

**THÈSE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITE DES ANTILLES ET DE LA GUYANE**



FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

Laboratoire COVACHIMM

**"Etudes physico-chimiques d'algues et de charbons actifs issus de déchets
lignocellulosiques de la Caraïbe et Faisabilité de leur application pour le
traitement des eaux"**

Discipline : Chimie

Par :

Sandro ALTENOR, Ingénieur Agronome

Soutenue le 27 octobre 2008 devant le jury composé de :

Mme S. GASPARD , HDR, Université des Antilles et de la Guyane,	Directrice de thèse
Mr E. EMMANUEL , HDR, Université Quisqueya d'Haïti	co-Directeur
Mr R.GADIOU , HDR, ICSI, CNRS, France	Rapporteur
Mr J. MATOS , Professeur, Centro de Quimica, IVIC, Vénézuéla	Rapporteur
Mr R. CHAHINE , Professeur, UQTR, Canada	Examineur
Mme M-A ARSENE , Professeur, Université des Antilles et de la Guyane	Examineur
Mr A. OUENSANGA , Professeur, Université des Antilles et de la Guyane	Examineur
Mr A. BA , Professeur, Université des Antilles et de la Guyane	Examineur

Préambule

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un projet de coopération régionale impliquant : l'Université des Antilles et de la Guyane (Guadeloupe), l'Université Quisqueya (Haïti), l'AGRISUPPLY (Haïti) et la société NBC (Guyane Française - République Dominicaine). Il intervient dans un contexte de développement régional axé sur l'environnement, dont l'objectif est la valorisation de sous-produits agricoles ou de déchets issus de la biomasse végétale de la Caraïbe par la production de charbon actif en vue du traitement de l'eau.

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Madame Sarra GASPARD pour tout ce qu'elle m'a apporté durant cette thèse. Son soutien, sa confiance en moi, son souci de savoir si tout allait bien pour moi, et ses encouragements dans mes moments difficiles durant ces trois années ont grandement contribué à la réalisation de ce travail. Sa curiosité et son intérêt dans tout ce que je faisais et aussi ses conseils ont été pour moi une véritable source de motivation. Je veux lui exprimer mes sincères remerciements pour avoir dirigé mon travail avec beaucoup d'intérêt et de patience.

Je dois aussi ma reconnaissance à Mr Evens EMMANUEL qui a œuvré à ce que ce travail soit réalisé. Je le remercie d'avoir accepté de co-diriger ce travail, de m'avoir accueilli dans son laboratoire et d'avoir placé sa confiance en moi. Ses précieux conseils dans les périodes difficiles et surtout ses soutiens de toutes sortes m'ont été très utiles.

Je ne saurais oublier Mr Amadou BA avec qui j'ai commencé ma thèse. Je le remercie de m'avoir fait confiance et surtout pour ses encouragements qui ont été très stimulants.

Je remercie Mr Alex OUENSANGA et Mlle Marie-Ange ARSENE respectivement ancien et actuelle responsable du laboratoire COVACHIMM qui m'ont accueilli au sein de leur équipe où j'ai réalisé l'ensemble de mes expérimentations dans les meilleures conditions. Un grand merci à tous les membres du département de chimie. Ils ont été très conviviaux et gentils avec moi. Merci à toute l'équipe !

En effet, les mots me manquent pour exprimer ma gratitude à l'endroit de Mme Betty CARENE et de Mme Corine JEAN-MARIUS. S'il y avait un mot plus fort que merci je l'aurais utilisé. Du début, jusqu'aux derniers moments de la thèse, elles n'ont jamais ménagé leur effort pour que ce travail soit accompli. Votre contribution a été très précieuse, un grand merci à vous !

Je veux également remercier tous les membres du jury qui ont accepté d'examiner et de porter leur jugement sur ce travail.

J'exprime ma reconnaissance envers l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF) et le Fond de Coopération Régionale (FCR Guadeloupe) pour leur soutien financier durant ces trois années de cette thèse.

Je veux dire également un grand merci à Mr Nicolas BREHM qui a toujours facilité et rendu très agréable mes séjours en République Dominicaine.

Je remercie Mme Nady PASSE-COUTRIN pour ses remarques et sa précieuse collaboration dans la plupart des publications. Aussi, dois-je remercier Mme Lyne UDINO pour ses remarques qui ont été très précieuses.

Je tiens aussi à remercier Mr Richard CHAHINE et Mr Daniel COSSEMENT qui m'ont accueilli deux fois dans leur laboratoire à l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières. Je pense également à Mr Jacques LAMBERT, Ehrhardt JEAN-JACQUES du LCPME, Université Henri Poincaré Nancy 1 pour leur collaboration dans la caractérisation des échantillons.

Je présente mes sincères remerciements à Mme Valérie JEANNE-ROSE, Mr Yves BERCIION, Mr David HIMMEL et Mr Thierry CESAIRE pour leur contribution à la réalisation de certaines expérimentations. Je remercie aussi Mr Patrick JEAN-LOUIS qui n'hésitait jamais à me dépanner pour les petits soucis de matériels. Je dois ma reconnaissance à Mr Fabrice HILDERAL qui a toujours été attentif à mes appels pour résoudre les problèmes informatiques.

