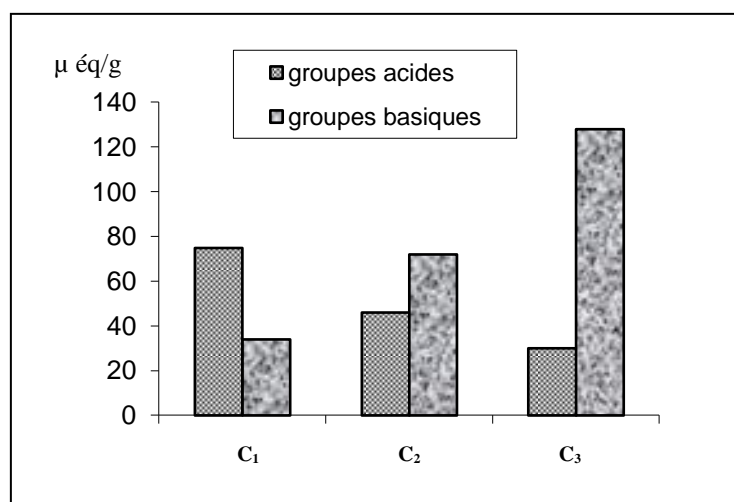
Charbon actif	$\text{NaHCO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{NaOH}$	$\text{NaC}_2\text{H}_5$
$C_1$	0.075	0.089	0.116	0.137
$C_2$	0.046	0.076	0.105	0.116
$C_3$	0.03	0.075	0.092	0.097

**Tableau B.8:** Teneurs en Fonctions chimiques superficielles (méq/g).

Charbon actif	carboxyle	lactone	phénol	quinone
$C_1$	0.075	0.014	0.027	0.021
$C_2$	0.046	0.030	0.029	0.011
$C_3$	0.030	0.045	0.017	0.005

**Tableau B.9:** pH et teneur en fonction du surface.

Charbon actif	pH	Groupe carboxylique	Groupes basiques
C <sub>1</sub>	5.81	0.075	0.034
C <sub>2</sub>	8.42	0.046	0.072
C <sub>3</sub>	9.05	0.03	0.128

**Figure B.3:** Teneurs en fonctions superficielles des charbons fabriqués**Figure B.4:** pH et teneur en fonction du surface.

### B.3.7. Mesure de potentiel Zêta

D'après le schéma de la double couche électrique, le potentiel Zêta est défini comme étant le potentiel électrostatique mesuré au plan de cisaillement

Ce potentiel zêta ou potentiel électrocinétique des particules est mesuré avec un Zêtasizer de Malvern instrument en introduisant dans une cellule d'électrophorèse 20 mg de charbon en poudre dans 50 ml d'eau distillée.

Cette suspension à 25 °C est passée à l'agitation sous ultrason pendant 15 minutes. Les mesures donnent des potentiels négatifs que ce soit pour le charbon carbonisé (- 23.7 mV), le charbon activé à 800°C (- 22.9 mV) ou à 1000°C (- 20.7 mV).

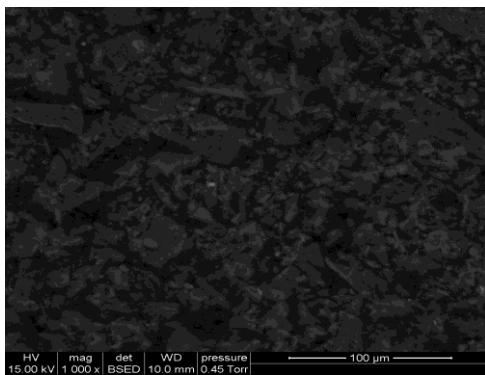
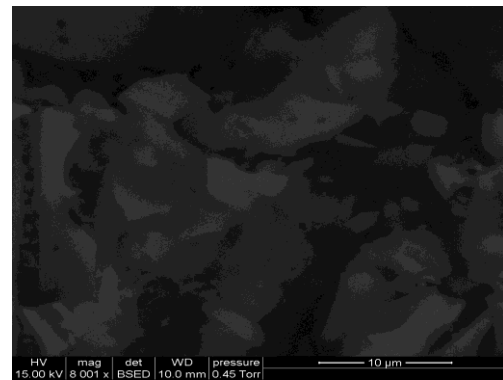
Ce potentiel négatif est du probablement à l'ionisation des groupements superficielles. L'élévation de la température vers 1000°C favorisent la basicité superficielle avec la présence d'ions déterminants qui d'ailleurs augmenté le potentiel Zêta à -20.7 mV à 1000°C contre - 23.7 mV à 600°C.

### B.3.8. Etude de la structure par microscopie électronique « MEB »

Les observations ont été faites à l'aide d'un microscope électronique JOEL JEM 100B possédant un accessoire de balayage (ASID) et un analyseur EDAX.

Les observations ont été examinées en microscopie électronique à balayage afin de déceler éventuellement des différences de morphologie selon l'origine même de ces produits. Il est clair qu'aux grossissements pratiqués, les micropores dont les diamètres sont inférieurs à 20 °A et les mésopores dont les diamètres sont compris entre 20 et quelques centaines de °A, ne pourront être mis en évidence.

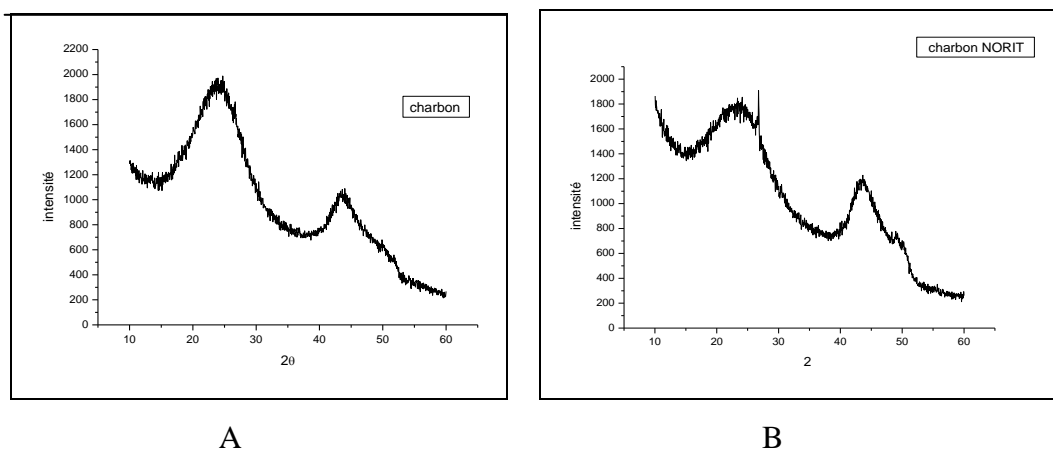
Par ailleurs, la technique EDAX ( Energy Dispersive Analysis of X Rays) permet de visualiser les impuretés contenus dans les matériaux de départ ou involontairement introduites lors des processus d'activations et de conditionnement comme nous l'avons signalé précédemment. La figure (B. 5) présente la structure microscopie des charbons actifs étudiés. On observe globalement qu'après une activation poussée « 1000°C », un aspect tourmenté de la surface, l'existence de macro fractures qui forme de canaux ouverts aux deux extrémités. On peut remarquer que, en plus des pores qui existent entre les fragments, ils existent d'autres pores qui se situent sur le fragment lui-même. L'examen poussé par EDAX sur les pores existant sur les fragments nous a permis de voir la continuité des cavités au sein des pores. Ces cavités sont plus ou moins hétérogènes d'un pore à l'autre et d'un fragment à l'autre [Well, 1974].

C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub>

**Figure B. 5:** Morphologie des particules des charbons préparés.

### B.3.9. Diffraction des rayons X

Le diffractogramme de rayons X (figure B.6) qui a été enregistré pour la poudre de charbon C<sub>3</sub> à l'aide d'un goniomètre Philips équipé d'une anticathode de CuK $\alpha$ . Qui nous a permis d'observer qu'après une activation poussée, le charbon fabriqué conserve la structure d'un charbon actif, comme le montre la comparaison de son diffractogramme avec celui de charbon actif commercialisé « NORIT ».



**Figure B.6:** Diffraction de rayons X par la poudre de charbon oxydé  
(A) charbon actif C<sub>3</sub>; (B) charbon actif commercialisé NORIT.

### B.3.10. Détermination de la surface spécifique (BET)

En 1938, Brunauer, Emmett et Teller [**Barrette et al, 1951**] ont étendu la théorie cinétique de Langmuir à l'adsorption multi couches. Ils ont ainsi obtenu une équation décrivant l'isotherme de type II (équation BET).

Les hypothèses de base de cette théorie sont les suivantes :

- L'adsorption de la première couche se produit conformément à la théorie Langmuir, c'est-à-dire que tous les sites d'adsorption sont identiques et qu'il n'existe aucune interaction entre les molécules adsorbées.

- Dans toutes les couches, exceptée la première ( $q_1$ ), la chaleur d'adsorption est égale à la chaleur molaire de condensation ( $q_L$ );
- Dans toutes les couches, exceptée la première, les conditions d'évaporation et de condensations sont identiques ;
- Lorsque la pression de vapeur ( $P$ ) est égale à la pression de vapeur saturante ( $P_0$ ), l'adsorbat se condense à la surface du solide, c'est-à-dire que le nombre de couches devient infini.

En partant de ces hypothèses, l'équation de BET se présente comme suit :

$$\frac{P/P_0}{n(1-P/P_0)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} \cdot P/P_0 \quad \dots\dots\dots(B.6)$$

Où :

$n$  = quantité adsorbée à la pression  $P$ .

$n_m$  = quantité de gaz nécessaire pour recouvrir 1g d'adsorbant d'une seule couche de gaz.

$c$  = constante BET définit comme suit:

$$c = \exp[(\varepsilon_1 - \varepsilon_L)/RT] \quad \dots\dots\dots(B.7)$$

$\varepsilon_1$ : Chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide

$\varepsilon_L$ : Chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée

$R$  : Constante des gaz parfaits

$T$  : Température absolue (K)

Le tracé de :

$$\frac{P/P_0}{n(1-P/P_0)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad \dots\dots\dots(B.8)$$

donne une droite affine :

$$y = ax + b \quad \dots\dots\dots(B.9)$$

de pente :

$$a = \frac{c-1}{n_m c} \quad \dots\dots\dots(B.10)$$

et d'ordonnée à l'origine égale à :

$$b = \frac{1}{n_m c} \dots\dots\dots(B.11)$$

On en déduit n et c :

$$n_m = \frac{1}{(a+b)} \quad c = 1 + \frac{a}{b} \dots\dots\dots(B.12)$$

La localisation et l'étendue de la région linéaire BET dépendent du système étudié et de la température d'analyse. En général, elle se situe dans le domaine des pressions relatives compris entre 0,05 et 0,35. La surface spécifique peut être obtenue en appliquant la relation suivante :

$$S_{BET} = n_m \cdot N \cdot \sigma \dots\dots\dots(B.13)$$

Avec :

$\sigma$  : Surface occupée par une molécule de vapeur

$N$  : Nombre d'Avogadro =  $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

L'azote reste l'adsorbat le plus utilisé pour la détermination de la surface spécifique d'un matériau avec la convention d'utiliser la valeur :

$$\sigma(N_2) = 0,162 \text{ nm}^2 \dots\dots\dots(B.14)$$

D'après la classification IUPAC des courbes d'isothermes d'absorption, nos courbes seraient du type I. Ce type d'isotherme est fréquent dans le cas des charbons actifs et serait principalement microporeux mais l'équation de BET est valable aux faibles pressions relatives :

$$(P/P_0 \leq 0,35) \dots\dots\dots(B.15)$$

Au-delà de cette valeur, certaines hypothèses ne sont plus valables et sont sujets à discussion.

La Figure B. 7, représente, les transformées des courbes d'isothermes d'adsorption du  $N_2$  à 77K de nos échantillons.

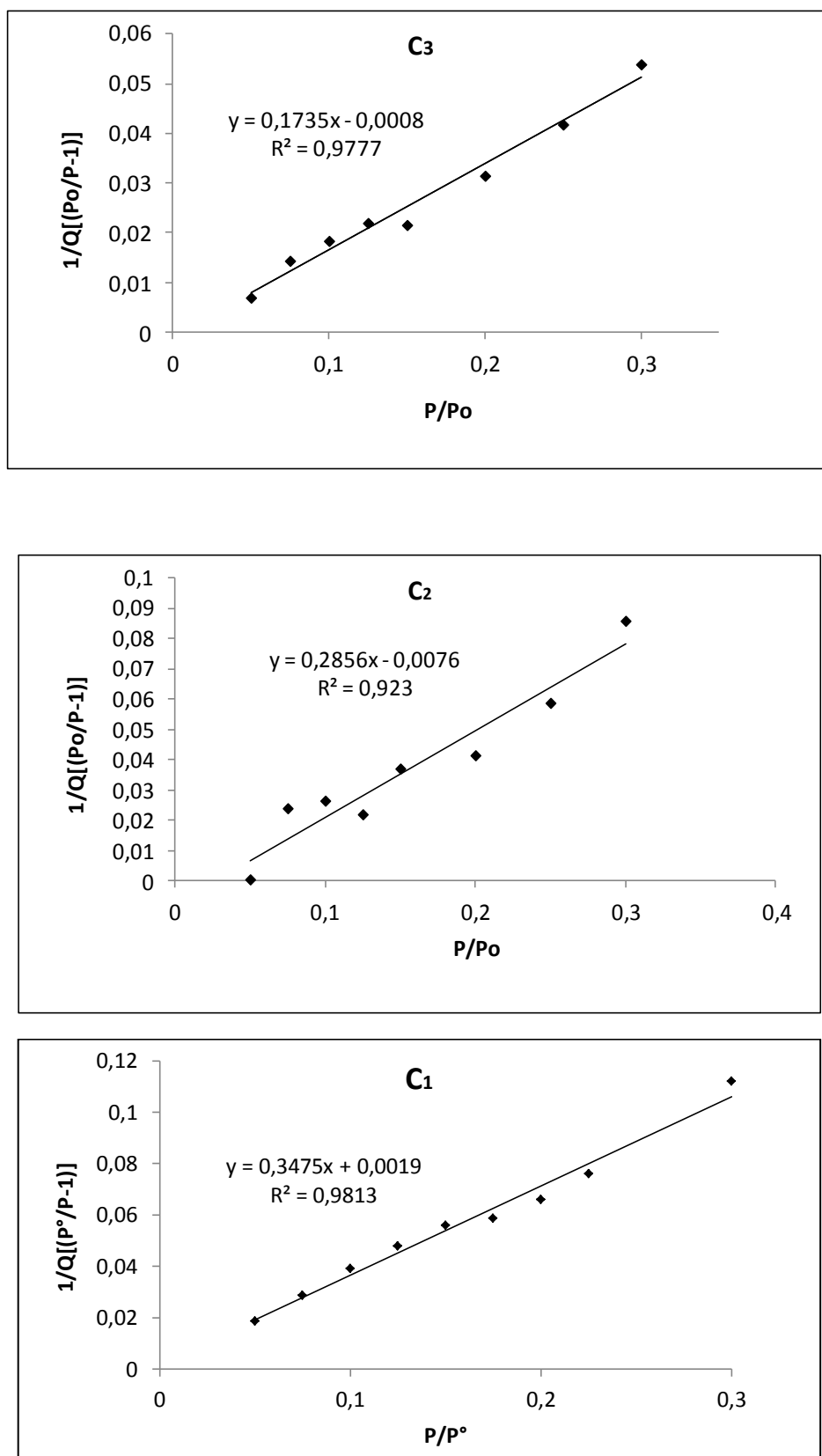


Figure B. 7 : Transformées linéaires de l'équation de BET de nos charbons actifs.

La surface spécifique calculée, selon la méthode BET [Brunauer et al, 1938] montre que l'échantillon C<sub>3</sub> a une surface spécifique (565 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) plus élevée que celle des échantillons C<sub>1</sub> (280 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) et C<sub>2</sub> (350 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>); de même que la quantité de N<sub>2</sub> adsorbée pour le C<sub>3</sub> (5,79 mmol/g) est plus grande que celle des autres échantillons C<sub>1</sub>(2,87 mmol/g) et C<sub>2</sub> (3,59 mmol/g). Cela serait dû à la température d'activation élevée et en plus du a la présence de l'azote lors de l'activation,

N'goc et al [N'goc et al, 2006]., ont publié des résultats similaires sur les charbons actifs, préparés à partir des jutes de noix de coco, en affirmant que leurs charbons actifs seraient essentiellement microporeux. Et, cette microporosité serait liée à la stabilité thermique des différents composants des fibres de coco (lignite, cellulose et hémicellulose) [N'goc et al, 2006].

Des auteurs [Moulijn et al, 1995 ; Daughter-In-Law et al 2007], ont montré que la présence de l'azote lors de l'activation module la consommation de carbone entraînant une augmentation de la taille des pores. Ce qui pourrait augmenter la surface spécifique des charbons actifs.

### B.2.11. Détermination de l'hétérogénéité de surface

La caractérisation des propriétés de surface de charbon actif et d'autres solides divisés est fondamentale [Drach. M et al, 1998]. Toutefois, il est bien connu que l'hétérogénéité d'une surface est causée par sa topologie et sa composition chimique. Cette hétérogénéité est un paramètre crucial pour l'interaction entre les minéraux de surface et les différentes molécules [Charnay, 2001]. Actuellement, les concepts de l'hétérogénéité (hydrophilie / hydrophobie sont réduits aux différentes interactions qui agissent entre les molécules, dispersion (Van der Waals de type London et aussi Debye et Keesom), polaire (acide-base de Lewis), forces électrostatiques et browniennes.

De ce point de vue, l'interaction entre la surface solide et les molécules de fluide (à l'exception de la dissolution du solide et des liaisons chimiques) ; apparaît comme un cas particulier des forces intermoléculaires.

La classification de l'hydrophilie et l'hydrophobie des surfaces solides devrait être donc considérée comme approximative. La plupart des méthodes visant à étudier les propriétés de surface telles que l'adsorption de gaz, la calorimétrie d'immersion, et la détermination des angles de contact. Cependant, il n'y a pas une méthode standard généralisée pour déterminer la répartition hydrophile/ hydrophobe de la surface d'un solide. [Grozek et al, 1993 ; Medout-marère et al, 2000 ; Cases et al, 2002].

En général, il est difficile de déterminer cette propriété par des méthodes directes. Certains indirects, des méthodes plus simples ont besoin de calibration avec tensioactifs avoir connu des valeurs de la balance hydrophile/ lipophile « HLB » [Becher et al, 1984]. Par exemple, Becher et Birkmeier [Becher et al, 1964] ont développé un méthode simplifiée pour mesurer la polarité du substrat par injection d'un mélange d'un polaire et non polaire solvant. Un des mélanges les plus utiles est un mélange égal à volume d'éthanol et de l'hexane. La polarité du substrat est définie en termes du rapport du temps de rétention pour l'éthanol ( $t_R$ , EtOH) et que l'hexane ( $t_R$ , Hex).

En basant sur la structure spécifique de tensioactif et son mode de rétention sur les surfaces hétérogènes, nous avons opté une méthode physico-chimique pour déterminer la HLB pour nos charbons actifs préparés, qu'est l'adsorption de tensioactifs polaires La détermination du caractère Hydrophile-Hydrophobe de la surface des échantillons est déduite de la quantité adsorbée des molécules sondes. « BDDAB et SDS » (partie C).

