

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA**

**Faculté des Sciences**  
Département de Chimie

# **MEMOIRE DE MAGISTER**

Option : chimie physique organique

## **ADSORPTION DU TOLUENE ET DU XYLENE SUR CHARBON ACTIF MODIFIE ET NON MODIFIE**

Par

**ALIOUI Houria**

Devant le jury composé de

R.BELAL	Professeur, U. de Blida	Président
C.RABIA	Professeur, USTHB. d'Alger	Examinateur
O.MOHAMMEDI	Professeur, U. de Blida	Examinateur
N.SALHI	Maître de conférence, U. de Blida	Examinateur
N.BOUCHENAFI	Maître de conférence, U. de Blida	Rapporteur

Blida, Mai 2008

## Abstract

The activated carbon (commercial or prepared by chemical activation way starting local lignocellulosic materials) can undergo changes under the influence of nitric acid oxidation with different concentrations.

The modified and not modified activated carbon are characterized by different techniques of analysis (BET; MEB; elementary analysis; BOEHM method; mass titration; thermodesorption of CO and CO<sub>2</sub>).

The specific area of the activated carbon prepared by chemical activation (CAP) is very interesting and about 820 m<sup>2</sup>/g. Nevertheless, it has a mesoporous structure. Boehm titration showed that the oxidizing treatment accentuates the number of surface acidic sites. It was shown the coal oxidized with pure HNO<sub>3</sub> has acidic site number highest than all about (247 meq/ 100g).

All the samples (treated and not treated carbons), giving the optimum results, were tested in adsorption of organic pollutants: toluene and xylene.

However, the output in maximum adsorption of xylene and toluene is of approximately 95%, 65% respectively for the activated carbon prepared (CAP), and 90%, 76% respectively for the carbon commercial (CAB).

## ملخص

يمكن أن تحدث تغيرات ملحوظة للفحم النشط بعد أكسدته بحمض النترات  $HNO_3$  بمختلف التراكيز، و هذا بهدف تحسين قدراته الأمتزازية مهما كانت نوعيته (تجاري أو محضر في المخبر عن طريق تفعيل كيميائي انطلاقاً من مشتقات لينوسيللوزية محلية لبقايا التمر).

الفحوم النشطة المؤكسدة و الغير المؤكسدة تم دراسة خصائصها الفيزيو كيميائية بواسطة الامتزاز الفزياءى الازوت (قياس المساحة المميزة) ؛ التحليل بالمجهر الالكتروني؛ التحليل العنصري نقطة الشحن المعدومة؛ تعديلات يوم و غيرها.

إن قياس المساحة المميزة بينت، أن الفحم النشط المحضر CAP له مساحة مهمة جدا تقدر ب 820 م<sup>2</sup> / غ ، كما تبين أن عملية أكسدة الفحوم المنشطة شكلت انخفاض طفيف في معدل مساحتها، زيادة على ذلك أظهرت النتائج أن الفحم المحضر CAP ذو مساحة مميزة ميز ومسامية مقارنة بالنسبة للفحوم الأخرى.

أظهرت دراسة تعديلات يوم، أن الفحم المؤكسد بحمض النترات بتركيز 14 نظامي(مركز) يحتوي على مواقع حامضية مرتفعة حوالي( 247 م.مكافئ/100غ).

كل الفحوم النشطة ( المؤكسدة والغير مؤكسدة) ، تم اختبارها في عملية امتزاز الملوثات العضوية الطولين و الكسيلان.

اثبتت عملية الامتزاز، ان القدرة للمتزازية للكسيلان و الطولين تقدر بحوالي 95% ، 60% على الترتيب مع الفحم المنشط المحضر CAP ، و 90% ، 79% على الترتيب مع الفحم المنشط التجاري CAB.

## REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au laboratoire de chimie physique moléculaire et macromoléculaire (LCPMM), faculté des Sciences, département de chimie, Université Saâd Dahlab de Blida.

J'exprime toute ma reconnaissance à Madame N. BOUCHENAFI, maître de conférence à l'université de Blida, pour m'avoir permis d'entreprendre cette recherche et m'avoir aidée à développer un raisonnement et une rigueur scientifique, pour ses précieux conseils, son soutien moral et sa gentillesse.

Je remercie Monsieur R. BELAL, professeur à l'université de Blida, pour avoir accepté d'examiner ce travail, et qui m'a fait l'honneur de présider le jury.

Je tiens à remercier Madame C. RABIA, professeur à l'USTHB à Alger, de m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail.

Je tiens à exprimer ma très vive gratitude à Madame O. MOHAMMEDI, professeur à l'université de Blida, pour son aide et ses encouragements et d'avoir accepté d'être membre de jury de ce mémoire.

Je suis également très honorée par la présence au sein de mon jury madame N. SALHI, maître de conférence à l'université de Blida.

Je remercie tous les membres du laboratoire de chimie-physique moléculaire et macromoléculaire, sous la direction du professeur R. BELAL, pour leur soutien et pour l'ambiance conviviale et l'esprit d'équipe y régnant.

Mes remerciements s'adressent aux techniciens et aux ingénieurs de laboratoire d'analyse, de l'institut de chimie industrielle, pour m'avoir aidée, et facilité le travail.

Que ma famille, mes amies et mes collègues croient en ma sincère reconnaissance pour leur aide, leur soutien et leur encouragement.

Enfin, je remercie toute personne ayant participé à la réalisation de ce modeste travail de près ou de loin.

## TABLE DE MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DE MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION..... 10

### 1. LE CHARBON ACTIF

1.1 Historique..... 12

1.2 Introduction ..... 13

1.3 Structure du charbon actif..... 13

1.4 Les Origines du charbon actif..... 18

1.5 Précurseur utilisé..... 19

1.6 Les propriétés physiques du charbon actif..... 22

1.7 La préparation du charbon actif ..... 23

1.8 Mise en œuvre du charbon actif ..... 25

1.9 Action catalytique des charbons actifs..... 26

1.10 Les principales applications..... 27

1.11 La régénération du charbon actif..... 27

### 2. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

### 3. ADSORPTION

3.1 Introduction..... 34

3.2 Définition..... 34

3.3 Les différents types d'adsorption..... 35

3.4 L'adsorption en phase liquide..... 36

3.5 Les facteurs influençant l'adsorption..... 37

3.6 La cinétique d'adsorption..... 38

3.7 Isothermes d'adsorption ..... 40

3.8 Les adsorbants.....	46
<b>4. POLLUANTS ORGANIQUES</b>	
4.1 Définition de la pollution.....	47
4.2 La pollution des eaux .....	47
4.3 Composés organiques volatils.....	48
4.4 Le toluène.....	48
4.5 Le xylène... ..	53
<b>5. PARTIE EXPERIMENTALE</b>	
5.1 Introduction.....	57
5.2 Echantillonnage.....	57
5.3 Activation chimique .....	57
5.4 Modification des charbons actifs.....	60
5.5 Techniques de caractérisation.....	61
5.6 Etude expérimentale de l'adsorption.....	68
5.7 Cinétique d'adsorption.....	69
5.8 Détermination des isothermes d'adsorption.....	70
<b>6. RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>	
6.1 Caractérisation de charbons actifs.....	72
6.2 Cinétique d'adsorption.....	82
6.3 Effet de la termodesorption (acidité faible CO) sur le rendement de..... l'adsorption des deux polluants	87
6.4 Isotherme d'adsorption.....	88
6.5 Ajustement des isothermes d'adsorption.....	89
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>95</b>
<b>REFERENCES</b>	
<b>APPENDICES</b>	

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Représentation schématique de la structure cristalline du graphite	14
Figure 1.2	Représentation de la structure d'un charbon actif	15
Figure 1.3	Représentation des fonctions superficielles de surface (a) : Groupements fonctionnels acides ; (b) : Groupements fonctionnels basiques	17
Figure 1.4	Le noyau de datte	20
Figure 3.1	Les différentes formes des isothermes d'équilibre	40
Figure 3.2	Classification des isothermes d'adsorption d'après H. Giles	42
Figure 5.1	Dispositif expérimental d'activation	58
Figure 5.2	Protocole de préparation de CAP	59
Figure 5.3	Concept de la titration de masse	62
Figure 5.4	Schéma d'un chromatographe	67
Figure 5.5	Schéma du montage de l'adsorption des deux polluants	68
Figure 6.1	Isotherme d'adsorption désorption de charbon actif CAB	72
Figure 6.2	Isotherme d'adsorption désorption de charbon actif CAP	73
Figure 6.3	Photo de microscopie électronique à balayage du charbon CAP	74
Figure 6.4	Photo de microscopie électronique à balayage du charbon brut CAB	75
Figure 6.5	Photo de microscopie électronique à balayage du charbon CA14N	75
Figure 6.6	Détermination du point de charge nulle par titrage de masse des différents charbons actifs	79
Figure 6.7	Spectre de thermo-désorption de CO et CO <sub>2</sub> du charbon actif CAP	80
Figure 6.8	Histogramme représentant évolution de l'acidité forte CO et l'acidité faible CO <sub>2</sub> en fonction de l'acidité totale Boehm (meq/100g)	82

Figure 6.9	Effet de la nature du charbon sur la cinétique d'adsorption du Toluène.	83
Figure 6.10	Effet de la nature de charbon sur la cinétique d'adsorption du xylène	84
Figure 6.11	(a, b, c, d, e): Etude comparative des cinétiques d'adsorptions du Toluène et du xylène sur les charbons :(a): CAB, (b): CA5N, (c): CA14N,(d) : CAP,(e) : CAP5N	86
Figure 6.12	Effet de l'acidité forte CO sur le rendement des deux polluants (toluène et xylène).	87
Figure 6.13	Isothermes d'adsorption du toluène par différents types de charbon actifs	88
Figure 6.14	Isothermes d'adsorption du xylène par différents types de charbon actifs	89
Tableau 1.1	Classification des différents types de pores	15
Tableau 1.2	Comparaison des classifications de BOEHM et de PURI	18
Tableau 1.3	La production des annuelles des dattes en Algérie	19
Tableau 1.4	Composition biochimique des noyaux de dattes	21
Tableau 1.5	Composition élémentaire des noyaux de dattes	21
Tableau 1.6	Composition élémentaire des noyaux de dattes	23
Tableau 4.1	Paramètres physico-chimiques du toluène	50
Tableau 5.1	Groupes fonctionnels de surface et leur désorption	66
Tableau 6.1	Résultats des paramètres texturaux des différents charbons actifs	74
Tableau 6.2	Composition élémentaire du charbon actif	77
Tableau 6.3	Nombre des sites acides (meq/100g)	78
Tableau 6.4	Les paramètres de FREUNDLICH et de LANGMUIR calculé pour chaque isotherme	91
Tableau 6.5	Paramètres caractéristiques du modèle mathématique LANGMUIR- FREUNDLICH appliqué à l'isotherme	92
Tableau 6.6	Paramètres caractéristiques de modèle mathématique ELLOVITCH appliqué à l'isotherme.	93
Tableau 6.7	Paramètres caractéristiques du modèle mathématique Redlich-Peterson appliqué à l'isotherme	94

## INTRODUCTION

Au cours de la dernière décennie, des événements catastrophiques ont contribué à faire prendre conscience aux responsables politiques et aux citoyens des pays développés, que la civilisation industrielle ne saurait s'affranchir de contraintes écologiques.

En fait, destruction des forêts tropicales, érosion des sols, pollution de l'environnement constituent des éléments qui démontrent que la civilisation humaine exerce une action négative, de plus en plus intense sur la biosphère. Pour cette raison des recherches s'orientent vers la protection de l'environnement. Afin de mieux connaître les effets sur l'environnement et sur l'homme, diverses techniques telles que, la précipitation, l'extraction, l'adsorption sur divers supports ont été mise en œuvre pour la décontamination des eaux polluées. Il est devenu un sujet de préoccupation aussi bien dans les pays développés que dans les pays en voie de développement.

L'emploi du charbon actif permet d'obtenir un effluent de qualité, grâce à sa capacité adsorptionnelle remarquable, sa stabilité thermique et ses propriétés texturales.

Ce présent travail s'inscrit dans la protection de l'environnement en utilisant le procédé d'adsorption par un charbon commercial.

Le charbon actif végétal est fabriqué par carbonisation et activation chimique ou thermique de diverses matières contenant du carbone (bois ; noix de coco ; noyaux de dattes ; noyaux d'olive....).

En raison du coût de la matière première et de son transport, nos recherches se sont orientées vers la valorisation des produits locaux susceptibles de donner du charbon actif à savoir les noyaux de dattes.

Ce travail a pour objet l'oxydation d'un charbon commercial DarcoG60 en phase liquide au  $\text{HNO}_3$  à différentes concentrations (1N ; 5N ; 14N) pour une modification fonctionnelle. Ses performances sont comparées à celles du charbon actif préparé dans notre laboratoire, par activation chimique au  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à partir de noyaux de dattes abondant au sud d'Algérie.

Tous les charbons seront caractérisés par différents analyses à savoir: la physisorption d'azote (BET) ; l'analyse élémentaire (CHN) ; microscope électronique à balayage MEB ; thermodesorption CO et  $\text{CO}_2$  ; titrage de Boehm et titrage de masse (PZC).

Enfin, les supports carbonés identifiés serviront dans le test de l'adsorption de deux polluants organiques (toluène et xylène). L' effet de la nature du support et de la modification seront mis évidence.

Le mémoire se scinde en quatre parties:

- Modification du charbon commercial
- Préparation du charbon actif par activation chimique.
- Caractérisation des charbons actifs
- Test d'adsorption des deux polluants organiques (toluène; xylène).

# CHAPITRE1

## LE CHARBON ACTIF

### 1.1 Historique

L'histoire du charbon est très ancienne. Il était déjà utilisé aux années 1500 avant J. C par les égyptiens comme adsorbant médical et comme agent purifiant. Les anciens indous filtraient l'eau au travers du charbon. Cependant la découverte du phénomène d'adsorption remonte à la fin du 18<sup>ième</sup> siècle, et c'est en 1773 que Scheele [1] décrit les expériences d'adsorption des gaz par le charbon. Les plus anciens travaux, relatent l'utilisation du charbon pour éliminer des impuretés en phase liquide, remontent à 1785. La première application industrielle est réalisée en 1860 dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops.

Au début du 19<sup>ème</sup> siècle, la capacité de décoloration des os calcinés a été découverte et mise en application dans l'industrie du raffinage du sucre en Angleterre.

. Au début du 20<sup>ième</sup> siècle la technique d'adsorption est développée grâce aux études scientifiques accumulées dans ce domaine [2]. Lowitz [2] observe que le charbon de bois a la capacité de décolorer de nombreux liquides. Cependant, l'activation à la vapeur et les processus d'activation chimique (Bayer, 1915) ne pouvaient à cette époque produire que du charbon actif en poudre.

Pendant la première guerre mondiale, l'activation à la vapeur des coquilles de noix de coco a été développée à l'Etats- Unis pour une utilisation dans les masques à gaz. Ce type de charbon actif a la capacité de développer une microporosité importante qui convient particulièrement aux applications en phase gazeuse. A la fin de la première guerre mondiale, les capacités de purification grâce au charbon actif ont été mises en évidence.

Après la seconde guerre mondiale, les états unis sont parvenus à développer des charbons actifs agglomérés en grain à base de houille avec une structure de pores de transport et une bonne résistance mécanique. Cette combinaison a permis d'imposer le charbon actif dans le processus d'aujourd'hui.

## 1.2 Introduction

Le charbon actif est un composé complexe et hétérogène. La partie combustible, constituée de molécules organiques à base de carbone, d'hydrogène et d'oxygène auxquelles s'ajoutent en proportion moindre du soufre et de l'azote.

Il est considéré comme un matériau qui, placé dans un milieu gazeux ou liquide, manifeste une aptitude très développée à fixer à sa surface, les constituants à l'état gazeux ou liquide [3].

Le charbon actif a le pouvoir d'éliminer, par adsorption, les espèces organiques et inorganiques indésirables responsables de la pollution de l'environnement. Il est admis que la surface spécifique importante et la structure poreuse du charbon sont des paramètres qui influent sur l'adsorption des polluants. Le rôle de la nature chimique de la surface est moins important.

Le charbon actif peut être fabriqué à partir de dérivés lignocellulosiques, tels que le bois, la tourbe, la lignite, la noix de coco, les noyaux de dattes, de pêches, et d'olives [4]. Le choix de la matière première et du procédé d'activation à pour but principal d'obtenir un matériau ayant une très grande surface spécifique et une large porosité.

En effet, les substances carbonées obtenues possèdent un grand pouvoir adsorbant, outre leurs nombreux comme décolorants, désodorisants, purifiants, etc.....

Les procédés, généralement utilisés pour la préparation des charbons actifs se répartissent en deux classes :

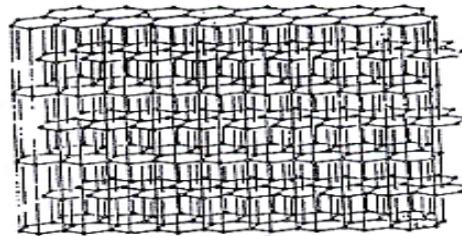
- Activation physique : elle se déroule sous  $\text{CO}_2$  ou sous vapeur d'eau à haute température.
- Activation chimique : elle nécessite des adjuvants chimiques et se déroule à température modérée.

## 1.3 Structure du charbon actif

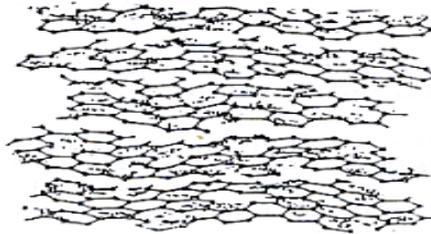
### 1.3.1 La structure physique

La structure du charbon actif et du noir de carbone se rapproche de celle du graphite et plus exactement, de celle du charbon microcristallin [5].

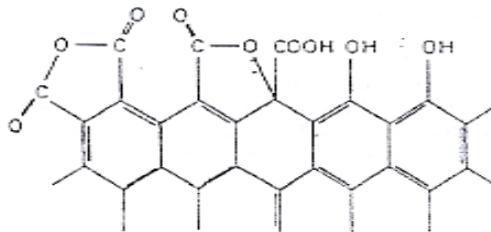
D'après ABRAM [6], le charbon actif est considéré comme étant un arrangement irrégulier de microcristaux. Chaque microcristal serait, en fait, un fusionnement d'arrangements hexagonaux de carbone, identiques, en structure, au graphite, et formés de 5 à 15 couches de plans aromatiques, l'écartement des plans aromatiques est supérieur à 3 Å°.



a) Structure graphitique



(b) Empilement turbostratique



(c) Structure proposée par BOEHM

Figure. 1.1: Représentation schématique de la structure cristalline du graphite [6]

La plupart de ces plans sont désorientés les uns par rapport aux autres. Ce la confère au charbon actif une structure de type turbo statique, difficile à étudier par diffraction des rayons X.

Des études en microscopie électronique ont conduit à établir un modèle pour la microstructure du charbon actif [8]. Celle ci se présente sous forme de paquets de feuilles de papiers froissés.

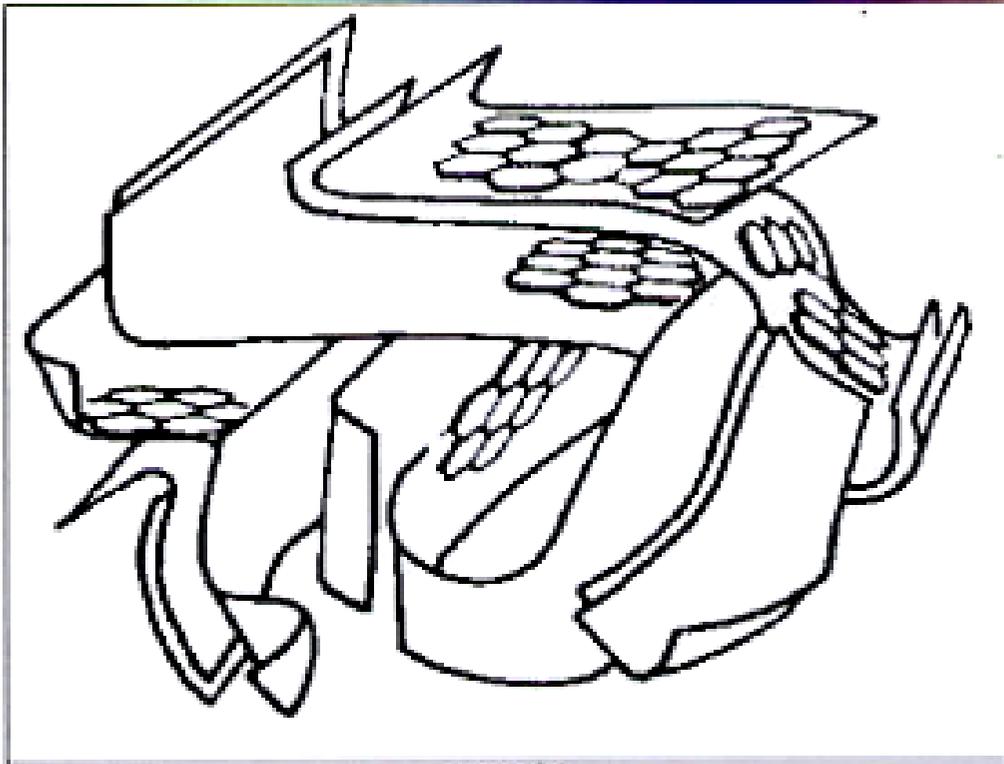


Figure. 1.2: Représentation de la structure d'un charbon actif

La surface spécifique du charbon actif est de l'ordre de 800 à 2000 m<sup>2</sup>/g. Le réseau microporeux formé dans le charbon actif admet généralement une distribution de la taille des pores ; tel qu'on peut le distinguer ; ainsi que l'ont déterminé les auteurs DUBININ et coll. (1955), puis SIRCAR (1987) et Marsh (1987). Trois type de pores : Les macropores ; les mesopores et les micropores.

Aujourd'hui la classification la plus usuelle est recommandée par l'union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) [9].

Tableau 1.1: Classification des différents types de pores [9].

Types de pores	Dimension des pores (Å°)
Ultramicropores	$\leq 7 \text{ \AA}^\circ$
Supermicropores	$7 \text{ \AA}^\circ \leq \text{diam} \leq 20 \text{ \AA}^\circ$
Micropores	$\leq 20 \text{ \AA}^\circ$
Mesopores	$20 \text{ \AA}^\circ \leq \text{diam} \leq 500 \text{ \AA}^\circ$
Macropores	$> 500 \text{ \AA}^\circ$

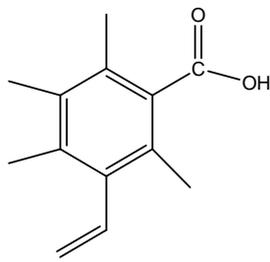
### 1.3.2 La structure chimique

Le charbon actif comporte des groupements fonctionnels qui se sont formés durant l'activation du charbon, par suite des défauts de bases polyaromatiques dans sa structure.

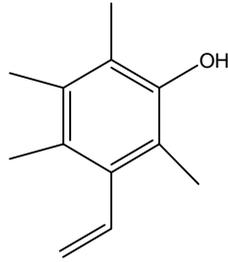
Plusieurs auteurs ont proposé une caractérisation des groupements oxygénés de surface par voltampérométrie, neutralisation acido-basique et réactions chimiques [7]. D'autres méthodes comme la méthylation, la spectrométrie infrarouge peuvent être aussi utilisées [10].

Puri [11] classe les fonctions acides de surface en deux groupes : les fonctions libérant du CO et celles donnant du CO<sub>2</sub> au cours d'un traitement thermique.

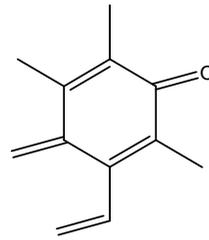
Les groupements acides sont les plus fréquemment représentés par : les fonctions carboxyle, hydroxyle, phénol, quinone, carbonyle, lactone type normal et type fluorescéine lactone anhydride carboxylique, cycle peroxyde [12]. La surface du charbon activé contient, également, des groupes fonctionnels basiques de surface, qui sont moins connus [13].



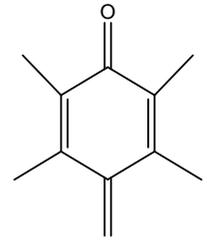
Groupement  
carboxylique



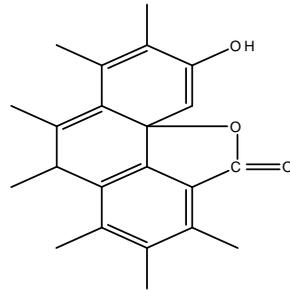
Groupement carbonyle  
phénolique



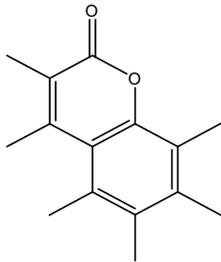
Groupement  
de type quinone



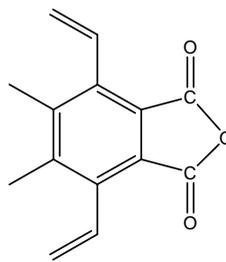
quinone



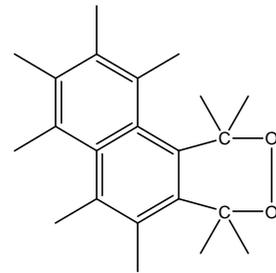
Groupement lactone  
de type fluorescéine



Groupement lactone  
de type normal

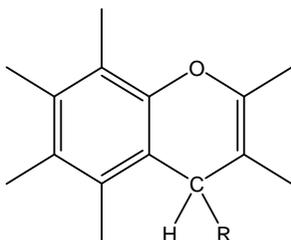


Groupement anhydride  
carboxylique

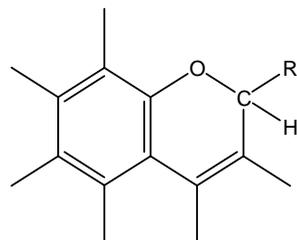


Groupement peroxyde  
cyclique

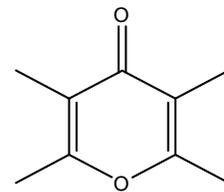
(a)



Chromènes



(b)



Pyrone

Figure 1. 3: Représentation des fonctions superficielles de surface

(a) : Groupements fonctionnels acides ;

(b) : Groupements fonctionnels basiques

Les groupements oxygénés de surface sont responsables d'une adsorption spécifique de nature hydrophile [14]. Ils constituent l'origine des propriétés d'échange ionique et électrocinétique de la surface du charbon actif [7].

La caractérisation et le dosage des fonctions de surface par des méthodes chimiques est représentés par les travaux de BOEHM et coll [7]. Ils permettent de définir quatre groupes de fonctions existant à la surface du charbon.

Les deux types de classification de BOEHM et de PURI [7] sont liés comme le montre le tableau suivant :

Tableau 1.2 : Comparaison des classifications de BOEHM et de PURI[7].

