

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

**N° Dordre :  
SERIE :**

**UNIVERSITE MENTOURI-CONSTATINE  
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES**

**THESE**

En vue de l'obtention

Du Doctorat en sciences en génie des procédés

Option : génie de l'environnement

Par Mr

**REFFAS ABDELBAKI**

---

ÉTUDE DE L'ADSORPTION DE COLORANTS ORGANIQUES (ROUGE NYLOSAN ET BLEU DE MÉTHYLENE) SUR DES CHARBONS ACTIFS PRÉPARÉS À PARTIR DU MARC DE CAFÉ

---

SOUTENUE, LE 05 /12 /2010

**JURY :**

<b>Président:</b>	A.-H. MENIAI	Professeur Université Mentouri Constantine
Rapporteur :	M. BENCHEIKH ELHOCINE	Professeur Université Mentouri Constantine
Co-Rapporteur :	L. DUCLAUX	Professeur Université Savoie
Examineur :	J-M. GUET	Professeur Université Orléans
Examineur :	S. NACEF	Professeur Université Ferhat Abbas Sétif
Examineur :	D. CLAVES	MCF (HDR) Université ClermontFerrand

## **Remerciements**

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur L. DUCLAUX pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement et de m'avoir permis de préparer mon doctorat dans les meilleures conditions. Je tiens à le remercier tout particulièrement pour tous ses efforts et pour le soutien qu'il m'a témoigné tout au long de cette étude placée sous sa direction.

Je tiens également à exprimer tous mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur M. BENCHEIKH LEHOCINE pour avoir co-dirigé cette thèse. Ses compétences scientifiques, ses encouragements dans mes moments de doute et la confiance qu'il m'a accordée m'ont permis de mener à bien ce travail. Je tiens encore à lui exprimer ma profonde gratitude pour son aide et tous ses précieux conseils.

Je suis aussi très reconnaissant à Monsieur Bernard DAVID, Maître de conférence à l'Université de Savoie pour son soutien et ses précieux conseils, ainsi qu'à Madame L. REINERT Maître de conférence à l'Université de Savoie pour son aide, sa disponibilité et sa bonne humeur. Ces remerciements s'adressent également au Docteur M. DUBOIS Professeur du laboratoire de Chimie Inorganique de l'Université de Clermont Ferrand pour avoir réalisé gracieusement les isothermes d'adsorption et de désorption.

Je suis très honoré de la présence au titre de rapporteurs de Monsieur J-M. GUET, Professeur à l'Université d'Orléans et de Monsieur S. NACEF, Professeur à l'Université de Setif. Je remercie aussi Monsieur Daniel CLAVES, Maître de conférence (HDR) à l'Université de Clermont Ferrand, d'avoir accepté de participer à ce jury.

J'adresse mes remerciements à Monsieur A.-H. MENIAI, Professeur à l'Université Mentouri-Constantine qui a accepté de juger ce travail et que me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier tous mes collègues du laboratoire et très spécialement Mademoiselle. Dr. V. BERNARDET et Monsieur. Dr. G. DEFONTAINE pour leur collaboration, leurs conseils et leur bonne humeur.

Je remercie également les trois étudiants qui ont réalisé leur travail de diplôme avec moi et pour leur contribution directe ou indirecte qu'ils ont apportée à ma thèse de doctorat : Monsieur Lucio DONNAPERNA, Monsieur Nhan HA THUC et Monsieur Mohamed KEHAL.

Je suis aussi très reconnaissant à toute l'équipe du laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement pour son écoute et leur disponibilité, ceci avec une pensée toute particulière envers Madame COMBET pour sa gentillesse et son aide.

Je remercie tous mes amis qui m'ont donné leur soutien de près, en Savoie, ou de loin depuis l'Algérie et qui ont contribué avec leurs encouragements à la réalisation de ce travail.

Je tiens aussi à remercier la Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique de la République Algérienne Démocratique et Populaire pour son soutien financier de ce travail sous la forme d'une bourse Algérienne Exceptionnelle.

Je tiens enfin à exprimer toute ma gratitude à ma famille dont le soutien a été essentiel tout au long de mes études, et tout particulièrement au cours de ce travail. A mes parents, à mes frères et soeurs, pour leur aide et leurs encouragements de tous les jours. A ma femme Meriem, ma compagne des bons et des mauvais jours. A mes enfants Lina-sarra et Bouchra. A tous ceux qui me sont chers.

# SOMMAIRE

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

## *CHAPITRE I- Revue bibliographique*

<b>I.1. Les colorants.....</b>	<b>4</b>
<b>I.1.1. Introduction .....</b>	<b>4</b>
<b>I.1.2. Couleur et structure chimique .....</b>	<b>5</b>
<b>I.1.3. Constitution chimique des colorants.....</b>	<b>7</b>
<b>I.1.3.1. Les colorants azoïques.....</b>	<b>7</b>
<b>I.1.3.2. Les colorants anthraquinoniques.....</b>	<b>8</b>
<b>I.1.3.3. Les colorants polyméthiniques.....</b>	<b>10</b>
<b>I.1.4. Mise en oeuvre des colorants .....</b>	<b>11</b>
<b>I.1.4.1. Colorants basiques ou cationiques.....</b>	<b>11</b>
<b>I.1.4.2. Colorants acides ou anioniques.....</b>	<b>12</b>
<b>I.1.4.3. Colorants à complexe métallique.....</b>	<b>12</b>
<b>I.1.4.4. Colorants réactifs.....</b>	<b>13</b>
<b>I.1.5. Mécanisme de fixation des colorants .....</b>	<b>13</b>
<b>I.1.5.1. Le mordantage : formation de complexes avec les ions métalliques                 du mordant.....</b>	<b>14</b>
<b>I.1.5.2. La fixation directe de groupements acides du colorant sur la surface                 basique des textiles (laine et soie).....</b>	<b>17</b>
<b>I.1.5.3. La fixation des colorants par précipitation.....</b>	<b>17</b>
<b>I.2. Les charbons actifs.....</b>	<b>18</b>
<b>I.2.1. Introduction.....</b>	<b>18</b>
<b>I.2.2. Préparation et propriétés des charbons actifs.....</b>	<b>19</b>
<b>I.2.2.1. Préparation des charbons actifs.....</b>	<b>19</b>
<b>I.2.2.2. Propriétés physiques.....</b>	<b>22</b>
<b>I.2.3. Caractérisation des charbons actifs .....</b>	<b>24</b>
<b>I.2.3.1. Caractérisation texturale.....</b>	<b>24</b>
<b>I.2.3.1.1. Caractérisation par microscopie électronique .....</b>	<b>24</b>

I.2.3.1.2. Caractérisation par adsorption d'iode ou de bleu de Méthylène.....	24
I.2.3.1.3. Caractérisation par adsorption-désorption gazeuse (N <sub>2</sub> à 77 K).....	25
I.2.3.1.3.1. Application de la théorie BET à la mesure des Surfaces.....	27
I.2.3.1.3.2. Equation de Kelvin et hystéresis.....	28
I.2.3.1.3.3. Volume et taille des pores.....	30
I.2.3.1.3.4. Détermination du volume microporeux .....	31
a. Méthode de Dubinin-Radushkevich (DR) .....	31
b. Méthode de Horvath-Kawazoé (HK) .....	31
c. Méthode t .....	32
I.2.3.1.3.5. Détermination d'une distribution de pores.....	32
I.2.3.2. Caractérisation chimique (Chimie de surface).....	33
I.2.3.2.1. Modification et caractérisation des fonctions de surface....	35
I.2.3.2.2. La neutralisation sélective ou titrage de Boehm.....	37
I.2.3.2.3. La valeur du pH de point de charge nulle (pH <sub>pzc</sub> ) .....	38
I.2.3.2.4. La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	38
<b>I.3. Adsorption en phase liquide.....</b>	<b>39</b>
<b>I.3.1. Cinétique d'adsorption en phase liquide.....</b>	<b>40</b>
1.3.1.1. Modèles basés sur l'énergie des liaisons.....	41
1.3.1.2. Modèle basé sur la composition des milieux. ....	41
1.3.1.3. Modèle basé sur la diffusion moléculaire.....	42
<b>I.3.2. Classification et modélisation des isothermes.....</b>	<b>43</b>
<b>I.3.2.1. Principaux types d'isothermes.....</b>	<b>43</b>
I.3.2.1.1. Isotherme de type «C» .....	44
I.3.2.1.2. Isotherme de type «L» .....	44
I.3.2.1.3. Isotherme de type «H» .....	45
I.3.2.1.4. Isotherme de type «S».....	45
<b>I.3.2.2. Modèles des isothermes .....</b>	<b>45</b>
I.3.2.2.1. Modèle de Freundlich.....	46
I.3.2.2.2. Modèle de Langmuir.....	46
I.3.2.2.3. Modèle de Langmuir-Freundlich.....	47
<b>I.3.3. Les facteurs influençant l'adsorption .....</b>	<b>48</b>

I.3.3.1. Nature de l'adsorbant : surface spécifique, chimie de surface, pH <sub>PZC</sub> .....	48
I.3.3.2. La Nature de l'adsorbat.....	49
I.3.3.3. pH.....	49
I.3.3.4. Polarité.....	50
I.3.3.5. Température.....	50
I.3.3.6. Cas des mélanges.....	51
I.4. Applications des charbons actifs dans le traitement des eaux.....	51
I.4.1. Adsorption de composés organiques.....	51
I.4.2. Adsorption de composés inorganiques (Adsorption de métaux) .....	53
I.4.3. Comparaison de l'adsorption de colorants textiles anioniques et cationiques sur des charbons actifs.....	56

## *Chapitre II*

### *Préparation des charbons activés par activation phosphorique et caractérisation de la chimie de surface et de la texture poreuse*

2.10. Les charbons actifs.....	62
2.1.1. Charbon actif végétal commercial (CAC) .....	62
2.1.2. Préparation des charbons actifs à partir du marc de café .....	62
2.1.2.1. Mode de préparation .....	62
2.1.2.2. Rendement de la production et perte de masse lors du traitement thermique d'activation (« burn-off » ) .....	63
2.2. Caractérisation .....	65
2.2.1. Caractérisation chimique.....	65
2.2.1.1. Analyse élémentaire et structure morphologique.....	65
2.2.1.2. pH des charbons, le pH du point de charge zéro (pH <sub>PZC</sub> )et les groupes fonctionnels de surface.....	68
2.2.1.3. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	71
2.2.1.4. Étude par spectroscopie infrarouge (FTIR) .....	73
2.2.2. Caractérisation par adsorption de la texture poreuse.....	76

2.2.2.1. La texture poreuse observée par adsorption/désorption de N <sub>2</sub> à 77 K.....	76
2.2.2.2. Caractérisation par adsorption du colorant bleu de méthylène (BM).....	84
2.3 Conclusion.....	88

## *CHAPITRE III,*

### *Adsorption de colorant Rouge Nylosan N-2RBL sur les charbons étudiés*

III.1. Caractéristiques du colorant Rouge Nylosan N-2RBL.....	90
III.1.1. Formule chimique.....	90
III.1.2. Spectre d'absorption en UV-visible.....	91
III.2. Protocoles expérimentaux des études d'adsorption.....	92
III.2.1. Préparation des solutions de colorant Rouge Nylosan N-2RBL.....	92
III.2.2. Dosage des solutions du colorant Rouge de Nylosan N-2RBL (Détermination de la concentration en Rouge de Nylosan N-2RBL en solution).....	92
III.2.3. Contrôle de la non dégradation du colorant Rouge de Nylosan N-2RBL à la lumière du jour .....	93
III.1.3. Protocole expérimental d'adsorption.....	94
III.4. Mesures pH-métriques.....	95
III.5. Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption de colorant de rouge Nylosan N-2RBL.....	95

<b>III.6. Effet du pH de la solution et de la force ionique sur l'adsorption de colorant Rouge de Nylosan N-2RBL et identification du mécanisme d'adsorption.....</b>	<b>96</b>
<b>III.7. Variation du pH avec le temps pour l'élimination de colorant par des charbons actifs.....</b>	<b>101</b>
<b>III.8. Effet de la concentration d'agent tensio-actif.....</b>	<b>102</b>
<b>III.9. Cinétique d'adsorption du rouge Nylosan N-2RBL .....</b>	<b>103</b>
<b>III.9.1. Équation de pseudo premier-ordre et équation de pseudo second –ordre..</b>	<b>103</b>
<b>III.9.2. Équation d'Elovich.....</b>	<b>105</b>
<b>III.9.3. Modèle de diffusion intraparticulaire .....</b>	<b>106</b>
<b>III.9.4. Comparaison des modèles cinétiques .....</b>	<b>107</b>
<b>III.10. Isothermes d'adsorption du rouge Nylosan N-2RBL et simulations par les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin et Radushkevich, Frumkin, Harkins-Jura, et B. E. T. ....</b>	<b>110</b>
<b>III.11. Conclusion.....</b>	<b>122</b>
<b>IV. Conclusion Générale.....</b>	<b>124</b>
<b>V. Abstract .....</b>	<b>130</b>
<b>VI. Résumé en français.....</b>	<b>132</b>
<b>VII. Résumé en arabe.....</b>	<b>134</b>
<b>VIII. Annexe .....</b>	<b>135</b>
<b>IX. Références.....</b>	<b>141</b>

# **Introduction générale**

## 1. Introduction générale

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie moléculaire et Environnement (LCME) de l'Université de Savoie sous la direction du Professeur L. Duclaux. L'un des objectifs du laboratoire, dirigé par le Professeur E. Naffrechoux, est d'étudier la synthèse de solides adsorbantes pour la dépollution de divers effluents et déchets de toutes origines émanant des industries.

De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire...) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer leurs produits. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux [1, 2]. En effet, il est connu que certains colorants se fixent plus ou moins efficacement malgré l'emploi d'agents fixants. Il en résulte alors des eaux de rejets colorées qu'il est nécessaire de traiter avant leur rejet. Les réglementations en matière de rejet d'eaux usées sont également de plus en plus sévères et obligent les industriels à traiter leurs effluents. En outre, la majorité des colorants synthétiques ne sont pas biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement. En particulier, les problèmes de coloration ont un impact psychologique important sur la population. En effet, un effluent coloré est perçu par l'opinion publique comme polluant et dangereux, alors que cette couleur, n'est généralement pas toxique, dans la limite de la norme autorisée. Il est donc primordial de limiter le plus possible la pollution en mettant en place une filière de traitement adaptée intégrant une unité de décoloration.

En général, il existe deux grandes méthodes d'épuration pour traiter et décolorer des effluents pollués [3-5] :

- (i) la première consiste à séparer les effluents les plus chargés pour les envoyer vers un pré-traitement primaire spécifique (par exemple un procédé physico-chimique) et les effluents peu colorés vers un traitement secondaire biologique (par exemple du lagunage ou de la biofiltration) qui va assurer la dépollution chimique. Le pré-traitement (en général, un procédé de coagulation/floculation suivi d'une étape de séparation) permet d'éliminer la pollution particulaire (MES) et/ou dissoute (MO), afin d'abattre le maximum de pollution. L'effluent ainsi pré-traité est alors envoyé vers le traitement biologique à culture bactérienne libre ou fixée (selon les techniques employées) qui va «terminer» la dépollution afin d'atteindre les normes de rejets admissibles.
- (ii) la deuxième méthode consiste à compléter la première ligne classique de traitement par une étape complémentaire (dite de traitement tertiaire) pour laquelle plusieurs techniques sont proposées, comme les procédés d'oxydation de la couleur (ozonation,

procédés d'oxydation avancée), les méthodes électrochimiques (électrocoagulation, oxydation anodique), les procédés membranaires (ultrafiltration) et L'adsorption.

L'adsorption est l'un des deux traitements, avec la biodégradation, les plus répandus dans la dépollution des eaux, et il est largement reconnu que l'adsorption de polluants sur charbon actif commercial (CAC) est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, d'autres matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, tourbe, biomasses, biopolymères, résidus agricoles, sous-produits industriels...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux. Crini (6) a récemment compilé dans une revue les différents types d'adsorbants et a décrit les principaux avantages et inconvénients de chaque système adsorbant. Parmi la multitude d'adsorbants proposés, les polysaccharides (amidon, chitine, chitosane, alginates...) sont de plus en plus utilisés dans le domaine de la complexation et de la fixation de molécules organiques ou d'ions métalliques [6-9].

Par ailleurs, la valorisation des déchets alimentaires, sans générer de polluants est un grand défi et est « recommandé » pour un développement industriel durable afin de préserver l'environnement. Tous les matériaux bon marché tels que les déchets de la biomasse : coquille de noix [10], coquille de noix de pécan [11], peau de pomme [12], les noyaux des dattes [13] les noyaux d'olives [14], les noyaux de pêche [15], les épis de maïs [16], grains de café [17] et marc de café [18, 11, 19 –21], les déchets de thé [22], la bagasse [23], coquille de noix de coco [24], avec une teneur élevée en carbone peuvent être utilisés comme précurseurs pour la production de charbon actif. Le café est produit dans le monde entier (pour 2008, selon "l'Organisation Internationale de Café", la production du café s'est élevée à environ 680.000.000 de tonnes). Une partie du marc de café est recyclée comme matériau pour la remédiation de sol ou comme adsorbant pour l'odeur. Néanmoins, la plupart du marc de café doit être carbonisée avant toute utilisation [18]. La quantité de dioxyde de carbone produit par la combustion de 1000 g de marc de café est estimée à 538 g [18]. Dans cette étude, nous avons cherché à éliminer un colorant très utilisé dans l'industrie textile algérienne par adsorption sur différents charbons actifs préparés à partir du marc de café.

Le premier chapitre de cette thèse présente une étude bibliographique relative aux colorants textiles, au phénomène d'adsorption en phase aqueuse et aux applications des charbons actifs dans le traitement des eaux et notamment pour l'adsorption des colorants.

Dans le deuxième chapitre de thèse, nous présenterons tout d'abord la description du mode d'activation du marc de café par imprégnation phosphorique puis la caractérisation texturale et chimique des produits obtenus.

L'étude de l'adsorption du colorant acide Rouge Nylosan N-2RBL sur les charbons actifs synthétisés et un charbon actif végétal commercial fait l'objet du troisième chapitre. Nous avons étudié la cinétique et les isothermes d'adsorption ainsi que l'influence de certains paramètres du milieu aqueux, comme le pH, la force ionique, l'ajout de détergent anionique (SDS), et la concentration du milieu.

Enfin, nous avons comparé les performances des différents charbons actifs dans les différentes conditions du milieu aqueux, ce qui nous a permis de conclure quand à la possibilité de produire, à partir du marc de café, un charbon actif efficace pour l'élimination du colorant Rouge Nylosan N-2RBL.

# **Chapitre I**

## **Revue bibliographique**

## I.1. Les colorants

### I.1.1. Introduction [25]

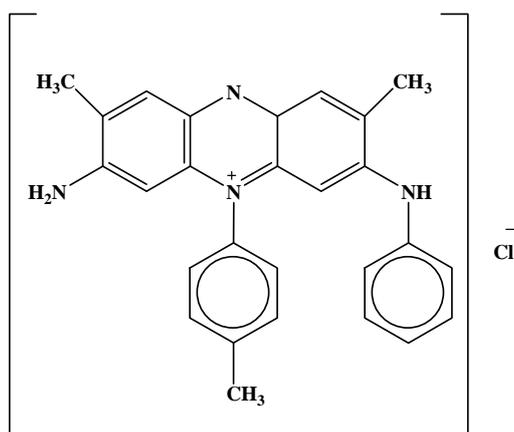
Les peintures rupestres, les hiéroglyphes égyptiens, les enluminures et étoffes du Moyen Age, attestent de l'importance de la couleur dans toutes les époques de l'histoire.

Un **colorant** proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la **couleur** et l'**aptitude à être fixée sur un support** tel qu'un textile.

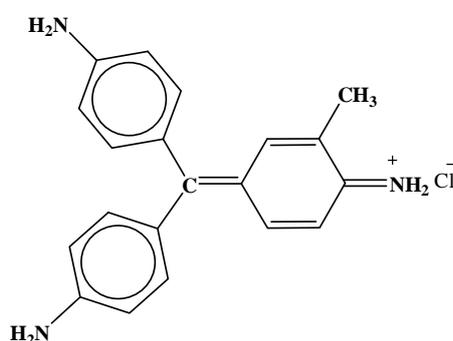
Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux, minéraux. Le coût d'obtention était souvent très élevé et les procédés d'application plus ou moins reproductibles et très fastidieux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19<sup>ème</sup> siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général.

Depuis la découverte de la **mauvéine** (Figure 1) par Perkin en 1856 et de la **fuchsine** (Figure 2) par Verguin en 1858 de très nombreux colorants ont été élaborés ; on en dénombre aujourd'hui plus de 10 000 en production industrielle et il a été nécessaire d'avoir un système de classification. Celui-ci constitue l'**index des couleurs** (en anglais *colour index* noté *C.I.*). Il a été mis au point par la "*Society of Dyers and Colorists*" (UK) et par l'"*American Association of Textile Chemists and Colorists*". Dans ce système, chaque colorant commercialement disponible est classé selon son nom générique de "*colour index*" (C.I.) qui décrit ses caractéristiques essentielles telles que : formule chimique, couleur et nuance, résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, à différents agents chimiques, ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisation.

Le succès d'un colorant est lié à plusieurs facteurs tels que son prix de revient, sa gamme de couleurs, sa bonne tenue en application, sa facilité de mise en oeuvre avec une bonne reproductibilité, sa force tinctoriale, etc.



**Figure 1 :** formule chimique de la mauvéine.



**Figure 2 :** formule chimique de la fuchsine.

La teinture des textiles a été effectuée depuis les temps les plus anciens. On employait alors uniquement des colorants naturels. Depuis le siècle dernier, ces composés ont été presque totalement remplacés par des colorants de synthèse, qui ont fourni d'excellents résultats dans la teinture des textiles naturels. L'apparition des textiles chimiques a posé de sérieux problèmes aux teinturiers, qui n'ont pu être résolus qu'à la suite de la création de nouveaux produits [26], mieux adaptés à la teinture de cette classe de matières textiles.

Il existe actuellement des milliers de colorants de synthèse. Nous définirons les grandes familles auxquelles ils appartiennent, en adoptant le point de vue pratique de l'utilisateur.

### ***1.1.2. Couleur et structure chimique [25]***

Dans une molécule, les électrons possèdent une énergie associée à l'orbitale moléculaire qu'ils occupent. Les différents niveaux d'énergie électronique sont quantifiés et généralement très distants les uns des autres de sorte que les transitions correspondantes mettent en jeu des énergies importantes de l'ordre de  $400 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Seul un rayonnement suffisamment énergétique, donc de

courte longueur d'onde, peut les provoquer et pratiquement les spectres électroniques sont observés dans l'ultraviolet ou éventuellement dans le visible.

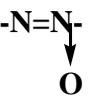
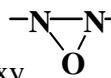
Dans l'ultraviolet (200-400 nm), on observe une absorption associée à la présence de **groupes chromophores** non saturés présentant des électrons  $\pi$  et / ou des doublets libres d'électron dits non liants situés sur des hétéroatomes comme l'oxygène ou l'azote. De plus, les spectres sont fortement modifiés par des particularités de structure comme la **conjugaison de liaison multiples** qui simultanément déplace le maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde, c'est-à-dire vers le visible, et augmente l'intensité d'absorption.

Si l'absorption reste limitée au domaine de l'ultraviolet, la substance est incolore. Mais si elle a lieu dans le domaine du visible, la substance apparaît colorée, par exemple en jaune si l'absorption a lieu dans le violet, en rouge si elle a lieu dans le vert et c'est le cas des **colorants** pouvant contenir un grand nombre de doubles liaisons conjuguées. Aussi pour être un colorant une substance doit absorber une partie de la lumière visible.

Ces molécules de colorants possèdent aussi, souvent, des groupes **auxochromes**, "rehaussant" la coloration et dont les doublets libres participent également au système conjugué entraînant ainsi un déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.

Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont donnés dans le tableau 1.

**Tableau 1:** Principaux groupes chromophores et auxochromes.

<u>Groupes chromophores</u>			
-N=N-	Azo		Carbonyle
-CH=	{ Méthine		Thiocarbonyle
-CR=			
-CH=NH	Azométhine		
-CH=N-	Azométhine N substitué	-NO <sub>2</sub>	Nitro
-N=O	Nitroso	 ou  Azoxy	
<u>Groupes auxochromes</u>			
-NR <sub>2</sub>	Amine tertiaire	-OCH <sub>3</sub>	Méthoxyl
-NHR	Amine secondaire	-I	Iodo
-NH <sub>2</sub>	Amine primaire	-Br	Bromo
-OH	hydroxyle	-Cl	Chloro

### *1.1.3. Constitution chimique des colorants [25]*

Les colorants azoïques, anthraquinoniques, et polyméthiniques sont parmi les plus utilisés. Les colorants du diphenylméthane, du triphenylméthane, les phtalocyanines, les colorants indigoïdes et les colorants du soufre sont aussi d'autres familles chimiques qui ne seront pas décrites dans cette revue bibliographique.

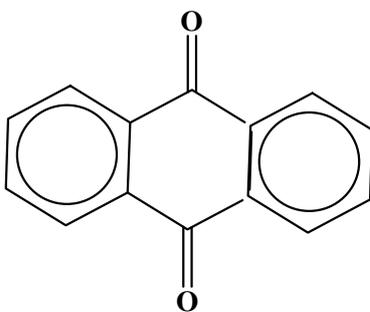
#### **1.1.3.1. Les colorants azoïques**

Les colorants azoïques ont pour chromophore le groupe -N=N-. Ce chromophore a été découvert par P. Griess en 1858. Suivant le nombre de chromophores azo rencontrés dans la molécule on distingue les mono-azoïques, les bisazoïques et les polyazoïques. Ces colorants sont produits en général par **diazotation** d'amines aromatiques et réaction de **copulation** avec des amines aromatiques ou des phénols. Ces réactions offrent un très grand nombre de possibilités de liaisons entre molécules et cela explique le développement considérable de la classe des

**colorants** azoïques qui comporte plus de 1000 produits commercialisés et représente 50 % environ de la production mondiale de colorants.

### I.1.3.2. Les colorants anthraquinoniques

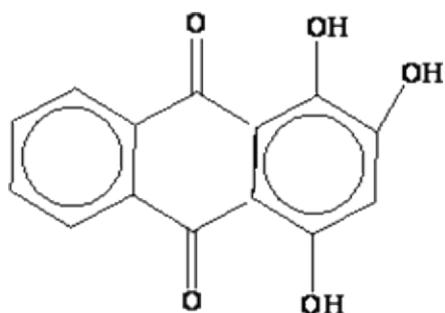
Les colorants anthraquinoniques représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes. Avec leurs nuances bleue et turquoise ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges. Malgré leurs méthodes complexes de synthèse, les colorants anthraquinoniques trouvent une grande variété d'applications notamment lorsque leur stabilité de coloration est supérieure à celle des colorants azoïques de prix similaires. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone (Figure 3) qui présente le groupe chromophore carbonyle  $>C=O$  sur un noyau quinonique qui est le **chromogène** ; cela veut dire que le chromogène est l'**arrangement complet d'atomes** qui donne naissance à la couleur observée.



**Figure 3:** formule chimique de l'anthraquinone.

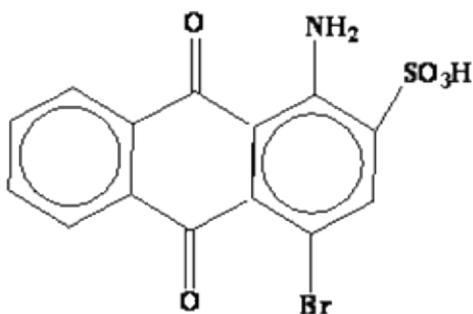
La production des colorants est obtenue par substitution sélective des hydrogènes des noyaux aromatiques de cette molécule ce qui conduit dans certains cas à des substances beaucoup plus condensées.

Avant la fabrication des dérivés anthraquinoniques de synthèse, des colorants anthraquinoniques naturels ont été utilisés pendant plusieurs centaines d'années. Comme exemples, on peut citer la **purpurine** (Figure 4), une des matières colorantes de la garance (plante herbacée des régions chaudes et tempérées).



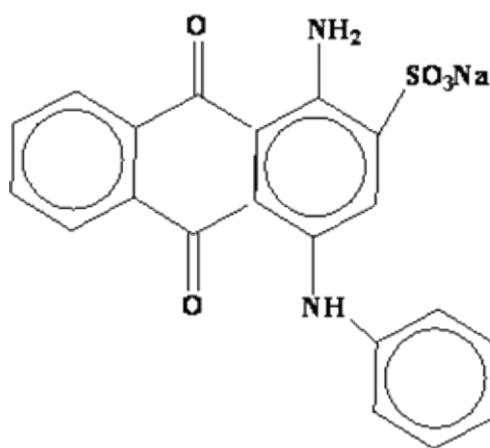
**Figure 4:** formule chimique de la Purpurine.

Actuellement, l'acide 1-amino-4-bromoanthraquinone-2-sulfonique (Figure 5) est le plus grand intermédiaire pour la production des colorants anthraquinoniques acides.



**Figure 5:** formule chimique de l'acide 1-amino-4-bromoanthraquinone-2-sulfonique.

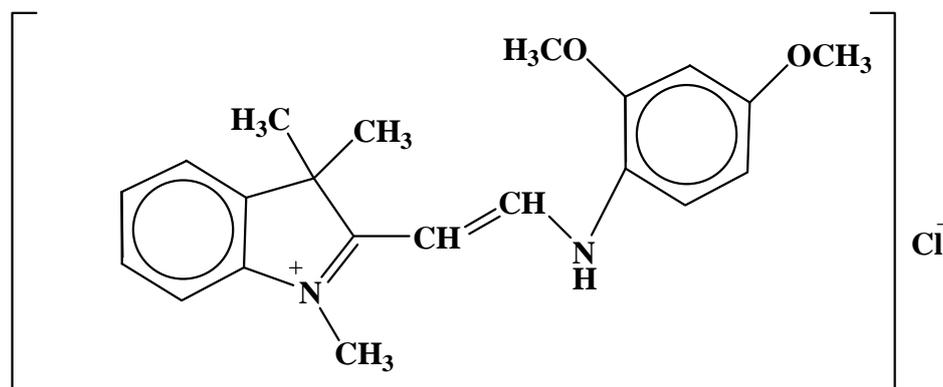
Ainsi la condensation de cet acide avec l'aniline C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> conduit au colorant bleu 25 (Figure 6).



**Figure 6:** formule chimique du colorant bleu 25.

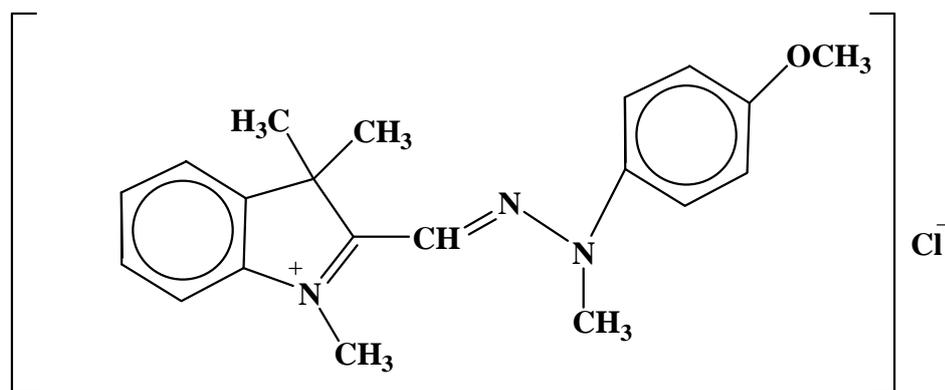
### I.1.3.3. Les colorants polyméthiniques

Un exemple important de colorants polyméthiniques pour lesquels le groupe chromophore est  $-\text{CH}=\text{}$  ou  $-\text{CR}=\text{}$  est le jaune 11 (Figure 7) dont la formule est la suivante.



**Figure 7 :** formule chimique du colorant jaune 11.

Dans cette catégorie de colorants, on peut remplacer un ou plusieurs groupes chromophores méthine par un groupe azométhine N substitué comme dans le cas du jaune 28 (figure 8).



**Figure 8 :** formule chimique du colorant jaune 28.

#### ***1.1.4. Mise en oeuvre des colorants***

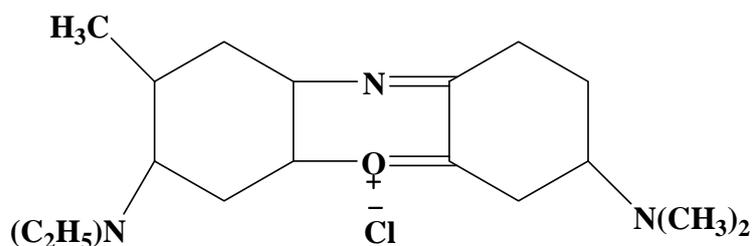
Nous ne traiterons dans cette revue bibliographique que des colorants solubles dans l'eau.

##### **1.1.4.1. Colorants basiques ou cationiques**

Les colorants basiques sont des sels de composés présentant des groupes amino  $-NH_2$  ou imino  $=NH$ , salifiés par un acide pour donner un sulfate ou un oxalate soluble dans l'eau. En solution, la dissociation fournit donc une partie organique présentant une charge électrique positive, d'où le nom de colorant cationique qui est donné à cette classe. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane. La soie teinte avec de telles substances présente des couleurs très variées mais peu solides. Toujours utilisés pour le cuir et le papier, ces colorants ont trouvé des débouchés importants dans le domaine de la teinture des fibres acryliques.

Du fait de la solidité insuffisante des teintures, l'emploi des colorants basiques était en forte régression, mais une fixation satisfaisante a été obtenue sur les fibres acryliques. Ceci a conduit à créer d'autres colorants appartenant à ce même groupe, contenant tous une fonction azotée, mais présentant des structures différentes. La solidité des coloris a été ainsi améliorée.

Comme exemple de colorant basique fournissant des teintures très brillantes, nous citerons le Bleu Capri (Figure 9).

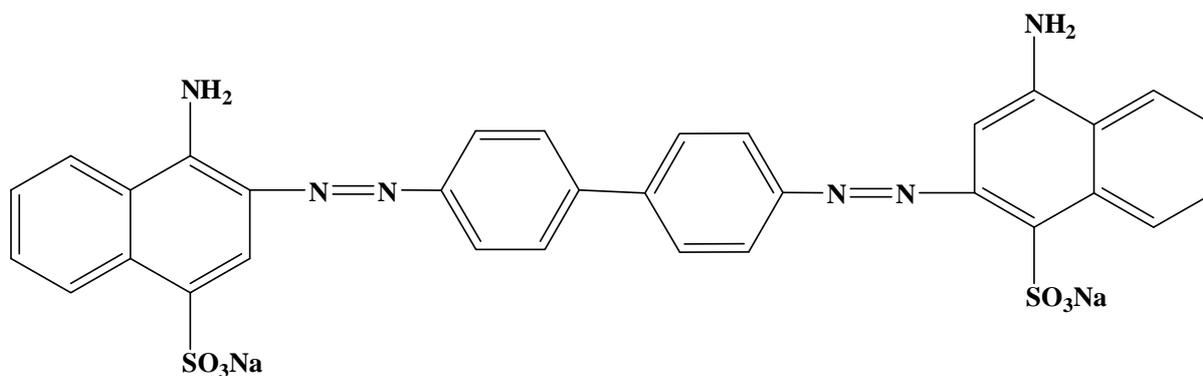


**Figure 9** : formule développée du Bleu Capri.

#### I.1.4.2. Colorants acides ou anioniques

Les colorants acides sont des molécules organiques qui présentent des groupes sulfonates  $\text{NaSO}_3^-$  ou carboxylates  $\text{NaCOO}^-$ . Ces colorants sont vendus sous forme de sels de sodium ou de potassium de ces acides. La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sein du solvant. Ils appartiennent, en outre, aux deux plus grandes classes chimiques de colorants : azoïques et anthraquinoniques. Ils teignent la laine et la soie à  $100^\circ\text{C}$  à partir de solutions acides en donnant des colorations vives et solides.

Ces colorants présentent une bonne affinité pour certains textiles synthétiques, comme les polyamides. Comme élément représentatif de cette famille, on peut citer le rouge Congo (Figure 10).



**Figure 10** : formule développée du rouge Congo.

#### I.1.4.3. Colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment

voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés **mordants**. Un mordant est donc un produit chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel est traité avant teinture la fibre à teindre. Durant le processus de teinture il se forme le complexe insoluble au sein des pores de la fibre ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre.

Au lieu de former le complexe métallique sur la fibre elle-même ce qui augmente le nombre d'opérations à effectuer, on "métallise" c'est-à-dire on incorpore le métal lors de la synthèse. Ceci permet de teindre directement le coton et les autres fibres en solution aqueuse à une température d'environ 100°C. Ces substances de faible prix constituent notamment les colorants vendus dans le commerce de détail pour effectuer des teintures à domicile.

#### **I.1.4.4. Colorants réactifs**

Les colorants réactifs, les plus récemment découverts, permettent d'établir des **liaisons covalentes** entre eux et les fibres d'où la solidité des teintures réalisées. Ils appartiennent à diverses classes chimiques telles que les azoïques et les phtalocyanines. Les molécules de ces composés comportent des atomes labiles dont le départ permet la réalisation de liaisons covalentes avec les groupes appartenant aux fibres tels que les OH de la cellulose et les NH<sub>2</sub> et NH des polyamides.

#### ***I.1.5. Mécanisme de fixation des colorants [25]***

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés qui dans leur très grande majorité ont été soumis à une opération de coloration. Les grands domaines d'application des colorants y compris sous la forme de pigments sont les suivants :

- textiles : 60 %
- papiers : 10%
- matières plastiques et élastomères : 10 %
- cuirs et fourrures : 3 %.

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, et la photographie.

L'appareil industriel, qui déroule dans le bain de teinture des kilomètres de drap, opère pour l'essentiel suivant les mêmes principes que le modeste chaudron du teinturier traditionnel. Hier comme aujourd'hui, l'art de teindre, plusieurs fois millénaire, nous propose presque la même séquence d'opérations: on sélectionne un colorant soluble dans l'eau et l'on en fait un bain de

teinture qui est généralement chauffé aux environs de 90°C; on y trempe ensuite le tissu ou l'écheveau que l'on veut teindre de telle sorte qu'il absorbe massivement, jusqu'au cœur de ses fibres, le principe colorant présent dans le bain, puis le retienne; cet objectif est généralement atteint en plusieurs opérations et avec l'aide d'adjuvants. La vraie difficulté de ce pari est décrite dès 1740 par Jean Hellot dans sa *Théorie chimique de la teinture des étoffes* qui a fait longtemps autorité en la matière.

«[...] toute la mécanique invisible de la teinture consiste à dilater les pores du corps à teindre, à y déposer des particules d'une matière étrangère, et à les y retenir, de manière que ni l'eau de pluie, ni les rayons du soleil ne puissent les en faire sortir; à choisir des matières colorantes d'une telle ténuité qu'elles soient retenues suffisamment enchâssées dans les pores du sujet, ouverts par la chaleur de l'eau bouillante, puis resserrés par le froid et, de plus, enduits de l'espèce de mastic que laissent dans ces pores les sels choisis pour les préparer» [27].

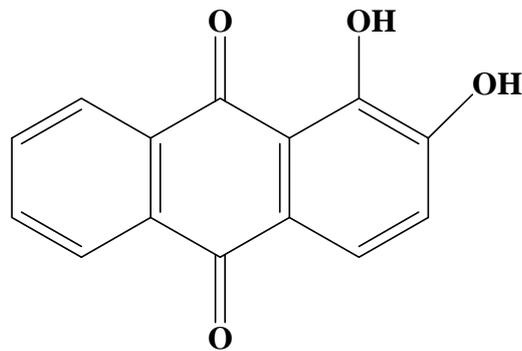
Les teintures furent d'abord naturelles, c'est-à-dire extraites de plantes et d'animaux, puis elles devinrent pour l'essentiel, dès la fin du 19<sup>e</sup> siècle, le produit de la synthèse organique. La grande industrie chimique, née de l'immense fringale de couleurs de l'humanité toute entière, prit soin de recopier d'abord, avec quelques variantes, les teintures naturelles. On retrouva quelques temps les mêmes principes colorants ou presque chez l'artisan et chez l'industriel. Puis furent développés des colorants artificiels plus directs, ne nécessitant plus d'adjuvants et mieux adaptés à chaque type de tissu, spécialement aux tissus synthétiques. Aujourd'hui, les industries textiles produisent, dans toutes les couleurs et au kilomètre, des tissus de grand teint, uniformes et sans défauts.

### **I.1.5.1 Le mordantage : formation de complexes avec les ions métalliques du mordant**

C'est plutôt le mode de fixation des molécules de colorant sur la fibre textile qui constitue, à proprement parler, l'art de teindre. Il n'est plus possible, à notre époque, d'évoquer ces questions aussi qualitativement que le faisait Jean Hellot en 1740. La structure chimique de la fibre textile, sa relation avec celle de la molécule de colorant et le rôle éventuel du mordant dans le mariage de la teinture et de la fibre sont à prendre en compte pour décrire la fixation du colorant sur la fibre textile. La chimie nous explique l'essentiel du mystère de ces teintures qui ne peuvent adhérer aux fibres que par l'intermédiaire des ions fournis par le mordant et principalement ici, l'ion aluminium  $\text{Al}^{3+}$  de l'alun. Les ions métalliques sont déficitaires en électrons. Ils attendent que d'autres édifices moléculaires ou ligands se regroupent autour d'eux pour leur prêter les électrons manquants. Il suffit donc, pour fixer solidement un colorant, que

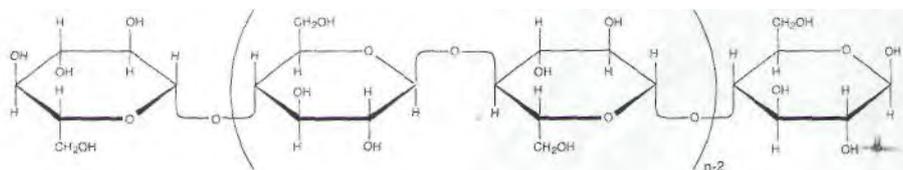
quelques-uns de ces ligands soient des groupements moléculaires pendants, solidement accrochés aux fibres du tissu et que d'autres soient liés à la molécule de colorant. L'ion  $Al^{3+}$  peut apparaître alors comme une « agrafe » maintenant ensemble le colorant et la fibre.

Etudions le cas de la fixation de l'alizarine (Figure 11), colorant soluble rouge-orangé extrait de la garance (plante verte à fleurs jaunes dont la racine est desséchée, pilée et macérée). Cette molécule n'adhère pas aux fibres de tissu sous cette forme.

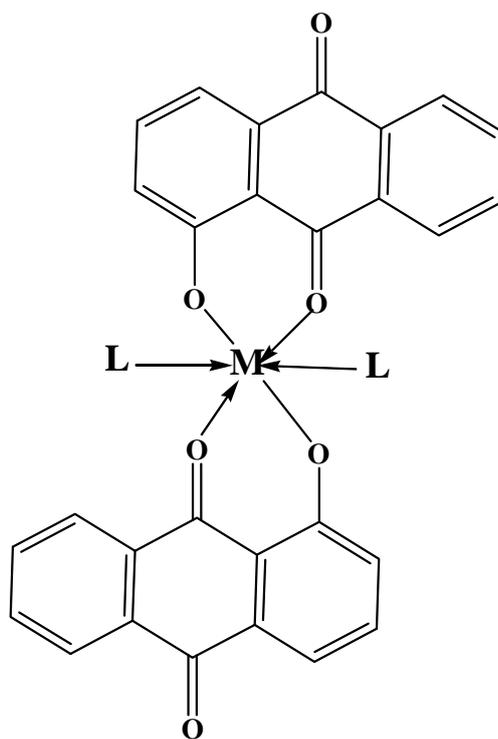


**Figure 11** : formule développée de l'alizarine extrait de la garance.

La méthode traditionnelle, pour que la teinture monte dans la fibre et s'y fixe, consiste à laisser tremper au préalable cette dernière dans un bain de mordant contenant principalement du sel d'alun. Il s'agit d'un sulfate d'aluminium naturel utilisé pour la teinture dès l'Antiquité. Le coton est essentiellement constitué de cellulose pure. Ses fibres sont construites à partir d'un polymère naturel obtenu par la répétition d'un motif proche du glucose, un sucre [28] (Figure 12). Le motif représenté entre parenthèses y est répété entre 600 et 1000 fois. Il constitue ainsi une chaîne moléculaire de quelques microns de longueur, qui n'a pas de peine à s'assembler en fibres et à constituer le tissu et qui présentent de nombreux groupements pendants -OH situés en périphérie.



**figure 12** : Formule développée de la cellulose.

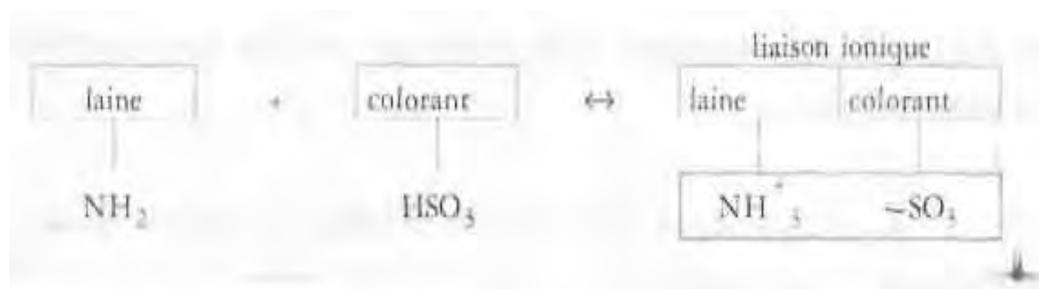


**Figure 13 :** formule possible d'un complexe de cation métallique (M) avec l'alizarine et la fibre cellulosique(L).

En présence d'ions aluminium ou d'autres cations métalliques, l'alizarine peut former avec le métal un complexe dont la formule possible est représentée sur la Figure 13 [29]. Le cation métallique M est au centre d'un édifice qui maintient ensemble deux molécules d'alizarine et deux autres ligands L, dont l'un au moins est un groupement pendant à la périphérie de la chaîne de cellulose (par exemple -OH). Ainsi les groupements latéraux de la fibre de cellulose se trouvent-ils décorés de façon durable par des paires de molécules d'alizarine retenues par le cation métallique. L'ion métallique du mordant n'a pas pour seul effet d'assurer la bonne tenue de la teinture. Il en change aussi la couleur. Si l'alizarine complexée avec  $Al^{3+}$  est rouge, elle est violette avec  $Fe^{2+}$ , d'un brun-noir avec  $Fe^{3+}$ , pourpre avec  $Sn^{2+}$ , violette avec  $Sn^{4+}$  et d'un brun-violet avec  $Cr^{3+}$  [30]. Ceci prouve que le mordantage est bien une réaction chimique qui change la couleur et non pas un simple effet mécanique qui fixerait la molécule de colorant.

### I.1.5.2 La fixation directe de groupements acides du colorant sur la surface basique des textiles (laine et soie)

En 1868, Graebe et Liebermann firent la première synthèse de l'alizarine artificielle et ouvrirent la voie à la grande famille des anthraquinones qui représente, aujourd'hui encore, la deuxième classe de colorants par leur importance commerciale, après les colorants directs dits azoïques [31]. Graebe et Liebermann découvrirent trois ans plus tard une variante substituée par le groupement  $-SO_3H$  (acide sulfonique). Ce nouveau colorant présentait la remarquable propriété de se fixer sur la laine et la soie, directement sans mordant. Leur découverte ouvrit la voie à la nouvelle famille des colorants acides [32]. La laine et la soie sont, comme le coton, des fibres polymériques complexes mais, au lieu d'être construites à partir de sucres, elles le sont à partir de protéines animales. Ainsi, les groupements pendants  $-OH$  de la cellulose cèdent ici la place aux groupements  $-NH_2$  de la protéine. Or,  $-HSO_3$  est un groupement acide qui ne demande qu'à perdre un proton  $H^+$ , alors que  $-NH_2$  est un groupement basique qui ne demande qu'à gagner ce proton. Les deux substituants sont donc faits pour s'entendre et leur liaison ionique assure le grand teint, selon le mécanisme de la figure 14.