---

---

## **Références bibliographiques « Partie. B »**

---

---

- **Alaya. M. N**, Hourieh. M. A, Youssef. A. M, El-Sejarah. F., Ads. Science and Technology (2000).
- **Barrette. E. P., Joyner. L. G, Halenda. P. P.**, The determination of pore volume and area distributions in porous substances I: Computations from nitrogen isotherms, Journal of the American Chemistry Society, **73**, 373 – 380 (1951).
- **Becher. P**, Bierkmeier. R. L., J. Am. Oil Chem. Soc. 41, 169(1964).
- **Becher. P**, Mittal. K. L, Lindman . B., Surfactants in Solution, vol. 3, Plenum Press, New York, p. 1927(1984).
- **Boehm. H. P.**, Advances in catalysis, Weis Edition, Academic Press, N.Y(1966).
- **Boehm. H. P**, Diehl. E et Heck. W et Angrw. M. S., Chem (1964).
- **Boehm. H. P.**, Some aspects of the surface chemistry of carbon black and other carbon., Carbon 32, 756-769 (1994).
- **Brunauer. S**, Emmett. P.H, Teller. E., Adsorption of gases in multi-molecular layers, Journal of the American Chemical Society 60, 309-319 (1938).
- **Carten. V. A**, Weiss. D. E., Revue, Pure Application, Chimie (1957).
- **Cases. J. M**, Villiéras. F, Michot. L., J. Earth and Planetary Sciences, 331, 763-773 (2000).
- **Charnay. C**, lagerge. S, Partyka. S., J. Colloid, Interface Science, 233, 250-258 (2001).
- **Daughter-In-Law. K**, Blin. J, Julbe. A, Volle. G., Pyrolysis of metal impregnated biomass: An innovative catalytic way to produce gas fuel, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 78, 291-300 (2007).
- **Drach. M**, Lajtar. L, Michalck. J. N, Rudzinski. W, Zajak. J. Adsorption of cationic surfactants on hydrophilic silica, J. Colloid surfaces A: physicochem, Eng. Aspects. 145, 243-261 (1998).
- **Echenfelder. W. W.**, Technique de documentation, Paris (1982).
- **Gergova. K**, Petrov. N, Eser. S., Carbon (1994).
- **Groszek. A. J**, Partyka. S., Langmuir, 9, 2721 (1993).
- **Khalil. L. B.**, Adsorption Sci. and Techno, Vol.17 (1999).
- **Laine. J**, Caafat. A, Labady. M., Carbon (1989).
- **Lopez-Ramon. M. V**, Stoeckli. F, Moreno-Castilla. C, Carrasco-Marin. F., Carbon (1999).

- **Medout-marère. V**, El Ghazaoui. A, Charnay. C, Douillard. J. M, Chauveteau. G, and Partyka. S., *J. Colloids Interface Science*, 223, 205 (2000).
- **Moulijn. J. A**, Kapteijn. F., Towards a unified theory reactions of carbon with oxygen-containing molecules. *Carbon*, **33**, 1155-1165 (1995).
- **N'goc. H.P**, **Rio. S**, **Faur. C**, **Le Cock .L**, **Le Cloiret. P**, **Nguyen. H.T.**, Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. *Carbon*, **44**, 2569-2577 (2006).
- **Puri. P. R**, Bansal. R.C., *Carbon* (1964).
- **Reinoso. F.R**, Sabio. M. M, Gonzalez. M. T., *Carbon* (1995).
- **Rodriguez-Reinoso. F**, Martin-Martinez. J. M, Molina-Sabio. M, Perz-Liedo. I, Prado-Burguete. C., *Carbon*, 23, 19-24 (1985).
- **Soltes. E**, Elder. T., *Pyrolysis in Organic Chemicals from Biomass*, CRC-press, Boca-Raton (1981).
- **Studebaker. M. L**, Huffman. E. W, Wolfe. A. C, Nabors. L. G., *Ind. ENG. Chem* (1956).
- **Tancredi. N**, Cordero. T, Rodriguez-Mirosol. J., *Fuel* (1996).
- **Well. O.C.**, *Scanning Electron Microscopy*, New York, Graw-Hill (1974).
- **Wigmans. T.**, *Carbon*, 27, 13 (1989).

---

---

## **Partie. C**

### **Estimation de l'hétérogénéité de surface des charbons préparés**

---

---

## C. Estimation de l'hétérogénéité de surface des charbons préparés

### C.1. Introduction

L'estimation de l'hétérogénéité de notre charbon a été déterminée en utilisant deux tensioactifs ioniques, le premier est de type cationique ; le benzyle diméthyle dodecylammonium bromide (BDDAB), le second est anionique ; le dodécyle sulfate de sodium (SDS).

### C.2. Caractérisation physico-chimique des tensioactifs utilisés

Nous avons utilisé deux types de tensioactifs ;

- Le premier est de type cationique ; le bromure benzyle diméthyle dodécyle ammonium (BDDAB), c'est un produit Fluka (pureté 99%), sa tête polaire est un ammonium quaternaire avec un contre ion bromure et sa queue hydrophobe est une chaîne alkyle constituée de 12 atomes de carbone :



- le second est anionique ; dodécyle sulfate de sodium (SDS), provenant de chez Biochima (pureté 99%).  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$

Leurs caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans le tableau suivant :

[Medoute-Marère et al, 2000]

**Tableau C.1 :** Les caractéristiques physico-chimiques des deux tensioactifs

Caractéristiques physico-chimique	BDDAB	SDS
Poids moléculaire (g/mol)	384	288
CMC à 25°C (mol/kg)	$5,36 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$
L'aire occupée par une molécule de tensioactif à 25°C (Å <sup>2</sup> )	71	47

### C.3. Adsorption et Isothermes d'adsorption

#### C.3.1. Protocol expérimental

Une série de solution de tensioactifs aux concentrations désirées est préparée. La masse de solide utilisée est de 0.5g pour 20 g de solution. Ces solutions sont ensuite placées sous agitation à 25°C pendant 24 heures.

Une fois l'équilibre atteint, on sépare le surnageant par centrifugation, la détermination de la concentration des ions tensioactifs dans le surnageant à l'équilibre est effectuée par spectrophotométrie à une longueur  $\lambda_{\max}$  égale à 262,5 nm pour le BDDAB et par le carbone total (TOC 5000) pour le SDS [Hezil et al, 2008].

La quantité adsorbée de toutes les espèces chimiques est déterminée par la méthode de reste; elle consiste à mesurer la différence de la concentration initiale et à l'équilibre après adsorption. La quantité est calculée par la relation suivante :

$$\Gamma = \frac{m_{sv}(c_0 - c_e)}{m} \dots\dots\dots(C.1)$$

$C_0$  ;  $C_e$  : sont respectivement concentration initiale et d'équilibre de tensioactif en mol.kg<sup>-1</sup>

$m_{sv}$  : masse de solvant en (kg).

$m$  : masse de solide en (g).

$\Gamma$  : nombre de moles adsorbées en (μmol.g<sup>-1</sup>).

Le déplacement.  $\Gamma = f(C_e)$  représente l'isotherme d'adsorption.

### C.3.2. Adsorption du tensioactif cationique

L'existence simultanée d'agrégats interfaciaux de différents types est postulée. Ces structures ont été introduites dans la littérature. Cependant, elles n'ont jamais été décrites précisément. Nous les définissons ci-dessous dans le sens utilisé dans notre travail :

- **Micelles de surface**

Leur structure ressemble à celle de micelles globulaires en solution libre mais le nombre d'agrégation peut être différent ; elles possèdent peu de points d'ancrage à la surface ; l'excès de charge dans le manteau polaire est partiellement compensé par la fixation des ions bromures parmi les têtes ioniques libres [Gandir et al, 1955 ; Fuerstenau, 1956].

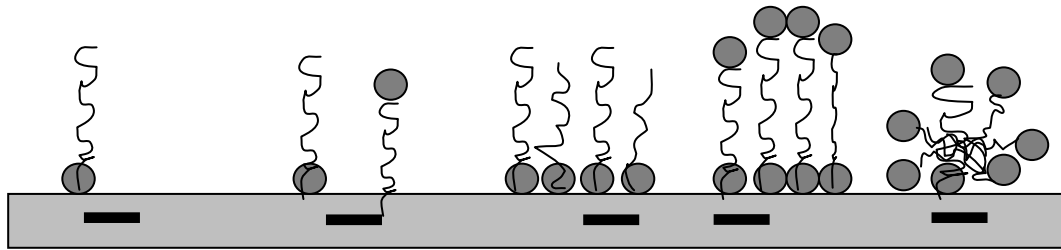
- **Hémimicelles :**

Cette structure est caractérisée par le maximum de points d'ancrage à la surface, puisque presque toutes les têtes polaires interagissent spécifiquement avec la surface chargée ; les parties hydrophobes sont orientées vers la solution et les liaisons latérales hydrophobes entre elles consolident cette association sous forme de petits disques ; elles se développent parallèlement à la surface, conférant ainsi un caractère hydrophobe aux particules solides ; la fixation des ions bromures est quasi nulle, car les têtes ioniques ne sont pas libres.

- **Admicelles :**

C'est une structure d'agrégat en bicouche [Cases et al, 1986, 1992] caractérisé par un nombre intermédiaire de points d'ancrage à la structure ; la première couche de monomères ressemble à une structure hémimicellaire ; les monomères dans la deuxième couche adoptent une orientation inverse, ce qui est à l'origine du caractère polaire de la surface ; les ions bromures sont fixés parmi les têtes ioniques libres de la deuxième couche.

Le taux de l'association des ions bromures augmente dans l'ordre des hémimicelles vers les micelles de surface.



**Figure C.1:** Représentation schématique de l'adsorption directe des monomères et des différentes structures d'agréats des tensioactifs cationiques.

### C.3.2.1. Isotherme d'adsorption du BDDAB :

L'isotherme d'adsorption de BDDAB à 25°C (figure C.2); présente une allure de type Langmuir. Aux très faibles concentrations d'équilibre en soluté, ( $C_e < 1$  mmol/kg), la courbe se confond avec l'axe des ordonnées, cela signifie que tout le tensioactif mis en solution s'adsorbe à l'interface solide –liquide. Dans cette région les ions tensioactifs s'adsorbent individuellement, cette adsorption résulte des forces électrostatiques attractives entre les ions tensioactifs et les sites chargés de solide.

Au fur et à mesure que la concentration de tensioactif augmente, l'adsorption augmente aussi, ceci est dû à l'association des ions tensioactifs entre eux, il y'a donc dans cette région la conjugaison de deux types d'interactions ; les attractions électrostatiques entre les têtes ioniques et la surface chargée du solide, et les interactions hydrophobes entre les queues hydrocarbonées. [Rosen, 1989; Zhang et al, 2006]

Aux alentours de CMC « concentration micellaire critique », c'est l'atténuation de la pente de l'isotherme qui conduit au degré ultime d'agrégation. Ceci s'explique par le fait que les sites les plus favorables sont remplis et l'équilibre entre la surface et la solution est atteint.

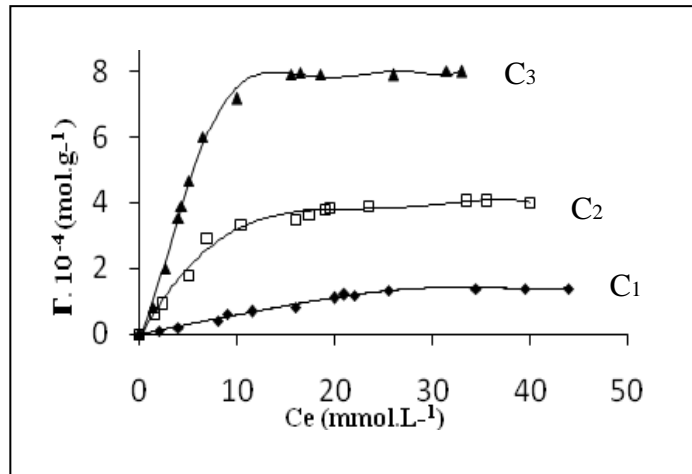


Figure C.2 : Isotherme d'adsorption du BDDAB à 25°C, pH : libre

### C.3.2.2. Calcul de la surface hydrophile

Considérons que le tensioactif cationique le BDDAB s'adsorbe uniquement sur la surface hydrophile des particules du charbon, par conséquent, la part de la surface hydrophile des particules peut être déterminée à partir de la quantité de BDDAB adsorbée.

La surface hydrophile [Cases et al, 1986] est calculée à partir de la relation suivante :

$$S_{hydrophile} = \Gamma_{max} \times N \times \sigma \quad \dots\dots\dots(C.2)$$

$\Gamma_{max}$  : valeur limite d'adsorption.

$N$  : nombre d'Avogadro.

$\sigma$  : l'air occupé par une molécule de TA. (Soit  $71\text{\AA}^2$  pour la molécule de BDDAB)

Afin de mieux visualiser l'évolution des fractions hydrophile de la surface de charbon en fonction du traitement subi, nous avons calculé la quantité adsorbée des tensioactif cationique ; les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux C.2 ci-dessous.

**Tableau C.2 :** Détermination de la fraction de surface hydrophile des particules des charbons

<b>Solide</b>	$S_{BET}$ m <sup>2</sup> /g	$\Gamma_{max}$ μmole/g	$S_{hydrophile}$ m <sup>2</sup> /g	% de surface hydrophile/ $S_{BET}$
<b>C<sub>1</sub></b>	280	139	50,23	17,93
<b>C<sub>2</sub></b>	350	402	145,27	41,50
<b>C<sub>3</sub></b>	565	789	285,12	50,46

Les isothermes d'adsorption de tension actif cationique à 25°C (figure C. 2), montrent une augmentation de la quantité de BDDAB adsorbée par unité de surface de 17 à 50 % selon l'échantillon considéré.

La surface des particules devienne alors plus hydrophile avec l'augmentation de la température d'oxydation. En analysant l'évolution de la surface B.E.T on constate une bonne corrélation proportionnelle entre celle-ci et la température de traitement. Ceci permet d'expliquer que durant le processus d'activation nous avons chassé la majeure partie de l'hydrogène et de l'oxygène, sous forme de CO, CO<sub>2</sub> et principalement d'H<sub>2</sub>O et le produit ainsi obtenu se trouve plus riche en carbone.

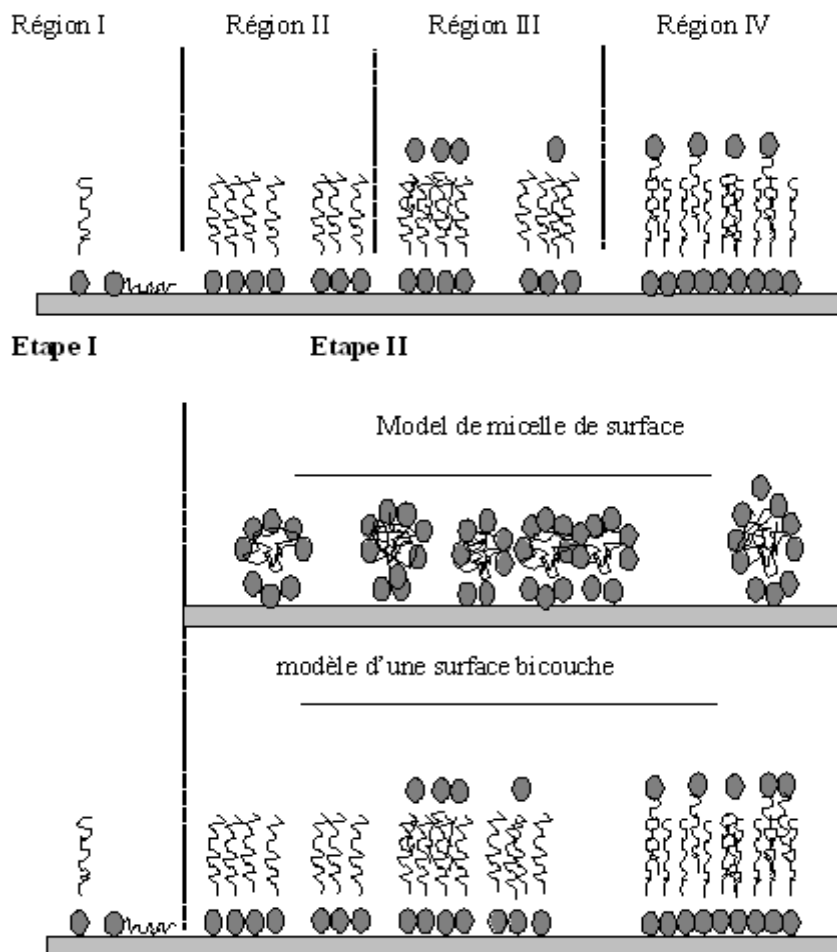
### C.3.3. Adsorption de tensioactif anionique

L'adsorption des tensioactifs anioniques a été le sujet de plusieurs études avec différents modèles proposés d'adsorption. [Hough et al, 1983 ; Koopal, 1996].

Le modèle de l'orientation inverse proposé par Somasundaran [Somasundaran et al, 1966] a réussi à décrire l'adsorption de tensioactif anionique. Cependant l'isotherme d'adsorption peut être divisée en quatre régions, tenant compte de ce modèle (figure C.3), le tensioactif est adsorbé individuellement par interactions électrostatiques dans la région I.

Dans la région II, il y'a formation des hémimicelles, pour ces dernières les têtes chargées de tensioactif sont orientées vers la surface du solide, tandis que les chaînes hydrocarbonées sont orientées vers la solution. Favorisant ainsi la formation d'agrégats, avec les molécules adsorbées inversement.

L'adsorption dans la région III, se fait par les agrégats formés dans la deuxième région sans diminution de leur nombre. Finalement, dans le plateau d'isotherme (région IV), la couche adsorbée possède la structure de la bicouche.



**Figure C.3:** Adsorption de tensioactif anionique (modèle inverse).

### C.3.3.1. Isotherme d'adsorption du SDS

La figure (C.4) représente l'isotherme d'adsorption du SDS sur nos charbons à 25°C, elle est du type S de Langmuir pour C<sub>1</sub>. Nous constatons dans le cas de charbon (C<sub>1</sub>) cette isotherme la présence deux plateaux ; l'adsorption dans le premier plateau est faible, la quantité adsorbée est d'environ 100 µmol/g soit 0,357 µmol/m<sup>2</sup> (C<sub>1</sub>).

Ensuite la quantité adsorbée augmente rapidement et fortement pour atteindre une valeur maximale égale à 180 µmol/g soit 0,64 µmol/m<sup>2</sup> (dans le deuxième plateau). Cette adsorption résulte en premier lieu des interactions électrostatiques entre les molécules tensioactives et les sites positifs trouvés à la surface du kaolin ,et en deuxième lieu à la précipitation des molécules tensioactives par les ions divalents ( Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>) présent dans la solution provenant du solide.

D'une façon générale, l'ensemble de ces isothermes présente une allure de type Langmuir quel que soit le charbon étudié. Aux faibles concentrations d'équilibre en soluté, les ions tensioactifs s'adsorbent individuellement, cette adsorption résulte des forces électrostatiques attractives entre les ions tensioactifs et les sites chargés de solide.

Nous constatons aussi, que le charbon traité à basse température « C<sub>1</sub> » apparait moins efficace dans la rétention du SDS avec un changement de l'allure de la courbe ; Ce changement a pour origine de la formation d'une monocouche de SDS sur la surface hydrophobe pour des valeurs de la quantité adsorbée varient entre 100 et 180 µmole. m<sup>-2</sup>.

