

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

MEMOIRE

présenté à

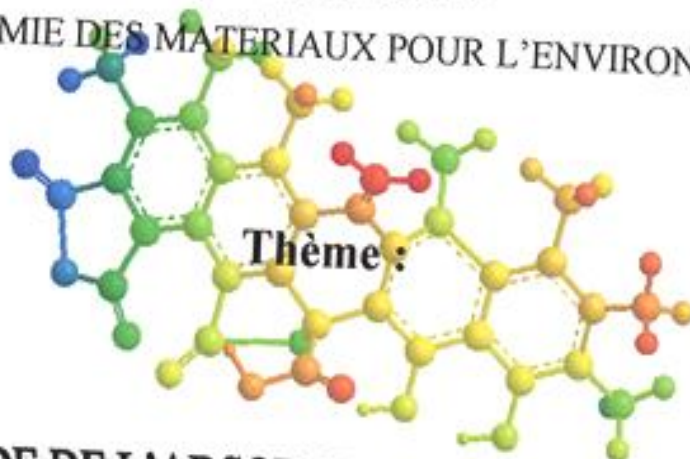
L'UNIVERSITE IBN KHALDOUN-TIARET
FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE SCIENCES EXACTES

Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Spécialité : CHIMIE

Option : CHIMIE DES MATERIAUX POUR L'ENVIRONNEMENT



ETUDE DE L'ADSORPTION DU PHENOL PAR LE CHARBON DU BOIS BRUT ET ACTIVÉ

par

M^{elle} : Salima CHOUKCHOU BRAHAM

Soutenu à Tiaret devant le jury :

Président :

Mr. A. DILEM

Professeur

Université IBN KHALDOUN, TIARET

Examineurs :

Mr. B. KHATMI

Chargé de cours

Université IBN KHALDOUN, TIARET

Mr. L. BELARBI

Chargé de cours

Université DL Sidi Bel Abbas

Mr. A. DELLAL

Maître de conférence

Université IBN KHALDOUN, TIARET

Rapporteur :

Mr. M. CHAÏB

Maître de conférence

Université IBN KHALDOUN, TIARET

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie des matériaux pour l'environnement de l'Université IBN KHALDOUN de Tiaret sous la direction de Monsieur **M. Chaib**.*

*Je remercie vivement Monsieur **M. Chaib**, Directeur du laboratoire de chimie pour l'environnement d'avoir bien voulu m'accepter dans son laboratoire pour la préparation de mon magister. Je le remercie de m'avoir initié à la recherche dans le domaine de la dépollution d'eau. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude et l'estime que je lui porte, pour sa disponibilité et sa générosité dans l'accomplissement de mes travaux.*

*Je remercie vivement Monsieur **A. Dilem**, professeur à l'Université IBN KHALDOUN de Tiaret, pour l'honneur qu'il me fait en examinant ce mémoire et en présidant mon jury. Je le prie de trouver ici tout l'estime et le respect que je lui porte pour l'enseignement qu'il m'a prodigué au cours de mes études.*

*Je suis particulièrement reconnaissante à Messieurs **A. Dellal** Maître de conférence à l'Université IBN KHALDOUN de Tiaret et **B. Khatemi**, chargé de cours à l'Université IBN KHALDOUN de Tiaret et **L. Belarbi**, chargé de cours à l'Université DJILLALI LIABES de Sidi Bel Abbes, pour leurs conseils et leurs encouragements. Je les remercie bien vivement d'avoir accepté de juger ce travail.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements et mon estime à Monsieur **A. Choukchou Braham** directeur de laboratoire catalyse, chimie fine et chimie organique de l'Université ABUBAKR BELKAID de Tlemcen pour ces encouragements, son aide technique précieux dans les analyses effectuées au laboratoire.*

Enfin, j'exprime à tous mes collègues, mes gratitude pour l'ambiance qu'ils ont su maintenir dans notre laboratoire.

DEDICACE

Je dédie ce travail à mes très chers

Parents

*Témoignage de leur soutien moral ; leurs sacrifices
et leur compréhension pendant toutes mes années d'études.*

A mon très cher frère MOHAMED

A mes très chères sœurs : WAHIBA, HASSIBA

A mes petites adorables nièces : INESS, AMINA, IKRAM, ASSIA

A mes neveux : ADEL, MAHMOUD

A mes beaux frères : KAMEL, AMINE

A ma très chère cousine FATIMA

A ma très chère copine CHERIFA

Et à tous ceux qui me sont chers.

RESUME

L'objectif de ce présent travail est l'élimination du phénol par adsorption, sur un charbon de bois d'origine de pin d'Alep brut et activé de la région de Tiaret.

L'élaboration d'adsorbants à partir de précurseurs peu coûteux, exigeant des techniques originales faisant appel à des concepts développés ayant un rapport avec le traitement physique, la transformation par activation physique et chimique des bois en charbon activé, possédant l'aptitude de fixation des polluants organiques aromatiques comme le phénol. Les résultats trouvés montrent que l'activation du bois améliore considérablement la fixation du phénol. Les taux d'adsorption du phénol par charbon activé sont nettement plus élevés que ceux obtenus sur le charbon brut. En fait, grâce à sa forte capacité de rétention, ce charbon activé peut constituer un moyen efficace de confinement des sites de stockage des décharges industrielles, évitant une migration de polluants organiques contenus dans ces décharges vers les eaux souterraines, par un phénomène d'adsorption.

La mise au point de telles barrières efficaces, et peu onéreuse, à base de ressources locales, peut contribuer à solutionner le problème de contamination des eaux.

Mots clés :

Charbon activé, charbon brut, l'adsorption, phénol, l'eau, rétention.

ملخص

الهدف المستخلص من هذه الدراسة هو تحية المواد الفينولية بواسطة الامصاص على فحم خشب الصنوبر طبيعي و منشط بمنطقة تيارت.

تحضير المواد الماصة انطلاقا من متفاعلات متوفرة تتطلب تقنيات بسيطة و مفاهيم متطورة لها علاقة بالمعالجة الفيزيائية و التحويل عن طريق التنشيط الفيزيائي و الكيميائي للخشب إلى فحم منشط يمتلك خاصية الامصاص للملوثات العضوية الحلقية مثل: الفينول. النتائج المتحصل عليها تبين أن تنشيط الخشب يحسن من فعالية ادمصاص الفينول. نسب ادمصاص الفينول على الفحم المنشط أعلى من نسب الامصاص على الفحم الخام بفضل قدرته على الامتصاص فإن الفحم المنشط يمثل وسيلة فعالة لإزالة فضلات المصانع و بذلك نحد من انتشار الملوثات العضوية المحتواة في هذه الفضلات إلى المياه الباطنية عن طريق الامصاص.

تطبيق هذه التقنيات، غير المكلفة، و التي تعتمد على مواد أولية محلية تستطيع الإسهام في حل مشكلة تلوث المياه.

الكلمات الجوهرية:

الفحم المنشط، الفحم الخام، الامصاص، فينول، الماء، تحية.

Summary:

The objective of this present work is the elimination of phenol by adsorption, on a rough and activated charcoal of pine of Alep area of Tiaret.

Development of adsorbents starting from inexpensive, demanding precursors of the technical original calling upon developed concepts having a relationship with the physical treatment, the transformation by physical and chemical activation of activated carbon wood having aptitude of fixing the aromatic organic pollutants like phenol. The found results show that the activation of wood improves considerably fixing phenol. The rates of adsorption of phenol by activated carbon are definitely higher than those obtained on the raw coal. In fact, according to strong holding capacity, this activated carbon can constitute an effective means of containment of the sites of storage of the industrial discharges, avoiding a migration of organic pollutants contained in these discharges towards subsoil waters, by a phenomenon of adsorption.

The development of such effective barriers, and not very expensive, containing local resources, can contribute to solve the problem of contamination of water.

Keys words :

activated coal, rough coal, adsorption, phenol, water, retention.

- **Traitement des eaux**

Avant d'entrer dans les détails de cette étude, nous allons dans cette première partie faire une rapide synthèse bibliographique sur les différentes sources de pollution des eaux et les techniques de traitement, sans oublier de donner la définition du mot « pollution » .

I.1. Définition de la pollution :

La pollution se définit comme l'introduction dans un milieu naturel de substances provoquant sa dégradation. Cette notion de dégradation est très importante, puisqu'en l'absence de conséquences négatives pour le milieu, on ne peut pas parler de pollution mais de contamination. Concrètement, pour une même substance, son caractère polluant sera plus ou moins élevé en fonction des quantités déversées dans le milieu et de la capacité de ce milieu à l'éliminer naturellement.

En ce qui concerne l'eau, les milieux potentiellement sujets à la pollution sont les cours d'eau, les nappes souterraines et les mers, les lacs, les retenues d'eau, etc.

Dans tous les cas de pollution, il y a une source de polluants eux-mêmes, un milieu de transport et une cible (écosystèmes, organismes individuels,..). la pollution peut être classée selon la source de pollution (industrielle ou agricole), le milieu affecté (eau, air) ou la nature du polluant (métaux lourds ou pesticides) [8].

I.2. Différentes sources de pollution des eaux :

La pollution des eaux peut avoir de multiples origines. Il y a, bien sur, toutes les formes de pollutions consécutives aux activités humaines, qu'il s'agisse des pollutions domestiques et urbaines, industrielles ou agricoles, mais il existe aussi la pollution « naturelle ».

I.2.1. Pollution domestique et urbaine :

Elle est constituée des eaux usées domestiques qui contiennent des graisses, des savons et détergents, des matières en suspension et des matières dissoutes organiques ou minérales, mais aussi les eaux usées rejetées par les installations collectives.

Ces eaux sont généralement acheminées vers des stations épuration et sont traitées avant rejet dans le milieu naturel.

Les rejets en provenance des agglomérations urbaines sont, aujourd'hui, au cœur de la politique environnementale de la majorité des pays. Ces rejets représentent en effet une part importante et parfois prépondérante de la pollution des cours d'eau. Aujourd'hui, on évalue à 45% le taux de dépollution des matières oxydables contenues dans les eaux usées rejetées par les agglomérations (le "taux de dépollution " correspond au rapport entre la pollution émise et celle effectivement éliminée par les stations d'épuration) [9].

I.2.2. Pollution industrielle :

Si les apports de pollution domestique, par habitant, sont relativement constants, 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.

Selon l'activité industrielle, on trouve des pollutions aussi diverses que [11,12] :

- des matières organiques et de graisses (abattoirs, industries agroalimentaires...)
- des hydrocarbures (industries pétrolières, transports)
- des métaux (traitement de surface, métallurgie)
- des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...)
- des eaux chaudes (circuit 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 agroalimentaires, papetières, la chimie, les traitements de surface, l'industrie du cuir, etc.

A titre d'exemple l'impact de la pollution d'origine industrielle sur les cours d'eau français a été considérablement réduit de puis la fin des années 60. On considère en effet que les rejets de matières toxiques ont diminué de 62% entre 1976 et 1991, la baisse se situant à 38% pour les rejets de matières oxydables. Les efforts des industriels, inspirés et incités par les pouvoirs publics et la réglementation, ont permis l'émergence de technologies plus propres, moins génératrices de rejets polluants [9].

I.2.3. Pollution d'origine agricole :

L'agriculture constitue la première cause des pollutions diffuses. L'augmentation des rendements et de la productivité, grâce notamment à l'emploi massif d'engrais chimiques et de pesticides, a eu pour revers la dégradation des cours d'eau et des ressources souterraines. Les effets néfastes de l'agriculture sur les eaux continentales sont de plusieurs natures.

Les activités agricoles sont, en particulier, largement impliquées dans les apports d'azote et, surtout, de ses dérivés, nitrates et nitrites, que nous trouvons en forte concentration dans les engrais, mais aussi dans les lisiers et purin d'élevage.

Les pesticides utilisés pour le traitement des cultures sont également une source connue de dégradation des eaux. Sous l'appellation « produits phytosanitaires » ou « pesticides » (insecticides, fongicides, herbicides,...) se cache en fait une multitude de substances, dont la rémanence dans l'eau peut être très différente d'une molécule à l'autre.

I.2.4. 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,...Des irrptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures...peuvent aussi être à l'origine de pollution.

I.3. Principaux types de polluants dans les eaux :

Les matières organiques fermentescibles constituent la première cause de la pollution des eaux. Ces matières organiques (déjections animales et humaines, graisses,...) sont notamment issues des effluents domestiques, mais

également des rejets industriels (industries agroalimentaires, les industries textiles). La première conséquence de cette pollution réside dans l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets conséquents sur la survie de la faune.

L'eau ne doit pas contenir d'organismes pathogènes (en particulier de salmonelles dans 5 litres d'eau prélevée, de staphylocoques pathogènes dans 100 ml d'eau prélevée, de bactériophages fécaux dans 50 ml d'eau prélevée et d'entérovirus dans un volume ramené à 10 litres d'eau prélevée), de coliformes dans 100 ml d'eau, pas plus d'une spore de bactéries anaérobies sulfite-réductrices par 20 ml d'eau prélevée [10].

- Les éléments minéraux nutritifs (nitrates, phosphates,...), provenant pour l'essentiel de l'agriculture et effluents domestiques posent aussi des problèmes, tant au niveau de la dégradation de l'environnement résultant d'un envahissement par les végétaux, qu'au travers des complications qu'ils engendrent lors de la production de l'eau potable.

Pour les substances suivantes, les valeurs des concentrations dans l'eau du robinet doivent être inférieures ou égales aux valeurs indiquées ci-après (OMS) :

Nitrates 50 mg /l (NO_3)

Nitrites 0.1 mg/l (NO_2)

Ammonium 0.5 mg/l (NH_4)

Sulfates 250 mg/l (SO_4)

phosphore 5 mg/l (P_2O_5)

Magnésium 50 mg/l (Mg)

Sodium 150 mg/l (Na)

Potassium 12 mg/l (K)

- Les métaux lourds (mercure, cuivre, cadmium,...) constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eaux. Non seulement leur toxicité peut être fort dommageable pour le milieu aquatique, mais leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire peut engendrer des perturbations plus ou moins graves de la santé humaine, par exemple le mercure qui touche le système nerveux et le plomb qui peut provoquer des lésions nerveuses et de l'anémie.

Pour les substances suivantes, les valeurs des concentrations dans l'eau du robinet doivent être inférieures ou égales aux valeurs indiquées (OMS):

Cadmium 5 µg/l (Cd)

Plomb 50 µg/l (Pb)

Mercure 1 µg/l (Hg)

Sélénium 10 µg/l (Se)

Nickel 50 µg/l (Ni)

Cuivre 1 mg/l (Cu)

- La pollution des eaux par les composés organiques de synthèse s'est accrue au cours des dernières décennies, notamment sous l'effet de la production en masse de ces composés (production annuelle dans le monde est d'environ 200 millions de tonnes) et du développement de l'activité agricole. La présence de concentrations trop élevées de pesticides dans certaines ressources complique les processus de production de l'eau potable. Par ailleurs, ces substances peuvent s'accumuler au fil de chaîne alimentaire.

Les valeurs des concentrations dans l'eau du robinet sont limitées :

- à 0.1 µg/l par substance individualisée à l'exception des substances suivantes : Aldrin et dieldrine 0.03 µg/l.
- à 0.5 µg/l pour la totale des substances mesurées.

- Les hydrocarbures peuvent contaminer les ressources en eau selon différentes modalités : rejets industriels, rejets des garages et stations-service,

ruissellement des chaussés, effluents domestiques...En général, ces composés sont peu solubles dans l'eau et la plupart d'entre eux sont apolaires. Lorsqu'on parle d'un hydrocarbure, il s'agit souvent, en fait, d'un mélange de plusieurs composés de structures différentes, par exemple, les n-paraffines possédant une chaîne carbonée de 11 à 32 atomes, les cycloparaffines, le benzène, le phénol, le toluène, les composés aromatiques de 8 à 11 atomes de carbones,...

Les hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPA) tels que le naphthalène, le phénanthrène et le pyrène font également partie de cette famille. Ils sont caractérisés par des temps de vie très longs (grande résistance chimique, thermique et à la dégradation biologique) et sont très dangereux même à faible concentration.

La valeur de la concentration en hydrocarbures dissous ou émulsionnés, après extraction au CCl_4 , dans l'eau du robinet doit être inférieure à 10 $\mu\text{g/l}$. La teneur en hydrocarbures polycycliques aromatiques est limitée à 0.2 $\mu\text{g/l}$ pour chaque substance.

I.4. Les normes européennes dans le domaine de l'eau potable :

Les eaux superficielles sont classées suivant leur qualité en trois catégories A1, A2, A3, chaque catégorie correspondant à un procédé de traitement type :

A1 : Traitement physique simple et désinfection (filtration rapide et désinfection).

A2 : Traitement normal physique, chimique et désinfection (préchloration, coagulation, floculation, décantation, filtration, désinfection).

A3 : Traitement physique, chimique poussé, affinage et désinfection (chloration au break-point, coagulation, floculation, décantation, filtration, affinage sur charbon actif, désinfection).

		A1	A2	A3
Coloration	mg/l	20	100	200
Température	°C	25	25	25
Nitrates	mg/l	50	50	50
Zinc	mg/l	3	5	5
Arsenic	mg/l	0.05	0.05	0.1
Cadmium	mg/l	0.005	0.005	0.005
Chrome	mg/l	0.05	0.05	0.05
Lomb	mg/l	0.05	0.05	0.05
Selenium	mg/l	0.01	0.01	0.01
Mercure	mg/l	0.001	0.001	0.001
Baryum	mg/l	0.1	1	1
Cyanure	mg/l	0.05	0.05	0.05
Sulfates	mg/l	250	250	250
Phénols	mg/l	0.001	0.005	0.001
Hydrocarbures	mg/l	0.05	0.2	1
Carbures aromatiques	mg/l	0.0002	0.0002	0.001
Pesticides	mg/l	0.001	0.0025	0.005

Tableau 1 : les principales valeurs impératives qui ont été fixées

I.5. Traitement des eaux par adsorption :

Face à la complexité des différentes substances présentes dans les eaux, leur traitement n'est jamais unique, il comporte une chaîne logique de procédés permettant d'éliminer successivement les polluants. Il existe un grand nombre de procédés de traitement des eaux, dont l'application dépend à la fois des caractéristiques des eaux polluées et du degré de traitement désiré. Le tableau (2) cite quelques procédés applicables à l'élimination de polluants spécifiques.

polluants	procédé
Matières organiques biodégradables	Filtres à ruissellement, bassins de stabilisation, injection en nappe profonde
Matières en suspension	Décantation, flottation, criblage
Matières organiques réfractaires	Adsorption sur charbon, injection en nappe profonde
Métaux lourds	Echange d'ions, précipitation chimique
Matières organiques dissoutes	Echange d'ions, osmose inverse, électrodialyse

Tableau 2 : procédés applicables aux traitements des eaux [13,14]

Compte tenu de la propriété adsorbante spécifique de nos supports qui lui est conférée par la présence de la cyclodextrine, nous avons donc choisi de développer ici l'adsorption en traitement des eaux.