**Figure 14** : mécanisme de fixation par liaison ionique.

### I.1.5.3 La fixation des colorants par précipitation

Une troisième méthode, sans aucun doute celle qui fournit les couleurs les plus solides de toutes, permet de faire précipiter les colorants au sein même des fibres sous forme de petits cristaux insolubles. L'un des colorants naturels les plus importants et parmi les plus célèbres, l'indigo, est donc exploité selon cette méthode. De plus, les chimistes du 20<sup>e</sup> siècle ont réussi la synthèse de plusieurs centaines de teintures de ce type, parmi les meilleures des catalogues actuels; on les englobe toutes sous la dénomination de colorants de cuve, parce que les différents

bains utilisés pour teindre par ce procédé n'excèdent jamais 50 ou 60°C et qu'ils peuvent donc être disposés dans des cuves en bois plutôt que dans des chaudrons [33].

Parmi les colorants de cuve bien plus solides encore que l'indigo lui-même évoquons le *Caledon jade Green* (découvert en 1920 pour le compte de Impérial Chemical Industries, Angleterre). Il s'agit de Vert céladon et vert de jade à la fois, ce colorant de cuve détient peut-être le record de solidité: les fibres textiles sont complètement usées bien avant que la teinte n'ait commencé à faiblir.

## **I.2 Les charbons actifs**

### ***I.2.1. Introduction***

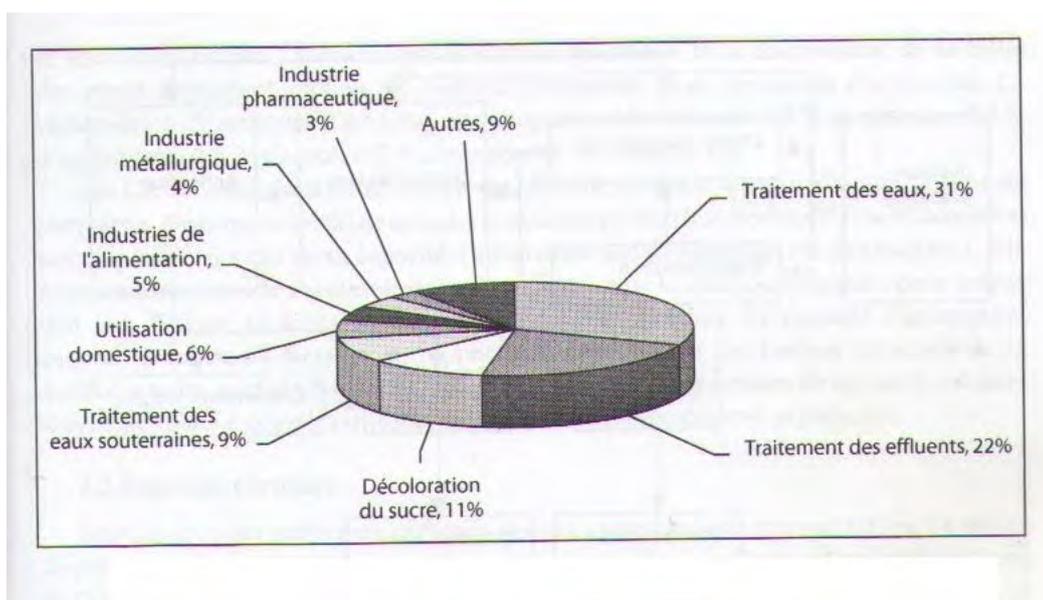
Les charbons actifs (CA) sont des adsorbants couramment utilisés, depuis des siècles, dans de nombreuses applications domestiques et industrielles [34]. Ils jouent un rôle important dans différents secteurs économiques comme les industries alimentaire, pharmaceutique, chimique, pétrolière, métallurgique et automobile. Ils sont également de plus en plus utilisés dans le domaine de la catalyse. La diversité des CA en termes de composition chimique et de texture explique leur très large champ d'applications. On estime que la consommation de charbons actifs commerciaux (CAC) dans le monde est d'environ 400 ktonnes par an [35]. L'utilisation en phase liquide représente 82% de la consommation totale. De nombreux secteurs d'applications sont concernés (Figure 15), à la fois pour traiter l'eau, l'air ou les gaz [34,36].

Les CAC sont des adsorbants à très large spectre, très efficaces pour adsorber la matière organique et la micro-pollution dissoute (organique ou inorganique). Par exemple, les CAC permettent d'éliminer la couleur, la pollution dissoute (pesticides, organohalogénés) ou non (hydrocarbures), les odeurs, le goût et le chlore présents dans les eaux, qu'elles soient potables, domestiques et/ou industrielles. Ces adsorbants sont aussi utilisés pour purifier l'air dans des espaces clos (désodorisation), récupérer des solvants dans l'industrie chimique ou des métaux précieux (or, argent...) et d'autres composés inorganiques dans l'industrie hydrométallurgique. Les CA ont également une action catalytique sur la réaction de réduction du chlore libre, action qui peut être mise à profit dans les procédés de déchloration. Enfin, un autre intérêt majeur de l'utilisation de CA est de ne pas générer de sous-produits contrairement aux méthodes chimiques d'oxydation.

Dans le traitement des eaux, les CAC sont utilisés pour produire de l'eau destinée à la consommation humaine, pour traiter des eaux de « process » et des eaux résiduaires urbaines ou

industrielles, et également chez le particulier. Dans la filière de potabilisation d'une eau, les charbons sont utilisés pour traiter, par exemple, des pollutions accidentelles ou saisonnières de la ressource en eau (CA en poudres ou CAP), ou pour l'affinage de la qualité de l'eau dans un traitement tertiaire (CA en grains ou CAG). Les CA interviennent aussi dans l'industrie pour la production et le recyclage des eaux de process et pour le traitement des eaux avant rejet. L'intérêt croissant du public pour la qualité de l'eau potable distribuée a stimulé la demande en CA pour des filtres domestiques, qui peuvent être placés directement sur le robinet ou au point d'entrée de la canalisation d'eau de l'habitation. Ce secteur est actuellement en plein développement.

Cette étude bibliographique présente l'utilisation des charbons actifs dans le traitement des eaux en trois grandes parties : la première présente brièvement leur préparation et leurs principales propriétés ; la seconde partie s'intéresse aux méthodes de caractérisation des charbons ; la troisième partie décrit leurs utilisations comme système adsorbant pour complexer des polluants organiques et inorganiques présents dans des eaux contaminées.



**Figure 15** : domaines d'utilisation des charbons actifs dans des applications en phase liquide.

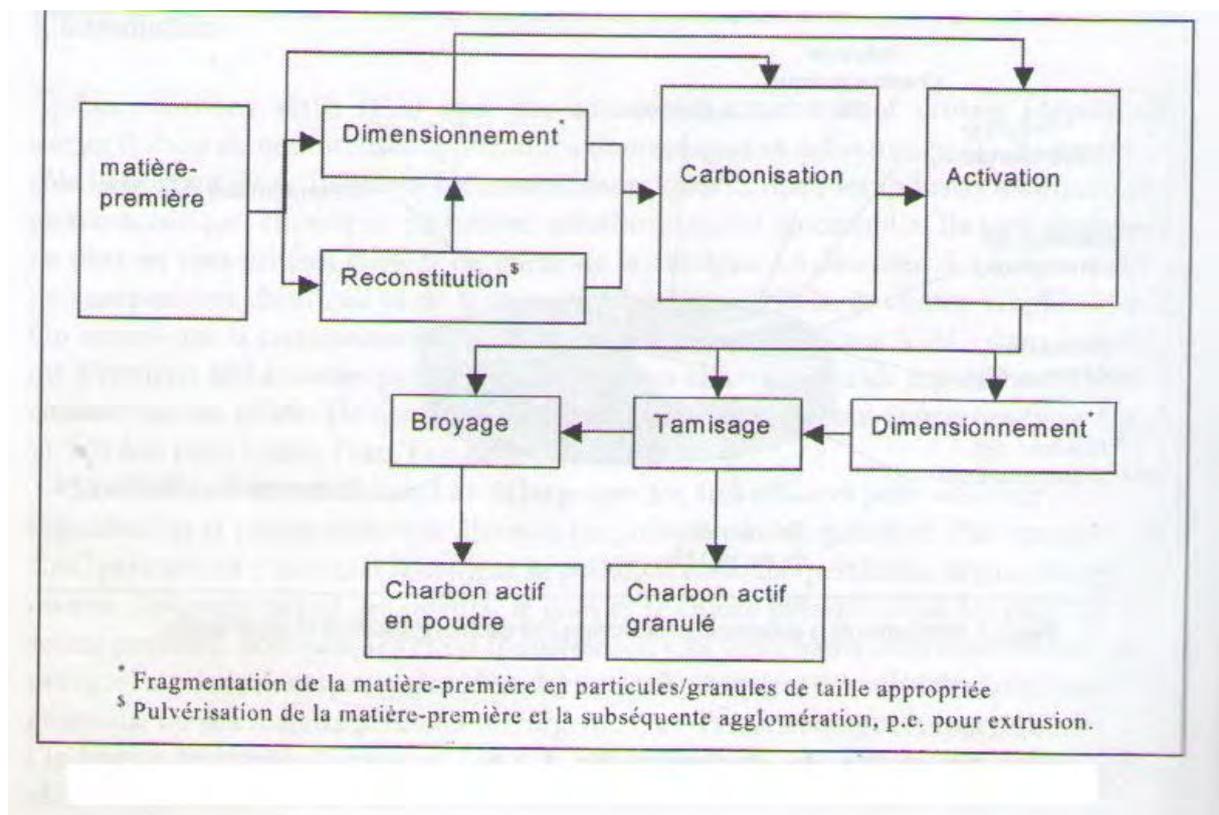
## ***1.2.2. Préparation et propriétés des charbons actifs***

### **1.2.2.1. Préparation des charbons actifs**

Les charbons actifs (CA) sont des matériaux de carbone poreux produits à partir de matières premières végétales ou minérales par activation chimique ou physique [34]. La figure 16 présente le schéma du processus le plus usuel pour la production d'un charbon actif.

N'importe quel produit bon marché ayant un taux élevé de carbone et de faibles taux en composés inorganiques peut être utilisé comme source de matière première. Cependant, l'utilisation des CA en traitement des eaux fait appel à plusieurs qualités de produits pour répondre aux différentes applications. Ces qualités varient selon la matière première. Les principales sources sont le bois, la noix de coco, la lignite et la tourbe. Une grande partie des efforts de recherche actuels portent sur la possibilité d'utiliser de nouveaux précurseurs de CA comme des co-produits agricoles (noyaux de fruits ou d'olives, coquilles d'amandes ...) ou des « déchets » industriels (bouteilles d'eau, pneus ...).

La qualité d'un CA dépend également de son mode de production, en particulier des conditions de carbonisation et du mode d'activation utilisée. Le processus de carbonisation est normalement réalisé dans une atmosphère inerte à des températures inférieures à 800 °C. Il a comme objectif l'élimination des composés volatils pour donner un matériel carboné avec une structure poreuse rudimentaire appelé carbonisat. Cette structure poreuse est ensuite développée dans la phase d'activation. Les méthodes utilisées pour réaliser l'activation sont classées en deux grands types : l'activation physique et l'activation chimique.



**Figure 16 :** schéma du processus le plus usuel pour produire un charbon actif, d'après Bansal et al. [34].

Le premier type concerne la gazéification partielle du carbonisat par oxydation avec de la vapeur d'eau ou du dioxyde de carbone à des températures entre 850 et 1100 °C. La porosité est développée par réarrangement structural et oxydation du carbone (création, ouverture, élargissement de pores). Ce procédé est notamment appliqué à des coquilles de noix de coco, de la houille ainsi que des fibres de carbone [34]. Les rendements de ce mode de préparation sont généralement de l'ordre de 10 %, soit plus faibles que pour l'activation chimique.

Dans l'activation chimique, la carbonisation et l'activation sont normalement réalisées à des températures plus basses, à travers la décomposition thermique de la matière première imprégnée d'agents chimiques activants comme l'acide phosphorique, le chlorure de zinc ou l'acide sulfurique. Ces agents activants agissent en même temps comme agents déshydratants et oxydants. Ces traitements d'activation ont pour but de développer et de moduler la structure poreuse du charbon et conduisent à une très forte augmentation de sa surface spécifique BET ( $S_{BET}$ ). Cette surface spécifique est l'aire de la surface développée totale par unité de masse, déterminée par la méthode usuelle proposée par Brunauer, Emmet et Teller. Les CAC les plus utilisés possèdent une  $S_{BET}$ , élevée de l'ordre de 800-1500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> [34].

L'activation chimique concerne plutôt les précurseurs tels que le bois, des noyaux de fruits. Les traitements sont réalisés à des températures inférieures à 700 °C en présence d'un agent chimique (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Cet agent chimique favorise, de façon catalytique, la déshydratation, la carbonisation ainsi que la réorganisation structurale du produit. Cette réorganisation développe des micro et mésopores, tout en gardant partiellement la porosité initiale du précurseur. La nature de l'atmosphère gazeuse (vapeur d'eau, CO<sub>2</sub>, CO, gaz inertes) peut également jouer un rôle important dans les mécanismes d'activation, en particulier pour le bois [37].

La distribution poreuse du produit final dépend largement du degré d'imprégnation du matériau brut. Bansal et al. [34] citent également le sulfure de potassium, les carbonates de métaux alcalins, les chlorures de calcium, de magnésium et de fer ferrique. Dans ce mode de préparation, la carbonisation et l'activation se font en une seule étape ce qui permet d'obtenir des rendements de production de l'ordre de 40 %.

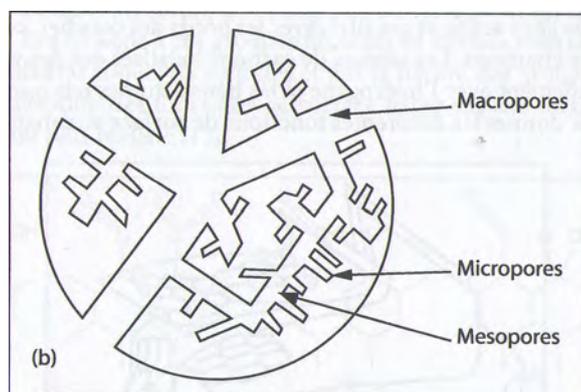
Les charbons actifs commerciaux (CAC) existent sous plusieurs formes. Le classement est en général fait à partir de la taille et de la forme des particules de charbon. La particule peut se présenter sous forme de poudre (CAP), de grains (CAG) ou de granulé extrudé [34]. Les CAP ont une granulométrie normalement plus basse que 100 µm, avec un diamètre moyen entre 15 et 25µm ; ils sont mélangés avec l'eau pour constituer une suspension. Les CAG ont une taille de particules entre 0,5 et 4 mm et sont essentiellement utilisés en lits fixes. Chaque type de CA possède ses caractéristiques physico-chimiques et texturales propres, sachant que la surface

spécifique et la distribution de la taille des pores dépendent surtout du matériel précurseur et du processus d'activation. La composition élémentaire d'un CAC est typiquement la suivante : 88 % de carbone, 0,5 % d'hydrogène, 0,5 % d'azote, 6-7 % d'oxygène et des cendres [34].

Il existe un autre indicateur permettant de donner une information sur la qualité des CA : il s'agit de la capacité d'adsorption (ou de rétention ou d'extraction). Elle représente la quantité maximale de polluant extrait de la solution à épurer : cette valeur doit être évaluée en fonction de chaque type d'application. La capacité d'adsorption dépend de plusieurs facteurs en rapport soit avec le type de charbon (sa surface interne, sa distribution de taille de pores et ses fonctions de surface), soit avec le type de soluté à complexer (sa taille moléculaire et sa polarité).

### I.2.2.2. Propriétés physiques

Les CA sont des matériaux carbonés poreux contenant une gamme élargie de tailles de pore (Figure 17). La gamme de porosité est usuellement décrite selon les définitions de l'IUPAC par trois domaines distincts : la macroporosité (macropores, diamètre  $>50$  nm), la mésoporosité (mésopores,  $2 < \text{diamètre} < 50$  nm) et la microporosité (micropores, diamètre  $<2$  nm) [38]. La distribution des tailles des pores et la surface spécifique dépendent principalement du matériau précurseur et du processus d'activation [34].

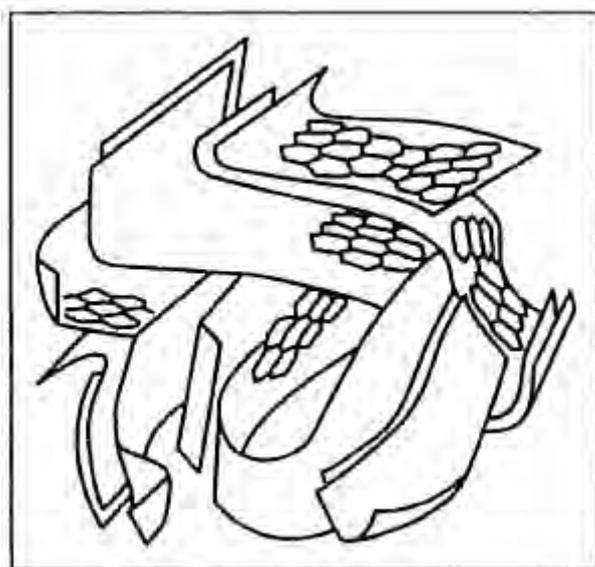


**Figure 17** : représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif, d'après Rodriguez Reinoso et Linares-Solano [39].

Les macropores d'un charbon fonctionnent comme des pores de transport, en permettant aux molécules de soluté d'arriver aux pores les plus serrés à l'intérieur des particules. Cependant, les macropores ne sont pas importants lorsqu'on considère la quantité de soluté adsorbée par ce type de pores, étant donné que leur surface spécifique est très faible. Les mésopores servent de passage vers les micropores. En effet, la mésoporosité permet l'adsorption de molécules et

participe avec la macroporosité au transport diffusionnel intraparticulaire des espèces vers les micropores. Ce type de pores est spécialement important lorsqu'on veut adsorber des composés moléculaires de grandes dimensions, comme par exemple des colorants. Les micropores composent la plus grande partie de la surface interne d'un CA, et ils sont responsables d'environ 90 à 95 % de la surface totale. Dans un charbon majoritairement microporeux utilisé en traitement de l'eau, la surface spécifique est distribuée de la façon suivante : environ  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  dans les micropores, de  $10 \text{ à } 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  dans les mésopores et  $< 2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  dans les macropores [34].

La figure 18 représente schématiquement la structure des CA, telle qu'elle est acceptée actuellement. Tous les matériaux ont en commun la même structure basique lamellaire constituée de noyaux aromatiques polycondensés, appelés plans de graphènes (plans de bases). Plus précisément, la structure est constituée par des couches ou feuillets graphitiques enchevêtrés de différentes tailles et orientations, qui ressemblent à des feuilles de papier «froissées» dont les bords portent des hétéroatomes. L'espace entre les différentes couches aromatiques est variable et, généralement, de dimension moléculaire. Le degré de désordre dans la structure dépend du précurseur et du type de traitement réalisé. Les micropores sont considérés géométriquement comme des fentes (au moins localement) [40]. Les couches aromatiques contiennent des défauts ou lacunes (lacunes dans le réseau hexagonal, imperfections dans l'alignement des plans graphitiques, présence d'hétéroatomes) dans leur structure. Ces imperfections constituent ce qu'on appelle des sites de bordures ou sites actifs, et ces sites, avec les bords des couches, constituent les sites les plus réactifs des charbons. Les atomes de carbone localisés ont des valences libres, qui peuvent réagir facilement avec l'hydrogène et les hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote et le soufre, afin de donner les différentes fonctions de surface aux matériaux [34].



**Figure 18** : représentation schématique d'une structure des charbon actif, d'après Bansal et al. [34].

### ***I.2.3. Caractérisation des charbons actifs***

#### **I.2.3.1. Caractérisation texturale**

##### *I.2.3.1.1. Caractérisation par microscopie électronique*

- Caractérisation par microscopie électronique par transmission (MET)

La texture d'un adsorbant, à savoir les mésopores et les micropores, peut être analysée en utilisant la microscopie électronique par transmission. De telles études donnent une appréciation de la porosité d'un adsorbant et par conséquent une appréciation qualitative de sa capacité d'adsorber des en solution.

- Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'utilisation de la MEB est limitée à l'observation des macropores en surface du matériau.

##### *I.2.3.1.2. Caractérisation par adsorption d'iode ou de bleu de méthylène*

L'adsorption des corps dissous est utilisée pour la détermination de la capacité d'adsorption de surface. Cette méthode est surtout utilisée lorsque l'échantillon risque d'être détérioré par un dégazage ou par un traitement à basse température (azote liquide). Du fait de sa commodité, elle est utilisée dans un grand nombre d'expériences [41] [42] [43].

Le principe utilisé consiste à immerger un adsorbat à une concentration donnée, dans une quantité connue de solution. En mesurant la différence entre les concentrations initiale et finale, on peut déduire la quantité adsorbée. Pour cela, on détermine point par point l'isotherme d'adsorption, en portant la quantité adsorbée en fonction de la concentration ; quand la quantité finale adsorbée ne varie plus avec la concentration (partie horizontale), le recouvrement maximal de la monocouche est atteint, ce qui permet de déduire la quantité adsorbée relative à la monocouche.

Les techniques de mesure les plus utilisées sont l'iodométrie, l'acidimétrie et la colorimétrie :

*En iodométrie* : on adsorbe l'iode  $I_2$ , avec une surface moléculaire de 21 à 22  $\text{\AA}^2$ , en solution aqueuse ou organique, et l'on dose les concentrations initiale et finale par le thiosulfate de sodium. Cette technique a été appliquée à la caractérisation des noirs de carbone.

*En acidimétrie* : on étudie l'adsorption de l'acide acétique de surface moléculaire égale à 25  $\text{\AA}^2$ . Les concentrations initiale et finale sont dosées par la soude.

*En colorimétrie* : on peut adsorber le nitrophénol de surface de molécule égale à 50  $\text{\AA}^2$  en solution aqueuse, sur du noir de carbone. De même, on utilise l'adsorption du bleu de méthylène qui a une surface de 120  $\text{\AA}^2$ . Cette méthode n'est toutefois pas applicable au cas des corps microporeux pour lesquels la molécule de grosse taille ne pénètre pas dans les pores. De plus, il faut vérifier que le solvant ne s'adsorbe pas en créant de ce fait une adsorption compétitive.

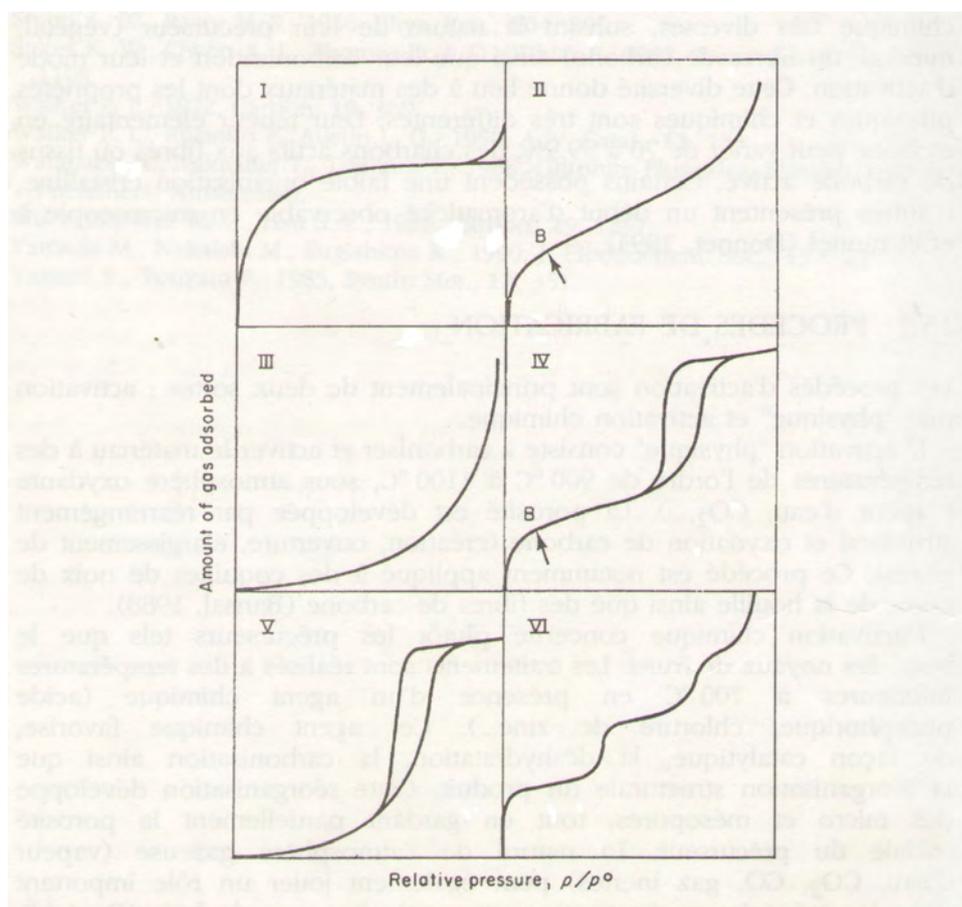
#### *1.2.3.1.3. Caractérisation par adsorption-désorption gazeuse ( $N_2$ à 77 K)*

La caractérisation texturale des charbons actifs est normalement effectuée à partir de l'analyse des isothermes d'équilibre d'adsorption d'azote à 77 K. Les isothermes obtenues sont généralement du type I, typiques des solides microporeux [39]. Cependant, on observe que, dans plusieurs cas, la branche linéaire présente une dérive plus ou moins accentuée pour des pressions relatives hautes, résultant de la présence de mésopores.

La surface spécifique du charbon ( $S_{\text{BET}}$ ) est généralement déterminée par application de la méthode BET. Bien que cette méthode ne soit pas appropriée pour la caractérisation de solides microporeux, la valeur de  $S_{\text{BET}}$  est présentée seulement comme valeur de référence, utile pour comparer des échantillons différents.

La figure 19 récapitule une classification de l'IUPAC des isothermes d'adsorption en phase gazeuse sur divers adsorbants [44]. Nous rappelons qu'une isotherme d'adsorption

représente la quantité d'adsorbat retenu en fonction de la pression relative  $P/P^\circ$  de l'adsorbat à l'équilibre, à une température fixe. L'isotherme de type I traduit une adsorption de type monocouche sur le plateau. L'isotherme de type II étend cette adsorption monocouche à une adsorption multicouche vers les plus hautes pressions, au-delà du point caractéristique B. Pour le type III, l'adsorption croît sans limite jusqu'à la pression saturante. Les interactions adsorbat/adsorbat sont plus fortes que les interactions adsorbat/adsorbant. Les types IV et V présentent des boucles d'hystérèses : elles correspondent à l'isotherme de désorption. Pour une même quantité d'adsorbat retenu sur l'adsorbant, il faut descendre à une pression plus faible de désorption. Ce phénomène est dû aux forces capillaires qui retiennent les molécules. En effet, ce domaine de pression correspond à la condensation capillaire de l'adsorbat dans les mésopores. Enfin, l'isotherme de type VI illustre plusieurs adsorptions monocouches successives par palier.

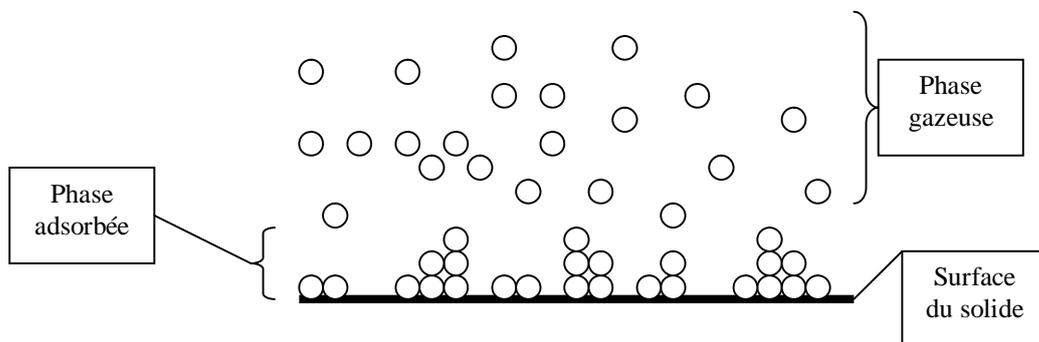


**Figure 19** : classification de l'IUPAC des isothermes de physisorption (Patrick, 1995) [44].

*1.2.3.1.3.1. Application de la théorie BET à la mesure des surfaces (Isotherme BET “Brunauer – Emmett - Teller “)[45]*

La théorie BET (du nom de ses auteurs : Brunauer, Emmett et Teller) suppose que, dès les faibles valeurs du quotient  $P/P_0$ , des couches polymoléculaires commencent à s'édifier de place en place.

Dans le cadre du modèle B.E.T., le substrat est assimilé à un réseau plan ayant un nombre donné de sites d'adsorption sur lesquels peuvent venir s'adsorber les molécules de gaz. Une molécule peut s'adsorber soit sur un site vide du substrat, soit sur une molécule déjà fixée, même s'il existe encore des sites d'adsorption inoccupés. Il pourra ainsi se constituer des multicouches de molécules adsorbées (Figure 20).



**Figure 20 :** schéma du modèle multicouche B.E.T.

L'application du modèle BET conduit à la relation suivante qui représente en général assez bien les isothermes de type II (Figure 19) :

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

Où  $V$  est le volume adsorbé,  $V_m$  le volume occupé par une monocouche,  $P$  la pression, et  $P_0$  la pression de vapeur saturante à la température considérée ( $P/P_0$  est la pression relative).

$C$  est une constante caractéristique du système gaz- solide étudié.

Le tracé de  $P/V(P_0-P)$ , en fonction de  $P/P_0$ , donne une droite de pente  $(C-1)/V_m C$  et d'ordonnée à l'origine  $1/V_m C$ .

L'équation B.E.T donne de bons résultats en accord avec l'expérience, surtout dans le domaine:  $0,05 < P/P_0 < 0,35$ .

La surface spécifique de l'échantillon est donnée par l'équation suivante:

$$S = n \cdot S_m / m$$

Où:

S: surface spécifique de l'échantillon ( $m^2/g$ ),

n: nombre de molécule de gaz adsorbées en monocouche,

$S_m$  : surface occupée par une molécule de gaz ( $m^2$ ),

m: masse de l'échantillon (g).

$$S = [ ( N \cdot V_m / 22214 ) S_m ]$$

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

Où:

$V_m$ : volume occupé par une monocouche ( $cm^3$  STP),

$X_m$  : quantité occupée par une monocouche (g),

N : nombre d'Avogadro,

$M_m$ : masse moléculaire du gaz (g/mol).

Les valeurs de surface d'une molécule de gaz ( $S_m$ ) sont connues, même si elles sont parfois remises en cause. Pour une température égale à 77 K, la molécule d'azote est caractérisée par une surface de  $16,2 \text{ \AA}^2$ , celle du Krypton est de  $20,2 \text{ \AA}^2$  et celle de l'argon de  $16,6 \text{ \AA}^2$ .

On peut aussi approximer  $V_m$  sans passer par la théorie BET, mais avec une plus grande imprécision. Il suffit pour cela de considérer qu'au point d'inflexion de l'isotherme de type II (figure 19), la couche monomoléculaire est complète, en négligeant alors en ce point la contribution des couches polymoléculaires.

Les valeurs trouvées pour les surfaces spécifiques sont très variables. Elles peuvent approcher ou même dépasser  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

#### *1.2.3.1.3.2 Equation de Kelvin et hystérésis [45].*

Les carbones activés présentent généralement des isothermes d'adsorption d'azote de type I (exclusivement microporeux) ou de type IV (micro-mésoporeux), traduisant une porosité

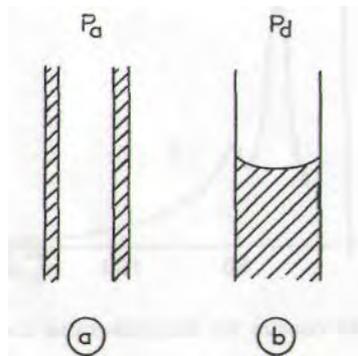
importante. Dans le cas de solides microporeux, l'adsorption d'une molécule de gaz est généralement favorisée sur l'adsorbant plutôt que sur une autre molécule de gaz. Ceci se traduit par l'adsorption d'une grande quantité d'azote à basse pression ( $P/P_0 < 0,1$ ).

Lorsque le confinement des molécules de gaz n'est plus suffisant, c'est-à-dire, lorsque la distance entre deux surfaces d'adsorbant est plus grande, on assiste à un phénomène de condensation capillaire. La pression relative du gaz suit la loi de Kelvin :

$\ln(P_0/P) = 2\sigma v \cos(\theta)/(rRT)$  où  $r$  est la distance entre parois de pores,  $\sigma$  est la tension superficielle du liquide,  $v$  son volume molaire partiel,  $\theta$  est l'angle de mouillage entre le liquide et la paroi des pores,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température.

La condensation capillaire au sein d'un matériau entraîne l'apparition d'une hystérésis entre la désorption et l'adsorption en raison de la coexistence de deux phases pour une même pression (phase gazeuse et pseudo-liquide). Pour une distance plus importante entre les parois de pores, le phénomène ne se produit plus et la théorie BET s'applique alors exactement.

Dans le détail, l'équation de Kelvin permet de décrire, de manière semi-quantitative, les phénomènes d'hystérésis des isothermes de type IV et V (Figure 21).



**Figure 21:** modèle utilisé pour décrire les hystérésis d'adsorption.

A l'adsorption sous la pression  $P_a$ , les parois du tube capillaire se tapissent d'adsorbant. A la désorption sous la pression  $P_d$ , le tube capillaire est plein d'adsorbant liquide.

Dans le modèle de Cohan [45] on suppose que les pores sont des tubes cylindriques de longueur  $L$  et de rayon  $r$ . A mesure que la pression d'adsorption  $P_a$  croît, la paroi du pore se tapisserait d'une couche adsorbée, considérée comme liquide. Un accroissement  $dr$  de son épaisseur se traduit par une diminution de la surface libre égale à  $2\pi L dr$  et de l'énergie superficielle égale à  $2\pi\sigma L dr$ . On a donc,  $dn$  désignant le nombre de moles de gaz qui se

condensent quand  $r$  diminue de  $dr$ ,  $\mu$  le potentiel chimique de la vapeur, donc aussi du liquide, sous la pression  $P_a$  et  $\mu_0$  sa valeur sous la pression de vapeur saturante  $P_0$  :

enthalpie libre de formation de  $dn$  moles de liquide =  $(\mu - \mu_0) dn = (RT \ln(P_a/P_0)) dn = -2\pi L\sigma dr$

Par ailleurs,  $v$  désignant le volume molaire partiel :

$$v dn = d(\pi r^2 L) = 2\pi r L dr$$

Donc :

$$(2\pi r L dr/v) RT \ln(P_a/P_0) = -2\pi L\sigma dr$$

$$P_a = P_0 \exp(-\sigma v/r RT) \quad (\text{équation 1})$$

La pression continuant à croître, le pore se remplit et un ménisque apparaît. A la désorption (Figure. 7b), la pression  $P_d$  est donc donnée par l'équation de Kelvin avec  $\cos(\theta) \sim 1$  :

$$P_d = P_0 \exp(-2\sigma v/r RT) \quad (\text{équation 2})$$

D'où, par comparaison des équations (1) et (2) pour la même valeur de  $r$  :

$$(P_d/P_0) = (P_a/P_0)^2 \quad (\text{équation 3})$$

Ce qui permet d'expliquer l'origine de l'hystérésis observée entre la pression de remplissage et de vidage des pores suite à la condensation capillaire dans les mésopores, mais les hypothèses faites pour aboutir à cette équation sont trop grossières pour que sa vérification puisse être mieux que semi-quantitative.

#### *1.2.3.1.3.3 Volume et taille des pores*

Les méthodes les plus habituelles pour analyser les isothermes de charbon microporeux sont la méthode  $t$  ( $t$ -plot) et la méthode de Dubinin-Raduskévitch [46]. Le volume spécifique de micropores ( $V_{\text{micro}}$ ) et la surface spécifique externe (mésopores + macropore) ( $S_{\text{ext}}$ ) peuvent être déterminés par la méthode  $t$  en utilisant une isotherme standard, comme l'ont montré, par exemple, Rodriguez-Reinoso et al [47].

#### 1.2.3.1.3.4 Détermination du volume microporeux

Le volume microporeux peut être estimé par différentes méthodes, telles que celle de Dubinin-Radushkevich (DR), de Horvath-Kawazoé (HK) et t (t-plot).

##### a. Méthode de Dubinin-Radushkevich (DR)

Dubinin et Radushkevich ont développé une équation empirique applicable au remplissage des volumes microporeux du charbon exprimée comme suit [48] :

$$V = V_{\mu} \exp \left[ - \left( \frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad (4)$$

Où

V : quantité adsorbée à P/P<sub>0</sub>,

V<sub>μ</sub> : volume microporeux

A : potentiel d'adsorption

E<sub>0</sub> : énergie caractéristique d'adsorption de la vapeur référence.

β : coefficient d'affinité (il prend la valeur 1 quand il s'agit de la vapeur référence).

En combinant cette équation avec celle de Polanyi [49]

$$V_p = x_{\max} / d_l \quad (5)$$

Avec d<sub>l</sub> densité de l'adsorbé à l'état liquide, V<sub>p</sub> le volume total des pores et x<sub>max</sub>, la quantité de gaz adsorbé (adsorbé), on obtient:

$$\ln V = \ln V_{\mu} - D \left[ \ln ( P / P_0 )^2 \right] \quad (6)$$

Où D est un facteur de fonction la taille des particules.

Le tracé de  $\ln V = f \left[ \ln ( P / P_0 )^2 \right]$  est une droite d'ordonnée à l'origine  $\ln V_{\mu}$ , ce qui permet d'accéder au volume microporeux V<sub>μ</sub>

##### b. Méthode de Horvath-Kawazoé (HK)

Cette méthode est basée sur le modèle d'Everett et Powell [48] qui décrit le potentiel d'énergie d'une molécule entre 2 plans parallèles constitués de graphite. Pour Horvath et Kawazoé, la distance entre ces plans constituant le pore, peut être remplie par le gaz. Ces

interactions donnent naissance à un potentiel qui est fonction de la pression relative, comme suit :

$$V/V_m = f(L - dA) = g(P/P_0) \quad (7)$$

Où

f et g : fonctions implicites,

L : distance entre les noyaux des couches parallèles du pore,

dA : diamètre de la molécule de l'adsorbat,

V : volume adsorbé dans les pores d'ouverture inférieure à (L-dA),

V<sub>m</sub> : volume maximum adsorbé dans les pores et qui correspondrait à P/P<sub>0</sub>=0,99.

Ainsi, chaque valeur de (L-dA) correspond à une pression bien déterminée, permettant d'obtenir aisément une distribution de la taille des micropores à condition de respecter la limite d'utilisation où dA doit être comprise entre (0,35 et 1,34 Å).

### *c. Méthode t [50]*

De Boer compare, aux mêmes pressions relatives, les volumes adsorbés sur l'échantillon à examiner aux épaisseurs t des couches adsorbées sur un échantillon de référence, connu en surface spécifique et de préférence de nature chimique identique (même chaleur d'adsorption).

#### *1.2.3.1.3.5 Détermination d'une distribution de pores*

Pour calculer la distribution de taille des pores, la méthode de Pierce peut être utilisée [51]. Cette méthode repose sur deux hypothèses. La première est que la loi de Kelvin est encore applicable à des capillaires extrêmement fins correspondant, à quelques dizaines de diamètres atomiques ; la seconde est que les pores sont cylindriques. La méthode de Pierce [51] a été modifiée, par Orr et Dalla Valle [52]. Cette méthode, comme la méthode de Barrett, Joyner Halenda [53] appelée méthode B.J.H., utilise la théorie de Weeler [54] de la condensation capillaire qui se produit dans les pores à une pression relative critique correspondant au rayon r<sub>K</sub>. Ce modèle admet qu'une polycouche de film adsorbé de profondeur t existe sur les murs du pore ; quand la condensation ou l'évaporation se produit, ce film possède la même épaisseur t que si l'adsorption se produisait sur une surface non poreuse.

D'après la théorie DFT (Density Functional Theory), il faut considérer que l'isotherme d'adsorption que l'on obtient pour un échantillon est fonction d'isothermes de référence correspondant chacune à un modèle d'adsorption (exemple azote sur carbone, pores en fente de longueur infinie et de largeur  $h$ ) ce qui se traduit par la relation suivante donnant le volume de gaz adsorbé  $V_{ads}$  :

$$V_{ads}(P, h) = \sum_{h_{min}}^{h_{max}} V_{ads}^{ref}(P, h) * g(h)$$

$V_{ads}^{ref}$  est connu pour chaque taille  $h$  et dépend du gaz adsorbé utilisé, du solide adsorbant et de la forme des pores. Il existe des modèles pour des pores cylindriques ou en fentes, et le modèle utilisé pour les charbons actifs est le modèle des fentes (qui peut être en une dimension donc de longueur infinie ou, depuis peu de temps, en deux dimensions avec une longueur finie). Cette théorie permet donc de déterminer la distribution  $g(h)$  attribuée à chaque taille de pore, dans le domaine des micropores aux mésopores.

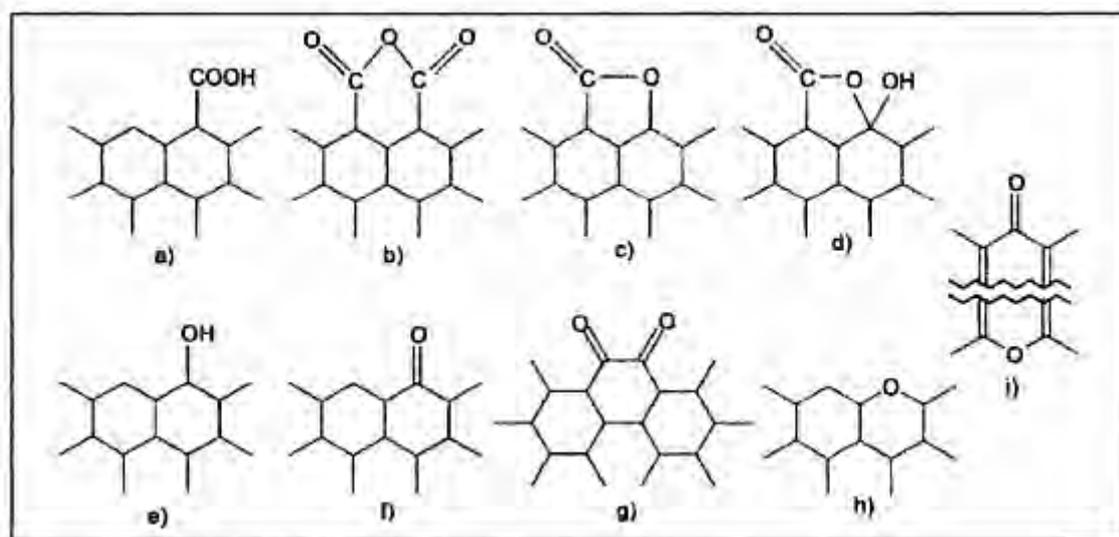
### I.2.3.2. Caractérisation chimique (Chimie de surface)

La surface d'un charbon peut être soit hydrophobe (on parle de surface « propre »), soit hydrophile quand la quantité de groupes de surface oxygénés augmente, ceci dépend du mode de préparation. Le matériau pourra ainsi présenter un caractère acido-basique. En effet, les CA peuvent avoir des quantités considérables d'oxygène et d'hydrogène, et également des atomes de chlore, de soufre et d'azote, mais en quantités plus petites. Ces éléments sont normalement présents dans le matériau précurseur et deviennent partie intégrante de la structure chimique des charbons pendant les processus de carbonisation, d'activation ou de traitements postérieurs, sous la forme de fonctions de surface. La chimie de surface va donc jouer un rôle fondamental dans la sélectivité du CA dans les processus d'adsorption et de catalyse. Il est donc indispensable de caractériser les propriétés de surface des charbons, en particulier il faut connaître la nature des liaisons entre les hétéroatomes et les atomes de carbone. L'hétéroatome prédominant en bordure des plans de graphène est, le plus souvent, l'oxygène sous différentes formes (on parle de groupes fonctionnels de surface).

Les premiers travaux portant sur l'identification et la quantification des fonctions de surface ont été réalisés par les groupes de Boehm [55-57] et de Donnet [58] dans les années 60. Dans des articles plus récents, Boehm [59,60] a mis en évidence les fonctions acides de surface suivantes (voir Figure 22) : (a) acide carboxylique, (b) anhydride carboxylique, (c) lactone, (d)

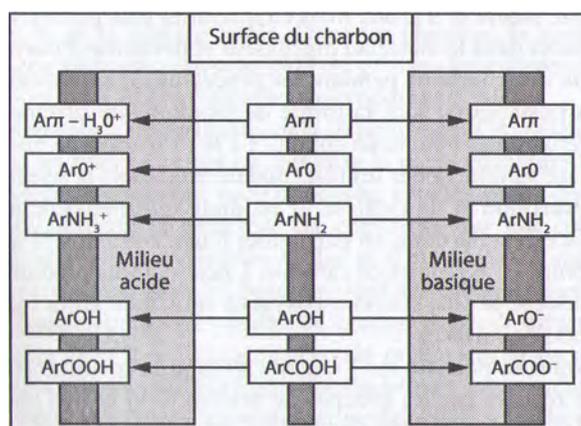
lactol, (e) hydroxyle, (f) carbonyle, (g) quinone et (h) type éther (xanthène). Les liaisons du carbone à ces groupes présents en surface sont très influencées par la structure du substrat auquel ils sont liés et par la nature des groupes voisins, de telle façon qu'une description des fonctions de surface basée sur des formes mésomériques serait certainement plus réaliste [61].

Il existe également des charbons à caractère basique dont les « fonctions » peuvent être dosées par un acide fort comme l'acide chlorhydrique. Ces charbons résultent d'un dégazage à température ambiante puis d'une mise en contact avec l'oxygène en dessous de 200 °C ou au-dessus de 700 °C. Certains auteurs attribuent cette basicité à des fonctions de surface. C'est le cas de Garten et al. (1957) [62] ou Zawadzki (1978) [63], qui suggèrent la présence de fonctions du type chromène, alors que Boehm et al. (1970) [64] proposent la fonction pyrone. Cependant, d'autres auteurs, comme Morterra et al. (1984) [65], pensent que ce caractère basique ne peut pas être expliqué par une fonction de surface, mais avancent plutôt que la fixation des acides serait due à des forces physiques ou à des coordinations de Lewis.



**Figure 22 :** structures possibles des fonctions de surface dans le charbon actif, d'après Boehm[60].

Les fonctions de surface, en majorité de caractère acide, sont responsables du caractère amphotère des CA actifs, qui dépend du pH du milieu. La surface d'un charbon peut donc développer soit des charges positives soit des charges négatives, comme on peut l'observer dans la figure 23. Ces charges sont responsables de la présence des forces électrostatiques d'attraction ou répulsion entre le soluté et l'adsorbant.



**Figure 23** : représentation schématique des fonctions de surface du charbon actif en phase aqueuse, d'après Radovic et coll. [66].

La Figure 23 montre également les contributions des fonctions de surface et des électrons  $\pi$  des plans de base ( $Ar_{\pi}$ ) pour la charge développée à la surface des CA en solution aqueuse. Il y a deux sources principales de charge positive : les fonctions oxygénées de nature basique (pyrones, chromènes), et la formation de complexes donneur-accepteur d'électrons entre les plans de base qui agissent comme des bases de Lewis par exemple pour les molécules d'eau qui donne  $H_3O^+$ . Dans les charbons riches en azote, il peut aussi se produire une protonation des groupes amine [66]. La capacité de la surface du charbon pour acquérir une charge positive ou négative varie selon le pH du milieu. En effet, la charge dépend de la valeur du  $pH_{pzc}$ , qui correspond à la valeur du pH pour laquelle la surface du charbon a une charge nulle. Lorsque le pH de la solution est inférieur au  $pH_{pzc}$  du charbon, celui-ci à un comportement basique qui favorise l'adsorption des espèces anioniques. Quand le pH du milieu est supérieur au  $pH_{pzc}$  du charbon, la surface de celui-ci présente une charge négative, qui favorise, dans ce cas, l'adsorption des espèces cationiques (par exemple dans les fonctions carboxyliques non protonées) [66].

#### *1.2.3.2.1. Modification et caractérisation des fonctions de surface*

La porosité et la chimie de surface des CA sont les facteurs prépondérants de leurs performances. Le contrôle de ces facteurs va donc jouer un rôle fondamental dans les phénomènes d'adsorption. Ces deux facteurs peuvent être optimisés : d'une part, la texture des charbons peut être modifiée en changeant les processus d'activation. Il est possible alors de préparer des matériaux présentant des porosités variées (différentes proportions de micro, méso et macropores). D'autre part, la nature et la concentration des fonctions chimiques de surface des charbons peuvent être modifiées par soit par traitement thermique ou chimique [67]. Selon le

type de traitement appliqué, on obtiendra des CA avec des surfaces plus acides ou plus basiques [35].