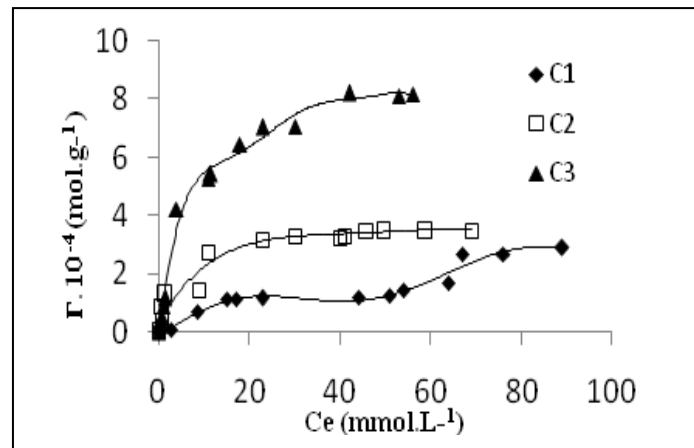


Figure C.4 : Isotherme d'adsorption du SDS à 25°C, pH : libre

### C.3.3.2. Calcul de la surface hydrophobe

L'étude de l'adsorption du tensioactif anionique a été réalisée afin de déterminer la partie hydrophobe de la surface des particules du charbon.

Les tensioactifs anioniques ne s'adsorbent quasiment pas sur les surfaces chargées négativement, à cause des interactions répulsives entre les anions tensioactifs et les sites négatifs de la surface [Liewellyn et al, 1993]. Des études montrent cependant qu'il y a adsorption des tensioactifs anioniques sur des surfaces chargées négativement et en particulier sur les surface d'argile [Thamm et al, 1987].

Nous pouvons considérer approximativement que toutes les molécules du SDS adsorbées et précipitées sont retenues à la surface hydrophobe des particules du charbon, si l'aire moyenne d'une molécule du SDS à l'interface solide /liquide est égale à celle de l'interface air/ liquide soit  $47\text{\AA}^2$  [Israelachvili, 1991], alors on peut calculer la surface hydrophobe sur laquelle les molécules tensioactives sont adsorbées.

La surface hydrophobe peut être calculée à partir de la relation suivante :

$$S_{hydrophobe} = n_{agrégat} \times \sigma_{agrégat} \dots\dots\dots(C.3)$$

**n**: est le nombre d'agrégation ; pour une micelle sphérique de SDS dans une solution aqueuse, il est égale à 60 monomères [Zajac et al, 1994 ; Cases et al, 2003].

Dans cette relation :

- Le nombre de la surface d'agrégation est supposé égal à la moitié du nombre d'agrégation.
- les agrégats adsorbés sont supposés être demi-circulaires, ce qui nous donne :
- 

$$n_{agrégat} = (\pi \cdot r^2) = 10 \text{ nm}^2 \dots\dots\dots(C.4)$$

**r**: est le diamètre de la molécule du SDS, il est d'environ 1.8nm.

Pour l'estimation de la fraction de surface hydrophobe des différents échantillons, à partir des isotherme d'adsorption de tensioactif anionique SDS à 25°C « figure C.3 ».

**Tableau C. 3:** Détermination de la fraction de surface hydrophobe des particules des charbons

Solide	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g	Γ <sub>max</sub> μmole/g	S <sub>hydrophobe</sub> m <sup>2</sup> /g	% de surface hydrophobe/S <sub>BET</sub>
C <sub>1</sub>	280	270	54,20	19,35
C <sub>2</sub>	350	346	69,46	19,84
C <sub>3</sub>	565	820	164,62	29,13

D'une manière générale, Les résultats illustrés par le tableau C.4 montrent que la somme des deux fractions hydrophobes et hydrophiles est inférieure à la surface B.ET mais, en réalité, cette somme devrait être égale à S<sub>BET</sub>. Si l'on admet que cette surévaluation est de l'ordre de 20 %, les résultats obtenus reflètent bien la réalité de partage de surface B.E.T en surface hydrophile et hydrophobe.

La littérature donne une estimation d'erreur de l'ordre de 10% à 20% [Rouquerol et al, 1999]. Dans notre cas, nous avons calculé une erreur de l'ordre de 20%, pour le charbon C<sub>3</sub> contrairement aux deux autres charbons C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> où l'erreur dépasse cette valeur.

**Tableau C.4:** Comparaison de deux fractions de surface (hydrophile/hydrophobe) déterminées par les encombrements moléculaires par rapport à la surface B.E.T.

charbon	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g	S <sub>hydrophile</sub> m <sup>2</sup> /g	S <sub>hydrophobe</sub> m <sup>2</sup> /g	Σ(S <sub>hydrophile</sub> + S <sub>hydrophobe</sub> ) m <sup>2</sup> /g	(Σ S/S <sub>BET</sub> ) .100%
C <sub>1</sub>	280	50,23	54,20	104,43	37,29
C <sub>2</sub>	350	145,27	69,46	214,73	61,35
C <sub>3</sub>	565	285,12	164,62	449,74	79,6

La grandeur de l'erreur relative peut s'expliquer par le fait que l'encombrement des molécules sondes peut être différent d'une surface à l'autre, ainsi que le changement de la qualité physico chimique de charbon après traitement thermique qu'est bien corrélée avec la température. Le maximum d'adsorption est réalisé pour le charbon « C<sub>3</sub> », il est de 820 μmole.g<sup>-1</sup>.

D'après certains auteurs l'augmentation de la température d'activation provoque un développement prononcé de la mésoporosité au détriment de la microporosité, et entraîne une augmentation du volume poreux [Carten et al 1957; Lopez-Ramon et al 1999]. Ce qui confirme la mise en structure et texture de notre matériau de départ [Mattson et al, 1971].

Le phénomène d'adsorption sur le charbon actif, généralement commence par une adsorption sur ces sites et les molécules adsorbées deviennent à leur tour des sites d'adsorption secondaires, ce qui entraîne la formation d'agrégats de molécules sondes qui se connectent entre eux et entraîne le remplissage des micropores [Dubinin et al, 1981].

---

---

## **Références bibliographiques « Partie. C »**

---

---

- **Carten. V. A**, Weiss. D. E., Revue, Pure Application, Chimie (1957).
- **Cases. J. M**, Mielezarski. J, Mielezarska. E, Michot. L. J, Villieras. F, Thomas. F. C. R., Geosciences, 334, 675-688 (2003).
- **Cases . J. M**, Mutafschiev., J. Surface Sci., 9, 5772 ( 1986).
- **Cases. J.M**, Villieras. F., Langmuir, 8, 1251 (1992).
- **Dubin. M.M**, Sherpinsky. V. V., Carbon (1981).
- **Fuerstenau. D. W.**, J. Phys. Chem, 58, 967 (1956).
- **Gandir. A. M**, Fuerstenau. D. W., Trans. Aime, 202, 958 (1955).
- **Hezil. N**, Guerfi. K, Hazourli. S, Hammadi. A, Zeroual. S., J. Alternative. Energy. Ecology, 6 (62), 169-172 (2008).
- **Hough. D. B**, Rendall. H. M., adsorption from solution at solid/ liquid interface, Praffitt. C. D, Rochester. C.H, Ed; Academic Press, Chap 6, London (1983).
- **Israelachvili. J.**, Intermolecular and Surface Forces., 2<sup>nd</sup> Ed, Academic Press (1991).
- **Koopal. S.**, Studies in Surface Science and Catalysis; Dabrowski. A et Tertykh. V. A éd, Amsterd, vol. 99 (1996).
- **Liewellyn. P. L.**, Langmuir, 9, 1852-1852 (1993).
- **Lopez-Ramon. M. V**, Stoeckli. F, Moreno-Castilla. C, Carrasco-Marin. F., Carbon (1999).
- **Mattson. J. S**, Mark. H. P., Activated Carbon, Marcel, Dekker, NewYork (1971).
- **Medout-marère. V**, El Ghazaoui. A, Charnay. C, Douillard. J. M, Chauveteau. G, and Partyka. S., J. Colloids Interface Science, 223, 205 (2000).
- **Rosen. M.**, Surfactants and interfacial phenomena, New York: Wiley (1989).
- **Rouquerol. F**, Rouquerol. J, Sing. K., Adsorption by powders and porous solids, principals Methodology and Application, Academic Press, San Diego, p.171 (1999).
- **Somasundaran. P**, Fuerstenau. D. W., J. Phys. Chem, 70,90 (1966).
- **Thamm. H.**, J. Phys. Chem, 91, 8-11 (1987).
- **Zajac. J**, Trompette. J. L, Partyka. S., J. Thermal Analysis, 41, 1277-1286 (1994).
- **Zhang. R**, Somasundaran. P., Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces, J. Colloid interface Science, 123-126, 213-229 (2006).
- **Zhang. R**, Somasundaran. P., J. Colloid Interface Science, 123-126 (2006).

---

---

## **Partie. D**

### **Essais d'adsorption sur les charbons préparés**

---

---

---

**Chapitre. I**  
**Adsorption de cadmium**

---

## **D. Essais d'adsorption sur les charbons préparés**

L'objectif de cette partie est celui de tester la capacité de rétention de charbon fabriqué à haute température « C<sub>3</sub> » qui a présenté les meilleures caractéristiques dans l'étude précédente, vis-à-vis des polluants organiques et inorganiques tels que « le cadmium, le phénol et le diuron ». Le choix de ces éléments est motivé par la variété distinguée dans leurs natures pour un but de mieux évaluer la capacité adsorbante de notre charbon actif.

### **D.I. Adsorption de Cadmium**

#### **D.I.1. Rappel théorique sur la pollution des eaux**

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et (ou) perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Elle a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels [Eckenfelder, 1982].

Elle se manifeste principalement, dans les eaux de surface, par :

\*Une diminution de la teneur en oxygène dissous : les matières organiques, essentielles à la vie aquatique en tant que nourriture, peuvent devenir un élément perturbateur quand leur quantité est trop importante.

\*La présence de produits toxiques : rejetées sous différentes formes, ces substances provoquent des effets qui peuvent être de deux formes : effet immédiat ou à court terme conduisant à un effet toxique brutal et donc à la mort rapide de différents organismes et effet différé ou à long terme, par accumulation au cours du temps, des substances chez certains organismes.

\*Une prolifération d'algues : bien que la présence d'algues dans les milieux aquatiques soit bénéfique pour la production d'oxygène dissous, celles-ci peuvent proliférer de manière importante et devenir extrêmement gênantes en démarrant le processus d'eutrophisation [Dégrémont,1978].

\*Une modification physique du milieu récepteur : le milieu peut être perturbé par des apports aux effets divers : augmentation de la turbidité de l'eau (ex. lavage de matériaux de sablière ou de carrière), modification de la salinité (ex. eaux d'exhaure des mines de sel), augmentation de la température (ex. eaux de refroidissement des centrales nucléaires) [Berne, 1995].

\*La présence de bactéries ou virus dangereux : les foyers domestiques, les hôpitaux, les élevages et certaines industries agro-alimentaires rejettent des germes susceptibles de présenter un danger pour la santé. L'ensemble des éléments perturbateurs décrits ci-dessus parviennent au milieu naturel de deux façons différentes : par rejets bien localisés (villes et industries) à l'extrémité d'un réseau d'égout ou par des rejets diffus (lessivage des sols agricoles, des aires d'infiltration dans les élevages, décharges, ...). L'introduction dans le sous sol provoque une pollution des eaux souterraines qui est caractérisée par une propagation lente et durable (une nappe est contaminée pour plusieurs dizaines d'années) et une grande difficulté de résorption ou de traitement [Springer, 1990].

### **D.I.1.2. Type de pollution**

#### **D.I.1.2.1. La pollution naturelle**

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer.

Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, etc. Des éruptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures... peuvent aussi être à l'origine de pollutions [Miquel, 2001].

### **D.I.1.2.2. La pollution industrielle**

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel [Gérard, 1999].

Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

- Des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...)
- Des hydrocarbures (industries pétrolières, transports)
- Des métaux (traitements de surface, métallurgie)
- Des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...)
- Des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques)
- Des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les industries agro-alimentaires, papetière, la chimie, les traitements de surface, L'industrie du cuir, etc. [Colas, 1977].

### **D.I.1.3. Les principaux types de polluants**

**a).** Les matières organiques fermentescibles (MOF) constituent, de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux.

Ces matières organiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) sont notamment issues des effluents domestiques, mais également des rejets industriels (industries agro-alimentaires, en particulier).

**b).** Les éléments minéraux nutritifs (nitrates et phosphates), provenant pour l'essentiel de l'agriculture et des effluents domestiques [Mayet, 1994], mobilisent également l'attention des acteurs impliqués dans la gestion de l'eau.

c). La pollution des eaux par les composés organiques de synthèse (produits phytosanitaires) s'est accrue au cours des dernières décennies, notamment sous l'effet du développement de l'activité agricole. La présence de concentrations trop élevées de pesticides dans certaines ressources complique, comme dans le cas des nitrates, les processus de production de l'eau potable. Par ailleurs, ces substances peuvent s'accumuler au fil de la chaîne alimentaire [Verlags, 1995]. Les hydrocarbures peuvent contaminer les ressources en eau selon différentes modalités : rejets industriels, rejets des garages et stations-service, ruissellement des chaussées, effluents domestiques.

d). Les métaux lourds (mercure, cuivre, cadmium, etc.) constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Non seulement leur toxicité peut être fort dommageable pour le milieu aquatique, mais leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire pourrait avoir des effets plus ou moins graves sur la santé humaine [Edeline, 1993].

### **D.I.2. Définition de cadmium**

Le cadmium est un métal blanc argenté avec des teintes du bleu lustré. Il est mou et malléable ; ductile et très filable de couleur argentée avec des teintes de bleu, lustré. Il ternit au contact de l'air et réagit avec les acides et les bases. Lors de l'ébullition du cadmium, il se dégage des vapeurs jaunâtres qui sont toxiques et nuisibles pour la santé.

L'état le plus stable dans la nature est le  $Cd^{++}$  qui permet une grande solubilité des lipides, une importante bio accumulation et par conséquent un fort degré de toxicité qui résulte essentiellement de la ressemblance du métabolisme du Cd avec celui du zinc : Le cadmium remplace le zinc dans de nombreuses réactions enzymatiques.

### D.I.3. Propriétés générales du cadmium

Le tableau suivant résume les principales propriétés de cet élément.

**Tableau D.1:** Principales caractéristiques physico-chimiques du cadmium  
[Nekrassov, 1969]

Symbole	Cd
Masse atomique	112 ,4
Numéro atomique	48
Configuration	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>
Rayon atomique (A°)	1,41
Rayon ionique Cd 2+(A°)	0,97
Densité relative	8,7
Point de fusion (° C)	321
Point d'ébullition (°C)	767
Conductivité électrique (Hg=1)	13

A l'état naturel, le cadmium peut se présenter sous deux degrés d'oxydation (0) et (+2); toutefois, on observe rarement le cadmium au degré 0, c'est-à-dire à l'état métallique [CNRC, 1979]. En solution aqueuse ou dans les cristaux, la forme stable dominante est l'ion Cd<sup>2+</sup> qui possède une forte affinité pour S<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup> et de nombreux anions organiques avec lesquels, il donne naissance à des complexes [Mahan, 1977 ; Juste, 1995].

Le cadmium élémentaire est essentiellement insoluble dans l'eau. Toutefois, plusieurs de ses composés sont facilement solubles, c'est le cas des formes chlorure (CdCl<sub>2</sub>), bromure (CdBr<sub>2</sub>), iodure (CdI<sub>2</sub>), nitrate [Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] et sulfate (CdSO<sub>4</sub>). Les composés du cadmium insolubles dans l'eau, comme l'oxyde de cadmium (CdO), le sulfure de cadmium (CdS), le carbonate de cadmium (CdCO<sub>3</sub>), l'ortho phosphate de cadmium [Cd<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] et le fluorure de cadmium (CdF<sub>2</sub>), peuvent être solubilisés dans des conditions d'oxydation ou d'acidité élevée [LCPE, 1994].

Les sels halogénés de cadmium ont un degré de dissociation qui diminue quand on passe dans la suite  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ . Ces sels conduisent peu le courant électrique. Par contre, les nitrates et les sulfates de cadmium sont dissociés d'une façon normale [Nekrassov, 1969].

Le cadmium ne se dégrade pas dans l'environnement, mais sa mobilité, sa biodisponibilité et son temps de séjour dans différents milieux peuvent subir l'influence de processus physiques et chimiques. Dans l'atmosphère, Les composés du cadmium, telle que l'oxyde de cadmium, sont surtout présents sous forme particulaire, ils ont un temps de séjour relativement bref dans la troposphère (de 1 à 4 semaines) et ils sont extraits de l'air sous forme de dépôts humides et secs.

Dans les milieux aquatiques, la mobilité et la biodisponibilité du cadmium s'accroissent lorsque le pH, la dureté, la concentration de matières en suspension et la salinité sont faibles et lorsque le potentiel d'oxydation du cation est élevé. Dans les sols, le déplacement du cadmium et son accumulation potentielle par les organismes vivants augmentent lorsque le pH et la teneur en matières organiques sont faibles et lorsque la taille des particules et la teneur en humidité sont élevées [LCPE, 1994].

#### **D.I.4. Présence du cadmium dans l'environnement**

Le cadmium (Cd) est un élément naturellement présent dans l'écorce terrestre mais en faible quantité [Nekrassov, 1969]. Elle renferme de 0,1 à 0,2 mg de Cd / kg, les roches sédimentaires contiennent plus de Cd que les roches éruptives ou métamorphiques [Juste, 1995].

Les volcans contribuent dans la croissance des niveaux des teneurs du cadmium car ils libèrent en moyenne annuelle dans le monde de 800 à 1400 tonnes de cadmium [Miquel, 2001]. Cependant, les roches ou minerais phosphatés sont considérés comme la source principale du cadmium dans l'environnement [Robert, 1996].

A titre d'exemple, les minerais phosphatés du Nord-Ouest des USA peuvent contenir jusqu'à 300 mg de Cd / Kg, alors que ceux de l'Afrique de l'Ouest de 45 à 90 mg/Kg, ceux du Maghreb et du Proche-Orient de 10 à 70 mg/ kg [Juste, 1995].

En dehors de cette origine géochimique, le cadmium peut être présent dans l'environnement par le biais de plusieurs sources de pollution d'origine agricole, industrielle ou dans les stations d'épuration et dans les déchets ménagers [Robert, 1996].

**Tableau D.2:** Concentration moyenne et la réserve de cadmium.

	La concentration moyenne	La réserve
<b>Croûte terrestre (lithosphère continentale)</b>	0,15mgkg <sup>-1</sup>	100 à 200.10 <sup>9</sup> tonnes
<b>Océans</b>	1µmkg <sup>-1</sup>	150.10 <sup>6</sup> tonnes

### D.I.5. Sources de pollution

#### D.I.5.1. Les apports d'origine agricole

L'utilisation d'engrais phosphatés en agriculture et celle des eaux usées industrielles et urbaines en irrigation est un risque important de pollution des sols et des eaux naturelles [Mazlani et al, 1994]. Les boues des stations d'épuration, utilisées comme amendements agricoles, peuvent aussi contenir des concentrations élevées des différents métaux lourds [Benmoussa et al, 1994]. Ces micro-polluants, une fois incorporés dans les sols, peuvent alors être absorbés par les plantes et se trouver dans la chaîne alimentaire ou alors migrer vers les eaux souterraines [Duchaufour, 1995].

### **D.I.5.2. La source industrielle**

A l'échelle mondiale, il y'a cinq grands domaines d'utilisation du cadmium: les piles Ni-Cd (qui représentent près de 50 % de la consommation mondiale de cadmium), les enduits (20 %), les pigments (18 %), les stabilisants dans les plastiques et les produits synthétiques (6 %) et les alliages (6 %) [Hoskin, 1991]. On retrouve également de petites quantités de cadmium dans les tubes cathodiques de téléviseurs, les fils de téléphone, les radiateurs d'automobile, les barres de commande et les blindages de réacteurs nucléaires, les huiles moteur et les agents de vulcanisation du caoutchouc [LCPE, 1994].

Le mode de pollution passe donc par les effluents liquides mais aussi par la voie atmosphérique sous forme d'aérosols et de fumées [Robert, 1996].