I.5.1. Principe :

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux (adsorbants) de fixer à leur surface des substances dissoutes dans l'eau (gaz, ions métalliques, molécules organiques-constituants indésirables ou toxiques...) d'une manière plus ou moins réversible.

Les adsorbants utilisés en traitement des eaux se présentent sous forme de poudre ou de particules poreuses. Ils peuvent être employés de deux manières différentes, soit dans des réacteurs, soit dans des lits ou des colonnes. Leur régénération est souvent possible grâce à des traitements (par exemple le traitement thermique) et des solvants appropriés, entraînant la désorption des substances adsorbées.

I.5.2. Caractéristiques des adsorbants :

La capacité d'adsorption d'un adsorbant, définie comme étant la masse de substance adsorbée (adsorbât) par unité de poids d'adsorbant, dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé [15] :

- **La surface spécifique :** elle constitue la surface disponible pour les substances adsorbées. Les adsorbants usuels présentent une grande surface spécifique, supérieure à 500 m²/g (charbon actif, kaolites, bentonite), caractéristique d'une grande porosité.
- **La nature physico-chimique de la surface :** la présence de groupes ionisés et de groupes fonctionnels actifs va conditionner des liaisons adsorbant/adsorbât.
- **La taille et la forme des particules :** des particules de petite taille améliorent la capacité d'adsorption car elles facilitent la diffusion dans l'adsorbant.

- **La densité des particules :** qu'elle soit proche ou très différentes de celle de la solution à traiter, elle a une certaine influence sur l'adsorption.
- **La dureté et la résistance mécanique des particules :** elles n'influencent pas directement la capacité d'adsorption. Mais il est préférable d'éviter l'usure et la détérioration des particules de l'adsorbant, surtout s'il est amené à subir des cycles de régénération.

La capacité d'adsorption de l'adsorbant est également conditionnée par les caractéristiques de l'adsorbât tels que sa taille moléculaire, sa solubilité dans l'eau, sa forme moléculaire, sa polarité et sa charge ionique.

La température et le pH de l'eau à traiter, éventuellement la présence d'autres substances dissoutes sont également des facteurs à prendre en compte lors de l'évaluation de la capacité d'adsorption.

I.5.3. Matériaux adsorbants :

1) Charbon actif :

Le charbon actif constitue le matériau adsorbant le plus fréquemment employé dans le traitement des eaux mais aussi dans la purification d'air et de gaz [16]. Il est obtenu par traitement spécial (carbonisation, oxydation ménagée puis activation chimique) de matériaux contenant du carbone d'origine végétale, animale ou minérale. Les matières premières les plus utilisées sont le bois, le lignite, la houille, les résidus pétroliers, les coques de fruits (noix de coco) [17].

Le charbon actif est un corps poreux ayant des pores de rayon moyen variant de quelques angströms à quelques centaines d'angströms (microporeux) soit un volume poreux variant de 0.5 à 1.5 cm³/g et donc une

grande surface spécifique (500 à 1000 m²/g). suivant son mode de préparation et son type d'utilisation , le charbon actif peut se présenter sous forme de poudre, de granulés naturels, de bâtonnets, de billes. Sa structure est proche de celle du graphite, c'est à dire une structure lamellaire, mais beaucoup moins ordonnée.

Dans les procédés industriels, l'adsorption peut être effectuée en disposant le charbon dans des colonnes ou des lits fixes, cette dernière méthode a reçu la plus grande application. L'élimination des matières organiques sur un lit de charbon se produit par adsorption les molécules les moins polaires, par filtration des grandes particules et par dépôt partiel des matières colloïdales. L'élimination obtenue dépend surtout du temps de contact entre le charbon et l'eau. Les charbons actifs ont un grand pouvoir d'adsorption, ils peuvent adsorber jusqu'à 45 – 50% de leur poids. Ils sont caractérisés par leur réactivité de surface. Cette dernière est recouverte de groupements fonctionnels oxygénés, à caractères acides et basiques.

La régénération du charbon actif est possible, par passage d'un solvant adapté aux substances adsorbées ou par traitement thermique. On estime à 5 ou 10 % la perte prévisible de charbon actif à chaque régénération [13].

2) Adsorbants minéraux :

Les adsorbants minéraux sont essentiellement les alumines, les zéolites et autres oxydes métalliques [18]. Ces solides poreux présentent souvent des surfaces spécifiques moins importantes que le charbon actif (de 300 à 400 m²/g), mais ils adsorbent de façon plus sélective.

L'alumine activée est obtenue par traitement thermique sous pression des bauxites. Ce matériau possède les caractéristiques physiques suivantes : des pores de 30 Å de diamètre et une surface spécifique comprise entre 150 et 300 m²/g. l'alumine est principalement utilisée pour la

déshydratation en phase gazeuse et liquide et l'élimination des acides et des peroxydes dans les milieux organiques.

Les zéolites (naturelles ou synthétiques) sont des aluminosilicates cristallisés, alcalins et alcalino-terreux formant un ensemble de cavités quasi sphériques communiquant entre elles par des fenêtres circulaires. Le diamètre des pores de ces matériaux est compris entre 30 et 75 Å, et la surface spécifique est de 750 à 800 m²/g. Les filtres de zéolite sont utilisés pour des séparations, en phase gazeuse ou liquide.

Dans l'état actuel de leur développement, les adsorbants minéraux ne peuvent être compétitifs vis-à-vis du charbon actif.

3) Adsorbants organiques :

Ces adsorbants sont des résines adsorbantes macromoléculaires qui se présentent sous forme de billes ou de granulés poreux. La modification par greffage de ligands sur ces résines les transforme en résines chélatantes ou d'échange d'ions [19,20].

La matrice des résines macromoléculaires est constituée d'un réseau hydrocarboné réticulé de nature aromatique (phénol-formaldéhyde condensé ou styrène-divinylbenzène) ou de nature aliphatique (polyéthylènes chargés de sulfate de fer ou de sulfate double aluminium et sodium ou acide polyacrylique). Leur surface spécifique est comprise entre 300 et 750 m²/g. Leur capacité d'adsorption est médiocre par rapport à celles des charbons actifs, mais ils sont plus faciles à régénérés.

Les résines d'échanges d'ions sont généralement utilisées pour éliminer des métaux lourds car ils présentent de nombreux avantages : grande sélectivité, grande capacité d'adsorption pour les métaux considérés, cinétique d'adsorption rapide, bonne résistance mécanique, résistance aux solutions aqueuses dans le domaine de pH 0-14, très bonne reproductibilité et

une longévité importante, cependant, leur coût est encore très élevé pour la plupart [21,22].

II. Transformation d'un matériel végétal en charbon activé

II.1. Constitution des matériaux végétaux :

Une paroi cellulaire végétale est constituée essentiellement de quatre composants: la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et des pectines.

La cellulose est une structure polymérique linéaire composée de résidus de glucose (entre 300 et 3000) liés par des liaisons β (1 \rightarrow 4) glucosidiques.

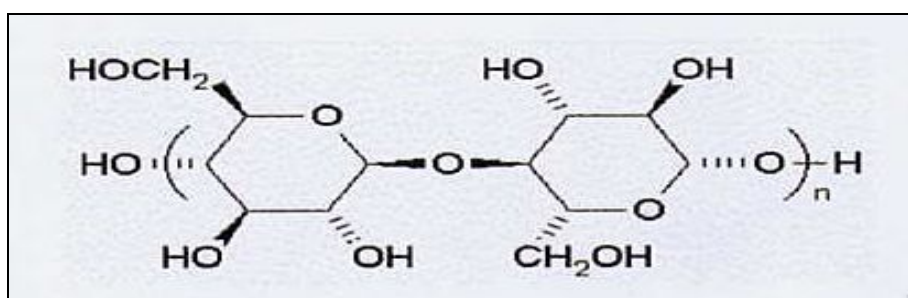


Figure 1 : représentation schématique d'une liaison β (1 \rightarrow 4) de glucose (cellulose).

A cause de cette orientation, la conformation de la structure globale est sous une forme linéaire (Figure 1). Plusieurs molécules de cellulose se regroupent en paquets et l'on obtient des structures appelées micelles. Les micelles vont se grouper de façon parallèle et sont liées transversalement par des liaisons hydrogène pour former les microfibrilles de quelques microns de diamètre.

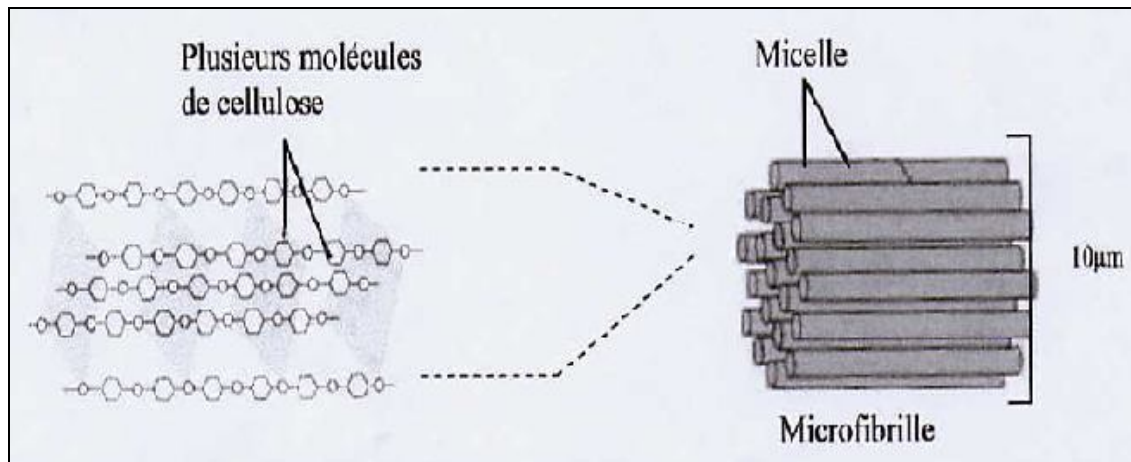


Figure 2 : structure de la cellulose dans la paroi cellulaire des plantes. Plusieurs molécules de cellulose forment des micelles regroupées en microfibrille [23].

L'hémicellulose et les pectines sont perpendiculaires à ces microfibrilles et se disposent en formant un réseau.

L'hémicellulose est constituée d'environ 50 unités de sucres simples, où le composant majoritaire est le xylane, liés par des liaisons β (1→4) glucidiques.

L'épine dorsale de l'hémicellulose est similaire à celle de la cellulose mais peut avoir des liaisons croisées d'hexoses (glucoses, mannoses, galactoses) et/ou de pentoses (xyloses et arabinoses) et également d'acide aromatiques.

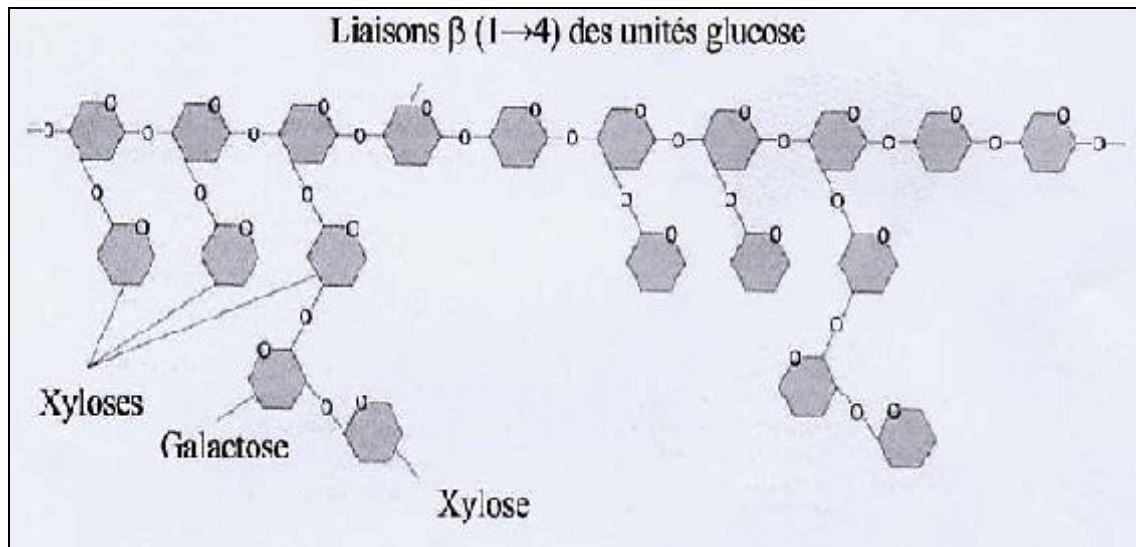


Figure 3 : structure de l'hémicellulose . Les unités de glucose et quelques exemples de bifurcations des différents sucres [23].

L'hémicellulose est liée à la cellulose par des liaisons hydrogène situées à la surface des microfibrilles. Les pectines et l'hémicellulose sont liées de façon croisée, ce qui conduit à un réseau sur la paroi des celluloses végétales.

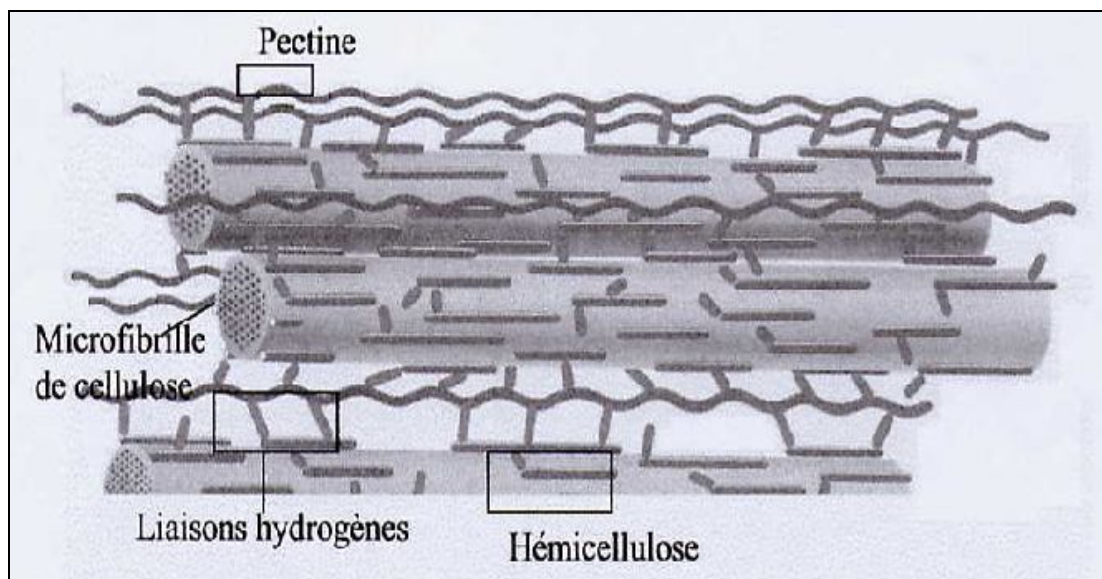


Figure 4 : Structure et interconnexions des polymères majoritaires dans la paroi de cellules végétales [23].

Pour définir le quatrième composant, la lignine, il faut savoir que la paroi cellulaire des cellules végétales est divisée en trois secondaires proches de la cellule qui s'appellent S_1 , S_2 et S_3 (Figure 5) constituées principalement de cellulose, d'hémicellulose et d'une proportion de lignine inférieure à 20%. La différence entre les trois parois secondaires est due à la différence de direction des fibrilles de cellulose.

Si on continue vers l'extérieur, après les parois secondaires, se trouve la paroi primaire constituée de l'hémicellulose, de pectines et d'un pourcentage approximatif de 50 % en lignine.

Pour finir, on arrive à la lamelle mitoyenne qui contient environ 70 % de lignine. Cette dernière est un polymère insoluble dans l'eau, formé de radicaux phénoliques (Figure 6). La lignine est un matériel de soutien spécialement abondant dans le bois, où elle se trouve également en proportions importantes dans les parois primaires et secondaires.

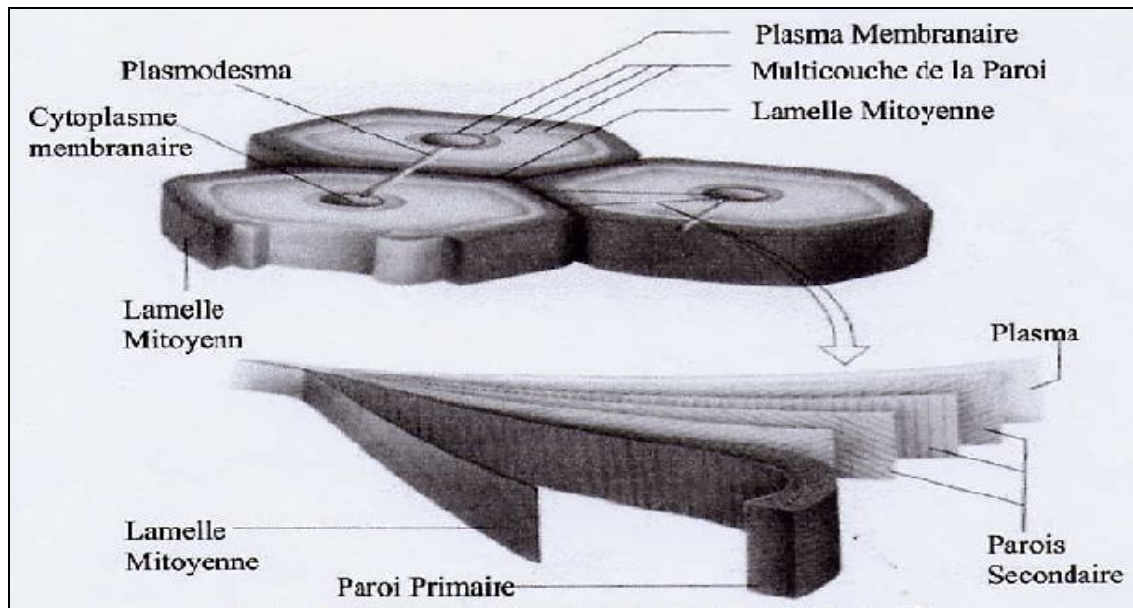


Figure 5 : Structure d'une paroi cellulaire végétale[23].