Il existe de nombreux types de traitements : on peut citer les traitements d'oxydation en phase gazeuse avec de l'oxygène, du protoxyde d'azote ou l'ozone, les oxydations en phase liquide avec de l'acide nitrique, le peroxyde d'hydrogène, l'hypochlorite de sodium ou le permanganate de potassium, et les traitements thermiques. L'oxydation en phase liquide ou gazeuse est utilisée pour augmenter la concentration de fonctions de surface oxygénées (par exemple, acides carboxyliques, lactones, phénols, cétones, quinone et éthers), qui rendent la surface du charbon plus acide et hydrophile, en diminuant le  $pH_{pzc}$ . Cette augmentation de l'acidité peut être associée à la diminution de la densité électronique des plans de base du charbon provoquée par l'augmentation de la concentration des fonctions oxygénées [68]. Les différentes études montrent que l'oxydation en phase gazeuse augmente principalement la concentration des fonctions hydroxyles et carbonyles, tandis que l'oxydation en phase liquide provoque une augmentation de la concentration des fonctions acides carboxyliques dans la surface des charbons. Les traitements oxydants par  $HNO_3$  et  $H_2O_2$  permettent d'obtenir des matériaux avec des caractéristiques acides [67,68]. L'acide nitrique produit de grandes quantités de fonctions acides (principalement acides carboxyliques), et en teneur plus faible des groupes lactones, anhydrides et phénoliques [67]. L'oxydation par l'eau oxygénée rend les CA moins acides que l'oxydation par l'acide nitrique [69].

Bien que le caractère basique des charbons puisse être associé à quelques fonctions de surface oxygénées (fonctions chromènes ou pyrones par exemple), la principale contribution est attribuée aux centres basiques de Lewis, libres d'oxygène, qui existent dans les plans de base des charbons. Ceci indique que le caractère basique des CA est directement en rapport avec l'absence de fonctions oxygénées, de prédominance acide [70]. Les traitements thermiques qui permettent d'enlever ces fonctions de surface, sont utilisés pour obtenir des charbons de nature basique. Ces traitements thermiques en atmosphère inerte ou en  $H_2$  à hautes températures sont efficaces pour enlever les quelques fonctions de surface oxygénées (la surface du carbone devient « propre »). Néanmoins, les charbons traités en atmosphère inerte tendent, d'une part, à ré-adsorber l'oxygène quand ils sont exposés à l'air, à température ambiante, et d'autre part, réacquièrent un peu de leur acidité initiale. Le traitement thermique avec l'hydrogène est plus efficace pour éliminer des fonctions acides et simultanément développer la stabilisation des centres actifs du charbon empêchant leur ré-oxydation. De cette façon, on obtient des charbons basiques, plus stables et avec des valeurs élevées de  $pH_{pzc}$  [70]. Il est à noter que, dans des conditions contrôlées, les traitements que subissent les charbons, soit par oxydation en phase liquide avec  $HNO_3$  et  $H_2O_2$ ,

soit par traitements thermiques en atmosphère inerte ou  $H_2$ , peuvent ne pas changer significativement leurs propriétés texturales [67,70].

Comme nous l'avons déjà signalé, la présence de différentes fonctions à la surface du matériau va jouer un rôle crucial dans les caractéristiques d'adsorption, dans les réactions de surface et surtout dans les performances des charbons. L'étude de la chimie de surface de ces matériaux (dite étude de la fonctionnalité de surface) est donc très importante.

#### *1.2.3.2.2. La neutralisation sélective ou titrage de Boehm*

La méthode de neutralisation sélective, appelée titrage de Boehm [55-57], consiste à neutraliser les fonctions de surface oxygénées selon leur caractère acide avec des bases, en utilisant une gamme élargie de valeurs de pKa de l'acide conjugué : une base ayant une valeur donnée de pKa pour l'acide conjugué neutralisera seulement les fonctions de surface qui ont des valeurs de pKa inférieures à celle-là. Les bases normalement utilisées sont des solutions de bicarbonate de sodium ( $NaHCO_3$ ), de carbonate de sodium ( $Na_2CO_3$ ), d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'éthoxyde de sodium ( $NaOC_2H_5$ ). La méthode se base sur l'hypothèse que les fonctions présentes sur la surface du charbon se comporteront de façon semblable aux composés organiques en solution. Chaque base utilisée se comportera alors de façon sélective : l'utilisation de bases de différentes forces pour neutraliser les fonctions acides en surface permet de proposer une distribution de constantes d'acidité. Le  $NaHCO_3$  titre seulement les fonctions carboxyliques, le  $Na_2CO_3$  les fonctions carboxyliques et les lactones, le NaOH titre les fonctions carboxyliques, lactones et phénoliques, et le  $NaOC_2H_5$  titre les fonctions carboxyliques, lactones, phénoliques et carbonyles. La quantité de chaque fonction peut être alors estimée à partir des différences appropriées. L'acide chlorhydrique est utilisé pour déterminer la quantité des groupements avec caractère basique.

La détermination de la quantité des fonctions de surface par cette méthode a des inconvénients. Il y a plusieurs sources d'erreur : i) les temps d'équilibre sont longs, surtout pour les matériaux très microporeux ; ii) la proximité des fonctions voisines change les propriétés des groupes en raison de phénomènes de chélation ; et iii) la propre structure du charbon, surtout dans les bords des couches des graphènes change les propriétés des groupements par résonance [71]. On a ainsi vérifié des problèmes de reproductibilité surtout quand on utilise de faibles quantités d'échantillons. Un autre facteur important est que la quantité d'oxygène, déterminée par cette méthode de dosage, est généralement en dessous de la moitié de l'oxygène total déterminé par analyse élémentaire [59, 61, 72].

#### *1.2.3.2.3. Le pH de point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ )*

Le  $pH_{pzc}$  ou pH du point de charge zéro ou nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les CA. Une façon simple et rapide pour déterminer le  $pH_{pzc}$  est d'utiliser la méthode de dérive du pH [73] qui consiste à placer 50 cm<sup>3</sup> de solution de NaCl 0,01 M en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1 M). On ajoute ensuite, à chaque flacon, 0,15 g d'échantillon de charbon à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 48 h, et le pH final est alors déterminé. Le  $pH_{pzc}$  est le point où la courbe  $pH_{final}$  en fonction du  $pH_{initial}$  intercepte la ligne  $pH_{final} = pH_{initial}$ . Une méthode alternative plus précise consiste à utiliser des titrages massiques [74].

#### *1.2.3.2.4. La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)*

L'utilisation de l'IRTF permet l'étude des fonctions de surface des CA par l'identification des fonctions présentes, issues des modifications résultantes des traitements effectués et des réactions de surface. Cependant, la méthode présente plusieurs inconvénients : i) le charbon est un matériau noir qui absorbe la plus grande partie de l'énergie; ii) il y a une bande d'absorption complète dans toute la région du visible, en terminant dans la région de l'infrarouge [75]; et iii) l'interprétation des spectres reste délicate en raison d'une superposition des bandes d'absorption et d'une intensité du signal faible en raison du caractère de corps noir du charbon. De plus, l'identification par cette technique est aussi compliquée car il est irréaliste de considérer les fonctions de surface comme des groupements isolés, comme dans la chimie organique classique [76, 77]. Dans la majorité des travaux publiés, on trouve généralement trois bandes à  $\approx 1750$  cm<sup>-1</sup>,  $\approx 1600$  cm<sup>-1</sup> et une bande plus large centrée à 1250 cm<sup>-1</sup> [76, 77]. La bande à 1750 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=O dans les acides carboxyliques, anhydrides et lactones. La bande à 1250 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-O dans les acides carboxyliques, anhydrides, phénols, lactones et éthers. La bande à 1600 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux fonctions carbonyle/quinone [76, 78], bien que certains auteurs l'associent aussi à la vibration d'élongation C=C dans des systèmes polyaromatiques [79].

### I.3. Adsorption en phase liquide

L'adsorption est un phénomène de surface, qui résulte de l'existence de forces attractives non compensées sur la surface, où une substance (soluté ou adsorbat) présente dans une solution est extraite de la phase liquide et concentrée sur la surface d'un matériau solide (ou adsorbant).

Selon la nature des forces mises en jeu, (Tableau 2) on peut distinguer deux types d'adsorption :

- l'adsorption physique qui est un processus mettant en jeu des forces non spécifiques (forces de van der Waals) ; il n'y a aucune altération chimique des molécules adsorbées, et la chaleur d'adsorption est faible, du même ordre de grandeur que la chaleur de condensation (40 kJ/mol). Etant un phénomène physique, ce type d'adsorption est, en général, réversible par des changements de température, de pression... ; l'adsorption se fait en plusieurs couches (les molécules de la première couche sont les sites d'adsorption pour ceux de la deuxième).
- l'adsorption chimique qui met en jeu la formation de liaisons chimiques, ce qui suppose que la chaleur d'adsorption est de l'ordre de grandeur des chaleurs de réaction (200 à 400 kJ/mol) ; il y a formation d'une seule couche (monocouche) et ce type d'adsorption est généralement irréversible.

Il est à noter qu'un grand nombre de processus d'adsorption fait intervenir les deux types d'adsorption, et qu'il n'est pas facile de les distinguer. En fait, la limite entre les deux types d'interaction n'est pas aussi précise, d'autant plus que lorsque les sites d'adsorption sont hétérogènes, les deux modes d'adsorption peuvent coexister. Il apparaît donc que la limite supérieure de 40 kJ/mol habituellement fixée pour la physisorption ne peut être considérée que comme une valeur approximative.

Les performances d'un CA peuvent être déterminées non seulement à partir de critères comme la détermination des capacités d'adsorption (incluant les isothermes), des cinétiques et des données thermodynamiques, mais aussi à partir des études de régénération (désorption).

**Tableau 2 :** Forces d'interaction mises en jeu dans les deux types d'adsorption.

Physisorption	Forces électrostatiques de Coulomb	$F \sim 1/r^2$
	Attraction entre dipôles (molécules polaires)	$F \sim 1/r^5 (*)$
	Attraction entre dipôle et ion	$F \sim 1/r^7$
	Forces de dispersion (entre particules neutres) (London)	$F \sim 1/r^7 (*)$
Chimisorption (**)	Transferts d'électrons (liaisons chimiques homopolaires)	$F \sim 1/r^{10} \text{ à } 1/r^{13}$
(*)cas à considérer pour le charbon actif, car il y a rarement des charges électriques en jeu (ionisation).		
(**) est irréversible, se produit parfois avec les charbons actifs (formation d'oxydes).		

### I.3.1 Cinétique d'adsorption en phase liquide

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact.

L'adsorption de molécules de soluté initialement présentes en solution sur des adsorbants solides poreux en fonction du temps comprend les quatre étapes suivantes :

1. le transport des solutés de la solution jusqu'à la couche limite ou film superficiel qui entoure la particule de l'adsorbant ;
2. le transport des solutés à travers la couche limite jusqu'à l'extérieur de la particule de l'adsorbant;
3. la diffusion des solutés à l'intérieur des pores ;
4. et la réaction (physique ou chimique) des solutés à la surface interne de l'adsorbant.

Ces quatre étapes peuvent être comparées à un ensemble de phénomènes successifs limitant le transfert de masse de l'adsorbat du milieu de la solution jusqu'aux sites d'adsorption de l'adsorbant.

Le modèle mathématique de la cinétique de sorption est basée sur la représentation que l'on se fait du mécanisme de la sorption selon les trois situations suivantes:

- La vitesse de sorption est déterminée par les interactions entre les molécules de soluté et les surfaces. La diffusion moléculaire n'intervient pas ce qui correspond à des suspensions de particules adsorbantes non poreuses. Il s'agit des modèles basés sur l'énergie des liaisons.
- La vitesse de sorption à un instant donné est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant et son état à l'équilibre. Ces modèles sont désignés par la dénomination 'driving force models'; ce sont des modèles basés sur la composition des milieux.
- La vitesse de sorption est déterminée par la diffusion moléculaire, il s'agit des modèles de diffusion.

### I.3.1.1 Modèles basés sur l'énergie des liaisons

**Modèle à un type de site d'adsorption :** il s'agit du formalisme de Langmuir décrit plus loin.

**Modèles à plusieurs sites d'adsorption :** ils sont destinés à tenir compte de l'hétérogénéité de surfaces à l'égard des sites d'adsorption. Le plus simple d'entre eux est basé sur deux populations de sites d'adsorption, l'une caractérisée par une adsorption instantanée et réversible, et l'autre par une adsorption plus lente.

### I.3.1.2 Modèle basé sur la composition des milieux

**Modèle réversible de pseudo premier ordre :** il a été supposé dans ce modèle que la vitesse de sorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre,  $q_{eq}$ , et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [80]. Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_{eq} - q_t) \quad (8)$$

$k_1$  est un paramètre de vitesse qui a la dimension de l'inverse du temps ( $t$ ). Dans cette relation,  $q_{eq}$  peut être exprimée soit par une isotherme linéaire soit une isotherme de Freundlich.

L'intégration de l'équation (8) donne:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (9)$$

**Modèle de la cinétique de pseudo deuxième ordre :** Ce modèle [81], est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_{eq} - q_t)^2 \quad (10)$$

L'intégration de l'équation (10) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}^2} t \quad (11)$$

### 1.3.1.3 Modèles basés sur la diffusion moléculaire

**Modèle de la diffusion intra-particule :** Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris [82]. Il est représenté par l'équation suivante:

$$q_t = k_{int} t^{1/2} \quad (12)$$

où:

$k_{int}$  : la constante de la diffusion intra particule en (mg/g min<sup>1/2</sup>).

La constante  $k_{int}$  est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

Le coefficient de diffusion  $D$  est déduit de la formule suivante:

$$t_{1/2} = \frac{0,03 r_0^2}{D} \quad (13)$$

où:

$t_{1/2}$  : temps de demi-réaction (réaction d'adsorption à l'équilibre) en seconde.

$r_0$  : diamètre des grains de l'adsorbant en cm.

$D$  : coefficient de diffusion intraparticule (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>).

**Modèle de diffusion dans le film liquide :** L'équation est donnée dans [83] par:

$$\ln (1 - F) = -k_{fd} t \quad (14)$$

où

F : fraction partielle à l'équilibre  $F = (q_t/q_e)$ .

$k_{fd}$ : constante de vitesse.

$k_{fd}$  est obtenu en traçant  $-\ln(1-F)$  en fonction de  $t$ , si la courbe est une droite le processus d'adsorption est contrôlé par diffusion dans le film liquide.

**Modèle d'Elovich [84]** : Ce modèle est représenté par l'équation suivante:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \times \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t + t_0) \quad (15)$$

où:

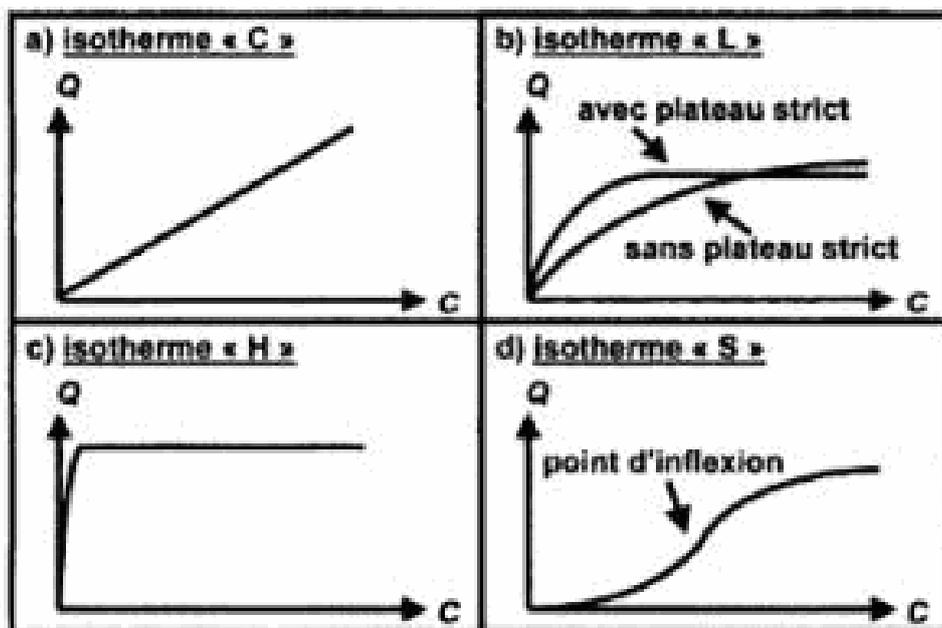
$\alpha$ : le taux d'adsorption initiale en (mg/g min) ;  $t_0 = 1/(\alpha \times \beta)$  en min.

$\beta$ : constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

### ***1.3.2. Classification et modélisation des isothermes***

#### **1.3.2.1. Principaux types d'isothermes**

Comme nous venons de le voir, les phénomènes d'adsorption sont décrits par des isothermes d'adsorption, qui sont les représentations de la quantité d'adsorbat retenue par l'adsorbant en fonction de la concentration du même adsorbat en solution à l'équilibre avec l'adsorbat. La forme de ces isothermes peut suggérer le type d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les isothermes ont été classées en quatre types par Giles [85] : type-C, type-L, type-H et type-S (Figure 24). Des isothermes plus complexes peuvent être obtenues, et sont considérées comme des isothermes hybrides des quatre types précédents.



**Figure 24** : les quatre principaux types d'isothermes d'après Giles et coll [85].

#### *1.3.2.1.1. Isotherme de type «C»*

L'isotherme de type-C (partition constante) décrit une affinité relative constante des adsorbats pour l'adsorbant. La courbe est une droite passant par l'origine (Figure 24a). Cela signifie que le rapport entre la concentration de composé retenu sur la phase solide et subsistant en solution est constant, quelle que soit la concentration. Ce rapport est appelé «coefficient de distribution» ou «coefficient de partage» :  $K_d$  ou  $k_p$  ( $L.kg^{-1}$ ). L'isotherme «C» est souvent utilisée comme une approximation de la réalité (par exemple pour des gammes de concentration étroites ou pour des concentrations basses, comme celles généralement observées lors de pollutions des eaux naturelles et des sols). Mais la simplicité de cette isotherme ne saurait être une justification à elle seule de son utilisation, sans quoi cela peut conduire à des conclusions erronées. Par exemple, si la phase solide possède une quantité limitée de sites d'adsorption, l'isotherme ne peut pas être linéaire puisqu'elle possède obligatoirement un plateau lié à la saturation du solide.

#### *1.3.2.1.2. Isotherme de type «L»*

Le rapport entre la concentration retenue sur la phase solide et subsistant en solution décroît quand la concentration augmente : la courbe est donc concave (Figure 24b). Ceci suggère une saturation progressive du solide. On distingue généralement deux sous-groupes (avec ou

sans plateau strict de saturation). Mais il est souvent difficile de déterminer à quel sous-groupe appartient une isotherme «L» à partir de données expérimentales.

#### *1.3.2.1.3. Isotherme de type «H»*

L'isotherme de type-H décrit une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et représente un cas extrême du type-L, où la pente à l'origine est très élevée (Figure 10c). Ce cas a été distingué pour représenter les nombreuses situations où le composé possède une grande affinité pour la phase solide que la pente à l'origine semble être infinie, même si une pente réellement infinie est thermodynamiquement impossible [86].

#### *1.3.2.1.4. Isotherme de type «S»*

Enfin, l'isotherme de type-S décrit la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbat est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbat. La courbe est sigmoïde et possède donc un point d'inflexion (Figure 10d). Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés. Les polluants organiques apolaires présentent ce type d'isotherme lors de leur adsorption sur les surfaces minérales chargées. En effet, ils ont une affinité médiocre avec ces surfaces. Mais le peu de composé apolaire qui commence à être adsorbé induit la création d'une surface apolaire pour laquelle les autres molécules du même composé ont davantage d'affinité [87, 88]. Ce phénomène d'adsorption par coopération [89] est également observé pour les surfactants [90-92]. La présence d'un ligand soluble peut également conduire à ce type d'isotherme pour l'adsorption des métaux [93]. En effet, à basse concentration, l'adsorption est limitée par la complexation en solution avec le ligand. Mais quand la concentration en métal dépasse celle du ligand, alors le métal est adsorbé sur la surface solide.

### **I.3.2.2. Modèles des isothermes**

Dans un système solide-liquide, l'adsorption est le résultat d'un déplacement (un transfert) des molécules de solutés présentes dans la solution, suivi de leur accumulation à la surface du solide, en considérant que la concentration du soluté dans la solution est en équilibre dynamique avec celle accumulée dans le solide. L'étude expérimentale des variations de concentration permet de déterminer des isothermes d'adsorption. On utilise le fait que, à l'équilibre proprement dit, il y a une distribution définie du soluté entre les phases liquide et solide, qui peut être

modélisée. En effet, la modélisation mathématique fournit une relation entre la concentration du soluté en solution et la quantité adsorbée par unité de masse. Il existe un nombre important de modèles mathématiques disponibles (simples ou complexes) dans la littérature : les modèles les plus utilisés dans la littérature sont les isothermes de Freundlich (équation 16), de Langmuir (équation 19) et de Langmuir-Freundlich (équation 21).

La modélisation mathématique (détermination des droites de corrélation et des paramètres) est basée sur des hypothèses non vérifiables (modèle de Langmuir établi en utilisant des molécules de gaz ... ) ou empirique (modèle de Freundlich), mais elle permet d'obtenir un certain nombre d'informations qualitatives et quantitatives comme le type d'interaction (mécanisme d'adsorption, mono ou multi couches, sites d'adsorption...), le phénomène de saturation (quantité maximale de polluant adsorbé, comportement des sites actifs...), ou encore la chaleur d'adsorption (données thermodynamiques).

#### *1.3.2.2.1. Modèle de Freundlich*

Les isothermes concaves sont les plus fréquentes. Le premier modèle utilisé dit de Freundlich était empirique [94, 95], basé sur la relation (16) entre la concentration de composé adsorbé sur la phase solide  $Q_e$  et la concentration de composé restant en solution  $C_e$ . Cette équation (16) est aisément linéarisable (équation 17).

$$Q_e = K_F C_e^n \quad (\text{équation 16})$$

$$\log Q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (\text{équation 17})$$

où  $K_F$  (L/kg) et  $n$  (sans dimension) étant deux constantes ( $n < 1$ ).

Le graphe décrivant  $\log Q_e$  en fonction de  $\log C_e$  donne une droite de pente  $n$ , dont l'ordonnée à l'origine est  $\log K_F$ . Selon cette équation, l'isotherme possède une pente infinie à l'origine et ne comporte pas de plateau strict de saturation. Le paramètre  $n$  dans l'équation (16) de Freundlich est un indicateur de l'affinité et de la capacité de chaque couple charbon/polluant : pour  $n > 1$ , l'adsorption est quantitativement plus importante et pour  $n < 1$  elle est plus faible.

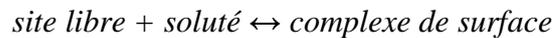
#### *1.3.2.2.2. Modèle de Langmuir*

Un autre modèle très répandu est basé sur des hypothèses réactionnelles [96]. Le solide est supposé avoir une capacité d'adsorption limitée  $Q_{\max}$  liée à un nombre limité de sites d'adsorption (couche monomoléculaire). En outre, tous les sites d'adsorption sont supposés :

- être identiques (possédant la même énergie) ;

- ne pouvant retenir chacun qu'une molécule ;
- avoir une énergie de liaison avec la molécule qui reste constante, quelle que soit la quantité adsorbée ;
- ne pas être spatialement limités par l'adsorption d'une autre molécule (pas d'interaction entre les molécules adsorbées).

A partir de ces hypothèses, on considère la réaction suivante :



Etant donné qu'on ne sait pas définir clairement l'activité d'une espèce adsorbée, la loi d'action de masse ne peut pas être directement appliquée à cette réaction. Malgré tout, c'est ce qui est appliqué en supposant que les coefficients d'activité sont égaux à l'unité afin de calculer une constante de stabilité conditionnelle  $K_L$ , dans laquelle  $Q_e$  est la concentration de composé adsorbé sur le solide,  $C_e$  est la concentration du soluté à l'équilibre, et  $Q_{\max} - Q_e$  est la concentration de sites encore libres sur le solide, donnée par l'équation (18). L'isotherme de Langmuir donnée par l'équation (19) se déduit de la valeur de  $K_L$ . Elle peut être facilement linéarisée (équation (20)).  $K_L$  est appelée constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir ( $K_L = K_0 \times \exp(-\Delta H^0/RT)$  avec  $(-\Delta H^0)$  la chaleur d'adsorption).

$$K_L = [\text{complexe de surface}]/([\text{soluté}][\text{site libre}]) = Q_e / (C_e (Q_{\max} - Q_e)) \quad (\text{équation 18})$$

$$Q_e = Q_{\max} K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (\text{équation 19})$$

$$(Q_e/C_e) = Q_{\max} K_L - K_L Q_e \quad (\text{équation 20})$$

Le graphe décrivant  $Q_e/C_e$  en fonction de  $Q_e$  donne une droite de pente  $-K_L$ , et d'ordonnée à l'origine  $(Q_{\max} K_L)$ . En accord avec les hypothèses initiales, l'isotherme atteint un plateau de valeur  $Q_{\max}$  (contrairement à l'isotherme de Freundlich). La constante  $(Q_{\max} K_L)$  est souvent utilisée comme coefficient de partage ( $K_d$ ) pour les basses concentrations. La constante  $K_L$  représente l'affinité du solide pour le composé tandis que la constante  $Q_{\max}$  ( $\text{mol.kg}^{-1}$ ) représente la capacité d'adsorption maximale du solide.

#### 1.3.2.2.3. Modèle de Langmuir-Freundlich

Le modèle de Langmuir-Freundlich, qui est une combinaison des équations de Langmuir et de Freundlich, est utilisé pour des surfaces hétérogènes.

$$Q_e = Q_{\max} (K_{LF} C_e^{1/n}) / (1 + K_{LF} C_e^{1/n}) \quad (\text{équation 21})$$

où  $C_e$  est la concentration du soluté en équilibre avec la phase solide,  $Q_e$  la quantité de soluté adsorbé à équilibre par unité de masse d'adsorbant,  $Q_{\max}$  la quantité maximale de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant (qui correspond à la formation d'une monocouche dans la surface),  $K_{LF}$  la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir-Freundlich et  $n$  une constante sans dimension.

### ***1.3.3. Les facteurs influençant l'adsorption***

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après. Il faut cependant se souvenir qu'une réaction entre l'adsorbant et l'adsorbat (chimisorption) se superpose parfois à l'adsorption simple par physisorption [97].

D'autres facteurs influencent l'adsorption de colorant comme ses caractéristiques (solubilité, structure, masse moléculaire, pKa, charge, polarité) et les conditions expérimentales du système analytique utilisé. Les colorants synthétiques sont classés en trois grandes catégories : les colorants anioniques (acides, réactifs, dispersé), les colorants cationiques (ou basiques), et les colorants non-ioniques. Chaque colorant possède une structure chimique particulière, et donc, il peut interagir différemment avec le matériau. Par exemple, les colorants acides contiennent en général, des groupements ionisables de type sulfonate, carboxylate ou sulfate pour favoriser leur solubilisation dans l'eau. Ces groupes sont également fortement influencés par le pH.

#### **1.3.3.1. Nature de l'adsorbant : surface spécifique, chimie de surface, $pH_{PZC}$**

«Tout solide est un adsorbant potentiel». Un bel exemple de ceci est la difficulté de doser des polluants à l'état de traces à cause de l'adsorption dont ils sont l'objet de la part du flacon qui les contient [97].

La quantité adsorbée est proportionnelle à la surface de l'adsorbant accessible à l'adsorbat qui est souvent différente de la surface spécifique totale du matériau. L'adsorption n'est donc souvent pas proportionnelle à la surface spécifique du solide. L'adsorption dépend donc de la surface accessible du matériau qui est parfois difficile à estimer.

Il existe une adsorption localisée et une adsorption non localisée. Une surface solide peut être représentée comme une fluctuation d'énergie potentielle qui peut être uniforme ou non uniforme. Dans l'adsorption localisée, la fluctuation d'énergie est homogène entre les sites, et si tous les sites ont la même énergie alors la surface est uniforme. Si, au contraire, les fluctuations

d'énergie sont irrégulières, et si les sites ont des énergies différentes, alors la surface est non uniforme. Une fois le polluant adsorbé à la surface d'un site, il peut migrer de site en site s'il acquiert suffisamment d'énergie cinétique pour vaincre la barrière énergétique entre sites. Dans ce cas, l'adsorption est mobile. Si l'énergie cinétique est inférieure à la barrière énergétique, l'adsorption est localisée.

L'adsorption dépend également de la distribution de la taille des pores du matériau. Il faut que ce dernier possède une porosité adaptée à la taille de l'adsorbat. Un des effets de l'activation chimique est l'élargissement des pores afin de faciliter l'accès de l'adsorbat. Il faut souligner que la chimie de surface du matériau conditionne l'adsorption, on peut citer le  $pH_{pzc}$  (pH de point de charge nulle), les groupements fonctionnels de surface etc.. ces aspects seront repris à la fin de ce chapitre.

### **I.3.3.2. La Nature de l'adsorbat**

La Règle de LUNDELIUS [97] indique que: « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Par exemple, les acides gras inférieurs (de 1C à 4C) sont de mieux en mieux adsorbés à partir de leurs solutions aqueuses, et de moins en moins bien à partir de leurs solutions toluéniques quand le nombre de C augmente. Pour adsorber, il faut d'abord rompre le lien avec le solvant, considération d'où découlera la théorie solvophobique [97].

La Règle de TRAUBE [97] indique que: «L'adsorption à partir des solutions aqueuses croît lorsqu'on parcourt une série d'homologues (des acides : formique, acétique, propénoïque, butyrique) ». Ceci est dû à la dimension des molécules, et au « poids » du groupe polaire par rapport au reste de la chaîne. La longueur de chaîne est plus importante que la forme de celle-ci [97]. A titre d'exemple, pour des solutions aqueuses d'acides gras l'adsorption sur du carbone poreux croît avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Cette règle de TRAUBE a été énoncée et complétée par FREUNDLICH [98], énonce en écrivant que l'adsorption de substances organiques, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue.

### **I.3.3.3. pH**

L'adsorption qui est un phénomène de surface, dépend donc des caractéristiques de la surface de l'adsorbant qui sont liées à la morphologie et à la charge. La charge de surface nette est conditionnée par la nature des groupements fonctionnels présents sur cette dernière qui sont généralement une combinaison de groupements chargés positivement et d'autres groupements

chargés négativement. Ces groupements qui sont en interaction permanente avec les ions présents en solution voient leur charge nette déterminée par le pH de la solution. En effet quand le pH est faible la prévalence en solution des  $H^+$  favorise la neutralisation des charges négatives de surface et la charge nette de surface sera positive. Cependant dans le cas contraire ( $OH^-$  élevés) la charge nette de surface sera négative. Le suivi de l'évolution de la charge de surface permet de constater qu'elle passe par un état de neutralité de cette charge de surface, le pH correspondant à cet état est appelé  $pH_{pzc}$  (pH du point de charge nulle).

En effet le  $pH_{pzc}$  représente la frontière où la charge de surface est nulle et change de signe.

$pH < pH_{pzc}$  : la charge de surface nette est positive.

$pH > pH_{pzc}$  : la charge de surface nette est négative.

#### **I.3.3.4. Polarité**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'objet le plus polaire parmi le solvant et l'adsorbant. L'alumine est un adsorbant polaire, et le graphite un non-polaire [97].

#### **I.3.3.5. Température**

L'adsorption physique est généralement exothermique, si bien que les résultats sont meilleurs à froid. Les  $\Delta H$  sont du même ordre que pour la condensation ou la cristallisation (99 kcal/mole). La vitesse d'adsorption est une fonction de type d'Arrhénius de la température.

La chimisorption par contre est endothermique. On cite cependant une application curieuse et intéressante de l'action de la température dans l'épuration des eaux de teinturerie, pour obtenir une adsorption sélective des colorants en présence de détergents.

A basse température les colorants sont agglomérés en dimères et polymères, empilements de molécules où alternent les extrémités polaires et apolaires. Ces agglomérats se rompent à température plus élevée, du fait de l'agitation thermique. Les molécules peuvent alors présenter leur extrémité apolaire et se faire adsorber, d'autant mieux que leur dimension plus réduite leur permet de pénétrer dans des micropores.

Pour les détergents, l'inverse se produit: à basse température ils sont sous forme de molécules adsorbables, mais à température plus élevée ils tendent à former des micelles, trop grosses pour être adsorbées et qui traversent la colonne de charbon actif. En choisissant une température appropriée, on peut donc obtenir la sélectivité souhaitée [97].

#### **I.3.3.6. Cas des mélanges**

Ils peuvent favoriser ou gêner l'adsorption. Ils constituent la matrice de la solution, qui retient ou chasse l'adsorbat. C'est un des aspects les moins bien connus de la théorie de l'adsorption [97].

## **I.4. Applications des charbons actifs dans le traitement des eaux**

### ***I.4.1. Adsorption de composés organiques***

De nombreux composés organiques toxiques peuvent être retrouvés dans les eaux potables de consommation ou dans les effluents industriels [99, 100]. On peut citer par exemple les pesticides qui font l'objet de polémiques actuellement. Différentes méthodes d'élimination de ces molécules organiques ont été développées [101]. Il est actuellement admis que l'adsorption sur charbon actif est une méthode de choix. En effet, le nombre de publications sur l'adsorption de composés organiques sur CA est très important [66, 102-106]. Le composé organique le plus étudié est le phénol [106].

Le CA peut être appliqué sous forme de poudre (CAP) en processus discontinu ou sous forme de granulaire (CAG) en colonnes. Bien que l'utilisation du CAP soit suffisamment flexible (elle permet d'ajuster les doses de charbon selon les nécessités), cette forme présente quelques difficultés dans la récupération du charbon. Le CAG est normalement utilisé en lits fixes ou fluidisés, ce qui permet des opérations cycliques permettant une régénération relativement plus facile [35].

La capacité d'adsorption d'un charbon actif dépend des caractéristiques du charbon comme les propriétés texturales, la chimie de surface, la présence de cendres... [34, 38, 107]. La capacité d'adsorption dépend, en particulier, de la surface spécifique et de la distribution des tailles des pores: par exemple, l'adsorption des petites molécules comme le phénol se fait dans les micropores, celle de la matière organique naturelle (MON) et des colorants plutôt dans les mésopores et dans les macropores pour les bactéries. La capacité d'adsorption d'un charbon actif dépend aussi des caractéristiques du polluant à adsorber comme sa masse molaire, sa solubilité, son pKa, sa taille moléculaire et ses groupements fonctionnels. On peut mettre en évidence le rôle important de la taille moléculaire qui donne une idée de l'accessibilité aux pores des CA, de la solubilité qui détermine les interactions hydrophobes et du pKa qui contrôle la dissociation de la molécule (s'il s'agit d'un électrolyte) et qui va définir les interactions électrostatiques. Les conditions de la solution à dépolluer comme le pH, la concentration du polluant, et la présence

possible d'autres solutés sont aussi des paramètres importants à prendre en compte [100, 107-109].

L'influence de la texture et de la chimie de surface des CA sur l'adsorption de composés organiques a fait l'objet de nombreuses recherches depuis plusieurs décennies. L'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur les CA a été étudiée [66, 105], et il a été montré que les mécanismes spécifiques sont encore ambigus, faisant l'objet de débats contradictoires. Toutes les études, depuis celles des travaux pionniers de Coughlin et Ezra [110], et Matson et coll. [111] jusqu'à celles publiées plus récemment [60, 112-117], montrent que la capacité d'adsorption est significativement influencée par la chimie de surface du charbon. Cette surface est usuellement divisée en trois zones : en plans de bases, en fonctions de surface (surtout oxygénés) et en cendres inorganiques. Pour les composés aromatiques, la majorité de l'adsorption a lieu dans les plans de bases qui correspondent à  $\approx 90\%$  de la surface du charbon [114]. Néanmoins, les fonctions de surface ont une plus grande activité et elles définissent les caractéristiques chimiques de la surface du charbon.

Différentes études ont montré que les fonctions acides oxygénées en surface diminuent l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse, tandis que leur absence favorise l'adsorption, indépendamment de la polarité des composés [114, 118, 119]. Ceci a été justifié parce que l'eau est surtout adsorbée en surface via des liaisons hydrogène avec les fonctions de surface oxygénées, ce qui peut produire des clusters qui peuvent alors bloquer le passage des molécules de l'adsorbat aux micropores. Une autre justification implique le fait que les fonctions oxygénées réduisent l'hydrophobicité de la surface, et par conséquent les interactions hydrophobiques. Les forces d'attractions entre les solutés organiques (hydrophobes) et la surface hydrophobe du CA sont fortes : ceci peut être démontré en utilisant la règle de Traube [106] qui implique l'augmentation de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la chaîne hydrocarboné des molécules des acides aliphatiques.

Une revue de la littérature permet de dégager un schéma général d'interprétation du mécanisme d'adsorption des CA. Ce mécanisme fait appel à deux types d'interactions adsorbat-adsorbant : les interactions sont, soit de type ionique (forces coulombiennes agissant entre les espèces en solution et les charge à la surfaces du CA), soit de type non ionique (forces de van der Waals, liaisons hydrogène, interaction  $\pi$ - $\pi$ ). Il faut également ajouter des interactions de type donneur ou accepteur d'électrons car les groupements fonctionnels modifient la densité électronique graphitique.

L'adsorption d'un soluté organique sur un CA peut faire intervenir des interactions ioniques ou non ioniques. Si l'adsorbat est ionisé, les premières sont prépondérantes (sauf si le pH de la solution est égal au  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ). Dans le cas contraire seuls des interactions non ioniques

sont possibles. C'est pourquoi, de nombreux auteurs font la distinction entre des interactions électrostatiques et les forces dispersives [66, 106, 107]. En effet, les solutés aromatiques ont une grande affinité pour les plans de base en raison d'une possible interaction  $\pi$ - $\pi$  qui est considérée comme une interaction dispersive. Les interactions électrostatiques interviennent quand le soluté est dissocié dans les conditions expérimentales utilisées (fonction du pH notamment). Pour les interactions dispersives, différents mécanismes ont été proposés : un mécanisme d'interaction  $\pi$ - $\pi$ , un mécanisme de formation de liaisons hydrogène proposé par Coughlin et Ezra [110] et un mécanisme de complexation donneur-accepteur d'électron proposé par Mattson et coll [111]. Le mécanisme  $\pi$ - $\pi$  est le plus cité [66, 106, 116, 117].

Les fonctions de surface et le pH de la solution sont les facteurs les plus importants qui contrôlent le processus d'adsorption [120]. La plupart des polluants aromatiques se trouvent en solution aqueuse dans une forme moléculaire donnée dans une large gamme de valeurs de pH. Dans ce cas, les interactions dispersives sont prédominantes, surtout en raison des attractions entre les orbitales  $\pi$  dans les plans de base du charbon et la forte densité électronique des anneaux aromatiques du soluté (interaction  $\pi$ - $\pi$ ). Cependant, lorsque le pH de la solution est très élevé ou très faible, des formes ioniques peuvent être présentes, ce qui entraîne alors la présence d'interaction électrostatiques entre les différentes formes, d'où le rôle important de la surface chargée [107].

#### ***1.4.2. Adsorption de composés inorganiques (Adsorption de métaux)***

L'adsorption sur CA est une des technologies le plus souvent utilisées pour extraire des composés inorganiques comme les métaux lourds présents dans les eaux et effluents pollués. Il existe un nombre important d'études décrites dans la littérature [66, 105, 121]. Les métaux toxiques les plus étudiés (depuis plusieurs décennies) sont les suivants : chrome, aluminium, magnésium, fer, cobalt, nickel, cuivre, zinc, cadmium, mercure et plomb. Plus récemment, sont apparues plusieurs études d'adsorption concernant des polluants comme les sulfures, cyanates, nitrates, chlorures, chlorates et bromates.

Les principes fondamentaux qui gouvernent l'adsorption des composés inorganiques sont les mêmes que ceux mentionnés précédemment pour l'adsorption des composés organiques. Cependant, l'adsorption des composés inorganiques est essentiellement due à des interactions de nature ionique. De plus, il est indispensable de prendre en compte les différentes formes sous lesquelles le soluté est présent en solution pour déterminer la charge électrique qu'il porte (c'est ce qu'on appelle la spéciation du soluté).

Les résultats dépendent des propriétés texturales et de la chimie de surface des adsorbants, du pH du milieu et des caractéristiques du polluant inorganique. Néanmoins, il a été montré que le facteur clé est le pH du milieu. Celui-ci joue plusieurs rôles importants : i) la charge superficielle du CA dépend directement du pH ; ii) le pH détermine la chimie du polluant présent dans la solution, en particulier sa spéciation ; iii) et le pH effectif à la surface du charbon actif peut être différent du pH de la solution. Il faut aussi tenir compte de la présence d'autres électrolytes en solution qui peuvent entrer en compétition avec le métal pour les mêmes sites d'adsorption.

À ce propos, il est important de souligner ici le rôle de la force ionique de la solution. Les interactions électrostatiques (attractives ou répulsives) peuvent être réduites en augmentant la force ionique de la solution. Ainsi, il y a une diminution de l'adsorption quand la force ionique est augmentée, indiquant que le processus d'adsorption est dû à des interactions électrostatiques de type attractive entre l'adsorbant et l'adsorbat. A de fortes forces ioniques, les sites d'adsorption sont entourés de contre-ions, qui perdent partiellement de leur charge, et ceci affaiblit la force de liaison par l'interaction électrostatique. La compétition des ions  $\text{Na}^+$  pour les liaisons métalliques est un autre facteur important qui résulte en une diminution de l'adsorption quand la force ionique est augmentée [122]. De même, ce constat a été rapporté pour la biosorption du chrome, il est souligné que la diminution de l'adsorption est insignifiante quand la concentration en sel est faible, cependant elle devient importante quand cette dernière est augmentée [123].

D'une façon simplifiée, on peut aussi résumer le comportement prévu pour l'adsorption de composés inorganiques en prenant en compte les concepts présentés précédemment: Pour des valeurs de  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ , la surface du charbon est chargée positivement (pour favoriser l'adsorption de composés anioniques) ; pour des valeurs de  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ , la surface du charbon est chargée négativement (pour favoriser l'adsorption de composés cationiques).

Nous allons décrire un exemple d'adsorption de chrome sur des CA. La première information dont nous avons besoin est de connaître la forme du chrome tel qu'il apparaît dans la solution. Le chrome peut se trouver sous forme de Cr(II) qui est instable et facilement oxydé, de Cr(III) qui est stable dans une gamme élargie de conditions ou de Cr(VI) qui est stable en conditions oxydantes. Dans les cours d'eaux naturelles, les formes Cr(III) et Cr(VI) sont les plus souvent rencontrées : le Cr(III) se présente sous les formes  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  et  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , alors que le Cr(VI) se trouve sous les formes  $\text{HCrO}_4^-$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Les diagrammes de spéciation du chrome ont été reportés dans les références [124, 125]. Le Tableau 3 donne à titre d'exemple la distribution des différentes espèces de Cr(III) présentes en solution en fonction du pH [126]. Les résultats montrent que les pourcentages des espèces de Cr(III) dépendent de la valeur du pH, ce

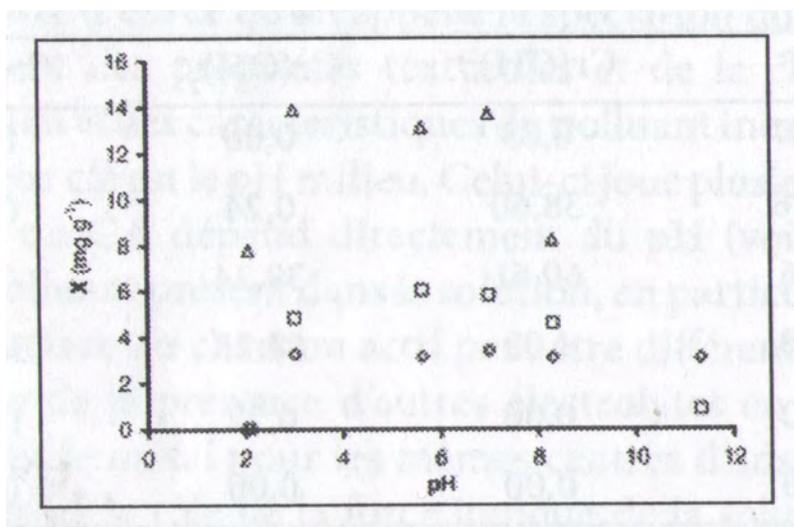
qui implique que l'adsorption sera affectée. Pour un pH inférieur à 8, le Cr(III) est présent principalement sous les formes cationiques et l'adsorption sera alors favorisée quand le  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ . Dans ce cas, il faut utiliser des CA contenant une teneur élevée en fonctions acides (acides et anhydrides carboxyliques) de manière à favoriser les forces d'attraction électrostatiques entre les cations et la surface chargée négativement. L'adsorption du Cr(VI), normalement présent sous forme anionique, sera favorisée quand le  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ , et sur des CA contenant des fonctions basiques. Néanmoins, il faut souligner le fait que le Cr(VI) est réduit en Cr(III) dans des conditions acides, et en particulier en présence de fonctions de surface acides [66], ce qui suppose que l'analyse de l'influence du pH est plus complexe qu'il n'y paraît.

**Tableau 3 :** Distribution des différentes espèces de Cr(III) en fonction du pH, d'après Rivera Utrilla et Sanches-Polo [126].

pH	Espèce (%)				
	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$	$\text{Cr}(\text{OH})_2^+$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$
2	99,37	0,63	0,00	0,00	0,00
4	61,16	38,60	0,24	0,00	0,00
6	0,96	60,61	38,24	0,19	0,00
8	0,00	1,02	64,23	32,19	2,56
10	0,00	0,00	0,22	11,16	88,62
12	0,00	0,00	0,00	0,13	99,8777

Les travaux de Rivera-Utrilla et Sanches-Polo [126] argumentent ces résultats : ils ont étudié le comportement de l'adsorption de Cr(III) en fonction du pH sur des charbons ayant différents degrés d'oxydation (Figure 25). Différents CA ont été préparés par ozonation pour modifier les teneurs en fonctions de surface oxygénées (la plupart ont un caractère acide). L'échantillon brut noté F contient 1,82% d'oxygène et possède une surface spécifique BET de 1000  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Les échantillons F10 (10 min d'oxydation) et F120 (120 min d'oxydation) contiennent respectivement 4,3 % et 24,9 % d'oxygène et ont une surface spécifique BET de 1023 et 632  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . La surface spécifique des CA modifiés diminue mais l'adsorption de Cr(III) augmente avec l'augmentation de l'oxydation des CA, ce qui démontre le rôle positif des fonctions de surface des CA (Figure 25). De plus, la capacité maximale d'adsorption de chaque système est observée lorsque la surface du charbon possède une charge contraire aux espèces de Cr(III) présentes en solution ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ) ont une charge positive pour un  $\text{pH} < 8$  et la charge du charbon est négative si  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ , ce qui confirme aussi le rôle important des interactions électrostatiques.

Pour une valeur de pH de 2, la quantité de Cr(III) adsorbée sur les échantillons F et F10 est pratiquement nulle, ce qui est justifié par la grande concentration de protons en solution qui empêche l'échange ionique entre le  $\text{Cr}^{3+}$  et les protons de la surface.



**Figure 25:** Influence du pH sur l'adsorption de Cr(III) sur des échantillons obtenus à différents degrés d'ozonation et possédant des  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  croissants ( $\diamond$ ) F ( $\text{pH}_{\text{PZC}} = 8,82$ ), ( $\square$ ) F10 ( $\text{pH}_{\text{PZC}} = 5,96$ ) et ( $\Delta$ ) F120 ( $\text{pH}_{\text{PZC}} = 2,59$ ), d'après Rivera-Utrilla et Sanches-Polo[126].