Relativement à l'ensemble des émissaires, la plupart des activités industrielles consommatrices de cadmium sont des sources majeures, ou du moins significatives, de ce polluant dans les eaux de surface : fabrication de batteries, d'alliages de pigments, de stabilisants, d'engrais phosphatés, sidérurgie, traitement de surface [Bouchecher, 1997]. La papeterie et la verrerie constituent des sources de moindre importance.

### **D.I.5.3. Le milieu urbain et routier**

Ce sont essentiellement des apports atmosphériques polluants qui proviennent de fumées industrielles, de combustion du charbon mais aussi d'usure de pneumatiques. Les mesures effectuées en zone urbaine indiquent généralement des teneurs en cadmium dans les sols et l'air, plus importantes qu'en zone rurale [Duchaufour, 1995].

### **D.I.5.4. Exemples de teneurs en cadmium dans l'environnement**

La pollution par le cadmium a manifesté une progression spectaculaire dans les cinquante dernières années. Elles a été multipliée par le coefficient dix [Duchaufour, 1995].

#### **D.I.5.4.1. Teneurs de cadmium dans les sols**

En Algérie, Certains auteurs [**Chami et al, 1998**] ; confirment que les sols cultivés enrichis par les engrais phosphatés peuvent contenir des quantités non négligeables en cadmium (35 p.p.m en Cd dans les couches superficielles du sol). En milieu acide, la mobilité des métaux et le danger d'adsorption par les plantes augmentent. Le pH seuil du cadmium est égal à 6 [**Duchaufour, 1995**].

#### **D.I.5.4.2. Présence du cadmium dans les plantes**

Les cultures maraîchères peuvent absorber jusqu'à 50 g/ha/an dans les sols acides [**Robert, 1996**]. Cependant, l'absorption du cadmium par les plantes varie en fonction du temps et du type de plante.

Chami et al. [**Chami et al, 1998**] montrent que les teneurs en Cd, croissantes avec le temps atteignent des valeurs de 0,7 p.p.m pour la betterave et le maïs, et 0,35 p.p.m pour la pomme de terre. Toutefois, il existe des plantes hyper accumulatrices qui concentrent le cadmium d'un facteur 100 ou 1000. Ce type de végétaux est parfois utilisé pour réhabiliter les sols pollués [**Duchaufour, 1995**].

#### **D.I.5.4.3. Présence du cadmium dans l'air**

L'atmosphère est souvent polluée au centre des villes et en bordure de routes et autoroutes. Les mesures effectuées à Tokyo et Hambourg indiquent des teneurs dix fois plus élevées aux centres des villes que dans les zones périphériques [**Duchaufour, 1995**].

Au voisinage des raffineries ou industries utilisant du cadmium, l'air peut contenir des quantités importantes de cadmium de l'ordre de 100 fois celles rencontrées dans une atmosphère non contaminée [**OMS, 1972**].

#### D.I.5.4.4. Présence du cadmium dans les eaux

Provenant de pollutions diverses, le cadmium se trouve de plus en plus dans les eaux destinées à l'alimentation. Le cadmium parvient dans les eaux avant tout par dépôt à partir de l'air mais aussi par les eaux des précipitations véhiculées dans les chéneaux et par l'eau de ruissellement des décharges d'ordures (Lixiviats) et des eaux de rejets industriels. Mais la grande partie de cadmium qui se trouve dans l'eau provient des industries situées à proximité des cours d'eau où elles rejettent leurs effluents [Rodier, 1996 ; Bliefert et al, 2001 ; Miquel, 2001].

Dans les eaux naturelles, l'ion cadmium hydraté prédomine. Les ions chlorures peuvent complexer fortement le cadmium. La teneur en métal libre est très faible [OIE, 2000]. Dans les eaux de surface, les concentrations en cadmium ne dépassent que quelques  $\mu\text{g/l}$  en raison de la faible solubilité du carbonate et de l'hydroxyde où le pH est de 8 à 9. Mais la solubilité du cadmium augmente quand le pH diminue [Rodier, 1996]. Les eaux souterraines et en particulier les nappes phréatiques peuvent aussi être contaminées malgré le rôle épurateur de certains sols.

En Algérie et d'après [Zaourar et al ,1998], les conditions de stockage des résidus de lixiviation de l'usine d'électrolyse de Ghazaouat et des eaux résiduaire issues de la même unité, renferment des quantités importantes d'ions notamment  $\text{Cd}^{2+}$  dont la concentration est souvent supérieure aux normes de rejets, soit 2,8 mg/g de boue.

Dans le cadre de la réhabilitation de la décharge publique d'El- Kerma de la ville d'Oran, [Bennama et al, 2004] ont entrepris un programme de recherche sur la caractérisation physico-chimique et bactériologique des lixiviats bruts en analysant cinq échantillons différents prélevés à partir de cinq zones des lixiviats existantes dans toute la décharge (Tableau D.3).

**Tableau D.3:** Résultats des analyses physico-chimiques des lixiviats de la décharge publique d'El Kerma [Bennama et al, 2004]

paramètre	Lixiviat 1	Lixiviat 2	Lixiviat 3	Lixiviat 4	Lixiviat 5
Température (°C)	23,3	12,4	24,2	23,1	23,2
PH	6,27	6,8	7,39	7,02	6,82
Conductivité(μS/cm)	90900	1154000	96700	108800	92500
Cadmium (mg/l)	0,5	0,2	0,07	0,6	0,3

Les résultats indiquent des teneurs dépassant les normes de rejets (0,2 mg/l). Il est indispensable de traiter ce jus de décharge pour éviter tout risque de contamination du milieu. Certains auteurs ont pu doser le cadmium dans quelques échantillons d'eaux (résiduaires, potables ou naturelles). Les résultats présentés sur le **tableau D.6** montrent que certaines eaux résiduaires telles que celle de la Sonacome (Sidi Bel Abbès) risque de produire une pollution dans le milieu récepteur [Ali-Mokhnache et al, 1992].

Certaines eaux potables (Université de Annaba) et eaux naturelles (source naturelle de Boumerdes) révèlent des teneurs en cadmium dépassant la norme de potabilité exigée par l'OMS (3 μg/l).

**Tableau D.4:** Teneurs en cadmium dans différents échantillons d'eau en Algérie [Ali-Mokhnache et al, 1992].

Type d'eau	Cd <sup>2+</sup> (mg/l)
<b>Résiduaire</b>	
- SNS (Annaba)	0,0016
- Sonatrach (Annaba)	0,0016
- Sonelec ,après traitement ,(Sétif)	0,16
- Sonacome (Bel-abbès).	0,9
<b>Potable</b>	
- Université de Annaba	0,016
- Boumerdes ville	< 0,016
- Sidi-Belabbes ville	0,0016
<b>Naturelle</b>	
- Source naturelle (Boumerdes)	0,016
- Eau de mer (20kms de Boumerdes)	0,0016

### D.I.6. Effets physiologiques du cadmium et de ses composés

Le cadmium n'est pas un élément essentiel pour le corps humain. A travers la chaîne alimentaire, il s'accumule dans les plantes et les animaux ainsi que dans le corps humain dont il ne peut être que partiellement désorbé [Bliefert et al, 2001]. On estime que les composés du cadmium sont plus facilement absorbés par inhalation (jusqu'à 50 %) que par ingestion (environ 5 %) [LCPE,1994].

En outre, le tabagisme contribue grandement à l'exposition totale au cadmium chez les fumeurs [Rodier, 1984 ; LCPE , 1994]. On estime que les personnes qui fument 20 cigarettes par jour absorbent ainsi des doses de cadmium de 0,053 à 0,06 µg/kg de la masse corporelle par jour [LCPE, 1994].

Ingéré ou inhalé, le cadmium passe dans le sang puis dans le foie, où il se fixe sélectivement sur une protéine chargée de la détoxification (métallothionéine). Parvenus dans le rein, le cadmium et la métallothionéine se dissocient. Le rein élimine la protéine et concentre le cadmium qui s'accumule tout au long de la vie [Raphael, 2001]. Les divers composés du cadmium présentent des effets toxiques variables selon leur solubilité et donc leur facilité d'assimilation par l'organisme [LCPE, 1994].

L'intoxication aigue par voie orale peut intervenir dès l'absorption d'une dose de 10 mg de métal en une seule fois [Juste, 1995]. Elle se traduit par des troubles intestinaux (vomissements, diarrhées, crampes...), une insuffisance rénale. La mort peut survenir dans les 24 heures si la quantité ingérée est plus élevée [Juste, 1995]. L'organisation mondiale de la santé a recommandé que l'apport de cadmium admissible ne doive pas excéder 0,4 à 0,5 mg par semaine ou 0,057 à 0,071 mg/jour [OMS, 1972].

Ingéré ou inhalé, le cadmium passe dans le sang puis dans le foie, où il se fixe sélectivement sur une protéine chargée de la détoxification (métallothionéine). Parvenus dans le rein, le cadmium et la métallothionéine se dissocient. Le rein élimine la protéine et concentre le cadmium qui s'accumule tout au long de la vie [**Rapheil, 2001**]. Les divers composés du cadmium présentent des effets toxiques variables selon leur solubilité et donc leur facilité d'assimilation par l'organisme [**LCPE, 1994**].

L'intoxication aigue par voie orale peut intervenir dès l'absorption d'une dose de 10 mg de métal en une seule fois [**Juste, 1995**]. Elle se traduit par des troubles intestinaux (vomissements, diarrhées, crampes...), une insuffisance rénale. La mort peut survenir dans les 24 heures si la quantité ingérée est plus élevée [**Juste, 1995**]. L'organisation mondiale de la santé a recommandé que l'apport de cadmium admissible ne doive pas excéder 0,4 à 0,5 mg par semaine ou 0,057 à 0,071 mg/jour [**OMS, 1972**].

#### **D.I.7. Normes de teneurs limites en cadmium dans les sols et les eaux**

En raison de sa toxicité bien reconnue vis-à-vis des processus biologiques et de sa relative facilité de dissémination dans les différents compartiments de l'environnement, le cadmium a fait l'objet d'un encadrement réglementaire assez complet.

Les apports de déchets urbains agricoles et industriels sur les sols et les cours d'eau devront être particulièrement surveillés et réglementés car ils constituent une source importante de pollution [**Robert, 1996**].

Par ailleurs, les teneurs limites en cadmium dans les effluents industriels sont limitées pour différent pays comme le montre le Tableau D.5 qui présente des exemples de ces normes

**Tableau D.5:** Conditions de rejet d'effluents industriels [OIE, 2000].

Pays	Teneur limite (mg Cd/L)
France	0,2
Allemagne	0,5
Pays -Bas	0,05
Suisse	0,1
U.S.A	0,3

## D.I.8. Méthodes de séparation du cadmium

### D.I.8.1. Echange d'ions et procédés membranaires

Les **résines échangeuses d'ions**, de type sodium ou hydrogène, peuvent être utilisées pour l'élimination du cadmium [OIE, 2000]. Lorsque la résine est épuisée ou saturée, sa capacité d'échange est alors nulle. La régénération des résines saturées en cadmium pose un problème car les ions Cd se retrouvent de nouveau avec des effluents à traiter.

L'**ultrafiltration** peut être appliquée à l'élimination du cadmium, mais elle doit être précédée par la complexation du cation métallique par un polymère hydrosoluble tel que l'alginate de sodium [Benbrahim et al, 1998]. La présence des ions de calcium qui entrent en compétition avec les autres cations présents limite l'application de cette méthode [Ennassef et al, 1989. Benbrahim et al, 1998].

Les formes solubles du cadmium peuvent être éliminées par **osmose inverse** en utilisant des membranes semi-perméables. Toutefois, ces installations coûtent très cher et nécessitent une maintenance rigoureuse. Ce type de membranes peut être très sensible à la qualité chimique de l'eau; ce qui impose un prétraitement pour éliminer les matières en suspension, la dureté de l'eau et ajuster le pH et la température du milieu [U.S.D.I, 2001].

## D.I.8.2. Procédés d'adsorption

### D.I.8.2.1. Adsorption sur les argiles

**Srivastava et al. (2004)** ont testé l'élimination du cadmium par la kaolinite dans une solution synthétique d'eau distillée contenant 0,01 M NaNO<sub>3</sub> et une concentration initiale en Cd de 133,33 µM. Le pH a été variée de 3,5 à 10. Les résultats ont montré que le rendement d'élimination du cadmium par la kaolinite augmente avec l'augmentation du pH et diminue avec l'augmentation de la force ionique.

**[Abollino et al, 2003]** ont entrepris une étude sur l'élimination d'ions métalliques (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni et Pb) sur une montmorillonite sodique (KSF Aldrich) dont la capacité d'échange de cations est de l'ordre de 30 méq / 100g. Les résultats d'essais, pour une gamme de pH variant de 2,5 à 8, ont montré que l'efficacité d'adsorption de ces métaux, et parmi eux le Cd<sup>2+</sup> augmente avec l'augmentation du pH.

### D.I.8.2.2. Adsorption sur charbon actif

L'adsorption sur charbon actif donne des résultats sensiblement différents selon le type de charbon utilisé. D'après **[Corapcioglu et al, 1987]**, au moment de l'introduction du charbon actif dans l'eau il développe une charge à sa surface et acquiert les propriétés d'un amphotère. Ce phénomène est attribué à différentes fonctions de surface comme les groupements phénoliques et carboxyles.

Des résultats peu satisfaisants sont obtenus par addition de charbon actif en poudre au moment de la floculation. Par contre, la filtration sur charbon actif en grains (GAC) permet d'atteindre 95 % d'élimination de cadmium **[Montiel, 1974]**.

**Reed et al.(1993)** ont réalisé des essais d'adsorption sur solutions synthétiques de cadmium en utilisant deux types de charbon actif en poudre (PAC), le Darco HDB (surface spécifique 600- 650 m<sup>2</sup>/g) et le Nuchar SN (surface spécifique 1400 à 1800 m<sup>2</sup>/g). Les résultats obtenus ont montré que quelque soit le type du charbon actif en poudre (PAC), les rendements d'élimination du cadmium augmentent avec l'augmentation de la masse du charbon actif et avec le pH pour chaque masse

### D.I.9. Essais d'adsorption du cadmium sur le charbon préparé

Dans ce chapitre, nous allons examiner les pouvoirs de rétention de cadmium par le charbon fabriqué par voie thermique à 1000°C « C<sub>3</sub> », qui a présenté les meilleures caractéristiques physico-chimiques par rapport les deux autres charbons.

#### D.I.9.1. Méthode de dosage de cadmium

Le cadmium en solution (CdCl<sub>2</sub>, produit ALDRICH, 99% de pureté) a été mesuré en utilisant une méthode potentiométrique grâce à une électrode spécifique. L'ensemble de l'appareillage s'est présenté comme suit :

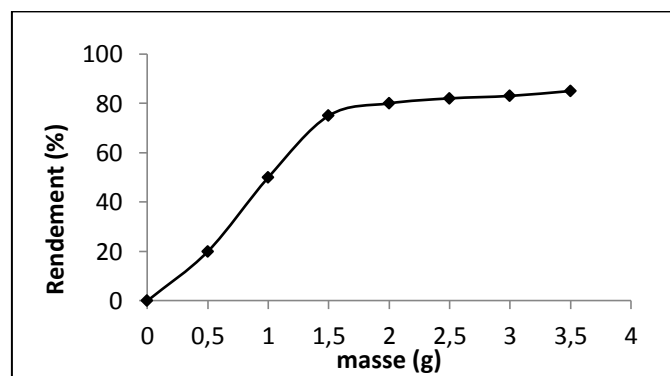
- Un pH mètre-potentiomètre de terrain (pH 96 WTW).
- Un support complet d'électrodes.
- Une électrode de référence au chlorure d'argent (EUT 001 AgC1 56113).
- Une électrode spécifique aux ions cadmium (EUT 8241 Cd 55670).
- Un agitateur magnétique (Ficher Brend).

Remarquons que l'agitation de la solution à analyser accélère la réponse de l'électrode. L'étalonnage de l'électrode spécifique est effectué à l'aide d'une série de solutions étalons dont les concentrations en cadmium sont connues ( $4 \cdot 10^{-3}$  à 50 mg/l) Pour chaque concentration en ions cadmium, nous pouvons effectuer la lecture de potentiel (en mV) correspondant sur le potentiomètre.

### D.I.9.2. Détermination de masse optimale de charbon

On pèse sur une balance de précision plusieurs masses différents de charbon (0.2, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 g), on les mets en suspension avec 100ml d'une solution de cadmium qui a une concentration initiale  $C_0$  (20 mg/l), on agitant le mélange à une vitesse réglé pendant 60 minutes, après filtration, on mesure les concentrations résiduelles de cadmium «  $C_e$  ».

L'analyse de la figure D.1, montre qu'une masse de charbon de 2 g , est suffisante pour atteindre le maximum d'adsorption, l'augmentation de la masse engendre une légère augmentation de taux d'élimination de cadmium.



**Figure D.1** : Effet de la dose de charbon sur Le rendement d'élimination de cadmium.  
 $C_0= 20$  mg/l,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}= 6,5$ ,  $V= 600/\text{min}$ ,  $t= 3$  heures

Cette courbe montre que la quantité retenue est maximale pour une masse de 2g de charbon pour une 100 ml de solution. Ce faible rapport entraîne une augmentation de l'air superficielle libre des grains du charbon. En effet, la diminution de la concentration de la suspension du charbon actif, entraîne la dispersion des grains dans la phase aqueuse. Par conséquent, les surfaces adsorbantes seront plus exposées. Ceci facilitera l'accessibilité d'un grand nombre de sites libres du support aux molécules.

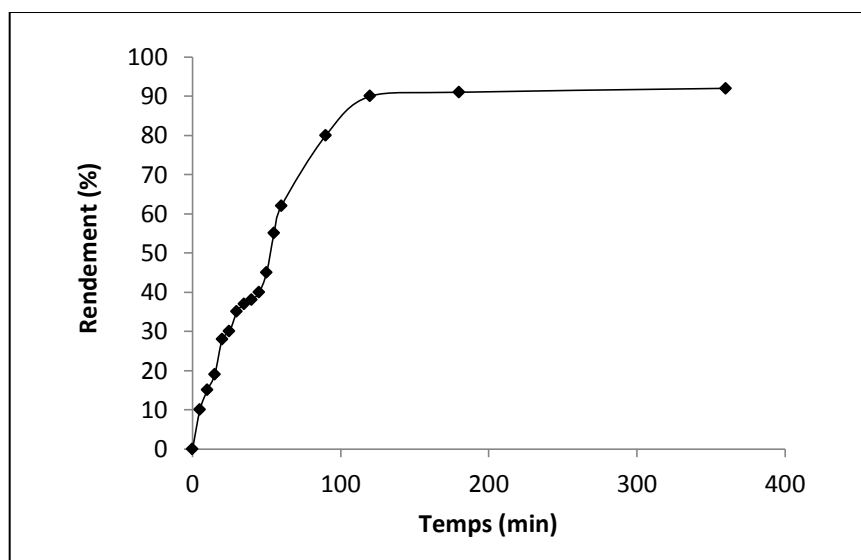
D'autre part, on remarque une stabilité de la quantité adsorbée malgré la masse augment, Van Hoff et Andreus [**Van Hoff et al, 1991**] expliquent cette stabilité de la quantité retenue observée par une diminution de la diffusion moléculaire du soluté quand la masse d'adsorbant augmente. Par conséquent, le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre serait plus long. Pour vérifier cette dernière hypothèse, nous avons réalisé la cinétique d'adsorption du calcium avec le même rapport.