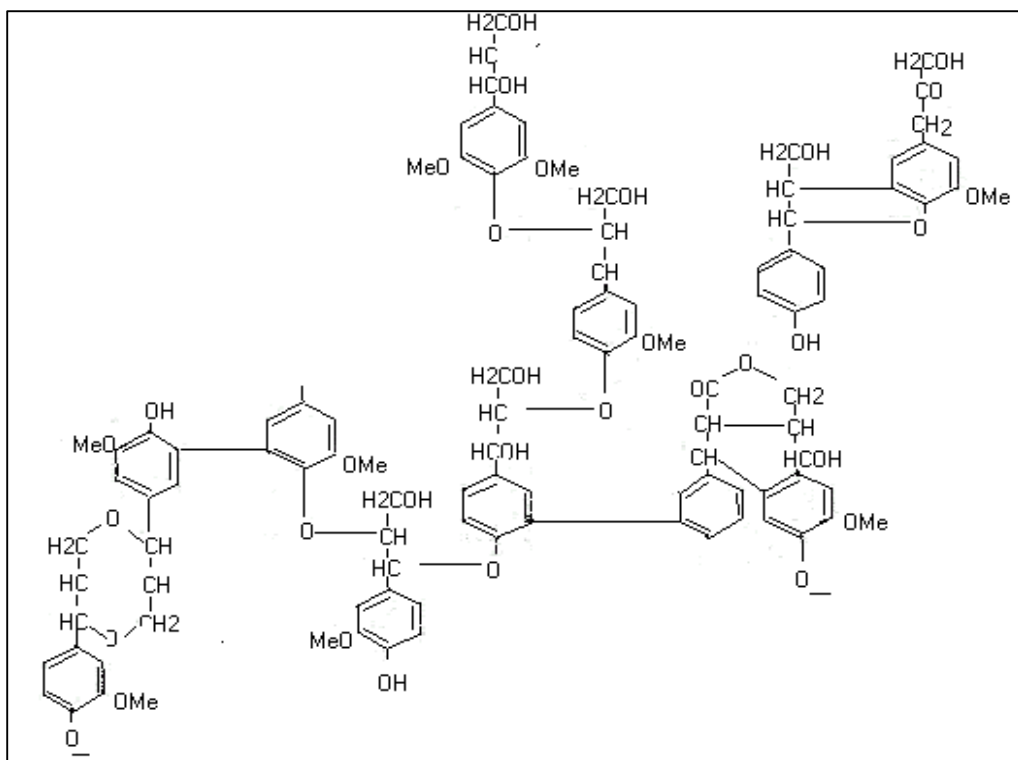


Figure 6 : Structure d'une molécule de lignine avec les liaisons covalentes formées entre différents groupes phénoliques. Les atomes soulignés sont liés à d'autres groupes [23].

Chacun des composants décrits ici se trouve dans les végétaux 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.

II.2. Transformations chimique et physico-chimiques :

II.2.1. Décomposition thermique des matériaux végétaux :

Il a été montré par Tang et Bacon [24] que la cellulose, l'hémicellulose et la lignine subissent une décomposition thermique dans un domaine de températures bien défini. Avec l'utilisation de techniques telles que la spectroscopie d'absorption, la diffraction du rayon X (RX), l'analyse thermogravimétrique, l'étude de l'évolution des gaz pendant la décomposition thermique ainsi que l'étude des propriétés physiques, ces auteurs ont postulé un mécanisme de conversion de la cellulose en carbone. Ce mécanisme consiste en quatre étapes successives : (a), la désorption de l'eau adsorbée à partir de 150°C ; (b), la perte de l'eau structurale de la cellulose entre 150 et 300°C ; (c), la rupture des chaînes ou dépolymérisation, et rupture des liaisons C-O et C-C entre 240 et 400°C ; et finalement, (d), l'aromatization à partir de 400°C, qui aboutit à la formation des couches de type graphitique. Tang et Bacon ont simplifié le mécanisme et toujours travaillé avec des vitesses de chauffage assez douces.

Cependant, nous pouvons admettre que la décomposition thermique des végétaux est le résultat de la décomposition séparée de chacun de ses composants. On peut donc suivre ce processus par trois grandes étapes : décomposition thermique de l'hémicellulose entre 200 et 260°C,

suivie par celle de la cellulose entre 240 et 350°C et finalement la dégradation de la lignine entre 280 et 500°C [25].

Si le chauffage a lieu sous atmosphère oxydante, on réalise une combustion du matériau. A la fin de cette combustion, on obtient une quantité de produits inorganiques solides : les cendres (on exprime la composition des cendres en pourcentage du poids initial). Cette quantité de masse (entre 0 et 15%) sera toujours présente dans nos produits.

Si le chauffage a lieu sous atmosphère inerte, on parle de pyrolyse

II.2.2. Pyrolyse :

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

Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation.

Pour bien connaître la pyrolyse, nous entreprenons réaliser une étude systématique de notre produit obtenu dans des conditions bien définies. Les connaissances ainsi acquises seront consacrées, à posteriori, à une application centrée sur l'optimisation de la pyrolyse, c'est-à-dire, le développement des techniques qui permettent de contrôler les différentes transformations depuis le matériau original jusqu'au produit final élaboré.

Dans l'étude de la pyrolyse, il existe une série de facteurs externes (Tableau 3) qui vont influencer le processus de pyrolyse ainsi que d'autres qui dépendent uniquement de la nature du matériau de départ.

Variables externes (propres à toutes les pyrolyses)	Variables internes (propres au matériau)
<ul style="list-style-type: none"> • Vitesse de chauffage (°C/min) • Température finale (°C) • Temps de résidence (h ou min) 	<ul style="list-style-type: none"> • Décomposition thermique des composants chimiques (°C) • Conductivité thermique (J m⁻¹ °C⁻¹ s⁻¹) : taille de particule • Traitements préalables réalisés dans le matériau original

Tableau 3: Facteurs ayant une influence sur le processus de pyrolyse.

Le produit d'une pyrolyse est fortement influencé par la vitesse de chauffage et par la température finale.

Pour des vitesses de chauffage douces on obtient, en général, peu des composés volatils et on retient, dans une certaine mesure, la structure originale [25]. Le contraire est observé à mesure que la vitesse de chauffage augmente.

La température finale détermine la perte de masse [26] et l'aspect de la surface du charbon. Pour déterminer la température finale idéale, on tient compte des trois paramètres suivants :

1. Il existe une température de pyrolyse pour chaque matériau à partir de laquelle le rendement (ci-dessous) reste constant.

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

2. La température finale minimale pour des matériaux végétaux est donné par la température à laquelle se forment les couches polyaromatiques.

3. Le volume du produit présente une microporosité maximale à une température fixe, mais différente pour chaque matériau [26,27].

La valeur de la conductivité thermique est directement liée à la taille de la particule. En conclusion, le temps de résidence minimum nécessaire correspond à la durée d'égalisation de la température entre l'intérieur et l'extérieur de la particule en question.

En dernier lieu, on peut encore signaler le traitement préalable du matériel de départ. Il s'agit du changement de la composition de la surface initiale par une solution aqueuse, d'un réactif chimique (traitement en solution) ou par un traitement gazeux en chauffant à des températures pas trop élevées (traitement sec).

Ces traitements se font dans le but de modifier la composition superficielle. Par cette manipulation, les paramètres qui vont jouer un rôle dans la pyrolyse seront également modifiés [28]. Le but d'un traitement préalable du matériau est d'obtenir un carbone avec des caractéristiques thermiques différentes, des groupes fonctionnels différents à la surface, ou un contenu en cendre plus faible.

Pour finir, la carbonisation est un processus durant lequel les matériaux de départ vont être modifiés [26] comme suit :

- Enrichissement du carbone et perte des composés volatils.
- Développement de la porosité interne ou de l'espace, résultant de la perte des volatiles.

- Association croisée progressive du matériau enrichi en carbone et de cette manière crée un solide rigide.
- Une tendance vers la graphitisation en deux dimensions avec l'incrément de la température et logiquement vers la fermeture de la porosité initiale.

II.2.3. L'Activation (transformation chimiques et physico-chimique intervenant dans l'activation) :

Par charbons activés on entend les matériaux carbonés possédant une porosité bien développée et une accessibilité à la structure interne du pore [29].

En générale, la réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à produire un produit poreux de masse inférieure. Cette perte de masse indique le degré d'activation (ou taux d'activation) habituellement appelé « burn-off » (éq.(2)).

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

Le taux de « burn –off » augmente avec la durée de la réaction d'activation.

Méthodes générales pour l'obtention d'un charbon activé :

1. La gazéification partielle à haute température qui suit la carbonisation, appelée « activation physique » : un matériaux avec un haut contenu en carbone est soumis à une pyrolyse et fournit un résidu solide appelé carbonisât. sa structure poreuse est rudimentaire, c'est pourquoi on applique un processus d'activation . de cette façon le carbonisât devient un « charbon

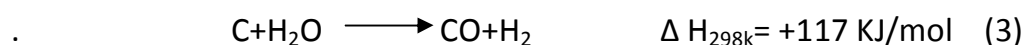
activé ». Les agents activants les plus utilisés sont la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone, ou une combinaison de ceux-ci.

2. Si l'on ajoute un agent déshydratant à haute température, on obtient, en une seule étape, un produit ayant de bonnes qualités adsorbantes. cette voie est appelée généralement « activation chimique ». L'agent activant peut être $ZnCl_2$, H_3PO_4 , KOH , K_2S . cet agent est ajouté en grande quantité, puis éliminé par lavage.

Nous allons examiner en détail l'activation physique d'un carbonisât en utilisant comme agents activants la vapeur d'eau ou CO_2 sous courant d'argon, à des températures supérieures à $750^\circ C$. A ces températures, la vapeur d'eau et le CO_2 sont des oxydants moyens et éliminent des atomes de carbone sous la forme de CO et/ou de $CO+H_2$ [29].

Gazéification [30]

La réaction de base du charbon avec la vapeur d'eau est endothermique, avec la stœchiométrie suivante :



il en va de même pour la réaction du carbone avec le dioxyde de carbone :



Aux conditions signalées (autour de $800^\circ C$) l'eau, sous la forme de gaz, rend possible l'équilibre suivant :



Etant donné que la molécule de CO_2 est beaucoup plus grosse que H_2O , la réactivité dépend aussi de leurs dimensions. par conséquent CO_2 a une diffusion lente à travers le système poreux, une faible accessibilité aux micropores et en générale une cinétique de réaction plus lente.

Les réactions de gazéification, (éq. (3) et (4)), ont des enthalpies positives. Grâce aux hautes température et aussi qu'à la combustion des produits gazeux CO et H_2 , formés in situ, selon les réactions suivantes (éq. (6) et (7)), vont les rendre favorables :



Indépendamment du type de gaz utilisés dans la gazéification, la combustion du carbone a toujours lieu selon la réaction (éq.(8)) :



On peut constater que le CO₂ ou la vapeur d'H₂O ne donne pas lieu à une « rétro formation » pendant le processus de formation. on constate également qu'à des température voisines de 800 °C, O₂ réagit plus 100 fois plus vite que H₂O ou CO₂ [30].

Dans le cas où la réaction est contrôlée chimiquement (c'est-à-dire lorsque CO₂, O₂ et H₂O sont en concurrence), on observera uniquement la combustion (réaction avec O₂) et un développement nul de la porosité.

Le processus d'activation a effectivement lieu mais une explication plus détaillée doit être donnée.

La réaction d'activation a lieu dans le film de surface qui entoure la particule, c'est-à-dire là où la particule de charbon est en contact avec le courant réactionnel. A cet endroit la réaction est contrôlée par un processus de transfert de masse qui implique une diffusion du CO₂ ou de la vapeur d'H₂O vers le volume du gaz (bulk), même dans le cas du CO₂ et H₂O rétro formés.

L'égalité entre le transfert de masse et le transfert d'énergie a pour conséquence que la température réelle à la surface du charbon est notamment plus basse que celle dans le flux gazeux.

Cette réaction de gazéification peut ainsi être étudiée cinétiquement [30]. On obtient deux expressions analogues de type Langmuir-Hishenwood (éq.(9) et (10)) pour la vitesse de réaction v de la vapeur d'H₂O et du CO₂ avec le C :

$$v(\text{CO}_2) = \frac{K \times p\text{CO}_2}{1 + K_1 \times p\text{CO} + K_2 \times p\text{CO}_2} \quad (9)$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{K \times p\text{H}_2\text{O}}{1 + K_1 \times p\text{H}_2\text{O} + K_2 \times p\text{H}_2} \quad (10)$$

Ou $p\text{CO}_2$ (atm), $p\text{CO}$ (atm), $p\text{H}_2\text{O}$ (atm) et $p\text{H}_2$ (atm) sont les pressions partielles des gaz, k la constante des vitesses et K_1 et K_2 les constantes de l'équilibre d'adsorption.

En résumé la réaction d'activation physique dépend des facteurs suivants :

- Les caractéristiques du matériau de départ : le contenu en cendres et en volatiles.
- Les conditions de la pyrolyse.
- Le gaz utilisé et sa composition.
- La température et le temps d'activation.

II.2.4. Structure et nature chimique de la surface du charbon de bois activé :

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

Les processus de polymérisation et de polycondensation débutent vers 400°C, avec une augmentation de la teneur en carbone sous la forme de cycles aromatiques condensés. La montée de température facilite le réarrangement de la matière organique et conduit à une structure poreuse. En continuant à chauffer, la structure devient de plus en plus poreuse, ce qui provoque une compression sur la paroi des différents pores et par conséquent diminue leur volume. Au-delà de 1000°C, on aboutit à une structure cristalline de type graphite. En revanche l'ordre dans le quel les

feuilletés sont arrangés est moins parfait que dans le cas du graphite. Cette structure finale, turbostratique, est appelée "noir de carbone".

La structure d'un charbon activé contient des feuillets polyaromatiques, appelés plans basaux, croisés qui contiennent différents groupes fonctionnels.

La capacité d'adsorption d'un charbon activé est due à l'existence d'un volume poreux et de groupes fonctionnels à sa surface.

Structure poreuse d'un charbon active

Dans un charbon activé on peut trouver des pores de différentes tailles.

Selon la définition de l'IUPAC [32], la porosité est classifiée de manière suivante :

- Micropores : largeur inférieure à 2 nm.
- Mésopores : largeur entre 2 nm et 50 nm.
- Macropores : largeur supérieure à 50 nm.

Seuls les micro- et les mésopores contribuent à la capacité d'adsorption des charbons activés. Les micropores et mésopores sont produits par des burn-off inférieurs à 50%.

Au-delà de ce degré d'activation les macropores se forment au détriment des micro-et mésopores.

Nature chimique de la surface d'un charbon activé

A la surface des charbons activés 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 introduits spécifiquement.

Les complexes oxygénés sont formés 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 : acides, basiques et neutres [28,33]. Il est important de relever que les complexes carbone-oxygène sont différents de leurs analogues en chimie organique.

Les sites de type acide sont des groupes carboxyliques (Ph-COOH), phénoliques (Ph-OH), carbonique (Ph-C=O), anhydrides (Ph-(C=O-O-O=C)), éther (Ph(-O-)Ph), quinone (O=Ph=O) et lactonique (Ph-C=OO-Ph). Les sites acides rendent le charbon activé plus hydrophile, diminuent le pH en suspension aqueuse et augmentent la densité de charge négative à la surface [28,34].

Les sites basiques sont essentiellement du type de Lewis associés à des régions riches en électrons π situées aux plans basaux.

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 [34,35].

La connaissance de la nature chimique de la surface est essentielle pour comprendre l'adsorption de certains composés inorganiques en solution aqueuse, par des charbons activés [36].

Le caractère acide et/ou basique de la surface d'un charbon activé est étudié par une variété de techniques [37,38].

II.2.5. Modification du processus d'activation :

La nature chimique d'un charbon activé peut être modifiée par une préoxydation [39], avant la pyrolyse, ainsi que par l'oxydation du charbon activé.

Schématiquement:

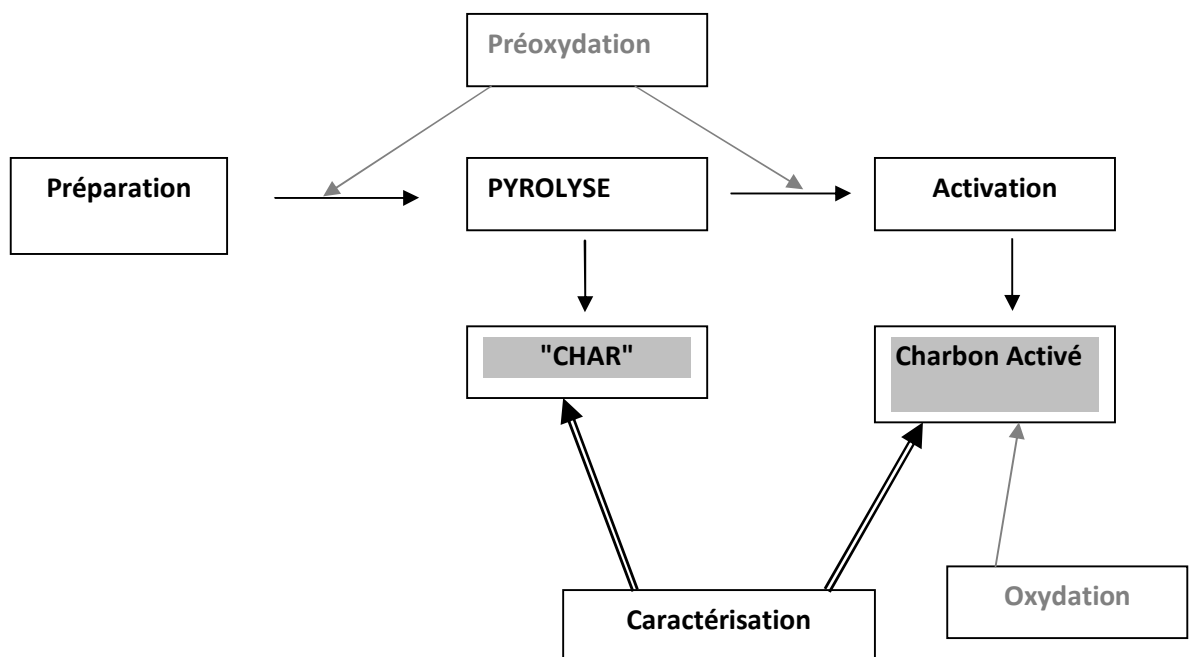


Figure7: Schéma de fabrication d'un charbon activé avec un traitement d'oxydation et de préoxydation.