Classification	BOEHM		PURI
	Groupe fonctionnel de surface	Bases utilisées pour le dosage	
Groupe I	Fonction carboxylique forte	NaHCO <sub>3</sub>	Fonction CO <sub>2</sub>
Groupe II	Fonction lactone Carboxylique faible	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -NaHCO <sub>3</sub>	
Groupe III	Fonction phénol	NaOH-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Fonction CO
Groupe IV	Fonction carboxyle	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ONa-NaOH	

#### 1.4 Les Origines du charbon actif

Le charbon actif est le plus ancien adsorbant fabriqué industriellement. Il peut être obtenu à partir d'un très grand nombre de matériaux contenant du carbone organique, d'origine végétale, animale, ou minérale, après un traitement convenable. Les divers lignocellulosiques tels que ; le bois ; la houille ; lignine ; les résidus pétroliers et le coque de noix de coco, sont principalement les plus utilisés. Contrairement aux autres dérivés lignocellulosiques, les noyaux de dattes sont peu utilisés en Europe [15,16].

## 1.5 Précurseur utilisé

### 1.5.1 Introduction

Le palmier dattier représente une denrée précieuse pour la subsistance de nombreuses populations et cela depuis 4500 ans. Originaire d'Afrique du nord et du proche orient, l'humanité lui est redevable d'une gamme étendue de produits pour de nombreuses utilisations locales entrant dans la vie quotidienne (alimentation, constructions, toitures, ustensiles de ménages .....).

De part sa géographie, l'Algérie est l'un de ces pays privilégiés producteur de dattes. En effet, le sud Algérien dépend en grande partie de la culture du palmier dattier. Les superficies qui lui sont consacrées représentent 28540 ha, avec un peuplement de 7.500.000 plants qui a assuré une production annuelle estimée à 420.000 tonnes en 2003. Cette production a représenté environ 6,27 % de la production mondiale cette année. Toutefois, si de nombreuses variétés de dattes sont exportées ou consommées, des dizaines de milliers de tonnes de dattes restent inutilisées [5].

Tableau 1.3: La production des annuelles des dattes en Algérie [17]

Les années	Production des dattes (tonnes)
1961 – 1980	143.752
1981 – 2000	293.106,47
2001	437.332
2002	418.427
2003	420.000

Une enquête effectuée en 1979 dans la wilaya de Biskra [18] a montré qu'une quantité importante de la production de dattier (25 %) reste inutile, soit 30.000 tonnes de fruits qui constituent les écarts de tri. Cela constitue une perte en production susceptible de présenter un déficit économique certain.

Ce travail a pour objet la valorisation de noyaux de datte afin d'obtenir du charbon actif. Cette matière locale, gratuite, permettra éventuellement de diminuer le coût global de fabrication du charbon actif.

### 1.5.2 Aspect botanique du noyau de datte :

Le noyau ou le grain de datte, plus ou moins volumineux, entouré d'un endocarpe, est de forme allongée lisse ou pourvu de protubérances latérales en arêtes ou ailettes, avec un sillon ventral ; l'embryon est dorsal. La consistance est dure et cornée. Son poids moyen oscille autour du gramme ; il représente 7 à 30 % du poids de la datte [19].

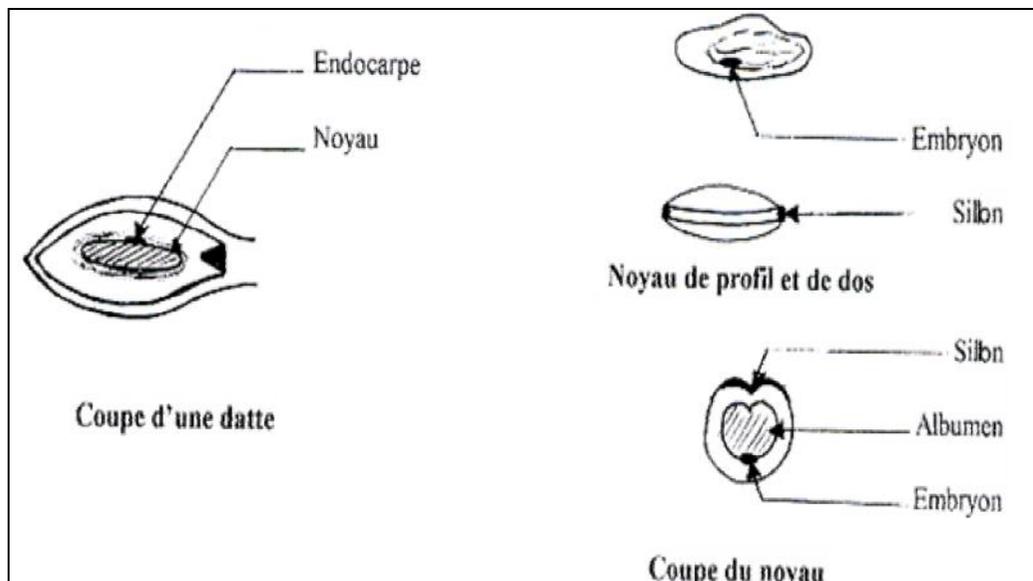


Figure.1.4 : Le noyau de datte

### 1.5.3 Composition biochimique des noyaux de dattes

La composition biochimique du noyau de datte est variable selon les variétés. Les résultats d'analyses [20] effectuées sur deux variétés Algériennes sont résumés au tableau suivant :

Tableau 1.4 : Composition biochimique des noyaux de dattes [20]

Eléments A doser	DEGLET-NOUR		GHARS	
	% de MF (a)	% de MS (b)	% de MF	% de MS
Humidité	15,76	-	9,00	-
Lipide	4,39	5,21	5,15	5,66
Protéines	10,71	12,71	13,65	14,90
Sucre totaux	11,75	14,06	8,88	9,74
Sucre réducteurs	6,50	-	4,70	-
Cellulose brute	37,00	43,92	33,00	36,26
Cendre	1,74	-	2,14	-
Sodium	0,20	-	0,26	-
Potassium	0,67	-	0,77	-
Calcium	0,23	-	0,32	-
Phosphore	0,32	-	0,45	-
Magnésium	0,06	-	0,07	-

(a) : matière fraîche.

(b) : matière sèche.

Le tableau montre que la cellulose est le principale constituant du noyau de datte, le taux de cendre est négligeable devant celui des substances organiques.

#### 1.5.4 La composition élémentaire (cendre, humidité)

La composition en éléments principaux, le taux de cendres et l'humidité de noyau de datte sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 1.5 : Composition élémentaire des noyaux de dattes

Noyau de datte	Analyse élémentaire (%)					Cendres (%)	Eau (%)
	C	H	N	S	O		
	12,31	6,73	0,98	0,25	45,54	1,70	12,00

Il ressort du tableau que la composition élémentaire de noyau de datte contient du carbone et de l'hydrogène en proportion appréciable, du soufre, et de l'azote en moindre quantité par contre, l'oxygène présent le plus grand pourcentage dans cette composition.

### 1.6 Les propriétés physiques du charbon actif

Parmi les propriétés physiques du charbon actif, on peut citer la granulométrie, l'humidité,.....

#### 1.6.1 Granulométrie

C'est la mesure de la dimension des grains de charbon actif, les grains d'une certaine quantité de charbon actif n'ont pas la même dimension. Donc il est nécessaire de faire une étude statistique des dimensions des grains.

La mesure de la granulométrie se fait par la méthode suivante :

- ❖ On pèse une partie de l'échantillon ; après séchage de l'échantillon pendant 4 h à 120 °C.
- ❖ Ensuite on tamise sur un empilement de tamis normalisé ; on note le poids de matériaux qui traverse chaque tamis ; le poids résultant est la somme des poids retenus dont la maille est inférieure à celle du tamis.

L'expression du poids final est donnée en pourcentage en fonction de la taille des mailles [21].

#### 1.6.2 Forme des grains

Il est nécessaire de mentionner que la forme des grains n'est pas à négliger dans l'étude du charbon concassé. Certains charbons se présentent sous forme d'écaillés, alors il est difficile de les mettre en œuvre, car ils ont tendance à colmater s'ils ne sont pas isolés.

#### 1.6.3 L'humidité et teneur en cendre

Ces deux paramètres permettent de sélectionner le charbon. L'humidité doit être inférieure à 15 % en poids à la livraison. Si la teneur en cendre est importante, elle peut gêner la mise en place du charbon. Le pH atteint alors des valeurs élevées. Les carbonates de l'air précipitent sur le charbon et l'empêchent de se mouiller.

Dans les cas extrêmes, une épaisse couche de charbon blanchâtre flotte à la surface du filtre et on a recourt à l'aspersion d'acide pour finir la filtration [22].

#### 1.6.4 La densité apparente et réelle

La densité apparente est la masse de l'unité de volume du solide y compris le volume des pores. Elle est déterminée par la méthode de pycnomètre au benzène, tandis que la densité réelle, est déterminée par la méthode du pycnomètre à déplacement d'hélium.

Tableau 1.6: Les différentes caractéristiques d'un charbon actif.

Caractéristique	Description
Diamètre effectif de pourcentage 10 %	Poudre : 8-9 $\mu\text{m}$ ; granule : 0,55-1,05 $\mu\text{m}$ Augmentation du taux d'adsorption et des pertes de charge lorsque la grosseur des grains diminue.
Surface spécifique	De 850 à 1600 $\text{m}^2/\text{g}$ plus cette surface est grande, plus le charbon actif est efficace.
Densité brute	Evaluation du volume de charbon actif utilisé

#### 1.7 La préparation du charbon actif

Le charbon actif est le matériau, le plus utilisé pour l'adsorption. Il est capable d'adsorber une gamme variée de substances indésirables. La préparation consiste à créer des pores dans la matrice carbonée et à les rendre accessible. En pratique on distingue deux méthodes.

##### 1.7.1 La méthode thermique

- La carbonisation

Après l'élimination de l'humidité par déshydratation, une carbonisation consiste à débarrasser le matériau des matières volatiles par décomposition thermique à des températures comprises entre 300 et 600°C, il s'ensuit une pyrolyse de la matière organique avec libération de CO, CO<sub>2</sub>; d'acides organiques, d'alcools et d'autres produits volatiles laissant un charbon presque pur, contenant un peu de cendre minérale et du goudron [23]. La surface poreuse ainsi développée est alors de 5 à 6  $\text{m}^2/\text{g}$  [24].

- Activation

L'activation proprement dite est l'étape qui permet de développer le système poreux et par conséquent d'augmenter la surface spécifique de la matière carbonée. Cette étape consiste à oxyder le matériau à une température variant entre 800 et 1000 °C, en présence de vapeur d'eau, de CO<sub>2</sub> ou d'oxygène. On obtient alors une multiplication du nombre de pores et un élargissement du volume et du diamètre des pores. La surface spécifique se situe en principe entre 600 et 2000 m<sup>2</sup>/g [24]. Cette activation présente des inconvénients qui sont : la perte de masse, une température très élevée, la manipulation avec la vapeur n'est pas aisée et c'est pour ces raisons qu'on s'intéresse plus à l'activation chimique [25].

### 1.7.2 La méthode chimique

Elle comporte une seule étape. Au cours de cette étape, la carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 600°C en présence d'agents déshydratant tel que le ZnCl<sub>2</sub> ou d'oxydants minéraux comme les H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; l'acide le plus souvent utilisé étant l'acide phosphorique [24].

La carbonisation en présence de ces adjuvants réduit au minimum la formation de goudron. Après cette opération, on procède à l'élimination de l'excès de l'agent activant par lavage à l'eau distillée chaude.

La fabrication s'achève par des opérations de granulation, de tamisage et de conditionnement. Chaque fabricant modifie plus au moins les conditions opératoires pour modifier la structure poreuse dans le but d'obtenir des caractéristiques différentes des matériaux.

La capacité d'adsorption d'un charbon actif est fonction de son rapport surface/masse auquel on donne le nom de surface spécifique.

Divers tests sont utilisés pour mesurer la capacité d'adsorption d'un charbon actif, le plus utilisé est le test de l'indice de FINAD, tel que ; F : phénol, I : l'iode, N : indol, A : phénazone, D : détergents. La signification des divers indices est que chaque substance teste un type de polluant au point de vue de la dimension de la molécule, mais aussi de la forme et de la polarité. C'est ainsi qu'il est possible de déterminer la répartition des pores d'un charbon actif.

## 1.8 Mise en œuvre du charbon actif

Le charbon actif est disponible sous deux formes : charbon en poudre et charbon en grains.

### 1.8.1 Charbon actif en poudre

Le charbon en poudre se présente sous forme de grains de dimension comprise entre 10 et 50  $\mu\text{m}$ . Il est utilisé en général dans le traitement de clarification. Introduit en continu dans l'eau avec des réactifs de floculation ; il se trouve inséré dans les floques et ensuite extrait de l'eau avec eux. En peut également utiliser le charbon en poudre sous forme de précouche de filtre à bougie pour l'affinage des eaux industrielles de haute pureté.

- Les avantages
  - ❖ Ils sont environ 2 à 3 fois moins chers que le charbon actif en grain.
  - ❖ La possibilité de surdosage en cas de point de pollution.
  - ❖ Ils sont entrés dans l'investissement réduit quant le traitement ne comporte qu'une étape de floculation et décantation.
  - ❖ Le charbon actif en poudre favorise la décantation en alourdissant le floc.
- Les inconvénients
  - ❖ La régénération est difficile parfois impossible lorsqu'il est récupéré en mélange avec des boues d'hydroxydes.
  - ❖ Il est difficile d'éliminer les dernières traces d'impuretés sans addition d'un excès de charbon actif.

### 1.8.2 Charbon actif en grain

Le charbon actif en grain est un peu plus coûteux. Cependant ; il a l'avantage de pouvoir être régénéré après saturation. La dimension des grains de l'ordre de 0,5 à 6 mm. Le charbon en grains est utilisé sous forme de lit filtrant traversé par l'eau à traiter. Cette dernière est débarrassée progressivement de ses polluants et rencontre des fractions de charbon actif moins saturées et donc de plus en plus actives [26].

### 1.8.3 Nouvelles formes de charbon actif

Très récemment sont apparues sur le marché de nouvelles présentations de charbon actif sous forme de filtres, de mousse, de tamis ou de membranes. Les caractéristiques sont intéressantes. Outre une surface spécifique assez importante l'intérêt d'une vitesse d'adsorption très grande, environ 10 à 15 fois plus supérieures à celle obtenue sur un grain. Ces matériaux n'ont pas encore fait l'objet de développement industriel à grande échelle, mais de nombreuses expérimentations ont été menées en laboratoire [27].

### 1.9 Action catalytique des charbons actifs

Le charbon actif est très utilisé comme support de catalyseur solide, principalement à base de métaux nobles. Il peut aussi jouer un rôle catalytique réel dans certaines réactions de plusieurs types : oxydation, combinaison, décomposition, et élimination.

On note que l'oxydation du sulfure d'hydrogène en soufre élémentaire, l'oxydation du n-butylmercaptane par l'oxygène en présence de charbon actif conduit à la formation de disulfure et d'eau. Dans ce dernier cas, ce sont les fonctions quinoniques de surface qui semblent être responsables de l'action catalytique du charbon.

La réaction de combinaison de brome et d'hydrogène pour mener à la formation d'acide bromhydrique a été mise en évidence par plusieurs auteurs. La vitesse est proportionnelle à la surface spécifique du charbon actif utilisé.

La réaction du phosgène sur le formaldéhyde pour donner le dichlorométhane et le dioxyde de carbone est catalysée par le charbon actif à basse température (< 200°C). A plus haute température, c'est la formation de monoxyde de carbone et d'acide chlorhydrique qui prévient mais à l'intervention du charbon actif.

La décomposition de plusieurs peroxydes semble être sensible à la présence de charbon actif, comme celle de l'eau oxygénée ou du peroxyde de benzoyle en deux radicaux. Ces transformations se font suite à une adsorption à la surface du charbon.

On mentionne également l'intervention du charbon actif dans certaines réactions d'élimination d'halogénure d'hydrogène au départ d'alcane halogénés, ou encore la chloration d'hydrocarbures aromatiques.

Récemment, des recherches Japonaises ont pu mettre en évidence des réactions d'acylation et Fidel-Crafts à la surface de graphite [28].

### 1.10 Les principales applications

L'emploi du charbon actif est à envisagé pour toute élimination de polluants dissous de type FINAD tels détergents ; colorants synthétiques ; solvants chlorés ; phénol et dérivés hydroxylés ; dérivés aromatiques substitués ou non ; dérivés chlorés ou nitrés ; goûts et odeurs [26].

Les charbons actifs peuvent être employés également :

- ❖ En traitement d'affinage des eaux potables ou des eaux industrielles de haute pureté, le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui ont échappé à la dégradation biologique naturelle (auto-épuration des cours d'eau), micro-polluants ; substances déterminant le goût et la saveur de l'eau, il adsorbe également certains métaux à l'état de traces.
- ❖ En traitement des eaux résiduaires industrielles, lorsque l'effluent n'est pas biodégradable ou lorsqu'il contient des éléments toxiques organiques interdisant l'emploi de techniques biologiques. Dans ce cas l'emploi du charbon actif permet souvent de retenir sélectivement des éléments toxiques et par suite de retrouver un effluent normalement biodégradable [26].
- ❖ En traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles, le charbon actif qui fixe les composés organiques dissous réfractaires au traitement biologique situés en amont et permet ainsi d'éliminer une grande proportion de DCO résiduelle [26].
- ❖ En cas de traitement de gaz, le charbon actif est essentiellement utilisé dans la récupération des solvants volatils dans les industries, la purification des gaz par adsorption, et dans l'industrie du caoutchouc.

### 1.11 La régénération du charbon actif

Le charbon actif peut être régénéré après usage et saturation complète des pores. Il convient de nettoyer ces pores pour rendre le matériau de nouveau opérationnel. La régénération consiste en deux étapes successives : la désorption des matières fixées sur le charbon et la réactivation qui désature, autant que possible, la surface interne et la structure poreuse du charbon [29].

### 1.11.1 La régénération à la vapeur

Cette méthode est limitée à la régénération de charbon actif n'ayant fixé que quelques produits volatils. Toutefois, l'application de vapeur peut être intéressante pour décolmater la surface des grains et stériliser le charbon [26].

### 1.11.2 La régénération thermique

Cette régénération est obtenue par pyrolyse et combustion des substances organiques adsorbées. Le chauffage vers 800 °C sous atmosphère contrôlée pour éviter d'enflammer le charbon actif. Cette méthode est la plus employée.

Elle permet de mieux régénérer le charbon actif mais a un double inconvénient, elle nécessite des investissements lourds, on utilise selon les cas un four à sols étagés, un four à lit fluidisé ou un four tournant. Le four doit comporter des dispositifs de contrôles d'atmosphère et de température, un système de déshydratation à l'entrée et une trempe de charbon actif à la sortie [26]. Cette régénération conduit à des pertes de charbon (plus ou moins élevées 7 à 10 % par régénération).

L'utilisation moyennant le chauffage électrique (four à infrarouge ; four à induction) permet de réduire ces pertes, mais ces techniques coûteuses ne sont utilisées que pour la récupération des métaux onéreux [26].

### 1.11.3 La régénération chimique

DEGREMONT a développé un procédé basé sur l'action d'un solvant utilisé à une température voisine de 100 °C, et à un pH élevé. L'avantage de ce procédé et pour un investissement équivalent, n'entraîne que des pertes minimales en charbon actif (de l'ordre de 1 % en masse traitée), par contre l'utilisation des réactifs chimiques pour la régénération (réactif alcalin et solvant) ; conduit à la formation d'élutats d'où il faut récupérer le solvant par distillation, on détruit ensuite les polluants par incinération à moins qu'il ne puisse être récupéré, ce procédé est moins universel que la régénération thermique [26].

## CHAPITRE 2

### SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Les procédés d'activation généralement utilisés pour la préparation du charbon actif sont : l'activation chimique et l'activation physique.

Ces activations sont suivies de modification, par traitement oxydant en phase liquide ou en phases gazeuse, afin d'implanter de nouvelles fonctions de surfaces. Différents auteurs ont mis en évidence ces activations et les modifications, nécessaires à un charbon actif économique et de bonne qualité.

En 1977 SHAFER [30] a préparé du charbon actif ayant une grande surface spécifique  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ , par activation chimique du bois avec un rendement de 43 %.

OGRADY [31] a préparé du charbon actif de surface spécifique très élevée à partir du coke de pétrole activé chimiquement par l'hydroxyde de Potassium. Il a aboutit à des charbons actifs de surfaces spécifiques de l'ordre de  $1800 - 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ .

WORK et MILLER [32] ont suggéré une méthode de préparation chimique du charbon actif à partir de coke de pétrole traité par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 74% à une température qui varie entre  $700-900^\circ\text{C}$ . La surface spécifique atteinte est de l'ordre de  $700 \text{ m}^2/\text{g}$ .

En 1973 NISHINO et Coll [33] ont montré que le charbon actif préparé par l'activation à la vapeur du coke de pétrole à une température qui varie entre  $800-1000^\circ\text{C}$ , la capacité d'adsorption est améliorée et varie selon la taille des pores.

En 1978 WEUNERBERG et OGRADY [31] ont développé la surface spécifique des charbons actifs à partir du charbon de coke, et du coke de pétrole par l'activation chimique à l'hydroxyle de potassium à  $T = 700 - 850^\circ\text{C}$ . La surface spécifique était de l'ordre de  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ .

EHURBURGER et Coll 1986 [34, 35] ont mis en évidence l'influence des alcalins sur les propriétés physico-chimique et en particulier sur la porosité. Ils ont constaté que la microporosité diminue, avec les petites additions des alcalins jusqu'à 10 % de poids, puis s'accroît au dessus de cette valeur à 70 % la surface spécifique est de 1600 m<sup>2</sup>/g.

En 1989 J. LAINE, A. CALAFAT, et M. LABADY [36] ont montré que l'activation des noix de coco par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à une température de 500°C, conduit à la formation de charbon actif de nature plus mésoporeuse, et de surface atteignant les 2000 m<sup>2</sup>/g.

De plus en 1996 J. A, MAC DONALD et Coll [37] ont activé les noyaux de pêches en présence de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à différentes concentrations, et à température variant entre 350°C-900°C. Ce charbon actif est fabriqué à des fins en adsorption du méthane.

D'après M. MOLINA, SABIO, F. RODRIGUEZ, REINOSO [38] : ont préparé du charbon actif à partir des noyaux de pêches, à différentes concentrations de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. L'activation chimique par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> est faite pendant un temps de 2 heures et à température de 850°C, ensuite ces charbons actifs subissent une activation physique par le CO<sub>2</sub>. Cette activation mixte a donné des charbons actifs avec une meilleure capacité d'adsorption, et une large distribution de pores, et avec un volume poreux V<sub>poreux</sub> de 2cm<sup>3</sup>/g et un volume mésoporeux d'environ 1,3cm<sup>3</sup>/g.

En 1999 N. KLAA, et MERKANTIA [39] ont activé des noyaux de dattes par une activation physique par CO<sub>2</sub> pendant un temps de deux heures et à température T= 800°C, le charbon actif obtenu était de surface spécifique Sp=1200m<sup>2</sup>/g. Ce charbon servait à l'adsorption du Cadmium.

D'autre part en 2002 M. BOUDOUA et N. MOHAMED CHERIF [40] ont préparé trois types de charbon actif à partir de dérivés lignocellulosique (noyaux de dattes), tel que la activation chimique à l'H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à T=530°C, au ZnCl<sub>2</sub> à T=600°C pendant t=1 heure, et physique par le CO<sub>2</sub> pendant un temps t=2 heure et à température de 800 C°. Le charbon activé au ZnCl<sub>2</sub> a présenté une meilleure surface spécifique Sp=1200m<sup>2</sup>/g, par contre le charbon activé par l'action du H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a donné une mésoporosité importante.

En 2002, JIA .GUO et AIR CHONG LUA [41] ont préparé un charbon actif à partir de la coke de palme par une activation thermique. Le charbon obtenue avait une très grande surface spécifique de l'ordre de 1400 m<sup>2</sup>/g, et une porosité développée testé par la suite dans l'adsorption des gaz polluants tel que le SO<sub>2</sub>.

De plus en 2003, toujours J. GUO et AIK CHONG LUA [42] ont montré que l'activation chimique à l'acide phosphorique de la coke de palme conduit à :

- un développement important de la porosité du charbon avec l'apparition des méso et macroporeux.

- une modification de la structure chimique du charbon : présence de groupement Oxygénés implantés de surface.

Enfin, les caractéristiques du charbon ont été testées dans l'adsorption de gaz polluants.

En 2003 A. DAIFUILAH et B. S. GIRGIS [43] ont montré que l'activation chimique des dérivées lignocellulosiques (noyaux de pêches, noyaux d'olives,.....) par l'acide phosphorique donne une meilleur surface spécifique, un volume poreux importante et une large distribution des pores. La présence des groupements oxygénés à la surface conduite à une acidité élevée donc une polarité importante, la nature chimique de la surface du charbon réduit la capacité d'adsorption des composés hydrophobiques tels (benzène, toluène...).

En 2004, C. KUITAHYALE et M. ERAL [44] ont préparé un charbon actif à partir du charbon de bois, activé chimiquement par  $ZnCl_2$  à  $T= 600^{\circ}C$ . Le charbon obtenu a présenté une meilleure capacité d'adsorption de l'uranium .

A la même année, M. MOLINA – SABIO et F. RODRIGUEZ – REINONSO [45 ] ont montré que l'activation chimique des dérivées lignocellulosiques tels les noyaux (d'olives, de pêches, de dattes.....) par différents adjuvants ( $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$ , KOH) conduit à :

- Avec  $ZnCl_2$  à  $600^{\circ}C$  la porosité est développée (microporosité uniforme).

- Avec  $H_3PO_4$  à  $500^{\circ}C$  la surface spécifique est importante, le volume poreux remarquable, l'attaque chimique intense de l'acide produit des méso et macropores.

- Avec KOH la porosité est importante, élargissement des pores lors de l'activation, parfois perte des propriétés mécaniques de la particule (devient poudre).

Il est bien connu que les performances d'adsorption dépendent beaucoup de la nature des supports et du pH de la solution. D'autre part, il est possible d'implanter de nouvelles fonctions superficielles acides permettant une meilleure interaction avec l'adsorbât. De nombreux auteurs se sont intéressés à la modification de ce charbon. Celle-ci peut se faire en phase gazeuse [46] ou en phase liquide [47].

A. GIL et coll [48] ont traité deux séries de charbons actifs par deux agents oxydants  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Le traitement oxydant avec  $\text{HNO}_3$ , à différentes températures a provoqué une augmentation initiale de l'homogénéité de la structure microporeuse, mais à température élevée la structure devient hétérogène. Par contre l'agent oxydant  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a produit une structure hétérogène. LISOVSKI et coll [49] ont oxydé le charbon par  $\text{HNO}_3$  à différentes concentrations, et à différentes températures dans le but de l'appliquer à l'adsorption de  $\text{SO}_2$ . Le traitement par  $\text{HNO}_3$  augmente l'acidité de la surface spécifique (groupement oxygéné), et diminue la basicité provoquant des interactions entre  $\text{SO}_2$  et la surface oxygénée.