### D.I.9.3. Optimisation de temps de contact

La cinétique d'adsorption permet de préciser le temps d'équilibre adsorbât-adsorbant. Ce temps d'équilibre ou temps de contact est déterminé en procédant comme suit :

On prépare une série des erlenmeyers contenant une masse de charbon  $m = 2\text{g}$  et 100ml de la solution du cadmium ( $C_0 = 20\text{mg/l}$ ), on fait l'agitation de tous les erlenmeyer en même temps avec une même vitesse d'agitation sous une température fixe et on mesure la concentration résiduelle pour chaque 5 minute.

Nous présentons sur la figure D.2, l'évolution de rendement en fonction de temps d'agitation (5 minutes- 3 heures).



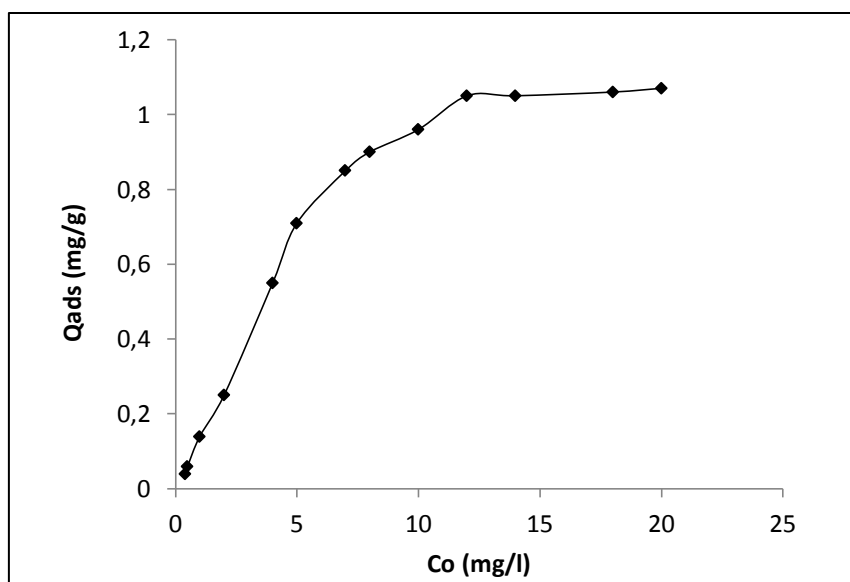
**Figure D.2:** Cinétique d'élimination du cadmium

$M_{\text{charbon}} : 2\text{g}$ ,  $C_0 : 20\text{mg/l}$ ,  $V : 650 \text{ tr/min}$ ,  $T : 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} : 6,25$

L'allure de la courbe de cinétique montre qu'un temps de 2 heures est suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption ce temps correspond au maximum d'efficacité d'adsorption et donc au minimum des teneurs en Cd résiduel. Cet résultat est en concordance avec la littérature [Lecheng et al, 2008], qui indique que le processus d'adsorption peut être présenté par le modèle diffusionnel.

#### D.I.9.4. Effet de la concentration initiale

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration initiale du polluant sur le phénomène de rétention, car elle aussi semble avoir une influence assez importante sur le processus d'adsorption, nous avons considéré des valeurs allant de 0,4 à 20 mg/l. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :

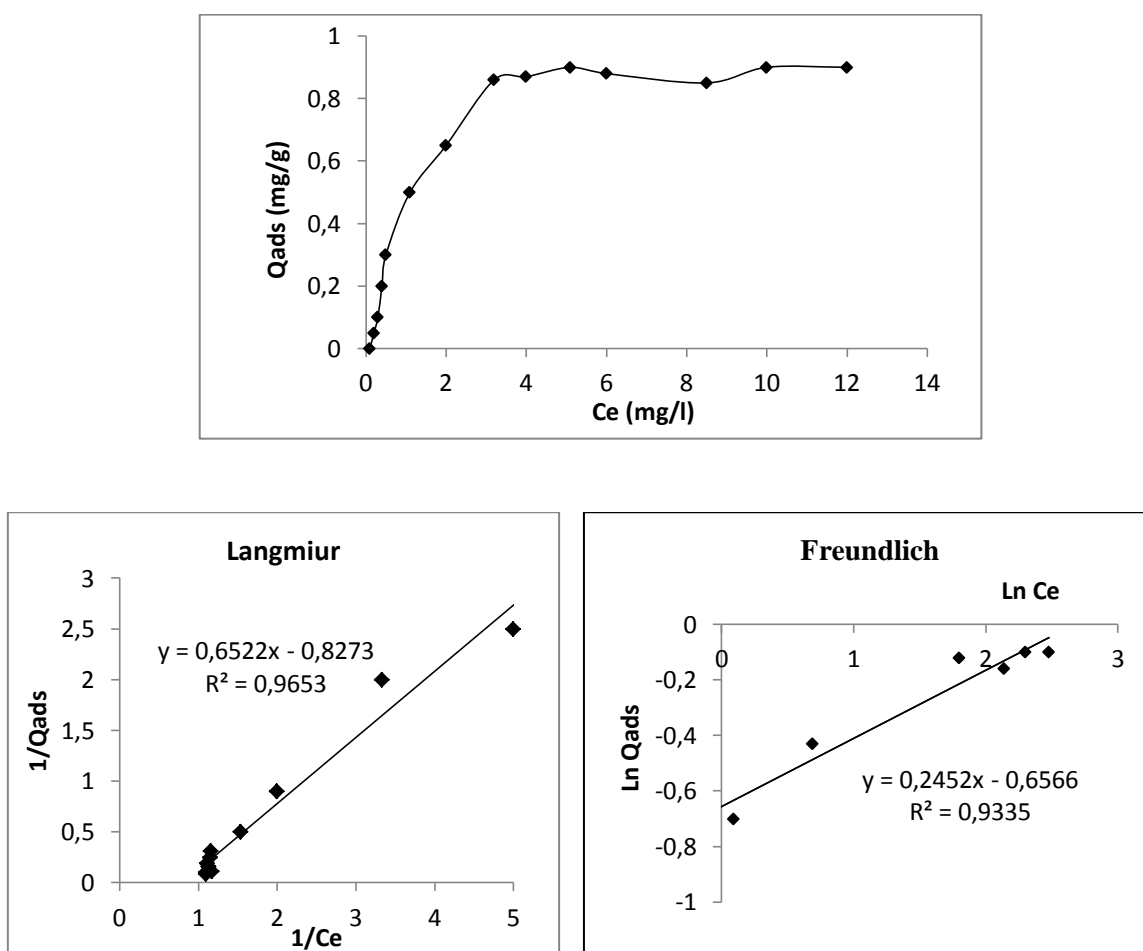


**Figure D.3 :** Effet de la concentration initiale du Cadmium  
T : 20°C, t : 120 min, v : 650tr/min, pH : 6,5

La courbe indique une augmentation assez rapide de la capacité de rétention dans la zone des faibles concentrations (de 0,4 à 12mg/l). La capacité de fixation continue à augmenter avec l'élévation de la concentration initiale indiquant l'existence des forces d'attractions entre la surface d'échange et le cation métallique, puis un plateau d'équilibre commence à apparaître quand la concentration initiale atteint la valeur de 12mg/l. Ce plateau peut traduire la saturation des sites actifs impliqués dans le processus d'adsorption.

### D.I.9.5. Isotherme d'adsorption

Afin de tracer l'isotherme d'adsorption nous avons porté l'évolution de la capacité de rétention à l'équilibre (maximal)  $\Gamma$ (mg/g) en fonction des concentrations d'équilibre  $C_e$  (mg/l).



**Figure D.4:** Isotherme d'adsorption du Cadmium et ses transformés linéaires  
 T : 20°C, pH : 6,5, t : 120min, v : 650 tr/min,

L'isotherme d'adsorption du cadmium est présenté sur la figure D.4 précédente. La courbe obtenue est du type I de la classification de Langmuir, type caractéristique de l'adsorbât microporeux (rayon des pores < 20 Å). L'adsorption semble être de type mono- moléculaire, le solide étant saturé lors du remplissage de la mono-couche.

Généralement, ce type d'isotherme d'adsorption résulte de la prédominance des interactions ioniques fortes entre l'adsorbant et l'adsorbat. Une chimisorption de la charge positive du cadmium, par les groupements négativement chargés du charbon est proposée, par conséquent, un faible taux d'adsorption est observé en début, une physisorption à l'aide des liaisons de Van der Waals est suggérée [Giles. C.H et al, 1974].

Ces résultats d'adsorption confirment nos résultats de caractérisation qui montrent que notre charbon présente un caractère hydrophile important avec une forte basicité qui conduit par conséquent à un taux d'élimination très intéressant.

Cette isotherme est comparée aux modèles des isothermes d'adsorption précédemment citées « Langmuir et Freundlich » « figure D.6 ». Les constantes caractérisant chacun des systèmes ont été déterminées et données au tableau D.6. La meilleure corrélation est obtenue avec le modèle de Langmuir avec un coefficient de corrélation de 0.9653. La capacité maximale d'adsorption est de 0,9273 mg/g.

Pour le modèle de Langmuir il est aussi utile de calculer le facteur  $R_L = 1/(1 + K C_0)$  ( $b$  : la constante de Langmuir et  $C_0$  : la concentration initiale.).

$R_L$  qui est la constante d'équilibre dimensionnée [Ming-Liang et al, 1993], nous renseigne sur le phénomène d'adsorption :

$R_L \geq 1$  : L'adsorption n'est pas favorable

$0 \leq R_L < 1$  : L'adsorption est favorable

Les valeurs calculées de  $R_L$  à de différentes concentrations (allant de 1 jusqu'à 25 mg/L), sont données dans le tableau D.6.

**Tableau D.6** : Les constantes de Langmuir et Freundlich d'adsorption de cadmium

<b>Modèle de Langmuir</b> $1/Q = 1/Q_m + 1/KQ_m * 1/C_e$	K	1,236
	$Q_m$	0,9273
	$R_L$	0,07( $C_0=10\text{mg/l}$ )
	$R^2$	0,9653
<b>Modèle de Freundlich</b> $\text{Ln}Q = \text{Ln} K_f + 1/n_f * \text{Ln}C_e$	$1/n_f$	0,2452
	$K_f$	0,56
	$R^2$	0,9335

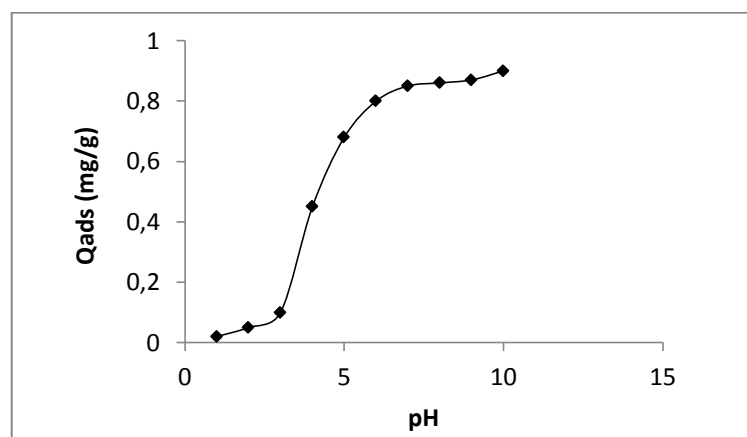
D'après le tableau précédent, le facteur de corrélation du modèle de Langmuir est le plus élevé. Le domaine de validité de la constante  $1/n_f$  du modèle de Freundlich est [0.3-0.5], cependant la valeur obtenue appartient à ce domaine. En plus toutes les valeurs du facteur  $R_L$  sont entre 0 et 1, où l'adsorption est favorable [Ahmad et al, 2005]. A la fin nous pouvons conclure que notre isotherme est conforme aux deux modèles mais la conformité est beaucoup plus favorable à l'équation de Langmuir «  $R^2=0,9653$  ».

#### D.I.9.6. Effet du pH

Le pH est un facteur important qui conditionne les différentes réactions de précipitation et d'adsorption. Afin de faire apparaître jusqu'à quel point l'élimination du cadmium par adsorption pouvait être affectée par ce paramètre.

L'élimination des métaux par phénomène d'adsorption est reportée dans la littérature comme dépendant du pH [Austra- Prashant et al, 2005], vu que ce dernier influence la charge de surface des supports.

Dans cette étude le pH est varié de 1 à 10 par l'ajout de HCl et NaOH , les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :



**Figure D.5 :** Effet du pH sur l'adsorption du Cadmium  
Mcharbon : 2g, t : 120mn, Co :12 mg/l, T : 20°C, v : 650 tr/min,

On peut remarquer que le pH a une grande influence sur le taux d'adsorption. Suivant la figure précédente, on observe qu'aux faibles valeurs du pH, le taux d'adsorption est négligeable, il est autour de 4% à pH=2. En augmentant le pH de 3 à 5, le taux de rétention atteint pratiquement les niveaux de 80%, en d'autres termes le pourcentage augmente rapidement entre ces pH. Après pH 5, la capacité de rétention augmente graduellement et demeure constante aux valeurs élevées du pH. Ceci est relatif à la charge de la surface qui est très dépendante du pH de la solution [Arun. K et al, 1984].

Aux faibles pH, la concentration des  $[H^+]$  est élevée en solution, ce qui induit une compétition, en faveur des  $[H^+]$  avec  $Cd^{2+}$  pour les sites libres qui existent au niveau de la surface de l'adsorbant chargé négativement, donc après il y a une répulsion électrostatique entre les cations  $Cd^{2+}$  et la surface qui a acquis une charge positive.

Après le pH 2 la concentration des  $H^+$  diminue ce qui explique l'augmentation du taux d'adsorption.

Le rendement d'élimination du cadmium sur charbon peut atteindre un taux très élevé aux alentours du pH 10 [Reed et al, 1993]. Il est apparent que ce résultat n'est pas obtenu par adsorption seule, la précipitation du cadmium sous forme d'hydroxyde peut contribuer

A pH élevé, on a la surface chargée négativement et l'élément demeure chargé positivement  $CdOH^+$ . En plus l'existence des forces chimiques attractives n'est pas exclue. Ceci est en accord avec les observations établis par certains auteurs [Anoop Krishnan et al, 2003].

---

---

**Chapitre II**  
**Adsorption de phénol**

---

---

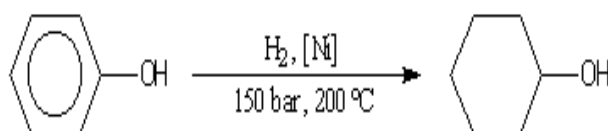
## D.II. Adsorption de phénol

### D.II.1. Rappel théorique

#### D.II.1.1. Définition

On appelle phénols les dérivés hydroxylés du benzène et des hydrocarbures aromatiques, dans lesquels le groupe OH est lié à un atome de carbone du cycle benzénique. Les dérivés polyhydroxylés sont appelés polyphénols. Rappelons que chez les alcools le groupe OH est lié à un atome de carbone saturé. Les phénols dérivés du toluène sont appelés crésols [William-Johnson, 2003].

Le phénol est un produit de synthèse. Pur, il se présente à la température ordinaire comme un solide blanc cristallisé. Ses solutions (acide phénique) ont été parmi les premiers antiseptiques utilisés en médecine (Lister 1867). On l'utilise dans l'industrie comme réactif de base dans la synthèse du cyclohexanol dont la coupure oxydante conduit au Nylon 6,6.

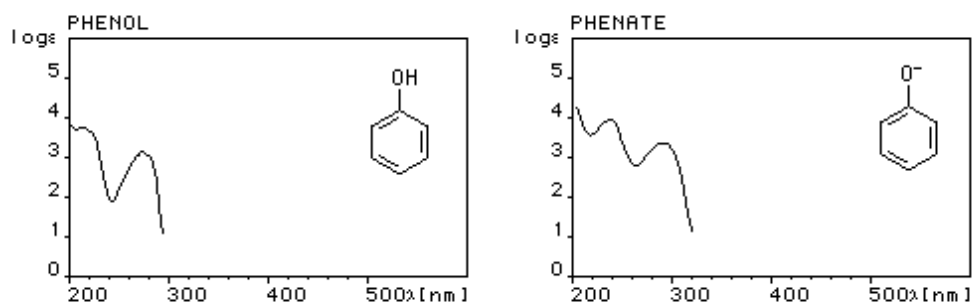


A l'heure actuelle le phénol est préparé par oxydation de l'isopropylbenzène ou cumène par l'oxygène de l'air (procédé Hock). Le sous-produit de la réaction est la propanone (acétone) qui est également un produit important utilisé notamment comme solvant.

#### D.II.1.2. Propriétés physiques

Les températures de changement d'état des phénols sont plus élevées que celle des hydrocarbures de même masse molaire. On l'interprète par le fait que ces composés sont associés par liaison hydrogène intermoléculaire. Le phénol lui-même est un solide à la température ordinaire. La miscibilité avec l'eau dépend beaucoup de la température. Elle est totale si  $T > 63^\circ\text{C}$

Le phénol absorbe dans l'ultraviolet, ses solutions sont incolores. La déprotonation et le passage à l'ion phénolate provoquent un effet **bathochrome** (déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde) et **hyperchrome** (renforcement de l'intensité de l'absorption).

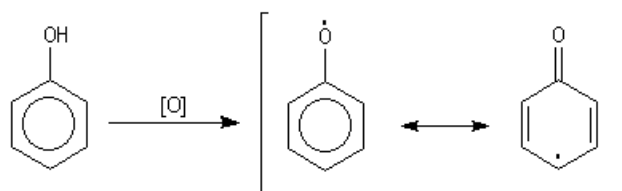


**Figure D.6 :** Spectre UV du phénol

Le nitrophénol possède une bande d'absorption centrée à 270 nm. Il absorbe dans l'ultraviolet et il est incolore. Par addition de soude il est transformé quantitativement en sa base conjuguée : l'ion nitrophénolate qui absorbe dans le visible à 400 nm et qui possède une couleur jaune. De ce fait, le système nitrophénol – ion nitrophénolate est utilisé comme indicateur coloré acido-basique.

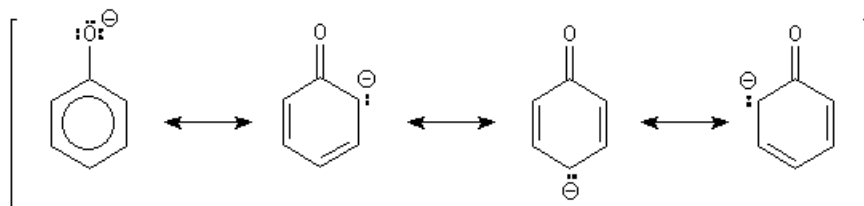
### D.II.1.3. L'oxydation du phénol

L'oxydation du phénol peut avoir lieu sous l'action de très nombreux oxydants :  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{O}_2$ , etc. symbolisés par [O]. Elle conduit à la formation de radicaux phénoxyes relativement stables, qui évoluent pour donner par couplage des produits complexes souvent colorés, dont la structure est mal définie. C'est la raison pour laquelle les récipients contenant du phénol doivent être soigneusement conservés à l'abri de l'air [Harold et al, 2002].



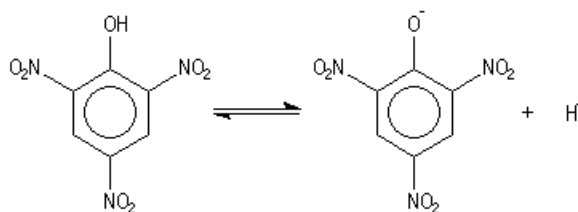
### D.II.1.4. L'acidité et basicité de phénol

D'une façon générale, les phénols sont beaucoup plus acides que les alcools. La charge négative dispersée dans le cycle, est mieux supportée par la structure et la stabilisation qui en résulte est à l'origine de la diminution de la basicité. On peut rendre compte de cette propriété en écrivant les formes mésomères suivantes :



Les charges négatives apparaissent sur les atomes de carbone en position ortho et para. L'acidité est accrue par la présence de groupes attracteurs sur le cycle.