### ***1.4.3 Comparaison de l'adsorption de colorants textiles anioniques et cationiques sur des charbons actifs***

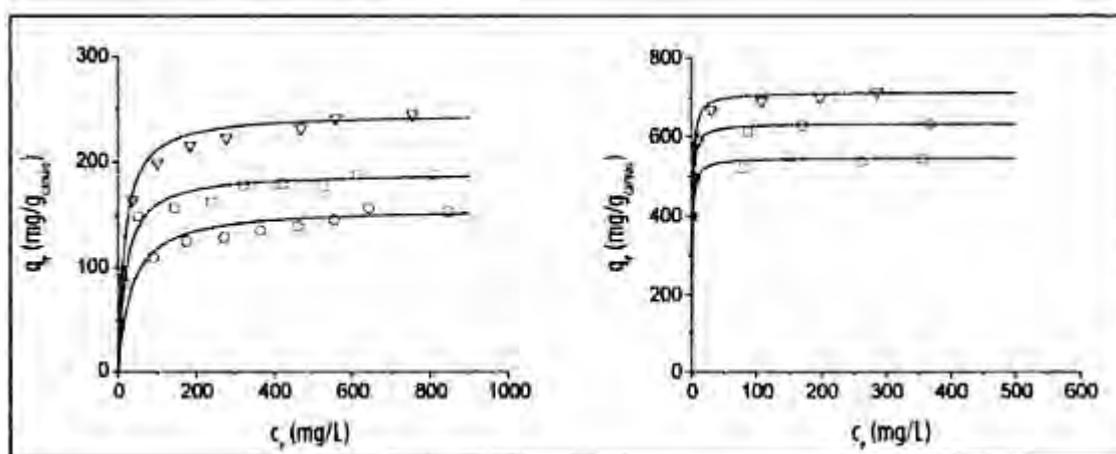
Une étude intéressante relate les propriétés d'adsorption étudiées en fonction de la chimie de surface des supports carbonés et du pH du milieu de deux colorants textiles : réactif (C.I. *reactive red 241*) ayant un caractère anionique et un colorant basique (C.I. *basic red 14*) ayant un caractère cationique sur des charbons de nature chimique différente (plus acide ou plus basique) mais possédant une texture poreuse très similaire d'adsorption [69, 127, 128]. Les résultats de la caractérisation texturale des charbons sont décrits dans le Tableau 4.

**Tableau 4 :** Caractérisation texturale des échantillons de charbon actif (CA). ACA : NORIT ROX 0,8 et ACB : NORIT GAC 1240 PLUS. ACAox et ACBox sont respectivement issus de l'oxydation de ACA et ACB par HNO<sub>3</sub> 5M. ACBred et ACBred sont respectivement issus du traitement réducteur de ACAox et ACBox par H<sub>2</sub> à (700 °C, 1h). W<sub>01</sub> et W<sub>02</sub> sont des volumes spécifiques de deux types de structures, (L<sub>I</sub>) est la taille moyenne des micropores.

CA	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>meso</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	W <sub>01</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	W <sub>02</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	L <sub>I</sub> (nm)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
ACA	0,382	138	0,350	0,038	1,0	1032
ACAox	0,346	102	0,309	0,032	1,0	893
ACAred	0,377	129	0,334	0,039	1,1	987
ACB	0,367	125	0,312	0,058	1,1	972
ACBox	0,353	91	0,303	0,048	1,1	909
ACBred	0,375	103	0,318	0,058	1,2	972

La Figure 26 montre les isothermes d'adsorption des deux colorants sur les différents charbons de la série ACB à pH 7 et à 25°C. Ces isothermes ont été ensuite simulées en utilisant les modèles de Langmuir et de Freundlich (Figure 26). Le modèle de Langmuir donne un bon ajustement aux isothermes expérimentales [127].

L'influence de la texture des matériaux (résultats du Tableau 4) sur les propriétés d'adsorption peut être considérée négligeable. De plus, Faria et al. [127] ont montré que pour une série plus élargie d'échantillons proches de la série ACB (texture identique et fonctions de surface distinctes), il n'y a aucune corrélation entre les capacités d'adsorption des CA et le volume de micropores ou la surface des mésopores, ce qui confirme l'importance de la chimie de surface.



**Figure 26 :** Isothermes d'adsorption à 25 °C et à pH=7, (a) du colorant réactif anionique C.I. «reactive red» 241, et (b) du colorant basique cationique C.I. «basic red» 14 sur les charbons ACB (□), ACBox (○) et ACBred (v).

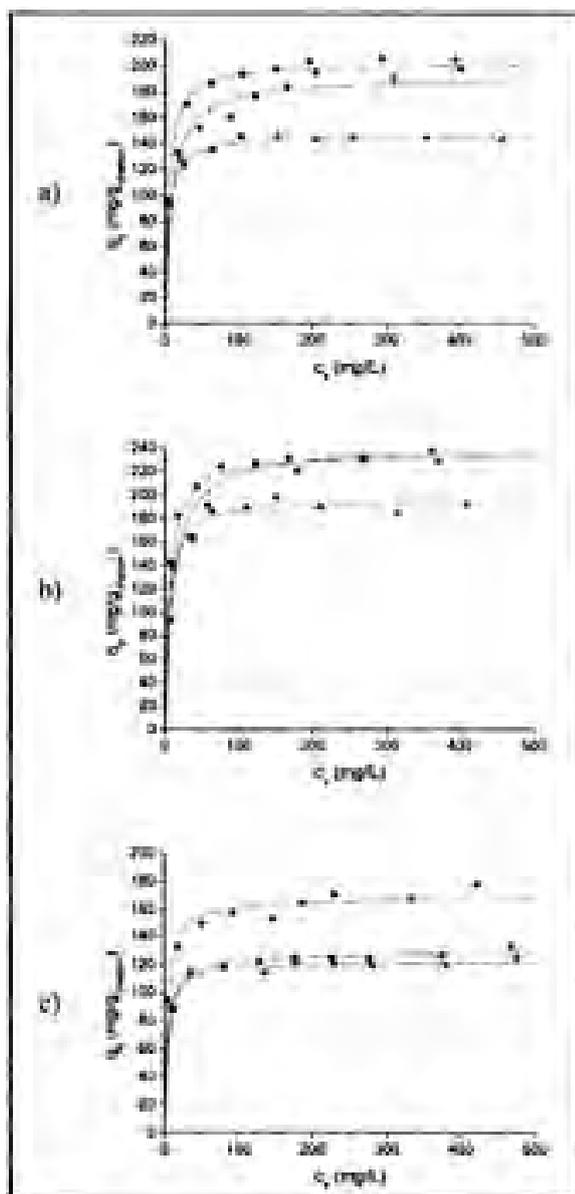
Les CA sont des matériaux amphotères dont la charge de surface peut être positive ou négative selon le pH du milieu. Pour des valeurs de  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ , la surface du charbon est chargée négativement ce qui favorise l'adsorption d'espèces cationiques par un mécanisme de nature électrostatique, tandis que pour des valeurs de  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ , la surface est chargée positivement, favorisant l'adsorption d'espèces anioniques [66, 106, 112]. Ainsi, si les forces électrostatiques sont les seules responsables de l'adsorption des colorants, les résultats de la Figure 26 à  $\text{pH} = 7$  peuvent s'interpréter par le fait que le colorant réactif (anionique) est plus adsorbé par les échantillons basiques ACB et ACBred, pour lesquels les surfaces sont chargées positivement ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ ), et que le colorant cationique (basique) est adsorbé davantage par l'échantillon ACBox acide qui est chargé négativement ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ ). Néanmoins, dans le cas du colorant cationique, bien que la capacité d'adsorption du charbon ACBred soit supérieure à celle de l'échantillon ACB, c'est quand même l'échantillon ACBox qui présente une meilleure performance (Figure 26 b). Dans le cas du colorant anionique, on observe que les capacités d'adsorption des charbons basiques (ACB et ACBred) sont nettement supérieures à celle du charbon acide (ACBox) (voir figure 26 a).

En réalité, deux mécanismes qui ont lieu en parallèle, permettent d'expliquer l'adsorption des composés organiques sur des CA : le premier fait appel aux forces électrostatiques et le second aux forces dispersives [66, 106, 107]. Ce dernier mécanisme résulte de l'interaction entre les électrons  $\pi$  délocalisés dans les plans de base du charbon actif et les électrons libres dans les anneaux aromatiques et les liaisons multiples des molécules des colorants. Les interactions dispersives sont ainsi favorisées dans les charbons basiques où il y a une plus grande

concentration d'électrons libres par rapport aux charbons acides qui ont un grand nombre de fonctions de surface oxygénées qui fixent les électrons des plans de base [129, 107].

L'adsorption des colorants anioniques est favorisée sur des charbons basiques avec contribution des forces dispersives et des forces électrostatiques (celles qui impliquent une interaction entre les charges négatives présentes dans les molécules des colorants et les centres chargés positivement sur la surface de l'adsorbant résultant majoritairement de la protonation des plans de base [129]). L'adsorption des colorants cationiques est favorisée sur des charbons acides par des mécanismes où les forces électrostatiques sont certes, présentes, mais où un rôle important est joué par les forces dispersives. Par exemple les résultats décrits précédemment (Figure 26 b) concernant l'adsorption de colorants cationiques se justifient par un mécanisme qui implique que les forces dispersives sont prépondérantes par rapport aux interactions électrostatiques.

Le pH du milieu influence aussi de façon notable les quantités adsorbées. En effet, les isothermes d'adsorption du colorant réactif sur les 3 charbons de la série ACA ont été déterminées à différentes valeurs de pH (voir figure 27) [128]. Dans le cas des charbons ACA ( $pH_{pzc} = 8,4$ ) et ACAox ( $pH_{pzc} = 10$ ), pour les pH de 2 et 7, les surfaces des échantillons sont chargées positivement, et pour un pH égal à 12, elles se trouvent chargées négativement. Les isothermes aux différents pH du colorant anionique sur ces deux charbons (figures 27a et 27b) montrent qu'aux pH 2 et 7, la capacité d'adsorption est très supérieure à celle obtenue à pH 12, car dans ce dernier cas, il y a une répulsion électrostatique entre le colorant anionique et la surface négative du charbon. Dans le cas du charbon ACAox ( $pH_{PZC} = 2$ ), pour les valeurs de pH 7 et 12, les échantillons se trouvent chargés négativement. Une élévation du pH de 2 à 7 entraîne une diminution forte de la capacité d'adsorption du colorant (valeur proche de celle obtenue à pH=12) sur l'échantillon ACAox (Figure 27c). Par contre la même élévation du pH a peu d'effet sur la diminution de la capacité d'adsorption des échantillons ACA et ACared.



**Figure 27** : Isothermes d'adsorption à 25 °C du colorant anionique colorant réactif anionique C.I. «reactive red» 241 sur a) ACA, b) ACARed et c) ACAox pour différentes valeurs de pH : pH=2 (■), pH=7 (●) et pH=12 (▲). Les courbes représentent les ajustements au modèle de Langmuir.

# **Chapitre II**

**Préparation des carbons activés  
par activation phosphorique  
et caractérisation de la chimie de surface  
et de la texture poreuse**

L'activation chimique est souvent utilisée pour préparer des charbons actifs à partir de déchets de la biomasse [10-24], de la lignine [130] ou du bois [131]. Les agents activants utilisés sont principalement  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{KOH}$ , etc.... Parmi ces agents activants,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  offre plusieurs avantages [130, 132, 133] : 1/ c'est un agent non polluant (comparé à  $\text{ZnCl}_2$ ), 2/ l'élimination est possible par lixiviation dans l'eau, et 3/ le recyclage de cet agent est possible après lavage à l'eau. De plus l'utilisation d'acide phosphorique donne la possibilité de développer des charbons microporeux et/ou mésoporeux dont la surface spécifique dépend de la température d'activation.

L'objectif de cette étude consiste en la préparation de charbons actifs à partir de déchets de marc de café afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile. Namane et al. [21] ont préparé par activation de marc de café avec un mélange de  $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$  un charbon d'une surface BET de  $640 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Cependant, ces auteurs n'ont pas mentionné le ratio d'imprégnation utilisé. Des carbonisats de surface spécifique plus petite ( $120 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) ont aussi été produits à partir de marc de café par la pyrolyse sous atmosphère d'azote à  $800^\circ\text{C}$  dans un four conventionnel [134] ou dans un four micro-onde à  $400^\circ\text{C}$  sous air [18]. En dépit de leurs surfaces spécifiques faibles, il a été montré que ces carbonisats préparés au four micro-onde pouvait adsorber en plus grande quantité les colorants suivants : bleu de méthylène, orange II, et gentiane violet que ceux obtenus par un traitement thermique conventionnel [18]. D'autres publications ont mentionné la préparation de charbons actifs à partir de marc de café [18-21]. Les travaux de Tsunoda et al [19] ont montré que la carbonisation de marc de café à  $500^\circ\text{C}$  pendant 3 h sous atmosphère inerte, suivie d'une activation physique par  $\text{CO}_2$  à  $750\text{--}800^\circ\text{C}$  (1–4 h), ont permis d'obtenir un charbon microporeux (volume microporeux =  $0,3 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ). Evans et al. [11] ont préparé des carbones activés de grande surface spécifique ( $2030 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) par la pyrolyse à  $750^\circ\text{C}$  de marc de café suivie d'une activation à la potasse ( $\text{KOH}$ ) à  $800^\circ\text{C}$ . Nos travaux ont porté sur la préparation de charbons actifs par activation phosphorique à partir de marc de café. L'activation par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a été choisie car il s'agit d'une méthode en une seule étape, qui nécessite une faible température d'activation, dont le rendement est plutôt élevé, et qui permet la formation d'une grande surface spécifique.

Les matériaux adsorbants préparés ont été caractérisés du point de vue de leur physico-chimie de surface et comparés à un charbon actif commercial. Dans la suite du manuscrit le

charbon actif commercial sera nommé CAC et les charbons actifs préparés notés avec l'acronyme CAPs.

Les matériaux adsorbants (à savoir les charbons commerciaux et issus de marc de café) ont été caractérisés chimiquement en effectuant une analyse élémentaire ainsi que par des observations au microscope à balayage électronique pour apprécier la morphologie extérieure des grains. De plus, la caractérisation de la charge de surface du matériau adsorbant a été faite par des essais de détermination des pH des charbons, parallèlement à la méthode de titration de « Boehm » utilisée pour la détermination des différents groupes de surface. L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour évaluer l'effet du taux d'imprégnation sur la perte de masse. L'utilisation de l'IR a permis d'identifier certaines fonctions de surface.

Nous nous sommes également intéressés à la texture du matériau étudiée par adsorption de l'azote à 77 K. L'utilisation de l'équation BET et du t-plot ont permis de déterminer le volume microporeux, l'aire microporeuse, et la surface externe. L'utilisation des méthodes BJH et DFT a permis de déterminer la distribution de la taille des pores. L'adsorption du bleu de méthylène a été utilisée pour évaluer le volume mésoporeux.

## ***II.2.1 Les Charbons actifs***

### **II.2.1.1. Charbon actif végétal commercial (CAC)**

Un charbon actif commercial (CAC) utilisé en traitement des eaux a été étudié afin de comparer ses propriétés d'adsorption aux charbons actifs préparés (CAP). Le CAC (dimension des particules de 1,5 mm, origine : Prolabo) est produit à partir du bois par activation à la vapeur. Ce charbon granulaire a été également broyé et tamisé pour obtenir des particules de diamètre inférieurs à 80  $\mu\text{m}$ .

### **II.2.1.2. Préparation des charbons actifs à partir du marc de café**

#### ***II.2.1.2.1. Mode de préparation***

Le marc de café (Arabica) brut a été lavé avec de l'eau distillée pour éliminer les impuretés (la poussière et des substances hydrosolubles) puis séché à 50°C pendant 48 h avant de subir une activation.

Le marc de café lavé a été imprégné par une masse donnée d'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) en solution aqueuse puis séché à 110 °C pendant 24 h et traité thermiquement à 450 °C dans l'air atmosphérique. La température d'activation de 450°C a été utilisée car tous les carbones activés

provenant de précurseurs issus de la biomasse possèdent les plus grandes surfaces spécifiques lorsqu'ils sont activés dans l'intervalle de température 450 °C-500 °C [13, 24, 131, 136].

Le rapport d'imprégnation ( $X_p$ , % en poids) est défini comme étant le rapport de la masse de  $H_3PO_4$  (g) sur la masse de marc de café sec ayant servi comme précurseur (g). Les propriétés physico-chimiques des charbons actifs préparés avec  $X_p = 30, 60, 120, \text{ et } 180$  % en poids. (respectivement dénommés CAP30, CAP60, CAP120 et CAP180) ont été étudiées.

Le marc du café lavé et séché (20 g) est imprégné pendant 2h par une solution d'acide phosphorique (60 ml) pour former une barbotine. Puis, les suspensions sont soniquées pendant 1h dans un bac à ultrasons (40 kHz) et évaporées à 110 °C pendant 24 h. Les échantillons de marc de café imprégnés et secs sont ensuite chauffés pendant 1h à 450 °C (vitesse de chauffage : 10 °C.min<sup>-1</sup>). Les résidus d'acide phosphorique sont éliminés du charbon actif par lavage (au moins deux semaines) avec de l'eau distillée dans un extracteur Soxhlet à 100 °C. Le lavage est effectué jusqu'à ce que les ions phosphate ne soient pas détectés dans l'eau par un test au nitrate de plomb  $Pb(NO_3)_2$  (0,1M). Les échantillons lavés au Soxhlet ont été également analysés par microanalyse X pour confirmer l'absence de particules résiduelles de phosphate. Après séchage à 110 °C pendant au moins 3h, les matériaux finaux ont ensuite été broyés et tamisés pour obtenir des particules de diamètre < 80 μm.

#### *II.2.1.2.2. Rendement de la production et perte de masse*

*(« burn-off » ) lors du traitement thermique d'activation*

Le "rendement" de synthèse des charbons actifs est défini comme le rapport du poids du charbon actif obtenu ( $W_1$ ) à celui du marc de café sec ( $W_0$ ) :  $\text{rendement}\% = (W_1 / W_0) \times 100$ . Le « burn-off » représente la perte de masse du marc imprégné par l'acide phosphorique due au traitement thermique à l'étape d'activation.

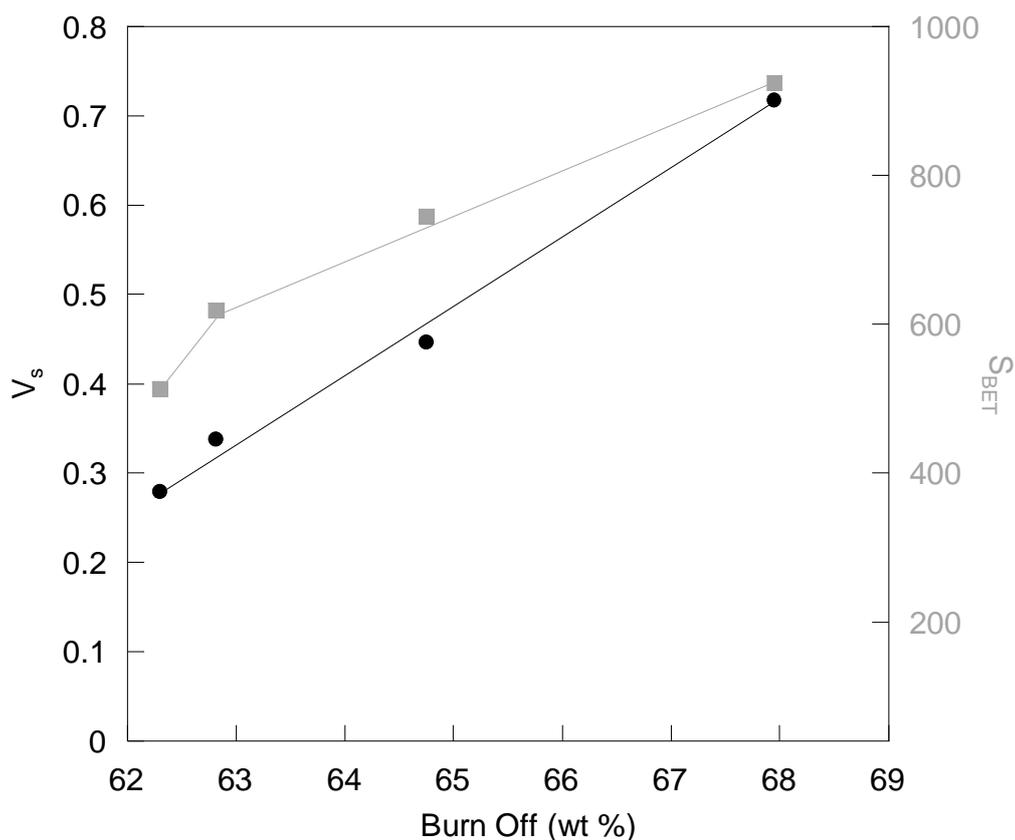
Les rendements obtenus par le processus d'activation (Tableau 5) sont plus élevés que ceux d'une carbonisation simple du même précurseur à la même température (9,5%) ce qui indique que l'activation résulte d'une réaction de  $H_3PO_4$  avec le précurseur qui limite la perte de masse en matière volatile. Les rendements d'activation des charbons actifs préparés sont situés dans la gamme 37,7-32 % (Tableau 5). Ces rendements indiquent que la décomposition du marc de café est plus importante suite à l'augmentation du taux d'imprégnation en acide ( $X_p$ ). Les valeurs de ces rendements sont très comparables à celles obtenues par l'activation de déchets

agricoles par l'acide phosphorique à 450°C [137]. Les pertes de masse (« burn-off ») dues au traitement thermique à 450°C (Tableau 5) sont dans le même ordre de grandeur (environ 62-68 %) et augmentent légèrement avec l'élévation du taux d'imprégnation.

La transformation des matériaux lignocellulosiques en carbone par traitement thermique implique le départ des atomes de O et de H sous la forme de gaz : H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, d'aldéhydes, etc. ou la distillation sous forme d'hydrocarbures plus lourds (goudrons) [131, 138]. Ainsi, le rendement d'activation et le « burn-off » dépendent de la quantité de carbone ayant réagi en formant des liaisons avec des atomes de O et de H. Le rendement le plus faible: 32 % (~ 68 % de « burn-off ») obtenu pour CAP180 avec le taux d'imprégnation le plus élevé peut être causé par l'augmentation de la combustion du carbone par l'excès de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> qui conduit à un élargissement des micropores en mésopores. Ainsi, l'évolution de la teneur en matière volatile du charbon activé chimiquement ne dépend pas seulement de la température de traitement thermique [131] mais également des conditions d'imprégnation [137]. Le « burn-off » des matériaux augmente linéairement avec le volume poreux total et non pas avec la surface BET (l'étude de la structure poreuse est détaillée dans la partie 2.3.2.1) confirmant que ce volume est directement lié à la perte de masse due aux réactions d'activation du marc de café (Figure 28).

**Tableau 5 :** Rendement de production et perte de masse (« Burn-off ») de l'activation chimique des CAPs en fonction du rapport d'imprégnation en acide orthophosphorique.

Rapport (taux) d'imprégnation de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Xp (poids %)	30	60	120	180
Rendement de production de carbones (%)	37,7	37,3	35,2	32,0
Perte de masse (Burn-off ; %)	62,3	62,8	64,7	67,9



**Figure 28** : Evolution de la surface BET ( $S_{BET}$ ; ■) et du volume poreux total ( $V_s$ ; ●) en fonction du « burn off ».

## II.2.2. Caractérisation

### II.2.2.1. Caractérisation chimique

#### II.2.2.1.1. Analyse élémentaire et structure morphologique

Les teneurs en C, H, N, O, S et P (% de masse) des charbons actifs ont été mesurées par analyse élémentaire au "Laboratoire central d'Analyse du CNRS" (CNRS, France). Les compositions élémentaires qualitatives des charbons actifs ont été confirmées par microanalyse X. Les surfaces des échantillons de charbon actif lavés ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) en utilisant un microscope LEO Stereoscan 440 en mode d'électrons rétrodiffusés, couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS, KeveX sigma).

Le tableau 6 montre que les CAPs contiennent principalement du carbone (68-76 %), de l'oxygène (20-13 %), peu d'azote (2%), d'hydrogène (3%) et de phosphore (1%). Quand le rapport d'imprégnation augmente de 30 à 180 %, la teneur en carbone augmente de 68 % (CAP30) à 76 % (CAP180), et la teneur en oxygène diminue de 20 % (CAP30) à 13 %

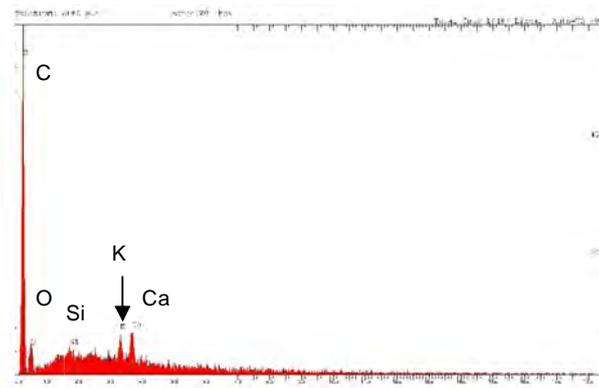
(CAP180). La teneur en hydrogène augmente légèrement, et celle du phosphore diminue légèrement quand la quantité d'agent activant augmente. Par rapport aux charbons préparés, le CAC (Tableau 6) contient une proportion plus grande de carbone et une teneur plus faible en hétéroatomes (la teneur de l'oxygène est seulement de 6 %) de sorte que sa surface est moins acide.

La microanalyse à dispersion d'énergie (MEB/EDS) du CAC indique surtout la présence du carbone (~ 80%) mais également de certains hétéroatomes, tels que K, O, Ca et Si originaires du bois précurseur (Figure 29). La détection de Si et Ca sur les mêmes zones peut indiquer la présence de particules de silicate de calcium ( $\text{CaO.SiO}_2$ ).

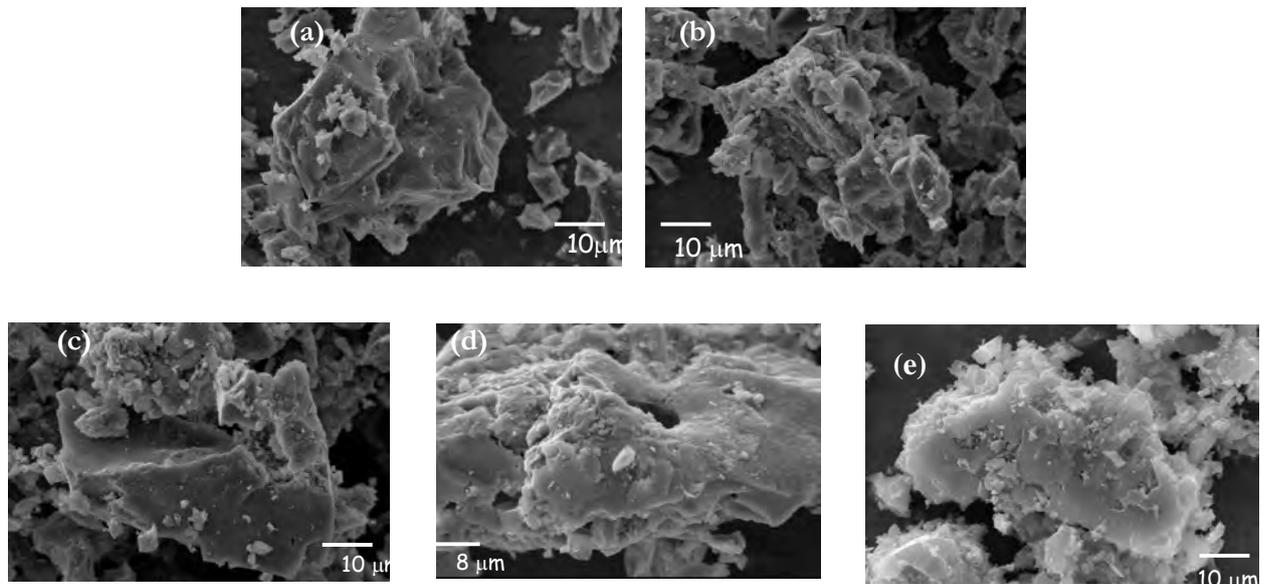
Les images de microscopie électronique à balayage (obtenues par diffusion des électrons secondaires à une échelle d'environ 10  $\mu\text{m}$ ) de la surface des charbons actifs préparés aux taux d'imprégnation de 30, 60 et 120 % (Figure 30 a, b, c) sont presque semblables. Elles montrent une surface relativement hétérogène. En revanche, l'image de MEB de CAP180 (Figure 30 d) montre quelques macropores (diamètre dans la gamme 2-5  $\mu\text{m}$ ) et une morphologie de surface plus lisse. Au contraire des échantillons activés chimiquement, la surface du charbon commercial (CAC) observée par MEB (Figure 30 e) apparaît plus homogène. Malgré un lavage poussé, la présence de phosphore et d'oxygène a été détectée dans les spectres EDS des charbons actifs préparés par activation chimique quel que soit leur rapport d'imprégnation (Figure 31) confirmant les résultats d'analyse élémentaire. La présence de l'élément phosphore ne peut pas être expliquée par le résidu de lavage de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mais est due aux atomes de phosphore liés à la surface de l'oxygène, ou aux atomes de carbone en raison de la réaction de l'acide phosphorique avec ces éléments durant l'activation.

**Tableau 6** : Résultats de l'analyse élémentaire de CAPs et de CAC (% massique).

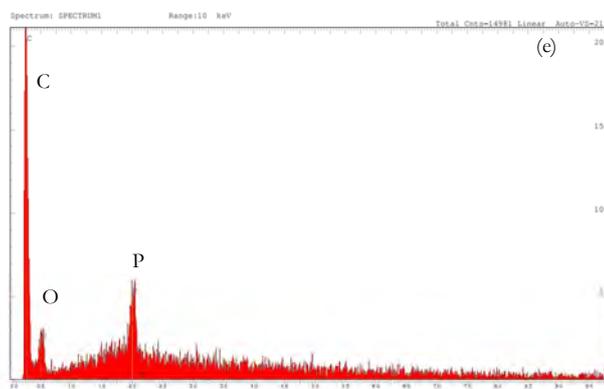
Élément	CAP30	CAP60	CAP120	CAP180	CAC
P (%)	1,47	1,31	1,24	1,00	< 0,04
C (%)	68,75	71,16	73,22	75,85	86,56
N (%)	2,36	2,07	2,24	2,03	0,73
H (%)	3,03	3,18	3,20	3,29	< 0,30
O (%)	20,68	17,83	17,71	13,49	6,21
S (%)	< 0,20	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,28



**Figure 29** : spectre EDS du charbon actif commercial.



**Figure 30** : image MEB des charbons actifs préparés CAP30 (a), CAP60 (b), CAP120 (c), CAP180 (d) et du charbon actif commercial CAC (e).



**Figure 31** : spectre EDS du charbon actif préparé CAP 60.

#### *II.2.2.1.2. pH des charbons, le pH du point de charge zéro $pH_{PZC}$ et les groupes fonctionnels de surface*

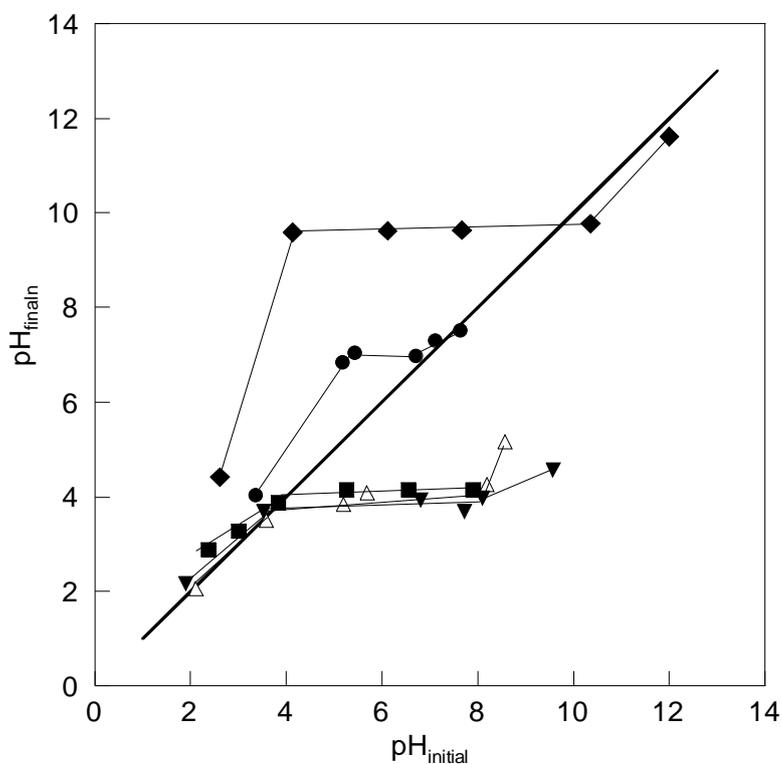
Le pH de chaque charbon actif a été mesuré dans une suspension d'eau distillée (12,5 ml) de 0,5 g d'adsorbant après ébullition et puis refroidissement à la température ambiante.

Le  $pH_{PZC}$  a été déterminé par la méthode de dérive du pH [139]. Le pH d'une suspension déoxygenée (barbotage de  $N_2$  pendant 1h) de charbon actif (0,15 mg) dans une solution aqueuse de NaCl (50 ml à  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ) a été ajusté à des valeurs initiales successives entre 2 et 12. Les suspensions ont été agitées sous  $N_2$  pendant 48h et le pH final a été mesuré et tracé en fonction du pH initial. Le  $pH_{PZC}$  est déterminé à la valeur pour laquelle le  $pH_{\text{final}}$  est égal au  $pH_{\text{initial}}$ . (Le  $pH_{PZC}$  est le point où la courbe  $pH_{\text{final}} = pH_{\text{initial}}$  intercepte la ligne  $pH_{\text{final}} = pH_{\text{initial}}$ ).

Les titrages de Boehm quantifient les groupes de surface acides oxygénés et basiques sur les charbons actifs [140]. Dans cette étude, des groupes fonctionnels de surface carboxyliques ( $R-COOH$ ), lactone ( $R-OCO$ ), phénol ( $Ar-OH$ ), carbonyles ou quinone ( $RR'C=O$ ) et les groupes basiques ont été déterminés. Quatre réactifs basiques différents ont été utilisés: éthyloxyde de sodium ( $NaOC_2H_5$ ), hydroxyde de sodium ( $NaOH$ ), carbonate de sodium ( $Na_2CO_3$ ) et bicarbonate de sodium ( $NaHCO_3$ ). Les groupes fonctionnels ont été quantifiés en supposant que  $NaOC_2H_5$  a réagi avec tous les groupes ;  $NaOH$  n'a pas réagi avec les groupes de  $RR'C=O$  ;  $Na_2CO_3$  ne réagit pas avec les groupes de  $RR'C=O$  et de  $R-OH$  ; et que  $NaHCO_3$  réagit seulement avec des groupes  $R-COOH$ . Le charbon a été également titré par l'acide chlorhydrique ( $HCl$ ) afin d'estimer la quantité de groupes basiques dans le matériau.

Du point de vue expérimental, environ 0,15 g de chaque échantillon (CAPs ou CAC) a été agité dans un flacon en polyéthylène fermé avec 50 ml d'une solution aqueuse 0,01 mol.L<sup>-1</sup> de réactif (NaOH, ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ou NaHCO<sub>3</sub>, ou HCl). Dans le cas de NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, seulement 0,1 g de charbon a été ajouté dans 50 ml de solution 0,01 mol.L<sup>-1</sup>. Les mélanges ont été agités pendant 48 h à une vitesse constante : 150 t/min à la température ambiante. Ensuite, les suspensions ont été filtrées sur des filtres à membrane à 0,45µm (Durapore®-Millipore). Pour déterminer la teneur en groupes oxygénés, des titrages en retour du filtrat (10 ml) ont été réalisés avec HCl standard (0,01 mol.L<sup>-1</sup>). Les teneurs en groupes basiques ont été également déterminées par le titrage en retour du filtrat par NaOH (0,01 mol.L<sup>-1</sup>) après agitation du charbon actif (150 mg) dans HCl (0,01 mol.L<sup>-1</sup>) pendant 48 h.

La Figure 32 montre le graphique de la dérive de pH pour chaque échantillon de carbone activé à partir duquel les pH<sub>PZC</sub> sont déduits. Le pH du charbon et la teneur en groupes fonctionnels oxygénés des charbons actifs (CAC et CAPs) obtenus par les titrages de « Boehm » sont reportés dans le tableau 7.



**Figure 32 :** Évolution du pH final en fonction du pH initial : méthode de dérive de pH ; CAP30 (▼), CAP60 (Δ), CAP120 (■), CAP180 (●) et CAC (◆).

Les valeurs de pH sont très semblables aux valeurs de  $pH_{PZC}$  quel que soit le charbon actif (Tableau 7). Les valeurs de  $pH_{PZC}$  de CAP30, CAP60 et CAP120 sont très semblables et autour de 3,7. Les valeurs de  $pH_{PZC}$  de CAC et de CAP180 sont plus élevées et égales à 9,8 et à 7,4 respectivement. Le CAC est plutôt un charbon basique en accord avec sa faible teneur en oxygène. La valeur presque neutre du  $pH_{PZC}$  pour CAP180 (7,4) par rapport à d'autres CAPs ( $pH_{PZC} \sim 3,7$ ), peut être attribuée à l'augmentation du rapport d'imprégnation d'acide phosphorique à un certain niveau qui diminue la teneur d'oxygène sur la surface (Tableau 6).

Les titrages de « Boehm » du CAC (Tableau 7) montrent moins de groupes acides que de groupes basiques confirmant son caractère basique. Les CAPs obtenus à partir des rapport d'imprégnation 30, 60, et 120 % contiennent principalement des groupes carboxyliques et phénoliques (Tableau 7) expliquant leur caractère acide. L'augmentation du rapport d'imprégnation à 180% en masse donne un carbone ayant une très petite quantité de groupes lactoniques et induit une diminution de la teneur en groupe carboxylique et une augmentation de la teneur en carbonyle. Ainsi, le charbon CAP180 est plus riche en groupes de surface oxygénés possédant des valeurs élevées de  $pK_a$ , si bien que ce charbon est moins acide ( $pH=6,9$ ) que les charbons préparés aux rapports d'imprégnation plus faibles.

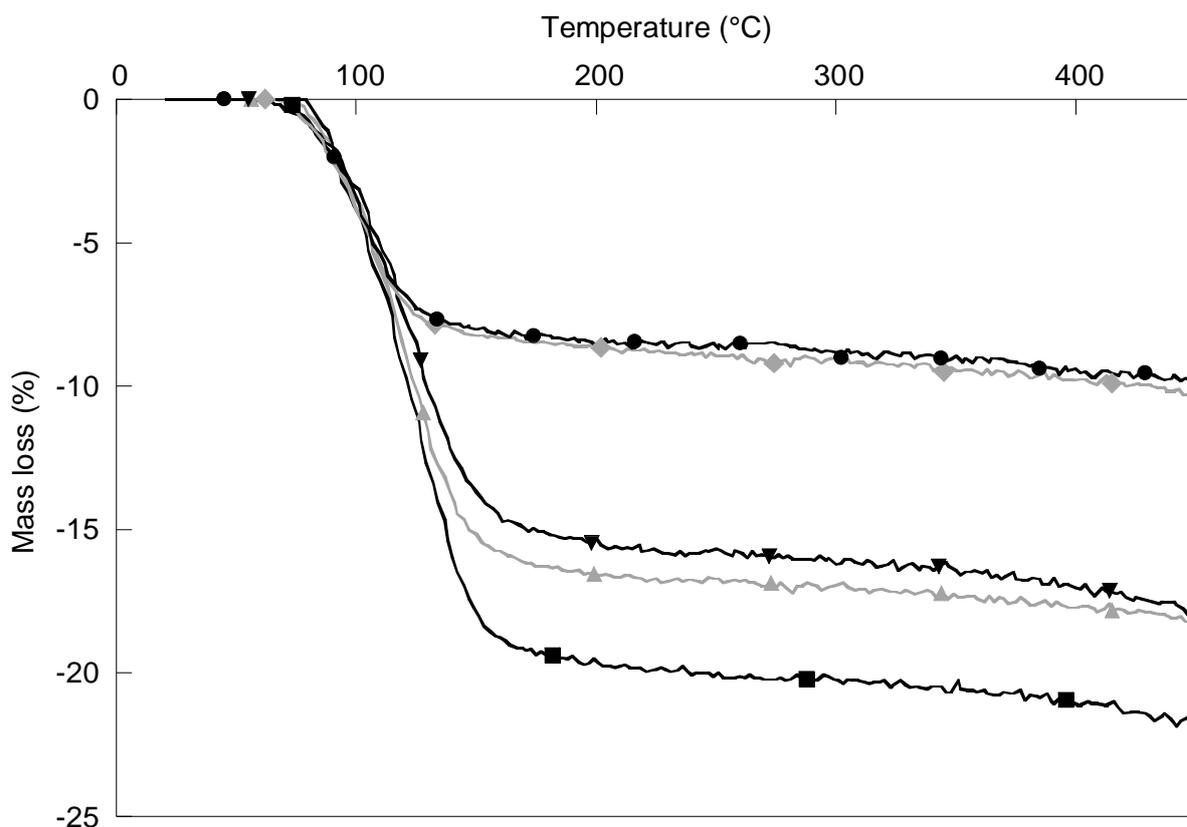
**Tableau 7:** Caractéristiques chimiques de surface des charbons actifs.

Charbon	CAP30	CAP60	CAP120	CAP180	CAC
Groupes carboxyliques (meq.g <sup>-1</sup> )	0,466	0,390	0,266	0,266	0,000
Groupes lactones (meq.g <sup>-1</sup> )	0,200	0,200	0,234	0,014	0,000
Groupes phénoliques (meq.g <sup>-1</sup> )	0,709	0,700	1,033	0,786	0,416
Groupes carbonyles (meq.g <sup>-1</sup> )	0,125	0,133	0,124	0,434	0,934
Groupes oxygénés totaux (meq.g <sup>-1</sup> )	1,500	1,312	1,657	1,500	1,350
Groupes basiques totaux (meq.g <sup>-1</sup> )	0,000	0,000	0,000	0,000	1,466
pH	3,7	3,6	3,6	6,9	9,7
$pH_{PZC}$	3,7	3,6	3,9	7,4	9,8

### *II.2.2.1.3. Analyse Thermogravimétrique (ATG)*

Afin de détecter l'effet du rapport d'imprégnation d'acide phosphorique utilisé pour l'activation chimique sur la perte de masse, les échantillons de marc de café brut, de CAPs et de CAC ont été caractérisés par analyse thermogravimétrique (ATG). Environ 200 mg d'échantillon ont été chauffés de 25°C à 450°C avec une vitesse de chauffage de 10 °C.min<sup>-1</sup> sous un débit d'azote.

L'évolution de la perte en masse du marc de café durant le traitement thermique à l'air peut être divisée en quatre étapes : 1) au-dessous de 150°C, la perte de masse est due à la déshydratation des matériaux ; 2) la deuxième étape (150°C<T<450°C), qui correspond à la carbonisation primaire, se traduit par une plus grande perte de masse (55%) et les principales matières volatiles et les goudrons sont éliminés vers 450°C ; 3) entre 450 et 550°C, la perte de masse est due à la carbonisation du marc de café ; 4) au-dessus de 550°C on observe aucune perte de masse comme le matériel est presque totalement carbonisé (la perte de masse atteinte est égale à 96,5%). La teneur en cendre du marc de café est alors d'environ 3,5 % en accord avec l'analyse élémentaire des CAPs (tableau 6) qui indique une teneur de 3-4% massique en éléments inorganiques autres que ceux qui ont été analysés (P, C, N, O, H et S).



**Figure 33:** pertes de masse (%) en fonction de la température (°C) obtenue par ATG sous atmosphère d'azote pour les charbons CAC (♦), CAP30 (▼), CAP60 (▲), CAP120 (■), et CAP180 (●).

Les courbes d'ATG du CAC et des CAPs (Figure 33) montrent une première diminution de la masse au-dessus de 150°C, attribué à l'élimination de l'eau physisorbée dans les micropores et les mésopores. Cette perte de masse est supérieure à 15% pour des rapports d'imprégnation inférieurs à 120% massique et atteint 8% pour les charbons CAP180 et CAC confirmant que ces charbons sont moins hydrophiles car ils contiennent moins de groupes de surface oxygénés (Tableaux 6 et 7).

La deuxième petite perte de masse mesurée sur le plateau entre 170°C et 450°C peut être interprétée en terme de décomposition des groupes chimiques de surface oxygénés. Les pertes de masse correspondantes sont respectivement égales à 1,75%, 1,76% et 1,51% pour les charbons CAP30, CAP120 et CAP180. Des pertes en masse plus petites ~1% sont mesurées dans la même gamme de température pour les carbonés CAP180 et CAC ce qui est en accord avec les plus petites quantités de groupes fonctionnels oxygénés déterminées par la méthode de titrage de « Boehm » sur ces charbons (Tableau 7) et les teneurs plus faibles en oxygène détectées par l'analyse élémentaire (Tableau 6).

#### II.2.2.1.4. Études par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Des études par spectroscopie-infrarouge (en transmission) des charbons actifs ont été effectuées sur un spectromètre IR-TF NICOLET 380 à la température ambiante (nombre d'onde compris entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ ). Des pastilles constituées d'un mélange de 0,6 mg de charbon actif et de 200 mg de KBr ont été pressées à 350 MPa, et séchées au four pendant 48 h à 110°C avant l'analyse.

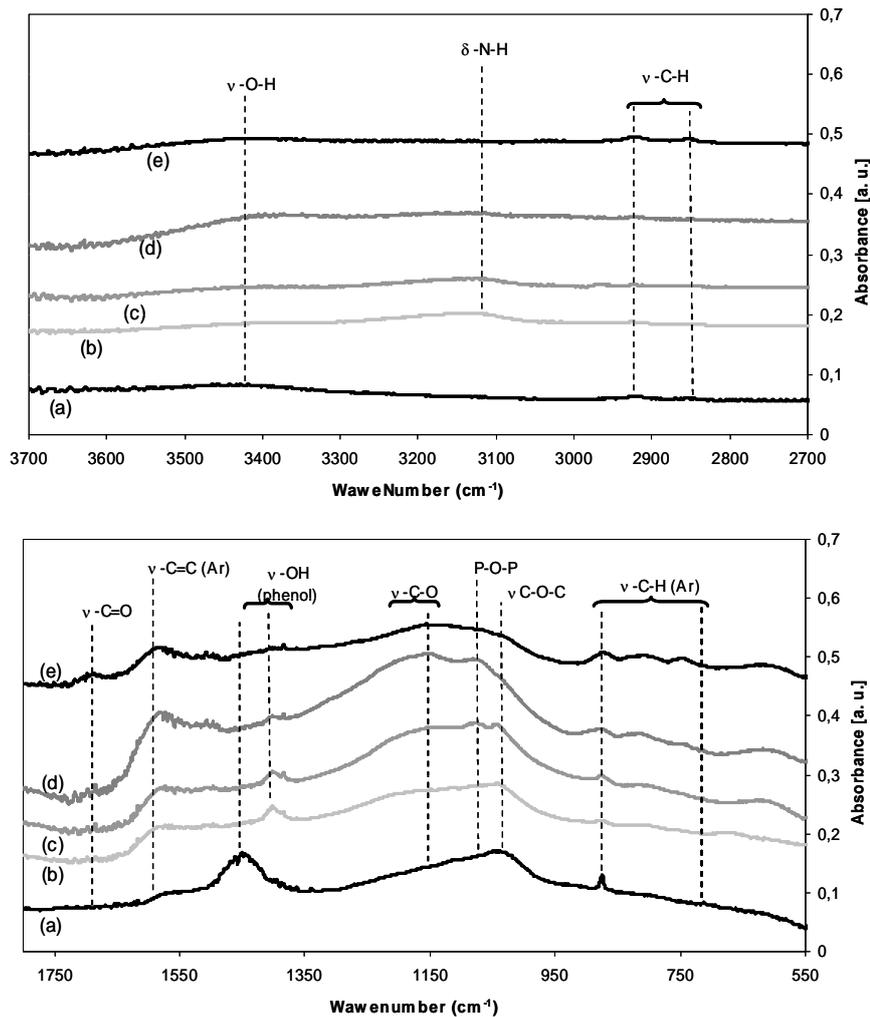


Figure 34 : Spectres de FTIR de charbons actifs : CAC (a), CAP30 (b), CAP60 (c), CAP120 (d), et CAP180 (e).

Les spectres infrarouges des charbons CAPs et CAC sont représentés sur la Figure 34. Les bandes les plus intenses sont reportées dans le Tableau 8. La large bande d'absorption à 3600–3300  $\text{cm}^{-1}$  avec un maximum vers 3400  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique de la vibration d'élongation (stretching) de l'hydrogène des groupes hydroxyles (de carboxyles, phénols ou alcools) et de

l'eau dans les charbons actifs (Figure 34). Une autre large bande à  $\sim 3150 \text{ cm}^{-1}$  est observée dans les CAPs obtenus aux faibles teneurs en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Figure 34b et c). Cette large bande attribuée aux vibrations de déformation «bending» de NH (en amide) disparaît sur les spectres IR des CAPs après l'augmentation du rapport d'imprégnation jusqu'à 120% en masse. Ceci est compatible avec la légère diminution de l'élément azote observée lors de l'augmentation de  $X_p$  (rapport d'imprégnation) (Tableau 6).