ZUOJIANGLI, et coll [50] ont étudié les propriétés structurales du charbon actif traité par (peroxyde d'hydrogène, acide perchlorique, acide nitrique). Ils ont constaté que le charbon actif oxydé en phase liquide par  $\text{HNO}_3$  à température élevée a provoqué un changement important au niveau de la porosité et de la fonctionnalité de surface.

D'après V. STRELKO J, D. J MALIK [51]: des charbons actifs ont subi des différents traitements et modifications. L'oxydation par  $\text{HNO}_3$  a donné des propriétés électrochimiques importantes pour ces matériaux. Le charbon actif oxydé par  $\text{HNO}_3$  était plus acidifié, présence des groupements oxygénés (d'après titrage de BOEHM), la mobilité d'électrophilie a prouvé une évidence que la surface du charbon actif est chargée négativement, la présence du groupement fonctionnel influe sur la capacité d'adsorption, et la sélectivité-sorption de différentes espèces ioniques en solution.

En 1994 SUZUKIM et coll [52] ont oxydé un charbon actif par  $\text{HNO}_3$  préparé déjà à partir des noyaux d'olives. Ils ont montré par la suite que l'effet de l'oxydation par  $\text{HNO}_3$ , entraîne une diminution de la surface spécifique et du volume poreux.

En 2000 H. CHANG, E. G. FURUY, Y. MINA et K. E. Noll [53] ont modifié le charbon actif par l'action de l'agent oxydant  $\text{HNO}_3$ . Ce traitement a provoqué l'augmentation du taux de groupement carboxylique de 20 fois.

En 2000, N. PETROY et al [54] ont préparé du charbon actif à partir de furfural, activé chimiquement par l'acide sulfurique, oxydé par la suite à l'air. La surface du charbon obtenu possède des groupements fonctionnels importants tels (les groupements carboxyliques) qui donnent à la surface des propriétés d'échange ioniques, appliquée dans l'adsorption des ions métalliques en solution.

A la même année, M. FRANZ et al [55] ont étudié l'effet des groupements fonctionnels oxygénés présent à la surface du charbon actif dans l'adsorption des composés aromatiques tels (phénol, alanine, nitrobenzène et l'acide benzoïque). L'étude a montré que la présence des groupements oxygénés influents d'une façon remarquable sur la capacité d'adsorption de ces composés. De même, la nature des groupements fonctionnels des composés aromatiques influe sur le mécanisme d'adsorption.

En 2002, A. RUN SUBRAMARIC [56], dans sa recherche des adsorbants préparés à partir de dérivés naturels ont été testé dans l'adsorption de deux polluants organiques (TNT, 2,4 dichlorophénol). Les adsorbants fabriqués à partir de (coques d'arachide crues et écrasés ; noyau de kéraf) ont montré une grande capacité d'adsorption pour le TNT et le 2,4 DCP a cause de leurs propriétés texturales développées et la nature chimique de la surface.

R. AMIR et al [57] ont réalisé l'étude systématique de l'oxydation d'un charbon actif commercial avec de l'acide nitrique. Il a été montré qu'une température de 80°C, associée à un temps prolongée, permettait l'amplification des groupements oxygénés de la surface.

En 2004, A. DERYLO-MACZEWSKA et al [58] ont constaté que l'adsorption des composés organiques, tels (phénol, 4-nitrophénol, 4-chlorophénol) par le charbon actif, est influencée par la nature chimique de la surface (présence des groupements carboxyliques), par les propriétés texturales du charbon actif (porosité, volume poreux...), ainsi que par la nature de l'adsorbat.

VIVEKAMAND et al en 2006 [59], ont préparé du charbon actif à partir des fibres par activation physique au CO<sub>2</sub> à une température de T=1373K° pendant une durée de deux heures, le charbon préparé est traité par la suite par un agent oxydant.

Le charbon actif obtenu avait une surface spécifique de l'ordre de 928 m<sup>2</sup>/g et une porosité très développée. Le test d'adsorption du BTX et du SO<sub>2</sub> dépend essentiellement de la méthode d'activation (physique ou chimique) et de la nature chimique de la surface de charbon, à savoir que la présence des groupements oxygénés entraîne une diminution de la capacité adsorptionnelle des BTX contrairement à l'adsorption du SO<sub>2</sub>.

## **CHAPITRE 3**

### **ADSORPTION**

#### 3.1 Introduction

Les molécules, ions ou atomes formant la surface d'un solide sont soumis à des forces Asymétriques qui se traduisent par un champ de force attractive. Ce champ à une portée limitée, à des distances de l'ordre de grandeur des dimensions, l'atome (quelques Å). Mais il est suffisant pour attirer les molécules de gaz ou de liquide situé au voisinage immédiat de l'interface.

Ce sont des forces qui provoquent la fixation des molécules en couche monomoléculaire ou en couche polymoléculaires. Ces couches peuvent se déplacer (couches mobiles) ou être stationnaires (couches localisées) [60]. L'adsorption est donc au phénomène de surface, à distinguer de l'absorption : « phénomène de profondeur ».

#### 3.2 Définition

L'adsorption est la propriété qu'ont certains matériaux de fixer à leur surface des substances (solutés) contenues dans un liquide ou dans un gaz où ils y sont immergés.

L'adsorption sur un solide peut donc être définie comme étant le phénomène d'enlèvement de molécules d'une phase gazeuse ou liquide par la surface de solide. Ce dernier acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophilie ou hydrophobie), susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [60]. Le phénomène d'adsorption en général réversible, le processus inverse est appelé désorption.

Le solide, qui est considéré le siège de cette adsorption est appelé « adsorbant » et le composé liquide ou gazeuse qui subit l'adsorption est appelé « l'adsorbât ».

La relation « adsorbant-adsorbât » peut être schématisée de la manière suivante :



Avec :

$$K = \frac{[AS]}{[A][S]}$$

et  $K$  : constante d'adsorption.

Les affinités des couples adsorbât-adsorbant sont étudiées grâce au tracé d'isothermes d'adsorption permettant d'obtenir différents paramètres d'équilibre.

L'interaction entre l'adsorbât et l'adsorbant fait intervenir des forces de natures différentes, de type physique et/ou chimique.

- Forces attractives de nature physique :

Ce sont les forces de VANDER WAALS qui correspondent à des énergies faibles qui ne détruisent pas l'individualité des molécules lorsqu'elles opèrent.

L'intensité de cette force peut être déterminée par la mesure de différentes chaleurs d'adsorption (adsorption exothermique).

- Forces attractives de nature chimique :

Elles sont responsables des liaisons chimiques entre atomes. Lorsqu'elles interviennent, il y a aussi transfert ou mise en commun d'électrons.

Les énergies mises en jeu sont plus élevées. Elles peuvent faire la destruction de l'individualité des molécules [60].

### 3.3 Les différents types d'adsorption

L'adsorption est une transformation de premier ordre du point de vue thermodynamique.

Elle traduit, de façon discontinue, un changement d'état de deux phases. Cette transformation est toujours exothermique et elle s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système [61]. Selon la nature des forces d'interaction qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, on distingue deux types d'adsorption.

### 3.3.1 L'adsorption physique (ou physisorption)

La physisorption est caractérisée par la rétention réversible d'un soluté à la surface de l'adsorbant sans modification de chaque identité chimique, grâce à un échange de forces d'interaction réciproques d'origine électrostatique. Elle met en jeu des forces du type VANDER WAALS [5].

### 3.3.2 L'adsorption chimique (ou chimisorption)

L'adsorption chimique résulte par contre, de l'établissement de liaisons chimiques ; souvent de nature covalente ou ionique comme dans le cas d'échange d'ions. Le processus est généralement irréversible et les molécules adsorbées subissent des changements dans leurs structures chimiques.

## 3.4 L'adsorption en phase liquide

La théorie de l'adsorption liquide-solide est beaucoup moins complète que l'adsorption gaz-liquide. Cela revient à l'intervention d'un grand nombre de facteurs qui rendent l'étude d'un tel phénomène plus difficile à interpréter.

L'adsorption des mélanges liquides est similaire à l'adsorption des mélanges gazeux. Elle se distingue cependant par les raisons suivantes :

- ❖ La pression n'est pas un paramètre important en phase liquide alors qu'elle est essentielle en phase gazeuse.
- ❖ Le recouvrement de la surface de l'adsorbant par les molécules d'adsorbant est total au contact d'une phase liquide, ce qui n'est jamais le cas en phase gazeuse.

### 3.4.1 Cas des solutions diluées

L'adsorption du polluant organique sur un adsorbant en solution aqueuse est un domaine qui a été largement étudié. Etant donné la faible solubilité de ces polluants, les isothermes sont limitées à un petit domaine de concentrations (de quelque ppm jusqu'à quelques grammes par litre).

### 3.4.2 Cas des mélanges binaires des liquides à solubilité limitée

Le cas le plus fréquent est fourni par les solutions aqueuses de composés organiques peu solubles, comme les hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol, et autre dérivés de benzène, .....).

L'adsorption préférentielle de ces composés organiques, nulle avec les adsorbants hydrophiles (gel de silice, alumine, tamis moléculaire ...) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbon actif, polymère poreux,...) [61].

### 3.5 Les facteurs influençant l'adsorption

Comme dans tous les autres problèmes de transfert de masse, la capacité d'adsorption d'un adsorbant vis-à-vis d'un corps déterminée dépend des facteurs suivants :

#### 3.5.1 La nature de l'adsorbât

La nature chimique de l'adsorbât (polarité, polarisabilité,...) influe sur la quantité adsorbée. Plus la molécule est polaire plus elle est fortement adsorbée sur une surface polaire. De même la géométrie ou isomérisation des molécules (molécule ramifiée ou linéaire) peut faire varier l'adsorption [62].

#### 3.5.2 Type d'adsorbant

Les caractéristiques propres de l'adsorbant jouent un grand rôle dans le processus d'adsorption, on cite les principales:

- La surface spécifique.
- Le volume des pores et leur distribution.
- Les dimensions et les formes des particules de l'adsorbant.

#### 3.5.3 La nature de l'adsorbant

En général, il existe des solides polaires tels l'alumine, et la silice à gel adsorbant préférentiellement les substances polaires et des solides non polaires tel que le carbone qui adsorbe de préférence des substances non polaires [63].

### 3.5.4 La concentration des adsorbats

L'adsorption dépend énormément de la concentration. Elle est plus intense pour une concentration élevée. L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables.

### 3.5.5 Les facteurs physiques

La température ainsi que le pH jouent un rôle très important dans le phénomène d'adsorption. A pression constante, la quantité adsorbée décroît quand la température augmente et l'élévation de celle-ci libère l'adsorbât (désorption).

### 3.5.6 Les caractéristiques hydrodynamiques de l'échange

La vitesse relative entre les deux phases ainsi que le temps de contact et le débit du fluide influent d'une manière considérable sur le phénomène d'adsorption.

## 3.6 La cinétique d'adsorption

### 3.6.1 Généralité

Lorsqu'une molécule vient s'adsorber sur un solide poreux, l'ensemble du phénomène peut se diviser en plusieurs étapes dont chacune à une vitesse propre [64]. Parmi ces étapes on note :

- Etape 1 : Transfert de la particule de la couche externe d'hydratation vers la couche interne (très rapide).
- Etape 2 : Déplacement de l'eau liée jusqu'au contact du charbon (rapide).
- Etape 3 : Diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration (lente).
- Etape 4 : Adsorption dans un micropore (très rapide) [65].

### 3.6.2 Les paramètres liés à l'adsorption

A chaque étape, correspond un coefficient de transfert de matière ainsi que la vitesse d'adsorption et de diffusion.

- La constante de vitesse d'adsorption (K)

La constante de vitesse d'adsorption K est donnée par la relation de LAGER- GREEN [65] établissant la quantité de produit restant par rapport à la quantité de produit adsorbé à l'équilibre et qui s'écrit :

$$\text{Ln}\left(\frac{Q_e - Q_t}{Q_e}\right) = -K \cdot t \dots\dots\dots (1)$$

Où:

$Q_e$  : quantité de produit adsorbé à l'équilibre (mg/g).

$Q_t$  : quantité de produit restant au temps t.

$K$  : constante de vitesse d'adsorption ( $\text{min}^{-1}$ ).

A partir des cinétiques d'adsorption, on détermine aisément les valeurs de K en sortant  $\left(\frac{Q_e - Q_t}{Q_e}\right)$  en fonction du temps.

La constante de vitesse  $K$  peut être aussi exprimée par la loi de Thomas comme suite :

$$\frac{dQ}{dt} = [K_a \cdot C \cdot (Q_m - Q)] - [K_d - Q] \dots\dots\dots (2)$$

Où :

$K_a$  : constante d'adsorption.

$K_d$  : constante de désorption.

$Q_m$  : capacité maximale d'adsorption.

$Q$  : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant.

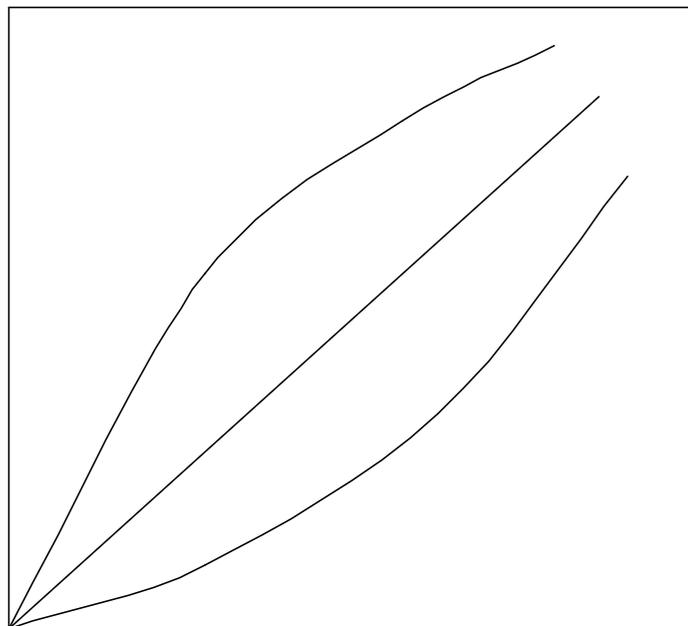
$C$  : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant.

Ou  $C$  : concentration à l'instant « t ».

### 3.7 Isothermes d'adsorption

L'adsorption atteint après un certain temps, un état d'équilibre où les concentrations de l'adsorbât dans la phase solide ne varient plus.

Cet état d'équilibre peut être décrit par une isotherme d'adsorption où l'on représente la concentration de l'adsorbât dans la phase solide en fonction de sa Concentration dans la phase liquide à l'état d'équilibre. Ces isothermes d'équilibre peuvent prendre différentes formes comme la montre la figure 3.1.



Concentration en phase liquide

Figure.3.1 : Les différentes formes des isothermes d'équilibre.

Forme I : C'est la forme où on a une isotherme convexe en bas. Cette adsorption est dite favorable.

Forme II : c'est la forme linéaire où la quantité est proportionnelle à la concentration dans le fluide. Cette adsorption est dite linéaire.

Forme III : c'est la forme où on a une isotherme concave en bas. Cette adsorption est dite défavorable.

### 3.7.1 Classification des isothermes d'adsorption

- Classification de H.GILES et ses collaborateurs [66] :

Une classification des isothermes a été établie par Giles et ses collaborateurs [66], et il a permis de présenter et interpréter quatre classes (S, L, H, C).

- ❖ Classe (S)

Ce type d'isotherme se produit lorsque les forces soluté-soluté sont importantes par rapport à celles existantes entre le soluté et le substrat. L'énergie d'activation nécessaire pour déloger une molécule de soluté A est augmentée par la présence de ces voisines. Les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à cause de l'attraction latérale, ce qui donne une couche adsorbée à laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [69].

- ❖ Classe (L)

Cette forme dite de Langmuir est courante, notamment dans les systèmes gaz- solide ; et se produit lors de l'adsorption des solutés monodispersés.

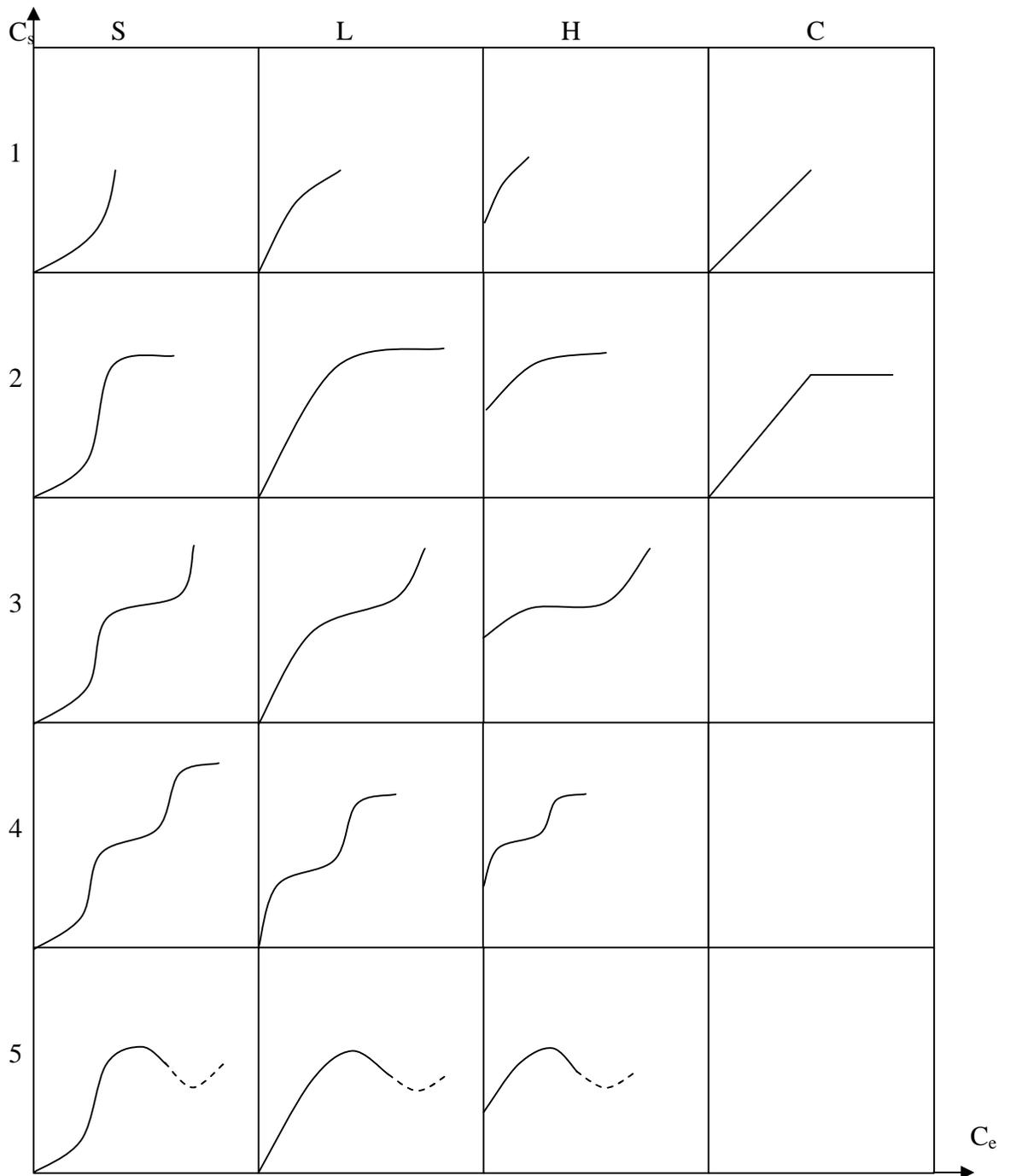
L'adsorption dans ce cas devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente (la pente de l'isotherme chute avec l'augmentation de la concentration due à une indisponibilité des sites vacants).

- ❖ Classe (H) (chute d'affinité)

Elles s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On les rencontre également dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption des molécules lorsque le soluté s'agglomère en micelles uniques.

- ❖ Classe (C)

Elles sont caractérisées par un pontage constant du soluté entre le solide et la solution. On les rencontre dans le cas de l'adsorption sur les fibres textiles et sur d'autre substitués de région cristallines, séparées par des régions amorphes poreuses [66, 68, 69].



$C_e$  : concentration d'équilibre du soluté dans la solution  
 $C_s$  : concentration d'équilibre du soluté sur le substrat

Figure.3.2 : Classification des isothermes d'adsorption d'après H. GILES [66].

### 3.7.2 Modèles d'adsorption

Les modèles d'adsorption sont des équations mathématiques proposés pour décrire le processus d'adsorption sous certaines conditions.

- Modèle de LANGMUIR

La théorie de LANGMUIR (1918) repose sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption se produit sur des sites d'adsorption spécifiques.
- Les sites sont énergiquement homogènes.
- Les molécules adsorbées ne réagissent pas entre elles.
- L'énergie d'adsorption est constante et ne dépend pas du taux de recouvrement.
- Le maximum d'adsorption possible est équivalent à la monocouche complète. Un niveau de saturation est obtenu au delà duquel aucune adsorption ne peut avoir lieu. L'équation est donnée par l'expression suivante :

$$Q_e = \frac{X}{M} = \frac{Q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

avec :

$Q_e$ : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg. g<sup>-1</sup> ou mole. g<sup>-1</sup>).

$Q_0$  : capacité maximale d'adsorption (mg . g<sup>-1</sup> ou mole .g<sup>-1</sup> ).

$C_e$ : concentration de la solution à l'équilibre (mg/l ou mole/l ).

$b$  : constante relative à l'énergie d'adsorption définie comme suit :

$$b = b_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$$

$b_0$  : constante relative à l'entropie.

$H$  : énergie d'adsorption (K cal/mole).

$R$  : constante des gaz parfaits (K cal/mole.K).

$T$  : température (K°).

Dans la suite de ce travail, cette isotherme sera utilisée sous forme linéarisée selon la représentation de STUMM. MORGAN [70].

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{M}{X} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 \cdot b \cdot C_e} \quad (\text{Formel})$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 \cdot b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (\text{Forme II})$$

La détermination de  $q_0$  et  $b$  est faite par exploitation de la droite obtenue en portant  $\frac{M}{X}$  en fonction de  $1/C_e$ .

En pratique, il y a peu de systèmes qui soient décrits par une isotherme de type Langmuir du fait de l'hétérogénéité de la surface et de l'interaction des molécules adsorbées. Ceci a amené certains chercheurs à déduire d'autres types de modèles d'adsorption [71].

- Modèle de FREUNDLICH

L'adsorption des solutés en solution ne semble pas, en général conduire à des couches d'épaisseur dépassant celle d'une molécule.

Dans de nombreux cas, les données expérimentales peuvent être très bien représentées par une isotherme proposée par FREUNDLICH.

$$Q_e = \frac{X}{M} = K \cdot C_e^{1/n} \quad (0 < 1/n < 1)$$

$K$ ,  $1/n$  : sont des constantes de FREUNDLICH associées respectivement à la capacité d'adsorption et à l'affinité de l'adsorption.

Ce modèle est applicable dans le cas d'une adsorption physique ou chimique.

Cette équation a été initialement établie de façon empirique, et peut être linéairement sous la forme suivante :

$$\text{Ln}(Q_e) = \text{Ln}(K) + \frac{1}{n} \cdot \text{Ln}(C_e)$$

- Modèle de LANGMUIR -FREUNDLICH [56]

Ce modèle a été utilisé pour la première fois pour l'adsorption du benzène et du toluène en phase aqueuse par le charbon actif. Il a comme expression

$$Q_E = \left( \frac{b \cdot Q_m \cdot C_E^{\frac{1}{n}}}{1 + b \cdot C_E^{\frac{1}{n}}} \right)$$

$Q_E$  : Quantité adsorbée (mg/g).

$Q_m$  : Quantité maximale d'adsorption (mg/g).

$b(1/\text{mg})$ ,  $n$  : Deux paramètres du modèle .

$C_E$  : Concentration finale (résiduelle) de soluté à l'équilibre (mg/l).

- Modèle d'ELLOVITCH

Le modèle d'ELLOVITCH est de nature cinétique. Il diffère de celui de Langmuir par l'évolution du phénomène d'adsorption qui peut s'effectuer, dans ce cas, en couches multiples par chimisorption. La répartition des molécules de soluté entre la surface de l'adsorbant se traduit à l'équilibre par la relation suivante :

$$C_E = \frac{1}{K} \left( \frac{Q_E}{Q_m} \right) \exp \left( - \frac{Q_E}{Q_m} \right)$$

K : Constante de l'équilibre d'adsorption.

$C_E$  : La concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg/l).

$Q_E$  : Quantité adsorbée (mg/g).

$Q_m$  : Quantité maximale d'adsorption du solide (mg/l).

- Modèle de REDLICH-PETERSON (1959) [56]

C'est un modèle qui a été utilisé pour modéliser l'adsorption de phénol à partir d'une solution aqueuse sur une résine Amberlite XAD-8. Il est formalisé par :

$$Q_E = \frac{(a.C_E)}{(1 + b.C_E^\beta)}$$

$Q_E$  : Quantité adsorbée du soluté (mg/g).

$C_E$  : Concentration finale du soluté à l'équilibre (mg/l).

: Exposant compris entre 0 et 1, a (l/g), b (l/mg).

### 3.8 Les adsorbants

Tous les solides dans lesquels se produit une adsorption sont des corps poreux, c'est à dire présentant une très grande surface par rapport à leur masse. Cette surface détermine la capacité d'adsorption, qui à son tour ; permet d'évaluer la qualité d'un adsorbant.

Un adsorbant présente une surface spécifique pouvant atteindre jusqu'à 3000 m<sup>2</sup>/g ; cette surface provient de la fragmentation intérieure de la structure capillaire du solide. Les adsorbants se présentent sous forme de granulés, de poudre ou de solides filés. Outre le charbon actif ; il existe d'autres types d'adsorbants ; qui sont utilisés industriellement, les principaux d'entre eux, sont les argiles, le noir animal, le gel de silice, les alumines, les tamis moléculaires (zéolites). Cependant, parmi les adsorbants cités, le charbon actif reste le meilleur et le plus économique.

## **CHAPITRE 4**

### **POLLUANTS ORGANIQUES**

#### 4. 1 Définition de la pollution

L'étymologie du verbe « polluer » signifie profaner, salir, dégrader. D'après le comité scientifique officiel de la maison blanche pour la protection de l'environnement : « la pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît, en totalité ou en partie, comme le sous produit de l'action humaine ». Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou à travers des ressources en produits agricoles, en eau et autres produits biologiques [72].

#### 4. 2 La pollution des eaux

Les eaux de surface, cours d'eau ou lacs, sont plus vulnérables que les eaux souterraines, vis à vis de la pollution. En effet, le sol joue un rôle d'épurateur car il retient les micro-organismes, absorbe certains produits chimiques et arrête les matières en suspension. Cependant, un nombre important de polluants peut se trouver dans les eaux souterraines.