Je tiens aussi à remercier Mr et Mme RENOUX pour leur contribution dans l'identification des algues

Mes remerciements vont à l'endroit de tous ceux et celles qui m'ont encouragé durant ces trois années. Je pense à Mlle Axelle DURIMEL, Mlle Gaelle RANMDINE, Mr Mohamed Chacker NCIBI, Mlle Gilyse CAZIMIR, Mme Francine NAGAU, Mlle Béatrice COULANGES, Mlle Clara ALLAYOUS,

Enfin, je veux dire à toutes les personnes qui d'une manière ou d'une autre ont contribué à la réalisation de ce travail que je suis très reconnaissant.

Sommaire

<i>Préambule</i>	i
<i>Remerciements</i>	ii
Résumé	viii
Abstract	ix
Publications	x
Liste des figures	xi
Liste des tableaux	xiv
Liste des annexes	xvi
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : PARTIE THEORIQUE ET ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	6
I.1. TRANSFORMATION DE LA MATIERE VEGETALE EN CHARBON ACTIF	7
<i>I.1.1. Composition de la matière végétale</i>	7
<i>I.1.2. Description des précurseurs végétaux utilisés</i>	9
I.1.2.1. Le vétiver	9
I.1.2.2. La bagasse	10
I.1.2.3. La turbinaria	12
<i>I.1.3. Décomposition thermique de la matière végétale : la pyrolyse</i>	15
<i>I.1.4. L'activation: transformation physico-chimique</i>	16
I.2. CARACTERISATION DES CHARBONS ACTIFS	18
<i>I.2.1. La structure poreuse</i>	18
I.2.1.1. L'adsorption d'azote à 77 K	19
I.2.1.2. La théorie BET (Brunauer, Emmett et Teller)	21
I.2.1.3. La méthode "t"	22
I.2.1.4. La théorie BJH (Barrett, Joyner et Halenda)	24
I.2.1.5. Porosimétrie au mercure	25
I.2.1.6. La microscopie électronique à balayage	26
<i>I.2.2. Propriétés chimiques de surface des charbons actifs</i>	27
I.2.2.1. Analyse XPS	29
I.2.2.2. La méthode de Boehm	30

<i>I.2.3. L'adsorption</i>	30
<i>I.2.4. Description des adsorbats utilisés</i>	33
I.2.4.1. Le phénol	33
I.2.4.2. Le bleu de méthylène	34
I.2.4.3. Le chrome	35
CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE	37
II.1. PREPARATION DES ADSORBANTS	38
<i>II.1.1. Activation physique</i>	39
<i>II.1.2. Activation chimique</i>	41
II.2. CARACTERISATION DES CHARBONS ACTIFS PREPARES	41
<i>II.2.1. La distribution de la structure poreuse</i>	42
<i>II.2.1.1. Adsorption d'azote à 77 K</i>	42
<i>II.2.1.2. Porosimétrie par intrusion au mercure</i>	42
II.2.1.3. La dimension fractale des échantillons étudiés	43
<i>II.2.2. La microscopie électronique à balayage</i>	43
<i>II.2.3. Les fonctions chimiques de surface</i>	44
<i>II.2.4. Le pH_{pzc}</i>	44
<i>II.2.5. Acidité totale et basicité totale</i>	45
<i>II.2.6. L'indice d'iode</i>	45
<i>II.2.7. L'adsorption en phase liquide</i>	47
II.2.7.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption	49
a) Le modèle de Lagergren	50
b) L'équation de pseudo second ordre	50
c) Le modèle de la diffusion intraparticulaire	51
d) Le modèle d'Elovich	51
e) Le modèle BWS	51
II.2.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption	52
a) L'isotherme de Langmuir	52
b) L'isotherme de Freundlich	53
c) L'isotherme de Redlich-Peterson	53
d) L'isotherme de Brouers-Sotolongo	54
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	55
III.1. LES CHARBONS ACTIFS	56

<i>III.1.1. La carbonisation</i>	56
<i>III.1.2. L'activation</i>	58
III.2. CARACTERISATION DES CHARBONS ACTIFS	60
<i>III.2.1. Caractérisation de la structure poreuse des charbons actifs préparés : adsorption de N₂ à 77 K et porosimétrie par intrusion au mercure</i>	60
III.2.1.1. La dimension fractale des charbons actifs étudiés	66
III.2.1.2. Microscopie électronique à balayage	69
<i>III.2.2. Proposition d'une nouvelle méthode de calcul de la surface spécifique</i>	70
<i>III.2.3. Relation entre la dimension fractale des charbons et les paramètres de Freundlich</i>	77
<i>III.2.4. Propriétés chimiques des charbons actifs</i>	78
<i>III.2.5. L'adsorption en phase liquide</i>	83
III.2.5.1. L'indice d'iode	83
III.2.5.2. Cinétique d'adsorption du phénol et du bleu de méthylène sur les charbons actifs de racines de vétiver et de bagasse	84
III.2.5.2.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption du phénol et du bleu de méthylène sur les charbons actifs de racines de vétiver et de bagasse	87
III.2.5.3. Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène, du phénol et du chrome sur la turbinaria	91
III.2.5.4. Facteurs influençant l'adsorption	95
III.2.5.4.1. Influence du pH sur l'adsorption	95
III.2.5.4.2. L'effet de la température	99
III.2.5.5. Isothermes d'adsorption	104
III.2.5.5.1. Isotherme d'adsorption du phénol et du bleu de méthylène sur les charbons actifs de racines de vétiver	105
III.2.5.5.2. Isotherme d'adsorption du phénol et du bleu de méthylène sur les charbons actifs de bagasse	110
III.2.5.5.3. Influence des groupements de surface sur le mécanisme d'adsorption du bleu de méthylène et du phénol sur les charbons actifs de racines de vétiver et de bagasse	114
III.2.5.5.4. Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène et du chrome sur la turbinaria	118
III.2.5.5.4.1. Mécanisme de l'adsorption du bleu de méthylène sur la turbinaria brute et ses charbons actifs dérivés	121