Le spectre de IRTF du charbon actif commercial et de CAP180 (rapport 180 % massique) montrent des bandes d'absorption à  $2930$  et  $2860 \text{ cm}^{-1}$  résultant principalement des vibrations d'élongation des C–H aliphatiques, dans les groupes méthoxyles aromatiques. Ces bandes ( $\nu(\text{C–H})$  à  $2930$  et  $2860 \text{ cm}^{-1}$ ) sont beaucoup plus faibles (et presque indétectables) pour les CAPs issus des faibles taux d'imprégnation (CAP30, CAP60, et CAP120). Les bandes à  $885$ ,  $818$ ,  $756$ ,  $700 \text{ cm}^{-1}$  sont dues au mode de déformation hors du plan de C–H dans des cycles aromatiques différemment substitués et elles sont élargies quand le rapport d'imprégnation augmente.

La petite bande vers  $1700 \text{ cm}^{-1}$  est habituellement attribuée aux vibrations de «stretching» (élongation) de C=O des cétones, aldéhydes, lactones ou des groupes carboxyliques. L'intensité de cette bande augmente au fur et à mesure que le rapport d'acide phosphorique croît, en accord avec les résultats des titrages de «Boehm» (Tableau 7). En tenant compte du fait que le caractère acide des CAPs diminue pour  $X_p$  supérieur à 120% (Tableau 7), l'intensité élevée de la bande IR des carbonyles dans le charbon CAP180 et l'absence des groupes carboxyliques comme observée précédemment par des titrages de «Boehm» suggère la présence de groupes cétone.

Les spectres des charbons préparés et du charbon actif commercial montrent également une forte bande à  $1600\text{--}1580 \text{ cm}^{-1}$  due aux vibrations des liaisons C=C dans les cycles aromatiques.

La région vers  $1400 \text{ cm}^{-1}$  donne une certaine idée de l'abondance relative des groupes  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$ . La bande intense à  $\approx 1450 \text{ cm}^{-1}$  observée sur le spectre du CAC peut être attribuée à la fois aux vibrations de déformation («bending») de  $\text{CH}_2$  et/ou à la bande de déformation («bending») de O–H soutenue par l'existence des phénols puisque que ce charbon actif ne contient pas de groupes carboxyliques. Cependant, cette bande n'est pas observée dans les CAPs qui contiennent des quantités plus élevées de groupes phénoliques. La bande des vibrations de déformation de O–H est observée à  $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$  dans les charbons préparés (CAPs) et elle diminue avec l'augmentation du rapport d'imprégnation comme prévu par la diminution du caractère acide observée précédemment par la mesure de pH et les titrages de «Boehm». Une

bande d'absorption caractéristique du groupe méthyle (vibrations de déformation des CH dans CH<sub>3</sub>) est observée près de 1390 cm<sup>-1</sup> dans tous les spectres infrarouges des CAPs.

Tous les spectres (Figure 34) montrent également une large bande dans la région spectrale entre 1300 et 900 cm<sup>-1</sup> avec des maximums à 1165, 1080 et 1050 cm<sup>-1</sup> pour les CAPs. La large bande à 1300–1000 cm<sup>-1</sup> est communément décrite dans les carbones oxydés, et elle a été attribuée à l'élongation de C–O dans les groupes acides, alcools, phénols, éthers et esters, mais cette bande est également caractéristique du phosphore et des composés phosphocarbonés présents dans les charbons actifs activés par l'acide phosphorique [141]. Comme les bandes d'absorption de beaucoup des composés de l'oxygène et du phosphore sont superposées dans cette région, l'interprétation est difficile. L'épaule à 1080–1070 cm<sup>-1</sup> est attribué à la liaison chimique ionisée P<sup>+</sup>–O<sup>-</sup> dans les esters de phosphate acides [141] et aux vibrations symétriques dans les chaînes P–O–P (polyphosphate) [142]. Ces bandes sont de mieux en mieux définies lorsque le ratio d'imprégnation en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> augmente et sont absentes dans le charbon actif commercial préparé par activation à la vapeur. Le CAC montre dans la région 900-1300 cm<sup>-1</sup> un maximum à 1050 cm<sup>-1</sup> et un épaule à 1165 cm<sup>-1</sup>. Le maximum à 1050 cm<sup>-1</sup> est également observé dans les signaux de IR des charbons préparés et est moins prononcé dans le spectre IR de CAP180. L'évolution de l'intensité de cette bande (à 1050 cm<sup>-1</sup>) est attribuée à l'élongation asymétrique de C–O–C, ce qui est compatible avec la concentration en lactones qui tend vers zéro dans l'échantillon CAP180. L'épaule à 1165 cm<sup>-1</sup>, qui est plus visible sur le spectre des CAPs que sur celui du CAC est attribué aux vibrations d'élongation de C–O (1165 cm<sup>-1</sup>) des phénols, acides, éthers et / ou groupes d'esters [143].

Conformément à la référence [141], l'épaule à 990-1000 cm<sup>-1</sup> qui est observé clairement seulement dans le spectre de CAP180, pourrait correspondre aux vibrations d'élongation de P–O–C (aliphatique), d'élongation asymétrique de P–O–C (aromatiques), d'élongation de P–O dans >P=OOH, de déformation de P–OH, d'élongation asymétrique P–O–P dans les polyphosphates et/ou d'élongation asymétrique de PO<sub>2</sub> et de PO<sub>3</sub> dans des complexes phosphate-carbone.

Pour conclure sur la caractérisation par infrarouge, les changements les plus importants sur l'activation du marc de café sont dus à l'augmentation du taux d'imprégnation de 30% à 180%. Ils sont d'une part le développement des groupes carbonyles (augmentation de l'intensité de la bande à 1700 cm<sup>-1</sup>) et d'autre part l'augmentation de la teneur en groupes phosphorés (bandes à 1080–1070 cm<sup>-1</sup>, à 1000–990 cm<sup>-1</sup>). En outre, suite à l'augmentation du ratio d'acide phosphorique de 120 à 180%, des changements importants de la chimie de surface se

produisent : 1/ diminution de l'intensité de la bande de C-O-C (à 1050 cm<sup>-1</sup>) en concomitance avec l'absence des groupes lactoniques ; 2/ diminution de l'intensité de la bande attribuée à la déformation de O-H (à 1450 cm<sup>-1</sup>) tandis que la teneur en groupes carboxyliques et phénols diminuent dramatiquement ; et 3/ intensification des bandes liées aux groupes contenant du phosphore se traduisant par un épaulement qui apparaît à 1000–990 cm<sup>-1</sup>. Tous ces changements produisent une augmentation du pH du CAP180 par rapport aux charbons préparés à une moindre teneur en acide phosphorique.

Tableau 8 : Bandes infrarouges observées dans les spectres IR-TF de CAC et de CAPs

Position de bande (cm <sup>-1</sup> )	Attribution <sup>a</sup>	Position de bande (cm <sup>-1</sup> )	Attribution <sup>a</sup>
3400	ν (O-H)	1200	ν <sub>as</sub> (=C-O-C)
3150	ν (N-H)	1165	ν (C-O)
2930, 2860	ν (C-H)	1080	ν (P-O-P), ν (P-O <sup>+</sup> )
1700	ν (C=O)	1050	ν <sub>as</sub> (C-O-C)
1590	ν (C=C), cycle aromatique	885, 818, 756, 700	γ (C-H)
1510		618	γ (O-H)
1450	ν (C-C), cycle aromatique		
1450. 1400			
1390	δ <sub>as</sub> (de CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> ciseau) δ (O-H) δ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )		

<sup>a</sup> ν, stretching (élongation); δ, déformation «bending» (dans le plan) ; γ, déformation «bending» (hors du plan) ; s, symétrique ; as, asymétrique.

## II.2.2.2. Caractérisation de la texture poreuse

### II.2.2.2.1. La texture poreuse observée par adsorption/désorption de N<sub>2</sub> à 77 K

Les isothermes d'adsorption–désorption de N<sub>2</sub> des charbons actifs ont été mesurées au moyen d'un sorptomètre automatisé (ASAP 2020, Micromeritics) à la température de l'azote

liquide (77 K). Préalablement à l'analyse, les échantillons de charbon ont été dégazés à 300°C pendant 12 h sous vide. Les aires des surfaces spécifiques ( $S_{\text{BET}}$ ) des charbons actifs ont été calculées en utilisant l'équation BET (Brunauer-Emmett-Teller) en considérant une aire de la molécule d'azote de 0,162 nm<sup>2</sup>. Le volume microporeux et l'aire de la surface microporeuse ont été déterminés par la méthode t (t-plot) [144]. L'aire de la surface externe (c'est à-dire la surface couverte par le volume mesoporeux et macroporeux) a été calculée par la différence entre l'aire de la surface BET et celle de la surface microporeuse calculée à partir du t-plot. Le volume total des pores a été estimé comme étant le volume d'adsorbat (N<sub>2</sub>) liquide adsorbé à une pression relative de  $P/P_0=0,99$ . En outre, la distribution de la taille des pores BJH a été déterminée en utilisant la méthode de Barret-Joyner-Halenda (BJH) appliquée sur la boucle d'hystérésis d'adsorption/désorption en assumant un modèle de pores ouverts de forme cylindrique [145]. La théorie de la fonctionnelle de densité non locale (NLDFT) a été appliquée pour estimer la distribution de taille de pores sur la base d'un modèle géométrique de pores en fente. Les isothermes obtenues pour le calcul NLDFT ont été déterminés en fixant des doses d'azote adsorbé incrémentées de 5 cm<sup>3</sup>/g (STP).

La Figure 35 montre les isothermes d'adsorption–désorption de N<sub>2</sub> des charbons actifs (CAPs et CAC). L'isotherme de CAP30 est typique des matériaux microporeux (type Ia) où le remplissage des micropores peut se produire par le remplissage primaire à  $P/P_0$  très faible [144]. Dans le cas de CAP60 et de CAP120, les isothermes sont typiques des matériaux microporeux où peut se produire un remplissage coopératif dans des micropores plus larges (type Ib) sur une gamme de  $P/P_0$  plus élevée que dans le type Ia [145]. Néanmoins, pour CAP120, le plateau n'est pas clairement atteint, ce qui indique un élargissement des pores. Cette isotherme montre une boucle d'hystérésis de type H<sub>4</sub>, caractéristique de pores en forme de fente. Et enfin, le CAP180 et le CAC montrent des isothermes de type IIb avec une adsorption importante à faible  $P/P_0$ , et une boucle d'hystérésis de type H<sub>4</sub>, indiquant la présence simultanée de micro et mésopores. La boucle d'hystérésis pour le CAC est moins prononcée que pour CAP180 ce qui signifie que le volume mésoporeux de ce dernier carbone est le plus grand.

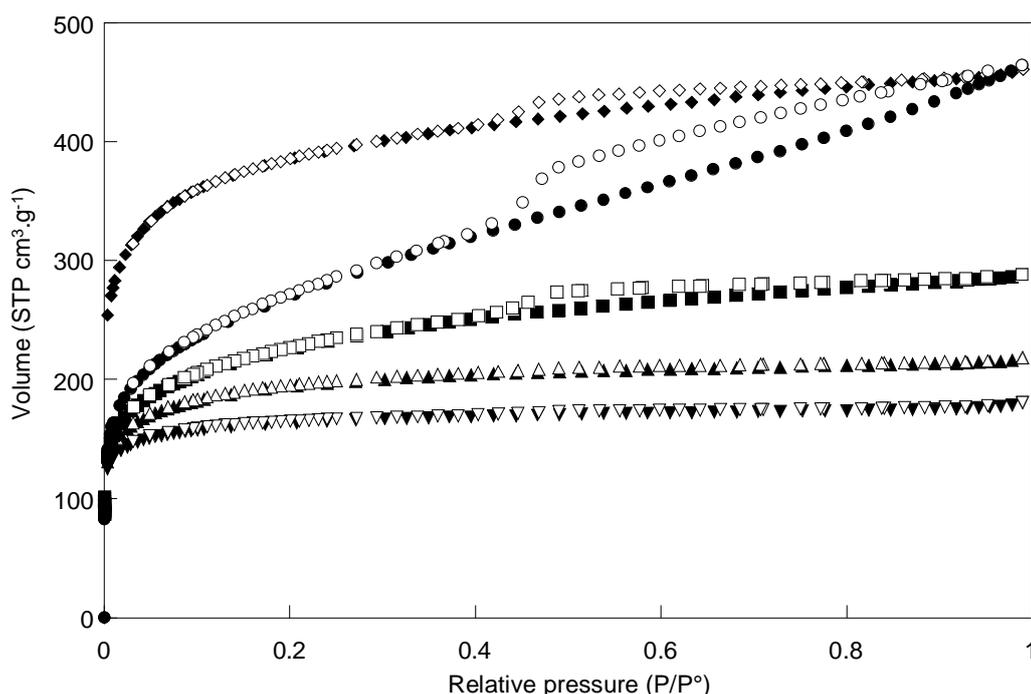


Figure 35 : isothermes d'adsorption (symbole plein)/désorption (symbole vide) de N<sub>2</sub> à 77 K sur les charbons actifs : CAP30 (▼), CAP60 (▲), CAP120 (■), CAP180 (●) et CAC (◆).

Les valeurs des aires de la surface BET ( $S_{\text{BET}} = 514-925 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) mentionnées dans le Tableau 9 sont comparables à celles d'autres charbons produits à partir de marc de café [20, 21] mais elles sont inférieures à celle du charbon commercial CAC ( $1440 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). L'aire  $S_{\text{BET}}$  et l'aire de la surface externe augmentent avec  $X_p$ , légèrement pour des faibles ratios d'imprégnation et plus fortement au-dessus de 120 % en masse. En revanche, l'aire de la surface microporeuse déduite par la méthode t (t-plot) diminue presque linéairement de  $X_p=30$  à 180%. Les CAPs sont plus ou moins microporeux en fonction du rapport d'imprégnation (Tableau 9). Quand le rapport d'imprégnation augmente (Figure 36), le volume microporeux des CAPs diminue et le volume mésoporeux augmente. Les CAPs obtenus pour de faibles rapports d'imprégnation ( $X_p = 30$  et 60 % massique) sont essentiellement microporeux comme prévu par le profil des isothermes d'adsorption qui dénote un genou prononcé (Figure 35). Par exemple, les mésopores représentent seulement ~23% du volume total des pores pour CAP30 et ~ 93% pour CAP180 (Figure 36). Quand les quantités de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  augmentent, des pores de tailles plus larges se développent de sorte que pour des ratios  $X_p$  plus élevés que 60%, les charbons préparés par activation phosphorique deviennent principalement mésoporeux, si bien que le volume total et le volume mésoporeux augmentent fortement (Figure 36).

Les charbons CAP180 et CAC possèdent approximativement le même volume poreux mais le volume mésoporeux est légèrement plus élevé pour CAP180 (Figure 36). La Figure 37, illustrant les distributions différentielles de la taille des pores BJH (Pore Size Distribution) calculées à partir de la boucle d'adsorption (la distribution de taille de pores calculée à partir de la boucle de désorption montre un pic artefact au diamètre de 4 nm), montre que le CAC produit principalement des pores de diamètres inférieurs à 3 nm tandis que le CAP180 présente une distribution décalée vers les plus grandes tailles des pores (> 3 nm). La différence entre la distribution de taille de pore de CAC et de CAP180 réside évidemment dans la présence d'un plus grand volume poreux pour les diamètres supérieurs à 3 nm. La Figure 37 confirme que les tailles des pores deviennent principalement mésoporeuses pour des degrés d'imprégnation plus grands que 120 % (massique).

La Figure 38, illustrant les distributions de la taille des pores obtenues par DFT, confirme que le CAC présente principalement des pores de diamètres inférieurs à 3 nm tandis que le CAP180 présente une distribution décalée vers des tailles des pores plus grandes (> 3 nm). La distribution de taille de pore par DFT confirme que les tailles des pores deviennent majoritairement mésoporeuses pour des degrés d'imprégnation supérieurs à 120 % tandis que les matériaux préparés aux taux inférieurs sont essentiellement microporeux.

D'autres auteurs [12, 131, 136] ont relaté pour d'autres précurseurs lignocellulosiques, que la quantité d'acide phosphorique joue sur le développement de la porosité. Jagtoyen et al. [131] ont tenté de donner une explication au processus d'activation, en proposant que  $H_3PO_4$  réagit à l'intérieur de la structure interne de la cellulose pour produire une dépolymérisation conduisant à une augmentation du volume de pore (volume poreux) et donc à une expansion du volume global. En outre, ces auteurs ont montré que quand la quantité d'acide  $H_3PO_4$  utilisé pour l'activation augmente, le volume auquel il accède et la teneur en divers polyphosphates associés sont également augmentés, si bien qu'il en résulte un plus grand volume poreux avec une taille des pores élargie, ce qui donc favorise la formation des mésopores [131]. Le CAP180 possède une teneur élevée en mésopore, et il pourrait être un excellent adsorbant pour les polluants organiques de taille moléculaire moyenne (> 2 nm).

**Tableau 9:** propriétés de texture obtenues par des études d'adsorption/désorption de N<sub>2</sub> à 77 K.

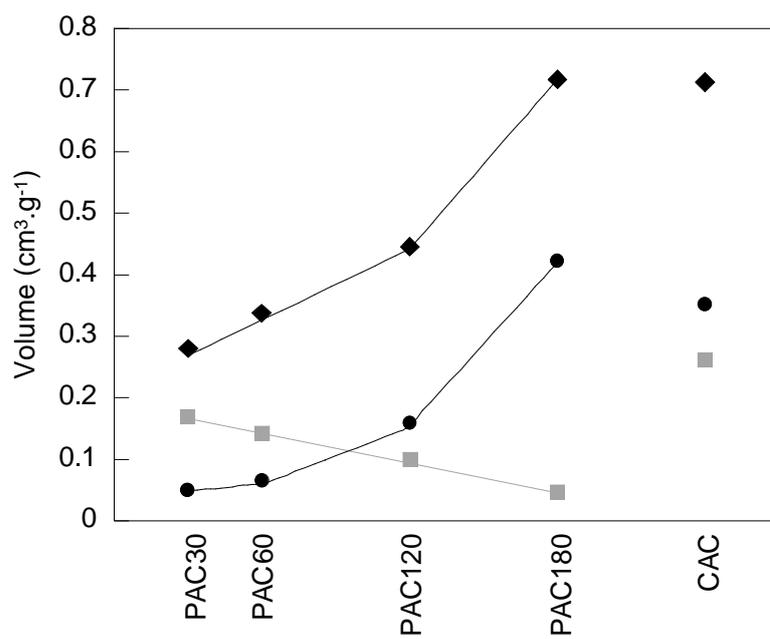
		CAP 30%	CAP 60%	CAP 120%	CAP 180%	CAC
Aire de la surface totale S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	BET*	514	618	745	925	1440
Aire de la surface microporeuse (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	T-Tracé (t-Plot)	311	243	158	60	638
Aire de la surface externe S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	T-Tracé (t-Plot)	202	376	587	864	802
Aire de la surface Mésoporeuse(m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Adsorption de BJH <sup>+</sup>	64	87	206	433	511
	Désorption de BJH <sup>+</sup>	103	205	417	821	495
Volume total des pores (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Adsorption du point unique «single point <sup>#</sup> »	0,280	0,338	0,446	0,718	0,713
Volume microporeux (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	T-Tracé (t-Plot)	0,169	0,143	0,100	0,046	0,262
	DFT	0,182	0,203	0,195	0,211	0,368
Volume mésoporeux (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Adsorption de BJH <sup>+</sup>	0,050	0,066	0,160	0,423	0,352
	Désorption de BJH <sup>+</sup>	0,066	0,124	0,279	0,666	0,331

\* : calculé dans la gamme de P/P<sub>0</sub> 0,05-0,30

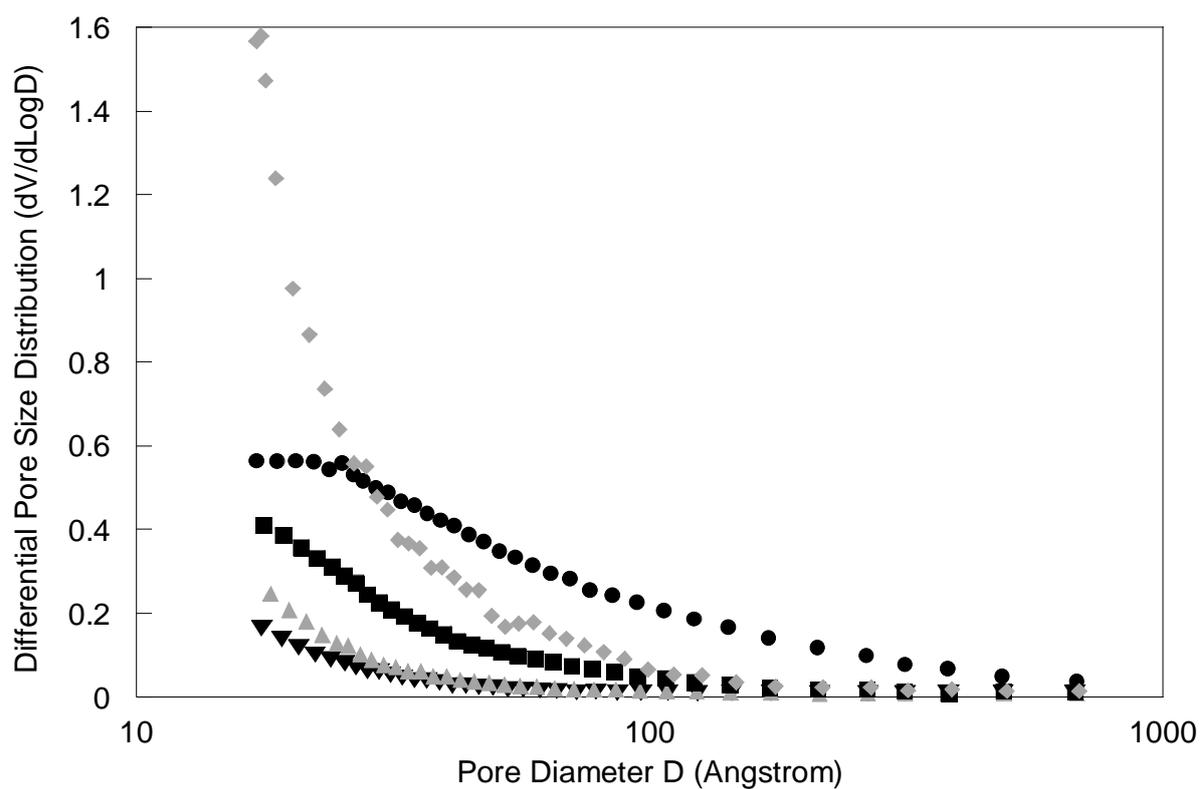
<sup>+</sup> : Aire de la surface cumulative BJH (Barrett Joyner Halenda) des pores de diamètre entre 17 Å et 1000 Å

<sup>#</sup>: à P/P<sub>0</sub> = 0,99 pour CAC et CAPs

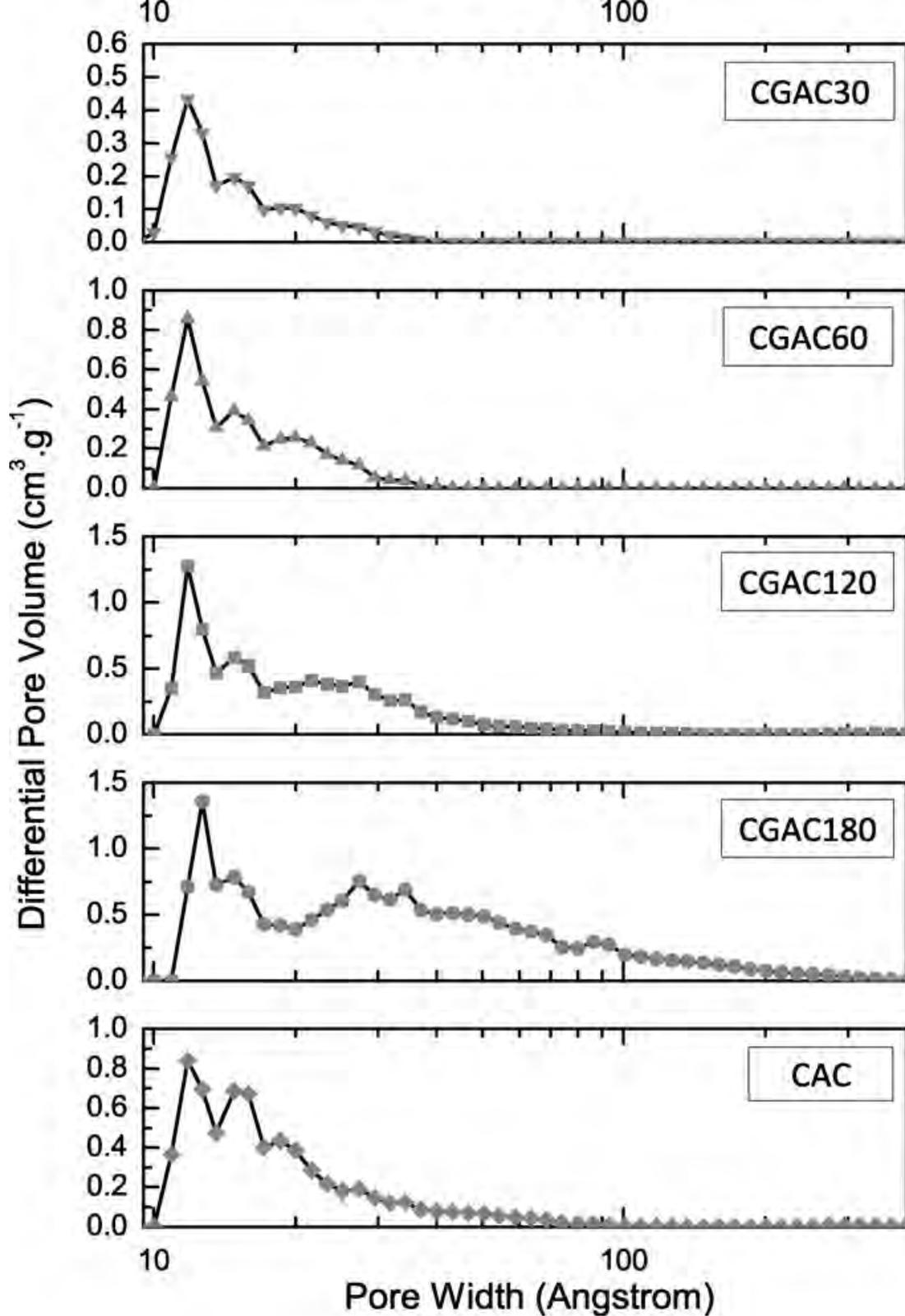
<sup>‡</sup>: diamètre moyen des pores (4Volume/Aire)



**Figure 36:** Volume des pores des charbons actifs (en fonction de  $X_p$  % en mass pour les CAPs issus du marc de café) : volume total (◆), volume microporeux (■) et volume mésoporeux (●) (déterminés à partir du «t-Plot» et du modèle BJH).



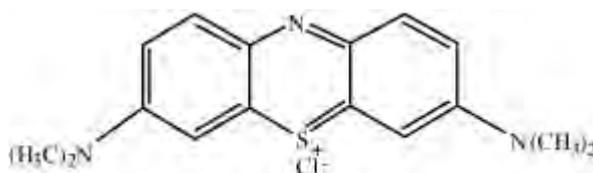
**Figure 37:** Distribution différentielle de la taille des pores calculée par la méthode BJH à partir de la boucle d'adsorption des charbons actifs préparés (CAPs): CAP30 (▼), CAP60(▲), CAP120 (■) et CAP180 (●) et du charbon actif commercial (CAC : ◆).



**Figure 38:** Distributions différentielles de la taille de pore des CAPs calculées par la méthode DFT: CAP30 (▼), CAP60 (▲), CAP120 (■) et CAP180 (●) et du charbon actif commercial (CAC : ◆).

#### II.2.2.2.2. Caractérisation par adsorption du colorant bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (BM) possède un poids moléculaire de  $373,9 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$ , qui correspond au chlorhydrate de bleu de méthylène trihydraté. La formule moléculaire du BM est  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (CAS 7220-79-3). La structure moléculaire de ce colorant est représentée sur la Figure 39.



**Figure 39 :** Formule chimique du bleu de méthylène.

En raison de sa taille ( $1,43 \times 0,1 \times 0,40 \text{ nm}^3$ ), le célèbre colorant cationique bleu de méthylène est couramment utilisé pour sonder le volume mésoporeux des charbons actifs par des expériences d'adsorption [146]. Une solution mère de BM avec une concentration de 1000 mg/l a été préparée en mélangeant une quantité appropriée de BM avec de l'eau distillée. La solution mère a été convenablement diluée par l'eau distillée à la concentration initiale désirée. Ainsi, l'adsorption du bleu de méthylène (Sigma-Aldrich, teneur en colorant  $\geq 82 \%$ ) a été étudiée sur les CAPs et le CAC. Des études d'adsorption ont été réalisées avec 100 mg de charbon actif introduit dans 100 mL de solution de BM avec différentes concentrations initiales dans la gamme 0 - 1000  $\text{mg.L}^{-1}$ . Le pH des suspensions a été ajusté à pH=6, en utilisant des solutions d'acide nitrique ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) ou de l'hydroxyde de sodium ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). L'équilibre d'adsorption du BM sur les matériaux a été atteint après 24h d'agitation à  $25^\circ\text{C}$  et à 300 t/mn. Après filtration (filtres de papier Whatman N° 5), les concentrations à l'équilibre de BM ont été déterminées par spectrophotométrie à 665 nm (Shimadzu UV-2101PC).

Cette longueur d'onde correspond au pic d'absorption maximum du BM. La quantité à l'équilibre de BM adsorbé sur les charbons ( $q_e$  en  $\text{mg.g}^{-1}$ ), a été calculée par l'équation suivante :  $q_e = [(C_0 - C_e)V] / m$  où  $C_0$  est la concentration initiale de colorant ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $C_e$  est la concentration à l'équilibre de colorant ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $V$  est le volume de la solution (100 ml) et  $m$  est la masse de l'adsorbant (g).

Des isothermes d'adsorption du BM ont été simulées par le modèle de Langmuir en utilisant l'équation linéarisée de Langmuir :  $C_e/q_e = 1/(k_L q_m) + C_e/q_m$  ; où,  $k_L$  est la constante de

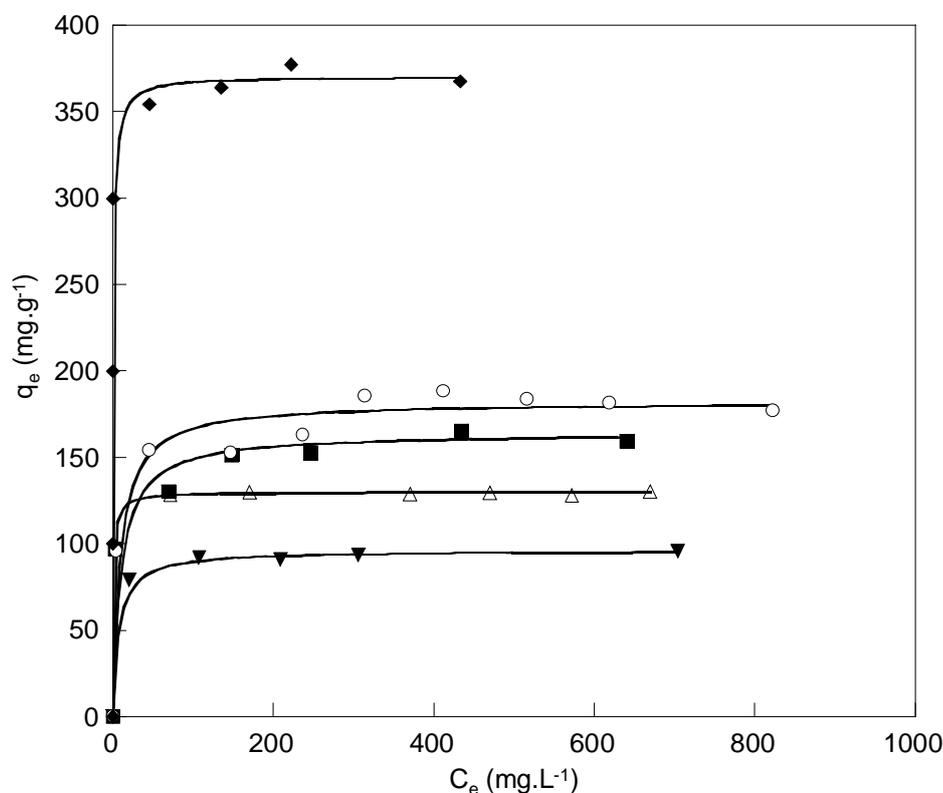
Langmuir ; et  $q_m$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) est la quantité maximale de colorant qui peut être adsorbée. La quantité maximale de BM adsorbé permet l'estimation de l'aire de la surface spécifique de l'échantillon couverte par la molécule de BM ( $S_{\text{BM}}$ ) à partir de l'équation :

$S_{\text{BM}} = q_m \times A_m \times 6.02 \times 10^{23} / M_{\text{BM}}$ , avec une surface moléculaire du BM ( $A_m$ ) de  $1,30 \text{ nm}^2$  et une masse molaire ( $M_{\text{BM}}$ ) de BM de  $284 \text{ g.mol}^{-1}$  [147].

Les isothermes d'adsorption du BM sur les charbons actifs (CAC ou CAPs) sont de type I (Figure 40) suggérant que l'adsorption se produit sur des sites spécifiques formant une monocouche [148]. Pour les CAPs, la capacité d'adsorption du BM augmente régulièrement avec le rapport d'acide phosphorique utilisé pour l'imprégnation. Le CAC montre une capacité d'adsorption deux fois plus grande du BM ( $\sim 360 \text{ mg.g}^{-1}$ ) que CAP180 ( $\sim 175 \text{ mg.g}^{-1}$ ). Un bon accord des isothermes d'adsorption du BM est obtenu avec les équations de Langmuir ( $R^2 > 0,99$ ) (Tableau 10), comme relaté par Qian et al [149] dans des études d'adsorption sur les charbons actifs préparés à partir de compost de fumier de bovins. L'aire de la surface couverte par le BM ( $S_{\text{BM}}$ ) (Tableau 10) est estimée en utilisant la valeur de  $q_m$ , en considérant que l'aire de la molécule de BM  $A_m$  est de  $1,3 \text{ nm}^2$  [147] (calculée à partir de l'équation donnée précédemment).

Le taux de couverture de la surface par le BM sur les CAPs (Tableau 10) est directement proportionnel à l'aire de la surface BET. En effet, il représente pour chaque charbon actif préparé presque 50 à 60% de l'aire de la surface BET totale quel que soit le ratio d'imprégnation ( $X_p$ ). Ce taux de couverture n'est pas en accord avec la teneur en mésopores et macropores qui augmente avec  $X_p$ . Ceci signifie que les molécules de BM ne remplissent pas tout le large volume mesoporeux et macroporeux des charbons actifs préparés aux rapports élevés d'imprégnation (120 et 180% massique). Pour le CAC, principalement microporeux, le taux de couverture du BM est plus grand que la teneur en mesopores et macropores ce qui indique qu'une certaine fraction des micropores est également occupée par des molécules de BM. Ces résultats sont en accord avec le travail de Graham qui a mentionné une taille minimum de pore de  $1,33 \text{ nm}$  requise pour l'adsorption du BM [150] et les études de Kasaoka et al [151] qui ont rapporté que l'adsorption peut se produire seulement quand le diamètre de pore est environ 1,7 fois plus grand que la largeur des molécules ( $> 1 \text{ nm}$  pour la molécule de BM). Ainsi, le BM qui n'est pas généralement considéré comme étant capable d'entrer dans les pores d'un diamètre moyen plus petit que  $1,0 \text{ nm}$  peut pénétrer dans des micropores plus larges (également nommés des supermicropores) qui sont présents dans le CAC. C'est probablement l'une des raisons principale

de la capacité d'adsorption plus élevée du BM dans le CAC par rapport aux autres charbons actifs.



**Figure 40:** Isothermes expérimentales d'adsorption à pH=6 et à 25°C du bleu de méthylène (BM) sur les charbons actifs : CAP30 (▼), CAP60 (Δ), CAP120 (■), CAP180 (○) et CAC (◆) ; et les simulations (traits) par le modèle de Langmuir.

L'adsorption peut également être expliquée sur la base d'une interaction électrostatique entre la molécule ionique de colorant et le substrat de charbon chargé. À pH=6 où les isothermes d'adsorption de BM ont été étudiées, les charbons actifs CAP30, CAP60 et CAP120 sont chargés négativement ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}} \sim 3,7$ ) mais le CAP180 et le CAC ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ ) sont chargés positivement. La molécule de BM est ionisée positivement à pH=6, si bien que l'adsorption ne devrait pas être maximale pour les charbons chargés positivement en raison de la répulsion entre l'adsorbat ionique et la surface du charbon. Pourtant, la capacité d'adsorption la plus élevée est mesurée pour les charbons CAP180 et CAC. Ainsi, l'adsorption du BM ne peut pas être seulement contrôlée par des interactions électrostatiques. En effet, Faria et al [127] ont montré que les charbons basiques présentent toujours de meilleures performances pour l'adsorption des colorants cationiques par rapport aux charbons acides. De même, Qian et al [149] ont confirmé que la présence des groupes fonctionnels acides sur la surface du charbon actif n'est pas

favorable pour l'adsorption de colorant basique et que l'élimination de BM peut être augmentée en appliquant une température très élevée de dégazage pour les charbons actifs. Faria et al [127] ont expliqué la meilleure adsorption des charbons basiques par le rôle dominant joué dans le mécanisme d'adsorption par les interactions dispersives entre les électrons  $\pi$  délocalisés sur la surface des charbons actifs basiques et les électrons libres de la molécule de colorant présents dans les cycles aromatiques et les liaisons multiples.

Les faibles capacités d'adsorption de BM des charbons obtenus aux ratios d'imprégnation allant de 30 à 180% par rapport au charbon basique CAC peuvent être dues à la présence de groupes fonctionnels oxygénés acides réduisant la densité des électrons  $\pi$  sur les couches de graphène par un mécanisme chimique. Généralement, la basicité des charbons actifs est décrite en terme d'électrons- $\pi$  délocalisés dans les couches de graphène qui forme des sites basiques de Lewis (donneurs d'électron). Dans un travail de précurseur, Leon y Leon et al [129] ont suggéré que les protons peuvent être chimisorbés sur des sites donneurs d'électrons impliquant les paires d'électrons- $\pi$  du charbon. Nous pouvons également proposer que la diminution de la densité d'électrons- $\pi$  sur les couches de graphène résulte de la présence de fonctions carboxylique et lactonique qui retire ces électrons des feuillets de graphène. En conclusion, la présence des groupes de surface oxygénés (sur les charbons acides CAP30, CAP60 et CAP120), pourrait déplacer une partie des électrons- $\pi$  des couches de graphène vers les sites de bord de couche riches en groupes fonctionnels oxygénés, de sorte que, une partie des sites d'adsorption seraient rendus alors inactifs pour l'adsorption des molécules de bleu de méthylène qui ne seraient plus adsorbées sur tous les sites de surface (bord et sites basaux «fondamentaux») des charbons actifs. Ainsi, si la structure poreuse est accessible et favorable à l'adsorption du BM (comme dans le CAC avec la présence des supermicropores et des petits mésopores), plus le charbon actif est basique et plus la capacité adsorption de BM est élevée.

**Tableau 10:** Paramètres de Langmuir des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs et aire de la surface couverte (taux de couverture) par la molécule de bleu de méthylène.

Charbon actif	Paramètres du modèle de Langmuir		Aire de la surface couverte par le bleu de méthylène	Taux de couverture du bleu de méthylène	Taux de couverture des Mésopores et des Macropores
	$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$k_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$S_{BM}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	$S_{BM}/S_{BET}$ (%)	$S_{ext}/S_{BET}$ (%)
CAP30	96,1	0,133	264	51	39
CAP60	129,9	0,939	357	58	61
CAP120	163,9	0,099	452	61	79
CAP180	181,8	0,109	501	54	93
CAC	370,4	1,050	1021	71	56

### II.2.3 Conclusion

Un effort considérable a été fait pour caractériser les charbons préparés à base de marc de café par activation phosphorique du point de vue de la chimie de surface et de la texture. Différentes méthodes ont été utilisées pour caractériser la chimie de surface : mesure du  $pH_{PZC}$ , titrages de « Boehm » et analyses thermogravimétriques. Ces méthodes ont permis de déterminer des variations de comportement des carbones activés obtenus pour différents degrés d'imprégnation et d'identifier les groupements fonctionnels responsables de ce comportement. La caractérisation par spectroscopie infrarouge a permis également de confirmer les résultats obtenus par les autres méthodes d'investigation. La caractérisation texturale des matériaux adsorbants a permis de déterminer l'effet du degré d'imprégnation sur la distribution des types de pores et la structure poreuse du matériau adsorbant. Il a été déterminé à ce niveau qu'une forte activation favorise la formation de mésopores.

Nous avons montré que le traitement thermique à 450°C de marc de café imprégné par l'acide phosphorique conduit à la formation de carbones activés dont la texture poreuse et la chimie de surface peuvent être aisément contrôlées en faisant simplement varier le ratio d'imprégnation. Des taux d'imprégnation faibles ( $X_p < \sim 60$  mass %) permettent d'obtenir des charbons microporeux et acides ( $pH_{PZC} \sim 3,7$ ) avec très peu de mésopores et de faible surface spécifique ( $S_{BET} \sim 600$  m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). L'accroissement du ratio d'imprégnation de 60 à 180 %, permet

de rendre la surface moins acide puisque la teneur en oxygène diminue de 20 à 13%. A un taux d'imprégnation de 180 %, la surface du charbon obtenu devient neutre ( $\text{pH}_{\text{PZC}} = 7,4$ ), avec une diminution de la teneur en groupes carboxylique et phénolique et une augmentation de la proportion de groupes carbonyles mis en évidence par infrarouge et par titrage de «Boehm». L'utilisation de forts ratio d'imprégnation  $\sim 180$  % permet d'obtenir des carbones presque exclusivement mésoporeux de surface spécifique d'environ  $925 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et de volume poreux  $0,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

# **Chapitre III**

**Adsorption de colorant rouge nylosan  
N-2RBL (RN) sur les charbons étudiés**

Dans ce dernier chapitre, nous abordons l'étude de l'efficacité des charbons actifs à base de marc de café pour épurer des solutions aqueuses contenant du colorant Rouge Nylosan (N-2RBL). Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de différents paramètres sur la capacité d'adsorption : le pH de la solution, la force ionique, la concentration en agent tensio-actif (SDS), la dose d'adsorbant, et la concentration de Rouge Nylosan. L'évolution du pH au cours du temps a aussi été étudiée. Dans une seconde partie, nous avons tenté d'appliquer différentes lois cinétiques telles que les équations de vitesse de pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre, d'Elovich et le modèle de diffusion intraparticulaire pour simuler les données expérimentales de cinétique d'adsorption du colorant. Enfin, nous avons étudié les isothermes d'adsorption. Les modèles de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (DR), Temkin, Frumkin, Harkins-Jura et BET ont été appliqués et comparés vis à vis de leur capacité à reproduire les isothermes d'adsorption du colorant sur les carbones activés.

### **III.1. Caractéristiques du colorant Rouge Nylosan N-2RBL**

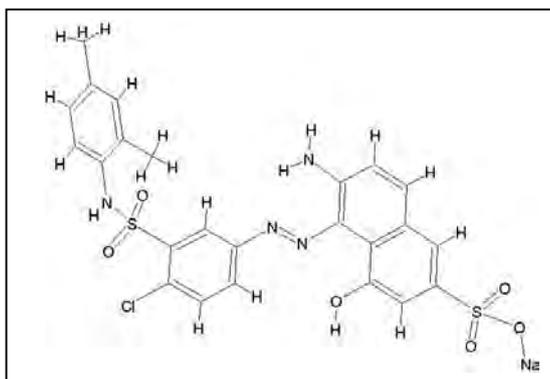
#### ***III.1.1. Formule chimique***

Le colorant Rouge Nylosan N-2RBL (Acid Red 336) est un colorant anionique (acide) azoïque, portant un groupement de type sulfonate ( $\text{SO}_3^-$ ). Il est cristallisé sous la forme de son sel de sodium. Son nom selon la nomenclature est sodium 6-amino-5- [ [ 4-chloro-3-[(2,4-dimethylphenyl) amino ] sulphonyl]phenyl]azo]-4-hydroxynaphthalene-2-sulphonate (formule chimique :  $\text{C}_{24} \text{H}_{21} \text{ClN}_4 \text{O}_6 \text{S}_2, \text{Na}$ ). Sa structure chimique est représentée sur la Figure 41 et ses caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 11. Le Rouge Nylosan N-2RBL nous a été fourni par la société TINDAL de M'SILA ALGERIE (acheté à la compagnie Clariant). Les propriétés principales du Rouge Nylosan (Figure 41) sont rapportées dans le Tableau 11.

**Tableau 11** : Propriétés du Rouge Nylosan N-2RBL.

Nom chimique	sodium 6-amino-5- [ [ 4-chloro-3-[[ (2,4-dimethylphenyl) amino ] sulphonyl]phenyl]azo]-4-hydroxynaphthalene-2-sulphonate
Nombre de C.A.S.	71873-39-7
Index de Couleur : C.I.	Acid Red 336
Formule chimique	C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> Cl N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> , Na
Poids moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	587,97
Taille moléculaire (Å <sup>3</sup> )*	14,7 × 13,1 × 6,6
λ <sub>max</sub> (nm)	500
pK <sub>a1</sub>	6,8
pK <sub>a2</sub>	9,2
pH (293 K, 10g.L <sup>-1</sup> )	10 - 11

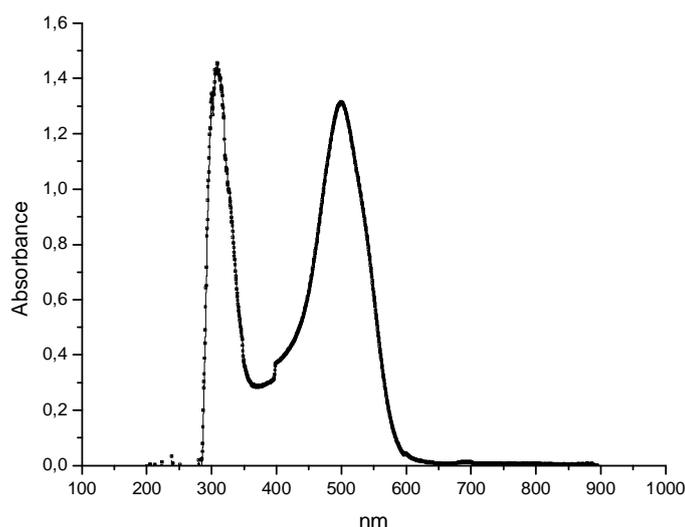
\* Valeur estimée par le logiciel de Chem3D.



**Figure 41** : Formule développée du Rouge Nylosan N-2RBL.

### *III.1.2. Spectre d'absorption en UV-visible*

Le spectre d'absorption en UV-visible (Figure 42) du colorant Rouge Nylosan N-2RBL (Acid Red 336) a été obtenu par un balayage spectral, entre 200 et 900 nm, d'une solution de colorant à 100 mg.L<sup>-1</sup>. Ce spectre montre bien la longueur d'onde du maximum d'absorption de Rouge Nylosan N-2RBL (500 nm).



**Figure 42 :** Spectre d'absorption en UV-visible du colorant Rouge Nylosan N-2RBL

## **III.2. Protocoles expérimentaux des études d'adsorption**

### ***III.2.1. Préparation des solutions du colorant Rouge Nylosan N-2RBL***

Les solutions du colorant Rouge Nylosan N-2RBL ont été préparées en utilisant de l'eau fraîchement distillée. Pour avoir une bonne reproductibilité des résultats des études d'adsorption, nous avons préparé des volumes importants (1 litre) de solution mère de colorant à une concentration de  $1\text{g.L}^{-1}$ . Ces solutions mères sont agitées. Les solutions de faibles concentrations ont été préparées à partir d'une solution diluée à  $100\text{mg.L}^{-1}$ .