L'utilisation des eaux de nappe pour l'obtention d'eau potable doit être précédée d'un contrôle rigoureux, un traitement adéquat, tant pour estimer la qualité bactériologique et chimique que pour évaluer ses caractéristiques organoleptiques (odeur, goût, couleur).

Une installation de traitement centralisé des rejets industriels comporte classiquement la succession des stades de traitement suivant :

- Traitement préliminaire.
- Traitement physico-chimique (tels l'extraction liquide – liquide, précipitation et l'adsorption sur différents supports).
- Traitement biologique.

Quelles sont donc les substances polluantes ?

Dans notre travail, on a choisi des substances polluantes de type composé organique volatil (COV) tel le toluène et le xylène.

### 4. 3 Composés organiques volatils

Les composés organiques volatils (COV) sont largement utilisés dans l'industrie en raison de leur capacité d'évaporation après usage.

On peut définir les COV comme tous composés organiques ayant une tension de vapeur supérieure ou égale à 10 Pa à 293,15 K. Outre les principales familles de solvants :

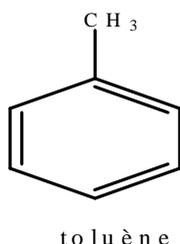
- ❖ Aliphatiques (heptane , hexane, pentane, essences).
- ❖ Aromatiques (benzène, toluène, xylène).
- ❖ Alcools (éthanol ; méthanol, butanol).
- ❖ Cétones (acetone, MEK: méthyléthylcétone, MIBK: méthylisobutylcétone ; cyclohexane).
- ❖ Ester (acétate d'éthyle, de butyle d'isopropyle, tétrahydrofuranne).
- ❖ Chlorés (perchloréthylène, trichloréthylène , dichlorométane)  
entrent également dans les COV :
- ❖ Les plastifiants (DOP : dioctylphtalate).
- ❖ Les composés azotés (amines, nitriles).
- ❖ Les composés soufrés (mercaptant, diméthylsulfure)[73].

### 4.4 Le toluène

#### 4.4.1 Historique

Le nom de toluène dérive du nom plus ancien toluöl qui fait référence à l'extrait de tolu, un extrait aromatique de l'arbre tropical Myroxylon balsamum duquel il a été extrait pour la première fois. On doit ce nom au chimiste Suédois Jöns Jacob Berzelius. Sa synthèse fut découverte par RUDOLF FITTIG [74].

#### 4.4.2 Définition



Le toluène, également appelé méthylbenzène ou phénylméthane est un liquide transparent, insoluble dans l'eau et possédant une odeur caractéristique rappelant celle du dissolvant pour peinture. Cette odeur rappelle quelque peu celle, douceâtre, du benzène apparenté. C'est un hydrocarbure aromatique très répandu utilisé comme produit de départ industriel ou comme solvant. L'hydrogénation catalytique du toluène donne le méthylcyclohexane. À cause de la stabilité particulière du système aromatique, cette réaction requiert une pression élevée d'hydrogène.

#### 4.4.3 Propriétés chimiques

Le toluène réagit comme un hydrocarbure aromatique normal par substitution électrophile aromatique. Le groupe méthyle le rend approximativement 25 fois plus réactif que le benzène dans ce genre de réactions. Par sulfonation il donne l'acide para toluène sulfonique, tandis que sa chloration en présence de chlorure ferrique donne un mélange d'isomères ortho et para de chlorotoluène. La nitration par l'acide nitrique donne un mélange d'ortho- et de para-nitrotoluène. En chauffant, la réaction se poursuit pour donner le dinitrotoluène et finalement le trinitrotoluène (TNT) qui est explosif. Le groupe méthyle peut également réagir dans d'autres réactions d'oxydation. Le permanganate de potassium donne l'acide benzoïque, tandis que le chlorure de chromyle donne le benzaldéhyde. Une halogénéation en conditions radicalaires donne les halogénures de benzyle. Par exemple, avec la N-bromosuccinimide en présence d'AIBN, on obtient le bromure de benzyle [75].

Tableau 4.1 : Paramètres physico-chimiques du toluène :

Paramètre	valeur	référence
Facteur de conversion (dans l'air à 20 C°)	1ppm=3.83mg/m <sup>3</sup> 1 mg/m <sup>3</sup> =0.261ppm	
Masse molaire(g/mol)	92.14	
Point d'ébullition (C°) à pression	110.6	Merk (1989), Guide de chimie (1999) [75]
Pression de vapeur (Pa)	2922 à 20 C° 3769 à 25 C°	Verschueren (1996) [76 ], Guide de la chimie (1999) [ 76 ]
Densité -liquide -vapeur	d <sub>4</sub> <sup>20</sup> : 0.8669 3.2	Lide (1998) [77], US EPA (1996) [78 ] ATSDR (1994) [ 79 ]
Tension superficielle (N/m)	28.5 10 <sup>-3</sup> à 20 C°	Guide de chimie (1999), OMS IPCS (1996)
Viscosité dynamique (Pa.s)	0.59. 10 <sup>-3</sup> à 20 C°	Guide de chimie (1999)
Solubilité (mg/L) Dans l'eau	515 à 20 C°	Verschueren (1996)[ 76 ]
Constante de Henry (Pa.m <sup>3</sup> /mol)	673 à 25 C°	US EPA (1996)[78]
Coefficient de Diffusion dans l'air (cm <sup>2</sup> /S)	8.7 10 <sup>-2</sup> à 25 C°	US EPA (1996) [78]
Coefficient de Diffusion dans l'eau (cm <sup>2</sup> /S)	8.6. 10 <sup>-6</sup> à 25 C°	US EPA (1996) [78]

#### 4.4.4 Principe de production

Le toluène est présent dans les huiles lourdes et dans les condensats recueillis lors de la production de gaz naturel. L'industrie pétrochimique le synthétise avec d'autres substances par reformage catalytique, vapocraquage et désalkylation. Il peut également être obtenu au cours de la fabrication de produits chimiques dérivées du charbon.

#### 4.4.5 Utilisations

Le toluène est utilisé en mélange avec le benzène et le xylène pour améliorer l'indice d'octane de l'essence automobile. Il est utilisé isolément pour la fabrication du benzène, comme intermédiaire de synthèse, comme solvant dans les peintures, les adhésifs, les encres, les produits pharmaceutiques, et comme additifs dans les produits cosmétiques.

Principaux sources d'exposition : l'essence automobile, qui contient de 5 à 7% de toluène, est à l'origine d'environ 65% du toluène anthropique présent dans l'air. Le reste provient essentiellement de l'industrie pétrolière et de procédés industriels utilisant le toluène, seulement 2% résultent de la production. Presque tout le toluène rejeté dans l'environnement se retrouve dans l'air du fait de sa pression de vapeur. Les volcans et les feux de forêts constituent par ailleurs des sources naturelles d'émission.

#### 4.4.6 Comportement du toluène

Dans l'eau : il présente une faible solubilité dans l'eau.

Dans les sols : il est moyennement mobile dans les sols, et peut ainsi atteindre les eaux souterraines.

Dans l'air : le toluène se volatilise rapidement à partir de l'eau ou du sol.

Persistance :

Dégradation abiotique : dans l'atmosphère, le toluène se décompose principalement par une réaction photochimique, ce qui entraîne la formation d'ozone. La photolyse n'est pas considérée comme une voie majeure de dégradation [79].

Biodégradation : le toluène s'est avéré être facilement biodégradable en aérobie dans des essais standards [80].

#### 4.4.7 Données toxicologiques

- Toxicologie aiguë chez l'homme : par inhalation, des expositions comprises entre 281 et 562 mg/m<sup>3</sup> (73 et 147) induisent des maux de tête, des vertiges, des muqueuses irritées et une somnolence. Aux concentrations inférieures ou égales à 150 mg/m<sup>3</sup> (39 ppm),

Chez l'homme comme chez l'animal, les troubles sont généralement réversibles dans les quelques heures suivant l'arrêt de l'exposition.

- Toxicologie chronique :

A concentrations élevées, des effets neurologiques sévères comportant des dysfonctionnements cérébraux, pyramidaux et cognitifs tels que tremblements, ataxie, troubles de mémoire ainsi qu'une atrophie au cervelet sont décrits.

L'exposition professionnelle de type chronique aux solvants induit un syndrome psycho organique [81]. Deux études ont permis d'identifier pour le toluène la survenue de ce syndrome, d'une part pour des expositions de 12 ans à des concentrations de 190 à 304 mg /m<sup>3</sup> (50 à 79 ppm) associées à des expositions antérieures pouvant atteindre 3800 mg /m<sup>3</sup> (992 ppm) [82], d'autre part pour des expositions moyennes de 43 et 157 mg /m<sup>3</sup> (11 à 41ppm) pendant environ 29 ans [83]. Les principaux symptômes associés sont une neurasthénie et une diminution de la réponse aux tests psychomoteurs.

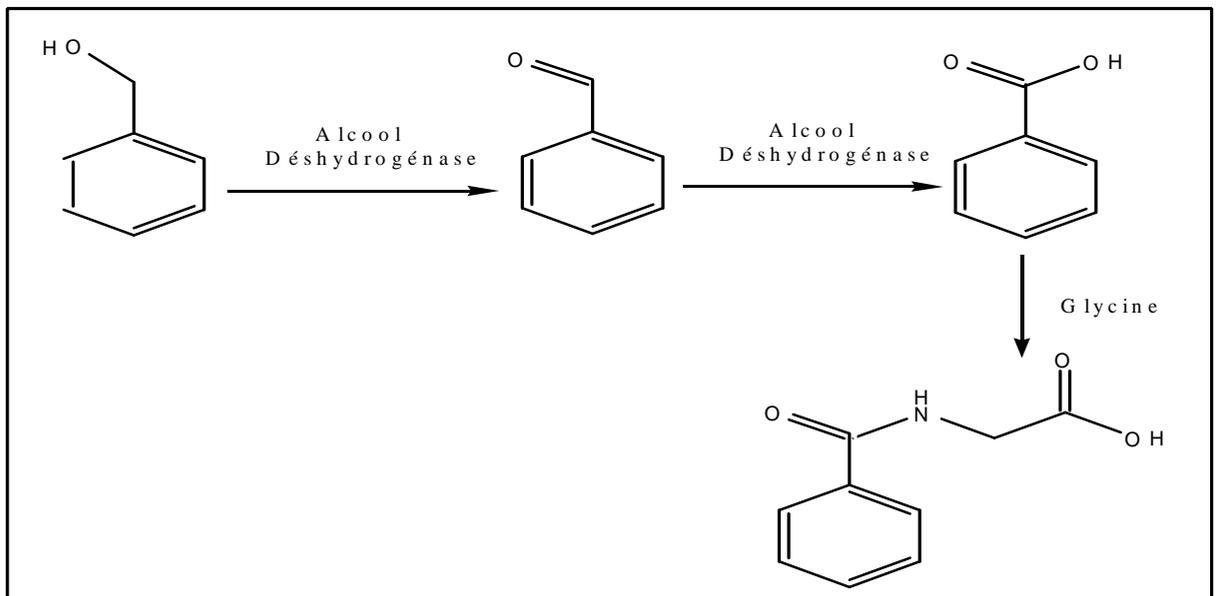
Les études visant à identifier des diminutions des performances par des tests neuropsychologiques n'ont pas montré de résultats différents de ceux obtenus dans le cas d'études de toxicité aiguë.

L'inhalation de vapeurs de toluène est nocive et induit des nausées à plus hautes doses. L'inhalation chronique de toluène de façon prolongée provoque des dommages irréversibles au cerveau.

La toxicité du toluène s'explique par son métabolisme. Comme le toluène est très faiblement soluble dans l'eau, il ne peut pas quitter l'organisme par les voies traditionnelles (urine, fèces, transpiration). Il doit d'abord être métabolisé pour être excrété. Le groupe méthyle du toluène s'oxyde plus facilement que le noyau aromatique. Cette réaction est réalisée par les cytochromes.

Il s'ensuit que 95% du toluène est transformé en alcool benzylique. Ce sont les 5% restant qui créent les métabolites toxiques, les époxydes du noyau aromatique. La grande majorité de ces époxydes est conjuguée à la glutathione, cependant le peu qui parvient à s'échapper endommage gravement la machinerie cellulaire en allant alkyle certaines protéines, voire même l'ADN.

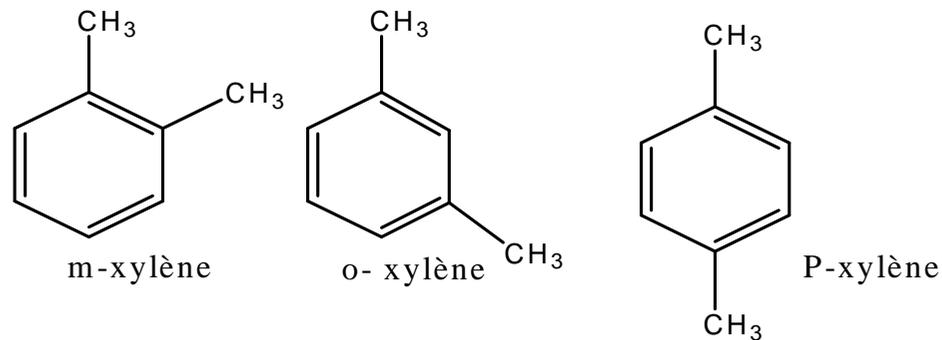
Le toluène est excrété principalement sous forme d'acide benzoïque - obtenu par oxydation enzymatique de l'alcool benzylique - et sous forme d'acide hippurique obtenu par conjugaison de l'acide benzoïque avec la glycine [83].



## 4.5 Le xylène

### 4.5.1 Définition

Les xylènes sont des composés aromatiques monocycliques constitués de deux groupes méthyles liés à un cycle benzénique (formule : C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>). On ne connaît trois isomères : l'ortho- ou o-xylène (1,2-diméthylbenzène) ; le méta- ou m-xylène (1,3-diméthylbenzène) ; le para- ou p-xylène (1,4-diméthylbenzène) [ 84].



#### 4.5.2 Propriétés physiques et chimiques[86]

Les xylènes sont des composés Liquides volatils, incolores et transparents, et dégagent une odeur aromatique marquée, les xylènes possèdent une pression de vapeur relativement élevée (de 1100 à 1170 Pa à 25 C°) une solubilité modérée dans l'eau (de 160 à 220 mg/L à 25 C°) et un coefficient de partage octanol-eau assez faible ( $\log K_{\text{oct/eau}}$  de 3,15 à 3,20). Ils n'absorbent pas les rayons ultraviolets ayant une longueur d'onde supérieures à 260 nm et ils n'absorbent que faiblement le rayonnement infrarouge ayant une longueur d'onde de 7 à 13  $\mu\text{m}$ .

Les gaz qui participent au réchauffement de la planète absorbent fortement ce rayonnement à des longueurs d'onde de 7 à 13  $\mu\text{m}$  et permettent à ces dernières de capter et de réémettre une partie du rayonnement thermique terrestre.

Masse moléculaire : 106.17g/mol

Densité : 0.864 g/l

Solubilité dans l'eau : 0.130 g/l à 25C°

Densité de vapeur (air=1) :3.66.

Point d'ébullition :138.5C°

Tension de vapeur : 6.00mm de Hg (0.799 kPa) à 20C°.

#### 4.5.3 Utilisations et sources [85]

Le xylène est principalement utilisé comme:

- solvant de peintures, vernis et autres enduits, graisses, cires et résines;
- agent de fabrication de produits nettoyants, dégraissants et décapants;
- matière première dans l'industrie des plastiques;

- solvant de préparations antiparasitaires, des encres d'imprimerie, des colorants, des colles et adhésifs, des produits pharmaceutiques, des parfums, etc;
- additif dans certains carburants pour en améliorer l'indice d'octane.

#### 4. 5.4 Caractéristiques de l'exposition

L'exposition au xylène en milieu de travail se fait autant par les vapeurs que par le liquide, en raison de son point d'ébullition supérieur à celui de l'eau et de sa faible volatilité (trois fois moins que celle de l'eau). L'odeur du xylène peut être détectée à 20 ppm.

À cause de sa faible volatilité, le xylène peut demeurer suffisamment longtemps sur la peau pour être absorbé. Lors de contact accidentel du liquide avec la peau, sa très faible solubilité dans l'eau nécessite l'utilisation du savon et de l'eau afin d'éliminer le produit [86] .

#### 4.5.5 Propriétés toxicologiques [87]

La principale voie d'absorption en milieu de travail, est la voie respiratoire. Le xylène liquide est absorbé par la peau tandis que l'absorption cutanée des vapeurs est négligeable. Il peut être également absorbé par les voies digestives. le xylène de qualité technique (ou commercial) contient 49,4 % de xylène (méta-), 1,4 % de xylène (para-) et 8,8 % de xylène (ortho-). Il peut contenir aussi jusqu'à 40,4 % d'éthylbenzène.

Ce produit cause une irritation faible des yeux et modérée de la peau. L'exposition aux vapeurs peut causer l'irritation des yeux et des voies respiratoires supérieures.

Suite au contact répété ou prolongé, ce produit exerce une action dégraissante sur la peau. Il peut causer des rougeurs, de la desquamation et des fissurations. L'inhalation des vapeurs peut causer une dépression du système nerveux central se traduisant par des maux de tête, des nausées, des étourdissements, de l'ataxie, de l'asthénie, des vomissements.

- Effet aigue :

L'inhalation de concentrations plus importantes peut entraîner de la narcose, de la confusion, une perte d'appétit, des troubles gastro-intestinaux, une augmentation du temps de réaction, de l'insuffisance hépatique et rénale, une atteinte cardiaque et la mort. Dans quelques cas d'inhalation accidentelle de fortes concentrations, on a observé de la congestion et de l'oedème pulmonaire à l'autopsie.

- Effet chronique :

L'effet principal du xylène s'exerce sur le système nerveux central. Dépendamment de l'intensité et de la durée de l'exposition on peut observer des maux de tête, de la fatigue, de l'anxiété, de la dépression, une sensation d'ébriété, des troubles de l'équilibre, du sommeil et de la mémoire.

Certaines études épidémiologiques rapportent la possibilité d'encéphalopathie toxique chronique, d'atteintes hépatique, rénale et pulmonaire mais elles sont difficiles à évaluer en raison de l'exposition simultanée à d'autres solvants.

#### 4.5.6 Effet d'exposition chez l'être humain [88, 89]

- Le métabolisme des xylènes est augmenté (augmentation de la rétention pulmonaire et augmentation de l'excrétion urinaire de l'acide méthylbenzoïque) par les inducteurs enzymatiques de type phénobarbital et méthyl-3 cholanthrène.
- Les isomères du xylène induisent les enzymes microsomiales du foie tandis qu'ils inhibent les enzymes microsomiales du poumon. Cependant, il existe une différence entre les isomères.
- L'aspirine et les xylènes inhibent mutuellement leur conjugaison à la glycine, ce qui entraîne une diminution de l'excrétion urinaire d'acides méthylhippuriques.
- L'exposition combinée avec le xylène (mélange d'isomères : ortho- (15 %), para- (25 %) et méta- (60 %)) et le toluène à faible concentration (50 ppm toluène, 40 ppm xylène pendant plus de 3 jours consécutifs) ne produit pas d'effet sur le métabolisme ; cependant, une exposition combinée à forte concentration (95 ppm toluène, 80 ppm xylène pendant 4 heures) augmente la concentration des solvants dans le sang et dans l'air expiré et cause un délai dans l'excrétion urinaire de l'acide hippurique.

## **CHAPITRE 5**

### **PARTIE EXPERIMENTALE**

#### 5.1 Introduction

Toutes les matières carbonées peuvent être utilisées pour la production de charbon actif, mais différents critères économiques réduisent le choix aux déchets agricoles, tel que les coques des noyaux de fruits qui sont des dérivés lignocellulosiques. Le but étant de créer une structure rigide stable, et poreuse. Dans notre cas, nous nous sommes intéressés à l'un de ces précurseurs qui est très connu et très abondant en Algérie : « le noyau de datte ». Ce dernier est carbonisé en présence d'adjuvants chimiques  $H_3PO_4$  puis activé sous atmosphère inerte. Le traitement oxydant du charbon brute est fait par l'acide nitrique à différents concentrations (0.25N; 1N; 5N; 14N) à une température constante. Les propriétés physiques et chimiques seront comparées à celle d'un charbon commercial reconnu être intéressant.

#### 5.2 Echantillonnage

Les noyaux de dattes (matière première de charbon actif) sont lavés 5 fois à l'eau distillée, puis séchée dans une étuve à 110 °C pendant 16 heures afin de faciliter le broyage. Celui-ci est réalisé dans un broyeur manuel, les particules récupérées sont tamisées. Enfin, les grains de diamètre compris entre 0,5 et 1 mm ainsi que la poudre fine de diamètre inférieur à 100  $\mu m$  sont retenues et stockés à l'abri de l'air.

#### 5.3 Activation chimique

Rappelons que la pyrolyse consiste le traitement thermique de la poudre dans le but d'éliminer la plupart des espèces non carboné comme le soufre, l'hydrogène, l'azote,...et d'augmenter la teneur en carbone. Tandis que l'activation permet l'ouverture des pores.

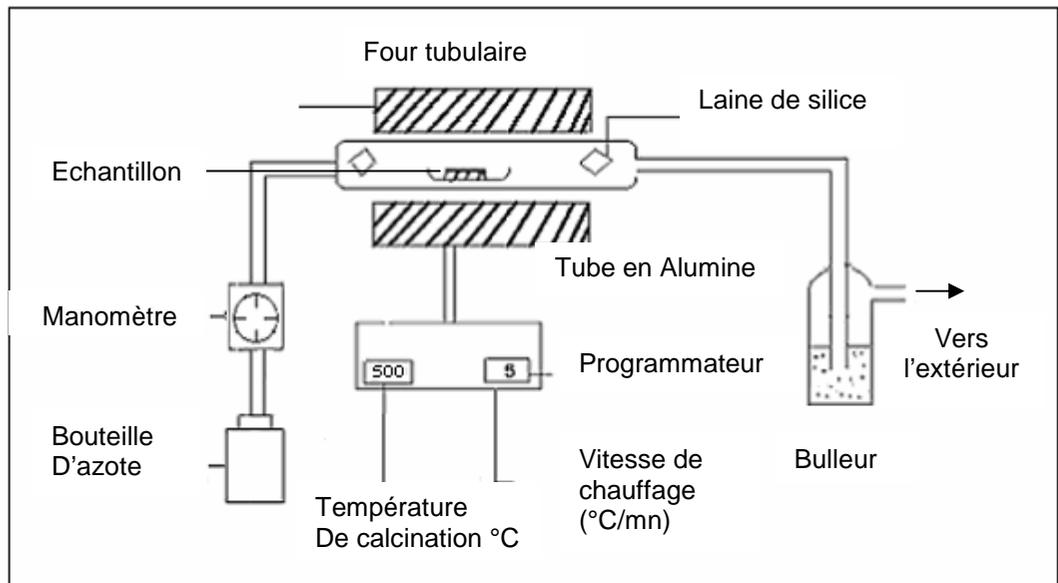


Figure. 5.1 : Dispositif expérimental d'activation

- Activation par l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) :

La poudre des noyaux de dattes a été imprégnée avec la solution d'acide phosphorique à 85 %. En accord avec la littérature [37], à raison de 2 ml de l'acide phosphorique pour 1g de ND. Le mélange est introduit dans un ballon, muni d'un réfrigérant. Il est porté à ébullition à 80 °C pendant 2 heures, afin d'obtenir un mélange noir et crémeux.

Une fois l'échantillon préparé, il est placé dans un four électrique tubulaire équipé d'un programmeur régulateur de température sous flux de gaz inerte ( $N_2$ ) à une température de 500°C pendant 1 heure. La vitesse de chauffe est fixée à 5 °C/min (Fig. 5.1). Le refroidissement se déroule sous flux d'azote jusqu'à la température ambiante pour éviter toute oxydation de l'échantillon [45].

Le charbon actif obtenu a été lavé à l'eau distillée bouillante, jusqu'à un pH neutre puis séché.

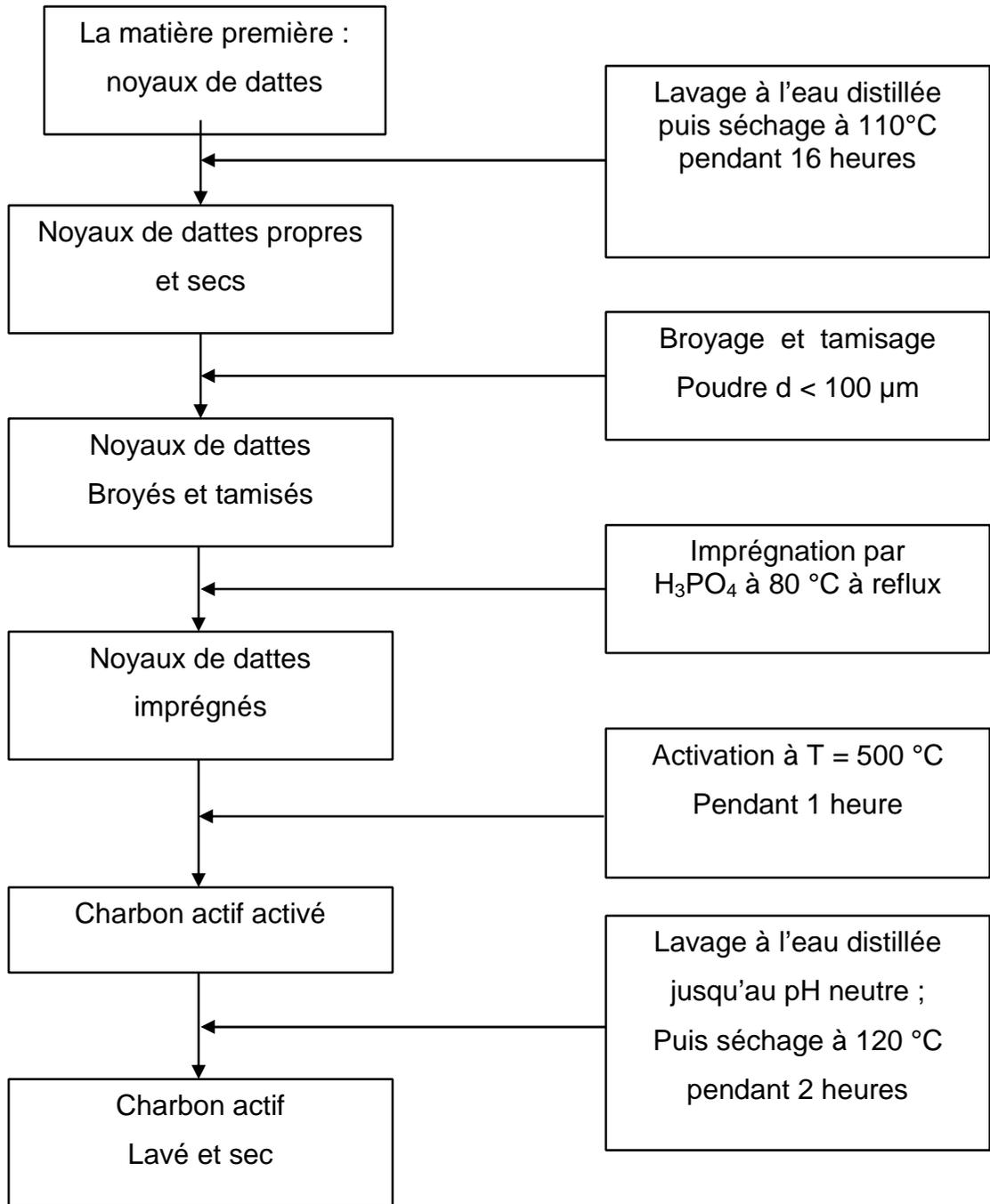


Figure.5.2 : Protocole de préparation de CAP

## 5.4 Modification des charbons actifs

### 5.4.1 But de la modification[ 90 ]

Des études effectuées ont permis de constater qu'un traitement oxydant des charbons actifs peut améliorer leurs aspects catalytiques ainsi que leur capacité d'adsorption. Ce traitement conduit à l'apparition des groupements fonctionnels oxygénés sur la surface du charbon. La présence de ces groupements, influe d'une manière décisive sur les propriétés d'échanges ioniques, électroniques.