II.2.5.1. préoxydation :

La préoxydation est un processus d'oxydation aérien du matériau de départ à température relativement élevée (entre 100 et 400C°).

La réaction principale de la préoxydation est la combustion (eq.8) à la surface externe. Cette réaction est contrôlée par diffusion et par la chimie de O₂.

Nous avons utilisé la préoxydation pour étudier comme la préoxydation modifie la surface du pyrolysat (Char). Il existe encore peu de travaux relatifs à cette technique [39,40].

II.2.5.2. Oxydation du charbon activés:

L'oxydation des charbons activés est réalisés après le processus d'activation. Cette oxydation a lieu avec des agents oxydants par traitement gazeux ou en solution. Dans le cas des oxydation en solution, le peroxosulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈), l'acide nitrique (NO₃H) ou l'eau oxygénée (H₂O₂) sont très utilisée [41].

Le processus d'oxydation conduit principalement à la formation des sites carboxylique, ou la transformation des sites oxygènes en sites carboxyliques.

Nous avons choisie peroxosulfate d'ammonium, car il oxyde la surface sans modifier la structure poreuse [41].

III. Etude de l'adsorption par matériaux poreux

Nous définissons l'adsorption comme un phénomène à l'interphase : « on considère une molécule de liquide ou de gaz (adsorbât) attirée par une autre située dans un solide (adsorbant), ces deux molécules vont trouver une position énergiquement plus favorable à l'interphase et ce phénomène est appelé : « adsorption ».

L'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbât est due à deux types de liaisons :

Chimiques ou physiques et on parle alors de chimisorption et physisorption .

Notre étude est centrée sur la physisorption aux interfaces liquide-solide.

La quantité adsorbée, N_a (mol.g^{-1}) est fonction de :

- Pour la physisorption gaz-solide ces variables sont la pression, la température du système, le gaz (vapeur) ainsi que la nature du solide.
- Dans le cas de l'interphase liquide-solide les variables sont la concentration de l'adsorbât, la température du système, le soluté (s'il s'agit d'une solution aqueuse) et la nature du solide.

Les forces (énergies) d'adsorption sur une surface ouverte, sont moins importantes que celles dans les micropores.

L'adsorption est due au recouvrement des forces d'adsorption sur les deux parois du micropore. Au fur et à mesure que la largeur du pore augmente le potentiel d'adsorption diminue jusqu'à ce que le pore devient l'analogue de deux surfaces ouvertes.

Pour cette raison, dans un système donné, le remplissage des micropores est la première étape qui a lieu.

L'isotherme d'adsorption obtenue est de type 1, caractéristique des charbons microporeux.

Pour les charbons microporeux on rencontre trois types d'isothermes, représentées dans la figure (8). L'isotherme de type (a) correspond à un charbon exclusivement microporeux avec une distribution de pore dW/dL étroite (en général des tamis moléculaires ou $L < 0,8-1$ nm). Par conséquent, une fois que les micropores sont remplis, l'adsorption s'arrête. L'isotherme du type (b) représente l'adsorption d'un charbon avec une distribution de micropore plus hétérogène que pour (a). Finalement si le charbon activé à une large distribution de microporosité et une mésoporosité bien développée l'isotherme obtenue sera de type (c). L'augmentation de N_a , à partir de N_{a0} , correspond à l'adsorption en multicouche sur la surface externe S_e .

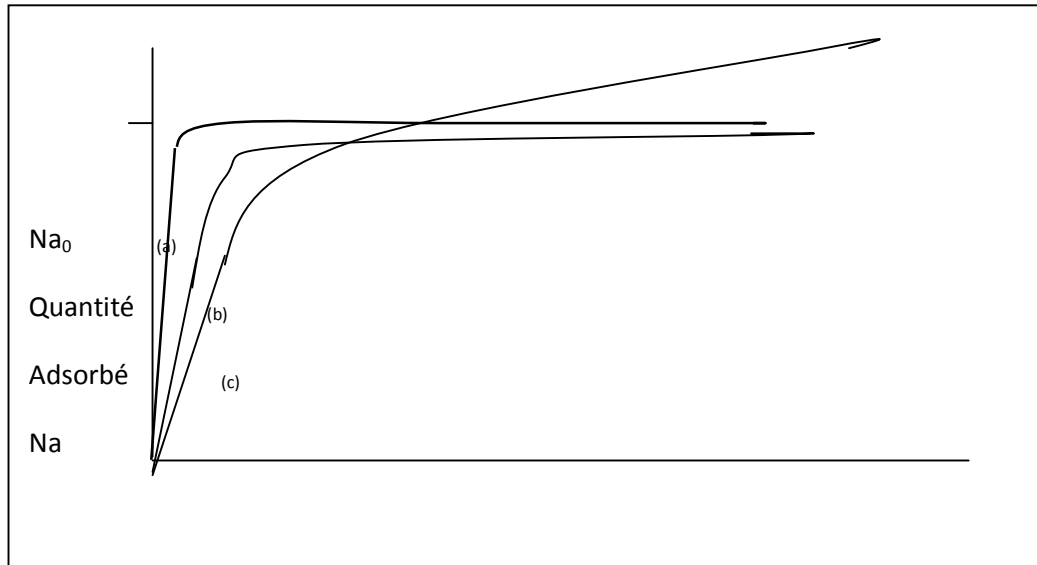


Figure 8: représentation schématique des trois types d'isotherme du type I.

III.1. Adsorption à partir de solutions aqueuses (adsorption du phénol) :

L'adsorption des solutés en solution aqueuse est une méthode expérimentale assez simple mais son interprétation reste complexe. On trouve cependant des revues très complètes à ce sujet [36].

Habituellement pour obtenir une isotherme en solution aqueuse, il faut déterminer préalablement la cinétique d'adsorption du soluté, ce qui conduit à la valeur du temps d'équilibre nécessaire pour mesurer l'isotherme en question.

La représentation graphique d'un isotherme en solution considère la quantité adsorbée comme fonction de la concentration à l'équilibre.

Les isothermes obtenues sont de type 1 et la forme spécifique de cette courbe sera déterminée par l'affinité de l'adsorbât vers le soluté, la solubilité et la taille de la molécule de soluté.

Dans notre travail nous examinons en détail les isothermes d'adsorption du phénol.

L'adsorption de phénol en solution aqueuse a été largement étudiée [42,43,44]. De cette littérature on peut extraire les suivants postulats généraux :

- L'adsorption du phénol ($pK_a_{20^\circ C} = 9,89$) sur une surface poreuse dépend du degré de dissociation de l'électrolyte et de la charge superficielle dominante dans la surface solide. Ces deux facteurs sont en relation avec le pH du milieu.
- Il a été montré que l'oxydation superficielle des charbons diminue la quantité du phénol adsorbé.

Les mécanismes d'adsorption du phénol sur une surface carbonée en solution aqueuse ont été discutés dans la littérature :

Conglhin et al [45] indiquent que l'interaction entre la surface du charbon et les composés aromatiques implique des forces dispersives entre les électrons π à la surface du charbon. Une incrémentation de la concentration de ces groupes fonctionnels oxygénés provoque une diminution de la capacité d'adsorption.

Mattson et al [46] concluent que la réactivité des composés phénoliques, est due au système π -électron de l'anneau aromatique, qui se comporte comme accepteur électronique dans un complexe donneur-accepteur.

L'argumentation de Mahajan et al [47] postule que les molécules de phénol forment des ponts d'hydrogène avec les centre polarisés mais, que l'adsorption pour ces sites doit être complétée avec de l'eau. Ces auteurs ont travaillé avec des graphites et avec graphites dopés par remplacement avec bore et ont étudié le changement d'adsorption sur eux. La diminution de l'adsorption du phénol par les charbons oxydés est due à l'incrémentement de la sélectivité pour l'eau et à la diminution des sites d'adsorption et / ou de l'énergie d'interaction.

De cette manière les résultats de Mahajan et al confirment ceux de Conglhin et al.

Kilduff en 1977 [48] propose que les charbons oxydés ont une grande affinité pour l'eau principalement grâce à des association avec les sites acides.

III.2. Approche mathématique de l'adsorption :

Diverses équations mathématiques et modèles théoriques ont été proposées pour décrire les cinétiques et les isothermes d'adsorption. Les plus anciennes et les plus classiques sont les équations de Langmuir et Freundlich.

La cinétique d'adsorption : évolution de la concentration d'un polluant en solution aqueuse au contact avec l'adsorbant en fonction du temps est représentée sur la figure 9.

Concentration en polluant

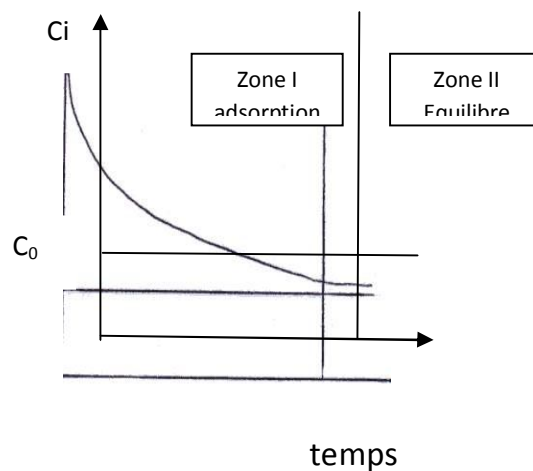


Figure 9 : Evolution de la concentration du polluant en fonction du temps en présence d'un adsorbant

L'isotherme d'adsorption décrit la capacité d'adsorption pour un système donné : adsorbant/adsorbât/solvant, à une température fixée. Elle exprime la quantité de substance adsorbée par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration à l'équilibre de cette substance.

III.2.1. Isotherme de Langmuir :

Ce modèle a été construit en basant sur les hypothèses suivantes :

- Le maximum d'adsorption intervient quand la surface est recouverte d'une monocouche de molécules adsorbées
- L'énergie d'adsorption est constante et indépendante du recouvrement de la surface
- L'adsorption se fait de manière à ce que l'on ait une seule molécule par site, donc aucune interaction n'existe entre les molécules adsorbées.

L'isotherme de Langmuir s'écrit sous la forme suivante :

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (11)$$

Avec :

q_e : quantité de substance adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g ou mol/g)

C_e : concentration à l'équilibre de cette substance (ppm, mg/l ou mol/l)

q_m : capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécule adsorbées), (mg/g ou mol/g)

b : coefficient d'adsorption (l/mg)

$K_L = q_m \cdot b$: constante d'équilibre de Langmuir (ml/mg), reliée à l'enthalpie d'adsorption.

La linéarisation de l'équation (11) conduit à l'expression (12) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (12)$$

La modélisation d'une isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir est illustrée dans la figure 10

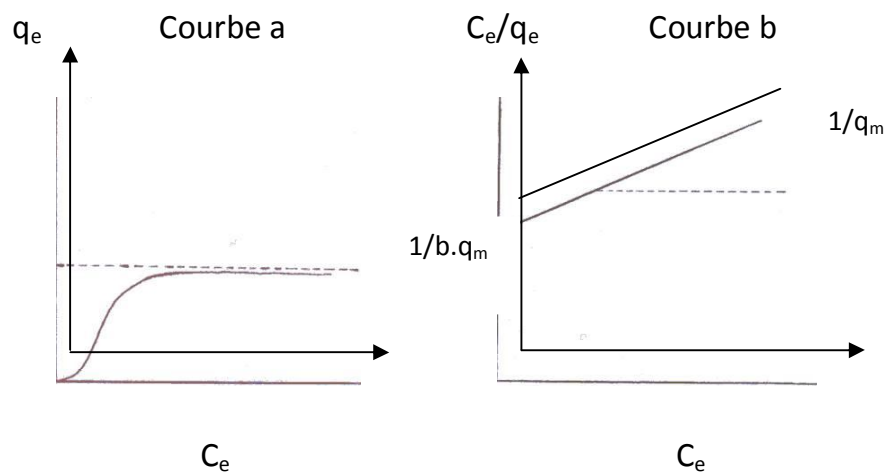


Figure 10 : Isotherme d'adsorption, modèle de Langmuir

(a) courbe expérimentale, (b) modélisation.

III.2.2. Isotherme de Freundlich :

Ce modèle a été développé en 1926 et émet l'hypothèse de plusieurs types de sites d'adsorption d'énergie différente. La densité des sites décroît exponentiellement et obéit à une distribution exponentielle fonction de l'enthalpie d'adsorption. Ce modèle admet la possibilité d'interaction entre les particules adsorbées. L'équation de l'isotherme d'adsorption s'écrit :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (13)$$

Avec :

q_e : quantité de substance adsorbée par unité de poids d'adsorbant (mg/g ou mol/g)

C_e : concentration à l'équilibre de cette substance (ppm, mg/l ou mol/l)

K_f : constante de Freundlich, caractéristique de la capacité d'adsorption relative
 $1/n$: constante indiquant l'intensité de la réaction

La linéarisation de l'équation (13) conduit à l'expression (14)

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (14)$$

La modélisation d'une isotherme d'adsorption selon Freundlich est illustrée dans la figure 11.

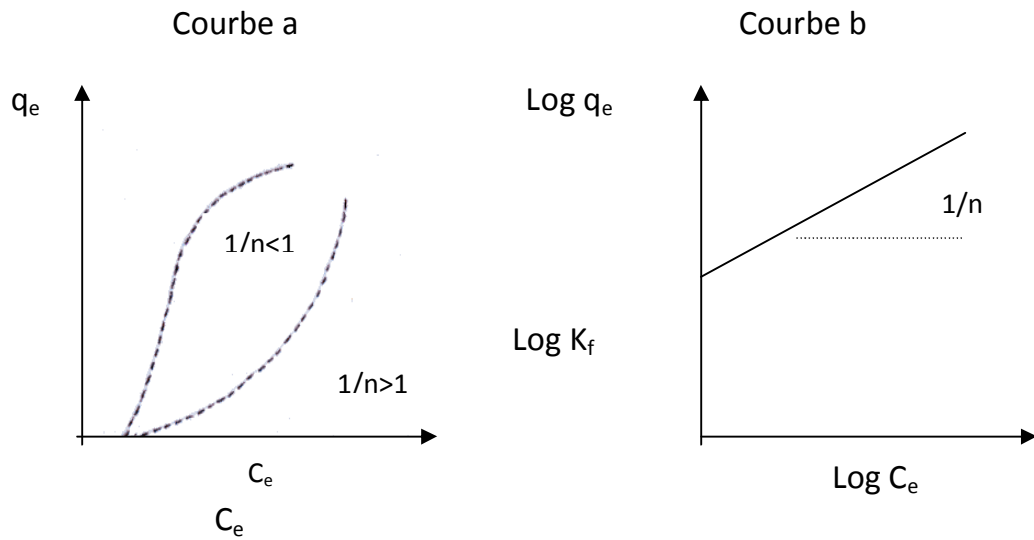


Figure 11 : Isotherme d'adsorption, modèle de Freundlich (a) courbe expérimentale, (b) modélisation

La valeur de la constante $1/n$ indique l'intensité de l'adsorption :

- $n < 1$: adsorbant faible
- $n > 1$: bon adsorbant

La détermination des constantes des équations de deux modèles permet de déterminer si le matériau est favorable ou non à l'adsorption d'un polluant.

VI. Le phénol

Les produits phénoliques constituent un ensemble de composés hydrolysés du benzène [49]. Sous la désignation de « phénols » on comprend également les crésols et les xylols. Ces composés proviennent d'eau résiduaires industrielles, les usines déversant les phénols étant les usines à gaz, les cokeries, les usines d'hydrogénation et de carburants de synthèse, les fabriques de produits dérivés des phénols (par exemple : matière plastique), les industries papetières, etc...., ou d'une dégradation des insecticides [50]. La désinfection de l'eau par le chlore entraîne la formation de chlorophénol dont l'inconvénient majeur est leur goût désagréable. La présence de forte teneur en phénol et dérivés dans l'eau constitue un bon indicateur d'une pollution industrielle [51]. Dans les pays développées et en voie de développement, des lois et des décrets ont été votés concernant la protection de l'environnement, ainsi que l'établissement des normes concernant en particulier la concentration en phénol dans les effluents industriels [52]. Pour l'Algérie, le décret du 10 juillet 1993 a fixé la valeur limite (valeur maximale de phénol) à 0.5 mg/l, par contre la valeur limite à l'étranger est comprise entre 0.5 à 5 mg/l [53].

On peut éliminer le phénol par traitement au charbon ou par combinaison du traitement au charbon et de l'ozonation.

On considère que des traces restantes de 0.5 µg/l correspondent à une élimination du phénol très satisfaisante.

Il faut en effet retenir que les phénols sont biodégradables et que leur traitement par bous activés est efficaces (ainsi, les eaux phénolées de la cokerie de Dilling, en lorraine, voient leur teneur en phénol s'abaisser de 2.5 g/l à 0.1 mg/l [50].

VI.1. Utilisation du phénol :

le phénol est utilisé dans plusieurs domaines [52] :

- industrie des matières plastiques (phénoplastes, polyoxydes, polycarbonates),
- industrie des fibres synthétiques (polyamides...),
- raffinage des pétroles,
- industrie pharmaceutique,
- fabrication de détergents, pesticides (notamment les chlorophénols), colorants, additifs pour huiles, etc....

VI.2. Propriétés physiques :

A 20°C, le phénol pur est un solide qui se présente sous la forme d'une masse cristalline ou d'aiguilles incolores, hygroscopique et d'odeur particulière à la fois acre et douceâtre (limite olfactive : 0.05 ppm). En présence d'impuretés ou sous l'influence de l'humidité, de la lumière, de l'air et de certains catalyseurs comme le cuivre et le fer, ce produit peut se teinter en jaune, brun ou rouge. Le phénol est soluble dans l'eau à raison de 8.7 % en poids à 25 °C et en toutes proportions à 66°C. sa solubilité dans l'eau est de 90 g/l à 20 °C. Il est également très soluble dans de nombreux solvants organiques usuels, notamment l'éthanol, éther et n-octanol. et l'oxyde de diéthyle [52].

Ses principales caractéristiques sont les suivantes :

- formule chimique : C_6H_5OH
- masse molaire : 94.11
- point de fusion : 41°C
- point d'ébullition : 182 °C sous pression atmosphérique.
- Densité (D_4^{25}) (solide) : 1.071.