III.2.5.5.4.2. Mécanisme de l'adsorption du chrome sur la turbinaria brute et ses charbons actifs dérivés	122
III.2.6. Evaluation de la surface spécifique BET (S_{BET}) en phase liquide	124
III.2.7. Comparaison de la capacité d'adsorption des échantillons préparés avec celle d'autres adsorbants	127
CHAPITRE IV: EVALUATION ECONOMIQUE	129
IV.1. COUTS NECESSAIRES POUR LA PRODUCTION DE CHARBONS ACTIFS EN HAÏTI	130
IV.1.1. Activation physique à la vapeur d'eau	131
IV.1.2. Activation chimique avec de l'acide phosphorique 85%	133
CONCLUSION GENERALE	137
BIBLIOGRAPHIE	141
ANNEXES	152

Résumé

L'objectif de ce travail est la valorisation de sous-produits agricoles ou d'autres déchets issus de la biomasse végétale de la Caraïbe par la production de charbon actif (CA) en vue du traitement de l'eau. La biomasse utilisée dans ce travail est constituée de racines de vétiver (RV) (*Vetiveria zizanioides*), de bagasse de canne à sucre (*Saccharum officinarum L*) et d'une macro algue marine (*Turbinaria turbinata*). Ces matériaux ont été caractérisés. Les RV sont plus riches en lignine (33%). Par contre la bagasse est plus riche en cellulose (50.6%). Alors que, la turbinaria contient beaucoup plus de cendres (16%).

Des CAs ont été produits par activation physique à la vapeur d'eau avec des rendements de 13% (RV), 11% (bagasse) et 21% (turbinaria), puis par activation chimique avec l' H_3PO_4 dont les rendements sont de 48% (RV), 47% (bagasse) et 49% (turbinaria).

La caractérisation texturale réalisée par adsorption de N_2 à 77 K montre que les CAs produits ont une structure poreuse mixte, mais essentiellement mésoporeuse avec des surfaces spécifiques variant de 1000 m^2/g à 1500 m^2/g , des volumes poreux allant de 0.70 cm^3/g à 1.7 cm^3/g et des pores dont le diamètre moyen varie de 1.9 nm à 4.2 nm. Les échantillons activés physiquement sont basiques, tandis que ceux activés chimiquement sont acides avec des groupements acides oxygénés à leur surface. A partir de la relation linéaire qui existe entre la surface BET et la constante de Freundlich (K_F) : $S_{BET} = a_0 K_F$, une nouvelle méthode de calcul de la surface spécifique en fonction de α et de K_F a pu être établie :

$$S_F = K_F S_{N_2} N \frac{\alpha^2}{(\alpha + 1)^{\alpha+1}} \frac{1}{22400} \text{ avec } 0 \leq \alpha \leq 0.2$$

Les capacités d'adsorption du phénol et du bleu de méthylène (BM) en phase liquide par les CAs produits ont été testées. Pour les deux molécules, l'adsorption est optimale à des pH compris entre 5 et 7 à 25 °C. L'adsorption du BM est endothermique, tandis que celle du phénol est exothermique. La modélisation des cinétiques d'adsorption montre que le modèle BWS, une équation cinétique fractale récemment établie par Brouers, Weron et Sotolongo décrit mieux l'adsorption de ces deux molécules sur les CAs étudiés que les autres modèles classiques tels que : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire. Quant aux isothermes d'adsorption, les modèles de Redlich-Peterson et Brouers-sotolongo présentent les meilleures corrélations avec les résultats expérimentaux que les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich. Selon le modèle de Brouers-sotolongo, les capacités maximales d'adsorption obtenues avec le BM sont de : 444 mg/g, 603 mg/g et 480 mg/g respectivement pour les CAs de RV, de bagasse et de turbinaria. Tandis que pour le phénol elles sont de 129 mg/g (CAs de RV), 76 mg/g (CAs de bagasse) et de 26mg/g (CAs de turbinaria). Par ailleurs, des essais d'adsorption d'un composé métallique, le chrome ont été aussi réalisés sur la turbinaria brute et comparés à des essais réalisés sur ses CAs dérivés. Il est observé que l'adsorption du chrome est un processus endothermique dont la capacité maximale d'adsorption est obtenue à pH = 2 à 25°C. L'adsorption est meilleure sur les CAs de turbinaria que sur la turbinaria brute. De plus, la combinaison des résultats d'adsorption obtenus à partir du modèle de Freundlich et des isothermes BET en phase liquide a permis d'établir une relation pouvant être utilisée pour déterminer la surface occupée par les molécules de soluté sur la surface d'un charbon:

$$S_F = \frac{1}{M_A} S_A N \frac{(n)}{(n+1)^{(1+\frac{1}{n})}} K_F \left(\frac{1}{b_l} \right)^{1/n} \text{ avec } 0.01 < b_L C_e < 0.3 \text{ et } 1/n < 0.2$$

Enfin, l'estimation des coûts de production pour l'établissement éventuel d'une unité de production de charbons actifs en Haïti à partir de RV a été réalisée. Cette estimation montre que la méthode d'activation chimique sera plus économique : \$ 1.00 à \$ 1.12/kg contre \$ 1.27/kg pour la méthode physique d'activation.