Deux méthodes de modification ont été reportées dans la littérature [48]. La première méthode, entraîne des réactions avec des gaz oxydants ( $\text{CO}_2$ ;  $\text{O}_2$ ;  $\text{O}_3$ ..... etc.), tandis que la deuxième méthode s'intéresse aux réactions avec des solutions oxydantes ( $\text{HNO}_3$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; ..... etc.).

### 5.4.2 Traitement oxydant du charbon actif

Nous avons procédé à un traitement oxydant par l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$ . pour ce faire, le charbon commercial a été mis en présence de solutions d'acide nitrique à des concentrations différentes (0.25N; 1N ; 5N, 14N) à température fixe  $T=85\text{C}^\circ$  trois heures.

Afin de mettre en œuvre le traitement, la procédure est la suivante :

Un volume constant de  $10\text{cm}^3$  d'acide nitrique de concentrations (0.25N ; 5N ; 14N) a été chauffé dans un erlenmeyer, à l'intérieure d'un bain marie thermorégulé doté d'une agitation. Après avoir atteint la température  $T=85\text{C}^\circ$  ; une masse de 1g a été additionné à cette solution ; qui a été maintenu trois heures sous reflux.

Les charbons actifs ainsi traité sont récupérés par filtration, puis lavé à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. L'objectif de cette dernière opération est d'éliminé le reste de l'acide nitrique piégé dans les pores du charbon actif.

## 5.5 Techniques de caractérisation

### 5.5.1 Titrage de Boehm

#### ❖ Principe :

De manière à estimer la quantité des fonctions acides présentes sur la surface d'un charbon, Boehm préconise une neutralisation sélective des charbons par trois bases de forces différentes, par simple méthode de titrage, selon Boehm, la soude (NaOH), le carbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ) et le bicarbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{HCO}_3$ ). La base forte (soude) neutralise toutes les fonctions acides de surface répertoriées par Bandoz et coll. [91] : sites carboxyliques (acides forts), sites lactoniques (acides moyennement forts) et sites phénoliques (acides faibles). Le carbonate de soude neutralise les sites moyennement forts et forts alors que le bicarbonate de soude ne réagit qu'avec les acides forts [91].

Par titrage en retour du filtrat, et par différences entre les résultats obtenus, on peut déduire le nombre de fonctions acides de surface de chaque type. On pourrait procéder de la même manière pour les fonctions basiques de surface en utilisant trois acides de forces différentes.

#### ❖ Mise en œuvre :

Dans ce présent travail seule l'acidité totale est considérée. Les différentes suspensions sont constituées de 0,3 g de charbon dans 30 ml de solution basique (KOH) 0,05 N.

L'agitation de la suspension est maintenue durant 24 heures pour envisager ensuite une filtration à travers une membrane de 0,45  $\mu\text{m}$ . On titre respectivement en retour 5 ml du filtrat par (HCl) 0,025 N. Le point équivalent du titrage est déterminé au moyen d'un indicateur acide-base (la phénol-phthaleine). Cette procédure permet de donner le nombre total de milliéquivalents de site acide ( $N_t^A$ ) par / 100 g de charbon [28].

### 5.5.2 Mesure du point de charge nulle (PZC) par titrage de masse

#### ❖ Principe :

Un charbon actif présente des propriétés d'échange d'ions à sa surface. Une corrélation existe entre la capacité d'échange et la surface nette portée par le solide.

Lorsque le charbon actif est placé en suspension dans un environnement qui provoque la désorption des cations, il présente une charge de surface nette négative. Sa charge sera évidemment positive quand il y aura migration d'anions du support vers la solution.

Quand un charbon est placé en suspension, le pH de la solution varie en fonction de la quantité de charbon ajoutée. Dans le cas d'une solution où le pH est supérieur au PZC, la surface du solide va être chargée négativement, soit par désorption d'ions  $H^+$  soit par adsorption d'ions  $OH^-$ .

Ce ci entraîne évidemment une baisse du pH, et la valeur de celui-ci se rapproche donc de celle du PZC. Cela se marque d'autant plus que la quantité de charbon en suspension augmenté [92].

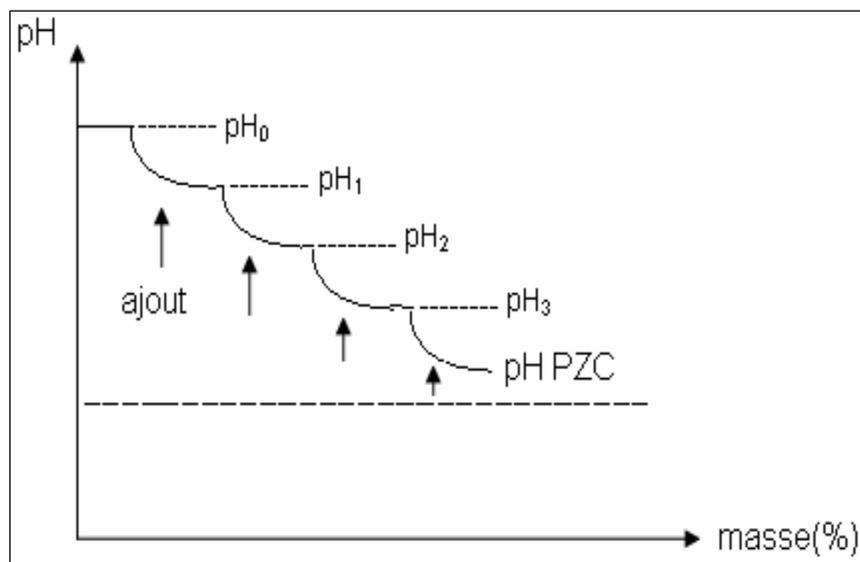


Figure 5.3 : Concept de la titration de masse.

Comme on peut le voir à la figure (5.3), le pH de la solution est égal au PZC pour une « masse de charbon ajoutée infinie ».

❖ Mise en œuvre :

En accord avec littérature [93] une quantité de chaque échantillon préparé, a été ajoutée soigneusement et successivement à 50 ml de chlorure de sodium (NaCl) 0,1 N. Cette addition a été effectuée d'une façon progressive, c'est-à-dire qu'à chaque fois, nous avons ajouté une masse égale à 0,1g de l'échantillon jusqu'à la stabilité du pH du surnageant.

Les suspensions ainsi réalisées ont été mis sous agitation pendant 24 heures, et les pH ont été mesurés après décantation du solide, par un pH mètre.

### 5.5.3 Surface spécifique à un point (B.E.T single point)

- Principe de la B.E.T single point :

La surface totale d'un support est une de ses caractéristiques essentielles. De manière générale, on parle plutôt de surface spécifique (surface rapportée à la masse d'échantillon) exprimée en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . De nombreuses méthodes ont été proposées pour mesurer cette surface spécifique, mais la méthode la plus répandue est celle de B.E.T. Ce modèle est appliqué dans un domaine de pression relative comprise entre 0,05 et 0,35 [94].

Ce modèle repose également sur plusieurs hypothèses :

- La possibilité de coexistence de couches superposées de différentes épaisseurs ;
- Chaque couche adsorbée obéit à l'équation de Langmuir ;
- La chaleur d'adsorption de la première couche est différente des couches suivantes ;
- La chaleur d'adsorption de la première couche est égale à la chaleur de concentration de la vapeur.
- La détermination de la surface est calculée par la transformée linéaire de BET.

$$\frac{(P/P_0)}{V_a \cdot (1 - P/P_0)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C-1}{C \cdot V_m} \cdot (P/P_0) \dots\dots\dots (1).$$

Où :

$P$  : pression partielle du gaz d'analyse ;

$V_a$  : volume adsorbé ;

$P_0$  : pression de saturation du gaz ;

$V_m$  : volume d'une monocouche ;

$C$  : grandeur thermodynamique caractéristique d'un couple adsorbant-adsorbât ;

$$C = \exp\left(\frac{Q_{ads} - Q_L}{RT}\right) \dots\dots\dots (2).$$

Avec :

$Q_{ads}$  : chaleur d'adsorption.

$Q_L$  : chaleur de liquéfaction.

Dans les cas de déterminations rapides par des procédures automatisées à point unique (single point), le cas des charbons actifs C est supposé grand. La valeur de l'ordonnée à l'origine est donc négligée et C et (C - 1) sont considérés égaux. L'équation devient:

$$\frac{P/P_0}{V_a \cdot (1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m} \cdot (P/P_0) \dots\dots\dots (3).$$

Connaissant l'aire  $\sigma_m$  occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide, il est possible de calculer la surface spécifique noté  $A_{sp}$  ( $m^2/g$ ) à l'aide de :

$$SP = \frac{N}{22400} \cdot \frac{V_m \cdot \sigma_m}{m} \dots\dots\dots (4).$$

Où :

$\sigma_m = 16,2 \text{ \AA}^2$  pour  $N_2$  à 77 K.

$N$  : le nombre d'Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23}$  molécules/mole).

$m$ : masse de l'échantillon.

La droite obtenue en portant  $\frac{(P/P_0)}{[V_a \cdot (1 - P/P_0)]}$  en fonction de  $(P/P_0)$  donne accès à  $V_m$  et donc à la surface spécifique.

- Mise en oeuvre et conditions expérimentales :

L'échantillon (environ de 20 mg de charbon actif) est prétraité durant 2 heures sous un flux d'hélium de 30 ml/min, puis est plongé dans un bain d'azote. Un flux constant d'un mélange gazeux  $H_2/N_2 = 95/5$  parcourt alors l'échantillon jusqu'à atteindre l'équilibre. Le signal correspondant à la quantité désorbée est enregistré, intégré et servira au calcul de la surface spécifique de l'échantillon.

#### 5.5. 4 Le MEB (microscope électronique à balayage)

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x 10) à celle du microscope électronique en transmission (x 500.000 ou plus). Ces images frappent en premier par le rendu très parlant du relief et la grande profondeur de champ.

Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire ( $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  mbar); les échantillons peuvent être massif, de dimension, de dimension allant de quelques  $1\mu\text{m}$  (particulièrement) à une dizaine de cm de diamètre, voire plus (prélèvement industriels). Ils doivent supporter le vide sans le polluer et être de bons conducteurs.

La préparation est en général simple.

Le MEB à pression contrôlée (dit environnemental ou low vacuum) permet l'observation dans un vide allant jusqu'à 30 mbar, rendant ainsi possible l'examen d'échantillons humides ou gras (ech. Biologiques); d'isolants sans métallisation préalable (céramiques, métaux corrodés), voire en présence de liquide.

Equipé de détecteurs appropriés, le MEB permet de faire entre autres de la microanalyse X, analyse élémentaire locale.

#### 5.5.5 Analyse au carbone

Elle donne le pourcentage des éléments C, H, N, O où l'oxygène est calculé par différence.

Notre produit est analysé par un appareil Perkin Elemer Series II 2400. L'erreur estimée de cet appareil pour chaque élément est inférieure à 0,7 %. Le principe de cette analyse est basé sur la combustion totale de l'échantillon. On introduit environ 2 mg de produit à analyser dans le four, la combustion se fait à une température  $T = 800^{\circ}\text{C}$ , sous un flux de gaz vecteur (oxygène pur).

#### 5.5.6 Thermo-désorption CO et CO<sub>2</sub> [ 95]

Un échantillon d'environ 200mg est placé dans un réacteur en quartz de  $1\text{cm}^3$  équipé de deux thermocouples, qui mesurent la température de l'échantillon et la température du four respectivement. L'échantillon est chauffé jusqu'à  $1000^{\circ}\text{C}$ , le gaz entraîné est l'azote avec un débit de 50 ml/min. l'élévation de la température assure la dégradation de l'échantillon et provoque le dégagement de CO et CO<sub>2</sub> de constitution analysé par spectroscopie de masse et CPG.

Tableau 5.1: Groupes fonctionnels de surface et leur désorption par thermodésorption [95].

	CO			CO+CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
Température K	873-973	973-1173	973	900 et 623-673	373-673
Group fonctionnel	Phénol	Carbonyle Et Quinone	Ether	Anhydride	Carboxylique

### 5.5.7 Analyse des échantillons par Chromatographie en Phase Gaz (CPG)

- Description du chromatographe utilisé

La chromatographie est une technique d'analyse qui repose sur les interactions entre une phase stationnaire et une phase mobile. Dans le cas de la chromatographie en phase gazeuse, la phase mobile est constituée d'un gaz vecteur en général inerte, et de l'échantillon à analyser. La nature des interactions entre la phase fixe et les différents composants de l'échantillon, ainsi que la programmation en température de la colonne, sont responsables du temps nécessaire pour que ces différents composés traversent la colonne. Cette durée est appelée temps de rétention.

- Principe de fonctionnement

L'échantillon (un liquide volatil) est d'abord introduit en tête de colonne par l'intermédiaire d'une micro seringue qui va traverser une pastille en caoutchouc, appelée *septum*, pour se retrouver dans une petite chambre en amont de la colonne appelée *injecteur*. L'injecteur est traversé par le *gaz porteur* et porté à une température appropriée à la volatilité de l'échantillon. Les quantités injectées peuvent varier de 0.2 à 5.0 µl. Ensuite, une fois rendu volatils, les différents composés de l'échantillon vont être emportés par le *gaz porteur* (ou gaz vecteur) à travers la colonne et se détacher les uns des autres en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire. La phase stationnaire peut être un liquide non (ou peu) volatil (chromatographie gaz-liquide) ou un solide adsorbant (chromatographie gaz-solide). Dans les deux cas, la phase stationnaire va provoquer un phénomène de rétention chromatographique avec les différents composés (appelés solutés).

Plus le composé a des affinités avec la phase stationnaire, plus il mettra du temps à sortir de la colonne. La grandeur expérimentale brute est appelée temps de rétention. C'est le temps qui s'écoule entre l'injection de l'échantillon et l'apparition du signal maximum du soluté au détecteur. Pour favoriser le transport de tous les composés à travers la colonne (élution), il faut déterminer la bonne température du four. En général, la température doit être supérieure à la température d'ébullition des composés. On peut travailler en isotherme, c'est à dire avec une température fixe durant toute l'analyse ou avec un programme de température qui varie.

A la sortie de la colonne, les composés rencontrent un organe essentiel qui est appelé détecteur. Cet appareil évalue en continue la quantité de chacun des constituants séparés au sein du gaz porteur grâce à la mesure de différentes propriétés physiques du mélange gazeux. Le détecteur envoie un signal électronique vers un enregistreur (sorte d'imprimante) qui dessinera les courbes de chaque pic en fonction de leur intensité. L'ensemble des pics est appelé chromatogramme.

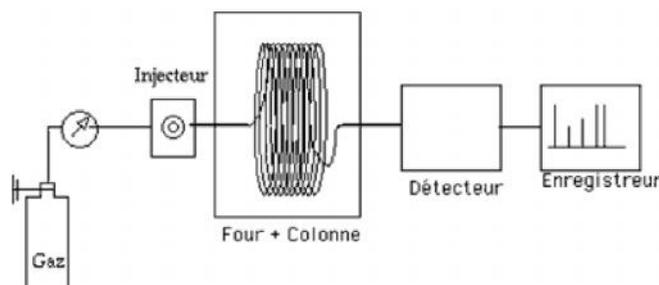


Figure 5.4 : Schéma d'un chromatographe

- Méthode de l'analyse quantitative

Nous avons utilisé pour l'analyse quantitative la méthode de l'étalon interne.

Une série de solutions doit être préparées de manière que l'éventail des concentrations soit plus large que la solution inconnue à analyser. En ajoutant l'étalon interne à la même concentration dans les solutions de la série, et dans la solution inconnue.

	Sol <sub>1</sub>	Sol <sub>2</sub>	Sol <sub>3</sub>	Sol <sub>4</sub>	.....	Sol <sub>n</sub>	sol <sub>inconnue</sub>
Concentration en solution C <sub>T</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	.....	C <sub>n</sub>	C <sub>inconnue</sub>
Concentration en étalon	C <sub>E</sub>	C <sub>E</sub>	C <sub>E</sub>	C <sub>E</sub>	.....	C <sub>E</sub>	C <sub>E</sub>

On injecte chaque solution à part dans l'appareil chromatographe. On mesure les aires de pics S<sub>T</sub> et S<sub>E</sub> ( S<sub>T</sub> : surface du pic de la solution, S<sub>E</sub> : surface du pic de l'étalon interne).

On trace la courbe C<sub>T</sub>/C<sub>E</sub> en fonction S<sub>T</sub>/S<sub>E</sub>.

Pour déterminer la concentration de la solution inconnue, il suffit de mesurer S<sub>inconnue</sub>/S<sub>E</sub>, puis extraire le rapport C<sub>inconnue</sub>/C<sub>E</sub>.

### 5.6 Etude expérimentale de l'adsorption

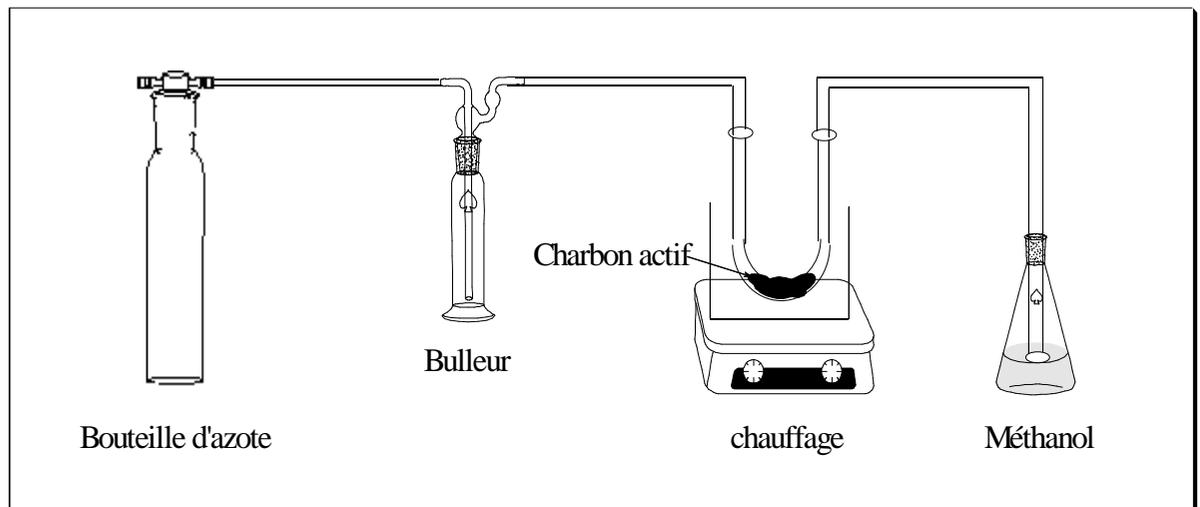


Figure 5.5 : Schéma du montage de l'adsorption du toluène et du xylène.

Comme application, nous avons testé notre charbon actif sur l'adsorption de deux polluants organiques à savoir le toluène et le xylène.

La figure (5.5) illustre le montage utilisé, pour ce fait. Le bulleur contient une quantité bien précise (connue) de polluant. Les molécules de ce dernier sont entraînées par un courant de gaz inerte (l'Azote N<sub>2</sub>) à travers un tube en U chauffé à une température de 60°C contenant une quantité de charbon actif.

Une partie de polluant sera adsorbée par le charbon actif et la quantité restante sera piégée dans un solvant (le méthanol) puis analysé par CPG. Connaissant la quantité initiale du polluant et la quantité restante, on pourra ainsi déterminer la quantité adsorbée. Ce procédé a été appliqué pour les deux polluants avec l'ensemble des charbons actifs (CAB; CA5N, CA14N, CAP).

- Conditions opératoires de CPG

- Colonne utilisé OV<sub>17</sub>.
- Température de la colonne 40°C – 150°C.
- Température de l'injecteur 140°C.
- Température du détecteur 200°C.
- Vitesse de la montée de la température : 5°C/ min.
- Débit :20ml/min.
- Sensibilité :1400.

### 5.7 Cinétique d'adsorption

Cette étude a permis de suivre les variations de la concentration du polluant en fonction du temps de contact. Le temps de saturation (ou d'équilibre) correspondant à chaque type de charbon, est alors déterminé. Il s'agit du temps à partir duquel la concentration n'évolue plus. Cela est obtenu en traçant  $R = f(t)$  ; où R représente le rendement d'adsorption. Il est calculé à partir de la formule suivante :

$$R = (C_0 - C_e) * 100 / C_0$$

- Mode opératoire

Les manipulations ont été effectuées sur les différents types de charbons CAP ; CAB ; CA (5N) ; CA (14N) par le montage décrit précédemment dans les conditions suivantes :

- ❖ Les temps de la cinétique d'adsorption : 20 ; 30 ; 60 ; 90 ; 120 min
- ❖ Méthanol (solvant) utilisé comme piège pour les deux polluants toluène et xylène : de volume 5ml.
- ❖ Masse du charbon : 1g.
- ❖ Chlorobenzène : étalon interne (volume de 0,25ml).
- ❖ Octane : étalon interne pour le xylène (volume de 0,25 ml).

Après la cinétique les suspensions sont analysées par CPG.

## 5.8 Détermination des isothermes d'adsorption

Les manipulations sont effectuées pour déterminer la relation entre la quantité du polluant restante dans la solution et celle qui est adsorbée par les différents charbons actifs à l'équilibre.

### 5.8.1 Mode opératoire

Les manipulations sont effectuées avec tous les charbons actifs CAB; CA (5N); CA (14N) ;) pour l'adsorption du polluant toluène (99,8%) et le xylène (98,5%) avec le même montage décrit précédemment et dans les conditions suivantes :

- ❖ Les masses des charbons : (0.1; 0.25; 0.5; 1; 1.5) g.
- ❖ Solvant utilisé comme piège pour les deux polluants : méthanol de volume 5ml.
- ❖ Etalon interne utilisé pour le toluène : dichlorobenzène de volume 0,25ml.
- ❖ Etalon interne utilisé pour le xylène : octane de volume 0,25ml.
- ❖ Le temps d'équilibre est de 90 min pour tous les charbons actifs.

### 5.8.2 Calcul des quantités adsorbées

Les quantités adsorbées ont été calculées par la formule suivante :

$$Q_e = \frac{V}{m_c} \cdot (C_0 - C_e)$$

Où :

$Q_e$  : La quantité de soluté dans l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

$C_0$  : La concentration initiale de la phase liquide (mg/l).

$C_e$  : La concentration à l'équilibre de la phase liquide (mg/l).

$m_c$  : La masse de l'adsorbant (g).

$V$  : Volume de la solution (ml).  $Q_e = F(C_e)$

L'isotherme d'adsorption du charbon considéré, n'est autre que la courbe

$$Q_e = f(C_e).$$

### 5.8.3 Formulation mathématique

Il est impératif de vérifier si certains modèles mathématiques de la littérature permettent la description mathématique de l'adsorption. L'étude expérimentale de l'adsorption du composé organique sur différents adsorbants

nous a permis de traiter les résultats d'adsorption à l'aide de deux modèles : ceux de Langmuir et de Freundlich.

- Modèle de Freundlich:

Ce modèle est représenté par une équation relativement simple :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^n$$

Après linéarisation on aura :

$$\ln(Q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \cdot \ln(C_e)$$

Les constantes  $K_f$  et  $1/n$  sont déterminées à partir de la droite de  $(Q_e)$  en fonction de  $(C_e)$ , ( $\ln(Q_e) = f(\ln(C_e))$ ). Pour obtenir les nouvelles quantités adsorbées ( $Q_e$  (Freund)), on injecte  $K_f$  et  $1/n$  dans l'équation de l'isotherme de Freundlich.

- Modèle de Langmuir :

L'équation de ce modèle suppose une adsorption en monocouche sur une surface homogène et sans interaction entre les molécules adsorbées. Elle est donnée sous la forme :

$$Q_e = \frac{Q_0 \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

Après linéarisation on aura:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 \cdot K_L \cdot C_e} + \frac{1}{Q_0}$$

Avec :

$Q_e$ : quantité de soluté adsorbé par unité de masse de solide (mg/g).

$C_e$ : concentration à l'équilibre (mg/l).

$Q_0$ : capacité d'adsorption exprimée en (mg) de produit adsorbé par (g) d'adsorbant.

$b$  : constante liée à l'énergie d'adsorption.

Les constantes  $Q_0$  et  $b$  sont obtenues à partir du graphe  $1/Q_e = f(1/C_e)$ .

## CHAPITRE 6

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### 6.1 Caractérisation de charbons actifs

##### 6.1.1 Les caractéristiques texturales

Les isothermes d'adsorption et de désorption des charbons actifs CAB, CAP respectivement sont représentées sur la figure 6.1 et la figure 6.2.

Le charbon actif, préparé à l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ), présente une boucle d'hystérésis comparable à celle du charbon commercial CAB. Ceci suggère la présence de mésopores en quantité appréciable pour les deux charbons actifs.

De ce fait, on peut dire que l'activation chimique à l'acide phosphorique, favorise l'apparition des mésopores.