- Densité (D_4^{50}) (liquide) : 1.049
- Densité de vapeur (air =1) : 3.24
- pH : environ 5 pour une solution aqueuse à 50 g/l (20°C).
- Tension de vapeur :

0.047 Kpa à 25 °C

5.3 Kpa à 100 °C

53.3 Kpa à 160 °C

- Température d'auto-inflammation : 715 °C.
- Limites d'explosivité en volume % dans l'air :

Limite inférieur : 1.5

Limite supérieur : 9.0

VI.3. Propriétés chimiques :

- Par chauffage vers 800°C, le phénol est entièrement décomposé en oxyde de carbone, hydrogène et carbone.
- Il peut réagir vivement avec les oxydants puissants.
- La réduction du phénol en présence de Zinc conduit au benzène.
- De nombreuses réactions de condensation sont possibles avec le phénol, en particulier avec les aldéhydes et les cétones. Elles peuvent être violentes, notamment avec le formaldéhyde.
- A chaud, le phénol liquide attaque l'aluminium, le magnésium, le plomb et le zinc.

VI.4. Toxicité sur l'homme :

VI.4.1. Aiguë :

Les intoxications aiguës professionnelles sont rares et interviennent essentiellement par voie cutanée (produit répandu sur la peau), la faible volatilité du phénol limitant les risques d'inhalation de concentrations importantes. La gravité de l'intoxication cutanée est fonction du temps de contact, de l'étendue de la zone exposée, de la concentration de la solution et de la susceptibilité individuelle du sujet. Les symptômes apparaissent très rapidement (en 15 à 20 minutes) : maux de tête, faiblesse musculaire, étourdissement, troubles de la vision et de l'audition, respiration rapide et irrégulière, pouls faible, perte de conscience, la mort pouvant survenir par défaillance respiratoire (entre 30 minutes et quelques heures après le contact) ; en cas de rémission, on observe des atteintes rénales (oligurie ou anurie) et hépatiques (ictère par nécrose).

VI.4.2. Chronique :

L'intoxication chronique se caractérise par des troubles digestives (vomissements, difficulté à avaler, diarrhée, anorexie), des troubles nerveux (maux de tête, évanouissement, vertiges, troubles mentaux) et des troubles cutanés (érythèmes, eczémas). Ces symptômes sont connus sous le nom de marasme phéniqué. Dans les cas sévères, on note une atteinte hépatique et rénale. Certaines issues fatales ont été rapportées [52].

PARTIE EXPERIMENTALE

V. préparation du charbon :

V.1. charbon brut :

Le matériau qui a subi un traitement de préparation préalable est le bois du pin d'Alep. Après une préoxydation (combustion incomplète) du bois, le matériau est moulu et tamisé pour obtenir une dimension finale de 0.25 mm. une solution aqueuse de H_2SO_4 10 % est mélangée en proportion 1:1 avec le matériau pendant 48 heures comme cela est décrite [54]. Une fois lavé, on laisse sécher sur une planche à température ambiante pendant 6 heures, puis à 110 °C pendant 24 heures dans une étuve. On obtient un charbon, d'une couleur noir homogène, c'est le charbon brut.

V.2. processus d'activation du charbon brut :

Cendres :

Les cendres sont le critère utilisé pour la détermination de la contamination en produits inorganiques dans les matériaux de départ. Si le pourcentage en cendres déterminé est trop élevé, on effectue un nettoyage du type décrit ci-dessus.

Un échantillon entre 1 et 2 gr, tamisé entre 0.15 et 0.25 mm, est séché à l'étuve pendant 12 heures puis placé dans une capsule de porcelaine. Cette capsule est introduite dans un four horizontal ouvert à l'air. On chauffe pendant une demi-heure jusqu'à 773 °K et pendant 4 heures jusqu'à 1085 °K. une fois que l'incinération est terminée on laisse refroidir le four et on pèse la capsule.

	Matériau			
	Noyau d'abricot	Coquille d'amande	Noyau de cerise	Pépins de raisin
Pourcentage en Cendre,%	1.1	1.9	7.3	3.45

Tableau 4 : taux des cendres typiques de différents précurseurs végétaux [55]

La préoxydation :

La préoxydation s'effectue sur le bois de pin une fois nettoyé et séché ou sur le pyrolysate. Un échantillon d'environ 15 g est placé sur une planche d'aluminium dans un four avec un courant d'air d'environ 160 cm³/min. ensuite, On chauffe à 270°C avec une vitesse de 15°C/min durant 68 heures.

V.3. La pyrolyse :

Pour réaliser la pyrolyse le matériau doit être préalablement nettoyé et séché. Ensuite, un échantillon d'environ 30 gr (Figure 12) est placé dans un réacteur en quartz (A) lui-même contenu dans un four horizontal (B). On effectue une purge pendant 15 minutes à l'argon, introduit par (C) et évacué par (F). ensuite on commence à chauffer. Pendant le chauffage on distille les fractions liquides obtenus au fur et à mesure qu'on chauffe à l'aide d'un réfrigérant (D) dans (E). une fois on arrive à la température de pyrolyse l'échantillon reste à la température choisie pendant le temps de permanence ou « Soaking time ».

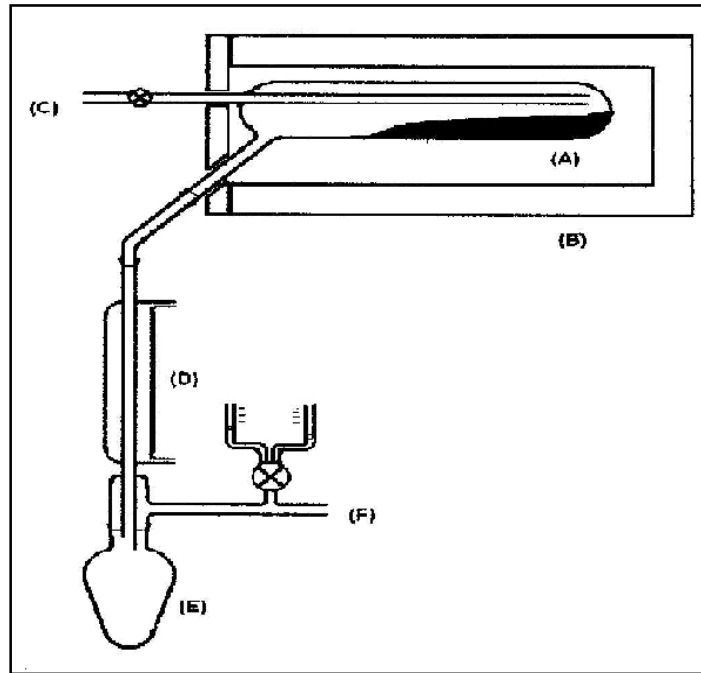


Figure 12 : Représentation schématique du montage utilisé pour la pyrolyse .

condition générales de la pyrolyse utilisée dans ce travail

- Vitesse de chauffage : Entre 11 et 15 °C/min.
- Débit d'argon : Entre 150 et 180 cm³/min.
- Température de la pyrolyse : La température de pyrolyse est le paramètre variable de nos pyrolyses. Les pyrolyses sont exécutées entre 400 et 900°C.
- Le temps de permanence à la température finale (Soaking time) est d'une heure.

V.4. L'activation physique :

Pour la fabrication de tous nos charbons activés nous avons choisi l'activation physique au moyen de CO₂ ou de vapeur d'eau entre 750 et 900 °C.

pour réaliser une activation avec l'H₂O/Ar on utilise le montage représenté dans la figure 13. un échantillon d'environ 5 gr du pyrolysats est placé dans une nacelle allongée, en céramique (A), introduite dans un réacteur en

quartz (B). une fois la nacelle dans le four (C) et le système isolé, on passe un courant d'argon entre (D) et (E) pendant 15 minutes à température ambiante. Le système est ensuite chauffé à 11 – 15°C/min jusqu'à la température d'activation choisie. Dans le ballon (F) on chauffe de l'eau désionisée jusqu'à 70 °C contrôlé par le thermomètre (G). Lorsque le four a atteint la température désirée on fait passer l'argon à travers l'eau et ensuite sur (A), après le temps d'activation on arrête le courant d'argon.

Pour l'activation physique au CO₂ on remplace Ar par le CO₂ et on fait tous le processus uniquement avec du CO₂.

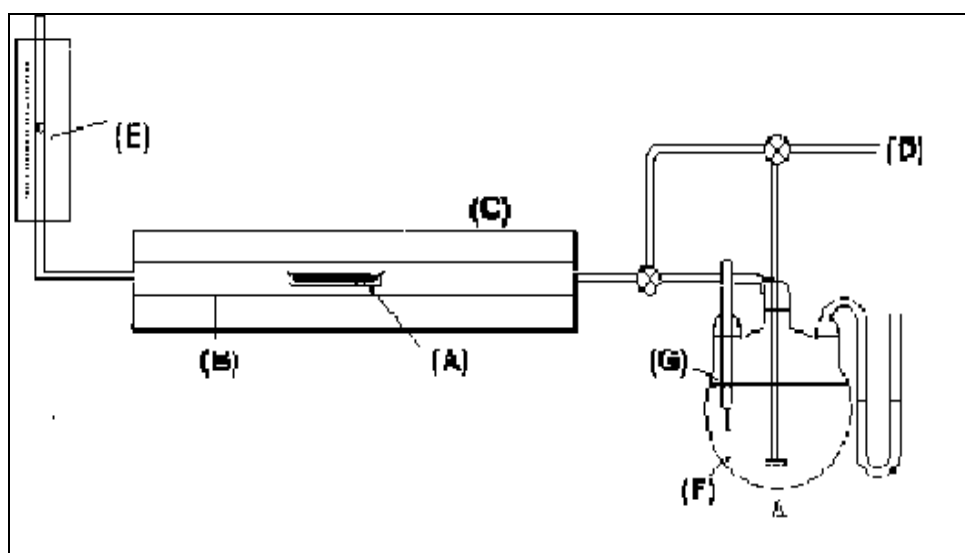


Figure 13 : Représentation schématique du montage utilisé pour l'activation physique.

Condition générales de l'activation à la vapeur d'eau et au CO₂ :

- vitesse de chauffage ; Entre 11 et 15 °C/min.
- débit d'argon, mélange H₂O/Ar ou CO₂/Ar : Entre 150 et 180 cm³/min.
- température d'activation : Toujours supérieure ou égale à la température de pyrolyse. Les activations son faites entre 750°C et 900°C.
- le temps d'activation dépend du matériau de départ et de burn-off désiré.

L'oxydation des charbons activés :

L'oxydation des charbons activés en solution est une méthode facile pour introduire des groupes fonctionnels à la surface du charbon.

Elle peut se faire avec (NH₄)₂S₂H₈ comme décrit par divers auteurs [55,56].

Des échantillon de 1 gr de charbon sont immergés dans 10 ml de solution de (NH₄)₂S₂H₈ saturée en H₂SO₄ 1 M. le mélange est thermostaté à 298°K, avec agitation constante, et l'oxydation a lieu durant différentes périodes de temps (h). ensuite le charbon est nettoyé par extraction au soxhlet avec de l'eau désionisée durant 24 heures ou jusqu'à l'absence de sulfates. Finalement, le charbon est séché à température ambiante et puis à l'étuve à 110 °C pendant 12 heures [7].

V.5. L'activation chimique :

Dans l'activation « chimique », le précurseur est d'abord imprégné par un agent activant, généralement déshydratant puis traité thermiquement jusqu'à une température de 400 à 700 °C. Ce procédé ne requiert qu'une seule étape, sans carbonisation préalable. Les réactifs les plus souvent cités dans la littérature sont : l'acide phosphorique H₃PO₄, le chlorure de zinc ZnCl₂, le sulfure de potassium K₂S, ou encore l'hydroxyde de potassium KOH. Cette activation s'effectue le plus souvent dans une atmosphère non contrôlée,

constituée des gaz de pyrolyse et de combustion (mélange d'air, de vapeur d'eau, de gaz carbonique...).

L'activation « chimique » est un procédé relativement ancien qui permet d'augmenter le rendement par rapport au procédé « physique ». Les agents d'activation chimique réduisent la formation de goudrons et augmentent ainsi le rendement [57].

M.T.Gonzalez et al [58], ont montré que l'agent chimique activant modifie non seulement la porosité mais aussi les propriétés chimique de surface ce qui intervient donc dans les propriétés chimisorption, et dans les opérations de séparation ou de filtration. L'agent chimique incorporé à l'intérieur du précurseur réagit avec les produits résultants de la décomposition thermique du précurseur, afin de réduire l'évolution de matières volatiles et inhibe le rétrécissement de la particule. La conversion du précurseur en charbon est grande, et une fois l'activant chimique est éliminé après le traitement thermique, une grande porosité est formée [59].

La surface maximale développée de la carbonisation des précurseurs, en l'absence d'agent chimique activant, est pour la cellulose comme pour la lignine de l'ordre de 350 m²/g, pour une température située entre 600 °C et 700 °C. en plus du comportement mécanique très médiocre de ces carbonisâtes, ces surfaces demeurent trop faibles pour l'utilisation de ces produits comme adsorbants.

Dans toute les cas, le carbonisât résultant du précurseur en l'absence d'agent activant, a une petite capacité d'adsorption, afin d'augmenter la porosité, la carbonisation devrait se faire par addition des substances chimiques.

Nous présenterons ici les deux procédés classiques de l'activation chimique les plus couramment utilisés :

- Activation par $ZnCl_2$
- Activation par H_3PO_4 .

V.5.1. Activation par le chlorure de zinc ($ZnCl_2$) :

La propriété commune à toutes les substances chimiques utilisées dans le processus d'activation chimique est la déshydratation, ces substances influencent la décomposition pyrolytique, et inhibent la formation des goudrons ; ils augmentent ainsi le rendement.

L'halogénure de zinc $ZnCl_2$ est utilisé pour l'activation des matériaux lignocellulosiques tels que les coques de noix de coco et les noyaux de fruits.

F.Rodriguez-Reinoso et al [60], ont montré que le chlorure de zinc empêche la formation de goudrons et augmente le rendement en charbon actif de 20 % par rapport au procédé « physique ».

Le charbon actif obtenu par ce procédé est essentiellement microporeux, la microporosité dépend du rapport massique Zn/précurseur (X_{Zn}) ; ainsi pour un rapport inférieur à 0.3, il y a formation d'une structure microporeuse, le rendement étant alors maximum entre 0.2 et 0.3. pour des rapports compris entre 0.3 et 1, une mésoporosité se forme en plus de la microporosité, il y a alors compétition entre la formation de la microporosité, et l'élargissement des pores conduisant ainsi à l'obtention d'une mésoporosité. Pour un rapport Zn/précurseur (X_{Zn}) >1, la mésoporosité diminue au profit de la microporosité. Un charbon actif typique est obtenu, en utilisant un rapport de 0.20 g Zn/masse (g) du précurseur, $X_{Zn} = 0.20$, avec une surface BET autour de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, et un rendement supérieur à 40 % [61].

L'homogénéité de la structure poreuse est détruite dès que ce rapport devient supérieur à 1 ; cela est probablement dû à une mauvaise répartition de l'agent activant dans le précurseur : les particules se gonflent et conduisent au développement d'une structure macroporeuse. Après l'étape d'activation, l'extraction complète de $ZnCl_2$ est alors nécessaire, elle exige cependant un lavage très poussé, créant par là une porosité [62].

V.5.2. Activation par acide phosphorique (H_3PO_4) :

Cet agent chimique est utilisé pour des précurseurs lignocellulosiques. Le traitement par cet acide permet d'accélérer la carbonisation des précurseurs précités à des températures plus basses que celles utilisées lors de leur carbonisation directe. En effet un échantillon traité avec l'acide phosphorique à 450 °C a un rapport atomique H/C similaire à celui d'un échantillon traité à 550°C.

Les travaux de P.Magne et al [63], E.J.Hippo et al [64], ont mis en évidence le rôle des phosphates comme agents inhibiteurs de la réaction d'oxydation de la surface du graphites par l'air. Ces phosphates neutralisent d'abord les impuretés minérales susceptibles de jouer un rôle catalytique pour l'oxydation. Ils interviennent ensuite pour inhiber la réactivité des atomes de carbone avec l'oxygène par la formation des complexes.

Il est connu qu'au delà de 100 °C, l'acide phosphorique réagit avec l'amylose (amidon), dont la structure chimique est comparable à celle de la cellulose et qui est dérivée du même monomère, le glucose [65].

Par son caractère d'agent de polymérisation, l'acide phosphorique favorise le développement d'une structure tridimensionnelle, donc de la porosité, et par suite l'obtention d'un bon rendement. La formation de telles structures tridimensionnelles est assurée par des ponts qui réticulent les couches aromatiques. Ces derniers sont sélectivement plus réactifs pour

former des fonctions oxygénées lors d'une oxydation, et augmenter ainsi la porosité [66].

D'après ce qui précède, on peut supposer que l'activation par addition des agents chimiques tels que le chlorure de zinc et l'acide phosphorique, favorise la réticulation des couches aromatiques appartenant à des USB voisines, ce qui développerait leur désorientation et donc une mésoporosité. La formation de telles structures tridimensionnelles par réticulation expliquerait la compacité, et les propriétés mécaniques d'un échantillon traité thermiquement sans agents activants. **USB** : Unités Structurales de Bases.

V.6. Caractéristique et origine du charbon utilisé :

Origine	Bois de Pin d'Alep
Coéficiant d'uniformité	1.42
Fiabilité	50
Cendre en %	3.45
Surface BET en cm ² /g	1050
Indice phénol	30

Tableau 5 : caractéristique du charbon de pin d'Alep.

Les données sont nombreuses [67] :

- la friabilité ou l'attrition indique la possibilité d'une régénération .
- la surface spécifique BET est déterminée par le test d'adsorption du diazote . Il s'agit d'une adsorption phase gaz – phase solide toujours supérieure à l'adsorption liquide – solide mise en jeu lors du fonctionnement du charbon .

- l'indice phénol indique la capacité du charbon à fixer des solutés de nature

aromatique tel que certains pesticides comme les triazines.

V.7. Dosage des fonctions chimiques acides de surface :

Parmi les nombreuses méthodes [68] de détermination des fonctions acides superficielles, nous avons choisi celle de Boehm [69] car elle est facile à mettre en œuvre et tout en nécessitant peu de produit, elle permet de doser pratiquement toutes les fonctions acides oxygénées connues jusqu'à présent.

V.7.1. Principe de la méthode :

Cette méthode, relativement simple permet d'avoir des résultats assez précis.

Boehm [69] a mis en évidence quatre groupes de fonctions acides sur les charbons et les noirs de carbone. La distinction entre les acides de force différentes se fait au moyen de bases de basicité croissante : NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH et NaOC_2H_5 .

Ces quatre groupes sont caractérisés de la manière suivante :

Groupe I : obtenu par neutralisation avec NaHCO_3 . Constitué de fonctions carboxyles, c'est le groupe le plus acide.