Abstract

Three agricultural by-products or biomass waste of the Caribbean: vetiver roots (*Vetiveria zizanioides*), sugar cane bagasse (*Saccharum officinarum* L.) and a marine macroalgae (*Turbinaria turbinata*) are used as activated carbon (AC) precursors. The botanical constituents of these raw materials were determined. Vetiver roots are richer in lignin (33%). However sugar cane bagasse is richer in cellulose (50.6%). While, turbinaria contains more ash (16%).

ACs were produced by steam activation with ACs yields of 13% (vetiver roots), 11% (sugar cane bagasse) and 21% (turbinaria), on the other hand by phosphoric acid activation, the ACs yields are 48% (vetiver roots), 47% (sugar cane bagasse) and 49% (turbinaria). Nitrogen adsorption at 77 K shows that, a mixed microporous and mesoporous structure of the ACs with high specific surface area ($S_{\text{BET}} = 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ to $1500 \text{ m}^2/\text{g}$), and high total pore volume ($V_{\text{tot}} = 0.70 \text{ cm}^3/\text{g}$ to $1.7 \text{ cm}^3/\text{g}$) can be obtained with an average pores diameter from 1.9 nm to 4.2 nm.

From the linear relationship between the BET surface area and the Freundlich constant (K_F): $S_{\text{BET}} = a_0 K_F$, a new method of calculating the specific surface area depending of the α and K_F has been established for α values between 0 and 0.2: $S_F = K_F S_{N_2} N \cdot \frac{\alpha^2}{(\alpha + 1)^{\alpha+1}} \cdot \frac{1}{22400}$

Chemical properties of ACs were also determined by XPS analysis and the Boehm titration. Steam activation provides basic ACs, while chemical activation by phosphoric acid provides acidic ACs, with acidic oxygen groups on their surface.

Phenol and methylene blue (MB) were used to characterize liquid phase adsorption. For both molecules, optimal adsorption is reached at pH between 5 and 7 at 25 ° C. MB adsorption is endothermic, while phenol adsorption is exothermic.

The pseudo-first-order model, the pseudo-second-order model, the intraparticle diffusion model and as well a new fractal, BWS (Brouers, Weron and Sotolongo) kinetic equation are used for modelling adsorption kinetics. The BWS could best describe the adsorption kinetics for the adsorbates tested. The experimental adsorption isotherms of these molecules on the ACs were as well analysed using four isotherms: the classical Freundlich, Langmuir, Redlich–Peterson equations, but as well the newly published deformed Weibull Brouers-Sotolongo Isotherm. The best fits were achieved with the Brouers-Sotolongo equation and with the Redlich–Peterson equation. Considering the results obtained with the Brouers-Sotolongo equation, the higher adsorption capacities obtained with MB are: 444 mg/g, 603 mg/g and 480 mg/g respectively for vetiver roots, sugar cane bagasse and turbinaria ACs. While for phenol, the higher adsorption capacities are: 129 mg/g (vetiver roots ACs), 76 mg/g (sugar cane bagasse ACs) and 26 mg/g (Turbinaria ACs). In addition, chromium (Cr^{+6}) adsorption were also studied on raw turbinaria and its derived ACs. Cr^{+6} adsorption follows an endothermic process from 25 to 35°C. The maximum adsorption capacity is obtained at pH = 2 at 25°C. The adsorption is better on turbinaria ACs than raw turbinaria for MB, phenol and chromium.

In addition, the combination of the Freundlich and BET isotherms in liquid phase allowed to establish a relationship that can be used to determine the area occupied by the solute molecules on ACs surface: $S_F = \frac{1}{M_A} S_A N \frac{(n)}{(n+1)^{(1+\frac{1}{n})}} K_F \left(\frac{1}{b_l} \right)^{1/n}$

with $0.01 < \text{bLCE} < 0.3$ and $1/n < 0.2$

Finally, manufacturing costs of vetiver roots ACs in Haiti were estimated. This estimation showed that chemical activation will be more economical: \$ 1.00 to \$ 1.12/kg against \$ 1.27/kg for the steam activation.

Publications

Trois articles publiés

- N. Passe-Coutrin, S. Altenor, D. Cossement, C. Jean-Marius and S. Gaspard, Comparison of parameters calculated from the BET and Freundlich isotherms obtained by nitrogen adsorption on activated carbons: A new method for calculating the specific surface area, *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 111, Issues 1-3, 15 (2008), Pages 517-522
- S. Gaspard, S. Altenor, E.A. Dawson, P.A. Barnes and A. Ouensanga, Activated carbon from vetiver roots: Gas and liquid adsorption studies, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 144, Issues 1-2, 1 (2007), Pages 73-81
- S. Gaspard, S. Altenor, N. Passe-Coutrin, A. Ouensanga and F. Brouers, (2006), Parameters from a new kinetic equation to evaluate activated carbons efficiency for water treatment, *Water Research*, vol. 40, No 18, pp. 3467-3477