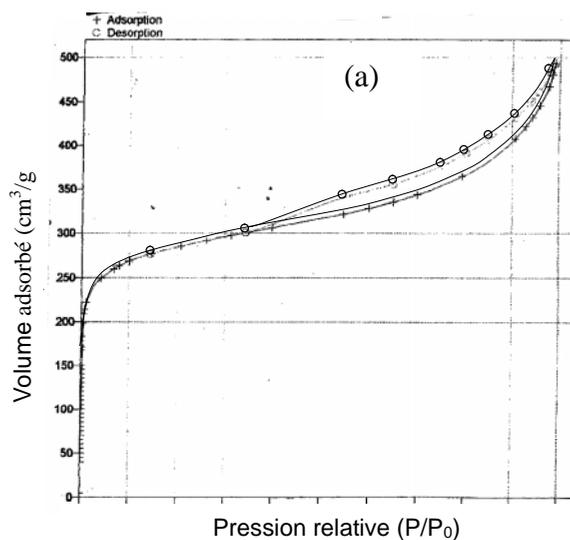


Figure 6.1 : Isotherme d'adsorption désorption du charbon actif

(a) CAB

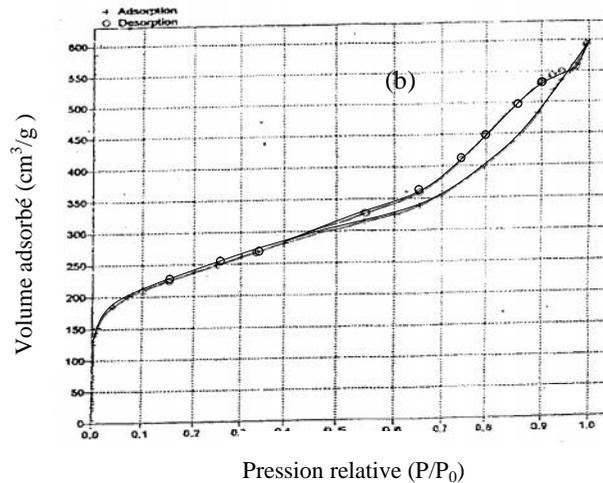


Figure 6.2 : Isotherme d'adsorption-désorption du charbon actif :  
(b) CAP.

Le tableau 6.1 englobe les valeurs de surface spécifique calculée par la méthode de B.E.T, du volume poreux et microporeux pour tous les charbons actifs.

Les résultats montrent que l'activation chimique au  $H_3PO_4$  (CAP) conduit à une surface spécifique comparable à celle du charbon commercial (CAB). Toutefois, le traitement oxydant par  $HNO_3$  (5N) diminue la surface spécifique du charbon de 10%, tandis que pour celui préparé CAP, elle diminue de 49%.

Toutefois, Le taux de mésoporosité est de 75 % pour le CAP alors qu'il est de 57 % pour le CAB. Sachant que le charbon commercial CAB est activé physiquement, il en ressort que l'activation chimique développe un volume mésoporeux très intéressant. La grande mésoporosité du charbon CAP est probablement due à la dégradation de la structure carbonée par l'acide phosphorique concentré et à l'ouverture des micropores en mésopores.

En plus, on constate que ce taux passe de 75% à 87% lorsque le charbon préparé (CAP) est oxydé avec l'acide nitrique (5N) et pour le charbon commercial (CAB), il passe de 57% à 63% toujours traité dans les mêmes conditions.

En effet, on peut conclure que l'effet de traitement oxydant à l'acide nitrique diminue la surface spécifique et par conséquent, conduit à l'augmentation du taux de mesoporosité.

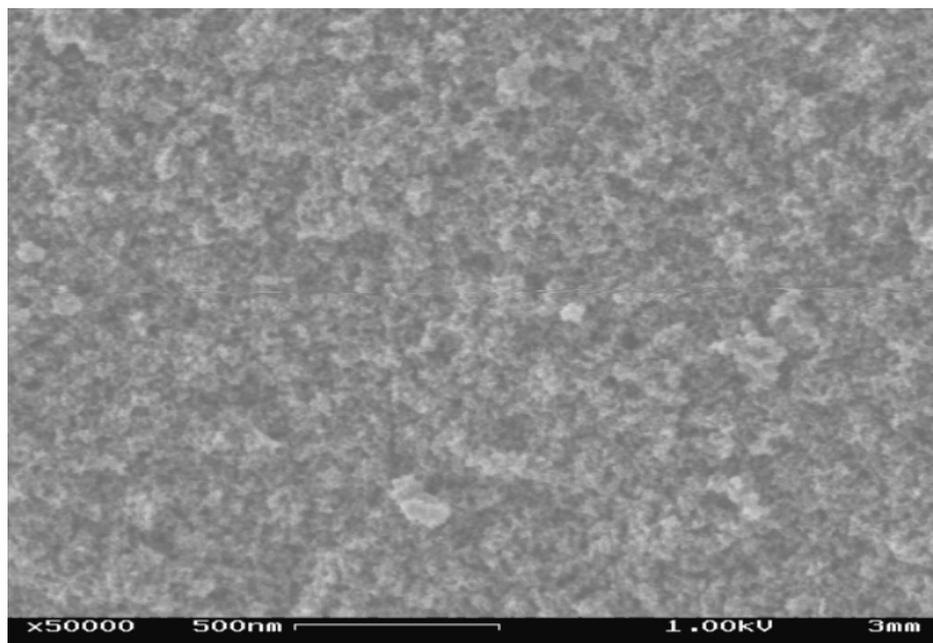
Tableau 6.1 : Résultats des paramètres texturaux des différents charbons actifs.

Type de charbon	$A_{sp}$ BET (m <sup>2</sup> /g)	$V_{por}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{microp}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{mesop}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{mes}/V_{total}$ (%)
CAP	820	0,72	0,18	0.54	75
CAP (5N)	422	0,69	0,09	0,60	87
CAB	990	0,63	0,27	0.36	57
CA (5N)	891	0,59	0,12	0,37	63
CA (14N)	823	0,54	0,15	0,39	72

### 6.1.2 L'analyse par microscopie à balayage (MEB)

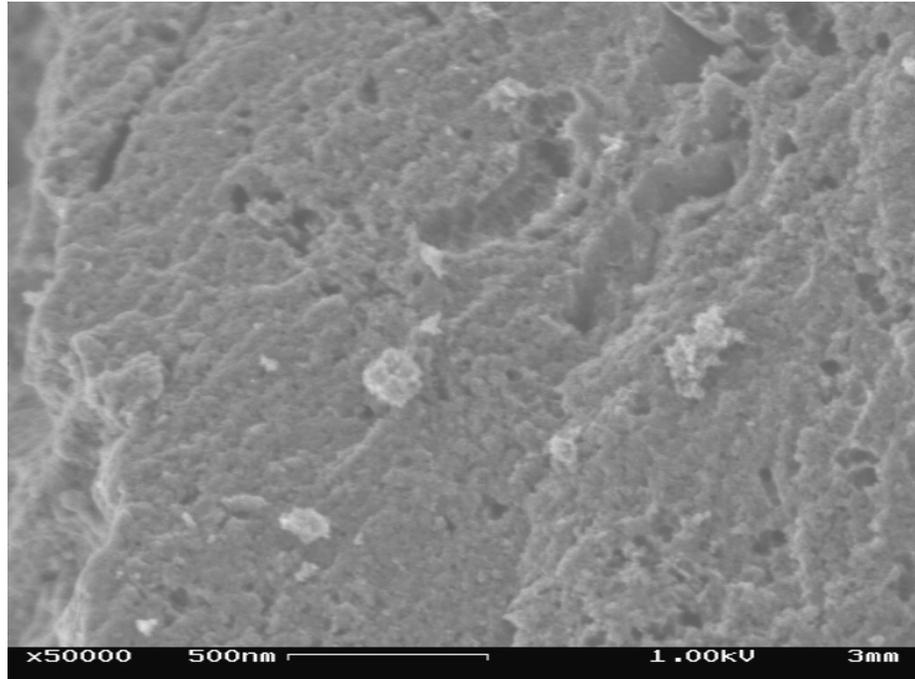
Les photographies de microscopie électronique à balayage des charbons actifs sont présentées aux figures (6.3 ; 6.4 ; 6.5).

Elles montrent que la morphologie externe est constituée de cavités. Le charbon activé chimiquement par  $H_3PO_4$  présente une porosité assez homogène et plus ou moins uniforme. Cependant, le charbon commercial brut CAB présente une irrégularité des cavités qui semblent s'élargir une fois traité à l'acide nitrique à 14N. Ce qui suggère qu'en plus du greffage des fonctions acide, le  $HNO_3$  « ronge » la structure carbonée en élargissant les pores déjà existants.



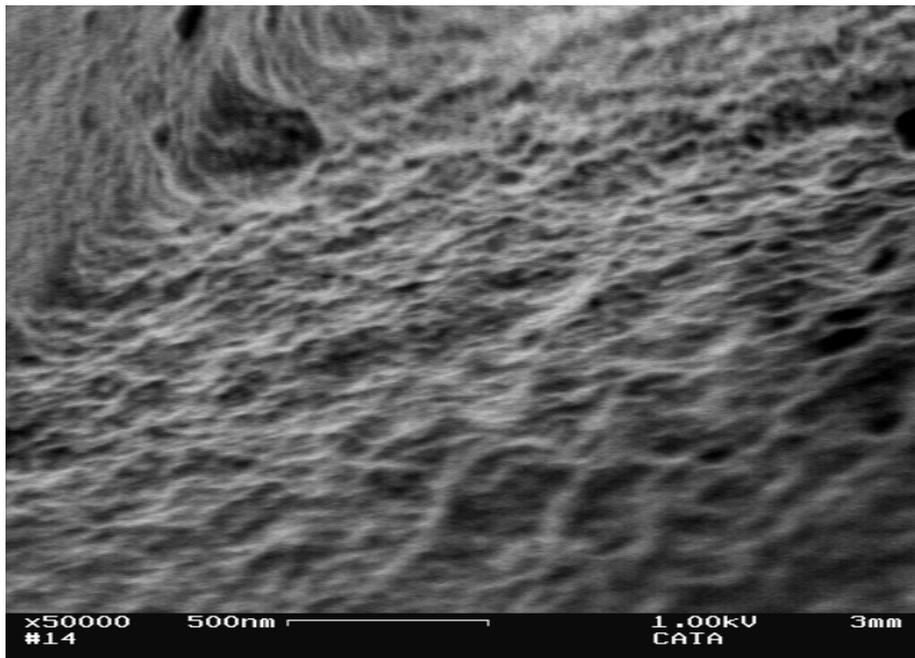
Charbon actif CAP

Figure 6.3 : Photo de microscopie électronique à balayage du charbon CAP



Charbon actif Brut CAB

Figure 6.4 : Photo de microscopie électronique à balayage du charbon brut CAB.



Charbon actif CA14N

Figure 6.5 : Photo de microscopie électronique à balayage du charbon CA14N.

### 6. 1. 3 Analyse au carbone

Cette analyse donne la composition élémentaire des différents charbons actifs à savoir les teneurs de C, H, N, S, O). La composition d'oxygène est obtenue par différence.

D'après Les résultats présentés dans le tableau (6.2) et d'une manière générale, on observe que la composition élémentaire en carbone est très importante pour tous les charbons et dépasse les 61%. Les teneurs du soufre et de l'azote sont en proportions moindres par rapport aux autres éléments pour tous charbons actifs. D'autre part, la composition d'oxygène du charbon commercial est d'environ 27%. Toutefois le traitement oxydant augmente ce taux qui passe de 27,08 à 36,33% lorsqu'il est oxydé avec l'acide nitrique 14N.

Ceci démontre bien que le traitement a permis le greffage des oxygènes en surface et augmente avec l'élévation de la normalité de l'acide nitrique oxydant. L'examen du tableau 6.3 montre que le charbon préparé à base de noyaux de dattes présente environ le même taux d'oxygène que le commercial oxydé avec l'acide nitrique à 5N.

Concernant le degré d'aromaticité des charbons, on note que le rapport (H/C) est variable selon les différents cas.

Le charbon commercial brut semble moins aromatique que lorsqu'il est oxydé à l'acide nitrique ce qui suggère que le traitement oxydant conduit à une probable condensation voire à une formation de cycles. De même, le charbon préparé par activation chimique au  $H_3PO_4$  des noyaux de dattes est très peu aromatique comparé aux autres matériaux carbonés, vu son rapport H/C élevé (5,7).

Tableau 6. 2 : Composition élémentaire du charbon actif.

Type de charbon	Composition élémentaire					
	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	(H/C)
CAP	61,02	3,48	1,57	0,21	33,72	5,70
CAB	68,56	2,11	1,66	0,59	27,08	3,70
CA5N	62,13	1,75	1,32	0,21	34,59	2,81
CA14N	61,58	1,63	0,28	0,18	36,33	2,64

#### 6.1.4 Titrage de Boehm

Cette analyse nous permet de quantifier l'acidité et la basicité de surface des différents charbons actifs. Les résultats sont présentés dans le tableau 6.3.

D'une manière générale, les résultats montrent que l'effet produit par les traitements acides sur le charbon actif est remarquable. Il est d'autant plus important que la concentration de l'acide traitant est grande et se traduit par une augmentation considérable de l'acidité de surface. Les sites basiques, quant à eux se réduisent peu à peu jusqu'à atteindre 1meq/100g lorsque le CAP est traité à 5N par HNO<sub>3</sub> par exemple.

De plus, lorsque le charbon actif est oxydé avec HNO<sub>3</sub> (5N), l'acidité augmente de 4,8 fois tandis que lorsqu'est oxydé à une concentration de (14N) ce facteur passe à 6,8 fois.

Cette augmentation des sites acides, est directement liée à la création de nouveaux groupements oxygénés à la surface des charbons actifs traités. Ces groupements se sont formés par des interactions entre l'agent oxydant HNO<sub>3</sub> et

les atomes de carbone possédant des valences libres (atomes insaturés) situés dans la structure du charbon actif. En effet, il a été prouvé [96] qu'une corrélation existe entre l'acidité totale de surface et la concentration atomique d'oxygène mesurée par la technique de l'XPS.

En ce qui concerne les sites basiques, il semble que l'élimination partielle est due à l'action agressive et neutralisante de l'agent oxydant  $\text{HNO}_3$ .

Un nombre moindre de sites en surface, offre un caractère moins acide au charbon modifié.

De plus, il est à noter que le charbon actif préparé à base de noyaux de dattes s'acidifie avec  $\text{HNO}_3$  à 5N, mais se détériore lorsque la concentration atteint 14N. La récupération du matériau par filtration est alors impossible.

Tableau 6.3: Nombre des sites acides (meq/100g)

Type de charbon	Nombres de sites acides (meq /100g)	Nombres de sites basiques (meq/100g)
C.A Brute	36	116
C.A (0,25N)	60	190
C.A (1N)	95	110
C.A (5N)	175	92
C.A (14N)	247	73
CAP	87	Non déterminé
CAP (5N)	237	1
CAP (14N)	(1) N. dét	(1) N. dét

(1) : Impossible de séparer la phase aqueuse de la suspension de charbon actif.

### 6.1.5 Titrage de masse

La figure 6.6 montre que pour le charbon brute semble agir comme une base (qui libère des OH ou capte des H<sup>+</sup>). Puisque la limite de pH est de 8,60, cela signifie que le charbon brut a un caractère basique et comporte ainsi plus de fonctions basiques que de fonctions acides, Ce qui est bien confirmé par le dosage de Boehm. Quant au charbon commercial oxydé par HNO<sub>3</sub>, il présente un point de charge nulle de 4 et qui donne au charbon modifié (5N) le caractère acide.

Le pH du charbon traité CA (14N) est proche de 2,60. Il est encore plus acide que les autres charbons traités. En fait, le traitement oxydant permet le déplacement des PZC vers le pH le plus acide (CA14N). Il est d'autant plus important que la concentration est élevée.

Ceci est du à la formation de groupement fonctionnels oxygènes qui améliore l'acidité au niveau de la surface des charbons traités.

Le charbon préparé par activation chimique CAP son PZC est de l'ordre de 4,2, ce qui montre une création d'un nombre important de sites acide à la surface lors de l'activation chimique au H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

On peut conclure que les résultats obtenus par dosage de BOEHM sont en concordance avec ceux des titrages de masse. Ainsi le nombre important de sites acides implantés particulièrement par l'acide nitrique est comparé au PZC mesuré.

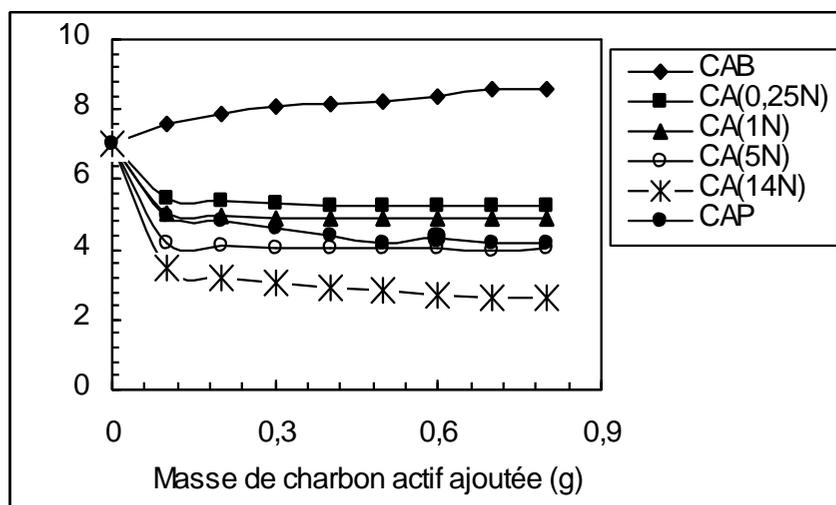


Figure 6.6 : Détermination du point de charge nulle par titrage de masse des différents charbons actifs.

### 6.1.6 Thermodésorption CO et CO<sub>2</sub>

Dans l'analyse par désorption thermique, l'oxygène physisorbé et chimisorbé résultant de l'oxydation est éliminé progressivement sous la forme de monoxydes et dioxydes de carbone (CO ; CO<sub>2</sub>).

Le spectre de thermo-désorption de CO et CO<sub>2</sub> du charbon CAP (fig. 6.7), donne des informations sur les composés désorbés (CO, CO<sub>2</sub>) en fonction de la température.

La désorption de CO présente un pic très net obtenu vers 800°C, ce qui correspond à la formation de groupements liés à l'acidité faible (type phénoliques ; carbonyle ; quinone et éther).

La désorption de CO<sub>2</sub> donne un pic moins important à une température plus basse vers 100°C ce qui correspond aux groupements liés à l'acidité forte (type carboxylique et lactonique).

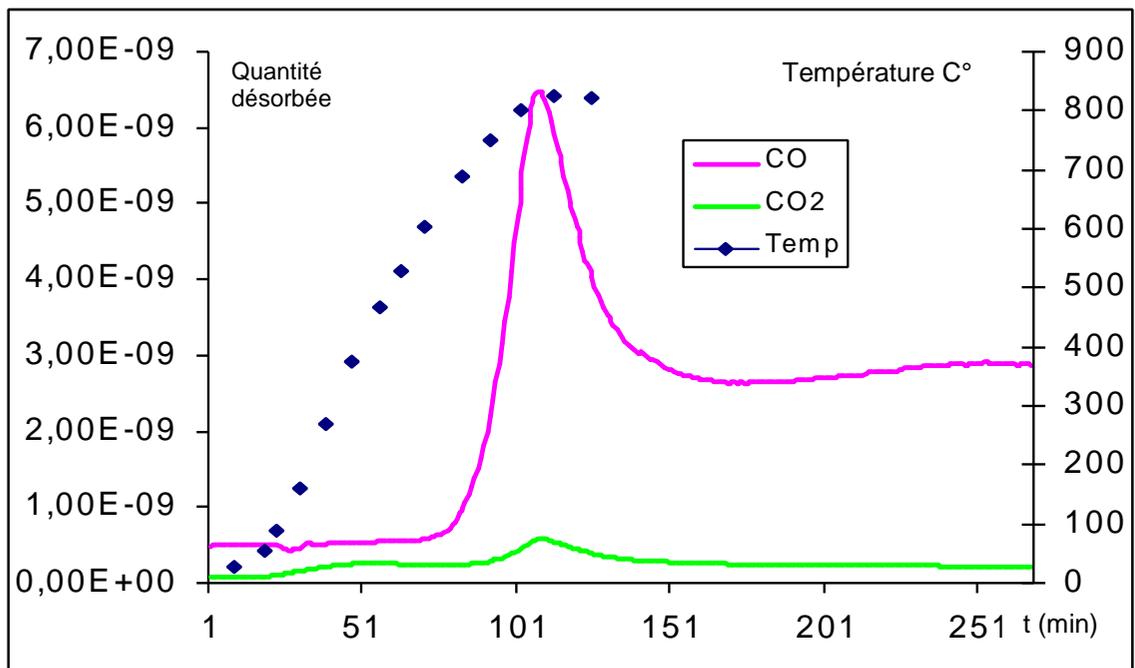


Figure 6.7 : Spectre de thermodésorption de CO et CO<sub>2</sub> du charbon actif CAP.

Les résultats obtenus par cette analyse pour l'ensemble des matériaux carbonés sont représentés sur un histogramme (figure 6.8).

La figure 6.8 montre que les charbons brut CAB et traités à l'acide nitrique à 5N et à 14N présentent une acidité faible liée à la présence des groupements de type phénoliques et carbonyle et une acidité forte liée aux groupements carboxyliques

Nous constatons que l'acidité faible devient très importante après le traitement oxydant. Le charbon traité à l'acide nitrique (14N) possède des sites CO 'oscillant autour de 2000 ( $\mu\text{mole/g}$ ), les sites acides forts représentés par  $\text{CO}_2$  restent en quantité moindre et ne dépassent pas les 500 ( $\mu\text{mole/g}$ ) dans tous les cas.

La somme de ces deux types d'acidité est corrélée à l'acidité totale de BOEHM quantifiée en meq/100g et qui semble augmenter lorsque le matériau carboné est oxydé à 5N et lorsque la normalité de l'acide oxydant passe de 5N à 14N.

Toutefois, il est à noter que Le charbon activé chimiquement au  $\text{H}_3\text{PO}_4$  son acidité faible est de l'ordre de 1400 $\mu\text{mole/g}$ , par contre l'acidité forte ne dépasse pas les 400  $\mu\text{mole/g}$ , la somme des deux acidités est comparable à l'acidité totale de Boehm.

De plus, on peut conclure que l'effet oxydant de l'acide nitrique influe d'une manière remarquable sur les propriétés acido-basique de surface du charbon obtenu.

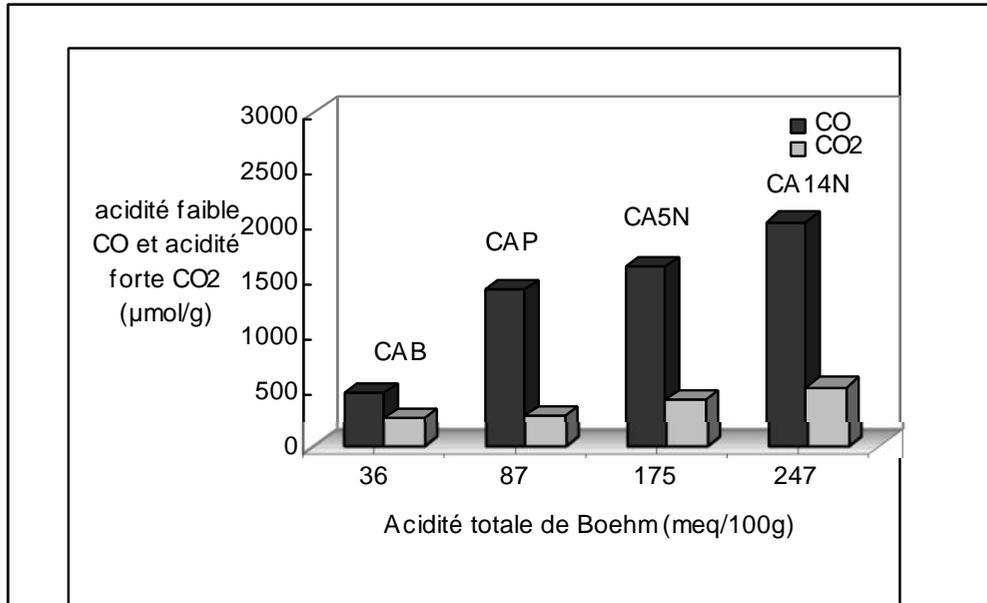


Figure 6.8 : Histogramme représentant évolution de l'acidité faible CO et l'acidité forte CO<sub>2</sub> en fonction de l'acidité totale Boehm (meq/100g).

## 6.2 Cinétique d'adsorption

### 6.2.1 L'effet du charbon

Pour mettre en évidence l'effet de la nature des charbons actifs, nous nous sommes proposé d'étudier les cinétiques d'adsorption du toluène et du xylène.

- Le toluène:

La figure 6.9 montre que le rendement maximal d'adsorption de toluène sur le charbon commercial brut CAB est d'environ de 76 % (au bout de 30 min) ; tandis que sur les charbons actifs oxydé à l'HNO<sub>3</sub> (5N) et (14N), les rendements sont respectivement de 70 % et 67 %. Pour le charbon CAP préparé par activation chimique au H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> l'équilibre est atteint au bout de 30 min avec un maximum d'adsorption d'environ 60%. L'oxydation de ce support carboné avec l'HNO<sub>3</sub> à 5N diminue le rendement de 2%.

De ces résultats, on peut dire que l'adsorption du toluène est défavorable sur un support acide et plus mésoporeux. Par contre, le charbon brut CAB semble être le meilleur adsorbant en raison de sa grande surface et son volume microporeux important favorisant l'adsorption de ce même polluant.

Il semblerait que l'acidité de surface va à l'encontre d'une bonne adsorption du toluène en raison de la faible polarité de ce dernier, la fixation de ce polluant s'explique d'une part par son insertion dans la porosité et d'autre part, par sa rétention sur les sites non oxygénés.

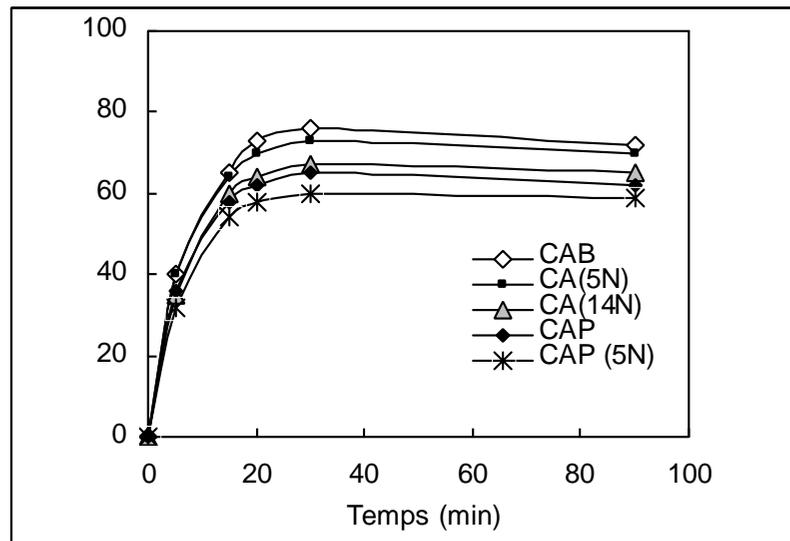


Figure 6.9 : Effet de la nature du charbon sur la cinétique d'adsorption du Toluène.