Groupe II : obtenu par différence entre les consommations de Na_2CO_3 et de NaHCO_3 . Il correspond aux fonctions carboxyles plus faibles, vraisemblablement de type lactone.

Groupe III : obtenu par différence entre les consommations de NaOH et Na_2CO_3 . Il comprend les fonctions hydroxyles de type phénoliques.

Groupe IV : obtenu par différence entre les consommation de NaOC_2H_5 et NaOH . Il comporte des fonctions acides faibles, vraisemblablement de type carbonyle [69] (lactone).

Dans le cas des charbons très oxydés, Boehm remarqua que ces quatre groupes sont présents en quantités équivalentes ; c'est à dire que les quantités de base consommées forment entre elles des rapports simples et égaux à 1, 2, 3 et 4.

Ce qui amena Boehm à proposer des modèles de structure chimique de la surface des charbons ; notamment celui représenté figure 14.

Cependant de tels modèles doivent être considérés avec une certaine prudence ; étant donné que les propriétés d'une fonction chimique donnée peuvent être plus ou moins influencées par les fonctions chimiques voisines.

D'autres part, on peut observer des rapports différents entre les teneurs en ces quatre groupements fonctionnels [68].

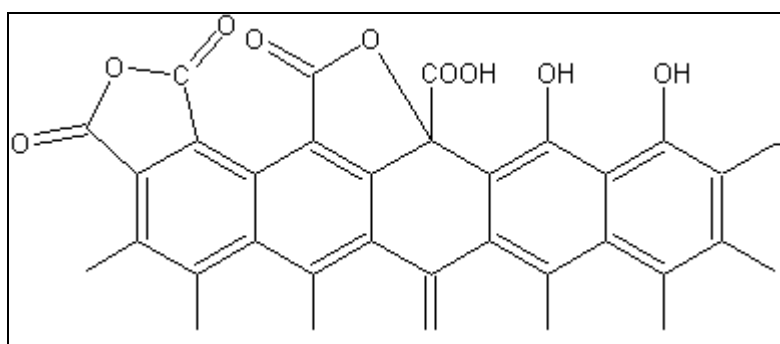


Figure 14 : structure proposée par Boehm

V.7.2. Mode opératoire :

Une quantité déterminée de charbon (0.5 g) est agitée pendant 72 heures en présence d'une solution basique décimale.

La quantité de base consommée par le charbon est déterminée par titration d'une partie aliquote de la solution surnageante au moyen d'une solution d'acide chlorhydrique N/10. on utilisant Hélianthine pour NaHCO_3 et Na_2CO_3 , Phénophtalène pour NaOH et NaOC_2H_5 . le dosage est effectué avec un PH mètre (Inolab Level L (WTW)).

Les 4 groupements sont : acides carboxyliques, esters cycliques, phénol et carbonyles.

Et pour la basicité du surface on mélange 0,5 g du charbon avec 50 ml d'une solution HCl (0,1 N) agiter pendant 72 heures. Après filtration 10 cm^3 du filtrat sont dosé avec NaOH 0,1 N en présence de phénolphtalène.

Nous avons déterminés les 4 groupements des fonctions de surface de ce matériau, sont illustrés sur les figures 15, 16, 17 et 18 suivantes :

V.7.3. Résultats :

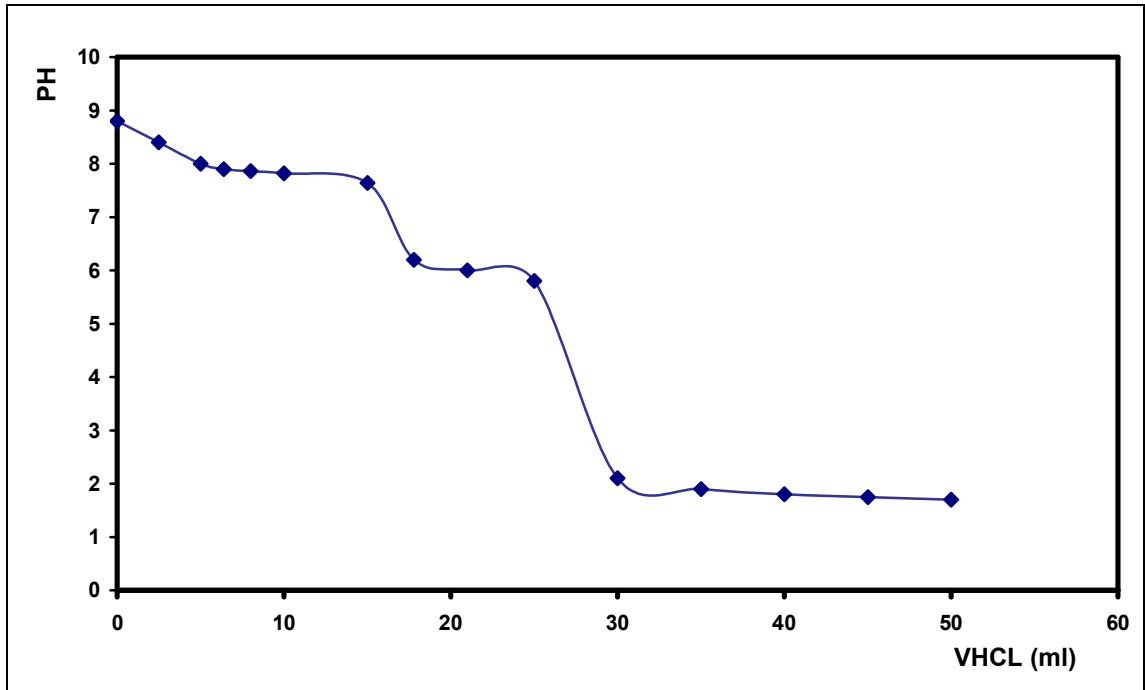


Figure 15 : dosage des fonction carboxylique(Groupe I)

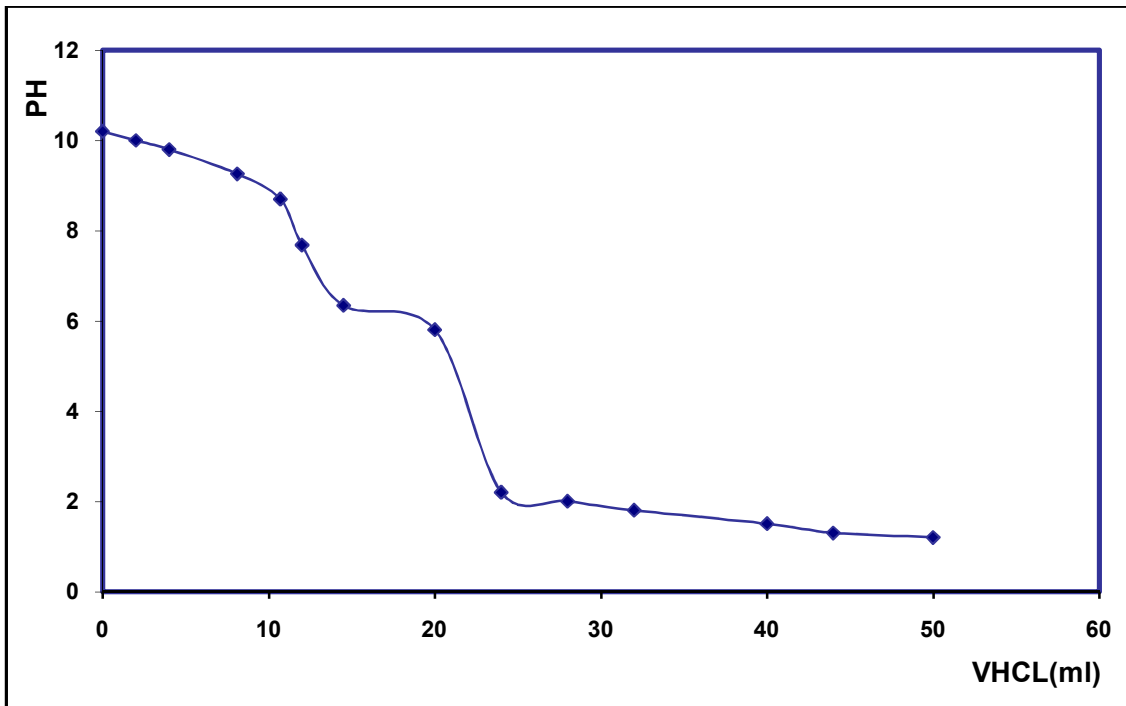


Figure 16 : dosage des fonctions carboxyles plus faibles (Groupe II).

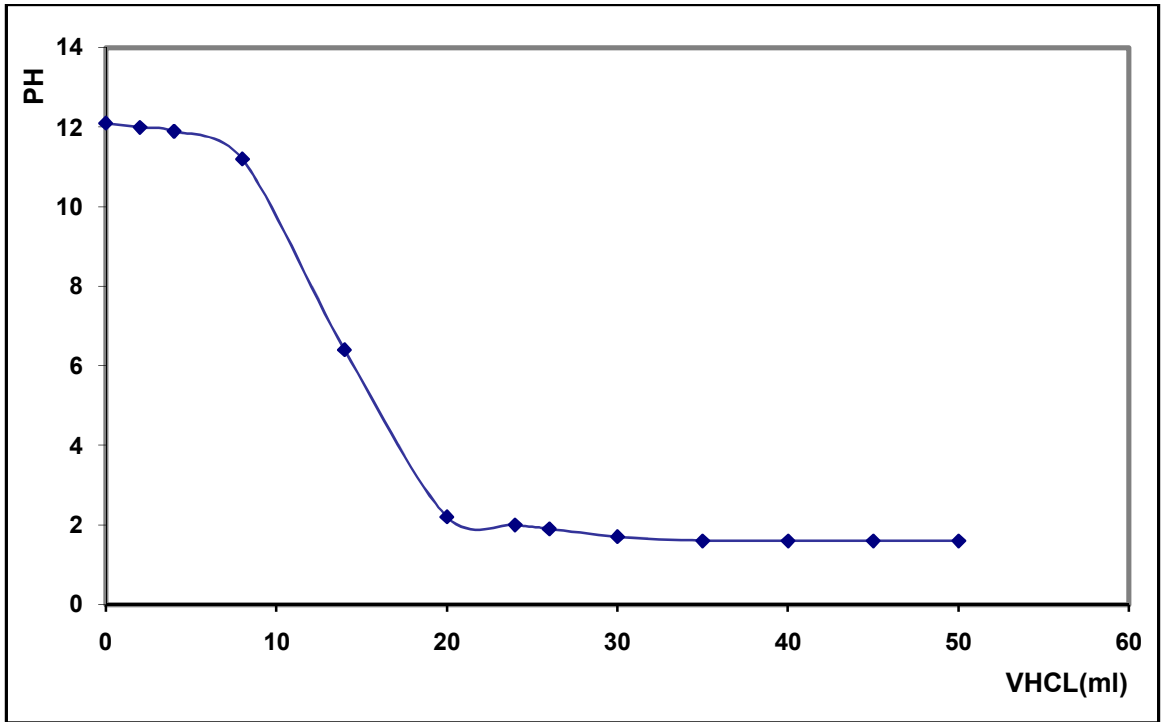


Figure 17 : dosage des fonctions hydroxyles (Groupe III).

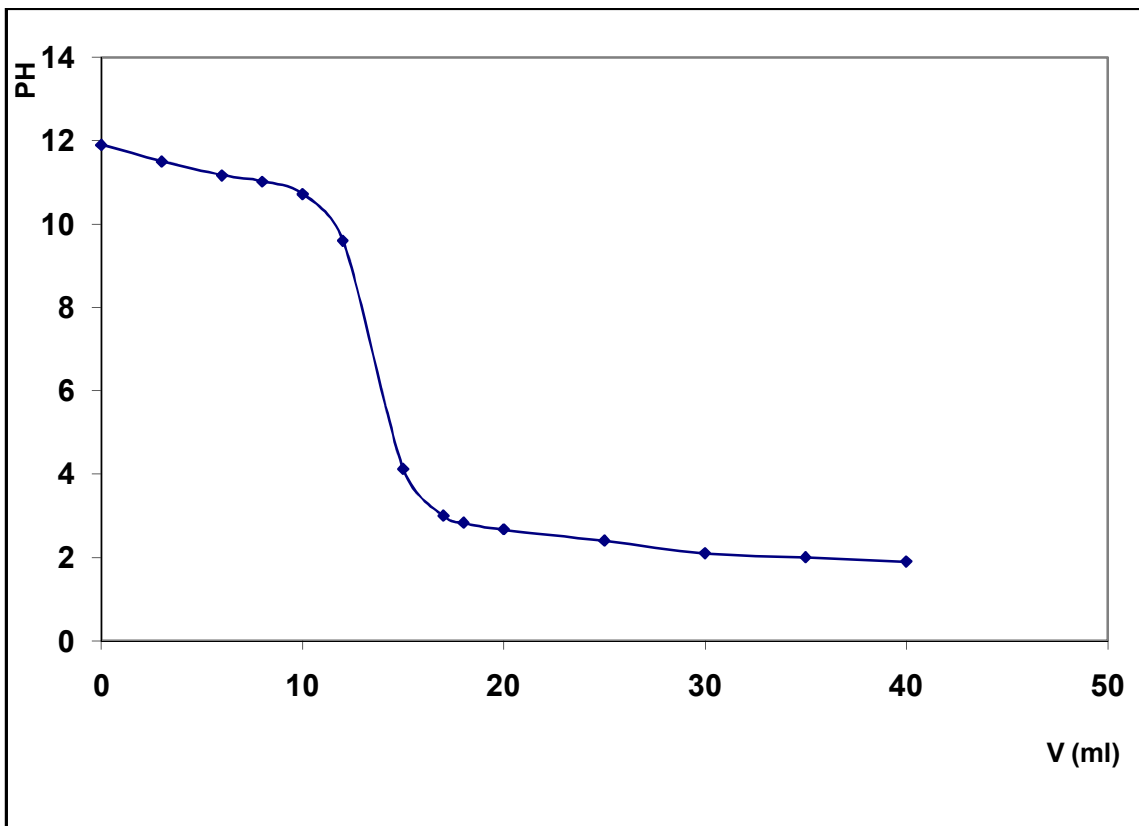


Figure 18 : dosage des fonctions carbonyles (Groupe VI).

Les résultats des fonctions de surface sont récapitulés dans le tableau 6.

Nature du charbon	G: I méq/g	G: II méq/g	G :III méq/g	G :IV méq/g	Σ méq/g
Charbon brut	0.178	0.041	0.108	0	0.327

Tableau 6 : Fonctions de surface du charbon brut

Interprétation :

L'examen des résultats expérimentaux obtenus, montre que les groupements superficiels, I, II et III du charbon traité par l'acide sulfurique sont dominants, et que le groupement IV est nul. Les résultats sont dû probablement à l'échange entre les ions métalliques de la surface du charbon sous forme de sels ou oxydes et les protons de la solutions acide sulfurique qui a lieu au cours de lavage. Le dosage en retour de l'excès des quatre bases est long et présente des caractéristiques donnent lieu à des courbes de titrations différents des courbes classiques et suggère l'existence d'une couche de gaz carbonique se trouvant dans un état particulier et réagissant comme des groupements carbonylées.

V.8. Mesure des surfaces spécifiques B.E.T :

V.8.1. Généralités :

La mesure de la qualité de gaz physisorbé (généralement l'azote ou l'argon) à la surface du matériau (charbon), permet de déterminer son aire spécifique exprimée en $m^2.g^{-1}$, et la distribution de la taille, des pores. La mesure est faite, le plus souvent, selon la méthode de Brunauer, Emmet et Teller notée B.E.T. développée d'après la théorie de Langmuir [71]. Connaissant la surface occupée par une molécule d'azote (16.1 \AA^2), à sa température liquide ($76.87 \text{ }^\circ\text{K}$), le nombre de molécules absorbées permet d'évaluer l'aire spécifique totale de matériau. Ces auteurs ont établi

l'équation de l'isotherme en tenant compte de la formation de multicouches dès le début de l'adsorption. Il ont supposé qu'à l'équilibre la vitesse de formation des couches est égale à leur vitesse de disparition, ce qui permet de formuler l'équation B.E.T :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

P : pression d'équilibre.

P₀ : pression saturante.

V : volume adsorbé à la pression d'équilibre.

V_m : volume de gaz correspond à une monocouche.

C : constant qui dépend du gaz.

V.8.2. Appareillage :

Ces mesures des surfaces spécifiques sont réalisées, sur 0.5 à 1 g d'échantillon, selon la méthode de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T), avec le benzène à 25 °C comme adsorbant.

L'appareil utilisé est un B.E.T de marque (Micrometics, Flowsorb II); on fait un dégazage préliminaire sous vide vers 100 °C, la poudre est balayée par un flux gazeux à 30 % benzène, et la méthode est à 1 point de mesure.

V.8.3. Expression des résultats :

Les résultats donnant les surfaces spécifiques d'un échantillon exprimé en m².g⁻¹, sont consignés dans le tableau 7.

Echantillon	Surface spécifique m ² .g ⁻¹
Charbon brute	410 (*)
Charbon activé	1050 [67]

Tableau 7 : Surfaces spécifiques B.E.T des charbons brut et actif préparé

La différence entre les deux surfaces spécifiques est due à la transformation physico-chimique pendant l'activation, puisque les deux échantillons sont de même origine de bois de pin.

Au vu de ces résultats, notre charbon actif possède des caractéristiques surface spécifique s'indexe parfaitement dans les normes préconisées pour un charbon commercial.

(*) : Laboratoire chimie appliqué Saint Avolde - France.

VI. Isotherme d'adsorption du phénol à partir de solutions aqueuses

Les isothermes d'adsorption du phénol à partir de solutions aqueuses ont été décrites en détail par [72].

Déterminer la technique fait appel aux étapes suivantes :

VI.1. Domaine des concentrations :

Le spectromètre que nous avons utilisé, un spectromètre LANBDA 800 Perkin-Elmer UV/VIS, permet de mesurer directement les densités optiques en fonction de la longueur d'onde d'adsorption maximale (λ_{max}) pour le phénol se trouve à 270 nm, et les coefficients d'adsorption molaire, ϵ_{max} , est à peu-près de 1450 pour le phénol.

Pour ne pas dépasser une densité optique de 1.5 les concentration des solutions à doser ne doivent pas dépasser en général une millimole par litre.

Il s'agit d'un domaine de faible concentrations qui correspond à des quantités de dérivés benzéniques de l'ordre de 100 parties par million (100 p.p.m). c'est cependant un domaine de concentrations correspondant déjà à des eaux dangereuse pour la faune et la flore aquatiques, et non potables.