Deux articles acceptés

- Mohamed C. Ncibi, Sandro Altenor, Mongi Seffen, François Brouers and Sarra Gaspard, Modelling single compound adsorption onto porous and non porous sorbents using a deformed Weibull exponential isotherm, *Chemical Engineering Journal* xxx (2008), (sous presse)
- S. Altenor, B. Carene and S. Gaspard, (2007), Activated carbon from lignocellulosic wastes materials for water treatment: A review, *International Journal of Environmental Technology and Management*, (sous presse)

Un chapitre de livre accepté

"Activated carbons: waste recycling, air, water and wastewater treatment, and energy storage", (2008) S. Gaspard, S. Altenor, A. Durimel, C. Ncibi, in *Environmental Management, Sustainable Development and Human Health*, Taylor and Francis . Editors: Eddie Laboy, Fred Schaffner, Ahmed Abdelhadi (sous presse)

Deux articles soumis

- S. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, J.J. Ehrhardt and S. Gaspard, (2008), Adsorption studies of MB and phenol onto the activated carbon prepared from lignocellulosic materials (soumis à *Journal of Hazardous Materials*)
- Nady Passé-Coutrin, Sandro Altenor, Sarra Gaspard, (2008), Assessment of surface area of activated carbon from liquid phase adsorption data from a combination of the BET and the Freundlich theories (soumis à *Journal of Colloid and Interface Science*)

Un article en préparation

- A. Durimel, S. Altenor, C. Jean-Marius, P. Dumesnil, E. Emmanuel, J. Lambert, J.J. Ehrhardt, S. Gaspard. Kinetic and thermodynamic study of kepone (chlordecone) adsorption on bagasse activated carbon.

Une participation à une conférence internationale

S. Altenor, B. Carene, J. Lambert, J.J. Ehrhardt, A. Ouensanga and S. Gaspard, (2006), Characterization of activated carbon from vetiver roots and sugarcane bagasse, Poster, 15th annual Conference of the Caribbean Academy of Science

Liste des figures

- Figure 1 : Structure de la cellulose
- Figure 2: Structure de l'hémicellulose
- Figure 3: Structure de la lignine
- Figure 4 a: Structure d'une molécule de pectine
- Figure 4 b: Structure de l'acide polygalacturonique
- Figure 5 : Le vétiver et ses racines (photos prises aux Cayes, Haïti, 2006)
- Figure 6 : De la canne à sucre à la bagasse (photos prises en Guadeloupe, 2006)
- Figure 7 : *Turbinaria turbinata* récoltée sur une plage de Saint-François (Guadeloupe)
- Figure 8: Représentation schématique des différents types d'isothermes
- Figure 9: Diagramme permettant de calculer la surface spécifique selon le modèle " t-plot "
- Figure 10: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon
- Figure 11: Principales fonctions oxydées présentes à la surface des charbons actifs
- Figure 12: Schéma du principe de la spectroscopie XPS
- Figure 13 : Représentation structurale du phénol
- Figure 14: Représentation structurale du bleu de méthylène
- Figure 15 : Diagramme des procédés mis en oeuvre pour la préparation et la caractérisation des charbons actifs
- Figure 16: Représentation schématique du montage utilisé pour la pyrolyse et l'activation
- Figure 17: Diagramme permettant de calculer le pH_{PZC}
- Figure 18: Diagramme permettant de calculer l'indice d'iode
- Figure 19: Isothermes adsorption/désorption de N_2 à 77 K pour des charbons actifs issus de racines de vétiver (a) et de bagasse de canne à sucre (b) par activation physique et chimique
- Figure 20: Distribution du volume des pores en fonction du diamètre obtenu par porosimétrie au mercure pour les charbons actifs de racines de vétiver et de bagasse de canne à sucre

- Figure 21: Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 à 77 K pour la turbinaria brute et ses charbons actifs dérivés
- Figure 22: $\ln(V)$ en fonction $\ln(\ln(P_0/P))$: (a), (b) et (c) pour $0 < (P/P_0) < 0.1$ et (d), (e) et (f) pour $0.1 < (P/P_0) < 1$ à partir des données d'adsorption de N_2 à 77 K
- Figure 23: Variation de la dimension fractale en fonction de X_P
- Figure 24 : Observation par Microscopie Electronique à Balayage des charbons actifs de racines de vétiver et de turbinaria
- Figure 25: S_{BET} en fonction de K_F , pour les charbons actifs de bagasse et de racines vétiver, et des échantillons provenant d'un précédent travail
- Figure 26: Courbe représentative de la fonction $f(x)$ pour différentes valeurs de c
- Figure 27: variation de $f(x_2)$ comme étant une fonction de α pour $c = c_2$ () et $c \rightarrow \infty$ (o)
- Figure 28: Exposant α de Freundlich en fonction de la dimension fractale D pour les échantillons de charbons actifs préparés
- Figure 29: Spectres XPS C_{1s} (a) et O_{1s} (b) du charbons actif vet H_2O
- Figure 30 : Variation de l'indice d'iode et de la surface spécifique (S_{BET}) en fonction du ratio d' H_3PO_4 (X_P)
- Figure 31: Cinétique d'adsorption du phénol sur les charbons actifs de racines de vétiver (a) et de bagasse (b) à 25°C
- Figure 32: Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs de racines de vétiver (a) et de bagasse (b) à 25°C
- Figure 33 : Cinétique d'adsorption du chrome sur la turbinaria et ses charbons actifs à 25°C
- Figure 34: Cinétique d'adsorption du phénol (a) et du bleu de méthylène (b) sur la turbinaria et ses charbons actifs à 25°C
- Figure 35 : Influence du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène et du phénol à 25°C
- Figure 36 : Influence du pH sur l'adsorption du chrome
- Figure 37 : Influence de la température sur l'adsorption du phénol (a) et du bleu de méthylène (b) à pH initial
- Figure 38 : Influence de la température sur l'adsorption du chrome
- Figure 39: $\ln(K_c)$ en fonction de $1/T$ pour l'estimation des paramètres thermodynamiques d'adsorption : a) bleu de méthylène b) phénol