Le 2, 4, 6-trinitrophénol est un acide quasiment fort pour lequel le pKa du couple vaut 0,8. Son nom d'acide picrique témoigne de cette propriété.



### D.II.1.5. Les risques de pollution de l'environnement

Les phénols synthétiques étant plus toxiques que ceux existant à l'état naturel, une réduction des émissions s'impose. Les personnes manipulant du phénol doivent notamment éviter le contact cutané et l'inhalation de ces produits.

#### D.II.1.5.1. Dans le milieu aquatique

Le phénol est plus lourd que l'eau et tend à se déposer. Il se dissout lentement et même dilué continue de former des solutions toxiques. En raison de sa forte toxicité dans l'eau, le phénol figure dans la catégorie de risque de pollution de l'eau.

#### D.II.1.5.2. Dans l'atmosphère

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

### D.II.1.5.3. Dans les Sols

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

### D.II.1.6. Dégradation, produits de décomposition

La biodégradation des phénols naturels est en général très bonne, de sorte qu'une accumulation dans la flore ou la faune est peu probable. La dégradation par des bactéries est intégrale jusqu'à formation de dioxyde de carbone (gaz carbonique). Dans le sol, une condensation avec formation d'acide humique peut se produire. En revanche, la dégradabilité des phénols synthétiques est plus faible, car nombre d'entre eux ont une action bactéricide.

Plus les phénols contiennent d'atomes de chlore ou d'azote, plus leur toxicité est forte. En règle générale, la dégradation biologique entraîne d'abord la formation de pyrocatechine, de quinone et d'acide dicarboxylique, puis d'acide acétique et de CO<sub>2</sub>. Dans l'organisme humain, le phénol est éliminé par voie urinaire après oxydation ou liaison conjuguée avec l'acide sulfurique ou l'acide gluconique.

### D.II.1.7. Toxicité par le phénol

Il pénètre rapidement dans l'organisme par toutes les voies. Les intoxications industrielles résultent de contact cutanés et d'exposition aux vapeurs, qui pénètrent dans l'organisme non seulement par voie pulmonaire mais également à travers la peau intacte [Bruce. R, 1987].

Le phénol est rapidement éliminé par les reins sous forme libre est conjuguée (80 à 90% sont excrétés en 24 heures). Les manifestations toxiques sont dues au phénol libre. L'ingestion accidentelle, l'absorption cutanée massive entraînent par fois la mort. Une dose orale de 140 mg/Kg est considérée comme la dose létale minimale [Bruce et al, 1990].

## D.II.2. Essais d'adsorption de phénol sur charbon préparé

Certaines substances dissoutes dans l'eau peuvent être peu sensibles et comporter un risque pour la santé. Fort heureusement les analyses de contrôle sur les exploitations d'eau potable sont, le plus souvent, suffisamment nombreuses et fréquentes pour que ce risque soit très faible.

Les procédés de décontamination des nappes polluées font appel à des voies physiques, chimiques et biologiques.

Les voies physiques comprennent le pompage de l'eau, l'écumage du polluant surnageant, la ventilation par bullage dans la nappe, la filtration par membrane, et l'adsorption. Les voies chimiques font appel aux réactions d'oxydation par  $O_3$ ,  $H_2O_2$  (avec U.V.) [Schiavello, 1988; Crine, 1992] ou de réduction par le Fer.

Les voies biologiques utilisent l'action des microorganismes du sol dont l'activité est stimulée par adjonction de nutriments et de dioxygène. Ces différentes voies sont généralement associées.

Dans notre travail, nous avons opté pour traiter une eau chargée en phénol, une méthode physico-chimique qu'est l'adsorption sur charbon actif préparé « C<sub>3</sub>»

### D.II.2.1. Protocole suivi et détermination des concentrations de phénol

La solution du phénol a été préparée à partir du phénol solide (forme cristalline blanchâtre) fourni par Cheminova Internacional SA (Espagne), pureté 99%.

- Mélange d'une quantité de charbon « masse optimisé » avec un volume de 50 ml de la solution de phénol de concentration connue.
- Mettre sous agitation à une température de 20°C et pendant un temps optimisé « sauf indication contraire ».
- Filtration de la solution avec du papier filtre.
- Mesure du pH du filtrat recueilli.

- L'analyse ou le dosage du filtrat par UV à  $\lambda = 270$  nm (UV-Visible Spectrophotometer UV-1601.Shimadzu) directement après filtration. Cette absorption monochromatique répond à la loi de Beer-Lambert qui s'exprime sous la forme :

$$A = \log I_0/I = \epsilon C l$$

Avec:

**A** : Absorbance

**I** : Intensité du faisceau émergent

**I<sub>0</sub>** : Intensité du faisceau incident

**$\epsilon$**  : Coefficient spécifique d'absorbance molaire ( $\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )

**C** : Concentration du composé dosé (mol/l)

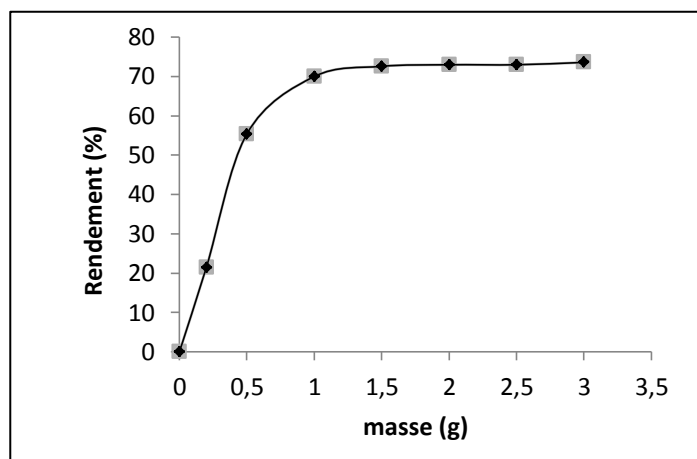
**l** : Epaisseur de la cuve (cm)

Des écarts par rapports à cette loi peuvent se produire, à cause des interaction moléculaires, des formations de complexes, ou encore à une insuffisance de résolution ou à des problèmes instrumentaux. La loi de Beer-Lambert ne s'applique que pour une solution totalement transparente et donc non diffusante [**Browning, 1974**].

#### D.II.2.2. Effet de la masse de charbon

On pèse sur une balance de précision plusieurs masses différents de charbon « C<sub>3</sub> » (0.2, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 g) on les mets en suspension avec 50ml d'une solution de phénol qui a une concentration initiale C<sub>0</sub> (20mg/l), on agitant le mélange à une vitesse réglé pendant 1 heure, après filtration, on mesure les concentrations résiduelles « Ce » de phénol.

Les résultats de la variation de rendement de rétention de phénol en fonction de la masse de charbon utilisé (figure D.7) montrent qu'une masse de 1 gramme est suffisante pour atteindre l'équilibre.



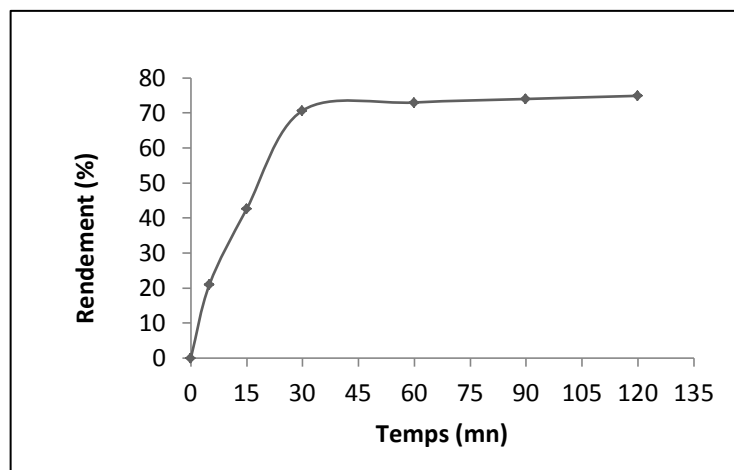
**Figure D .7:** Influence de la masse de charbon sur le taux de rétention de phénol  
 $C_0$  : 20mg/l,  $v$  : 650tr/min, pH : 5,62 , T : 20°C.

### D.II.2.3. Effet du temps de contact

L'obtention du temps au bout duquel l'équilibre d'adsorption est atteint est nécessaire dans le but de déterminer les différents points constituant l'isotherme ainsi que sa nature. Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant.

Ce temps d'équilibre ou temps de contact est déterminé en procédant comme suit : On prépare une série des erlenmeyers contenant une masse de charbon  $m=1g$  et 50ml de la solution du phénol  $C_0$  (20mg/l), On fait l'agitation de tous les erlenmeyers en même temps avec une même vitesse d'agitation sous une température fixe et on mesure la concentration résiduelle chaque 05 minutes.

La courbe de cinétique d'adsorption de phénol (figure D.8) montre que, 30 minutes est suffisante pour atteindre l'équilibre d'adsorption ; Au-delà, la teneur résiduelle en phénol reste pratiquement stable.



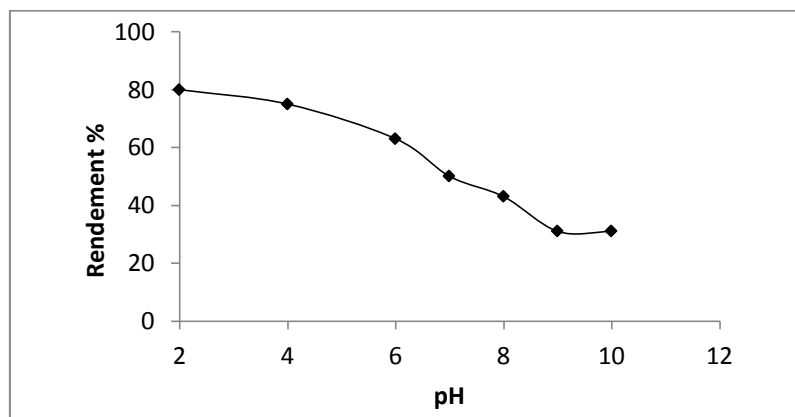
**Figure D.8** : Effet de temps de contact sur le taux de rétention de phénol sur charbon  
Co : 20mg/l, v : 650tr/mn, pH : 5,54

D'après la figure représentée ci-dessus on remarque que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 30 minutes avec un taux de rétention en terme de pourcentage est de l'ordre 70%. Les résultats obtenus montrent l'existence de deux phases ; la première rapide et la deuxième lente. Ceci est relatif à la grande disponibilité des sites actifs libres du support au début de l'expérience et qui devient faible au fur et à mesure qu'on avance dans le temps.

#### D.II.2.4. Effet de pH du milieu

Au vu des résultats précédant, il y a lieu de penser que le pH peut présenter un paramètre fondamental dans le déroulement de la réaction de phénol sur charbon. Afin de mettre en évidence cet aspect de l'étude, nous avons réalisé des essais d'adsorption du phénol (20 mg/l) en présence d'une masse de charbon 1 g. le pH est ajusté successivement à 4, 6, 7,8 et 9 et est maintenu constant durant les « 30mn » d'agitation, en utilisant les solutions de NaOH et HCL « 0,1 N ».

Les résultats obtenus ( figure D.9 ) mettent en évidence que l'adsorption est améliorée chaque fois que le pH décroît.

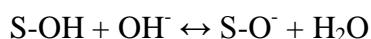


**Figure D.9** : Effet du pH de milieu sur le rendement de rétention de phénol

A pH fortement acide pH=2, le rendement de la rétention est relativement élevé, il est à son maximum. En augmentant le pH, le taux de rétention diminue graduellement. Il atteint son minimum à pH basique (pH=9).

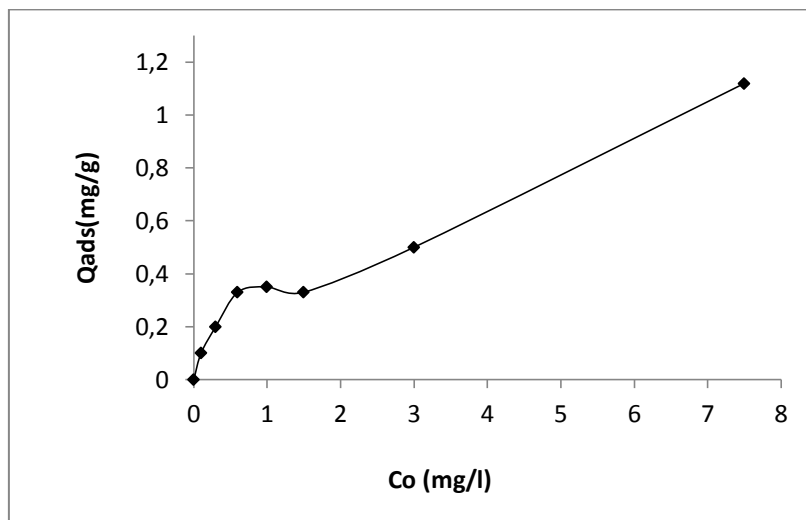
Un bas pH a tout à fait probablement comme conséquence un abaissement de la charge négative sur la surface de l'adsorbant parce que à pH faible il y a une libération des ions  $H^+$  qui affecte le degré d'ionisation de l'adsorbant phénolique et les propriétés de surface de l'adsorbant. Mais à des valeurs du pH plus élevées l'ion dissocié de phénolate ( $C_6H_5O^-$ ) est repoussé par l'oxyde fortement négativement chargé sur la surface [Binary et al, 1994].

On peut écrire les réactions de surface suivantes illustrent le comportement probable de notre charbon :



#### D.II.2.5. Effet de la concentration initiale

La concentration initiale du polluant a une influence importante sur la capacité de rétention du support solide. Dans le but d'étudier son effet nous avons considéré les valeurs suivantes : 0.1,0.2,0.5,1, 2, 5, 10, 15 et 20 mg/l. Les résultats obtenus est représenté sur le figure suivante :



**Figure D.10** : Influence de la concentration initiale sur le taux de rétention de phénol

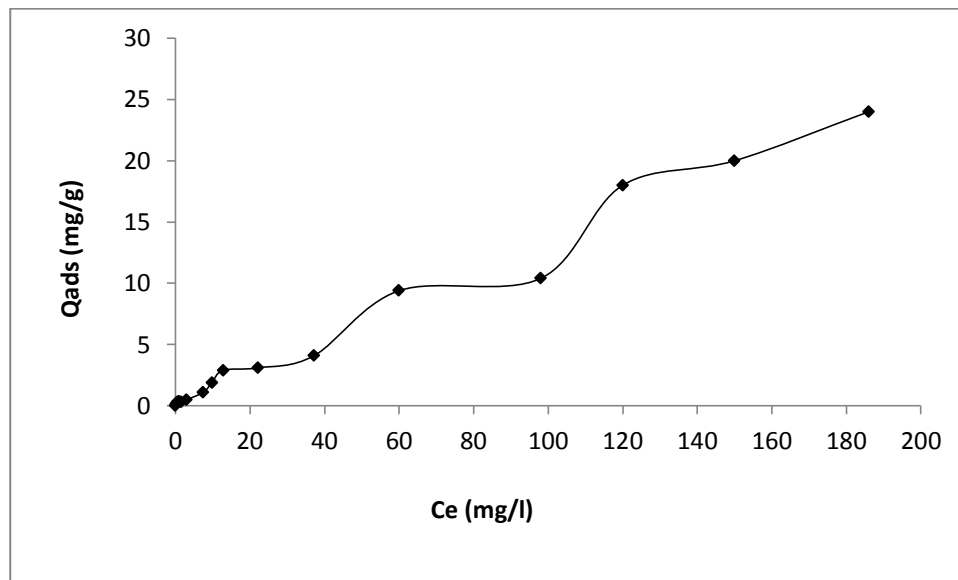
Le processus de rétention est réellement influencé par la concentration initiale. L'augmentation de cette dernière engendre une élévation de la quantité adsorbée du polluant.

D'après la figure précédente, nous remarquons que le taux de rétention est important pour les faibles concentrations et il continue à augmenter jusqu'à l'apparition d'un plateau indiquant la saturation pour une concentration initiale de 2 à 6 mol/L. Ceci peut être expliqué par l'épuisement de tous les sites actifs qui existent au niveau de la surface de notre support [Anatoly et al, 1992].

Puis, on remarque une augmentation graduelle de rétention après le plateau jusqu'à la concentration mère 20 mg/l. Au vu de ces résultats, il ya lieu de penser à augmenter la concentration initiale, pour voir l'allure réelle de l'isotherme d'adsorption sur notre charbon préparé pour atteindre l'équilibre.

#### D.II.2.6. Etude de l'équilibre d'adsorption

Dans le but de déterminer le type et la nature de l'isotherme d'adsorption du phénol sur notre support préparé au laboratoire (C<sub>3</sub>). Nous avons varié la concentration initiale de 2 à 20 mg/L en premier lieu puis de 50 à 100mg/l et enfin de 100 à 500mg/l. Les résultats recueillis sont présentés sur la figure suivante :



**Figure D.11:** Isotherme d'adsorption de phénol sur le charbon préparé.

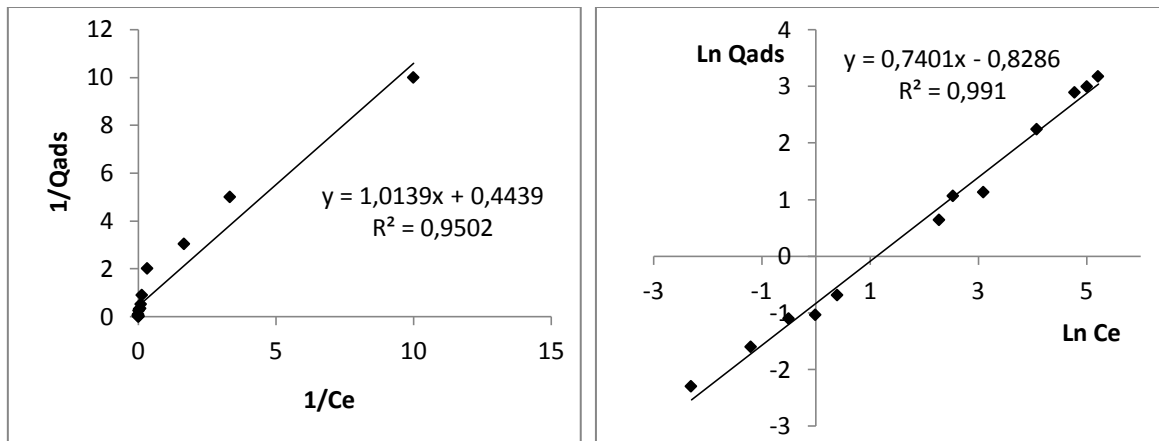
T : 20°C ; v : 650 tr/mn ; pH : 5,43 ,

D'après la figure représentée si dessus, on peut remarquer que graphiquement, les données expérimentales montrent une isotherme à multicouches appelée isotherme à marches. Ce type particulier d'isotherme entre pas dans la classification classique de l'IUPAC « type VI ». Ces isothermes de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène [IUPAC, 1985].

L'origine de ces marches est la formation sur la surface du solide d'une structure d'adsorbat bidimensionnelle, le phénomène d'adsorption correspond alors à la condensation de l'adsorbat. Les interactions mises en jeu sont donc principalement non pas des interactions solide-adsorbat comme dans les modèles de Langmuir mais aussi des interactions « latérales : adsorbat-adsorbat ». Ce résultat est en accord avec l'étude établi par Soto et Moure dans l'étude de l'adsorption des composés phénoliques sur le charbon [Soto et al, 2008].