VI.2. Etalonnage des solutions :

Pour le phénol, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée. A partir de cette solution mère, nous préparons par dilutions successives une série de solutions de concentrations bien déterminées. Ces solutions sont passées au spectromètre ultra-violet. Nous établissons alors la droite représentant la densité optique, A, au maximum de la bande d'adsorption, en fonction de la concentration, C, en moles par litre.

On trouve bien la droite représentée la relation classique :

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l$$

Nous avons obtenu des spectres très nets caractérisés par des λ_{\max} et de ε_{\max} , que nous pouvons comparer avec ceux de la littérature.

produit	$\lambda_{\max}(a)$ (nm)	ε_{\max} (a)	$\lambda_{\max.exp}$ (nm)	$\varepsilon_{\max.exp}$	l (cm)
phénol	270	1450	270	1449	1

Tableau 8 : comparaison avec les données de la littérature

(a) : référence [73].

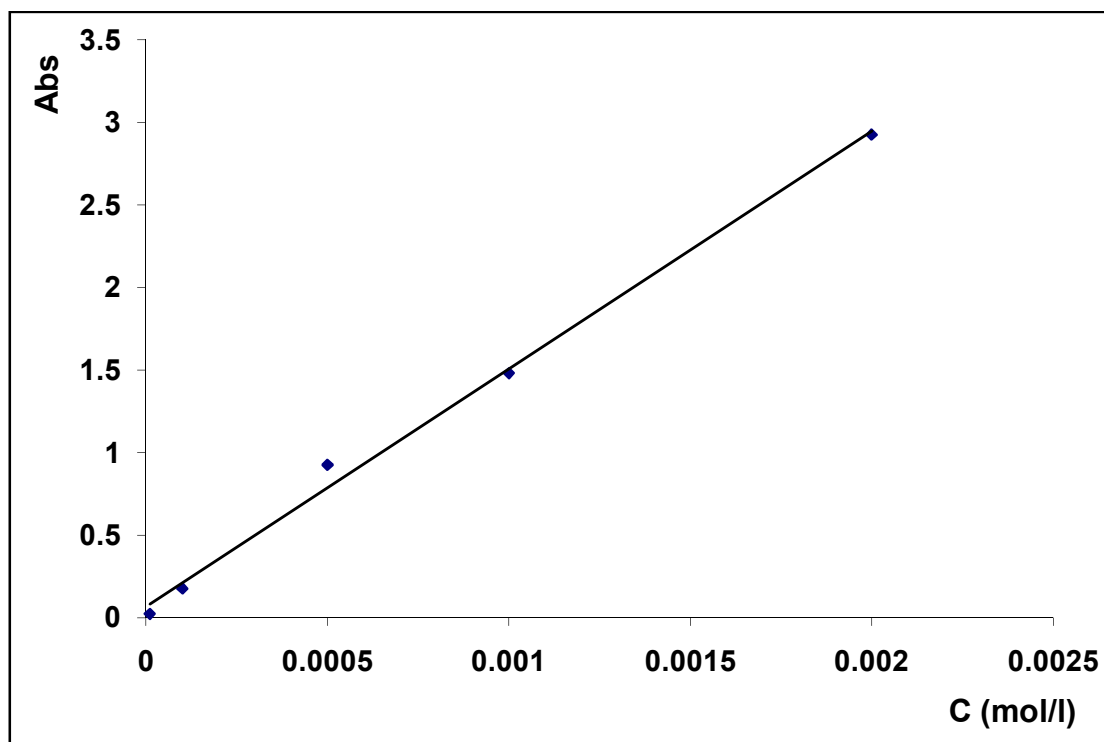


Figure 19 : courbe d'étalonnage du phénol dans l'eau

VI.3. Mode opératoire :

Nous avons utilisé des solutions mères de concentration égale à une millimole par litre.

Un échantillon de 1 g de charbon brut est versé dans 500 ml de solution de phénol d'une concentration de 10^{-3} mole/l. des aliquotes sont prise tous les 5 minutes que l'on filtre et que l'on analyse par spectrométrie ultra-violet, ce qui nous permet d'avoir la concentration à partir de la droit de calibration, les temps de contact varient de 5 à 130 mn.

On fait la même chose pour un charbon activé.

Dans nos expériences, la température de travail était de 293 °K, le PH du milieu et de 6.8, et la vitesse d'agitation était de 200 tr/min.

VI.4. Spectre ultra-violet (UV-Vis)

VI.4.1. principe :

Un spectre dans l'UV-Vis est une courbe précisant les variations d'absorption d'énergie pour une substance exposée à ces radiations. La courbe représente l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence. La position du ou des maximum(s) d'absorption (λ_{max}) correspond à la longueur d'onde de la radiation dont l'énergie provoque la transition électronique.

Plusieurs techniques instrumentales reposent sur l'interaction des radiations lumineuses avec la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge nommé l'UV-Visible, soit entre 180 nm et 1100 nm.

Cette partie du spectre qui englobe les radiations visibles pour l'œil humain, a été abondamment étudiée du point de vue fondamental. Elle est relativement pauvre en informations concernant les structures des composés. Par contre l'absorbance des composés dans le proche UV et le Visible est exploitée de manière intensive en analyse quantitative par l'application de la loi de Beer-Lambert.

VI.4.2. Spectre électroniques :

Le spectre, document de base fourni par le spectrophotomètre correspond au tracé des variations d'absorbance en fonction de la longueur d'onde exprimée en (nm). Lorsque les atomes s'unissent pour former des molécules, il apparaît des orbitales moléculaires (O.M). A l'état fondamental, les électrons des liaisons occupent des orbitales dont les énergies sont les plus basses. L'absorption de photons se traduit par des transitions des électrons engagés dans les O.M et qui sont situées à la frontière entre les dernières

niveaux occupés de l'état fondamental et les premières niveaux non occupés des états excités.

Les transitions possible sont :

- Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

la grande stabilité des liaisons σ des composés organiques se traduit par un écart important entre les niveaux orbitales frontières correspondants. Cette transition demande beaucoup d'énergie.

- Transition $n \rightarrow \pi^*$

Cette transition est associée aux groupes carbonyle, thiocarbonyle, nitroso. Elle résulte du passage d'un électron d'une orbitale moléculaire liant n à un O.M antiliant π^* . Ce type de transition est rencontré dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublet électronique appartenant à un composé insaturé.

- Transition $n \rightarrow \sigma^*$

le transfert d'un électron d'une paire libre (doublet n) des atomes tels que O, N, S, X (X : halogène) à un niveau σ^* est observé pour les alcools vers 180 nm.

- Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

les composés, qui possèdent une double liaison éthylénique isolée conduisent à une forte bande d'absorption.

VII. Résultats et interprétation

VII.1. Cinétique du charbon activé :

Masse du charbon (g)	1															
Volume de la solution (ml)	500															
Temps de contact (mn)	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
Ct . 10 ⁴ (mol/l)	10	3.6	2.69	1.94	1.87	1.58	1.49	1.13	1.16	1.08	0.88	0.97	0.77	1	0.72	0.72
Cads . 10 ⁴ (mol/l)	0	6.4	7.31	8.06	8.13	8.42	8.51	8.87	8.84	8.92	9.12	9.03	9.23	9	9.28	9.28

Tableau 9 : Cinétique du charbon activé.

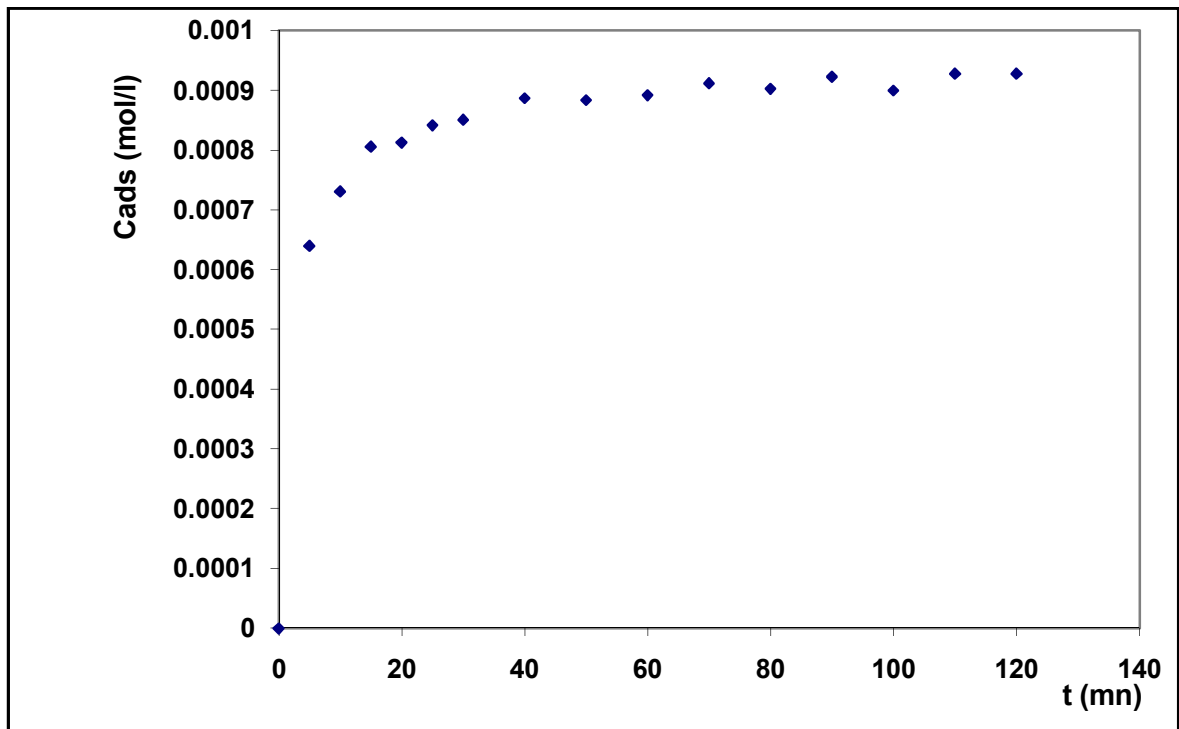


Figure 20 : cinétique de fixation du phénol sur charbon activé

Interprétation :

Nous remarquons qu'au bout de 5 min de contact de la solution phénol avec du charbon activé, nous avons 64 % de rétention du phénol, et au bout de 30 min, nous avons 85 %.

En plus, nous remarquons que l'équilibre est pratiquement atteint au bout de 60 min de contact, là où la quantité du phénol adsorbée est à peu près la même que celle adsorbée après 120 min.

Nous constatons également l'efficacité de ce charbon activé est importante ; car son rendement de rétention du phénol à l'équilibre est de 92 % ce qui est une valeur très importante.

Par ailleurs, et d'après la cinétique d'adsorption obtenue, nous affirmons que 2 gr de ce charbon est une quantité suffisante pouvant purifier 92 % d'un litre d'eau contenant 0.094 gr de phénol.

VII.2. Cinétique du charbon brut :

Masse du charbon (g)	1																
Volume de la solution (ml)	500																
Temps de contact (mn)	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130
Ct . 10 ⁴ (mol/l)	10	9.7	9.6	9.55	9.47	9.45	9.44	9.33	9.29	9.28	9.27	9.26	9.21	9.20	9.21	9.20	9.20
Cads. 10 ⁴ (mol/l)	0	0.283	0.4	0.448	0.525	0.548	0.555	0.666	0.703	0.716	0.726	0.735	0.77	0.789	0.793	0.789	0.796

Tableau 10 : Cinétique du charbon brut.

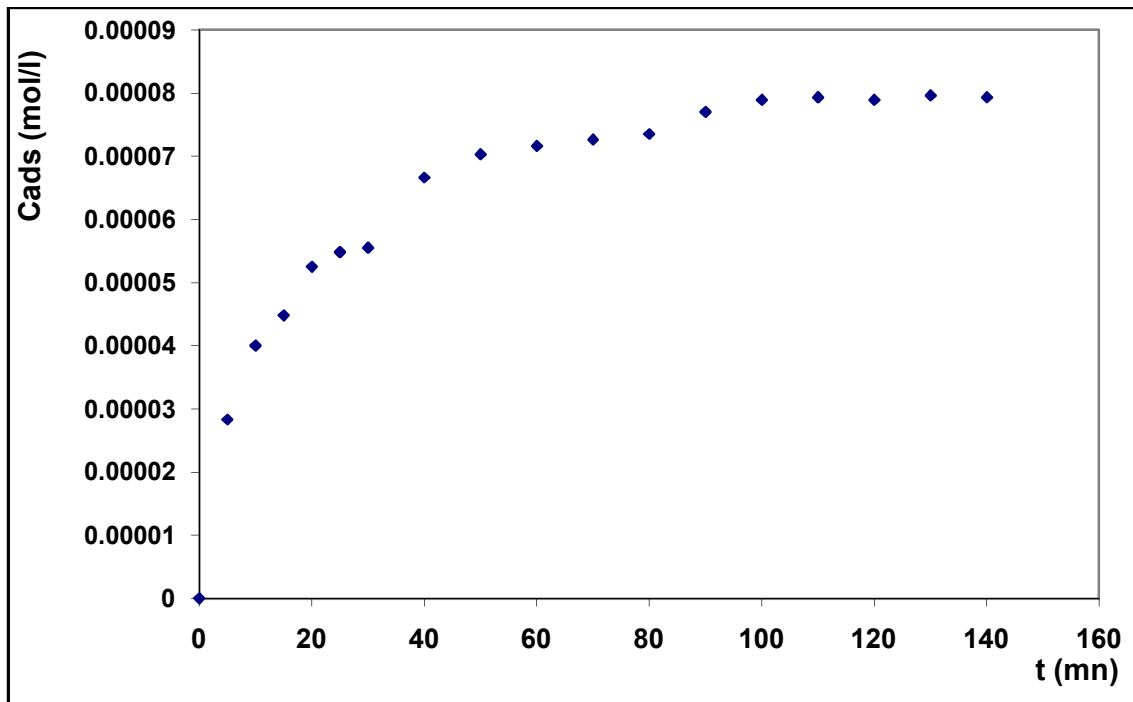


Figure 21 : cinétique de fixation du phénol sur le charbon brut.

Interprétation :

Pour le charbon brute, nous remarquons que l'équilibre est atteint au bout de 100 min de contact.

Nous constatons que l'efficacité de ce charbon n'est pas aussi importante que le charbon activé car son rendement de rétention du phénol à l'équilibre est de 8 % ce qui est une valeur 10 fois inférieur que celle du charbon activé.

VII.3. Etude thermodynamique :

Les isothermes d'adsorption sont tracés par la méthode dite de simple équilibre.

La méthode consiste à déterminer la concentration à l'équilibre C_{eq} pour différentes concentrations en phénol. Pour cela après avoir déterminer les conditions optimales de fixation (temps de contact, paramètres cinétiques),

500 ml d'une solution de phénol à une concentration initiale fixée est agitée en présence de 1 gr de charbon actif pendant 60 mn, à un pH=6.9.

Le surnageant est dosé par méthode spectrométrique à l'aide d'un spectromètre UV/Vis.

Les résultats sont donnés dans le tableau 11.

Masse du charbon (g)	1			
Volume de la solution (ml)	500			
Temps de contact (mn)	60			
Ci Phénol (mol/l)	10^{-3}	8.10^{-4}	6.10^{-4}	4.10^{-4}
Ceq (mol/l)	$10.8 \cdot 10^{-5}$	$8.3 \cdot 10^{-5}$	$5.1 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-5}$
Qe	0.446	0.3585	0.2745	0.1805
1/Qe	2.242	2.7894	3.642	5.54
1/Ceq	9259.25	12048.19	19607.84	25641.02
Log Qe	-0.356	-0.445	-0.561	-0.743
Log Ceq	-3.966	-4.08	-4.29	-4.408
% d'Adsorption	89.2 %	89.26 %	91.5 %	90.25 %

Tableau 11 : Isotherme de fixation du phénol sur charbon activé

Les figures 22 et 23 donnent les représentations des modèles de Langmuir et Freundlich.

Isotherme de Langmuir :

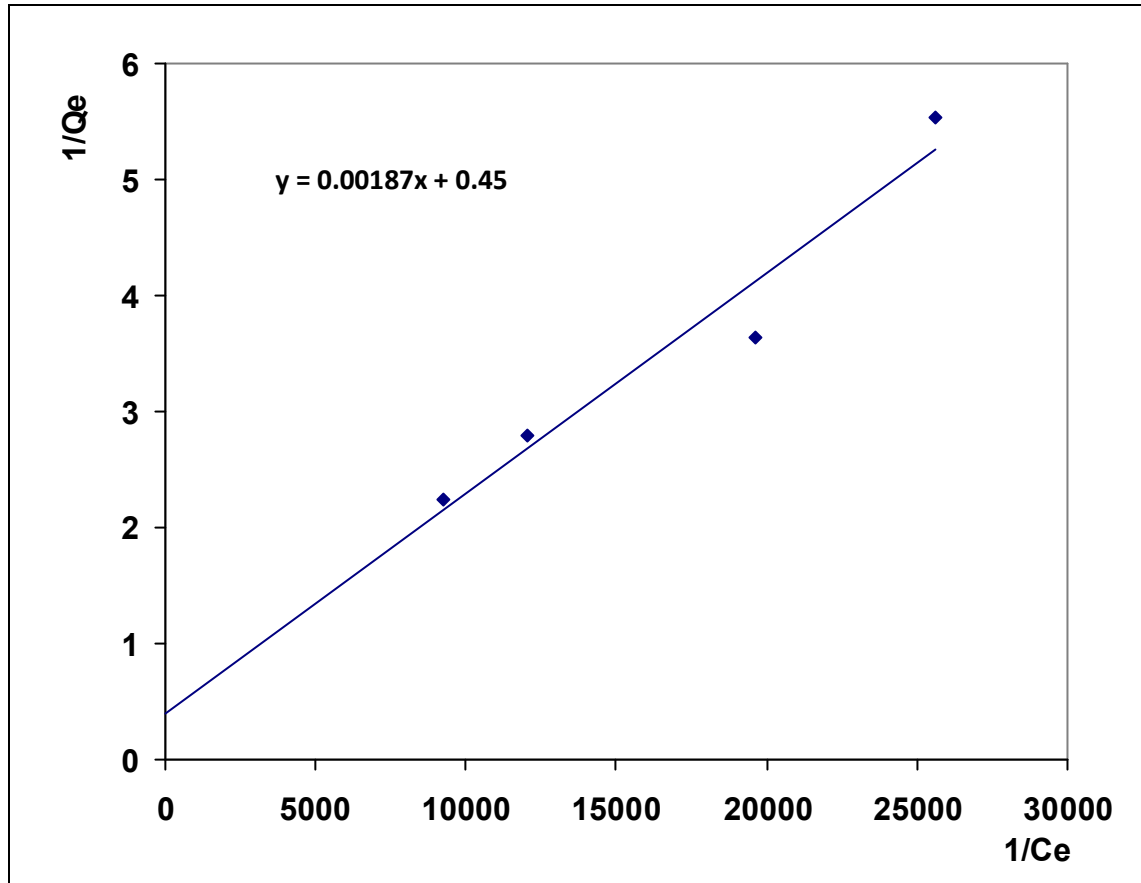


Figure 22 : Isotherme de fixation du phénol, linéarisée à partir de la relation de Langmuir.