La figure 6.10 montre qu'un rendement maximal en xylène est obtenu sur le charbon à base de noyaux de dattes CAP qui permet d'adsorber environ de 95% au bout de 20 minutes seulement, ce rendement diminue jusqu'à 91% pour le CAP traité (5N); tandis que les maximums d'adsorption sur le CAB ; CA (5N); CA(14N) sont enregistrés respectivement à 90 % (20 min); 87 % (20 min); 78%(30min). Ceci s'explique par le fait que les molécules de xylène (de plus grande taille que le toluène), préfèrent un support plus mésoporeux comme le CAP et moins acide tel que le CAB. Ainsi, il en ressort de ces résultats que la structure et la nature du charbon influent d'une façon considérable l'adsorption de xylène.

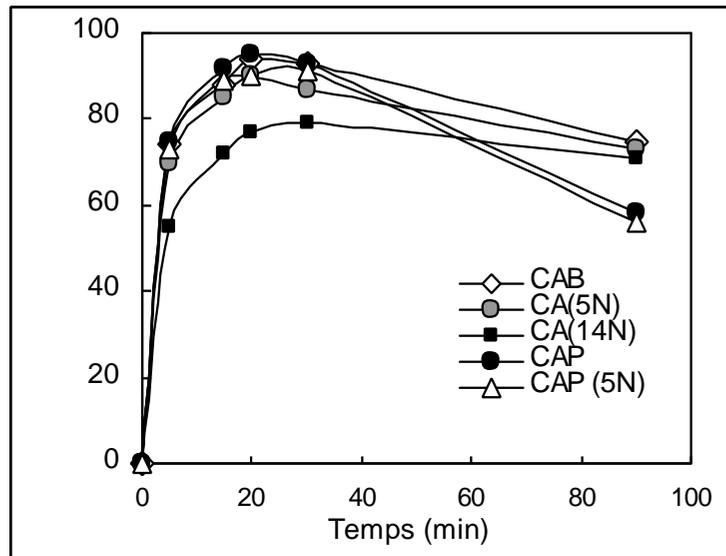


Figure 6.10 : Effet de la nature de charbon sur la cinétique d'adsorption du xylène.

### 6.2.2 L'effet de polluant

La figure 6.11 (a) montre que pour le charbon CAB, le temps d'équilibre est de 30 minutes. Le xylène est mieux adsorbé que le toluène, au-delà de ce temps, l'adsorption du toluène se stabilise avec un rendement de 75%. Alors que pour ce même temps d'équilibre, l'adsorption du xylène atteint un rendement de 95 %. La désorption de xylène commence après les 30 minutes, ceci est probablement dû à la saturation des sites car les molécules sont de plus grande taille. Par contre pour le toluène, une fois ce volume occupé l'adsorption se stabilise.

Pour le charbon CA (5N), la figure (b) montre que l'équilibre est atteint plus rapidement au bout de 20 minutes et que le xylène est aussi mieux adsorbé que le toluène avec un rendement de 87%. Au-delà de 30 min la désorption commence pour les molécules de xylène et le toluène se stabilise avec un rendement de 70%. Le comportement semble être le même que précédemment.

Les cinétiques d'adsorption sur le (CA14N) (c) montrent que le CA (14N) adsorbe mieux le xylène avec un rendement maximum de 87%. L'adsorption du toluène est plus lente par rapport au xylène.

Ce qui montre qu'aussi bien pour le xylène que le toluène, l'adsorption est meilleure sur un solide moins acide.

Quant au charbon préparé à partir des noyaux de dattes CAP, la figure (d) montre que le xylène est mieux adsorbé que le toluène avec un maximum d'adsorption de 95% (temps d'équilibre 20min), après les 30min on a la désorption des molécules de xylène. Le toluène se stabilise à un temps d'équilibre de 30min avec un maximum d'adsorption de 60%. La forte adsorption du xylène est expliquée par la porosité importante du charbon CAP (présence des mésopores) malgré son acidité importante.

La figure 6.11 (e) montre que le charbon CAP oxydé à l'acide nitrique (5N) conduit à un maximum d'adsorption du xylène d'environ 91% (au bout de 20 min), par contre pour le toluène, le maximum est de 60% (pour un temps d'équilibre de 30min).

Enfin, Le xylène est le polluant le mieux adsorbé pour tous les charbons actifs étudiés. L'adsorption de ces polluants dépend de :

- La nature du charbon actif (porosité importante ; surface spécifique intéressante).
- La nature du polluant (polarité, solubilité, taille de la molécule).
- Forces d'interactions dispersives entre les électrons des couches de graphite et du noyau aromatique de la molécule adsorbée.

Le traitement oxydant dans notre cas défavorise l'adsorption des deux polluants, par la présence de groupements oxygénés qui diminue la densité électronique des couches de graphite.

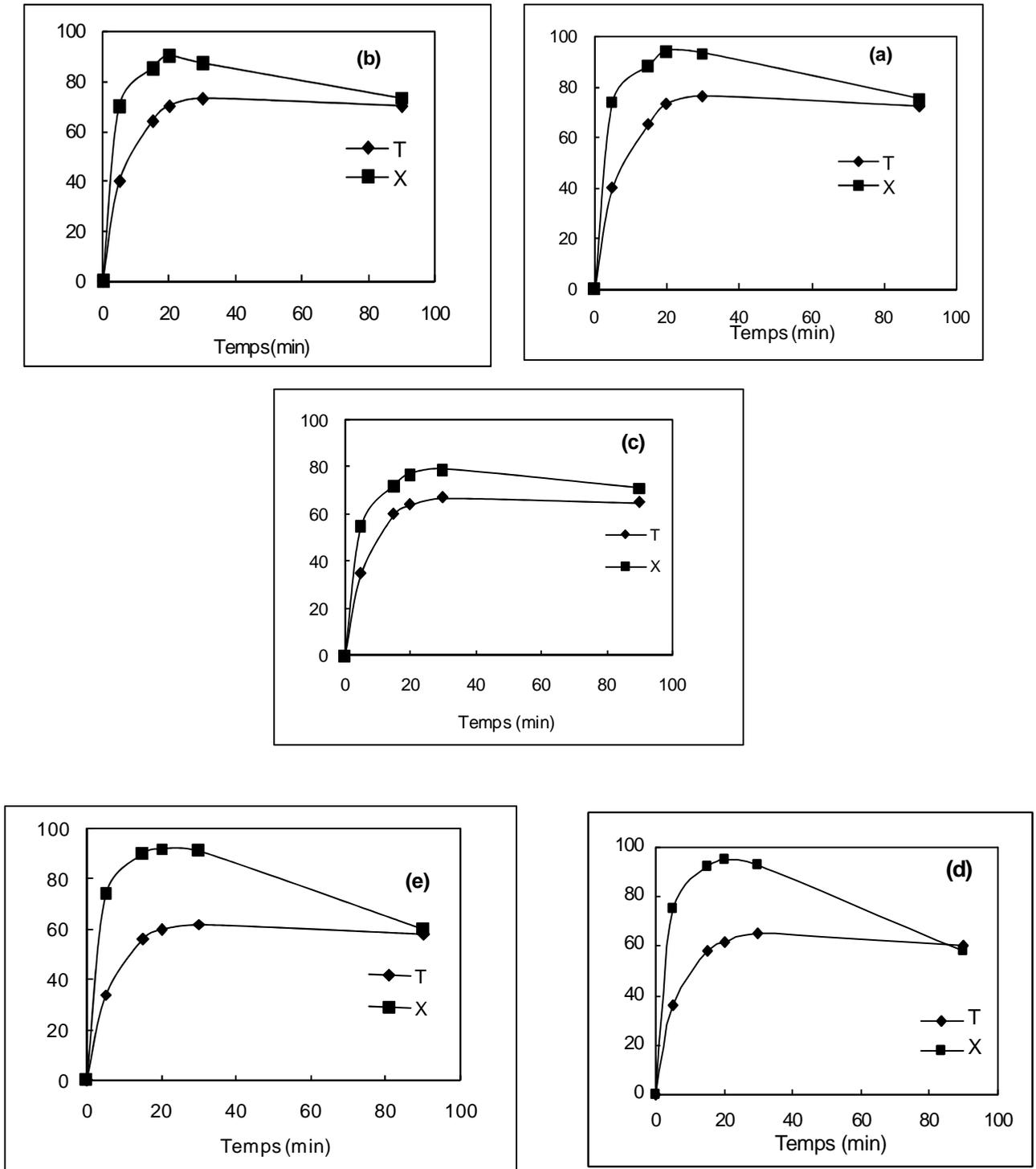


Figure.6.11 : (a, b, c, d, e): Etude comparative des cinétiques d'adsorptions du Toluène et du xylène sur les charbons

(a): CAB, (b): CA5N, (c): CA14N,(d) : CAP,(e) : CAP5N.

### 6.3 Effet de la thermodésorption (acidité faible CO) sur le rendement de l'adsorption des deux polluants

La figure (6. 12) montre que le rendement maximal d'adsorption du xylène est d'environ de 93% pour une acidité faible de 500  $\mu\text{mole/g}$  et un maximum d'adsorption du toluène d'environ 83% pour la même acidité. Le rendement du xylène diminue au delà de cette valeur. Si on tient à obtenir un rendement maximal d'adsorption du xylène, il serait conseillé d'opérer avec des charbons actifs ayant une acidité liée à la présence de CO comprise entre 500 et 1500 $\mu\text{mole/g}$  soit un rapport de CO/CO<sub>2</sub> d'environ 2. Il semble que l'augmentation de ce rapport est responsable de la baisse du rendement d'adsorption du xylène.

Ceci suggère qu'un nombre d'acidité faible important n'est pas toujours en faveur d'une bonne adsorption. Cependant, dans notre cas, ceci-ci ne diminue heureusement que d'environ 20 %. Mais le maximum d'adsorption du toluène s'obtient pour une gamme de CO comprise entre 500 et 1000 ( $\mu\text{mole/g}$ ).

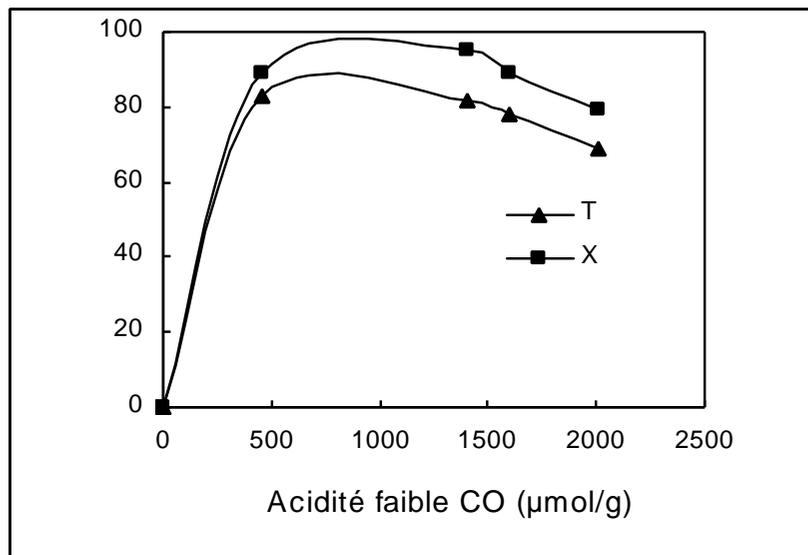


Figure 6.12 : Effet de l'acidité faible CO sur le rendement des deux polluants (toluène et xylène).

### 6.4 Isotherme d'adsorption

Nous nous sommes proposés de tracer les isothermes d'adsorption du toluène et du xylène (Fig. 6.13 ; 6.14).

L'examen des isothermes du toluène montre que pour tous nos charbons actifs (CAB; CA 5N; CA14N et le CAP) sont de type (L). Cette forme dite de Langmuir est courante et se produit lors de l'adsorption des solutés mono dispersés. La pente de l'isotherme chute avec l'augmentation de la concentration. Ceci est dû à une indisponibilité des sites vacants.

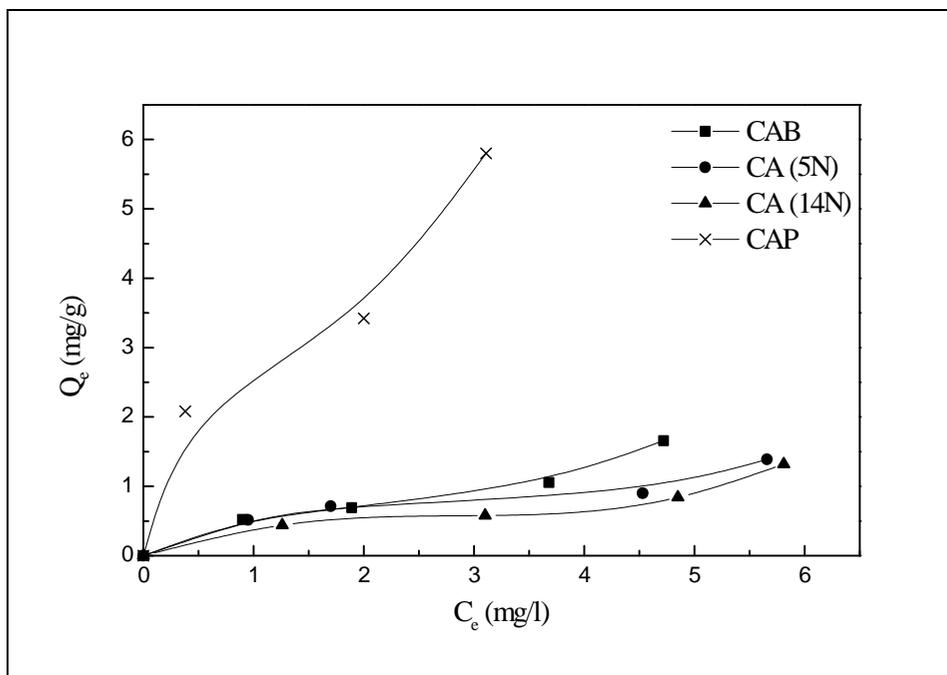


Figure 6.13 : Isothermes d'adsorption du toluène par différents types de charbon actifs

Pour les isothermes d'adsorption du xylène (fig.6.14), l'examen montre que le CA (5N) et le charbon CA (14N) sont de type (S) selon Giles. Cette forme montrant que les forces soluté-soluté sont importantes comparées à celles existantes entre le soluté et le substrat. On a une formation de multicouches, Une première couche s'adsorbe sur laquelle les autres molécules sont déposées à plat, un tel argument est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Par contre, les isothermes des charbons CAB et CAP sont de type (L) de Langmuir.

On peut mettre en évidence l'effet de traitement oxydant sur l'adsorption du xylène qui transforme le type d'isotherme de (L) pour le charbon non traité CAB vers (S) pour les charbons oxydé CA (5N) et CA (14N).

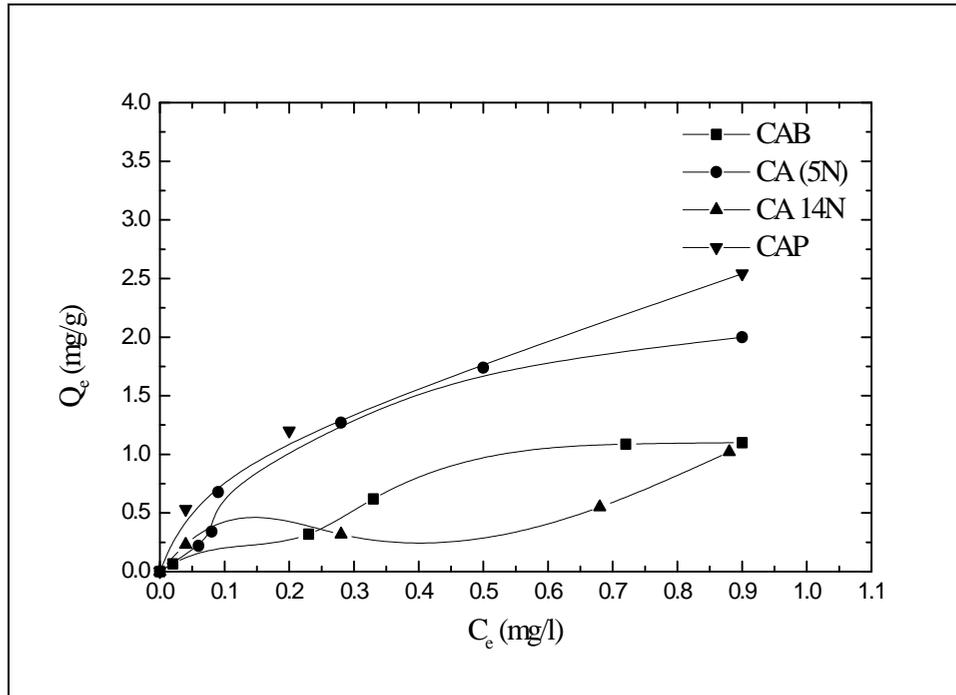


Figure 6.14: Isothermes d'adsorption du xylène par différents types de charbon actifs.

### 6.5 Ajustement des isothermes d'adsorption

Les modèles retenus et donnés à l'issue d'une recherche bibliographique qui peuvent traduire l'adsorption des polluants organiques (toluène et xylène) sur le charbon actif :

- Modèle de LANGMUIR
- Modèle de FREUNDLICH
- Modèle d' ELLOVITCH
- Modèle de LANGMUIR- FREUNDLICH
- Modèle de REDLICH-PETERSON

Le calcul des paramètres des différents modèles effectué par l'utilisation d'un logiciel « STATISTICA » à l'aide de son module « estimation non linéaire ».

Le principe de calcul des paramètres est basé sur des méthodes d'optimisation non linéaire, l'ensemble de méthodes est présenté dans ce qui suit :

- Simplexe
- Quasi-Newton
- Simplexe et quasi-Newton
- Déplacement de la structure de Hooke Jeeves
- Hooke-Jeeves et quasi-Newton
- Rosembroock et quasi-Newton

Le choix de l'une de ces méthodes et qui est basé sur la convergence du système de résolution s'avère nécessaire. En effet ces méthodes se basent sur un processus de calcul itératif, avec un choix judicieux préalable du vecteur initial.

On applique alors cette méthode de résolution non linéaire sur les résultats obtenus relatifs aux différents essais de l'adsorption des deux polluants organiques (toluène et xylène) sur nos supports carbonés (isothermes d'adsorption). Le nombre important de ces modèles nous a amené à sélectionner ceux qui sont les plus représentatifs, caractérisés par les meilleurs coefficients de corrélation ( $R^2$ ) d'une part et représentant des paramètres caractéristiques ayant une signification physique d'autre part.

L'application des deux modèles de FREUNDLICH et de LANGMUIR, nous a permis de calculer les paramètres de chaque isotherme. Le paramètre de Freundlich  $1/n$  qui est comprise entre 0 et 1 pour la plupart de nos charbons actifs avec les deux polluants (sauf pour le CAB et CA (14N) avec le xylène), et les valeurs de coefficient de corrélation qui sont plus proche de 1 dans le cas du modèle de LANGMUIR, montrent que ce modèle convient le mieux pour tous les charbons actifs ainsi que pour les deux polluants. Tous les paramètres sont calculés d'après ces deux équations :

- Equation du modèle de Langmuir

$$Q_e = \frac{X}{M} = \frac{Q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{Avec}$$

$Q_e$  (mg/g) : La quantité adsorbée à l'équilibre calculée par le modèle de Langmuir.

$Q_0$  (mg/g): Capacité maximale d'adsorption.

$b$  : constante relative à l'énergie d'adsorption.

- Equation du modèle de FREUNDLICH

$$Q_e = \frac{X}{M} = K \cdot C_e^{1/n} \quad (0 < 1/n < 1) \quad \text{avec}$$

$Q_e$  ( mg/g) : La quantité adsorbée à l'équilibre calculée par le modèle de Freundlich.

$K$  : Constante de FREUNDLICH associée à la capacité d'adsorption.

$1/n$  : Constante de FREUNDLICH associée à l'affinité de l'adsorption.

$R^2$  : Coefficient de corrélation.

Le tableau suivant englobe tous les paramètres calculés :

Tableau 6. 4 : Les paramètres de FREUNDLICH et de LANGMUIR calculé pour chaque isotherme.

Echantillon et type de polluant		Freundlich			Langmuir		
		1/n	K	R <sup>2</sup>	Q <sub>0</sub>	b	R <sup>2</sup>
CAB	T	0.805	0.436	0.976	2.888	0.331	0.972
	X	1.000	0.716	0.984	22.160	0.033	0.976
CA(5N)	T	0.510	0.510	0.967	2.047	0.298	0.959
	X	0.577	2.301	0.973	3.011	2.434	0.989
CA (14N)	T	0.979	0.218	0.953	64.18	0.003	0.953
	X	1.070	1.314	0.950	22.660	0.053	0.940
CAP	T	0.428	2.407	0.987	5.840	0.788	0.987
	X	0.374	3.151	0.953	3.453	8.379	0.960

➤ Modèle de LANGMUIR -FREUNDLICH[56]

Ce modèle a comme expression

$$Q_E = \left( \frac{b \cdot Q_m \cdot C_E^{1/n}}{1 + b \cdot C_E^{1/n}} \right)$$

$Q_E$  : Quantité adsorbée (mg/g)

$Q_m$  : Quantité maximale d'adsorption (mg/g)

$b$ (1/mg),  $n$  : Deux paramètres du modèle

$C_E$  : Concentration finale (résiduelle) de soluté à l'équilibre (mg/l).

D'après les résultats du tableau ( 6.5), on constate que le paramètre  $1/n$  est situé dans la gamme  $[0,1]$  pour les charbons actifs sauf pour le CAB et le charbon CA(14N) avec le xylène , le coefficient de corrélation  $R^2$  est proche de 1 pour les tous les charbons actifs. On peut dire que le modèle LANGMUIR –FREUDLICH convient pour la plupart de nos charbons actifs. Toutefois, il ne semble pas applicable pour l'adsorption du xylène sur CAB et CA (14N).

Tableau 6.5 : Paramètres caractéristiques du modèle mathématique LANGMUIR-FREUDLICH appliqué à l'isotherme.

Charbons actifs polluants		CAB		CA(5N)		CA(14N)		CAP	
		T	X	T	X	T	X	T	X
Langmuir- Frendlich	$Q_m$ (mg /g)	13.813	14.363	7.308	12.330	13.890	14.38	8.372	3.944
	$b$ (l/mg)	0.032	0.052	0.075	0.079	0.015	0.099	0.422	0.755
	$1/n$	0.859	1.341	0.573	0.398	0.901	1. 379	0.673	0.531
	$R^2$	0.975	0.983	0.986	0.993	0.952	0.946	0.988	0.969

➤ Modèle d'ELLOVITCH:

Le modèle d'ELLOVITCH est de nature cinétique. Il diffère de celui de LANGMUIR par l'évolution du phénomène d'adsorption qui peut s'effectuer, dans ce cas, en couches multiples par chimisorption. La répartition des molécules de soluté entre la surface de l'adsorbant se traduit à l'équilibre par la relation suivante :

$$C_E = \frac{1}{K} \left( \frac{Q_E}{Q_m} \right) \exp \left( - \frac{Q_E}{Q_m} \right)$$

$K$  : Constante de l'équilibre d'adsorption

$C_E$  : La concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg/l)

$Q_E$  : Quantité adsorbée (mg/g)

$Q_m$  : Quantité maximale d'adsorption du solide (mg/l).

Pour ce modèle, nous concluons qu'il convient le mieux pour trois charbons actifs car le coefficient de corrélation est très proche de 1.

Tableau 6.6: Paramètres caractéristiques de modèle mathématique ELLOVITCH appliqué à l'isotherme.

Charbons actifs polluant		CAB		CA (5N)		CA (14N)		CAP	
		T	X	T	X	T	X	T	X
Ellovitch	$Q_m$ (mg /g)	29.940	1.847	43.647	27.51	5.481	3.116	16.01	-
	K	0.010	0.260	0.005	0.101	0.032	0.281	0.007	-
	$R^2$	0.972	0.991	0.922	0.910	0.961	0.956	0.927	-

➤ Modèle de REDLICH-PETERSON (1959) [56] :

C'est un modèle qui a été utilisé pour modéliser l'adsorption de phénol à partir d'une solution aqueuse sur une résine Amberlite XAD-8. Il est formalisé par :

$$Q_E = \frac{(a.C_E)}{(1 + b.C_E^\beta)}$$

$Q_E$  : Quantité adsorbée du soluté (mg/g)

$C_E$  : Concentration finale du soluté à l'équilibre (mg/l)

: Exposant compris entre 0 et 1, a (l/g), b (l/mg).

Le calcul des paramètres, nous a permis de déduire que l'exposant B est bien dans l'intervalle [0,1] pour tous les charbons, sauf pour le xylène sur CA 14N.

Le coefficient de corrélation est de l'ordre de 99% pour les deux charbons CAB et CA (5N) avec le xylène. On peut dire que ce modèle représente bien les deux charbons actifs CAB et CA (5N).

Tableau 6.7 : Paramètres caractéristiques du modèle mathématique REDLICH-PETERSON appliqué à l'isotherme.

C.A Modèle		CAB		CA (5N)		CA (14N)		CAP	
		T	X	T	X	T	X	T	X
Redlich- Peterson	a (l/g)	0.319	0.526	0.236	5.736	12.230	0.871	1.002	3.153
	b(l/mg)	0.046	0.018	0.026	1.862	54.740	2.590	0.130	0.090
		0.001	0.578	0.005	0.534	0.022	18.38	0.001	0.006
	R <sup>2</sup>	0.978	0.996	0.892	0.992	0.953	0.980	0.899	0.842

En conclusion générale, la modélisation des isothermes d'adsorption a montré qu'en dehors des modèles classiques LANGMUIR et FREUDLICH, les deux modèles ELLOVITCH et RREDLICH-PETERSON sont plus adaptés et régissent bien cette adsorption pour la plupart de nos charbons actifs.

## CONCLUSION

A l'issue de ce travail, nous pouvons conclure qu'il est possible de préparer du charbon actif à partir de noyaux de dattes Algériennes grâce au procédé d'activation chimique.

Ces dérivés lignocellulosique, après activation persistent sous forme de squelettes carbonés, portant des groupements fonctionnels polaires, tels (OH) et les groupements acides. Ces squelettes sont superposés sous forme d'un papier froissé présentant des repliements ce qui confère au charbon un volume poreux important. L'activation chimique au  $H_3PO_4$  permet de développer une surface spécifique très importante. Cependant, l'acide phosphorique dégage un réseau de mésopores très intéressant, ces pores seront de véritables pièges aux molécules indésirables. Les pores de type mésopores favorisent la fixation des polluants de plus grande taille ; tandis que les micropores facilitent la fixation des polluants de petites dimensions.

Le traitement oxydant en phase liquide du charbon commercial ou préparé permet le greffage de sites oxygénés à la surface. Il a un effet notable sur la structure chimiques des charbons actifs voir l'élévation de nombre de groupements acides de surface.

En effet, la modification par l'acide nitrique du charbon commercial en phase liquide augmente l'acidité (augmentation du nombre de sites acides) et abaisse la basicité, du fait que c'est un oxydant acide. Ceci conduit au déplacement de la valeur du PZC vers les valeurs du pH les plus basses. Le titrage de BOEHM a montré que le charbon actif oxydé par  $HNO_3$  joint d'une acidité maximale d'environ 247meq/100g due à l'augmentation des sites carboxyliques et phénoliques.