- Figure 40 : $\ln(K_c)$ en fonction de $1/T$ pour l'estimation des paramètres thermodynamiques d'adsorption du chrome
- Figure 41 : Isothermes d'adsorption du phénol sur des charbons actifs de racines de vétiver à $\text{pH} = 5$, à 25°C
- Figure 42 : Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur des charbons actifs de racines de vétiver à $\text{pH} = 5$, à 25°
- Figure 43 : Isothermes d'adsorption du phénol sur les charbons actifs de bagasse à $\text{pH} = 5$, à 25°C
- Figure 44 : Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs de bagasse à $\text{pH} = 5$, à 25°C
- Figure 45: Q_{max} obtenus pour l'adsorption du phénol (A) et du bleu de méthylène (B) sur des charbons actifs de racines de vétiver et de bagasse en fonction du volume micropores (●) et du volume mésopores (□)
- Figure 46: Q_{max} obtenus pour l'adsorption du phénol (A) et du bleu de méthylène (B) sur des charbons actifs de racines de vétiver et de bagasse en fonction des groupes acides (●) et des groupes basiques (□)
- Figure 47: Q_{max} obtenus pour l'adsorption du phénol (A) et du bleu de méthylène (B) sur des charbons actifs de racines de vétiver et de bagasse en fonction des groupements graphitiques
- Figure 48: Q_{max} obtenus pour l'adsorption du phénol (A) et du bleu de méthylène (B) sur des charbons actifs de racines de vétiver et de bagasse en fonction des fonctions carbonyles (●) et des fonctions carboxyliques (□)
- Figure 49: Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur la turbinaria brute et ses charbons actifs dérivés à $\text{pH} = 5$ à 25°C
- Figure 50 : Isothermes d'adsorption du chrome (Cr^{+6}) sur la turbinaria brute et ses charbons actifs dérivés à $\text{pH} = 5$ à 25°C
- Figure 51: Isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur l'échantillon de charbon actif vetP1.5 : (---) modèle BET et (-o-) modèle de Freundlich
- Figure 52 : Diagramme de production de charbons actifs à partir de racines de vétiver par activation physique à la vapeur d'eau
- Figure 53 : Diagramme de production de charbons actifs à partir de racines de vétiver par activation à l'acide phosphorique

Liste des tableaux

- Tableau 1 : Constituants botaniques et rendements en charbons obtenus à partir des trois précurseurs utilisés
- Tableau 2: Propriétés texturales des échantillons de charbons actifs préparés
- Tableau 3 : Valeurs théoriques de $a_0 = 1/a$ calculées à partir des données expérimentales ($a_{0\text{exp}} = S_{\text{BET}}/K_F$), de l'équation (67) ($a_0(c_2)$) et de l'équation (68) ($a_0(c \rightarrow \infty)$)
- Tableau 4: Valeurs théoriques de c calculées à partir de l'équation BET, c_2 à partir de l'équation (62)
- Tableau 5: Principaux groupes fonctionnels de surface des charbons actifs déterminés par XPS à partir des spectres C_{1s} et O_{1s} (%)
- Tableau 6: Analyse chimique des échantillons de charbons actifs
- Table 7: Paramètres cinétiques pour l'adsorption du phénol et du bleu de méthylène sur des charbons de racines de vétiver à 25°C avec différents modèles mathématiques
- Table 8: Paramètres cinétiques d'adsorption du phénol et du bleu de méthylène sur des charbons de bagasse à 25°C obtenus à partir de différents modèles mathématiques
- Table 9: Paramètres cinétiques d'adsorption du phénol, du bleu de méthylène et du chrome sur la turbinaria brute et ses charbons actifs dérivés à 25°C obtenus à partir de différents modèles mathématiques
- Tableau 10 : Temps de demi réaction calculés à partir des modèles BWS et pseudo second ordre
- Tableau 11 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du phénol, du bleu de méthylène et du chrome sur différents échantillons de charbons actifs
- Table 12: Paramètres d'isothermes d'adsorption du phénol et du bleu de méthylène sur des charbons actifs de racines de vétiver obtenus à partir des modèles de : Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson et Brouers-Sotolongo à 25°C
- Table 13: Paramètres d'isothermes d'adsorption du phénol et du bleu de méthylène sur des charbons actifs de bagasse obtenus à partir des modèles de : Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson et Brouers-Sotolongo à 25°C
- Table 14: Paramètres d'isothermes d'adsorption du phénol, du bleu de méthylène et du chrome sur la turbinaria brute et ses charbons actifs dérivés selon les modèles de : Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson et Brouers-Sotolongo à 25°C