Isotherme de Freundlich :

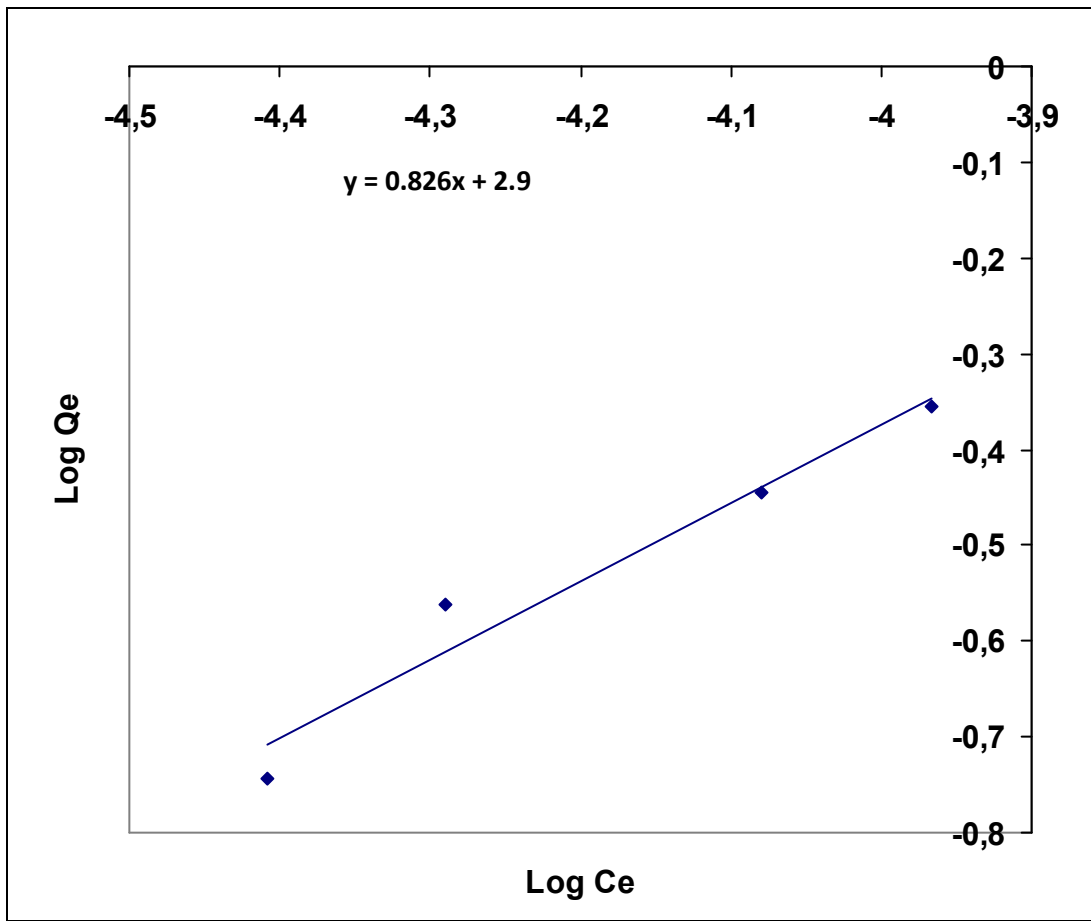


Figure 23 : Isotherme de fixation du phénol, linéarisée à partir de relation de Freundlich.

VII.4. Interprétation des résultats :

La figure 22 ; représente l'isotherme d'adsorption selon Langmuir de la relation $1/Q_e = f(1/C_{eq})$. Les points expérimentaux s'alignent selon une droite d'équation $y = 0.00187x + 0.45$ est estimée suffisamment acceptable pour pouvoir affirmer que cet isotherme obéit bien à ce modèle.

Les valeur K_L et Q_m expriment respectivement la constante de la relation de Langmuir et la capacité maximum d'adsorption qui sont égaux à 534.75 et 2.22 mol/g.

L'introduction du logarithme décimale dans les deux membres de l'équation de Freundlich figure 23. Permet la linéarisation du tracé graphique correspondant à cette relation. Les points expérimentaux s'alignent selon une droite d'équation $y = 0.826 x + 2.9$ cette dernière est jugée fort acceptable et confirme ainsi la validité du modèle choisi.

Les valeurs du coefficient et de la constante de Freundlich sont respectivement 1.21 et 794.32.

Modèle	Paramètre	Phénol
Langmuir	K_L	534.75
	Q_m	2.22 mol/g
Freundlich	K_F	794.32
	n	1.21

Tableau 12 : Valeurs des paramètres des équations de Langmuir et Freundlich pour le phénol.

VII.5. Conclusion :

L'étude expérimentale de l'adsorption du phénol sur charbon activé, ainsi que les différentes cinétique de fixation de ce composé, permettent de montrer que le charbon activé possède un grand pouvoir d'adsorption par rapport au charbon brut, puisqu'il est capable de fixer le phénol, entraînant une élimination de ce composé pouvant dépassé les 90 % pour des concentration de 10^{-3} mol/l, par contre pour le charbon brut elle est de 8 % pour une même concentration.

En plus les isothermes de Langmuir et de Freundlich se sont les modèles qui affirment la capacité de rétention du phénol sur charbon activé, la valeur $1/n$ qui indique l'intensité de l'adsorption confirme que ce charbon est un bon adsorbant.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

En entreprenant ce travail, notre but était d'étudier l'adsorption des charbons brut et activé du même origine vis-à-vis d'une solution aqueuses de composés organiques aromatiques (phénol).

Nous avons élaborés des supports adsorbants à base des déchets provenant de ressources locales (bois de pin d'Alep) ; se sont des charbons actif pouvant se substituer au charbons actif commercial dont les propriétés de rétention sont fortement élevées.

Cette élaboration est donc faite à partir de précurseurs peu coûteux, mais exigeant des techniques originales faisant appel à des concepts assez développés, essentiellement ceux en rapport avec la pyrolyse et la carbonisation.

En ce qui concerne la connaissance de la nature et de la concentration superficielle des fonctions oxygénées à la surface des charbons bruts, nous avons trouvé, en comparant les résultats du dosage des fonctions acide, lactone, phénol et quinone. Selon la méthode de Boehm, qu'une partie importante de l'oxygène des charbons bruts pouvait être engagée dans d'autres fonctions dont la caractérisation reste à faire et dont le rôle dans la sélectivité d'adsorption reste à préciser.

L'étude de la cinétique d'adsorption du phénol par le charbon brut montre que celles-ci se produit en deux phases :

- Une adsorption plus ou moins rapide se fait dans la première heure de contact avec le charbon.
- Une adsorption lente ou l'élimination du phénol est moins importante.

Nous constatons que l'efficacité de ce charbon n'est pas importante car son rendement de rétention à l'équilibre est de 8 %.

Ainsi de la cinétique d'adsorption par le charbon activé du même origine se produit en deux phases.

- Une adsorption rapide qui se fait dans la première heure de contact avec le charbon.
- Une adsorption lente est équilibré après la première heure de contact.

Nous constatons également que l'efficacité de ce charbon activé est importante ; car son rendement de rétention du phénol à l'équilibre est de 92 % ce qui est une valeur 10 fois plus supérieur que celle du charbon brut.

L'établissement des isothermes d'adsorption pour l'évaluation de la capacité maximale d'adsorption à montré que les isothermes de Langmuir et de Freundlich peuvent être utilisées pour mieux décrire l'équilibre de processus d'adsorption.

L'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail permet de conclure que le charbon de bois de pin d'Alep ne peut être utilisé pour l'élimination des produits organiques aromatiques (phénol) dans les eaux potables et industrielles, par contre son activation peut être efficace pour l'élimination de ces produits.

BIBLIOGRAPHIE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **J.S. Zogorski et S.D. Faust**
Proc. Of Second World Congress on Water Resources –
New-Delhi, India (1975).II.89
- [2] **E.E. Berkau, C.E. Frank et I.A. Jefcoat**
Water 1979
Aiche-Symp.-Series (1979).76.(197).1
- [3] **D.K. Chow et M.M. David**
Adsorption and Ion Exchange Separations
Aiche-Symp.-Series (1978).74.(179).59
- [4] **W.M. Brian Arbuckle et R.J. Romagnoli**
Water 1979
Aiche-Symp.-Series (1979).76.(197).77
- [5] **R.J. Martin**
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. (1980).19.435
- [6] **R.P. O'Brien, M.M. Clemens et W.G. Schuliger**
Adsorption and Ion Exchange
Aiche-Symp.-Series (1983).79.(230).44

- [7] **M. Elena Fernandez Ibanez**
étude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, thèse de doctorat de l'Université de Granada, Neuchâtel, (2002), 9.
- [8] **B. J. Alloway, D.C. Ayres**
chemical principles of environmental pollution,
Ed. Blakie Academic et professional, (1993)
- [9] **M. Chotard**
<http://www.cieau.com>, (1999)
- [10] **Thi Ngoc Trang Phan**
Supports a base de silice et de dérivés de β -cyclodextrine Thèse de doctorat, N° d'ordre 2726, université des Sciences et Technologies de Lille 1, (2000)
- [11] **J. O. Nriagu, J. M. Pacyna**
Nature, Vol. 333, p. 134, (1988)
- [12] **H. F. Schroder**
J. Chromatogr., Vol. 634, p. 143, (1993)
- [13] **W. Wesley Eckenfelder Jr.** (traduit de l'anglais par P. Clavier)
L'eau dans l'industrie, Ed. Entreprise Moderne d'Édition – technique et Document, (1972).

[14] Degrémont

Mémento Technique de l'eau, Tome 2, Ed. Degrémont, (1989).

[15] F. L. Slejko, M. Decker

Adsorption Technology : a step by step approche to process evaluation
et application Ed. M. Decker – New York, (1985).

[16] J. Ayle, A. Mahi, M. Mazet

Rev. Sci. Eau, Vol. 8, P. 355, (1995).

[17] J. Mayet

La Pratique de l'eau, Ed. Le Moniteur – Paris, (1994).

[18] L. V. C. Rees

Chemestry Polymers, p. 647, (1977).

[19] C. Calmon

Reactive Polymers, Vol. 4, p. 131, (1986).

[20] F. Vernon

Chemestry et Industry, p.634, (1977).

[21] M. C. Hamon, M. Tomas-Bouil

L'eau, L'industrie, les nuisances, Vol. 140, p. 91, (1990).

[22] A. Winston, D. G. kirchner, J. W. Rosthauser

Water Research Institute, West Virginia University, Information Report,
p. 13, (1980).

[23] molecular Cell Biology, Second Edition. J Darnell, H. Lodish, D.
Baltimore. 1990, Scientific American Books, Distributed by W.H.
Freeman and Company.

[24] **M.M. Tang and Roger Bacon.**

Carbon 2 (1964) 211-20.

[25] **E. Soltes and T. Elder.**

Pyrolysis, in Organic Chemicals from Biomass. CRC press, Boca Raton,
FL, (1981).

[26] **C.E. Byrne and D.C. Nagle.**

Carbon 35, N°2 (1997) 267-273.

[27] **E. Fernandez, T.A. Centeno, F. Stoeckli.**

Ads. Sci. & Tech. Vol. 19, 8, (2001) 645-53.

[28] **R.C. Bansal, J.B. Donnet, H.F. Stoeckli.**

Active Carbon. New York: Dekker, (1988).

[29] **T.Wigmans.**

Carbon 27, 1 (1989) 13-22

[30] **P.L. Walker, Jr., F. Rusinko, and L.G. Austin.**

Advan Catal. 11, (1959), 133.

[31] F. Rodriguez Reinoso and A. Linares Solano.

Chemistry and physics of carbon. Volume 21, 1. Edited by Peter A. Throter. Marcel and Dekker, INC. New York And Basel.

[32] International Union of Pure and Applied Chemistry, Pure & Appl. Chem., 57 (1985), 603.

[33] B.R. Puri.

Chemistry and physics of Carbon, Edited by Philip L. Walker Jr.; volume 6, chapter 3.

[34] C.A. Leon y Leon, J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic.

Carbon 30,5 (1992), 797-811.

[35] M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin.

Carbon 37 (1999), 1215-1221

[36] Ljubisa R. Radovic, Carlos Moreno-Castilla, Jose Rivera-Utrilla.

Chemistry and physics of Carbon ; A series of advances ; volume 27 ; 4 ; 227-405; Marcel Dekker, Inc. (2000) ;New York, Basel.

[37] Yoshinobu Otake and G. Jenkins.

Carbon 31, 1 (1993), 109-121.

- [38] **H.P. Boehm.**
Third international conference on carbon black – Mulhouse (F), October
(2000); 25-26.
- [39] **T. Alvarez, A.B. Fuentes, J.J. Pis, J.B. Parra, J. Pajares and R.
Menendez.**
Fuel 73, 8 (1994), 1358-1364.
- [40] **J.B. Parra, J.J. Pis, J.C. de Sousa, J.A. Pajares and R.C. Bansal.**
Carbon 34, 6 (1996), 783-787.
- [41] **C. Moreno Castilla, M.A. Ferro Garcia, J.P. Joly, I. Bautista Toledo,
F. Carrasco Marin, J. Rivera Utrilla.**
Langmuir 11 (1995), 4386-92.
- [42] **D.M. Weskaia, A. Guerrero-Ruiz, A. Santianes, V. Munoz.**
Carbon 37, (1999) 1065-74.
- [43] **F. Stoeckli and D. Hugi-Cleary.**
Russian Chem. Bull., International edition 50, 2060-2063.
- [44] **Takeo Asakawa, Keizo Ogino, Kiyoshi Yamabe.**
Bull. Chem. Soc. Jpn., 58 (1985), 2009-2014.
- [45] **R.W Coughlin. And F.S. Ezra.**
Environ. Sci. Technol. 2 (1968), 2991-298.

- [46] J.S. Mattson, H.B. Mark, M.D. Malbin, W.J. Jr Weber, J.C Crittenden.
J. Colloid Interface Sci. 31 (1969), 116.
- [47] O.P. Mahajan., A. Youssef, P.L. Walker, Sep.
Sci. Technol. 15 (1980), 1733.
- [48] James E. Kilduff and C. Judson King.
Ind Eng. Chem. Res. 36 (1997), 1603-1613.
- [49] **N. Mettoughi, A. Tyczkowski.**
Etude cinétique d'adsorption d'une solution aqueuse de phénol sur du charbon Actif. Journal of Technology (revue scientifique de l'ENP-Alger), N° 2,(1986),17.
- [50] **F. Edeline.**
L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et thechnologie, Editions Cebedoc, Lavoisier Tec & Doc, Liège, p.251-254,260, (1998).
- [51] **P. Diard**
Etude de la biosorption du Pb et du Cu par des boues de stations d'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant, Thèse de doctorat de l'Istitut National des Science Appliquées, Lyon, (1996), 68.
- [52] Fiche toxicologique, Editions INRS-France, N0 15 (1988).

- [53] P. Diard,**
Etude de la biosorption de Pb et du Cu par des boues de stations
d'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant,
Thèse de doctorat De l'Institut National des Sciences Appliquées, Lyon,
(1996), 68-71.
- [54] K. Gergova, N. Petrov, and S. Eser**
Carbon (1994), Vol 32, N° 4, 693-702.
- [55] D.M. Weskaia, A. Guerrero-Ruiz, A. Santianes, V. Munoz**
Carbon 37, (1999) 1065-74.
- [56] F. Carrasco Marin, Abdelaziz Mueden, T.A. Centeno, F. Stoeckli, C.
Moreno Castilla**
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 93, 12 (1997), 2211-2215.
- [57] E. D. Tolles, M.S. Dimitri, C.C. Matthews**
US Patent 5, 204, 310, (1992).
- [58] M.T. Gonzalez et all**
Steam activation of lignocellulosic Materials Proceed of the 21 th Biennial
Conf. On Carbon, Buffalo (1993), p 416-417.
- [59] M.Smisek and cerny**
Active Carbon Manufacture, Properties and Applications, Elsevier,
Amsterdam, (1970)

- [60] F. Rodriguez-Reinoso and M. Molina-Sabio**
Activation carbon from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation : An overview carbon, vol30, N° 07 (1992), p 1111-1118.
- [61] F. Ruiz Bevia, D. Prats Rico and F.A. Marcilla Gomis**
Ind. Eng. Prod. Res. Dev, Vol 23 (1984).
- [62] F. Cartula, M. Molina-Sabio, and F. Rodriguez-Reinoso**
Preparation of activated carbon by chemical with ZnCl₂, Carbon, Vol.29, N° 07 (1991), p999-1007.
- [63] P. Magne, H. Amariglio et X. Duval**
Bulletin de la Société Chimique de France, Vol 06 (1971) p 2005.
- [64] E. J. Hippo, N. Murdie and W. Kowbel**
Vol 27 (1989), p 33.
- [65] W. Z. Hassid**
The carbohydrates chemistry and biochemistry, edited by W. Pigman and D. Horton, Academic press, New York and London, tome II A (1970), p 328.
- [66] J. B. Donnet, J. Baptiste and P. Couderc**
J. Chem. Phys. Physicochi. Bio, Vol 65 (1968), p 1399.
- [67] C. Cardot.**

Les traitement de l'eau, procédés physico-chimiques et biologiques. Cours et problèmes résolus., Edition ellipses (1999), 90.

[68] J. B. Donnet

Bull. Soc. Chim. France (1970), p 3353.

[69] H. P. Boehm, E. Diehl, W. Heck et R. Sappok

Angew. Chem, Vol 76 (1964), p 742.

[70] W. Scholz et H. P. Bohem

Zeit. Anorg. All. Chemie, Vol 369 (1970), p 327.

[71] S. Brunauer, P.H. Emmet and E. Teller

J. Amer. Chem Soc, Vol 60 (1938), p 309.

[72] M. V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin

Carbon 37 (1999), p 1215-1221.

[73] J. R. Dyer

Spectroscopie d'absorption appliquée aux composés organiques. Dunod, Paris (1967).