### ***III.2.2. Dosage des solutions du colorant Rouge Nylosan N-2RBL***

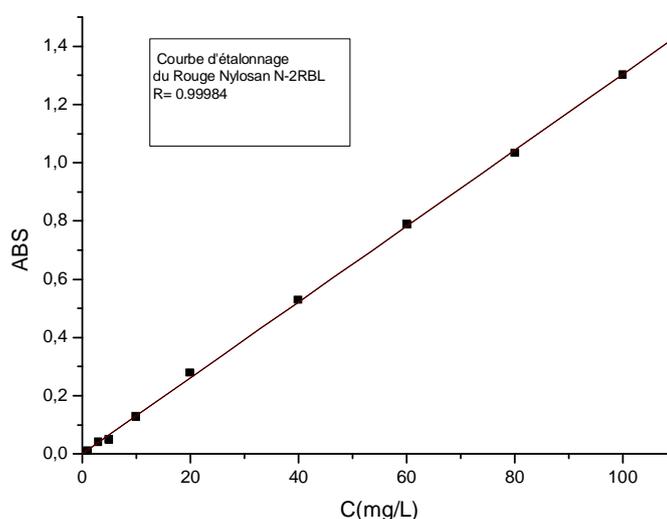
#### ***(Détermination de la concentration en Rouge Nylosan N-2RBL en solution)***

Les concentrations des solutions du Rouge Nylosan N-2RBL ont été analysées en mesurant leur absorbance à 500 nm sur un spectrophotomètre Shimadzu UV-2101PC.

Une courbe d'étalonnage des absorbances en fonction des concentrations en Rouge Nylosan N-2RBL a été obtenue en employant les solutions de Rouge de Nylosan N-2RBL de concentrations comprises entre 5 et  $100\text{mg.L}^{-1}$  (Figure 43). Les données expérimentales rapportées dans la Figure 43 indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation élevé ( $R = 0,99984$ ). La valeur élevée du coefficient de

corrélation de la courbe d'étalonnage observée nous permet de considérer que le coefficient d'extinction molaire est constant sur la gamme de concentration étudiée. Ainsi, la concentration en Rouge Nylosan N-2RBL sera déterminée avec une bonne précision. La valeur du coefficient d'extinction molaire obtenue à partir de la pente de la droite d'étalonnage est  $\epsilon = 7657 \text{ L. cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

La concentration en colorant déterminée à partir de l'équation de la droite de régression linéaire est:  $C (\text{mg.L}^{-1}) = [(ABS - 0,00099046)/0,01302 ]$  ou ABS est l'absorbance



**Figure : 43** Droite d'étalonnage du spectrophotomètre pour le dosage des solutions de colorant Rouge Nylosan N-2RBL.

### ***III.2.3. Contrôle de la non dégradation du colorant Rouge Nylosan N-2RBL à la lumière du jour***

Deux solutions, à 10 et 50  $\text{mg.L}^{-1}$ , du colorant Rouge Nylosan N-2RBL ont été préparées et leur absorbance a été mesurée. Une fraction de chaque solution a été conservée à l'abri de la lumière et l'autre partie a été exposée à la lumière du jour, dans une fiole en verre blanc transparent.

Nous avons suivi l'absorbance de ces solutions pendant plus d'un mois (35 jours). Les résultats obtenus (tableau 12) ont montré que l'absorbance des deux solutions du colorant Rouge Nylosan N-2RBL (10 et 50 mg.L<sup>-1</sup>) a très peu changé au cours du temps. Les solutions du colorant Rouge Nylosan N-2RBL sont donc très faiblement dégradées par la lumière.

**Tableau 12 :** Evolution du colorant Rouge Nylosan N-2RBL à la lumière du jour après 35 jours d'exposition.

Concentration du colorant préparée (mg.L <sup>-1</sup> )	Concentration du colorant (mg.L <sup>-1</sup> ) en Lumière	Concentration du colorant (mg.L <sup>-1</sup> ) en Obscurité
10	7,83	9,98
50	48,00	50,15

### *III.1.3. Protocole expérimental d'adsorption*

Les adsorptions du colorant anionique rouge de Nylosan N-2RBL (Clariant) sur les différents charbons actifs en poudre (CAPs et CAC) étudiées ont été effectuées en « batch ». 100 mg des échantillons des différents charbons actifs sont mis en suspension dans des solutions de 100 mL de Rouge Nylosan N-2RBL de concentration initiale C<sub>0</sub>. Le pH des solutions a été ajusté, en utilisant des solutions d'acide nitrique (1 mol.L<sup>-1</sup>) ou d'hydroxyde de sodium (1 mol.L<sup>-1</sup>). La série de Becher fermés est disposée sur une plaque d'agitation multipostes (15 postes) à température ambiante. Une agitation vigoureuse par un barreau magnétique à 300 t/mn permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. Le charbon actif est ensuite séparé par filtration sur un filtre en microfibre de verre de porosité 1 µm (PALL, type A/E, P/N 61631). Des essais ont permis de vérifier que le filtre en microfibre utilisé ne retient pas le colorant. Les concentrations en colorant résiduel, C, sont déterminées sur les filtrats par spectrophotométrie à 500 nm (Shimadzu UV-2101PC). Le pourcentage d'adsorption du colorant et sa quantité adsorbée par gramme de charbon actif, q<sub>t</sub> ont été calculés comme suit :

$$\text{Pourcentage d'adsorption} = [100(C_0 - C_e)] / C_0$$

$$\text{Quantité adsorbée } q_t = [(C_0 - C_t)V] / w$$

où  $C_0$  est la concentration initiale en colorant (mg/L),  $C_t$  est la concentration résiduelle en colorant (mg/L),  $C_e$  est la concentration du colorant à l'équilibre (mg/L),  $V$  est le volume de la solution (L) et  $w$  est la masse de l'adsorbant (g).

### **III.4. Mesures pH-métriques**

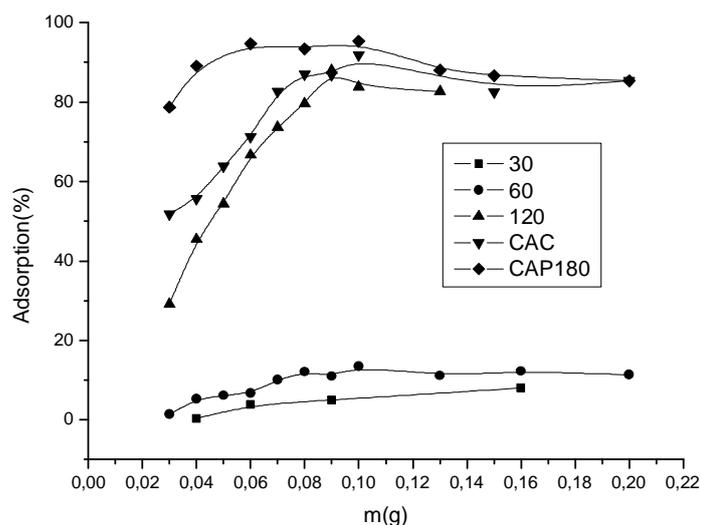
Toutes les mesures pH-métriques ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre. L'étalonnage de l'appareil a été réalisé avec des solutions tampons commerciales (pH = 10, 7 et 4).

### **III.5. Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption de colorant de rouge**

#### **Nylosan N-2RBL**

La capacité d'adsorption (exprimée en pourcentage de la concentration initiale en colorant) augmente respectivement 0,30% à 4,99%, 1,38% à 13,51%, 29,10% à 83,79%, 78,72% à 95,31%, et 51,84% à 91,85% pour les charbons CAP30, CAP60, CAP120, CAP180 et CAC (charbon actif commercial), lorsque les doses d'adsorbant ont été augmentées de 0,03 à 0,3 g (volume de 100 mL) (Figure 44).

Il est aisément compréhensible que le nombre des sites disponibles d'adsorption (l'aire de la surface disponible) augmente en augmentant la dose d'adsorbant ce qui a donc, pour conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé. Bien que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, la quantité adsorbée par unité de masse diminue. Les courbes de la Figure 44 montrent qu'avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, une saturation (un maximum) de la capacité d'adsorption (exprimée en %) est atteinte pour tous les charbons sauf pour CAP30, puis une légère diminution de la capacité d'adsorption pour les charbons CAP120, CAP 180 et CAC. La légère diminution observée qui fait suite au maximum d'adsorption pourrait s'expliquer par la non-saturation des sites d'adsorption [152, 153] ou bien il s'agit d'une variation non significative de l'ordre de l'erreur expérimentale.



**Figure 44 :** effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL sur les charbons préparés (CAP30, CAP60, CAP120, CAP180) et le charbon commercial (CAC). concentration initiale en colorant =  $100 \text{ mgL}^{-1}$  ; durée d'adsorption 24 h, volume=100 mL, pH=4.

### III.6 Effet du pH de la solution et de la force ionique sur l'adsorption de colorant Rouge de Nylosan N-2RBL et identification du mécanisme d'adsorption

#### *Effet du pH*

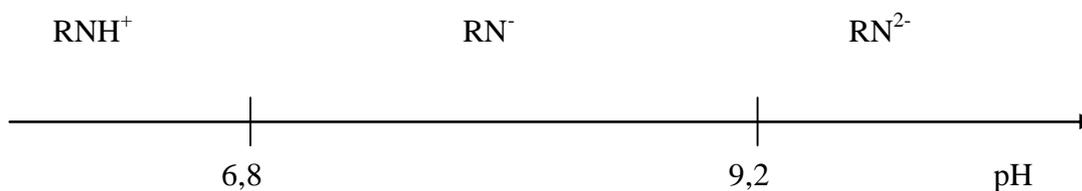
Pour comprendre le mécanisme d'adsorption, les points de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) des adsorbants ont été déterminés (voir chapitre II). L'adsorption des colorants anioniques tel que le Rouge Nylosan est favorisée à  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$  par des interactions électrostatiques.

Le pH affecte aussi principalement le degré d'ionisation du Rouge Nylosan N-2RBL et donc la charge électrique de la molécule.

Dans la solution aqueuse, le groupe sulfonate du colorant anionique ( $\text{D-SO}_3\text{Na}$ ) est dissocié et converti en ion anionique à  $\text{pH} > -2,8$ . Cela signifie que dans la plage de pH étudié, le groupe sulfonique est chargé négativement

D'autres groupes peuvent aussi changer la charge électrique du colorant tels que les groupes amine  $\text{R-NH}_2$  et  $\text{R}_1\text{-NH-R}_2$  qui peuvent se protoner aux pH acides ( $\text{pK}_a$  de l'aniline proche de 4,2) et le groupe hydroxyle  $\text{R-OH}$  dont le  $\text{pK}_a$  ( $\text{ROH/RO}^-$ ) est proche de 10 (proche du  $\text{pK}_a$  du phénol). Les  $\text{pK}_a$  du colorant déterminés expérimentalement sont de 6,8 et 9,2. Les différentes

espèces ioniques du colorant sont représentées en fonction du pH sur la Figure 45. Ces pKa impliquent que la molécule de colorant est chargée positivement pour des  $\text{pH} < 6,8$ , puis possède une charge négative entre 6,8 et 9,2 et, elle est aussi chargée négativement à  $\text{pH} > 9,2$  ou le groupe sulfonique et le groupe hydroxyle sont tous les deux négatifs tandis que les deux groupes amines sont sous forme moléculaires.



**Figure 45 :** Evolution de la charge de la molécule de Rouge Nylosan en fonction du pH en tenant compte des pKa mesurés dûs à la réactivité acido-basique des groupes amines et hydroxyle.

L'effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant a été étudié dans des conditions identiques pour les cinq charbons actifs choisis pour cette étude. Les données présentées sur la Figure 46, indiquent que l'évolution de l'adsorption avec le pH des trois charbons actifs CAP30, CAP60, CAP120 apparaît très semblable. La capacité d'adsorption de ces charbons montre trois domaines lorsque le pH augmente : (i) à  $\text{pH} < 7$  faible diminution de la quantité adsorbée qui s'atténue pour des pH compris dans l'intervalle  $3,7 < \text{pH} < 7$ , (ii)  $7 < \text{pH} < 9$  diminution plus importante de la quantité adsorbée et (iii)  $\text{pH} > 9$  diminution encore plus forte de la quantité adsorbée. Les domaines (ii) et (iii) sont peu visibles sur les charbons CAP30 et CAP60 du fait que les quantités adsorbées deviennent très rapidement très faibles et presque nulles. Le comportement semblable de l'adsorption avec la variation du pH en solution a été rapporté dans la littérature [154, 155].

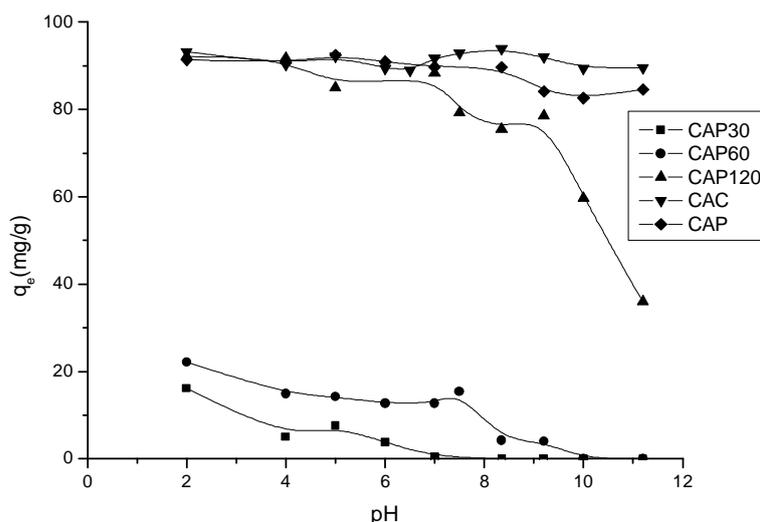
L'évolution de l'adsorption dans le domaine (i) s'explique par le fait que le pH est inférieur au  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  des charbons qui est d'environ 3,7 ( $\sim 4$ ). Dans ce cas, le charbon est chargé positivement (Figure 46). La molécule de colorant l'est aussi globalement et elle très polarisée car elle comporte deux charges positives sur les groupes amines et une charge négative sur le groupe sulfonique. L'adsorption peut s'envisager par une interaction électrostatique entre le groupe sulfonique (négatif) et la charge positive du carbone qui est peut-être renforcée par la polarité de la molécule de colorant (interaction entre dipôles permanents). Cette interaction va diminuer lorsque le pH augmente en tendant vers le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  du charbon car la charge de surface du

carbone devient peu à peu nulle puis change alors de signe pour  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ . Cependant il y a globalement toujours une attraction électrostatique pour des pH compris entre 3,7 et 6,8 puisque le colorant reste chargé positivement et la surface du carbone devient négative : l'attraction est alors renforcée et la diminution de la capacité d'adsorption lorsque le pH augmente s'atténue dans ce domaine de pH. Par ailleurs, l'adsorption n'est pas seulement due à des interactions électrostatiques mais aussi à des interactions dispersives (forces de Van der Waals).

La diminution de l'adsorption pour des pH de plus en plus grands dans les domaines (ii) et (iii) s'explique par la répulsion électrostatique entre la molécule de colorant (négative) et la surface de plus en plus négative du charbon lorsque le pH devient basique. Le changement de pente observé (Figure 46) pour le  $\text{pH} > 9$  (domaine (iii)) particulièrement pour le charbon CAP120 est dû au doublement de la charge négative du colorant ( le pH devient supérieur à  $\text{pK}_{\text{a}2}=9,2$ ) qui renforce la répulsion électrostatique et augmente la diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation du pH.

La Figure 46 montre aussi une évolution très similaire de la capacité d'adsorption en fonction du pH pour les charbons CAP180 et CAC. Dans ces charbons, le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  diffère des autres charbons ( pour CAP180  $\text{pH}_{\text{PZC}}=7,4$ , et pour CAC  $\text{pH}_{\text{PZC}}=9,8$ ). Du fait que les  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  sont décalés vers des pH neutre ou basique, la forte répulsion électrostatique qui intervient pour  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$  (les adsorbants sont chargés négativement et la molécule de colorant est chargée négativement) produit une forte réduction de l'adsorption de colorant aux conditions fortement basiques. À pH de la solution inférieur à  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , la capacité d'élimination est presque constante, peut être parce qu'il y a une compétition entre la répulsion électrostatique (charge positive de la surface carbonée et charge globale positive du colorant) et l'attraction entre le groupe sulfonate (chargé négativement) et la surface de l'adsorbant.

Le charbon actif peut également interagir avec les molécules de colorant par l'intermédiaire de la liaison hydrogène et des mécanismes hydrophobes - hydrophobes [156, 157].



**Figure 46:** effet du pH de la solution sur l'adsorption de colorant. Conditions expérimentales : concentration initiale 100 mg/L en colorant ; masse de charbon 0.1g ; volume de la solution 100 cm<sup>3</sup> ; T=25°C.

### *Effet de la force ionique*

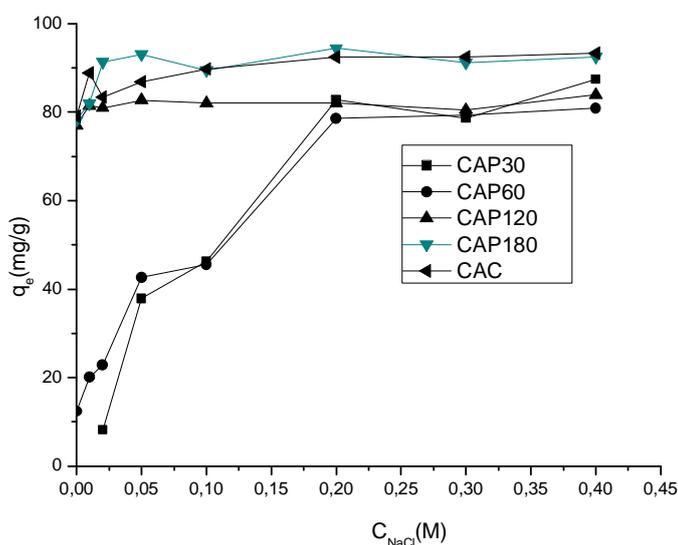
La Figure 47 montre que l'adsorption de colorant Rouge Nylosan N-2RBL sur les charbons actifs est augmentée par addition de petites quantités de sel du NaCl, cependant, cette augmentation atteint un plateau à une concentration en sel de 0,2 mol/L pour CAP30 et CAP60. Il n'y a par contre pas d'effet de la force ionique sur la capacité d'adsorption des charbons CAP120, CAP180 et CAC. Cependant, les capacités d'adsorption mesurées dans les conditions expérimentales sur ces charbons sont peut-être trop proches de 100 % pour pouvoir observer une augmentation.

L'effet de la force ionique sur l'adsorption de colorant a été étudié à pH=4. Pour ce pH, le colorant et les charbons actifs sont chargés tous les deux positivement. L'effet de la force ionique se traduit par un écrantage quand les interactions électrostatiques attractives dominent sur les forces dispersives ce qui conduit à une diminution de la quantité adsorbée [156]. Quand les interactions non électrostatiques (interactions dispersives) dominent, la force ionique tend à écranter la répulsion entre les fragments chargés de polyélectrolyte, si bien que la quantité adsorbée augmente quand la force ionique est plus élevée [156].

Théoriquement, à pH=4, le colorant est chargé positivement et les charbons le sont aussi, si bien que les forces électrostatiques entre la surface d'adsorbant et les ions de Rouge Nylosan sont répulsives. Le phénomène d'adsorption entre le colorant et le carbone est donc

dominé par les interactions dispersives. L'augmentation de l'adsorption de molécule de colorant sur le charbon actif avec l'addition de NaCl peut être alors attribuée à un écrantage des forces répulsives par la force ionique. Ce résultat est conforme à la littérature qui reporte que lorsque les forces électrostatiques sont répulsives, une augmentation de la force ionique a pour effet d'augmenter l'adsorption.

L'effet du sel et de la température sur la dimérisation des colorants réactifs a été largement étudié par Alberghina et al [158]. Un certain nombre de forces intermoléculaires ont été suggérées pour expliquer l'aggrégation de colorant, ces forces comprennent : les forces de van der Waals ; les forces d'ion-dipôle ; et les forces dipôle-dipôle, qui se produisent entre les molécules de colorant en solution. Il a été rapporté que l'intensité de ces forces augmente par l'addition du sel à la solution de colorant [158]. En conséquence, la capacité plus élevée d'adsorption de colorant anionique dans ces conditions peut être aussi attribuée à l'agrégation des molécules de colorant produite par l'action des ions de NaCl. Dans une étude semblable, Allemand-Heins et Flury ont rapporté une augmentation de l'adsorption de Bleu Brillant (un colorant réactif) après l'ajout de sel à la solution [159]. Cependant l'aggrégation du Rouge Nylosan ne peut être invoquée pour expliquer l'augmentation de la capacité d'adsorption observée car les caractéristiques d'absorption et  $\lambda_{\max}$  de ce colorant sont peu sensibles aux changements du pH et à la force ionique de la solution.

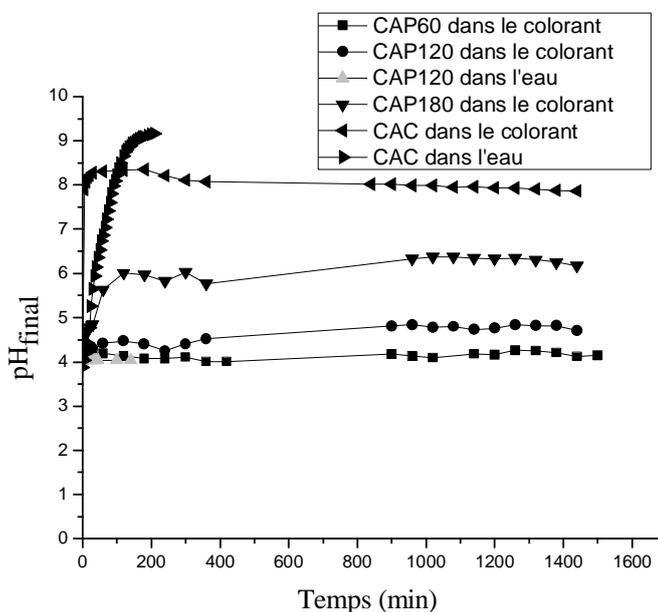


**Figure 47** : effet de la force ionique de la solution sur la capacité d'adsorption de colorant Rouge Nylosan N-2RBL. Conditions expérimentales : concentration initiale de colorant 100 mg/L ; masse des charbons actifs : 0,1g ; volume total de la solution : 100 cm<sup>3</sup> ; T=25 °C ; pH=4.

### III.7. Variation du pH avec le temps pour l'élimination de colorant par des charbons actifs

Les variations du pH pendant le processus d'adsorption sont représentées sur la Figure 48 en fonction du temps de contact pour  $C_0 = 100$  mg/L et  $m = 0,01$ g/L. Il est constaté que le pH change rapidement pendant les 60 premières minutes et, ensuite, il se stabilise. Après environ 60 minutes, le pH reste presque invariable avec le temps. Le changement maximal de pH est observé pour CAC : le pH augmente de 4 à environ 8,35. Pour les charbons préparés CAP60, CAP120 et CAP180, les augmentations des pH sont respectivement de 0,26, 0,84, et 2,37.

Ces évolutions du pH sont compatibles avec les pH des charbons actifs mesurés à l'équilibre dans l'eau distillée pure sans colorant (voir Figure 48). En quelque sorte, les évolutions de pH observées sur la Figure 48 sont entièrement expliquées par les équilibres chimiques entre les groupes de surface oxygénés du charbon et le milieu aqueux sans colorant. Il n'y a en aucun cas une modification du pH qui serait expliquée par le phénomène d'adsorption du colorant. Cela signifie que l'adsorption ne se fait pas sur les sites oxygénés de surface des charbons (par exemple les groupes carboxyliques).



**Figure 48** : variation du pH avec le temps pour l'élimination de colorant par des charbons actifs  
pH=4, T=25 °C, m= 0,1g/100 mL,  $C_0 = 100$  mg/L.

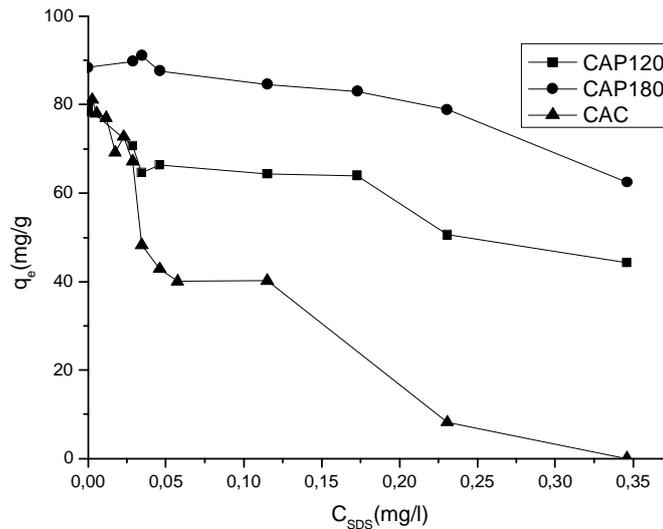
### III.8. Effet de la concentration d'agent tensio-actif

La Figure 49 montre la variation de la quantité adsorbée de Rouge Nylosan en fonction de la concentration en SDS (dodécylsulfate de sodium ou sulfate dodécylique de sodium) ajoutée à la solution jusqu'à la concentration de 0,346 mg/L. Cette concentration a été choisie très en dessous de la concentration micellaire critique (CMC). La CMC de SDS est 2307 mg/L à la température de 25 °C en milieu aqueux [160].

L'effet de l'ajout de cet agent tensio-actif «surfactant» sur l'adsorption du Rouge Nylosan N-2RBL affecte peu l'élimination du colorant sur CAP180 : la diminution de la quantité de Rouge Nylosan-2RBL est seulement d'environ 26 mg/g pour une concentration d'agent tensio-actif de 0,346 mg/L. La quantité adsorbée du colorant sur CAP180 en présence du SDS excède légèrement la capacité d'adsorption déterminée en l'absence du SDS (91,08 mg/g pour 0,0346 mg/L et 88,4 mg/g pour 0 mg/L). Nous pouvons supposer que certains mécanismes additionnels de sorption sont efficaces en présence des agents tensio-actifs. Ceci est très important pour des applications potentielles du charbon CAP180, parce que les agents tensio-actifs anioniques sont largement employés dans l'industrie et sont généralement présents dans les eaux usées.

La présence de l'agent tensio-actif anionique (sulfate dodécylique de sodium, SDS), d'autre part, diminue considérablement l'adsorption du colorant de Rouge Nylosan N-2RBL sur les charbons CAP120 et CAC. Il est bien connu que le SDS peut être relativement fortement lié à certains types d'adsorbants non polaires [161, 162]. Nous observons une compétition entre l'adsorption de colorant et de SDS, et l'adsorption de SDS étant plus favorable du point de vue énergétique, le SDS se substitue au colorant sur les sites d'adsorption. La molécule de SDS est chargée négativement et s'adsorbe favorablement sur la surface chargée positivement des charbons actifs à pH=4.

Il apparaît d'après la Figure 49, que la quantité de SDS adsorbé dépend de la chimie de surface des charbons puisque cette molécule s'adsorbe plus facilement à la place du colorant sur le charbon CAC que sur les charbons CAP180 et CAP120. Pour en être certain, il aurait fallu mesurer la quantité de SDS adsorbée parallèlement à la quantité de colorant adsorbé.



**Figure 49** : effet de l'agent tensio-actif anionique sulfate dodécylque de sodium (SDS) sur l'adsorption du rouge de Nylosan N-2RBL par des charbons actifs. Concentration initiale du colorant 100 mg/L ; masse en adsorbant 0,1 g ; Volume de la solution 100 mL ; T=25°C.

### III.9. Cinétique d'adsorption du Rouge Nylosan N-2RBL

Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés pour modéliser le mécanisme d'adsorption d'un corps dissous (soluté) sur un adsorbant.

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales [163, 80]. Les mécanismes de contrôle du processus d'adsorption, tel que la réaction chimique, le contrôle de diffusion et le transfert de masse ont été examinés.

#### *III.9.1. Équation de pseudo premier-ordre et équation de pseudo second-ordre*

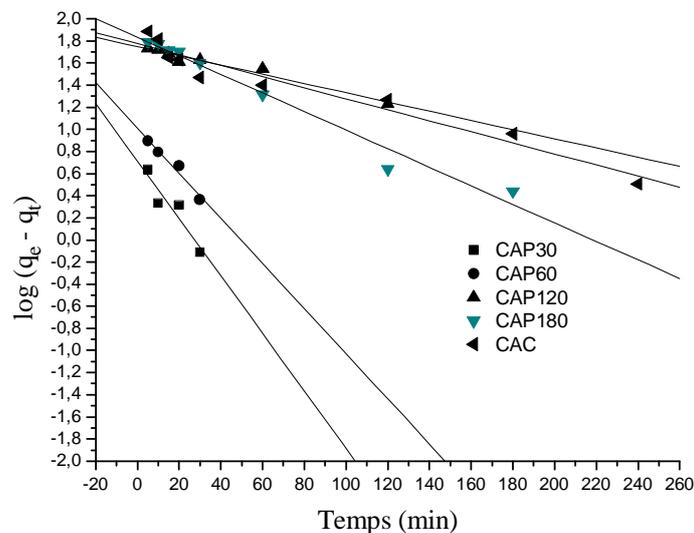
##### **Pseudo premier ordre**

Après intégration de l'équation de pseudo premier-ordre (chapitre I, partie 1.3.1.2) en appliquant des conditions,  $q_t = 0$  à  $t = 0$ , et  $q_t = q_t$  à  $t = t$ , on obtient

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2.303) t \quad (22)$$

où  $q_e$  est la quantité de colorant de Rouge Nylosan N-2RBL adsorbée à l'équilibre (mg/g),  $q_t$  la quantité de colorant de Rouge Nylosan N-2RBL adsorbée au temps  $t$  (mg/g) et  $k_1$  est la constante de vitesse de la cinétique de pseudo premier-ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

Les graphiques des représentations linéaires du  $\log(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$  pour l'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL, représentés sur la Figure 50, ont permis d'obtenir les paramètres des vitesses ( $k_1$ ), et les coefficients de corrélation (Tableau 13). Les valeurs de  $q_e$  et  $k_1$  peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.



**Figure 50** : cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre de Rouge Nylosan N-2RBL sur CAPs et CAC. Conditions :  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$  ; vitesse d'agitation= $300\text{ t/min}$  ; dimension particulaire  $< 0.08\text{ mm}$  ; masse de  $0,1\text{ g}$  dans  $100\text{ mL}$  ;  $C_0 = 100\text{ mg.L}^{-1}$

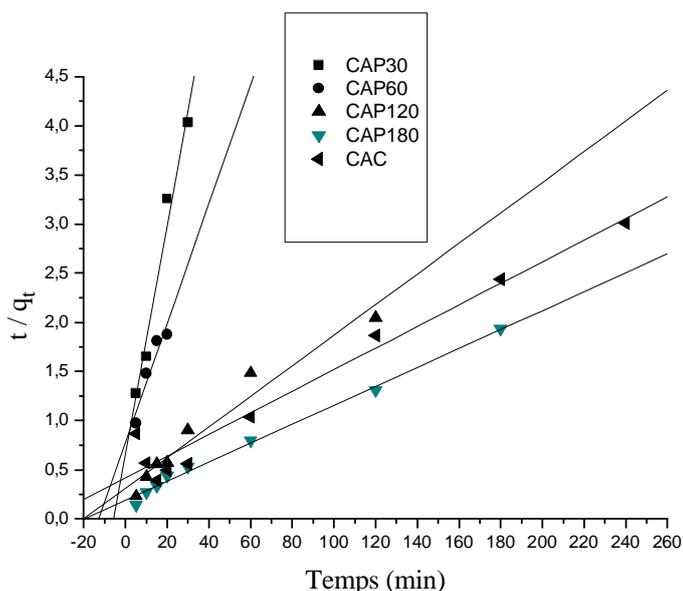
### Pseudo deuxième ordre

L'intégration de l'équation cinétique de pseudo second-ordre de Ho et de MacKay [164, 81] (chapitre I, partie 1.3.1.2) donne la relation linéaire :

$$(t/q_t) = (1/k_2 q_e^2) + (1/q_e)t \quad (23)$$

où  $q_e$  est la quantité du colorant adsorbée à l'équilibre (mg/g),  $k$  est la constante de la vitesse d'équilibre du pseudo second-ordre ( $\text{g/ mg.min}$ ) et  $h$  est la vitesse d'adsorption initiale ( $h=k_2 q_e^2$ ) en  $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$  [81].

Les graphiques des relations linéaires de  $t/q_t$  en fonction de  $t$  pour l'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL sur les charbons (CAPs et CAC) sont représentés Figure 51.  $k$ ,  $q_e$  et les coefficients de corrélation ont été calculés à partir de ces graphes (Tableau 13). Le Tableau 13, indique que la cinétique d'adsorption du Rouge Nylosan N-2RBL reproduit avec un bon coefficient de corrélation un modèle de cinétique de pseudo second-ordre pour les charbons actifs qui possèdent des  $pH_{PZC} > pH$  du milieu ( $pH$  du milieu=4). Pour les charbons actifs qui possèdent des  $pH_{PZC} < 4$ , la vitesse de l'adsorption suit plutôt (avec une bonne corrélation) une cinétique de pseudo premier-ordre.

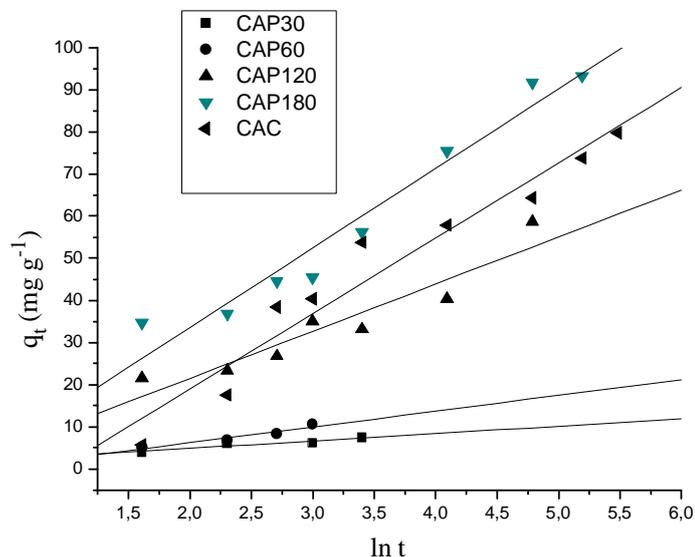


**Figure 51** : cinétique d'adsorption de pseudo second-ordre de rouge de Nylosan N-2RBL sur les charbons actifs préparés et commercial (CAPs et CAC). Conditions :  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$  ; vitesse d'agitation=300 t/min ; dimension particulaire  $< 0,08\text{ mm}$  ; masse de 0,1 g dans 100 mL;  $C_0 = 100\text{ mg.L}^{-1}$ .

### III.9.2. Équation d'Elovich

L'équation d'Elovich est également utilisée avec succès pour décrire les cinétiques du second ordre en supposant que les surfaces solides réelles sont énergétiquement hétérogènes [165]. La forme linéaire de cette équation [166] a été décrite précédemment (chapitre I, partie 1.3.1.3). Elle dépend de  $\alpha$  et  $\beta$ , qui sont les coefficients d'Elovich, et qui représentent respectivement la vitesse initiale de sorption ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) et la constante de désorption

( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ ). Les coefficients d'Elovich ont été calculés à partir des graphes de  $q_t$  en fonction de  $\ln(t)$  (Tableau 13). La Figure 52 montre la représentation linéaire de l'équation d'Elovich pour la cinétique d'adsorption du Rouge Nylosan sur les charbons activés étudiés.



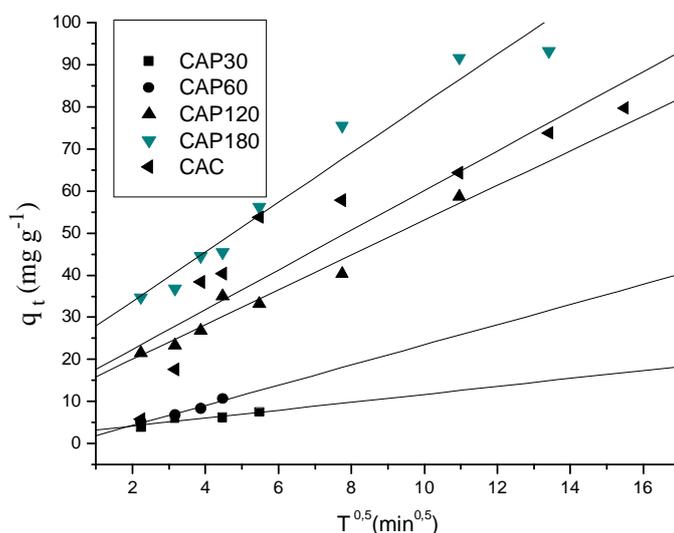
**Figure 52 :** graphiques d'une représentation linéaire de l'équation d'Elovich pour la cinétique d'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL sur les charbons activés : CAPs et CAC. Conditions :  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$  ; vitesse d'agitation = 300 t/min ; dimension particulaire < 0,08 mm ; masse de 0,1 g dans 100 mL ;  $C_0 = 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### III.9.3. Modèle de diffusion intraparticulaire

La possibilité de résistance de diffusion intraparticulaire affectant l'adsorption a été étudiée en utilisant le modèle de diffusion intraparticulaire déjà décrit précédemment (chapitre I, partie 1.3.1.3). La Figure 53 montre les courbes  $q_t$  (masse du Rouge Nylosan N-2RBL adsorbé par unité de masse d'adsorbant) en fonction de  $t^{1/2}$  (temps) pour les charbons actifs étudiés. Les valeurs de l'ordonnée à l'origine I (Figure 53 et Tableau 13) donnent une idée de l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est important. Les valeurs de  $k_p$ : constante de vitesse de diffusion intraparticulaire sont mentionnées dans le Tableau 13. Selon le modèle de diffusion intraparticulaire, la courbe représentant la quantité adsorbée en fonction de  $t^{1/2}$  doit être linéaire et passer par l'origine si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus d'adsorption. Dans ce cas, la diffusion intraparticulaire est l'étape qui contrôle la vitesse d'adsorption [167, 168, 169, 82]. Lorsque les courbes  $q_t = f(t^{1/2})$  ne passent pas par l'origine, ceci est indicatif d'un certain degré de contrôle de

la couche limite qui s'explique par le fait que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule vitesse limitant l'étape. Dans ce cas, d'autres modèles cinétiques peuvent aussi contrôler la vitesse d'adsorption, qui s'ajoute à la diffusion intraparticulaire.

La pente de la partie linéaire de la Figure 53 peut être utilisée pour obtenir des valeurs du paramètre de la vitesse,  $k_p$ , pour la diffusion intraparticulaire, reportées dans le Tableau 13.



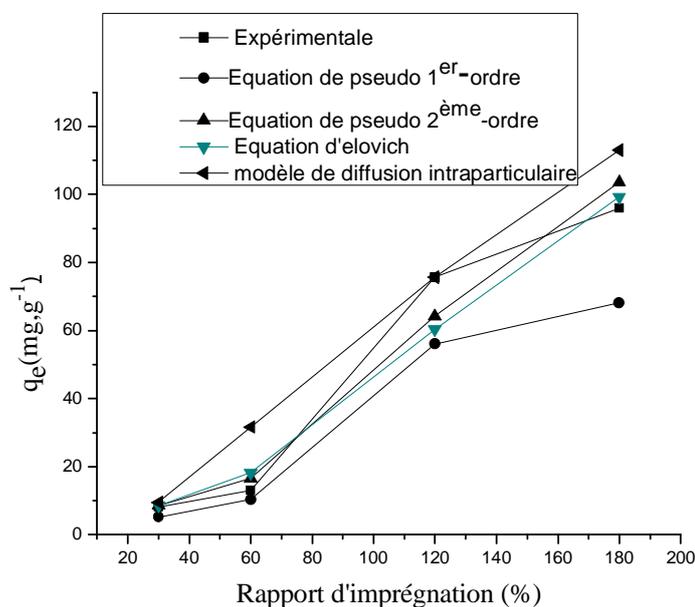
**Figure 53 :** graphiques de la cinétique d'adsorption du Rouge Nylosan N-2RBL suivant un modèle de diffusion intraparticulaire pour les charbons étudiés (CAPs et CAC). Conditions :  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$  ; vitesse d'agitation=300 t/min ; dimension particulaire < 0,08mm ; masse de 0,1 g dans 100 mL ;  $C_0 = 100\text{ mg.L}^{-1}$ .

### III.9.4. Comparaison des modèles cinétiques

Le Tableau 13 présente les constantes de vitesses des pseudo premier-ordre  $k_1$ , les constantes des vitesses de pseudo second-ordre  $k_2$  et  $h$  (vitesse initiale d'adsorption), les coefficients d'Elovich  $\alpha$  et  $\beta$ , le paramètre de vitesse  $k_p$  du modèle de diffusion intraparticulaire, la constante  $I$  (qui donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite), la capacité d'adsorption d'équilibre calculée  $q_{e,the}$  (théorique) et la capacité d'adsorption d'équilibre expérimentale  $q_{e,exp}$  (expérimentale) pour les différents charbons actifs.

La validité des modèles cinétiques est examinée à partir de la valeur  $R^2$  du coefficient de régression linéaire, reportée dans le Tableau 13. Pour le modèle de pseudo premier-ordre, le modèle de diffusion intraparticulaire et l'équation d'Elovich, le coefficient de corrélation est respectivement toujours inférieur ou égal à 0,96 et 0,95, ce qui indique une mauvaise corrélation.

En revanche, l'application du modèle de pseudo second-ordre conduit à des coefficients de régression bien meilleurs supérieurs ou égaux à 0,976. Les valeurs estimées de  $q_{e, the}$ , par les modèles cinétique de premier ordre, de diffusion intraparticulaire et d'Elovitch (Tableau 13, Figure 50, Figure 53 et Figure 52) ont donné des valeurs significativement différentes par rapport aux valeurs expérimentales, et les coefficients de corrélation ont été trouvés assez faibles. Cependant, pour le modèle cinétique de pseudo second-ordre les valeurs calculées de  $q_{e, the}$  sont très proches des valeurs de  $q_{e, exp}$  pour les différents charbons actifs. Pour le modèle de pseudo second-ordre, la constante de vitesse diminue avec une augmentation du rapport d'imprégnation (par  $H_3PO_4$ ) des charbons actifs, tandis que la vitesse initiale d'adsorption ( $h$ ) augmente généralement avec une augmentation du rapport d'imprégnation des charbons actifs (Tableau 13).



**Figure 54 :** comparaison entre les données expérimentales ( $q_{e, exp}$ ) et calculées ( $q_{e, the}$ ) pour l'adsorption du colorant anionique Rouge Nylosan N-2RBL ( $T=25\text{ °C}$ ) sur les charbons actifs préparés.

La comparaison des résultats de  $q_{e, exp}$  et  $q_{e, the}$  (Figure 54) indique que l'équation de pseudo second ordre fournit le meilleur coefficient de corrélation pour tous les processus d'adsorption du Rouge Nylosan N-2RBL, tandis que l'équation d'Elovich reproduit également bien les données expérimentales. Le modèle qui reproduit le mieux les données expérimentale est le modèle de pseudo second ordre pour tous les processus d'adsorption des carbones activés étudiés. L'analyse des données cinétiques par d'autres chercheurs a également montré que

l'équation de la vitesse de pseudo second ordre permet de simuler avec un bon accord l'adsorption de Cr(VI) [170, 171, 172].

**Tableau 13 :** comparaison des constantes des modèles cinétiques de pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre, d'Elovich, et de diffusion intraparticulaire et valeurs de  $q_e$  théoriques et expérimentales obtenues pour les différents charbons actifs.

Charbons actifs		CAP30	CAP60	CAP120	CAP180	CAC
$q_{e, \text{exp}} (\text{mg g}^{-1})$		8,21	12,97	75,65	96	82,94
Cinétiques de pseudo premier-ordre	$k_1 (\text{min}^{-1})$	0,059	0,047	0,009	0,019	0,011
	$q_{e, \text{the}}$	5,179	10,272	56,05	68,109	59,585
	$R^2$	0,878	0,960	0,966	0,975	0,945
Cinétiques de pseudo second-ordre	$k_2 (\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$	0,0200	0,0050	0,0010	0,0004	0,0003
	$q_{e, \text{the}}$	8,58	16,48	64,18	103,63	90,83
	$h (\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$	1,51	1,29	3,22	5,27	2,40
équation d'Elovich	$R^2$	0,977	0,251	0,953	0,993	0,963
	$\alpha$	1,280	0,188	0,083	0,042	0,022
	$\beta$	1,743	3,751	11,170	18,880	17,886
Modèle de diffusion intraparticulaire	$q_{e, \text{the}}$	8,531	18,175	60,400	99,279	85,241
	$R^2$	0,883	0,912	0,890	0,954	0,946
	$k_p$	0,941	2,399	4,130	5,872	4,711
	$I$	2,274	-0,529	11,752	22,056	12,976
	$q_{e, \text{the}}$	9,569	31,654	75,739	113,030	94,566
	$R^2$	0,845	0,962	0,957	0,956	0,827

### III.10. Isothermes d'adsorption du Rouge Nylosan N-2RBL et simulations

par les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin et

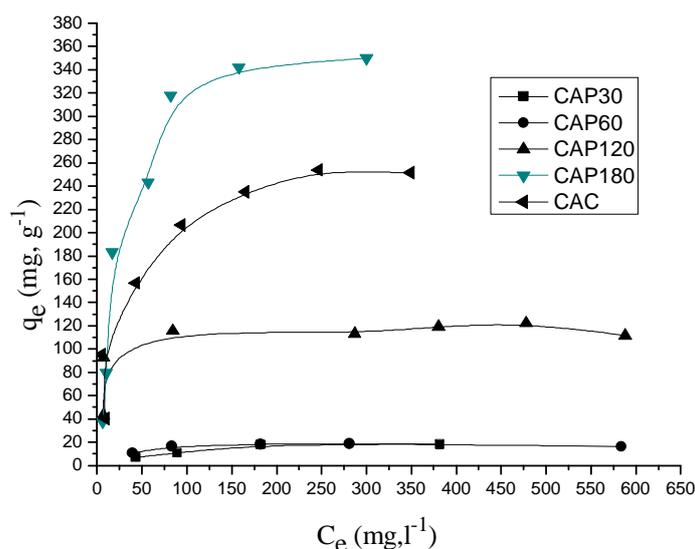
Radushkevich, Frumkin, Harkins-Jura, et B. E. T.

La concentration initiale fournit une force d'entraînement importante pour surmonter toutes les résistances de transfert de masse de toutes les molécules entre les phases aqueuses et les solides [173, 174]. Dans cette étude, l'effet de la concentration initiale de Rouge Nylosan N-2RBL sur la quantité adsorbée ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) par les CAP et CAC, a été étudié dans une gamme de concentrations initiales ( $50 - 700 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Les isothermes d'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL mesurées à température ambiante sont représentées sur la Figure 55. Chaque isotherme d'adsorption montre une forme-L selon la classification de Giles [175, 176]. Les valeurs maximales de la capacité d'adsorption à l'équilibre sont respectivement 23, 21, 116, 350 et  $278 \text{ mg g}^{-1}$  pour les charbons CAP30, CAP60, CAP120, CAP 180 et CAC. Le charbon CAP180 adsorbe une plus grande quantité de Rouge Nylosan N-2RBL que le charbon CAC. Le caractère anionique de Rouge Nylosan N-2RBL au pH étudié ( $\text{pH}=4$ ) est dû à la présence du groupe sulfonate (Figure 45) dont la valeur du  $\text{pK}_a$  est considérée comme négative comme pour l'acide p-toluène sulfonique ( $\text{pK}_a = -2.8$ ). Les  $\text{pK}_{a1} = 6,8$  and  $\text{pK}_{a2} = 9,2$  déterminés par pH métrie (Tableau 11) peuvent correspondre aux équilibres acido-basiques du groupe hydroxyle ( $-\text{OH}/-\text{O}^-$ ) et des groupes amines ( $-\text{NH}_3^+/-\text{NH}_2$  et  $=\text{NH}_2^+/= \text{NH}$ ). Donc, à  $\text{pH}=4$ , le groupe sulfonate est anionique tandis que le groupe hydroxyle est neutre et les deux groupes amine sont considérés comme protonés, si bien que la molécule entière est supposée être chargée positivement. Au même pH, CAP30, CAP60 et CAP120 sont tous chargés négativement et proche d'une charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PZC}} = 3,7$ ); tandis que CAP180 et CAC sont tous chargés positivement ( $\text{pH}_{\text{PZC}} = 7,4$  et  $9,8$  respectivement). L'attraction électrostatique est donc plus forte pour les charbons acides préparés au ratio d'imprégnation compris dans l'intervalle 30-120 %. L'attraction électrostatique devrait être aussi plus faible dans le cas de CAC comparé à CAP180 puisque le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de ce dernier carbone (i. e.  $7,4$ ) est plus proche de  $\text{pH}=4$ . Pour conclure sur la force d'interaction entre la surface du charbon et le colorant Rouge Nylosan N-2RBL, le « genou » des isothermes d'adsorption de type Langmuir (Figure 55) est plus prononcé suivant cette tendance :  $\text{CAP120} > \text{CAP180} > \text{CAC}$ ; et suit l'ordre décroissant des valeurs de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ . Les valeurs des constantes de Langmuir  $k_L$  reportées dans le tableau 14 sont en accord avec la même tendance sauf pour CAP30 et CAP60.