- Tableau 15 : Paramètres des isothermes BET et de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène en phase liquide
- Tableau 16 : Paramètres des isothermes BET et de Freundlich pour l'adsorption du phénol en phase liquide
- Tableau 17 : Comparaison de la capacité d'adsorption des échantillons préparés avec d'autres adsorbants
- Tableau 18 : Achat de matériels et installation (activation physique)
- Tableau 19 : Coûts annuels de production (activation physique)
- Tableau 20 : Résumé des coûts de production de charbons actifs à partir des racines de vétiver en Haïti par activation physique
- Tableau 21 : Achat de matériels et installation (activation chimique)
- Tableau 22: Coûts annuels de production (activation chimique)
- Tableau 23 : Résumé des coûts de production de charbons actifs à partir des racines de vétiver en Haïti par activation chimique

Liste des annexes

- Annexe 1 : La théorie BET (Brunauer, Emmett et Teller)
- Annexe 2 : La théorie BJH (Barrett, Joyner et Halenda)
- Annexe 3 : Four de pyrolyse et d'activation : Thermolyne F-21100
- Annexe 4 : Four pilote (Nicolas Brehm Cconsulting)
- Annexe 5 : Micromeritics, ASAP 2020-Surface Area and Analyser pour l'adsorption d'azote à 77 K
- Annexe 6: Pascal 100 et Pascal 200 pour la porosimétrie par intrusion au mercure
- Annexe 7: Microscope électronique à balayage, HITACHI S-2500
- Annexe 8 : Courbes d'étalonnage du bleu de méthylène, phénol et du chrome
- Annexe 9 : Rendement en charbon de la pyrolyse en fonction de la température, de la vitesse de chauffage et de la durée de traitement
- Annexe 10: Images de microscopie électronique à balayage
- Annexe 11 : Publications

Introduction générale

Le charbon actif est un adsorbant couramment utilisé pour éliminer les polluants des effluents liquides et gazeux. C'est un matériau très reconnu pour son excellente capacité d'adsorption. En effet, il a une très grande affinité pour les substances organiques et inorganiques, même à de faibles concentrations. De ce fait, la filtration sur charbon actif est devenue l'une des méthodes les plus utilisées pour la potabilisation des eaux usées. Près de deux tiers des charbons actifs produits à travers le monde sont destinés à des applications en phase liquide, plus particulièrement pour le traitement des eaux. Cependant, les charbons actifs disponibles dans le commerce sont très coûteux.

De par le monde et en particulier dans les pays en développement, les problèmes liés aux traitements des eaux sont très importants. Dans ces pays où l'on fait déjà face à des difficultés économiques, il serait souhaitable de s'orienter vers une production locale de charbons actifs à partir de précurseurs localement disponibles et peu coûteux. En effet, le charbon actif peut pratiquement être produit à partir de n'importe quelle matière carbonée (Rodriguez-Reinoso et Molina-Sabio, 1992). Les charbons actifs disponibles dans le commerce sont en général issus de matières naturelles telles que le charbon, la lignite, le bois ou les coques de noix de coco, voire certains polymères. Le charbon naturel est la source la plus couramment utilisée pour la production de charbon actifs (Illan-Gomez et al., 1996). Toutefois, les sous-produits issus des industries du bois et de l'agriculture (sciures, résidus de récolte, etc.) qui sont en général peu coûteux, offrent une source de matières premières renouvelables pour la production locale de charbons actifs. La conversion de ces sous-produits en charbon actif permettrait non seulement d'augmenter leur valeur ajoutée, mais aussi de réduire le coût élevé de traitement des effluents (liquides, gaz) tout en offrant une alternative aux charbons actifs commerciaux existants qui sont très coûteux.

Ainsi, depuis quelques années les essais de production de charbons actifs à partir de précurseurs bon marché sont en perpétuelle augmentation. Bon nombre de sous-produits de l'agriculture et de l'industrie agroalimentaire ont ainsi fait l'objet d'études ; on peut citer : bagasse de canne à sucre (Valix *et al.*, 2004 ; Juang *et al.*, 2001 ; Juang *et al.*, 2002 ; Tsai *et al.*, 2001a ; Ahmedna *et al.*, 2000), fibres de coco (Namasivayam et Kavitha, 2002 ; Namasivayam *et al.*, 2001), fibre de banane (Kadirvelu *et al.*, 2003), capsules de coton (Kadirvelu *et al.*, 2003), épis de maïs (Juang *et al.*, 2002 ; Kadirvelu *et al.*, 2003), paille (Kannan et Sundaram, 2001), son de riz (Mohamed, 2004 ; Malik, 2003 ; Kannan et Sundaram, 2001 ; Ahmedna *et al.*, 2000), noyaux de fruit (Aygün *et al.*, 2003 ; Ahmedna *et al.*, 2000), bois pin (Tseng *et al.*, 2003), sciures (Malik, 2003 ; Kadirvelu *et al.*, 2000 ; Kadirvelu *et al.*, 2003), bambou (Wu *et al.*, 1999), pelures de manioc (Rajeshwarisivaraj *et*

al., 2001), grains de sorgho (Yulu Diao et al., 2002), noyaux d'abricot (Youssef et al., 2005), écorces de palmier (Jia Guo et Chong Lua, 2003), graines de goyave, écorces d'amandes, coques de dendé (Largitte, 2000), coque des graines de café (Baquero et al., 2003), pour ne citer que ces exemples. C'est ainsi que dans ce travail, en plus de la bagasse de canne à sucre déjà utilisée (Valix *et al.*, 2004 ; Juang *et al.*, 2001 ; Juang *et al.*, 2002 ; Tsai *et al.*, 2001a ; Ahmedna *et al.*, 2000), nous nous proposons de réaliser des essais de production de charbons actifs avec deux nouveaux précurseurs : les racines de vétiver et une macro algue marine, la *turbinaria*.