La cinétique d'adsorption des deux polluants organiques nous a montré que le xylène est mieux adsorbé que le toluène sur les différents charbons actifs et en

particulier sur le charbon CAP. Le traitement oxydant défavorise sensiblement l'adsorption.

Cependant, le maximum d'adsorption du toluène s'obtient pour une acidité faible comprise entre 500 et 1000  $\mu\text{mol/g}$  contrairement au xylène, une acidité faible qui dépasse les 1500  $\mu\text{mol/g}$  n'est pas toujours en faveur d'une excellente adsorption. Il faut noter que l'acidité faible est responsable de l'adsorption des deux polluants.

La modélisation des isothermes d'adsorption a montré que FREUDLICH et Langmuir, régissent cette adsorption, toutefois le modèle de LANGMUIR est le plus adapté pour tous nos charbons actifs. En plus du modèle classique LANGMUIR, les deux modèles ELLOVITCH et REDLICH-PETERSON représentent aussi bien cette adsorption.

A la fin, nous suggérons pour la suite de ce travail, d'étudier les points suivants :

- Modifier le charbon par d'autres types d'oxydants tels l' $\text{O}_3$ ; l' $\text{H}_2\text{O}_2$  et déterminer les conditions optimales du traitement ;
- Préparer du charbon à partir des noyaux de dattes par activation mixte (chimique et physique) et prendre en considération les variétés de dattes ;
- Réaliser des analyses par microscopie électronique à transmission (MET), et par la microcalorimétrie d'immersion.

Et enfin, étudier l'effet du pH et la température sur le phénomène d'adsorption des polluants organiques.

## APPENDICE A

### SYMBOLES ET ABREVIATIONS

- CA (0,25N) : Charbon actif oxydé à l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  (0,25N).
- CA (1N) : Charbon actif oxydé à l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  (1N).
- CA (5N) : Charbon actif oxydé à l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  (5N).
- CA (14N) : Charbon actif oxydé à l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  (14N).
- CAB : Charbon commercial non traité (brut).
- CAP : Charbon actif activé chimiquement par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  .
- CAP (5N) : Charbon actif activé chimiquement par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et oxydé à l'acide nitrique (5N).
- CAP (14N) : Charbon actif activé chimiquement par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et oxydé à l'acide nitrique (14N).
- ND : Noyaux de dattes.
- PZC : Point de charge nulle.
- $S_{\text{BET}}$  : Surface spécifique.
- T : Toluène.
- $V_{\text{poreux}}$  : volume poreux.
- $V_{\text{mesoporeux}}$  : volume mesoporeux.
- $V_{\text{microporeux}}$  : volume microporeux.
- .X : Xylène.

## APPENDICE B

B.1 : Titrage de masse (PZC) :

Tableau B.1 : Détermination du point de charge nulle des différents charbons actifs.

M(g)	pH CAB	pH CA(0,25)	pH CA(1N)	pH CA(5N)	pH CA(14N)	pH CAP
0	7	7	7	7	7	7
0,1	7,57	5,44	5,05	4,17	3,47	5
0,2	7,87	5,38	5,98	4,09	3,20	4 ,80
0,3	8,07	5,30	4,91	4,07	3,06	4,60
0,4	8,19	5,38	4,90	4,06	2,90	4,40
0,5	8,26	5,26	4,89	4,05	2 ,87	4,30
0,6	8,38	5,24	4,87	4,01	2,70	4,1
0,7	8,60	5,23	4,88	4,00	2,60	4,2
0,8	8,60	5,24	4 ,88	4 ,01	2,61	4,2

B.2 : Termodesorption CO et CO<sub>2</sub> et acidité totale de Boehm.

Tableau B.2 : Représentant évolution de l'acidité faible CO et l' acidité forte CO<sub>2</sub> en fonction de l'acidité totale Boehm (meq/100g).

Type de charbon	Acidité total de Boehm ( meq/100g)	Acidité faible CO ( $\mu\text{mol} /\text{g}$ )	Acidité forte CO <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol} /\text{g}$ )
CAB	36	461	234
CAP	87	1400	242
CA(5N)	175	1600	400
CA(14N)	247	2014	506

## APPENDICE C

C.1. Les tableaux des courbes d'étalonnage :

Tableau C. 1 : Résultats de différentes concentrations du toluène en fonction de l'air de pic (air de pic du toluène/ air de pic de chlorobenzène).

Ci (mg/l) du toluène	0	0.175	0.345	0.817	0.964	1.034
Air de pic	0	0.367	0.792	1.677	2.355	2.592

Tableau C. 2 : Résultats de différentes concentrations du xylène en fonction de l'air de pic (air de pic du xylène/ air de pic de octane).

L'octane représente l'étalon interne.

Ci (mg/l) de xylène	0	0.149	0.292	0.431	0.564	0.693
Air de pic	0	0.529	1.321	1.864	2.391	3.548

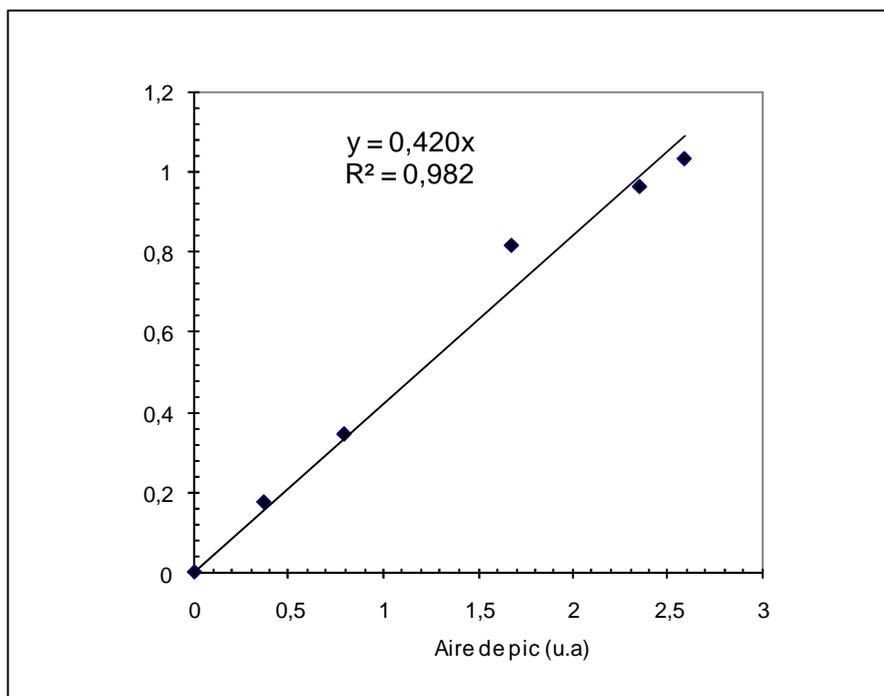


Figure C.1: Courbe d'étalonnage du toluène.

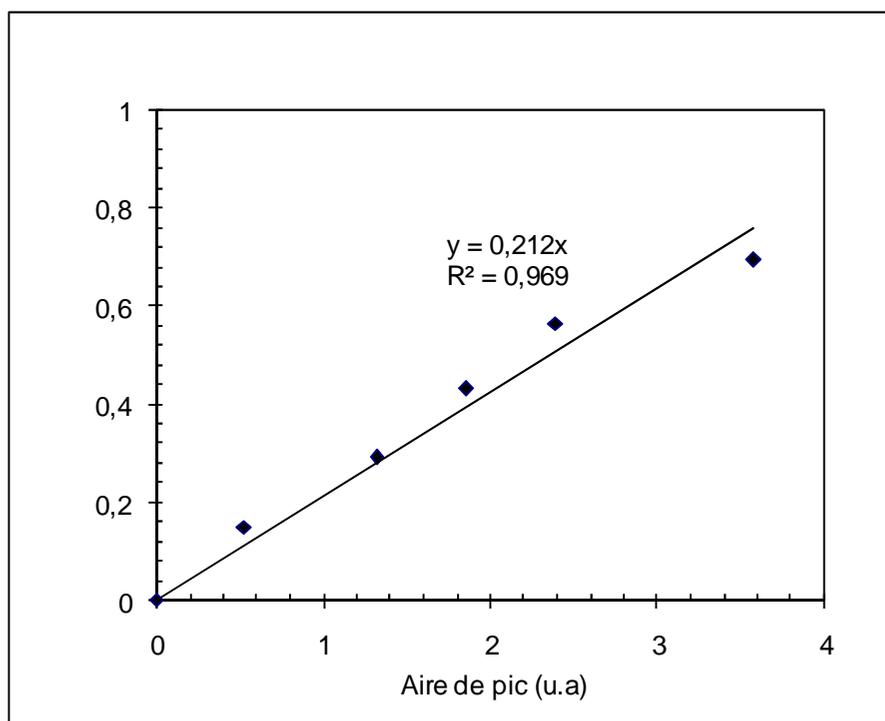


Figure C.2: Courbe d'étalonnage du xylène.

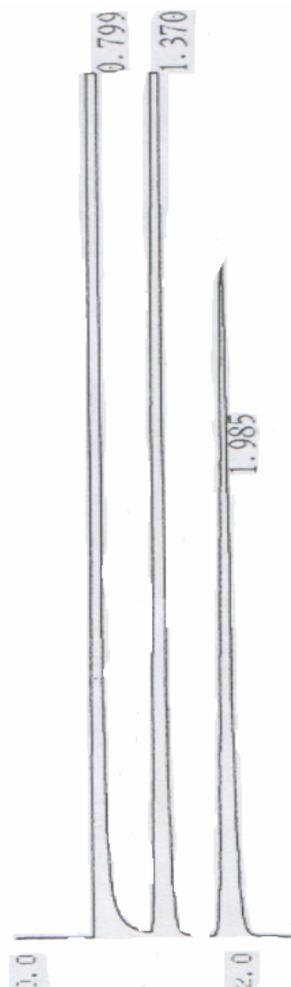


Figure C.3 : Chromatogramme du Toluène.

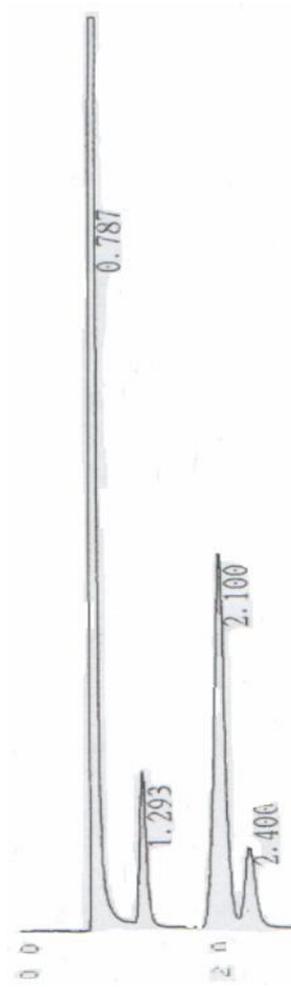


Figure C.4 : Chromatogramme du Xylène.

Tableau C.3 : Temps de rétention des solution de toluène.

produits	Temps de rétention
Méthanol (solvant)	0,799
Dichlorobenzène (étalon interne)	1,370
Toluène	1,985

Tableau C. 4 : Temps de rétention des solutions de xylène.

Produits	Temps de rétention
Méthanol (solvant)	0,787
Octane (étalon interne)	1,293
Xylènes	2,100 2,400

## APPENDICE D

### D. 1 Résultats de la cinétique d'adsorption du toluène

Tableau C.1.1 : sur le charbon CAB

Temps (min)	0	5	15	20	30	90
Rendement (%)	0	40	65	73	76	72

Tableau D.1.2 : sur le charbon CA5N

Temps (min)	0	5	15	20	30	90
Rendement (%)	0	40	64	70	73	70

Tableau D.1.3 : sur le charbon CA14N

Temps (min)	0	5	15	20	30	90
Rendement (%)	0	35	60	64	67	65

Tableau D.1.4 : sur le charbon CAP

Temps (min)	0	5	15	20	30	90
Rendement (%)	0	36	58	62	65	62

Tableau D.1 .5 : sur le charbon CAP(5N)

Temps (min)	0	5	15	20	30	90
Rendement (%)	0	34	56	60	62	58

## D. 2 Résultats de la cinétique d'adsorption du xylène

Tableau D.2.1 : sur le charbon CAB

Temps (min)	0	5	15	20	30	90
Rendement (%)	0	74	88	94	93	75

Tableau D.2.2 : sur le charbon CA5N

Temps (min)	0	5	15	20	30	90
Rendement (%)	0	70	85	90	87	73

Tableau D.2.3 : sur le charbon CA14N

Temps (min)	0	5	15	20	30	90
Rendement (%)	0	55	72	77	79	71

Tableau D.2.4 : sur le charbon CAP :

Temps (min)	0	5	15	20	30	90
Rendement (%)	0	75	92	95	93	58

Tableau D.2.5: sur le charbon CAP (5N):

Temps (min)	0	5	15	20	30	90
Rendement (%)	0	74	90	92	91	60

D.3 :Résultats de l'effet de la thermodesorption (acidité faible CO) sur le rendement de l'adsorption des deux polluants xylène et toluène.

Tableau D.3 : Effet de la thermodesorption (acidité faible CO) sur le rendement de L'adsorption.

Acidité faible CO ( $\mu\text{mol/g}$ )	Rendement (%) du T	Rendement (%) du X
0	0	0
461	83	90
1400	82	95
1600	87	89
2014	69	79

## APPENDICE E

### E.1 Résultats de l'isotherme d'adsorption du toluène

Tableau E.1.1 : Sur le CAB

mi (g)	1.50	1.00	0.50	0.25	M
Ce (mg/l)	0.90	1.89	3.68	4.72	0
Qe Exp (mg/g)	0.523	0.694	1.057	1.660	0

Tableau E.1.2 : Sur le CA5N

mi (g)	1.50	1.00	0.50	0.25	M
Ce (mg/l)	0.95	1.70	4.53	5.66	0
Qe Exp (mg/g)	0.516	0.712	0.901	1.390	0

Tableau E.1.3 : Sur le CA14N

mi (g)	1.50	1.00	0.50	0.25	M
Ce (mg/l)	1.260	3.10	4.85	5.81	0
Qe Exp (mg/g)	0.439	0.580	0.842	1.390	0

Tableau E.1.3 : Sur le CAP

mi (g)	1.50	1.00	0.50	0.25	M
Ce (mg/l)	0.38	2.00	4.00	4.20	0
Qe Exp (mg/g)	1.50	3.42	3.90	4.80	0

E. 2 Résultats de l'isotherme d'adsorption du Xylène :

Tableau E.2.1: Sur le CAB

mi (g)	1.50	1.00	0.50	0.25	0.20	M
Ce (mg/l)	0.02	0.23	0.33	0.72	0.9	0
Qe Exp (mg/g)	0.060	0.320	0.620	1.086	1.100	0

Tableau E.2.2 : Sur le CA5N

mi (g)	1.50	1.00	0.50	0.25	0.20	M
Ce (mg/l)	0.06	0.08	0.09	0.28	0.50	0
Qe Exp (mg/g)	0.220	0.340	0.677	1.270	1.750	0

Tableau E.2.3 : Sur le CA14N

mi (g)	1.50	1.00	0.50	0.25	0.20	M
Ce (mg/l)	0.04	0.28	0.68	0.88	0.90	0
Qe Exp (mg/g)	0.23	0.318	0.550	1.020	1.250	0

Tableau E.2.4 : Sur le CAP

mi (g)	1.50	1.00	0.50	0.25	M
Ce mg/l)	0.88	0.08	0.04	1.00	0
Qe Exp (mg/g)	2.540	1.690	0.530	3.538	0

## REFERENCES

1. Scheele, C.W., "chemical observations on air and fire", 182, 1780.
2. Dogna, M., Vérité Santé pratique, N°72, 2001.
3. Graba, Z., thèse de magister, U.B, 1993.
4. Gergouak, Prou, N., Minkova, V. A., J. Chem. Tech. Biotechnol. 56, 1993, p.7.
5. Aouch, F., thèse de doctorat, USTHB. Alger, 1992.
6. Abram, J. C., Chem. Ind, 1969, p.1557.
7. Bohem, H. P., Academic press, 16, 1964, p.179.
8. Huttepain, M., Oberlin, A., carbon. 28, 1990, p103.
9. Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Mouscou, L., Apierotti, R., Rouquerol, J., Siemieniowska, T., pure. Appl. Chem 57, 1985, p.603.
10. Polania, L. A., Parirer, E., Donnet, J. B., Dagois, G., carbon, 31, 1993, p. 473.
11. Puri, B. R., Kaisiha, B. C., Varkhan, Y., Mahajano, P., carbon, 1, 1973, p.329.
12. Mattson, J. S., Marck, H. B., Marcel Dekker. Inc, New York, (1971), p.129.
13. Polania, L. A., Thèse de doctorat de l'université de haute, Alsace, (1986).
14. Rodriguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M., Munecas, M. A., J. Phys. Chem, 96, 1992,p.2707.
15. CECA, « carbonisation des charbons actifs », Paris, 582, France.
16. Mededjel, F. Z., Messaoudi, S., mémoire d'ingénieur E. P. A. H, 1983.
17. Faostat, « Principaux produits agricoles et alimentaires et producteurs », 2004.
18. Adnnan, fahmi, «Utilisation des dattes de seconde qualité», Rapport final pour gouvernement Algérien par l'OVDI, Vienne, 1979.
19. Megateli, TAidja, B., PFE, UB, 1991.
20. Desjardins, R., « le traitement des eaux », Ed de l'école polytechnique de montreal,1988.
21. Fiessinger, F., Richard, Y., «T.H.M d'eau », N°12, 1975, p.507.
22. Fiessinger. F., Richard. Y., «T.S.M l'eau », N°7, 1975, p.271.
23. Desjardins, R., « le traitement de l'eau », 2<sup>eme</sup> ed, revue et amélioration. Ed. L'école polytechnique de Montréal, 1990.
24. Lecloirec, P., Martin, G., « T. S. M l'eau », 1984, p.175.
25. Véronique, L., thèse de doctorat, université de Limoges, 1995.

26. Lecloirec, P., Dagois, G., Martin, G., 1991, p .314.
27. Degrement, « memento-Technique de l'eau », 9<sup>ème</sup> Ed, Tome 1, France, 1989.
28. Dubois, V., thèse de doctorat, UCL, 2000.
29. Fiessinger, F., Richard, Y., « T.S.M d'eau », N°10, 415 Paris, France, 1975.
30. Schafer, H. N. S., U. S. Patent 4, 039, 473, 1977.
31. Weunerberg, A. N., O'Grady, T. M., U. S. Patent 4, 082, 694, 1978.
32. Work, J., Miller, A., U. S. Patent 3, 767, 592, 1973.
33. Nishino, H., Kubo, H., Ichukowa, H., U. S. Patent 2, 764, 561, 1973.
  
34. Ehrburger, P., Addoun, A., Addoun, F., Donnet, J. B., Fuel 65, 10, 1986, P;1447.
35. Kraehenbueh, F., Stoeckli, H., F., P. Ehrburger, P., Addoun A., Donnet, J. B., carbon, 24, 1986, p .483.
36. Laine, J., Calafat, A., Labady, M., carbon, 27, 191, 1989.
37. J. A. F. Mac Donald, J. A. F., carbon, vol. 34, N°9, 1996, p. 1103.
38. Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F., « Development of porosity in combined Phosphoric acid –carbon dioxide activation », carbon, vol. 34, N° 4, 1996, p.457.
  
39. Klaa, N., Merkantia, K., UB, PFE, 1999.
40. Boudoum, M., Mohamed Cherif, N., UB, PFE, 2002.
41. Guo, J., Chong Lua, A., "Materials chemistry and physics", Vol. 80, 2003, p. 144.
42. Guo, J., Chong Lua, A., "journal of colloide and interface science", 251, 2002, p.242.
43. Daifullah, A. A. M., Girgs, B. S.," colloids and surfaces A: physicochem." Eng. Aspects, 214, 2003, p.181.
44. Kuitahyale, C., Eral, M.," separation and purification technology", 40, 2004, p. 109.
45. Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F., Coll. and Surf. A. 241, 2004, p.15.
46. Papirer, E., Lacroix, R., Donnet, J. B., carbon, 34, 1996, p.1521.
47. Puri, B. R., in chemistry and physics of carbon, ed. PL. Walker, Jr. M. Dekker, New york, 6, 1970, p.191.
  
48. Gil, A., G de la Puente, Grange, P., "evidence of Textural modification of an actived carbon of liquid-phase oxydation traitements", Elsevier, Amsterdam, 1997.

49. Lisovski, A., Eshter G. E, Sermia, R., Aharoui, C., carbon, Vol. 35, N° 10-11, 1997, p.1645.
50. Zuojiangli, Jarmoniec, M., Choma, J., "Thermogravimetric and adsorption studies Of oxidized active carbons by using different probe molecules" thermochemica. Acta, 345, 2000, p.165.
51. Strelko Jr, V., Malik, D. J., Streat, M., "Caracterisation of the surface of oxidised Carbon adsorbents", carbon,Vol. 40, 2002, p.95.
52. Suzukim, carbon, 32, 1994, p.577.
53. Chang, H. T., Furuya, E. G., Muira, Y., Noll, K. E., Water Sci. and Tech, 42, 2000, p.161.
54. Petrov, N., Budinova, T., Razvigorova, M., EKinci, E., Yardrin, F., Minkova, V., carbon,Vol. 38, 2000, p. 1807.
55. Franz, M., Arafat, H. A., Pinto, N. G., carbon,Vol. 38, 2000,p. 1807.
56. Run subramaric, A., "Adsoption of organic pollutants on to naturel adsorbents", Missicipi, 2002.
57. Amir, R., Ousserir, N., UB, PFE, 2000.
58. Derylo-Maczwska, A., Goworek, J., Swatrowski. A., Buzek, B., carbon,Vol. 42, 2004, p.301.
59. Vivekanand, G.,Ashutosh, S., Nishith, V., « Preparation and characterizationo ACF for the adsorption of BTX and SO<sub>2</sub> », chemical engineering and processing,45,2006, PP. 1-13.
60. Chitour, S. E., « Chimie de surface- introduction à la catalyse », OPU, 123, Alger,1981.
61. S. E. Chitour, S. E., « Physico-chimie de surface », vol . 2, OPU, Alger, 1992.
62. S. E. Chitour, S. E., « Physico-chimie de surface », vol 2, interface gaz solide, Alger, 1989.
63. Wilmanski, K., Lipinski, K., J. of env. Eng, 115, 1, 1989, p.23.
64. Cardot, C., « Les traitements de l'eau », Ellipses Ed Marketing S. A, Paris France, 89, 1999.
65. Lager, S., Green, Eur. Polym. J. 9, 1973, p.525.

66. Giles, O. H., D'Silva, HP., Easton, A., J. Colloide Int. Sci, 47, 1974, p.755.
67. Simoussa, A., Slimani, PFE, UB, 1994.
78. Benkhedda, K., Keddouri, N., PFE, UB, 1998.
69. Ouchene, N., Bouhalou, K., PFE, UB, 1998.
70. Stum, J. J., Morgan - aquatic chemistry. Wiley interscience, Wiley J. And sons, 2<sup>eme</sup> Ed, 1981, p.608.
  
71. Ouakli, M., Boudjber, M., PFE, UB, 1998.
72. Vaillant, J., R., « protection de la qualité des eaux et maîtrise de pollution », 1973.
  
73. Dovarak, B. I., Lawler, D. F., Speitel, G. E., Jones, D. L., Badway, D. A., Water. Enviro. Res, 65, 1993, 827p.
  
74. Pichard, A., Bisson, M., Diderich, R., Dujardn, R., Hulot, C., Lacroix, G., Lefevre, J. P., Leveque, S., Magaud, H., Pepiln, G., « toluène : fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques », INRIS, DRC-01-25590-00DF248, doc.Version N°-3-2, 2005.pp.1-50.
  
75. Rachway, N. J., Merck , « Toluene the Merck Index an encyclopedia of chemicals » Drugs, and biologicals,USA, Merck and Co.11<sup>th</sup> Ed, 1989.
  
76. Verschueren, K., « Toluène : Hand book of environmental Data on organic Chemicals », New York, Van Nostrand Reinhold Co, 3rd.Ed,1996.
  
77. Lide, D., « Toluene : Handbook of chemistry and physics »,Boca Raton,CRC, press, 78<sup>th</sup> Ed,1998.
  
78. US EPA , « Technical back of round document. U.S. Emergency and remedial Response », Washington,9355.4-17A, 1996.
  
79. ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological Profile for toluene. Atlanta, Georgia, 1994.
  
80. Price, K. S., Waggy, G. T, Conway, R. A.,Brime shrip bioassay and seawater Bod of petrochemicals. Journal WPCF, 46,1,1974,pp. 63-77.
  
81. Arlien-Soborg, P., «Solvent neurotoxicity», CRC.Press, Boca Raton, Florida, 1992.
  
82. Larsen, F., Leira, H.L, « Organic bain syndromc and long term exponsure to Toluene : a clinical psychiatric study of vocationnally active printing workers, ,J Occup Med, 30,11, 1988, pp. 875-878.

83. Orback, P., Nise, G., « Neurasthenic complaints and psychometric function Of toluene », Am .J. Ind. Med,16,1,1989,pp. 67-77.
84. Rapport d'évaluation de la LCPE, « Xylènes »,ISBN 0-662-98653-9,1993.
85. John, W., Sons, K., « Xylène : Other encyclopedia of chemical technology » 4<sup>th</sup> ed, New York,1991-1998.
86. INRS : Institut national de recherche et de sécurité, « Xulène :Fiche Toxycologique », N°77, Paris, 2004.
87. Pichard, A., « O-,M,-P- Xylènes et leurs mélanges »,INRS,Paris,2003.
88. International Programme on chemical Safety, "Xylènes",190, Genève,1997.
89. ATSDR : Agency for Toxic Substances and Disease Registry, « Toxicological Profile for xylenes », Atlanta,2005.
90. De la Puente, .G, Pis, J.J., Menendez, J.A., Grange, P., J . Anal. Appl. Pyrolysis,43, 2, 1997, p.125.
91. Bandoz, J. S., Jagiello, L., Schwarz, J.A., Anal. Chem,. 64,(1992), p891.
92. Marshall, G.D., Vanstaden, J. F., Anal, Instrum.20, 1992, p.79.
93. Boehm, H.B., Voll, M., carbon, 8, 1970, p.227.
94. Oshida, K., Kagisok, K., Matsubayshi, K., Takeuchi, K., Kobayashis, Mater, J.,Res, 1995, p2507.
95. Figueiredo, J. L., Pereira, M.F. R., Freitas, M.M.M.A., Orfão, J.J.M., carbon 37. 1999. pp 1379-1389.
96. Bouchenafa, .N, Grange, .P, Verhasselt, .P, Addoun, .F, Dubois, « Effet of oxidant treatment of date pite active carbon as support of Pd in nitrobenzene reduction » .V, Appl. Catal. A. 286, 2005.