Jusqu'à présent il n'y a pas de modèle théorique qui caractérise ce type d'adsorption à plusieurs étages. Mais dans le but d'identifier le mécanisme de rétention au premier étage ( $C_0 = 2$  à 50 mg/l), et identifier l'isotherme qui représente le mieux l'adsorption du phénol sur le charbon  $C_3$ , nous avons testé les deux modèles sur nos résultats expérimentaux, à savoir Langmuir et Freundlich.

Les transformés linéaires sont représentés par la figure (D. 12) et illustrés sur le tableau (D.7).



**Figure D.12** : Transformés linéaires d'isotherme d'adsorption de phénol selon Langmuir et Freundlich.

**Tableau D.7** : Les constantes de Langmuir et Freundlich d'adsorption de phénol

<b>Modèle de Langmuir</b> $1/Q = 1/Q_m + 1/KQ_m * 1/Ce$	K	0,4500
	$Q_m$	2,2527
	$R_L$	0,52-0,004 (2 -500mg/l)
	$R^2$	0,9502
<b>Modèle de Freundlich</b> $LnQ = Ln K_f + 1/n_f * LnCe$	$1/n_f$	0,7401
	$K_f$	0,4366
	$R^2$	0,991

D'après les valeurs trouvés et illustrés dans le tableau ci-dessus, on peut dire que l'isotherme est plus conforme aux modèles de Freundlich.

---

---

**Chapitre III**  
**Adsorption du diuron**

---

---

### D.III.1. Rappel théorique

#### D.III.1.1. Définition

Les herbicides de la famille des phénylurées sont quelques-unes molécules actives les plus utilisées par les collectivités pour le désherbage des bordures de voiries ou des voies ferrées et aussi utilisé par les agriculteurs [Cluzeau , 1997 ; Torstenson et al, 2003]. Ces composés sont très persistants et se retrouvent dans les eaux de surface et de ruissellement, avec parfois de fortes concentrations de plusieurs microgrammes par litre [Cohen et al, 1986]. Compte tenu de la toxicité de ces herbicides et de celle de leurs sous-produits, leur élimination des eaux naturelles est une réelle nécessité.

#### D.III.1.2. Structure chimique

Les composés de type phénylurées sont des molécules dérivées de l'urée ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ ). Ils ont en commun une fonction phényle sur l'un des azotes. Ils sont différents entre eux par la nature des substituant portés soit par le deuxième atome d'azote, par le cycle aromatique.

Deux principaux groupes de pesticides de la famille des phénylurées peuvent être distinguées, ils recouvrent les composés présentant une fonction N-terminale substituée respectivement par deux fonctions méthyle ( $\text{CH}_3$ ) ou par une fonction méthyle et une fonction méthoxy ( $\text{OCH}_3$ )

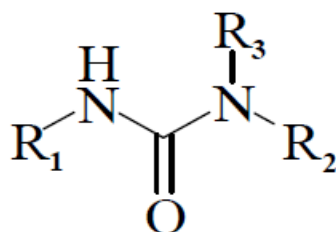
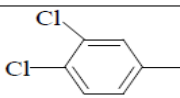
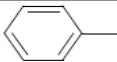
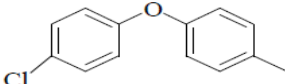
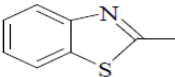
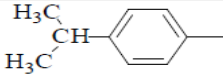
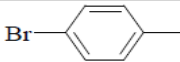
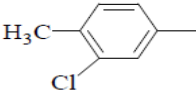
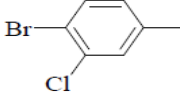
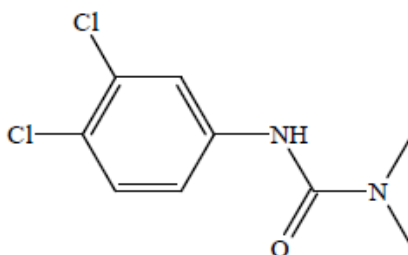


Figure D.13 : Formule générale des Urées

**Tableau D. 8** : Structure des principaux pesticides de la famille des urées.

Herbicides	$R_1$	$R_2$	$R_3$
Diuron		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
Fénuron		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
Chloroxuron		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
Méthabenzthiazuron	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>
Isoproturon		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
Métobromuron		H <sub>3</sub> C-O	CH <sub>3</sub>
Chlortoluron		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
Chlorobromuron		H <sub>3</sub> C-O	CH <sub>3</sub>

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi un herbicide très utilisé. Il est employé à des taux de l'ordre du kilogramme par hectare de cultures [Cohen et al, 1986], sur des viticultures et des cultures légumières. Il appartient au groupe des pesticides N-diméthylés : Diuron (2 Cl substitués).

**Figure D.14** : Formule semi-développée du Diuron.

### D.III.1.3. Mode d'action des phénylurées

Les phénylurées sont des herbicides inhibiteurs de la photosynthèse. Absorbées par les racines de la plante, les molécules de pesticides migrent ensuite par la sève jusqu'aux feuilles. Elles pénètrent alors dans les chloroplastes et bloquent le transfert électronique au niveau du photosystème II (les photosystèmes interviennent dans les mécanismes de photosynthèse en adsorbant les photons de la lumière) [Torstenson et al, 2003]. La sélectivité d'un pesticide est liée aux phénomènes de pénétration dans la plante et de transport vers les sites cibles ainsi qu'à l'aptitude de la plante à le métaboliser en composés inactifs.

### D.III.1.3. Propriété physico-chimiques et toxicité du Diuron

L'ensemble des grandeurs caractérisant les propriétés physico-chimiques et toxicologiques du diuron sont regroupées dans le tableau **D.9**

**Tableau D. 9:** Propriétés physico-chimiques et données de toxicité du Diuron

Formule brute	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$
Masse moléculaire	233,1 mol/g
Solubilité dans l'eau	42 mg/L à 25°C
Log $K_{oct-eau}$	2,9
Pression de vapeur	0,01 mPa à 25°C
$K_{oc}$	480 cm <sup>3</sup> /g
DL50 rat ingestion	3400 mg/kg
DJA	2 µg/kg/j

- La **solubilité** dans l'eau est de 35 mg/L à 25°C. Selon Giacomazzi et al. [Giacomazzi et al, 2004] , c'est un produit non ionique, sa solubilité est très modérée de l'ordre de 42 mg/L à 20°C. Son taux d'hydrolyse est négligeable à pH neutre mais augmente dès que les conditions deviennent fortement acides ou basiques [Salvestrini et al, 2002].
- Le **coefficient de partage** n-octanol/eau mesure la polarité d'un composé, il mesure sa distribution à l'équilibre entre l'eau et l'octanol normal. Ce dernier est un solvant apolaire choisi pour sa polarité similaire à celle des membranes biologiques. Ce paramètre reflète donc la capacité d'un composé à pénétrer passivement dans les organismes vivants.
- La **volatilité** d'un composé est évaluée par la pression exercée par la vapeur de ce produit en équilibre avec une phase pure (liquide ou solide) à température donnée. Dans le cas du Diuron cette valeur est faible. La volatilisation du Diuron lors du traitement est négligeable.
- **L'adsorption sur le sol** d'un composé est le coefficient de partage entre le carbone organique et l'eau ( $K_{OC}$ ). Une valeur équilibrée reflète une forte adsorption du pesticide sur le sol. La valeur observée pour le Diuron reflète sa tendance à s'adsorber sur les sols. Toutefois, plusieurs études mettent en évidence la présence des herbicides phénylurées dans les eaux naturelles, ce qui montre que l'adsorption est réversible [Goody et al, 2002].
- La **toxicité** d'un pesticide vis-à-vis des animaux peut être évaluée par deux paramètres :
  - la dose létale provoquant la mort de 50% d'un lot d'animaux (DL50).
  - la dose journalière acceptable (DJA) qui correspond à la quantité du produit pouvant être absorbée quotidiennement par l'homme au cours de sa vie sans apparition d'effets secondaires.

Le Diuron présente une faible toxicité aigüe. Les principaux effets chroniques semblent consister en une tendance à l'anoxie et l'anémie [Tixier et al, 2002].

### D.III.2. Traitement oxydatif de charbon actif

Le tableau D.10, présente la stabilité thermique de quelques groupes fonctionnels et leurs produits de décomposition. Nous traiterons l'oxydation de surface dans un intervalle de température compris entre 200°C et 400°C, afin d'avoir plus de groupements carboxyliques à la surface des charbons actifs, après ce procédé oxydatif.

**Tableau D.10:** Stabilité de quelques groupes fonctionnels et leurs produits de décomposition [Do et al, 1995].

Groupements fonctionnels	produit de décomposition thermique	Température de décomposition (°C)
Carboxyle	CO <sub>2</sub>	200-400
Lactone	CO <sub>2</sub>	200-650
Anhydride	CO <sub>2</sub> + CO	350-650

Il est préférable de faire une étude thermogravimétrique préalable pour prévoir le comportement thermique du matériau à oxyder. Cette étape nous permet d'utiliser moins d'échantillons, par conséquent réduire le temps de travail.

#### D.III.2.1. Mode opératoire de l'oxydation douce effectuée au laboratoire

Nous présenterons le processus d'oxydation de surface de charbon actif basé sur leur stabilité thermique. L'air étant le plus couramment et le plus économique des oxydants gazeux, nous utiliserons ce réactif dans nos expérimentations.

Environ 30 grammes de charbon actif sont mis dans un four au laboratoire et sous un flux d'air, pendant une heure. La température programmée est passée de 20 à 300°C.

L'évolution des propriétés de surfaces est évaluée par le test de Boehm. La distribution des groupements, acides (lactone, carboxylique et phénol) et le groupement basique (pyrone et cendres), est détaillée dans le tableau (D.11). Nos charbons ont une basicité totale, plus importante que l'acidité totale (en méq.g<sup>-1</sup>).

**Tableau D. 11:** Concentrations (még/g de charbon) des groupements acides et basiques de surface

Echantillons	Carboxylique (-COOH)	Lactone (-COO-)	Phénolique (-OH)	Acidité Totale	Basicité Totale	Nature de la surface
<b>C<sub>3</sub></b>	0,030	0,045	0,017	0,092	0,128	<b>Basique</b>
<b>C<sub>30x</sub></b>	0,016	0,083	0,199	0,298	0,600	<b>Basique</b>

### D.III.2.2. Effet de l'oxydation sur les fonctions de surface

L'acidité de surface, après oxydation augmente moins ( $0,206 \text{ még.g}^{-1}$ ) que la basicité ( $0,452 \text{ még.g}^{-1}$ ). L'acidité totale de l'échantillon oxydé est plus élevée ( $0,298 \text{ még.g}^{-1}$ ) que celle de l'échantillon non oxydé ( $0,092 \text{ még.g}^{-1}$ ). La plus forte évolution a été observée pour le phénol, plus de  $0,182 \text{ még.g}^{-1}$  et une diminution est observée au niveau de l'acide carboxylique, moins de  $0,014 \text{ még.g}^{-1}$ .

La diminution de la teneur en acide carboxylique de surface observé pour l'échantillon oxydé est essentiellement due à la température, plus élevée que la température maximale d'oxydation ( $300^\circ\text{C}$ ). Or, aux valeurs supérieures à  $200^\circ\text{C}$  et inférieure à  $400^\circ\text{C}$ , nous sommes dans une étape transitoire, d'où la formation de composés intermédiaires, tendant vers la combustion (gazéification :  $\text{CO}_2$  et de cendres) ; c'est ce qui montre la diminution du groupement (-COO).

De plus, cette légère hausse constatée, pour l'acidité totale est la résultante de la diminution des groupements carboxyliques ( $0,014 \text{ még.g}^{-1}$ ), de l'augmentation des groupements lactones ( $0,038 \text{ még.g}^{-1}$ ) et phénoliques ( $0,182 \text{ még.g}^{-1}$ ).

Les groupements basiques sont augmentés après l'oxydation. La basicité est généralement attribuée à la présence de groupement pyrone et à la teneur en cendres [Fingueneisel et al, 1998].

Dans notre étude, nous pouvons dire que cette augmentation serait causée par la gazéification et la température ( $300^\circ\text{C}$ ), plus élevée que la température optimale d'oxydation; ce qui favoriserait la formation de cendres (30 % en masse), en plus des fonctions pyrone.

En effet, Pis et al [Pis et al, 1996]., affirment que, l'augmentation de la température d'oxydation, améliore la vitesse de diffusion de l'oxygène dans la structure du charbon actif. Mais, dans notre cas, nous avons observé une limite de celle-ci, par la température optimale.

Nous pouvons dire que l'oxydation sous air dépend aussi de la nature du charbon et des conditions expérimentales. Le plus important reste toujours la température [Montes-Moran et al, 1998].

### D.III.3. Isotherme d'adsorption du diuron sur le charbon oxydé

#### D.III.3.1. Mode opératoire

Dans un volume de 250 ml d'une solution aqueuse de diuron de concentration 20 mg.l<sup>-1</sup>, on ajoute une masse de 1g de chaque charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes( selon le cas). Le mélange est maintenu sous agitation pendant toute la durée de l'expérience à l'abri de la lumière. Des échantillons sont prélevés au cours de l'expérience, filtrés et analysés par spectroscopie UV (LIBRA S12, BIOCHROM) à  $\lambda=248\text{nm}$ .

Le spectre UV du diuron est donné par la figure D.15. Il est obtenu par analyse spectroscopique d'une solution de 20 mg/L au spectrophotomètre UV visible. La figure montre que le diuron n'absorbe pas au delà de 300 nm. Le spectre présente principalement deux pics aux longueurs d'onde respectives de 216 nm et de 248 nm. Le pic à 216 nm n'est pas assez net et de ce fait toutes nos analyses ont été faites à 248 nm.

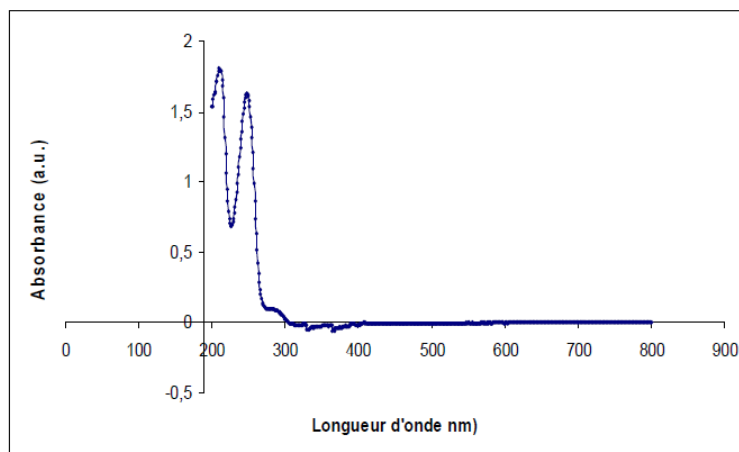


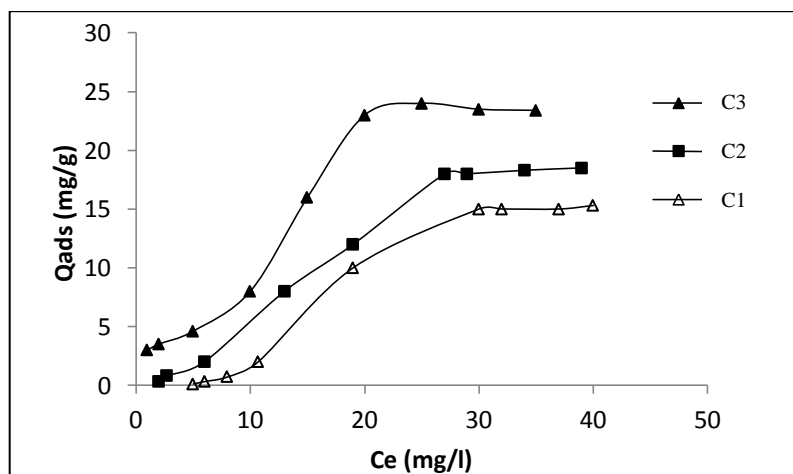
Figure D.15: Spectre UV du Diuron

### D.III.3.2. Résultats d'adsorption de Diuron sur le charbon activé et non activé

Nous présentons ici des isothermes d'adsorption en milieu aqueux obtenues au laboratoire, dans le cadre des travaux de recherches préliminaires

Les résultats de l'adsorption du diuron sur les échantillons de charbons actifs sont présentés sur la figure D.16.

La première hypothèse que nous avons vérifiée est l'existence de la corrélation entre la surface spécifique BET et l'adsorption du diuron en solution aqueuse sur les charbons actifs. Lorsque nous observons les valeurs des surfaces spécifiques, nous remarquons que, plus la surface spécifique est grande, plus l'adsorption du diuron est prononcée, même si nous constatons une différence significatif entre les échantillons (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> et C<sub>1</sub>). C<sub>3</sub> apparaît le plus performant dans la rétention de diuron.

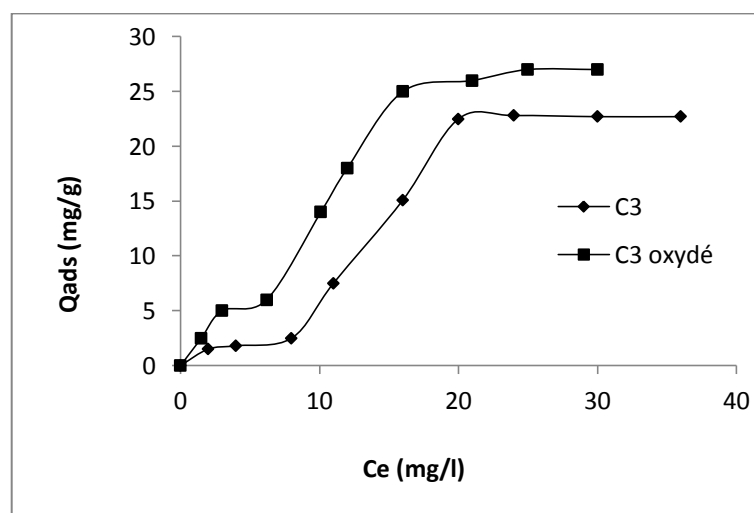


**Figure D. 16:** Isotherme d'adsorption du diuron sur les charbons actifs préparés

### D.III.3.3. Adsorption du diuron sur le charbon oxydé et non oxydé

Nous pouvons affirmer que l'échantillon C<sub>3</sub> présente un bon compromis entre l'efficacité et le mode de la préparation; ce qui justifie notre choix. Le traitement oxydant a pour objectif de modifier la surface pour la rendre plus hydrophile et donc favoriser le travail en solution aqueuse.

L'isotherme d'adsorption du Diuron sur un charbon (Figure ci-dessus) activé C<sub>3</sub>(surface spécifique 600 m<sup>2</sup>/g, oxydé sous aire), est une isotherme de type S ou il ya la formation de deux plateaux traduisent la nature des interactions entre la surface du charbon et l'échantillon, qui montrait que, l'adsorption du diuron sur le charbon oxydé suit deux étapes. La première consiste en un recouvrement de la monocouche et la seconde, concernerait l'adsorption en double couche. Ces résultat est similaire à ceux publiés par Kifuani et al [Kifuani et al, 2004]., sur les sciures de bois.