Le profil des isothermes est gouverné par le potentiel d'adsorption qui résulte d'interactions électrostatique et dispersive. L'énergie d'adsorption (i.e. : la profondeur du puit de potentiel) dépend de la taille de pore des sites d'adsorption relativement à la taille de l'adsorbât. L'isotherme d'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL dépend clairement du volume poreux qui est accessible à la molécule de colorant. La molécule peut être incluse dans une sphère de diamètre minimale  $\sim 2,1$  nm. Cela signifie que des mésopores sont requis pour adsorber le colorant Rouge Nylosan N-2RBL.

Les charbons CAP30 et CAP60 possèdent une distribution de taille de pore très similaires (chapitre II , partie 2.3.2.1. Figure 38), et leurs isothermes d'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL sont presque superposées (Figure 55). Le fait que leur répartition de taille de pore montre de très petit pores proche de la taille de la molécule de colorant pourrait expliquer l'absence de profil de type I (forme « carré ») pour les deux isothermes des charbons CAP 30 et CAP 60 en dépit de la forte interaction électrostatique de la surface des carbones avec le colorant.

La capacité d'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL est directement proportionnelle au volume mésoporeux qui correspond au diamètre de pore plus grand que  $\sim 3$  nm (accessible au colorant Rouge Nylosan N-2RBL). Ce volume peut être estimé grossièrement à partir de la répartition de taille de pore (chapitre II, partie 2.3.2.1. Figure 38). Cette Figure montre que ce volume poreux accessible au colorant est clairement plus grand pour le carbone mésoporeux CAP180 que pour le charbon CAC, et aussi plus grand pour CAC que pour CAP120. En conclusion, d'après leur texture poreuse les charbons peuvent être classés en fonction de leur capacité d'adsorption de rouge nylosan suivant l'ordre : CAP180 > CAC > CAP 120 en accord avec les données expérimentales (Figure 55).



**Figure 55** : effet de la concentration sur l'adsorption de Rouge de Nylosan N-2RBL

condition : pH 4 ; dosage d'adsorbant = 0,1 g/100 ml ; vitesse d'agitation = 300 t/min.

Afin de déterminer le mécanisme de l'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL sur les CAPs et le CAC, nous avons tenté de reproduire les données expérimentales en utilisant les équations des isothermes de Langmuir, Freundlich, D-R, Temkin, Frumkin et de Harkins-Jura. Les paramètres pour ces modèles d'adsorption ont été calculés par régression en utilisant la forme linéaire des équations d'isotherme. Les paramètres et le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) sont récapitulés dans le tableau 14.

### *Isothermes de Langmuir et Freundlich*

Ces isothermes sont décrites dans le chapitre bibliographique (paragraphe I.3.2.2.1 et I.3.2.2.2).

Les caractéristiques essentielles d'une isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en terme de facteur constant (sans dimension) de séparation ou paramètre d'équilibre,  $R_L$  qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est "favorable" ou "défavorable". Le facteur de séparation,  $R_L$  est défini par l'équation suivante :

$$R_L = 1/(1 + k_L C_0)$$

$C_0$  est la concentration initiale maximale en corps dissous «Rouge Nylosan N-2RBL» ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) et  $k_L$  est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ ). L'isotherme est défavorable lorsque  $R_L > 1$ , elle est linéaire lorsque  $R_L = 1$ , elle est favorable lorsque  $0 < R_L < 1$  et elle est irréversible lorsque  $R_L = 0$ .

La constante de Langmuir  $K_L$  (L/mol) permet de déterminer l'énergie libre molaire de réaction ( $\Delta G$  en  $J \cdot mol^{-1}$ ) qui représente la différence entre l'état initial du système (colorant libre en solution) et l'état final (colorant entièrement adsorbé). On utilise la relation :

$$\Delta G = - RT \ln K_L$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) et  $T$  la température (K). Pour une réaction spontanée, la valeur de  $\Delta G$  est négative (l'énergie décroît au cours de la réaction). Cette valeur de  $\Delta G$  est souvent utilisée pour indiquer que le processus d'adsorption est favorable et confirme l'affinité de l'adsorbant pour le colorant [177, 178].

### ***Isotherme de Temkin***

L'isotherme de Temkin suppose que la décroissance de la chaleur de l'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire plutôt que logarithmique (comme dans l'équation de Freundlich).

Le modèle d'isotherme de Temkin est généralement appliqué sous la forme suivante :

$$q_e = (RT/b) \ln(AC_e)$$

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e$$

où  $B = (RT/b)$ ,  $q_e$  ( $mg \cdot g^{-1}$ ) et  $C_e$  ( $mg \cdot L^{-1}$ ) sont respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration d'équilibre. En outre,  $T$  est la température absolue en K et  $R$  la constante des gaz parfaits :  $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ . La constante  $B$  est liée à la chaleur d'adsorption [179, 180].

### ***Isotherme de Dubinin et Radushkevich (D-R)***

Les données d'adsorption en phase liquide peuvent également être analysées par l'équation de Dubinin-Radushkevich (D-R) [181] déjà décrit dans le chapitre bibliographique pour les gaz (chapitre I, paragraphe I.2.3.1.3.4). En dérivant cette équation pour l'adsorption en phase liquide, la quantité adsorbée correspondant à la concentration en adsorbant est supposée obéir à une fonction gaussienne du potentiel de Polanyi  $\varepsilon$  [182, 183].

L'isotherme de D-R est plus générale que l'isotherme de Langmuir, car elle ne suppose pas une surface homogène ou un potentiel constant d'adsorption [184]. L'équation de D-R est :

$$q_e = q_{DR} \exp(-B \varepsilon^2) \quad (24)$$

avec

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$$

où  $q_e$  est la quantité adsorbée à l'équilibre,  $q_{DR}$  est la quantité maximale d'adsorbat (la capacité théorique de saturation) qui peut être adsorbé dans des micropores du charbon,  $B$  est une constante liée à l'énergie d'adsorption,  $C_e$  est la concentration d'équilibre en ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) et  $\varepsilon$  est le potentiel de Polanyi. Si la surface du charbon est hétérogène, et une approximation à une isotherme de Langmuir est choisie comme isotherme locale sur chaque sub région homogène [182], alors l'énergie libre la plus probable de l'adsorption est :

$$E = (2B)^{-1/2}$$

Par conséquent, l'équation de D-R peut être utilisée pour estimer non seulement la capacité maximale d'adsorption, mais également une valeur moyenne unique d'énergie libre au système d'adsorbat. L'équation (24) peut être linéarisée et exprimée comme

$$\ln q_e = \ln q_{DR} - B\varepsilon^2 \quad (25)$$

Un graphique linéaire de  $\ln q_e$  en fonction de  $\varepsilon^2$  donne les valeurs de  $q_{DR}$  et  $B$  (ainsi l'énergie libre moyenne de l'adsorption,  $E$ ) à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente.

### ***Isotherme de Frumkin***

L'isotherme d'adsorption de Frumkin peut être exprimée comme :

$$(\theta/1-\theta)e^{-2a\theta} = kC_e$$

où  $\theta$  est l'occupation fractionnaire ( $\theta = q_e/q_m$  ;  $q_e$  est la capacité d'adsorption à l'équilibre en  $\text{mg.g}^{-1}$ ,  $q_m$  la capacité théorique de saturation de monocouche en  $\text{mg.g}^{-1}$  qui est déterminée par l'équation d'isotherme de D-R, et  $C_e$  est la concentration d'équilibre en  $\text{mg.L}^{-1}$ ). Sous la forme linéarisée l'isotherme de Frumkin devient [185] :

$$\ln [ (\theta/1-\theta)1/C_e ] = \ln k + 2a\theta$$

La constante  $k$  est liée à l'équilibre d'adsorption.

$$\ln k = -\Delta G/RT$$

### ***Isotherme d'adsorption de Harkins-Jura***

L'isotherme d'adsorption de Harkins-Jura, qui est valable pour les système gaz-solide, peut être étendue aux systèmes en solution liquide en supposant que le film adsorbé est de type condensé [185]. L'équation de l'isotherme est alors :

$$(1/q_e^2) = (B/A) - (1/A)\log C_e$$

### ***Isotherme de B. E. T.***

Le modèle d'adsorption multicouche de BET («Brunauer – Emmett – Teller») peut être utilisé pour simuler les données d'adsorption en phase liquide [186-188] :

$$q_e = q_m K_b C_e / (C_s - C_e) [1 + (K_b - 1) C_e / C_s]$$

où  $q_m$  est la quantité de corps dissout adsorbée (adsorbat) en formant une monocouche complète (mg/g),  $K_b$  une constante exprimant l'énergie de l'interaction avec la surface et  $C_s$  est la concentration de saturation du corps dissout (mg/L).

La forme linéaire de l'équation BET en phase liquide peut être écrite comme suit :

$$[C_e / (C_s - C_e) q] = (1 / K_b q_m) + [(K_b - 1) / K_b q_m] C_e / C_s$$

Les paramètres  $K_b$ ,  $q_m$  et  $R^2$  (coefficient de corrélation pour l'isotherme BET) sont donnés dans le Tableau 14.

**Tableau 14 :** Les constantes d'isotherme calculées pour l'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL sur les charbons activés CAPs et CAC.

Equations d'isotherme	CAP30	CAP60	CAP120	CAP180	CAC
Isotherme de Langmuir					
Q <sub>o</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	23,213	16,681	116,959	401,606	278,551
k <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	0,011	0,493	0,287	0,028	0,031
ΔG(J.mol <sup>-1</sup> )	-21766	-31161	-29821	-24031	-24313
R <sub>L</sub>	0,310	0,019	0,017	0,067	0,060
	0 < R <sub>L</sub> <1				
R <sup>2</sup>	0,973	0,990	0,996	0,982	0,988
Isotherme de Freundlich					
K <sub>F</sub>	1,299	7,334	48,918	23,813	34,59
n	0,467	0,152	0,148	0,534	0,362
R <sup>2</sup>	0,903	0,503	0,577	0,823	0,752
Isotherme de Temkin					
A	0,085	8127,272	57,023	0,326	0,650
B (L g <sup>-1</sup> )	5,645	1,342	11,785	84,679	48,343
R <sup>2</sup>	0,906	0,443	0,652	0,941	0,901
Isotherme de D-R					
B (mol <sup>2</sup> J <sup>-2</sup> )	2,90E-04	1,31E-04	6,19E-06	1,65E-05	4,98E-06
E (Jmol <sup>-1</sup> )	41,5	61,8	284,2	174,1	316,9
q <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	17,028	18,049	116,672	288,969	183,910
R <sup>2</sup>	0,878	0,926	0,651	0,930	0,314
Isotherme de Frumkin					
a	-	0,392	0,709	1,039	1,162
ln k	-	-3,795	-2,840	-3,891	-3,590
ΔG (Jmol <sup>-1</sup> )	-	-23511	-25876	-23273	-24019
R <sup>2</sup>	-	0,018	0,067	0,897	0,502
Isotherme de Harkins-Jura					
A	54,318	259,067	6977,344	3534,918	5208,577
B	2,585	3,334	3,052	2,096	2,400
R <sup>2</sup>	0,830	0,528	0,454	0,480	0,382
Isotherme de BET					
q <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	-	-	-	51,098	32,300
K <sub>b</sub>	-	-	-	-9,934	9,382
R <sup>2</sup>	-	-	-	0,829	0,089

Tous les coefficients de corrélation de modèle de Langmuir  $R^2$  sont supérieurs à 0,96 indiquant que ce modèle reproduit bien les données expérimentales. Le tableau 14 présente pour le modèle de Langmuir, le paramètre thermodynamique ( $\Delta G$ ) à la température 25°C, calculé pour les différents charbons CAPs et CAC. Les valeurs négatives de  $\Delta G$  pour les charbons actifs étudiés CAP et CAC indiquent la nature spontanée et thermodynamiquement favorable de l'adsorption de colorant sur les CAPs et CAC. Les valeurs de  $R_L$  sont respectivement 0,310, 0,019, 0,017, 0,152 et 0,138 pour CAP30, CAP60, CAP120, CAP180 et CAC (concentration initiale de Rouge Nylosan N-2RBL de 100 mg L<sup>-1</sup> et T=25°C). Ces valeurs de  $R_L$  sont comprises entre 0 et 1, ce qui indique que l'adsorption du Rouge Nylosan N-2RBL sur les charbons étudiés (CAPs et CAC) est favorable. La Figure 56 et le Tableau 14 montrent que le modèle d'adsorption de Langmuir reproduit bien les isothermes d'adsorption des carbonnes CAPs et CAC à température ambiante. Cependant, les modèles d'adsorption de D-R et de Temkin permettent aussi de reproduire l'isotherme du charbon CAP180. D'après le tableau 14, nous observons aussi que l'accord du modèle de Freundlich avec les données expérimentales n'est pas satisfaisant pour CAP et CAC. Les valeurs de  $Q_0$  du modèle de Langmuir augmentent avec l'augmentation de rapport d'imprégnation, confirmant de ce fait que la surface spécifique augmente. Les valeurs de  $K$  et  $n$  déterminées à partir du modèle de Freundlich augmentent et diminuent respectivement avec l'augmentation du rapport d'imprégnation dans les charbons actifs chargés négativement ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$  pour CAC et CAP180). Les valeurs de  $K$  montrent une capacité d'adsorption élevée de CAP et CAC. Le Tableau 14 montre également que le paramètre  $n$  du modèle de Freundlich, représentant l'hétérogénéité de surface d'après la littérature, s'étend de 0 à 1 [189], ce qui signifierait que la surface de l'adsorbant présenterait une texture de plus en plus hétérogène respectivement pour les charbons actifs acides et basiques dans l'ordre CAP30 > CAP60 > CAP120 et CAP180 > CAC. Toutefois ces résultats sont en contradiction avec la caractérisation de la texture poreuse effectuée par adsorption-désorption d'azote à 77 K qui a montré que la surface (ou plutôt la porosité) est d'autant plus hétérogène que le taux d'imprégnation par l'acide phosphorique augmente.

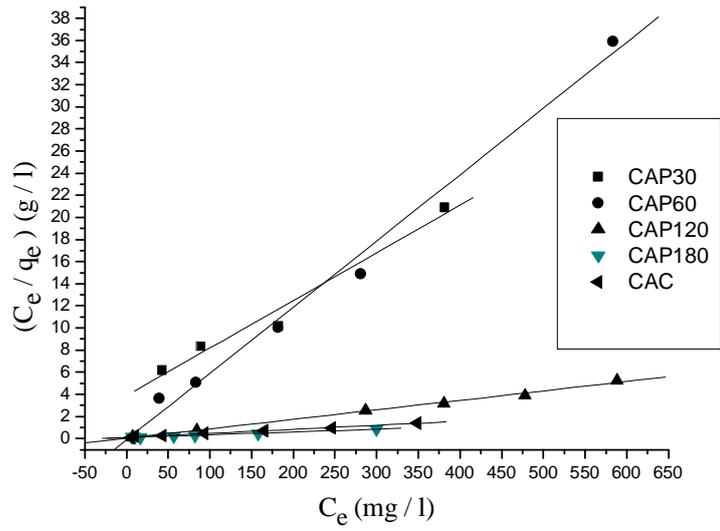
Dans le modèle d'adsorption de D-R, la capacité d'adsorption  $q_{\text{DR}}$  (mg.g<sup>-1</sup>) augmente avec l'augmentation de rapport d'imprégnation ce qui indique que l'activation par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> augmente l'aire de la surface et le volume des pores des charbons actifs préparés (CAP). La constante d'isotherme de Temkin dans le tableau 14 montre que la chaleur d'adsorption ( $B$ ) augmente avec l'augmentation de rapport d'imprégnation, indiquant aussi l'augmentation de l'aire de la surface et du volume des pores des charbons actifs préparés.

Le Tableau 14 contient également les paramètres d'isothermes des modèles d'adsorption multicouche de Frumkin et de Harkins-Jura et BET. Les valeurs positives des constantes d'isotherme de Frumkin  $A$  pour CAP180 et CAC indiquent qu'il y a une interaction attractive entre les espèces adsorbées [185]. Les valeurs négatives des constantes d'isotherme BET (Tableau 14) indiquent l'insuffisance de ce modèle d'isotherme pour expliquer le processus d'adsorption (puisque cette constante est indicative de l'énergie de liaison de surface [190]). L'isotherme BET n'est pas appropriée pour décrire l'adsorption du Rouge Nylosan N-2RBL.

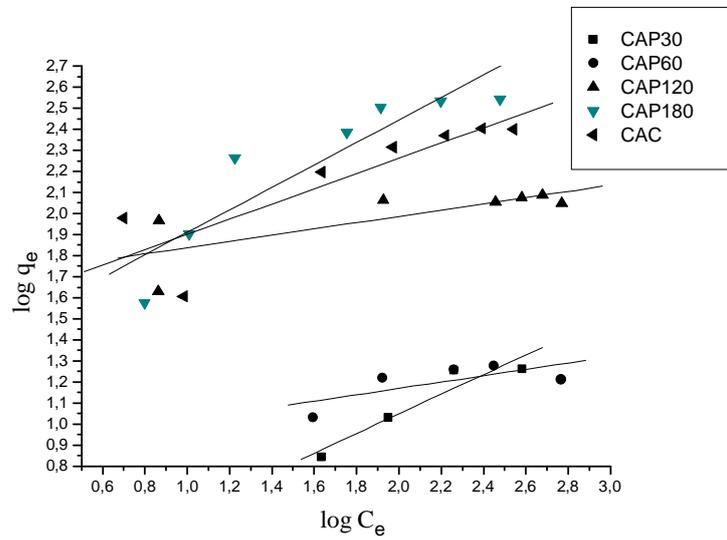
La plupart des capacités d'adsorption, évaluées pour les deux modèles de Langmuir et D-R sont généralement concordantes (pour CAP30, CAP60 et CAP120), bien que les paramètres thermodynamiques soient différents [à savoir  $\Delta G = -21,76$  kJ/mol à  $-31,16$  kJ/mol et  $E = 0,04$  à  $0,3$  kJ/mol]. Les capacités de monocouche ( $Q_0$  et  $q_{DR}$ ) des deux modèles de Langmuir et D-R sont presque les mêmes dans le cas des surfaces des charbons actifs chargées négativement ( $pH > p_{HPZC}$  pour CAP30, CAP60 et CAP120). Les deux paramètres d'énergie ( $\Delta G$  et  $E$ ) sont faibles. En conséquence, l'énergie faible de l'adsorption est caractéristique d'une adsorption physique du Rouge Nylosan N-2RBL par les cinq charbons actifs étudiés.

La capacité d'adsorption du colorant Rouge Nylosan N-2RBL suit l'ordre suivant pour les différents charbons : CAP180 > CAC > CAP120 > CAP60  $\geq$  CAP30 (Tableau 14). Les capacités différentes d'adsorption peuvent être attribuées aux différentes textures de ces adsorbants. La présence de mésopores favorise l'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL puisque cette molécule n'est théoriquement adsorbable que dans les mésopores.

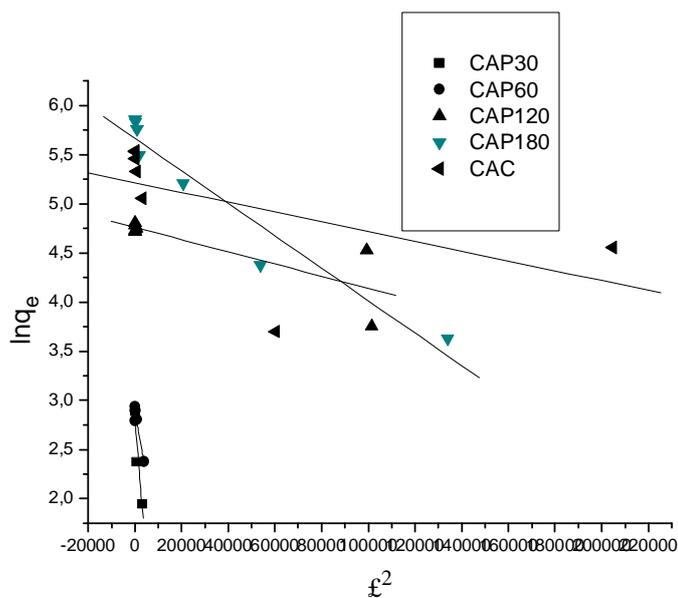
Les valeurs négatives de  $\Delta G$  indiquent la nature spontanée d'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL sur les charbons actifs étudiés. Il convient de noter que la grandeur des valeurs de  $\Delta G$  n'est pas dans la gamme d'adsorption multicouche [191, 192] pour laquelle  $\Delta G$  est généralement supérieure à  $-20$  kJ.mol<sup>-1</sup>.



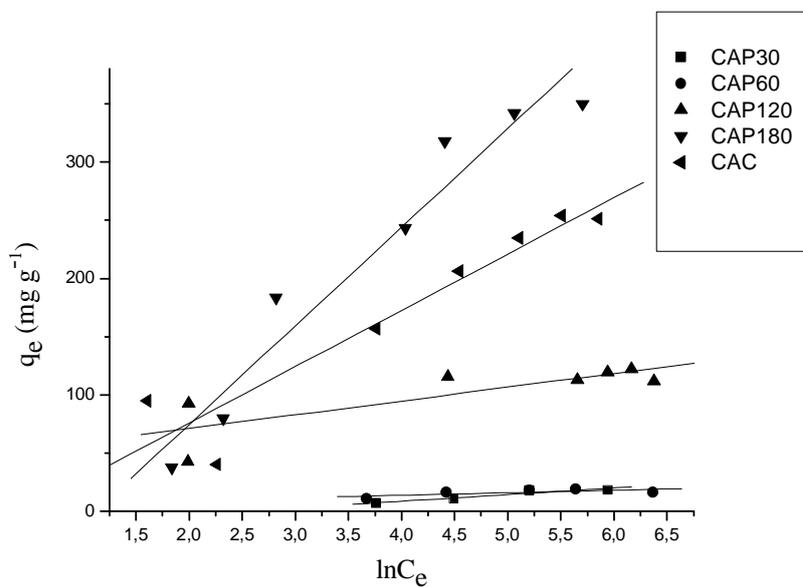
**Figure 56 :** Isotherme de Langmuir des différents charbons actifs à la température de 25°C.



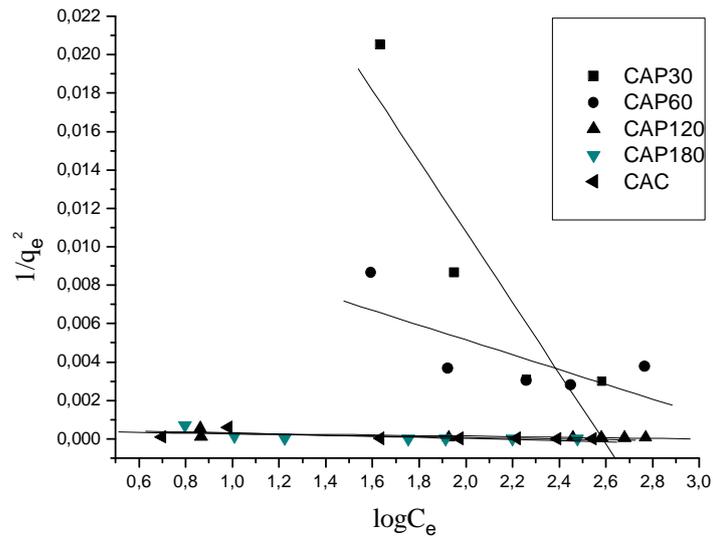
**Figure 57 :** Isotherme de Freundlich des différents charbons actifs à la température de 25°C



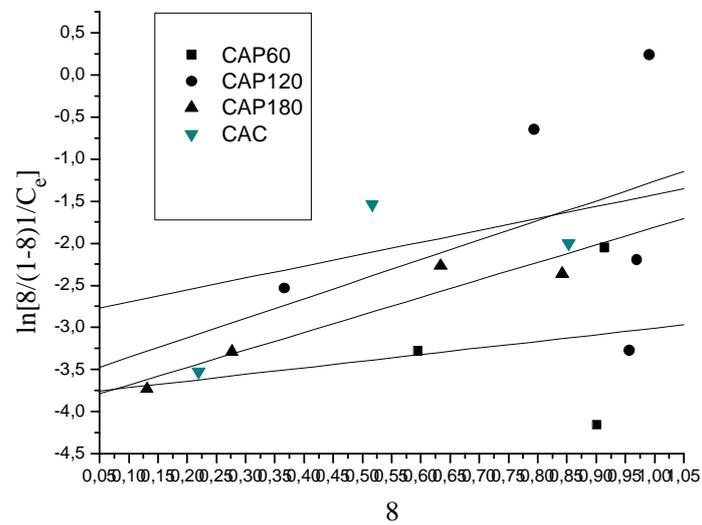
**Figure 58** : représentation linéaire des isothermes de D–R des différents charbons actifs à la température de 25°C.



**Figure 59** : représentation linéaire des isothermes de Temkin des différents charbons actifs à la température de 25°C.



**Figure 60 :** représentation linéaire des isothermes de Harkins–Jura des différents charbons actifs à la température de 25°C.



**Figure 61:** représentation linéaire des isothermes de Frumkin des différents charbons actifs à la température de 25°C.

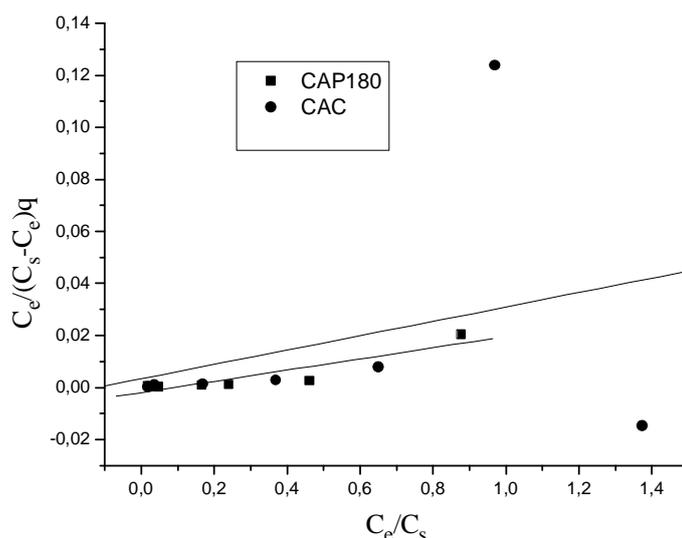


Figure 62 : représentation linéaire des isothermes BET des différents charbons actifs à la température de 25°C.

### III.11. Conclusion

Les tests d'adsorption en batch ont servi à établir l'affinité des charbons actifs vis à vis du colorant Rouge Nylosan N- 2RBL pour optimiser son élimination. Les influences du pH, de la force ionique, de la concentration d'agent tensio-actif (SDS), de la dose d'adsorbant, et de la concentration initiale ont été étudiées.

Lorsqu'en augmente la dose d'adsorbant, le nombre de sites d'adsorption disponibles et l'aire de la surface des mésopores augmentent au fur et à mesure et par conséquent la quantité de colorant adsorbé augmente.

La capacité d'adsorption est plus élevée à un pH faible ( $pH = 2$ ) pour les CAP30, CAP60, CAP120 et décroît régulièrement puis fortement quand le pH augmente de 2 à 11,2. Par contre, la capacité d'adsorption reste presque constante quand le pH varie pour les charbons actifs CAP180 et CAC, ce qui est une indication que le mécanisme électrostatique n'est pas le seul mécanisme d'adsorption du colorant. Cela signifie que le phénomène d'adsorption peut faire intervenir des interactions non ioniques car les solutés aromatiques ont une grande affinité pour les plans de base en raison d'une possible interaction  $\pi$ - $\pi$ . Les interactions adsorbat-adsorbant (de type non ionique) dispersives interviennent : forces de van der Waals, liaisons hydrogène et interactions  $\pi$ - $\pi$ . Lorsque le  $pH_{milieu} > pH_{PZC}$  (pour des pH élevés) la surface du charbon actif peut développer une charge négative. Cette charge est responsable de la présence de forces électrostatiques de répulsion entre le soluté chargé négativement

(molécule du colorant de Rouge Nylosan N-2RBL) et l'adsorbant qui prennent le pas sur les forces d'attraction dispersives ce qui entraîne une diminution de la capacité d'adsorption lorsque le pH s'élève.

L'augmentation de la force ionique à pH=4 augmente la capacité d'adsorption du colorant sur CAP30, CAP60 et CAP120 à cause de l'écrantage des interactions répulsives. L'ajout l'agent tensio-actif (SDS : sulfate dodécylque de sodium) affecte peu l'élimination du colorant sur CAP180, par contre diminue drastiquement l'élimination du colorant de Rouge Nylosan N-2RBL sur les charbons CAP120 et CAC. En effet, nous observons une compétition entre l'adsorption de colorant et de SDS. L'adsorption de ce dernier est plus favorable et il se substitue au colorant sur les sites d'adsorption.

Une loi d'ordre 2 est bien adaptée pour simuler les cinétiques d'adsorption du colorant sur les charbons activés. Les isothermes d'adsorption sont simulées très correctement par le modèle de Langmuir, à en juger par la valeur du coefficient de regression très proche de 1. L'enthalpie libre liée à l'adsorption du colorant Rouge Nylosan N-2RBL qui a été déterminée par les simulations du modèle de Langmuir indique que la réaction d'adsorption est spontanée et qu'il s'agirait plutôt d'une physisorption monocouche.

Le charbon activé par imprégnation d' $\text{H}_3\text{PO}_4$  (à un rapport 180%) présente une capacité d'adsorption supérieure au charbon actif commercial CAC (le CAP180, est plus efficace que le CAC). Les différentes capacités d'adsorption des charbons étudiés suivent l'ordre suivant : CAP180 > CAC > CAP120 > CAP60  $\geq$  CAP30. Ce classement suit le taux d'imprégnation phosphorique car le Rouge Nylosan N-2RBL s'adsorbe préférentiellement dans les mésopores qui sont accessibles à cette molécule.

# **Conclusion générale**

#### IV. Conclusion Générale

L'industrie textile consomme de très grandes quantités d'eau. Celles-ci une fois rejetées provoquent des altérations du milieu aquatique à cause de leurs charges en colorants stables, très toxiques et faiblement biodégradables. Par ailleurs, le café est produit partout dans le monde. En l'année 2000, la production de café s'est élevée à 6.432.000 tonnes.

Nos travaux ont eu pour objectif d'évaluer la possibilité de valoriser le marc de café en l'activant afin d'obtenir un charbon actif performant dans le but d'éliminer le colorant acide (anionique) de Rouge Nylosan N-2RBL fréquemment utilisé dans la teinturerie des textiles, notamment le Nylon (polyamide 6 et polyamide 6.6). Nous avons choisi de préparer les charbons à base de marc de café par une activation chimique en présence d'acide phosphorique.

Avant d'étudier la possibilité d'éliminer le colorant acide (anionique), Rouge Nylosan N-2RBL présent en solution aqueuse, par adsorption sur des charbons activés préparés à partir de marc de café, nous avons déterminé les performances pour l'élimination de ce colorant, d'un charbon actif végétal commercial (Prolabo) préparé par activation physique de bois à la vapeur d'eau. Nous avons utilisé ce produit commercial pour obtenir des éléments de comparaison afin d'évaluer ultérieurement les performances des charbons activés préparés à partir du marc de café. Les caractérisations texturale et chimique ont montré que le charbon commercial, et les charbons à base de marc de café présentent des propriétés bien distinctes.

Dans cette étude, nous avons activé le marc de café par voie thermo-chimique, par l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  à  $450^\circ C$  en faisant varier le rapport d'imprégnation ( $X_p$ , % défini comme étant le rapport de la masse de  $H_3PO_4$  sur la masse de marc de café sec ayant servi comme précurseur). Les charbons actifs préparés aux taux d'imprégnation  $X_p = 30, 60, 120, \text{ et } 180\%$  (respectivement dénommés CAP30, CAP60, CAP120 et CAP180) ont été étudiés. L'acide phosphorique présente l'avantage de favoriser le développement d'une texture mésoporeuse et microporeuse, avec un rendement meilleur que celui de l'activation physique. En revanche, ce mode d'activation thermo-chimique avait, jusqu'à maintenant, l'inconvénient de conduire à des charbons actifs dotés de propriétés chimiques acides. Ce phénomène est attribué à la teneur élevée en phosphore et à des groupements oxygénés de surface.

Nous avons amélioré le procédé d'activation du marc de café par l'augmentation du rapport d'imprégnation jusqu'à 180%, ce qui était totalement inconnu jusqu'à lors. Ce mode d'activation thermo-chimique du marc de café en présence d'acide phosphorique permet :

- \* l'amélioration du «burn-off» (ou % perte de masse) d'activation qui atteint ~ 67,9 % et par conséquent la diminution des teneurs d'oxygène et d'azote des charbons préparés;
- \* l'obtention de charbons actifs presque exclusivement méso-poreux de surface spécifique de  $925 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et de volume poreux égal à  $0,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ;
- \* la production de charbons actifs avec une teneur en carbone qui est de 75,8 % ;
- \* la réalisation d'une activation notable à une température aussi faible ( $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ).
- \* la production de charbons actifs qui possèdent une chimie de surface plus ou moins neutre ( $\text{pH} = 6,9$ ) en raison de la faible teneur en groupes carboxyliques, lactoniques et phénoliques et une forte teneur en groupes carbonyles, mises en évidence par titrage de «Boehm». La teneur en oxygène mesurée par l'analyse élémentaire dans ces charbons est d'environ 13,5 %.

De façon générale la caractérisation chimique des charbons actifs préparés thermo-chimiquement à  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  a montré une forte acidité pour les charbons préparés par imprégnation aux taux de 30%, 60%, et 120%, et la neutralité pour le charbon obtenu avec un taux d'imprégnation de 180%. La teneur en oxygène diminue de l'ordre de 20,7 à 13,5 % quand le taux d'imprégnation augmente de 30 à 180%. Par comparaison, le charbon végétal commercial (CAC) est fortement basique (la teneur en oxygène est 6,2 %).

La caractérisation texturale de ces charbons activés (distribution des tailles de pores et structure poreuse du charbon actif) a montré le développement de la porosité avec l'augmentation du rapport d'imprégnation. Les charbons CAP30 et CAP60 possèdent une microporosité développée avec très peu de mésoporosité. Ils ont une faible surface spécifique de 514 à  $618 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Il a été déterminé qu'une forte imprégnation favorise la formation de mésopores et conduit à l'obtention d'une grandes surfaces spécifiques.

Il est aisément compréhensible que le nombre de sites d'adsorption disponibles et l'aire de la surface des mésopores augmentent en augmentant la dose d'adsorbant ce qui a pour conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé.

L'effet d'une variation du pH ou de la force ionique du milieu aqueux sur l'adsorption du colorant Rouge Nylosan N-2RBL a été étudié à  $25^\circ\text{C}$  pour les charbons actifs préparés et le charbon actif commercial. Il apparaît que l'augmentation du pH entre 2 et 11,2 implique une capacité d'adsorption de colorant presque constante pour les charbons actifs CAP 180% et CAC ce qui est une indication que le mécanisme électrostatique n'est pas le seul mécanisme d'adsorption du colorant. Le charbon actif peut également interagir avec les molécules de colorant par l'intermédiaire de la liaison hydrogène et des mécanismes hydrophobes - hydrophobes. La capacité d'adsorption des charbons les plus acides est très sensible aux variations du pH et des transitions dans le régime d'adsorption ont été observées

aux pH correspondants aux changements d'espèce ionique de la molécule de colorant ( $\text{pH} = \text{pK}_{a1}$  et  $\text{pH} = \text{pK}_{a2}$ ) et aussi lorsque la charge de surface du charbon change de polarité pour  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ . Lorsque le pH du système devient basique ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ ) le nombre des sites chargés négativement augmente et l'interaction répulsive avec la molécule chargée négativement entraîne une diminution de la capacité d'adsorption. C'est pourquoi, dans tous les cas, il est préférable de travailler aux pH acides pour optimiser l'adsorption des charbons acifs préparés. Il a été constaté que le pH du système, laissé libre, change rapidement pendant les 60 minutes initiales et, ensuite, le pH reste presque invariable avec le temps. Le changement de pH est gouverné par les équilibres chimiques entre la surface du charbon (plus ou moins acide) et la solution aqueuse et il est proche du pH du charbon utilisé dans l'eau. Cela signifie que l'adsorption de colorant n'a pas d'effet sur le pH.

L'augmentation de la force ionique augmente la capacité d'adsorption du colorant sur les surfaces des charbons actifs les plus acides en raison de l'écrantage des interactions répulsives intervenant à  $\text{pH}=4$ . L'effet de l'ajout de l'agent tensio-actif SDS (sulfate dodécylque de sodium) sur l'adsorption du Rouge Nylosan N-2RBL affecte peu l'élimination du colorant sur CAP180. De manière générale, la présence de l'agent tensio-actif anionique (sulfate dodécylque de sodium) diminue l'adsorption du colorant de Rouge Nylosan N-2RBL, et de façon plus marquée sur les charbons CAP120 et CAC. Nous observons une compétition entre l'adsorption de colorant et SDS, et l'adsorption de SDS étant plus favorable du point de vue énergétique, le SDS se substitue au colorant sur les sites d'adsorption.

L'élimination de colorant Rouge Nylosan N-2RBL à  $\text{pH}=4$  dépend essentiellement des caractéristiques texturales des carbones activés qui varient en fonction du taux d'imprégnation phosphorique. Les différentes capacités des carbones étudiés suivent l'ordre suivant :  $\text{CAP180} > \text{CAC} > \text{CAP120} > \text{CAP60} \geq \text{CAP30}$ . Nous avons montré que la capacité d'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL est corrélée au volume mésoporeux des charbons (volume  $> 3$  nm) qui a été évalué par des simulations DFT des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K. La présence de mésopores favorise l'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL puisque cette molécule n'est théoriquement adsorbable que dans les mésopores (la molécule de colorant est comprise dans une sphère de diamètre 2,1 nm).

Les isothermes d'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL ont été étudiées à une température de  $25^\circ\text{C}$  sur chacun des adsorbants. Nous avons tentés de reproduire les données expérimentales en simulant les équations des isothermes de Langmuir, Freundlich, D-R, Temkin, Frumkin et de Harkins-Jura par des relations linéaires. Le modèle de Langmuir est celui qui reproduit le mieux les données expérimentales. Les valeurs de la constante de Langmuir  $K_L$  sont

indicatives d'une force d'interaction entre la surface du charbon et le colorant qui augmente dans l'ordre CAP120 > CAP180 > CAC. Ce résultat se traduit par l'existence d'un genou plus prononcé sur les isothermes lorsque la force d'interaction est plus élevée. Les valeurs négatives de l'enthalpie libre d'adsorption  $\Delta G$  déduites des simulations de Langmuir indiquent la nature spontanée d'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL sur les charbons actifs étudiés. Il convient de noter que la grandeur des valeurs de  $\Delta G$  n'est pas dans la gamme d'adsorption multicouche [53, 54] pour laquelle  $\Delta G$  est généralement supérieure à  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$ . En conséquence, l'énergie faible caractéristique de l'adsorption indique plutôt une adsorption physique du colorant sur les charbons actifs étudiés.

En définitif, ce travail a permis de donner les éléments nécessaires à une éventuelle utilisation du charbon CAP180 dans le domaine du traitement des eaux usées industrielles. Cette utilisation devra se baser sur les principaux résultats suivants :

1. Le charbon actif préparé à partir du marc de café par activation de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est un matériau adsorbant capable d'éliminer le colorant Rouge Nylosan N-2RBL à partir de solutions aqueuses. Dans des études en batch, l'adsorption dépend de la concentration initiale du Rouge Nylosan N-2RBL, et du dosage de l'adsorbant. L'équilibre d'adsorption du Rouge Nylosan N-2RBL est atteint au bout d'environ 240 minutes pour CAP180. (pour le charbon actif commercial par exemple ce temps est d'environ 300 minutes). Son efficacité pour l'adsorption (ainsi que pour le CAC) à pH acide (pH de rejet industriel) a été prouvée pour le colorant anionique Rouge Nylosan N-2RBL. En revanche, l'adsorption est nettement meilleure en milieu acide qu'en milieu basique pour les charbons issus d'une d'imprégnation > 120%.
2. Il a été constaté que le pH du système est imposé par le matériau carboné. Il change pendant les 60 minutes puis reste invariable avec le temps.
3. L'augmentation de la salinité de l'eau (jusqu'à 1170 ppm de NaCl) n'a pas ou peu d'effet sur l'élimination du Rouge Nylosan N-2RBL par CAP180.
4. La présence du détergent anionique SDS dans les eaux usées industrielles modifie très peu la capacité d'adsorption du CAP180.
5. Le CAP180 s'est avéré capable d'adsorber jusqu'à 400 g de Rouge Nylosan N-2RBL / Kg de charbon, ce qui peut être considéré comme un bon «piège à colorant» soit plus de 0,68 moles de Rouge Nylosan N-2RBL par kg de charbon. Ce résultat est à comparer aux performances du charbon actif végétal commercial CAC (278 g/Kg soit 0,47 mole /Kg). Il est à noter que le CAC pourrait être plus onéreux que le CAP180 du point de vue prix de revient, mais des études complémentaires devrait être mises en œuvre pour le confirmer. Le charbon CAP180 est le plus performant vis-à-vis de l'élimination du colorant Rouge Nylosan N-2RBL, à température

ambiante : une capacité maximale d'adsorption,  $Q_0$ , d'environ 400 mg/g est obtenue ce qui représente une quantité maximale adsorbée de 0,43 mg/m<sup>2</sup> de CAP180. Ces valeurs sont supérieures à celles qui ont été obtenues avec le charbon actif commercial (CAC) qui représente une quantité maximale adsorbée d'environ 0,19 mg/m<sup>2</sup> (c.a.d 278 mg/g).

**6.** Dans ces conditions, le rendement d'adsorption obtenu avec le CAP180 est de 96 % pour une concentration initiale en colorant de Rouge Nylosan N-2RBL de 100 mg.L<sup>-1</sup>. Ce rendement d'élimination est supérieur à ce qui a pu être obtenu à partir du charbon actif végétal commercial (82,94 %) dans les mêmes conditions opératoires.

**7.** Les modèles de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (DR), Temkin, Frumkin, et Harkins–Jura ont été utilisés pour décrire l'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL sur les charbons actifs préparés et le charbon actif végétal commercial. Le modèle de Langmuir, généralement, possède un meilleur coefficient de corrélation que les autres modèles, à la température étudiée (25°C) pour tous les charbons actifs considérés dans cette étude.

**8.** Les modèles cinétiques de pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre, l'équation d'Elovich et le modèle de diffusion intraparticulaire ont été utilisés pour analyser les données obtenues pour l'adsorption de Rouge Nylosan N-2RBL sur les charbons actifs préparés et le charbon actif végétal commercial. Les résultats ont indiqué que l'équation de pseudo second-ordre a fourni la meilleure corrélation pour les données d'adsorption obtenues.

**9.** En raison de la présence élevée de mésopores, le charbon actif CAP180 peut être considéré comme un bon adsorbant pour les polluants organiques de taille moléculaire moyenne (> 2 nm). Par exemple, l'élimination par adsorption du Rouge Nylosan N-2RBL (colorant anionique de diamètre ~2 nm) sur ce charbon est plus grande (~ ×1.5) que celle par un charbon actif commercial ( $S_{\text{BET}} \sim 1400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) du fait d'une distribution des tailles des pores appropriée montrant principalement des mésopores de diamètre supérieur à 3 nm, et une chimie de surface globalement neutre.

Ces résultats démontrent le grand potentiel des charbons actifs préparés à partir du marc de café par activation de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, en tant qu'adsorbants peu coûteux pour le traitement économique des effluents industriels. L'ensemble de ces résultats montre que l'activation thermo-chimique du marc de café permet d'obtenir des charbons actifs ayant de bons rendements massiques, des surfaces BET plus élevées et des performances intéressantes vis à vis de l'élimination des colorants organiques des effluents de l'industrie textile. Ce mode d'activation évitant le prétraitement thermique pourrait permettre d'envisager un développement à l'échelle industrielle de la production de ces charbons actifs.

En perspective, il serait intéressant d'étudier les points suivants :

- 1)-** Les capacités d'adsorption du colorant par CAP180 sont d'un très bon niveau, et comparables à celles de charbons actifs commercialisés actuellement. Ces capacités permettent d'envisager sans difficulté un procédé de récupération en continu : lit fixe en percolation. Ce procédé nécessite des études complémentaires en génie des procédés afin d'être mis point. La régénération par voie thermique des charbons actifs pourrait être aussi étudiée.
- 2)-** Actuellement, la demande en matière de traitement des effluents gazeux est très forte, que ceux-ci soient malodorants ou néfastes pour l'environnement. L'application des charbons actifs préparés pour le traitement des effluents gazeux pourrait être une suite importante à donner aux travaux de la présente thèse.
- 3)-** Des essais d'activation de marc de café par l'acide phosphorique sous air à la vapeur d'eau permettraient peut être d'obtenir des adsorbants encore plus performants.

## Abstract

Activated carbons were prepared by phosphoric acid activation from Arabica coffee grounds at different impregnation ratios (defined as the ratios of weight (g) of  $H_3PO_4$  to the weight (g) of precursor) : 30, 60, 120 and 180 % by heating to 450 °C in air. The adsorption properties of the Prepared Activated Carbons (PACs) have been compared to a commercial activated carbon (CAC) (obtained by steam activation) and related to their preparation methods, porous structure and surface chemistry.

The PACs and CAC were characterized for their surface chemistry by thermogravimetric analysis, Infra-Red spectroscopy, pH measurement of the point of zero charge ( $pH_{PZC}$ ), surface functional groups semi-quantitative titrations (“Boehm” method) and X-ray microanalysis; and for their porous structure and morphology by nitrogen adsorption at 77 K, Scanning Electron Microscopy (SEM) and methylene blue adsorption. The PACs and CAC were compared for their adsorption of “Nylosan Red N-2RBL” (Clariant) which is an anionic (azo) dye used in Nylon (polyamide 6 and polyamide 6.6) dyeing.

The surface chemistry characterizations showed the neutral and basic characters of the 180 % PAC and CAC, respectively. The 30%, 60 %, and 120 % PACs have contained mainly carboxylic and phenolic groups explaining their acidic character. By contrast, increasing the impregnation ratio to 180 %, has led to a lack of carboxylic groups, a very small amount of lactonic groups, and the increase of the carbonyl and phosphorous containing groups contents. The impregnation ratio was found to control the porous structure. Indeed, low impregnation ratio led to microporous PACs, whereas higher impregnation ratios gave wider pore size distribution (from micropores to mesopores) with high surface area and pore volume. The 180 % PAC ( $S_{BET} \sim 925 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and  $0,7 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  porous volume measured by nitrogen adsorption at 77 K) was more efficient for the removal of the “Nylosan Red N-2RBL” dye; due to its greater mesoporosity and neutral pH.

The adsorption of “Nylosan Red” was studied as a function of pH, ionic strength, contact time, adsorbant mass, and the concentration of dye. The kinetics of adsorption were well reproduced by a second order law. The adsorption uptakes of the acidic carbons were found to be sensitive to pH variations. Thus, changes of the adsorption amount, due to electrostatic interactions, were observed at the pHs where the dye molecule charge was modified ( $pH = PKa_i$  of the dye) and while the carbon charge polarity was changed ( $pH > pH_{PZC}$ ). The increase of the ionic strength (at  $pH=4$ ) has led to an increase of the adsorption uptake for the acidic carbons attributed to the screening of the repellent interactions. The absence of pH

dependence in the adsorption uptake, for neutral and basic carbons, indicated that the electrostatic interactions were not only responsible for the adsorption mechanism of the “Nylosan Red” dye. The correlations between the carbon mesoporous volumes (pore diameter > 3 nm) obtained by DFT simulations of the nitrogen adsorption isotherms at 77 K, and the adsorption uptakes of the dye, were showed. The adsorption isotherms of “Nylosan Red” onto the prepared activated carbons were well reproduced by the Langmuir model, suggesting a monolayer adsorption.

KeyWords: coffee grounds; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activated carbons; surface chemistry; porosity; dye adsorption.

## Résumé

Des charbons actifs ont été préparés par la pyrolyse du marc de café imprégné par l'acide phosphorique au 450 °C pour différents rapports d'imprégnation : 30, 60, 120 et 180 % en masse. Les matériaux ont été caractérisés, pour leur chimie de surface, par analyse élémentaire, titrages de "Boehm", mesures du point de charge nulle, spectroscopie infrarouge, et analyse thermogravimétrique (ATG) ; et pour leur structure poreuse et morphologique, par microscopie électronique à balayage (MEB) et adsorption de l'azote à 77K.

Le rapport d'imprégnation régit la structure poreuse des charbons actifs préparés. Un taux d'imprégnation faible (< 120 %) conduit essentiellement à un charbon actif microporeux et acide tandis qu'un rapport élevé (> 120 %) produit des carbones essentiellement mésoporeux de surface neutre, avec une aire spécifique qui atteint 925 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, et un volume poreux de 0,7 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> pour un rapport d'imprégnation égal à 180%.

Les charbons actifs préparés à partir du marc de café ont été comparés à un charbon actif commercial ( $S_{\text{BET}} \sim 1400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) pour leurs propriétés d'adsorption du bleu de méthylène, et d'un colorant anionique « Rouge Nylosan N-2RBL ». Des expériences d'adsorption ont été effectuées en fonction du pH (entre 2 et 12), de la force ionique, du temps de contact, de la masse d'adsorbant, et de la concentration en « Rouge Nylosan N-2RBL ». Une loi de second ordre est bien adaptée pour simuler les cinétiques d'adsorption du colorant sur les carbones activés. La capacité d'adsorption des charbons les plus acides est très sensible aux variations du pH et des transitions dans le régime d'adsorption, dues aux interactions électrostatiques, ont été observées aux pHs correspondants aux changements d'espèce ionique de la molécule de colorant ( $\text{pH} = \text{pK}_{\text{a}_i}$  du colorant) et aussi en fonction de la polarité de surface du charbon ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ ). L'augmentation de la force ionique (à  $\text{pH}=4$ ) augmente la capacité d'adsorption des charbons acides à cause de l'écrantage des interactions répulsives. L'absence de variation de la capacité d'adsorption pour les charbons actifs neutres et basiques en fonction du pH indique que l'interaction électrostatique n'est pas le seul mécanisme d'adsorption du « Rouge Nylosan ». L'ajout l'agent tensio-actif (SDS : sulfate dodécylrique de sodium) affecte peu l'élimination du colorant sur le charbon obtenu au rapport d'imprégnation de 180%, mais diminue drastiquement l'élimination de « Rouge Nylosan » sur les autres charbons car une adsorption compétitive favorable à SDS est observée. Nous avons montré que la capacité d'adsorption de ce colorant (à  $\text{pH}=4$ ) est corrélée au volume mésoporeux des charbons (diamètre des pores > 3 nm) évalué par des simulations DFT des isothermes d'adsorption

d'azote à 77K. Les isothermes d'adsorption du « Rouge Nylosan » ont été étudiées à une température de 25°C sur chacun des adsorbants. Nous avons tentés de reproduire les données expérimentales en simulant les équations des isothermes par des relations linéaires de plusieurs modèles. Le modèle de Langmuir, typique d'une adsorption monocouche, est celui qui reproduit le mieux les isothermes d'adsorption expérimentales.

Mots clés : marc de café ; charbons actifs de  $H_3PO_4$  ; chimie de surface ; porosité ; adsorption de colorant.

## ملخص :

\_ قمنا بتحضير فحوم منشطة بواسطة الانحلال الحراري عند 450 م° لثقل القهوة المبلى بنسب مختلفة من حمض الفوسفوريك : 180,120,60,30 % بالكتلة . المواد ميزت و ذلك بسطوحها الكيميائية, بواسطة تحليل العناصر, معايرة "بوهيم", قياسات نقطة الشحنة المعدومة, مطيافية الأشعة تحت الحمراء و تحليل الثقل النوعي الحراري(ATG) كما ميزت كذلك بنيتها المسامية و المرفولوجية, بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) و امتزاز الأزوت في 77 كلفن.

\_ نسبة التبلل تحدد البنية المسامية للفحوم المنشطة المحضرة. نسبة تبلل ضعيفة (> 120 %) تقود أساسا إلى فحوم منشطة حمضية و ذات مسامية صغيرة في حين أن نسبة تبلل عالية (< 120 %) تنتج أساسا فحوم ذات سطح معتدل و مسامية متوسطة مع مساحة نوعية تصل إلى 925 م<sup>2</sup>. غ-1 و حجم مسامي قدره 0.7 سم<sup>3</sup>. غ-1 لنسبة تبلل تساوي 180%. إن خصائص الفحوم المنشطة المحضرة من ثقل القهوة ( امتزاز أزرق المثلين, امتزاز الملون الأنيوني «أحمر النيلوزان N-2RBL») و كل الخصائص المذكورة قورنت بخصائص الفحم النباتي المنشط التجاري (prolabo (S<sub>BET</sub> ~ 1400 م<sup>2</sup>. غ-1).

\_ تجارب الامتزاز أجريت بدلالة pH (بين 2 و 12), القوة الأيونية, زمن الاتصال, كتلة الماز وتركيز «أحمر النيلوزان N-2RBL». قانون الدرجة الثانية مناسب تماما لمحاكاة (لتشبيهه) حركيات امتزاز الملون على الفحوم المنشطة, سعة امتزاز الفحوم الأكثر حمضية حساسة جدا لتغيرات الـ pH و انتقالات في نظام الامتزاز بسبب التداخلات الكهروستاتيكية, لوحظت في الـ pHS الموافقة لتحويلات النوع الأيوني لجزيء الملون (pH = pK<sub>ai</sub> الملون) و كذلك بدلالة استقطاب سطح الكربون (pH < pH<sub>PZC</sub>).

\_ الزيادة في القوة الأيونية (في pH = 4) يزيد في سعة امتزاز الفحوم الحمضية بسبب تلاشي التداخلات المتنافرة. غياب التغير في سعة امتزاز الفحوم المنشطة المتعادلة و الأساسية بدلالة الـ pH يبين أن التداخل الكهروستاتيكي ليست آلية الامتزاز الوحيدة لـ «أحمر النيلوزان». إضافة العامل الفعال سطحيا (SDS : كبريتات دوديسليك الصوديوم) يؤثر قليلا على إزالة الملون بالفحم المنشط المتحصل عليه في نسبة التبلل 180 %, لكن تنقص إزالة أحمر النيلوزان بشكل كبير على الفحوم الأخرى لأنه لوحظ امتزاز تنافسي لهذا الأخير بـ SDS. بينا أن سعة امتزاز هذا الملون في (pH = 4) مرتبطة بحجم المسامات المتوسطة للفحوم (قطر المسامات < 3 نانومتر) المقيمة بواسطة تشبيهات (محاكاة) الـ DFT لامتزاز متساوي الدرجة للأزوت في 77 كلفن. الامتزاز متساوي الدرجة لـ «أحمر النيلوزان» درس في درجة حرارة 25 م° على كل المازات . جربنا إعادة إنتاج القيم التجريبية بتشبيهه (بمحاكاة) معادلات متساوية الدرجة بواسطة علاقات خطية لنماذج كثيرة. نموذج لونغمير, نوع امتزاز وحيد الطبقة, هو الذي ينتج امتزازات التجريبية متساوية الدرجة الأفضل.

**الكلمات الأساسية :** ثقل القهوة؛ فحوم منشطة بـ حمض الفوسفوريك؛ كيمياء السطح؛ المسامية؛ امتزاز الملون.

## ANNEXE 1 :

### Liste des symboles utilisés et définition

A	Potentiel d'adsorption
ABS	Absorbance
$A_m$	Surface moléculaire du BM
as	Asymétrie
$Ar_\pi$	Electrons $\pi$ des plans de base
ATG	Analyse Thermogravimétrique
b	Constante liée à la chaleur d'adsorption
$B$	Constante liée à l'énergie d'adsorption
$B$	Quantité adsorbée à l'équilibre
BJH	Barrett Joyner Halenda
BM	Bleu de méthylène
C	Constante caractéristique du système gaz-solide étudié
C	Concentration en colorant
$C_0$	Concentration initiale de colorant
$C_{ad}$	Concentration de composé retenu sur la phase solide
$C_e$	Concentration de composé subsistant en solution
$C_e$	Concentration de composé restant en solution
$C_e$	Concentration à l'équilibre de colorant
$C_e$	Concentration du soluté à l'équilibre
C.I.	Index des couleurs (colour index)
CMC	Concentration micellaire critique
$C_s$	Concentration de saturation du corps dissous
$C_t$	Concentration résiduelle en colorant
D	Facteur de fonction de la taille des particules
D	Coefficient de diffusion intraparticulaire
$d_l$	Densité de l'adsorbat à l'état liquide
dA	Diamètre de la molécule de l'adsorbat
dr	Accroissement d'épaisseur
DR	Dubinin-Radushkevich

DFT	Density Functional Theory
$E$	Énergie libre moyenne de l'adsorption
$E_0$	Énergie caractéristique de l'adsorption de la vapeur référence
EDS	Spectromètre à dispersion d'énergie
$f$	Fonction implicite
$F$	Fraction partiel à l'équilibre
$g$	Fonction implicite
$\Delta G$	Énergie libre molaire de réaction
$h$	Vitesse d'adsorption initiale
$-\Delta H^0$	Chaleur d'adsorption
$I$	Constante donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite
IR	Infrarouge
IRTF	Infrarouge de transformer de FOURIER
$k$	Constante de la vitesse d'équilibre du pseudo second-ordre
$K$	Constante liée à l'équilibre d'adsorption
$k_1$	Paramètre de vitesse
$k_1$	Constante de la vitesse d'équilibre de la cinétique de pseudo premier-ordre
$K_b$	Constante exprimant l'énergie de l'interaction avec la surface
$K_d$	Coefficient de distribution
$K_F$	Constante de FREUNDLICH
$k_{fd}$	Constante de vitesse.
$k_{int}$	Constante de la diffusion intra particule
$K_L$	Constante représente l'affinité du solide pour le composé
$K_L$	Constante de stabilité conditionnelle
$K_{LF}$	Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir-Freundlich
$k_p$	Coefficient de partage
$k_p$	Constante de vitesse de diffusion intraparticulaire
$L$	Distance entre les noyaux des couches parallèles du pore
$L$	Fibre cellulosique
$L$	Ligants
$L$	Longueur de pores (tubes cylindriques)
$L_I$	Taille (ouverture) moyenne des micropores
$m$	Masse de l'adsorbant

M	Formule possible d'un complexe de cation métallique
M	Masse de l'échantillon
$M_{BM}$	Masse moléculaire de BM
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique par transmission
$M_m$	Masse moléculaire du gaz
MON	Matière organique naturelle
N	Nombre d'Avogadro
NLDFT	Théorie de la fonctionnelle de densité non locale
N	Constante sans dimension
n	Nombre de molécule de gaz adsorbées en monocouche
r	Distance entre parois de pores
r	Rayon des pores (tubes cylindriques)
$r_0$	Diamètre des grains de l'adsorbant
R	Coefficient de corrélation
R	Constante des gaz parfaits
$R^2$	Coefficient de régression linéaire
$R_L$	Facteur de séparation
RN	Rouge nylosan N-2RBL
P	Pression
$P_0$	Pression de vapeur saturante à la température considérée
$P_a$	Pression d'adsorption
$P_d$	Pression de désorption
$pH_{pzc}$	pH de point de charge nulle
$P/P_0$	Pression relative
$Q_0$	Quantité maximale d'adsorption
$q_{DR}$	Quantité maximale d'adsorbant (la capacité théorique de saturation) qui peut être adsorbée dans des micropores de charbon
$q_e$	Quantité à l'équilibre de BM adsorbé sur les charbons
$q_e$	Quantité de colorant de rouge de Nylosan N-2RBL adsorbée à l'équilibre
$Q_e$	Concentration de composé adsorbé sur le solide
$Q_e$	Concentration de composé adsorbé sur la phase solide
$Q_e$	Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant

$q_{e, \text{exp}}$	Capacité d'adsorption d'équilibre expérimentale (expérimentale) pour les différents charbons actifs.
$q_{e, \text{the}}$	Capacité d'adsorption d'équilibre calculée (théorique)
$q_{\text{eq}}$	Quantité adsorbée à l'équilibre
$q_m$	Capacité théorique de saturation de monocouche
$q_m$	Quantité de corps dissous adsorbée (adsorbât) en formant une monocouche complète
$q_m$	Quantité maximum de colorant qui peut être adsorbée
$Q_{\text{max}}$	Capacité d'adsorption limitée liée à un nombre limité de sites d'adsorption (couche monomoléculaire)
$Q_{\text{max}}$	Constante représente la capacité d'adsorption maximale du solide
$Q_{\text{max}}$	Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant (qui correspond à la formation d'une monocouche dans la surface)
$q_t$	Quantité adsorbée
$q_t$	Quantité adsorbée à l'instant t
$q_t$	Quantité de colorant de rouge de Nylosan N-2RBL adsorbée au temps t
s	Symétrique
S	Surface spécifique de l'échantillon
$S_{\text{BET}}$	Surface spécifique Brunauer, Emmet et Teller
$S_{\text{BM}}$	L'aire de la surface spécifique de l'échantillon couverte par la molécule de BM
SDS	Dodécylsulfate de sodium ou sulfate dodécylique de sodium
$S_{\text{ext}}$	Surface spécifique externe (mésopores + macropores)
$S_m$	Surface occupée par une molécule de gaz
STP	Standard temperature and pression
t	Épaisseurs des couches adsorbées sur un échantillon de référence
t	Temps
$t_{1/2}$	Temps de demi-réaction (réaction d'adsorption à l'équilibre)
T	Fréquence
T	Température
UV	Ultraviolet
v	Volume molaire partiel
V	Quantité adsorbée à $P/P_0$
V	Volume adsorbé
V	Volume adsorbé dans les pores d'ouverture inférieure à (L-dA)
V	Volume de la solution

$V_m$	Volume maximum adsorbé dans les pores et qui correspondrait à $P/P_0=0,99$ .
$V_m$	Volume occupé par une mono couche
$V_{\text{micro}}$	Volume spécifique de micropores
$V_{\mu}$	Volume microporeux
$V_p$	Volume total des pores
$V_s$	Volume poreux total
$w$	Masse de l'adsorbant
$W_0$	Poids du marc de café sec
$W_1$	Poids du charbon actif obtenu
$W_{01}$	Volume spécifique de type de structure
$W_{02}$	Volume spécifique de type de structure
$x_{\text{max}}$	Quantité de gaz adsorbé (adsorbat)
$X_m$	Quantité occupée par une monocouche
$X_p$	Rapport d'imprégnation

### Lettres grecques

$\theta$	L'angle de mouillage entre le liquide et la paroi des pores
$\mu$	Potentiel chimique de la vapeur
$\mu_0$	Potentiel chimique de la vapeur sous la pression de vapeur saturante $P_0$
$\beta$	Coefficient d'affinité
$\alpha$	Taux d'adsorption initiale
$\beta$	Constante lié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption
$\nu$	Vibration
$\nu$	Stretching (élongation);
$\delta$	Déformation «bending» (dans le plan)
$\gamma$	Déformation «bending» (hors du plan)
$\varepsilon$	Coefficient d'extinction molaire
$\alpha$	Vitesse initiale de sorption
$\beta$	Constante de désorption
$\varepsilon$	Potentiel de Polanyi.
$\theta$	L'occupation fractionnaire
$\lambda_{\text{max}}$	Longueur d'onde maximale

## Nomenclature des différents charbons activés

CA Charbons actifs

CAC Charbon actif commercial

CAC Charbons actifs commerciaux

CAG Charbons actifs en grains

CAP Charbons actifs en poudres

CAPs Charbons actifs en poudres

F10 Échantillons (10 min d'oxydation)

F120 Échantillons (120 min d'oxydation)

ACAox Échantillons issus de l'oxydation de ACA par  $\text{HNO}_3$  5M

ACBox Échantillons issus de l'oxydation de ACB par  $\text{HNO}_3$  5M

ACRed Échantillons issus du traitement réducteur de ACAox par  $\text{H}_2$  à (700 °C, 1h)

ACBred Échantillons issus du traitement réducteur de ACBox par  $\text{H}_2$  à (700 °C, 1h)

## Références

- [1] Rana, T., Gupta, S., Kumar, D., Sharma, S., Rana, M., Rathore, V.S., Pereira, Ben M.J., 2004, Toxic effects of pulp and paper-mill effluents on male reproductive organs and some systemic parameters in rats, *Environ, Toxicol, Pharmacol*, 18 (1), 1-7.
- [2] Ali, M., Sreekrishnan, T.R, 2001, Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents, *Adv, Environ, Res*, 5 (2), 175-196.
- [3] Pokhrel, D., Viraraghavan, T., 2004, Treatment of pulp and paper mill wastewater, *Sci, Total, Environ*, 333 (1-3), 37-58.
- [4] Henze, M, 2001, *Wastewater treatment-Biological and chemical processes*, ed, Springer.
- [5] Thompson, G., Swain, J., Kay, M., Forster, C. F, 2001, The treatment of pulp and paper mill effluent, *Bioresour, Technol* 77 (3), 275-286.
- [6] Crini, G, 2006, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal, *Bioresour, Technol*, 97 (9),1061-1085.
- [7] Crini, G, 2005, Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Prog, Polym, Sci*, 30 (1), 38-70.
- [8] Guibal, E, 2004, Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents, *Sep, Purif, Technol*, 38 (1), 43-74.
- [9] Allen, S.J, 1996, Types of adsorbent materials in: *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*, McKay G, ed. CRC Press 5, 59.
- [10] Guo, Y., Rockstraw, D.A, 2007, Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation, *Bioresour, Technol*, 98, 1513–1521.
- [11] Evans, M.J.B., Halliop, E., MacDonald, J.A.F, 1999, The production of chemically activated carbon, *Carbon*, 37, 269–274.
- [12] Suárez-García, F., Martínez-Alonso, A., Tascón, J.M.D, 2001, Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp, *Carbon*, 39, 1103–1116.
- [13] Girgis, B.S., El-Hendawy, A.-N.A, 2002, Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid, *Micropor, Mesopor, Mater*, 52, 105–117.
- [14] Rodriguez, G., Lama, A., Rodriguez R., Jiménez, A., Guillén, R.L., Fernandez-Bolanos, J, 2008, Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds, *Bioresour, Technol*, 99, 5261–5269.
- [15] Attia, A., Girgis, B.S., FathyRole, N.A, 2008, Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: batch and column studies, *Dyes Pigments*, 76, 282 -289.

- [16] El-Hendawy, A.-N.A., Samara, S.E., Girgis, B.S, 2001, Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs, *Colloids Surf, A: Physicochem, Eng, Aspects*, 180, 209–221.
- [17] Baquero, M.C., Giraldo, L., Moreno, J.C., Suarez-Garcia, F., Martinez-Alonso, A., Tascon, J.M.D, 2003, Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid, *J, Anal, Appl, Pyrolysis*, 70, 779–784.
- [18] Hirata, M., Kawasaki, N., Nakamura, T., Matsumoto, K., Kabayama, M., Tamura, T., Tanada, I, 2002, Adsorption of dyes onto carbonaceous materials produced from coffee grounds by microwave treatment, *J, Colloid, Int, Sci*, 254, 17–22.
- [19] Tsunoda, R., Ozawa, T., J.-I, Ando, 1998, Ozone treatment of coal and coffee grounds based active carbons: water vapor adsorption and surface fractal micropores, *J, Colloid, Int, Sci*, 205, 265–270.
- [20] Nakamura, T., Tokimoro, T., Kawasaki, N., Tanada, S, 2003, Decolorization of acidic dye by charcoal from coffee grounds, *J, Health, Sci*, 49, 520–523.
- [21] Namane, A., Mekarzia, A., Benrachedi, K., Belhaneche-Bensemra, N., Hellal, A, 2005, Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with  $ZnCl_2$  and  $H_3PO_4$ , *J, Hazard, Mater*, B119, 189–194.
- [22] Yagmur, E., Ozmak, M., Aktas, Z, 2008, A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy, *Fuel*, 87, 3278–3285.
- [23] Valix, M., Cheung, W.H., McKay, G, 2004, Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption, *Chemosphere*, 56, 493–501.
- [24] Laine, J., Calafat, A., Labady, M, 1989, Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated, *Carbon* 27, 191–195.
- [25] Perrin, R., Scharff, J.-P, 1993, *Chimie industrielle 1 MASSON, PARIS*.
- [26] Henri, NOZET, *Textiles chimiques Fibres modernes ÉDITIONS EYROLLES*, 61, boulevard Saint-Germain – 75005 PARIS.
- [27] Jean, HELLOT,, «Théorie chimique de la teinture des étoffes», *Mémoires de l'Académie Royales des Sciences de Paris (1740)*, pp. 126-148 et (1741), pp. 38-71.
- [28] Gerald, BOOTH,, Heinrich, ZOLLINGER,, Keith, McLAREN,, William Gibbard, SHARPLES,, Allan, WESTWELL, "Dyes, General Survey», in *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, VCH, Weinheim (1986), Vol, A9, p. 79.
- [29] Paul Francis, GORDON,, Peter, GREGORY, 1983, *Organic Chemistry in Colour*, Springer-Verlag, p. 174.

- [30] Ibid, référence 8, p. 173-174. (Cité par Paul Francis, GORDON,, Peter, GREGORY, 1983.)
- [31] Ibid, référence 8, p. 24. (Cité par Paul Francis, GORDON,, Peter, GREGORY, 1983.)
- [32] Krishnasami, VENKATARAMAN, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Academic Press, 1952, Vol. II, p. 834.
- [33] Ibid. référence 2, p. 133-159. (Cité par Paul Francis, GORDON,, Peter, GREGORY, 1983.)
- [34] Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, F, 1988, *Active carbon*, New York, Marcel Decker.
- [35] Derbyshire, F., Jagtoyen, M., Andrews, R., Rao, A., Martin-Gullon, I., Grulke, EA, 2001, Carbon materials in environmental applications, in *Chemistry and Physics of Carbon*, Radovic L.R, ed. Marcel Dekker, New York. 27, 1.
- [36] Baker, F.S M.C.E., Repik A.J., Tolles E.D., *Active carbon*, Kirk-Othmer Encyclopeda of Chemical Technology, 5<sup>th</sup> ed. John Wiley & Sons 4 (2001) 741.
- [37] Benaddi, H, 1995, Influence of the atmosphere in the chemical activation of wood, soumis à Int, Carbon Conf. 95. (Cité par Patrick, J.W, 1995.)
- [38] Gregg, S.J., Sing, K.S.W, *Adsorption, surface area and porosity*. London, Academic Press (1982).
- [39] Rodriguez-Reinoso, F., Linares-Solano, A, 1988, Microporous structures of activated carbons as revealed by adsorption techniques, in *Chemistry and Physics of Carbon*. Thrower PA, ed. Marcel Dekker, New York 21, 1.
- [40] Stoeckli, H.F, 1990, Microporous carbons and their characterization: The present state of the art, *Carbon*, 28 (1), 1-6.
- [41] Allen, T, *Particule size measurement*. Ed. Chapman and Hall p 401 (1977).
- [42] Kipling, J.J, *Adsorption from solutions of non electrolytes*. Ed. Academic press (1965).
- [43] Carman, P.C, *L'écoulement des gaz à travers les milieux poreux*. P.U.F. P 87, (1961).
- [44] Patrick, J.W, 1995, *Porosity in Carbons*, Edward Arnold.
- [45] Brunauer, S., Emmett, P.H., et Teller, E, 1938, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J, Amer, Chem, Soc*, 60, 309-319.
- [46] Linares-Solano, A, Textural characterization of porous carbons by physical adsorption of gases in: *Carbon and Coal Gasification*. Nato ASI Series, E105. Figueiredo, J.L., Moulijn, J.A, eds. Martinus Nijhoff Publishers Dordrecht (1986) 37.
- [47] Rodriguez-Reinoso, F., Martin-Martinez, J.M., Prado-Burguete C., McEnaney, B, 1987, A standard adsorption isotherm for the characterization of activated carbons, *J, Phys, Chem*, 91, 515-516.
- [48] Cranston, R.W, Inkley, F.A, 1957, *Advance in catalysis*, 9, 143, Academic Press.
- [49] Gurwitch, L, 1915, *J, Phys, Chem, Soc, Russ*, 47, 805.

- [50] De Boer, J.H., Lippens, B.C., 1965, studies on pore systems in catalysis, V. The method journal of catalysis, U.S.A. 4, 319-322.
- [51] Pierce C., 1953, Computation of Pore Sizes from Physical Adsorption Data, J, Phys, Chem, 57, 149-152.
- [52] Orr, C., dalla-valle, J.M., 1959, Fine particle measurements, ch. 20, Mac MILLAN New York.
- [53] Barret, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., 1951, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, J, Amer, Chem, Soc, 73, 373-380.
- [54] Weeler, A., Catalyst, Symposia june 1945 and june 1946 Gibson island A.A.A.S conference.
- [55] Boehm, H.P., 1966, Chemical Identification of Surface Groups, Advances in Catalysis. Eley, D.D., Pines, H., Weisz, P.B., eds. Academic Press, New York, 16, 179-274.
- [56] Boehm, H.P., 1966, Functional Groups on the Surfaces of Solids, Angew, Chem, 5, 533-544.
- [57] Boehm, H.P., Diehl, E., Heck, W., 1965, Proc. 2<sup>nd</sup> London Carbon & Graphite Conference.
- [58] Donnet, J.B., 1968, The chemical reactivity of carbons, Carbon, 6 (2), 161-176.
- [59] Boehm, H.P., 1990, High Temperatures High Pressures, 22, 275.
- [60] Boehm, H.P., 1994, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, Carbon, 32 (5), 759-769.
- [61] Ehrburger, P., Vix-Guterl, C., 2001, Surface properties of carbons for advanced carbon-based composites, in Design and control of structure of advanced carbon materials for enhanced performance. Rand B, Appleyard S.P, Yardim M.Y, eds. Kluwer Academic Publishers, E374, 85.
- [62] Garten, V.A., Weiss, D.E., 1957, The chromene-carbonium ion couple in carbon, Australian Journal of chemistry, 10, 309.
- [63] Zawadzki, J., 1978, IR spectroscopy studies of oxygen surface compounds on carbon, Carbon, 16, 491-497. (Cité par Bansal, 1988.)
- [64] Boehm, H. P., Voll, M., 1970, Basische Oberflächenoxyde auf Kohlenstoffs, I, Adsorption von säuren, Carbon, 8, 227-240.
- [65] Morterra, C., Low, M.J.D., Severdia, A.G., 1984, Carbon, 22, 5, (Cité par Bansal, 1988.)
- [66] Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., 2000, Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions in: Chemistry and Physics of Carbon. Radovic, L.R, ed. Marcel Dekker New York, 27, 227.
- [67] Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A., Órfão, J.J.M., 1999, Modification of the surface chemistry of activated carbons, Carbon, 37 (9), 1379-1389.

- [68] Moreno-Castilla, C., López-Ramón, M.V., Carrasco-Marin, F, 2000, Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, *Carbon*, 38 (14), 1995-2001.
- [69] Pereira, M.F.R., Soares, S.F., Órfão, J.J.M., Figueiredo, J.L, 2003, Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups, *Carbon*, 41(4), 811-821.
- [70] Menéndez, J.A., Phillips, J., Xia, B., Radovic, L.R, 1996, On the Modification and Characterization of Chemical Surface Properties of Activated Carbon: In the Search of Carbons with Stable Basic Properties, *Langmuir*, 12 (18), 4404-4410.
- [71] Leon y Leon, C., Radovic, L.R, 1994, *Chemistry and physics of carbon*. Throrer PA, ed. Marcel Dekker New York, 24, 213.
- [72] Papirer, E., Dentzer, J., Sheng, Li., Donnet, J.B, 1991, Surface groups on nitric acid oxidized carbon black samples determined by chemical and thermodesorption analyses, *Carbon*, 29 (1), 69-72.
- [73] Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-Garcia, M.A., Moreno-Castilla, C, 2001, Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption, *J, Chem, Technol, Biotechnol*, 76 (12), 1209-1215.
- [74] Noh, J.S., Schwarz, J.A, 1989, Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration, *J, Colloid, Int, Sci*, 130 (1), 157-164.
- [75] Zawadzki, J, 1988, *Chemistry and physics of carbon*. Throrer PA, ed. Marcel Dekker New York, 21, 147.
- [76] Ishizaki, C., Marti, I, 1981, Surface oxide structures on a commercial activated carbon, *Carbon*, 19 (6), 409-412.
- [77] Papirer, E., Guyon, E., Perol, N, 1978, Contribution to the study of the surface groups on carbons—II: Spectroscopic methods, *Carbon*, 16 (2),133-140.
- [78] Driel, J.V, 1983, Activated carbon -a fascinating material. Capelle A, de Vooy F, eds. Amersfoort Norit.
- [79] Pereira, M.F.R., Órfão, J.J.M., Figueiredo, J.L, *Les charbons actifs dans le traitement des eaux*, Presses universitaires de Franche-Comté, Université de Franche-Comté, 2007, Chapitre 7, p 279.
- [80] Lagergren, S, 1898, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K Svenska Vetenskapsakad Handl*, 24, 1-39.
- [81] Ho, Y.S., McKay, G, 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem*. 34, 451–465.
- [82] Weber, W.J., Morris, J.C, 1963, Kinetics of adsorption of carbon from solutions, *J, Sanit, Eng, Div, Amer, Soc,Civ, Eng*, 89, 31-63.

- [83] Ayraci, E., Hoda, N., 2005, Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth, *Chemosphere*, 60(11), 1600-1607.
- [84] Low, M.J. D, 1960, Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids, *Chem, Rev*, 60, 267.
- [85] Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A, 1974, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *J, Colloid ,Int, Sci*, 47 (3),755-765.
- [86] Tóth, J, 1995, Thermodynamical Correctness of Gas/Solid Adsorption Isotherm Equations, *J, Colloid, Int, Sci*, 163 (2), 299-302.
- [87] Pignatello, J.J, 2000, The Measurement and Interpretation of Sorption and Desorption Rates for Organic Compounds in Soil Media, *Adv, Agro*, 69, 1-73.
- [88] Karimi-Lotfabad, S., Pickard, M.A., Gray, M.R, 1996, Reactions of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons on Soil, *Environ, Sci, Technol*, 30, 1145-1151.
- [89] Hinz, C, 2001, Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma*, 99 (3-4), 225-243.
- [90] Smith, J.A., Jaffe, P.R., Chiou, C.T, 1990, Effect of ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water, *Environ, Sci, Technol*, 24,1167-1172.
- [91] Smith, J.A., Galan, A, 1995, Sorption of Nonionic Organic Contaminants to Single and Dual Organic Cation Bentonites from Water, *Environ, Sci, Technol*, 29, 685-692.
- [92] Groisman, L., Rav-Acha, C., Gerstl, Z., Mingelgrin, U, 2004, Sorption of organic compounds of varying hydrophobicities from water and industrial wastewater by long- and short-chain organoclays, *Appl, Clay, Sci*, 24 (3-4), 159-166.
- [93] Sposito, G, 1984, *The Surface Chemistry of Solids*. Oxford University Press, New York, USA.
- [94] Van Bemmelen, J.M, 1888, Uber die Adsorptionsverbindungen und das Adsorptionsvermogen der Ackererde, *Landwirtsch Versuchsstat*, 35, 69.
- [95] Freundlich,H, 1909, *Kapillarchemie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, Germany.
- [96] Langmuir, I, 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J, Amer, Chem, Soc*, 40,1361-1403.
- [97] Edeline, F, *L'épuration physico-chimique des eaux* Editions CEBEDOC spril, 1992.
- [98] Freundlich H. *Colloid and capillary chemistry*, Ed. Méthuen London, 1926.
- [99] Dubey, V., Madhusudhanan, S., Nath, R., Rao, N., Singh, B, 1996, Active carbon for removal of toxic chemicals from contaminated water, *Carbon*, 34 (3), 327-330.

- [100] Karanfil, T., Kilduff, J.E, 1999, Role of Granular Activated Carbon Surface Chemistry on the Adsorption of Organic Compounds. 1. Priority Pollutants, *Environ, Sci, Technol*, 33, 3217-3224.
- [101] Tchobanoglous, G, FLB, *Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse*. Singapore McGraw-Hill, 1991.
- [102] Derylo-Marczewska, A., Joronic, M., 1987, *Surf, Colloid, Sci*, 14, 301.
- [103] Cookson, J, *Carbon adsorption handbook*, Cheremisinoff, PN, Ellerbusch, F, eds. Ann Arbor Science. Ann Arbor, 1978.
- [104] Perrich, J, *Activated carbon adsorption for wastewater treatment*. Boca Raton CRC Press, 1981.
- [105] Faust, S., Aly, O, *Adsorption processes for water treatment*. Boston Butterworths, 1987.
- [106] Moreno-Castilla, C, 2004, Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, 42 (1), 83-94.
- [107] Radovic, L.R., Silva, I.F., Ume, J.I., Menéndez, J.A., León y León, C.A., Scaroni, A.W, 1997, An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons, *Carbon*, 35 (9), 1339-1348.
- [108] Nouri, S., Haghseresh, F, 2002, Adsorption of Dissociating Aromatic Compounds by Activated Carbon: Effects of Ionization on the Adsorption Capacity, *Adsorp, Sci, Technol*, 20 (4), 417-432.
- [109] Haghseresht, F., Nouri, S., Finnerty, J.J., Lu, G.Q, 2002, Effects of Surface Chemistry on Aromatic Compound Adsorption from Dilute Aqueous Solutions by Activated Carbon, *J, Phys, Chem B*, 106, 10935-10943.
- [110] Coughlin, R.W., Ezra, F.S, 1968, Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon, *Environ, Sci, Technol*, 2, 291-297.
- [111] Mattson, J.S., Mark Jr, H.B., Malbin, M.D., Weber Jr, W.J., Crittenden, J.C, 1969, Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols, *J, Colloid, Int, Sci*, 31 (1), 116-130.
- [112] Rodriguez-Reinoso, F, 1998, The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, *Carbon*, 36 (3), 159-175.
- [113] Li, L., Quinlivan, P.A., Knappe, D.R.U, 2002, Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution, *Carbon*, 40 (12), 2085-2100.
- [114] Franz, M., Arafat, H.A., Pinto, N.G, 2000, Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon, *Carbon*, 38 (13), 1807-1819.

- [115] Leng, C.C., Pinto, N.G, 1997, Effects of surface properties of activated carbons on adsorption behavior of selected aromatics, *Carbon*, 35 (9), 1375-1385.
- [116] Haydar, S., Ferro-Garcia, M.A., Rivera-Utrilla, J., Joly, J.P, 2003, Adsorption of *p*-nitrophenol on an activated carbon with different oxidations, *Carbon*, 41 (3), 387-395.
- [117] Villacañas, F., Pereira, M.F.R., Órfão, J.J.M., Figueiredo, J.L, 2006, Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons, *J, Colloid, Int, Sci*, 293 (1), 128-136.
- [118] Pendleton, P., Wong, S.H., Schumann, R., Levay, G., Denoyel, R., Rouquero, J, 1997, Properties of activated carbon controlling 2-Methylisoborneol adsorption, *Carbon*, 35 (8), 1141-1149.
- [119] Mahajan, O.P., Moreno-Castilla, C., Walker Jr. P.L.W, 1980, Surface-Treated Activated Carbon for Removal of Phenol from Water, *Sep, Sci, Technol*, 15, (10) 1733-1752.
- [120] Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., López-Rarnón, M.V., Carrasco-Marin, F, 1995, Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal, *Carbon*, 33 (6), 845-851.
- [121] Huang, C, *Carbon adsorption handbook* Cheremisinoff PN, Ellerbusch F, eds. Ann Arbor Science, Ann Arbor, 1978.
- [122] Anirudhan, T.S., Radhakrishnan, P.G, 2007, Chromium (III) removal from water and wastewater using a carboxylate functionalized cation exchanger prepared from a lignocellulosic residue, *J, Colloid, Int, Sci*, 316, 268-276.
- [123] Aksu, Z., Balibek, E, 2007, Chromium (VI) biosorption by dried *Rhizopus arrhizus*: Effect of salt (NaCl) concentration on equilibrium and kinetic parameters, *J, Haz, Mat*, 145, 210-220.
- [124] Levya-Ramos, R., Fuentes-Rubio, L., Guerrero-Coronado, R.M., Mendoza-Barron, J, 1995, Adsorption of trivalent chromium from aqueous solutions onto activated carbon, *J, Chem, Technol, Biotechnol*, 62 (1), 64-67.
- [125] Levya-Ramos, R., Juarez-Martinez, A., Guerrero-Coronado, R.M, 1994, Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions on activated carbon, *Wat, Sci, Technol*, 30 (9), 191-197.
- [126] Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M, 2003, Adsorption of Cr(III) on ozonised activated carbon. Importance of C $\pi$ —cation interactions, *Wat, Res*, 37 (14), 3335-3340.
- [127] Faria, P.C.C., Órfão, J.J.M., Pereira, M.F.R, 2004, Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, *Wat, Res*, 38 (8), 2043-2052.
- [128] Órfão, J.J.M., Silva, A.I.M., Pereira, J.C.V., Barata, S.A., Fonseca, I.M., Faria, P.C.C., Pereira, M.F.R, 2006, Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons—Influence of pH, *J, Colloid, Int, Sci*, 296 (2), 480-489.
- [129] Leon y Leon, C.A., Solar, J.M., Calemma, V., Radovic, L.R, 1992, Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon, *Carbon*, 30 (5), 797-811.

- [130] Suhas, P.J.M., Carrott, M.M.L., Carrott, R, 2007, Lignin from natural adsorbent to activated carbon, *Bioresour, Technol*, 98, 2301-2312.
- [131] Jagtoyen, M., Derbyshire, F, 1998, Activated carbons from yellow poplar and white oak by  $H_3PO_4$  activation, *Carbon*, 36, 1085-1097.
- [132] Ioannidou, O., Zabanistou, A, 2007, Agricultural residues as precursors for activated carbon production, *Renew, Sustain, Energy Rev*, 11, 1966-2005.
- [133] Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, F., 2006, Activation Processes (Chemical), *Activated Carbon*, Elsevier Ltd., Oxford, pp. 322–349.
- [134] Nakanishi, A., Tamai, M., Kawasaki, N., Nakamura, T., Araki, M., Tanada, S., 2002, Characterization of water adsorption onto carbonaceous materials produced from food wastes, *J, Colloid, Int, Sci*, 255, 59-63.
- [135] Toles, C.A., Marshall, W.E., Johns, M.M., Wartelle, L.H., McAloon, A, 2000, Acid activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production, *Bioresour, Technol*, 71, 87-92.
- [136] Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F, 2004, Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloids Surf. A: Physicochem, Eng, Aspects*, 241, 15-25.
- [137] Molina-Sabio, M., Caturla, F., Rodriguez-Reinoso, F, 1995, Influence of the atmosphere used in carbonization of phosphoric acid impregnated peach stones, *Carbon*, 33, 1180-1182.
- [138] Caturla, F., Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F, 1991, Preparation of activated carbon by chemical activation with  $ZnCl_2$ , *Carbon*, 29 (7), 999-1007.
- [139] Lopez-Ramon, M.V., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marin, F, 1999, On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon*, 37, 1215-1221.
- [140] Boehm, H.P, 2002, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon*, 40 (2), 145-149.
- [141] Puziy, A.M., Poddubnyaya, O.I., Martinez-Alonso, A., Suarez-Garcia, F., Tascon, J.M.D, 2002, Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion binding properties, *Carbon*, 40, 1493-1505.
- [142] Bourbigot, S., Le Bras, M., Delobel, R, 1995, Carbonization mechanisms resulting from intumescence. II. Association with an ethylene terpolymer and the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system, *Carbon*, 33 (3) 283-294.
- [143] Coates, J, 2000, Interpretation of infrared spectra, a practical approach, in: R.A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Chichester John Wiley & Sons Ltd, pp. 10815-11037.

- [144] Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing K, 1999, Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications, Academic Press, London.
- [145] Barrett E.P., Joyner L.J., Halenda, P.H, 1951, The determination of pore volume and area distribution on porous solids I: computation from nitrogen isotherms, *J, Amer, Chem, Soc*, 73, 373-380.
- [146] Pelekani, C., Snoeyink, V.L., 2000, Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution, *Carbon*, 38, 1423-1436.
- [147] Hang, P.T., Brindley, G.W, 1970, Methylene blue adsorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities, *Clays, Clay, Miner*, 18, 203-212.
- [148] Lin, Y.R., Teng, H, 2002, Mesoporous carbons from waste tire char and their application in wastewater discoloration, *Micropor, Mesopor, Mater*, 54, 167-174.
- [149] Qian, Q., Machida, M., Tatsumoto, H, 2008, Textural and surface chemical characteristics of activated carbons prepared from cattle manure compost, *Waste Manage*, 28, 1064-1071.
- [150] Graham, D., 1955, Characterization of physical adsorption systems III. The separate effects of pore size and surface acidity upon the adsorbent capacities of activated carbons, *J, Phys, Chem*, 59 (8), 896-900.
- [151] Kasaoka, S., Sakata, Y., Tanaka, E., Naitoh, R, 1989, Preparation of activated fibrous carbon from phenolic fabric and its molecular sieve properties, *Int, Chem, Eng*, 29 (1) 101-114.
- [152] Ozacar, M., Sengil, I.A, 2005, Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust, *Bioresour Technol*, 96, 791-795.
- [153] Yu, L.J., Shukla, S.S., Dorris, K.L., Shukla, A., Margrove, J.L, 2003, Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust, *J, Hazard, Mater*, B100, 53-63.
- [154] Netpradit, S., Thiravetyan, P., Towprayoon, S, 2004, Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge : effect of temperature, pH and electrolytes, *J, Colloid, Int, Sci*, 270, 255-261.
- [155] Namasivayam, C., Kavitha, D, 2002, Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste, *Dyes and Pigments*, 54, 47-58.
- [156] Newcombe, G., Drikas, M, 1997, Adsorption of NOM activated carbon : electrostatic and non-electrostatic effects, *Carbon*, 35, 1239-1250.
- [157] Newcombe, G., Donati, C., Drikas, M., Hayes, R, 1996, Adsorption onto activated carbon : electrostatic and non-electrostatic interactions, *Water Supply*, 14, 129-144.
- [158] Alberghina, G., Bianchini, R., Fichera, M., Fisichella, S, 2000, Dimerization of Cibacron Blue F3ga and other dyes : influence of salts and temperature. *Dyes and Pigments*, 46, 129-137.

- [159] Germain-Heins, J., Flury, M, 2000 Sorption of Brilliant Blue FCF in soils as affected by pH and ionic strength, *Geoderma*, 97, 87-101.
- [160] Rosen, M.J., 1987, (Ed.), *Surfactants in Emerging Technologies*, Surfactant Science Series, vol, 26, Marcel Dekker, Inc, New York.
- [161] Janoš, P., Štulík, K., Pacáková, V, 1992, An ion-exchange separation of metal cations on a C-18 column coated with dodecylsulphate, *Talanta*, 39 (1), 29-34.
- [162] Király, Z., Findenegg, G.H., Klumpp, E., Schlimper, H., . Dékány, I, 2001, Adsorption Calorimetric Study of the Organization of Sodium n-Decyl Sulfate at the Graphite/Solution Interface, *Langmuir*, 17 (8), 2420-2425.
- [163] Ho, Y.S, 1995, Adsorption of heavy metals from waste streams by peat, Ph.D. Thesis, The University of Birmingham, Birmingham, U.K.
- [164] Ho, Y.S, 2001, Sorption studies of acid dye by mixed sorbents, *Adsorption* 7, 139-147.
- [165] Rudzinski, W., Panczyk, T, 2002, The Langmuirian adsorption kinetics revised : a farewell to the XXth century theories, *Adsorption*, 8, 23-34.
- [166] Gupta, S.S., Bhattacharyya, K.G, 2006, Adsorption of Ni (II) on clays, *J, Colloid, Int, Sci*, 295, 21-32.
- [167] Mall, I.D., Srivastava, V.C., Agarwal, N.K., Mishra, I.M, 2005, Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Chemosphere*, 61, 492-501.
- [168] Ozcan, A., Ozcan, A.S, 2005, Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite, *J, Hazard, Mater*, B125, 252-259.
- [169] Senthilkumaar, S., Kalaamani, P., Porkodi, K., Varadarajan, P.R., Subburaam, C.V, 2006, Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste, *Bioresour, Technol*, 97 (14), 1618-1625.
- [170] Karthikeyan, T., Rajgopal, S., Miranda, L.R, 2005, Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon, *J, Hazard, Mater*, B 124, 192-199.
- [171] Mallick, S., Dash, S.S., Parida, K.M., 2006, Adsorption of hexavalent chromium on manganese nodule leached residue obtained from NH<sub>3</sub>-SO<sub>2</sub> leaching, *J, Colloid, Int, Sci*, 297 (2), 419-425.
- [172] Malkoc, E., Nuhoglu, Y, 2007, Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr(VI) onto waste acorn of *Quercus ithaburensis*, *Chem, Eng, Process*, 46, 1020-1029.
- [173] Juang, R.S., Wu, F.C., Tseng, R.L, 1997, The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions, *Environ, Technol*, 18, 525-531.

- [174] Donmez, G., Aksu, Z, 2002, Removal of chromium (VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species, *Process Biochem*, 38, 751-762.
- [175] Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A, 1974, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. Part I. Theoretical, *J, Colloid Int, Sci*, 47, 755–765.
- [176] Giles, C.H., Dsilva, A.P., Easton, I.A, 1974, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, Part II. Experimental interpretation, *J, Colloid, Int, Sci*, 47, 766-778.
- [177] Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W.S, 1991, Adsorption theory in : Adsorption technology for air and water pollution control. Noll K.E, Gounaris V, Hou W.S, eds. CRC Press 2, 21.
- [178] Crittenden, B.D., Thomas, W.J, 1998, Fundamentals of adsorption equilibria in : Adsorption technology & design. Crittenden B.D, Thomas W.J, eds. Elsevier 3, 31.
- [179] Akkaya, G., Ozer, A, 2005, Adsorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Dicranella varia*: Determination of equilibrium and kinetic model parameters, *Process Biochem*, 40 (11) 3559-3568.
- [180] Pearce, C.I., Lloyd, J.R., Guthrie, J.T, 2003, The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells, *Dyes Pigments*, 58, 179-196.
- [181] Hsieh, C.T., Teng, H, 2000, Langmuir and Dubinin Radushkevich analyses on equilibrium adsorption of activated carbon fabrics in aqueous solutions, *J, Chem, Technol, Biotechnol*, 75, 1066-1072.
- [182] Hasany, S.M., Saeed, M.N, 1992, A kinetic and thermodynamics study of the silver sorption onto manganese dioxide from acid solutions, *Sep, Sci, Technol*, 27, 1789-1800.
- [183] Hobsen, J.P., 1969, Physical adsorption isotherms extending from ultrahigh vacuum to vapour pressure, *J, Phys, Chem*, 73, 2720-2727.
- [184] Akcay, M, 2006, Characterization and adsorption properties of tetrabutylammonium montmorillonite (TBAM) clay: thermodynamic and kinetic calculations, *J, Colloid, Int, Sci*, 296, 16-21.
- [185] Akmil Basar, C, 2006, Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot, *J, Hazard, Mater*, 135 (1–3), 232-241.
- [186] Alley, E.R, 2000, *Water Quality Control Handbook*, 8, McGraw Hill, 125-141.
- [187] Woodard, F, 2001, *Industrial waste treatment Handbook*, Butterworth-Heinemann, 376-451.
- [188] Benefield, L.D., Judkins, J.F., Weand, B.L, 1982, *Process Chemistry for Water and wastewater Treatment*, Prentice-Hall, Inc, 191-210.
- [189] Ahmaruzzaman, M., Sharma, D.K, 2005, Adsorption of phenols from waste water, *J, Colloid Int, Sci*, 287, 14-24.

- [190] Ramakrishna, K.R., Viraraghavan, T, 1997, Dye removal using low cost adsorbents, *Water, Sci, Technol*, 36, 189-196.
- [191] Serpen, A., Atac, B., Gökmen, V, 2007, Adsorption of Maillard reaction products from aqueous solutions and sugar syrups using adsorbent resin, *J, Food, Eng*, 82 (3) 342-350.
- [192] Bekci, Z., Seki, Y., Yurdakoc, M.K, 2006, Equilibrium studies for trimethoprim adsorption on montmorillonite KSF, *J, Hazard, Mater B*, 133.