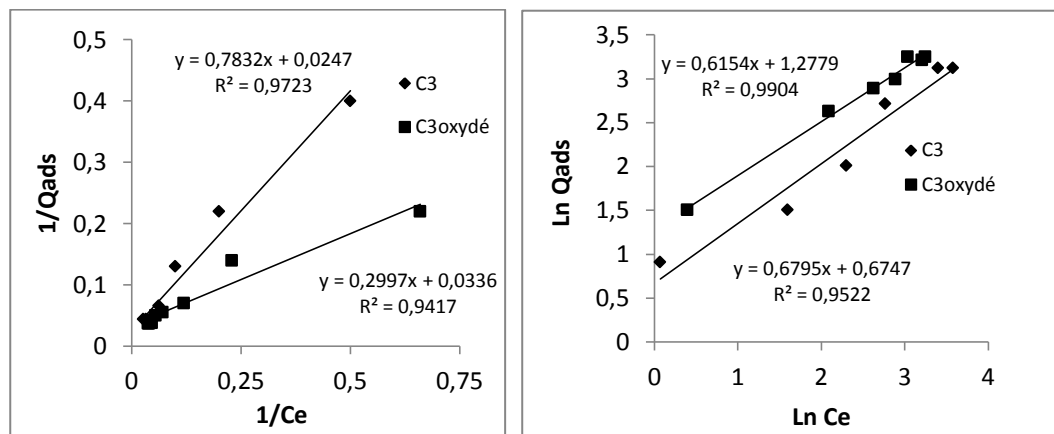


**Figure D.17:** Isotherme d'adsorption du diuron sur le charbon oxydé et non oxydé

L'oxydation sous air crée des groupements oxygénés à la surface du charbon. Cela favorise l'adsorption. La bonne adsorption du 4-nitrophénol et du plomb sur les cokes actifs oxydés, étudiés par Fingueneisel et al.[ Fingueneisel et al, 1998], et ceux de Alvarez-Merino et al. en 2005 [Alvarez-Merino et al, 2005], sur l'adsorption du zinc par le charbon actif oxydé, confirment nos résultats. Ces auteurs, ont affirmé que l'oxydation des charbons actifs pourrait améliorer la teneur en acidité de surface des charbons actifs, et plus particulièrement la teneur en acides carboxyliques. Ces derniers étant très impliqués dans les interactions adsorbant-adsorbat.

### D.III.5. Modélisation des isothermes d'adsorption de diuron

Les isothermes de Langmuir et de Freundlich tracés présentés dans la figure D.18 permettent d'obtenir, par régression linéaire avec une qualité statistique satisfaisante, les valeurs des constantes ( $K$ ,  $Q_{\max}$ ,  $K_F$  et  $1/n_F$ ) qui sont regroupées dans le Tableau D.12 .



**Figure D.18:** Transformés linéaires d'isotherme d'adsorption du diuron selon Langmuir et Freundlich.

**Tableau D.12:** Les constantes de Langmuir et Freundlich d'adsorption du diuron

<b>Modèle de Langmuir</b> $1/Q = 1/Q_m + 1/KQ_m * 1/Ce$	$C_3$	$K$	0,7976
		$Q_m$	0,6247
		$R_L$	0,05 (20mg/l)
		$R^2$	0,9723
	$C_{3oxydé}$	$K$	0,1121
		$Q_m$	0,0336
		$R_L$	0,30 (20mg/l)
		$R^2$	0,9417
<b>Modèle de Freundlich</b> $LnQ = Ln K_f + 1/n_f * LnCe$	$C_3$	$1/n_f$	0,6795
		$K_f$	1,9673
		$R^2$	0,9522
	$C_{3oxydé}$	$1/n_f$	0,6154
		$K_f$	3,5890
		$R^2$	0,9904

Les résultats obtenus montrent que le charbon activé seulement est beaucoup moins performant que le charbon oxydé, dont la valeur de la constante  $K_F$  est élevée et  $1/n$  est petit . Globalement toutes les expériences réalisées sont en conformité avec ces deux modèles Langmuir et Freundlich appliquées, mais, dans la majorité des cas et vu les constantes , la conformité est beaucoup plus favorable à l'équation de Freundlich.

---

---

## **Références bibliographiques « Partie. D »**

---

---

- **Abollino. O**, Aceto. M, Malandrino. M, Sarzanini. C, Mentasti. E., Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite, Effect of pH and organic substances. *Wat. Res.*, 37, 1619-1627 (2003).
- **Abdelouahab. C**, Ait Amar. H, Obertenov. T. Z, Gaid. A., Fixation sur des argiles bentoniques d'ions métalliques présents dans les eaux résiduaires industrielles cas du Cd (II) et du Zn(II), *Rev. Sci. Eau.*, 13, 2, 33-40 (1997).
- **Ahmad. A. L**, Bhatia. S, Ibrahim. N, Sumathi. S., Adsorption of residual oil from palm oil mill effluent using rubber powder, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 22, No. 03, 371 – 379 (2005).
- **Ali-Mokhnache. S**, Messadi. D., Etude et application de quelques électrodes ioniques spécifiques au contrôle de la pollution des eaux, Office de publications universitaires, Alger (1992).
- **Alvarez-Merino. M. A, Lopez-Ramon. V, Moreno-Castilla. C.**, A study of the static and dynamic adsorption of Zn (II) ions on carbon materials from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* **288**, 335-341(2005).
- **Anatoly. I**, Bortun. V, Strelko.V., Synthesis Sorption Properties and Application of Spherically Granulated Titanium and Zirconium Hydroxophosphates, *International Adsorption Society* (1992).
- **Anoop Krishnan. K**, Anirudhan. T.S., Removal of Cadmium(II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith : kinetics and equilibrium studies, department of chemistry, university of Kerala, *Water SA*, 29,2 (2003).
- **Arun. K**, Bhattachry. A, Venkobcher. C., Removal of Cadmium (II) by low cost adsorbents, *Environment Engineerig*, Vol. 110, N°1 February (1984).
- **Austra- Prashant. S**, Balwant. S, Michael. A., Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite, *Journal of Colloid and Interface Science* 290, 28–38 (2005).
- **Benbrahim. S**, tafia. S, Cabon. J, Dorange. O., Elimination de cations métalliques divalents : Complexation par l'alginate de sodium et ultrafiltration, *Rev. Sci. Eau*, 11,4, 497-516 (1998).
- **Benmoussa. H**, Tyagi. R. D, Campbell. P.G.C., Biolixiviation des métaux lourds et stabilisation des boues municipales, *Rev. Sci. Eau*, 7, 3, 235-252 (1994).

- **Bennama. T**, Dabah. E, Derriche. Z., Caractérisation physico-chimique et bactériologique des lixiviats de la décharge publique d'El Kerma, Colloque international Terre et Eau, 4, 5 et 6 Décembre, Annaba, Algérie (2004).
- **Berne. F**, Cordonnier. J., Industrial water treatment, Edition, Technip, Paris (1995).
- **Binary. K**, Rawt. S., Compative sorption kinetic studies of phenolic compounds on fly ash and impregnated fly ash, J. Chem. Tech. Biotechnol. 61,57-65(1994).
- **Bliefert. C**, Perrand. R., Chimie de l'environnement. Air, Eau, Sols, Déchets, Ed. De Boeck, Paris (2001).
- **Bouchecher. O**, Imessaoudene. A., Le cadmium dans les phosphates et son adsorption par les plantes, université de Blida (1997).
- **Browning. D. R.**, Méthodes spectroscopiques, Edition Masson and Cie (1974).
- **Bruce. G**, Frich. C., Manifestations cutanées, oculaires et atteinte du système nerveux central au cours d'une exposition professionnelle à la triméthylhydro-quinone, Arch. Mal. Prof., 51, 319 (1990).
- **Bruce. R**, Santodonato. J, Neal. M., Summary review on the health effects associated with phenol- Toxicol. Ind. Health, 3, 535 (1987).
- **Budinova. T. K**, Gergova. K. M, Petrova. N. V, Minkova. V.N., Removal of metal ion from aqueous solution by activated carbons obtained from different raw materials, J. Chem. Tech. Biotechnol, 60, 177-182 (1994).
- **Chami. T**, Khalaf. H, Bouamama. A., Le cadmium dans les phosphates et son adsorption par les plantes, COMAGEP 3, Tome II (matériaux), 30-33, Tamanrasset, 10-13 Mai, Algérie (1998).
- **Chitour. S.E.**, Chimie des surfaces, introduction à la catalyse, Edition OPU, Alger (1981).
- **Cluzeau. S.**, Index Phytosanitaire, Paris, 33 éditions ACTA (1997).
- **CNRC**: conseil national de recherches du Canada, Les effets du cadmium dans l'environnement canadien, n°16744, Ottawa, Ont (1979).
- **Cohen. Z. Z**, Eiden. C, Lober. M. N., Evaluation of pesticide in groundwater. Washington DC: American Chemical Society (1986).
- **Colas. R.**, La pollution des eaux, Paris 4<sup>ème</sup> édition (1977).
- **Corapcioglu. M.O**, Haung. C.P., The adsorption heavy metals onto hydrous activated carbon, Wat. Res., 21,9, 103 1-1044 (1987).

- **Deborah. C.**, Water quality assessments, second edition (1996).
- **Degremont.**, Mémento technique de l'eau, Ed. Degremont, Paris (1989).
- **Do. D. D, Ahmadpour. A.**, Characterization of modified activated carbons: Equilibrium and dynamics studies, Carbon, 33, 1393-1398 (1995).
- **Duchaufour. P.**, Pédologie, sol, végétation, environnement. 4<sup>ème</sup> édition, Masson, Paris (1995).
- **Duverneuil.B, Chaffot. C.**, Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents, Edition, Lavoisier (1997).
- **Eckenfelder. W.W .**, Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, technique et documentation, Lavoisier, Paris, Edition (1982).
- **Edeline. F.**, Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds, tribune de l'eau N° 565,5 édition CEDEDOC, Liège (1993).
- **Ennassef. K, Persin. M, Durand. G.**, Etude par ultrafiltration de la Complexation des cations argent (I) et de cuivre (II) par des macroligands oligomères d'acide polyacrylique et mise au point de leur séparation, Analisis, 17, 10, 565-575 (1989).
- **Finqueneisel. G, Zimny. T, Albinia. A, Siemieniewska. T, Vogt. D, Weber. J.V.**, Cheap adsorbent. Part 1: Active cokes from lignites and improvement of their adsorptive properties by mild oxidation. Fuel 77, 549-556 (1998)
- **Gérard. G. C.**, L'eau usage et polluants, Coord, tome II, INRA (1999).
- **Goody. D.C, Chilton. J.P, Harrison. I.A.**, Field study to assess the degradation and transport of diuron and its metabolites in a calcareous soil. Science Total Environmental, 297, 67-83 (2002).
- **Harold. H, Conia. J.M.**, Introduction à la chimie organique, édition Dunod, Paris (2002).
- **Hoskin. W. M. A.**, Cadmium", Annuaire des minéraux du Canada 1990, Energie, Mines et ressources, Canada, 171-177, Ottawa, Ont (1991).
- **Juste. C.**, Les micropolluants métalliques dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines, Guides et cahier techniques, INRA, France (1995).
- **Kifuani. K.M, Noki. V, Musibono. E, Ndelo-Di-Phanzy, Nzuzi. P, Kunyima. B.**, Adsorption de bleu de méthylène en solution aqueuse sur charbon actif obtenu à partir des sciures végétales, préparation et caractérisation du charbon actif. Revue Congolaise de Sciences Nucléaires 1, 209-214 (2004).

- **LCPE**: Loi canadienne sur la protection de l'environnement., Le cadmium et ses composés, Rapport d'évaluation, Ottawa, Canada (1994).
- **Lecheng. L**, Xiaojuan. L, Xingwang. Z., Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite., *Separation and Purification Technology*, 58, 359–366, (2008).
- **Mahan. B.H.**, Chimie, 2 Ed. Inter Editions, Paris (1979).
- **Maurice. B.**, Cours de chimie minérale, 2ème édition, Dunod, Paris (1994).
- **Mayet. J.**, La pratique de l'eau, le Moniteur, Paris 2<sup>ème</sup>, édition (1994).
- **Mazlani. S**, Maarouf. A, Rada. A, El Meray. M, Pihan. J.C., Etude de la contamination par les métaux lourds du champ d'épandage des eaux usées de la ville de Marrakech (Maroc), *Rev. Sci. Eau*, 7, 1, 55-68 (1994).
- **Ming-Liang. Z**, Guy.M., Comparison of different adsorption kinetic models on granular activated carbon in batch reactor, *Water treatment*, 8403-420 (1993).
- **Miquel. G.**, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, n° 261, Paris (2001).
- **Montes-Moran. M. A**, Menendez. J.A, Fuentes. E, Suarez. D.J., Contribution of the basal planes to carbon basicity: An ab initio study of the  $H_3O^+$  -  $\pi$  interaction in cluster models, *Journal of Physical Chemistry B*, **102**, 5595-5601(1998)
- **Montiel. A.**, Etude de l'élimination de certains oligo-éléments au cours du processus de coagulation floculation décantation et d'affinage par le charbon actif. T.S.M. l'eau, 6,326-331 (1974).
- **Nekrassov. B.**, Chimie minérale, Ed MIR, Moscou (1969).
- **Noh. J. S, Schwarz. J. A.**, Effect of  $HNO_3$  treatment on the surface acidity of activated carbon. *Carbon* **28**, 675-682 (1990).
- **O.I.E**: Office international de l'eau., Procédé et techniques de dépollution du cadmium dans l'industrie. Synthèse bibliographique. Service national d'information et de documentation sur l'eau. Limoges, France (2000).
- **Pis. J. J**, Centeno. T. A, Mahumud. M, Fuertes. A. B, Parra. J. B, Pajares. J. A, Bansal. R. C., Preparation of active carbons from coal Part I, Oxidation of coal, *Fuel Processing Technology* 47, 119-138. (1996).

- **Reed. B.**, Matsumoto. E., Modeling Cd adsorption in single and binary adsorbent (PAC) systems, *Journal of environmental engineering*, 119, 2, 332-348 (1993).
- **Robert. M.**, *Le sol- Interface dans l'environnement*, Ressource pour le développement, Ed, Masson, Paris (1996).
- **Rodier. J.**, *L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*, 8<sup>ème</sup> édition, Ed. Dunod, Paris (1996).
- **Salvestrini. S, DI Cerbo. P, Capasso. S.**, Kinetics of the chemical degradation of diuron. *Chemosphere*, 48, 69-73 (2002).
- **Schiavello. M.**, *Basic Concept in photo catalysis: photo catalysis and environment, trends and applications*, éd Kluwer, Academic Publishers Boston, 351-360 (1988).
- **Springer. V.**, *Technologie des eaux résiduaires*, Paris (1990).
- **Soto. M. L, Andre. M, Herminia. D, Parajo. J. C.**, Charcoal adsorption of phenolic compounds present in distilled grape pomace, *Journal of Food Engineering* 84, 156–163 (2008).
- **Tixier. C, Bogaerts. P, Sancelme. M, Bonnemoy. F, Twagilimana. L, Cuer. A, Bohatier. J, Vescambre. H.**, Fungal degradation of phenylurea herbicide, diuron: structure and toxicity of metabolites. *Pesticides Science*, **56**, 455- 462 (2002).
- **Torstenson. L, Cederlund. H, Borjesson. E, Stenson. J.**, Environmental problems with the use of diuron Swedish railways, *Pesticide Outlook*, 3, 108-111(2003).
- **U.S.D.I**: U.S. Department of the interior., *Mercury and cadmium, Fact sheet*, bureau of reclamation, technical service center, Denver, U.S.A (2001).
- **Verlags. V.CH.**, *Water in man's*, *Encyclopedia of Industrial chemistry*, vol.8, (1995).
- **William-Johnson. A.**, *Invitation à la chimie organique*, Deboech, 1<sup>ère</sup> édition (2003).
- **Zaourar. K, Chegrouche. R.**, *Méthodes d'analyses des métaux lourds contenus dans un résidu industriel*, Comagep 3, Tome II (matériaux), 10- 13 Mai, Tamanrasset (Algérie)(1998).

---

---

# **Conclusion générale**

---

---

Cette étude a visé deux objectifs , le premier est de déterminer la balance hydrophile/ hydrophobe , qui indique l'état de l'hétérogénéité de surface d'un charbon actif préparé a partie d'un traitement thermique des noyaux de dattes, où le critère principal du choix de ces derniers repose surtout sur des considérations purement économiques. Car nous sommes toujours à la recherche de matériaux naturels n'ayant pas une utilité évidente afin éventuellement de les valoriser en les utilisant pour des tâches bien spécifiques, soit à l'état brut ou après certaines opérations ne nécessitant pas de grands investissement en apport d'énergie ou de matière, afin d'une amélioration notable de leur efficacité, car le degré d'investissement conditionnera le choix d'un support donné.

Le second objectif est celui de tester la performance de notre support vis-à-vis de certains polluants inorganiques et organiques telle que : le cadmium, le phénol et le diuron.

Dans le but de mieux connaître ce support et de bien cerner sa morphologie, la première partie du travail expérimental a été consacré à la caractérisation du support. En effet nous avons considéré : l'analyse élémentaire, la mesure de la surface spécifique, l'examen au microscope électronique, fonction de surface ainsi que les rayons X. Les résultats obtenus montrent des propriétés physico-chimiques et structurales comparables à celles trouvées dans la littérature mais pour d'autres matériaux.

Dans la deuxième partie expérimentale, nous avons estimé l'hétérogénéité polaire et non polaire de surface de notre charbon, qui est bien liée à sa structure, en phase liquide à partir des considérations géométriques qui reposent sur l'analyse des résultats relatifs à l'adsorption des tensioactifs « BDDAB, SDS » et sur la forme d'agrégat adsorbé.

L'adsorption de surfactant cationique se produit par l'interaction électrostatique entre les charges positives de BDDAB et les sites chargés négativement de la surface du charbon. Il est aussi démontré que l'adsorption de tensioactif anionique SDS se produit essentiellement par le biais d'interactions dispersives entre les chaînes hydrocarbonées non polaire de la molécule et la surface hydrophobe du matériau. La somme des surfaces hydrophile et hydrophobe du charbon obtenue avec les agents de surface est proche de la valeur de la surface déterminée par la méthode de B.ET.

Aussi cette étude à confirmer que le caractère hydrophile de la surface de charbon est beaucoup plus influencé par l'augmentation de la température de traitement. En tenant compte des différents résultats obtenus, on peut dire que cette étude nous donne une bonne approximation de l'état physico-chimique de surface de charbon en termes d'hétérogénéité.

Comme il a été dit auparavant, pour tester la performance de notre charbon pour la dépollution des eaux, notre choix s'est fixé sur le phénol comme polluant organique et le cadmium pour les polluants inorganiques ainsi qu'un pesticide .

Les résultats de la dépollution des eaux, montrent que l'équilibre est atteint assez rapidement (pour le cadmium est plus rapide que le phénol et le diuron), le pH a une grande influence sur la rétention. L'effet de la concentration initiale à été aussi examiné.

Pour le cadmium, les résultats d'adsorption montrent une adsorption de type C suivant le modèle de Langmuir, qui indique une adsorption à saturation. Pour le phénol, les résultats expérimentaux montrent une isotherme du type VI selon la classification de l'UPAC, c'est une isotherme à multicouches appelée isotherme à marches.

En ce qui concerne, les résultats d'adsorption de diuron, nous avons montré que l'oxydation douce sous l'aire peut influencer positivement sur la capacité adsorbante de charbon activé, l'isotherme obtenue est de type S, type caractéristique d'une adsorption a double couches.

En fin au vu de l'ensemble de ces résultats on peut dire que nous avons réussi à fabriquer à partir d'un déchet naturel (noyaux de dattes ) un charbon qui a la capacité de retenir des composés organiques ou minérales. Des possibilités de valorisation autres sont alors envisageables.

Cette étude n'est qu'une tentative qui avait comme objectif tester les déchets végétaux agent adsorbant en vue de la dépollution des eaux.

Dans l'avenir on propose une étude expérimentale d'une activation couplé « physique et chimique » du charbon préparé à base du noyaux de dattes dans le but d'améliorer son efficacité et augmenter son rendement. Un autre but visé est de tester son efficacité dans le domaine de catalyse.