Le vétiver est une plante cultivée dans les régions tropicales notamment en Haïti pour la production industrielle d'huiles essentielles à partir de ses racines. L'extraction de l'huile essentielle se fait par distillation laissant en bout de chaîne d'énormes quantités de résidus (les racines) qui sont ensuite, soit brûlés, soit déposés ça et là dans la nature au bord des champs, des routes, voire des rivières.

Les macro algues marines constituent une biomasse renouvelable abondante dans plusieurs régions tropicales du monde. Depuis quelques années, cette biomasse a attiré l'attention de nombreux chercheurs. Ainsi, plusieurs travaux utilisant des macro algues pour l'adsorption des ions métalliques ont été réalisés, parmi lesquels on peut citer quelques exemples : *Ascophyllum nodosum* et *Sargassum natans* (Holan et Volesky, 1994), *Sargassum asperifolium*, *Cystoseira trinode*, *Turbinaria decurrens* et *Laurencia obtusa* (Hamdy, 2000), *Ulva lactuca* (El-Sikaily et al., 2007), *Sargassum filipendula* (Fagundes-Klen et al., 2007), *Laminaria hyperborea*, *Bifurcaria bifurcata*, *Sargassum muticum* et *Fucus spiralis* (Freitas et al., 2007), *Ulva fasciata* et *Sargassum sp* (Karthikeyan et Balasubramanian, 2007), *Sargassum sp* (Vieira et al., 2008 ; Valdman et al., 2001). Cependant, aucun de ces travaux n'a mentionné l'utilisation de la *Turbinaria turbinata*. Dans la Caraïbe, cette algue est très abondante par endroit durant certaines périodes de l'année au cours desquelles, elle constitue non seulement une nuisance pour l'aspect esthétique des plages, mais également pour les baigneurs.

A côté des racines de vétiver et de la *turbinaria*, nous avons aussi utilisé la bagasse de canne à sucre comme précurseur de charbon actif. La bagasse est un résidu issu de l'industrie sucrière. Elle est obtenue après avoir broyé la canne à sucre pour en extraire le jus. Une partie de la bagasse ainsi produite est souvent utilisée pour produire de l'énergie calorifique. Mais la partie restante ne fait l'objet d'aucune valorisation.

Ainsi, une étude visant à la valorisation de tels déchets et sous-produits revêt un grand intérêt. Si l'utilisation de la bagasse comme précurseur de charbons actifs a fait l'objet de

quelques études, à notre connaissance, il n'existe pas dans la littérature scientifique de données sur l'utilisation des racines de vétiver et de la *Turbinaria turbinata* comme précurseurs de charbons actifs.

Ainsi, dans ce travail nous nous sommes proposés d'utiliser les racines de vétiver, la turbinaria et la bagasse comme matières premières pour la préparation de charbons activés par les procédés physique et chimique d'activation. Nous avons ensuite évalué la capacité d'adsorption des charbons actifs produits en utilisant deux molécules standards : le phénol et le bleu de méthylène. La capacité de la turbinaria brute pour la biosorption d'une molécule inorganique (le chrome) a également été évaluée, en vue de la comparer avec les charbons actifs dérivés de la turbinaria.

La performance d'un charbon actif pour le traitement de l'eau est déterminée par ses propriétés physico-chimiques (Moreno-Castilla, 2004). Ses propriétés dépendent largement de la nature de la matière première, et du procédé de fabrication utilisé. La surface spécifique, la distribution de la taille des pores, la présence de groupes fonctionnels, les sites acido-basiques à la surface des charbons sont des propriétés très importantes à prendre en considération pour l'adsorption de polluants en phase liquide. Ainsi, les charbons actifs obtenus à partir de ces trois précurseurs sont caractérisés pour déterminer leurs propriétés texturales et physico-chimiques ainsi que leurs propriétés d'adsorption en vue de leur éventuelle utilisation pour le traitement des eaux.

Afin d'atteindre nos objectifs, nous avons structuré notre travail comme suit. Dans un premier temps nous présentons le cadre théorique de l'étude. Cette partie consiste essentiellement en une synthèse bibliographique. Après une description des constituants de la matière végétale ainsi que leur transformation en charbon actif, nous présentons les deux procédés conventionnels de préparations des charbons actifs ainsi que les différentes méthodes utilisées pour déterminer leurs propriétés physiques et chimiques. Ensuite, nous abordons le phénomène de l'adsorption tout en accentuant sur les différents facteurs qui régissent ce processus. Nous avons réalisé une description générale des précurseurs (racines de vétiver, bagasse, turbinaria) ainsi que des molécules utilisées (bleu de méthylène, phénol, chrome) pour tester la capacité d'adsorption des charbons actifs préparés.

Dans une deuxième partie qui constitue la partie expérimentale de ce travail, nous décrivons le protocole de préparation de nos échantillons de charbons actifs ainsi que les différentes techniques utilisées pour les caractériser.

La troisième partie du travail présente les principaux résultats obtenus. Elle est subdivisée en trois sections. Tout d'abord les résultats de la pyrolyse et de l'activation selon les

deux méthodes de préparation de charbons actifs sont présentés. Nous montrons que la relation existant entre le rendement en charbon obtenu et les principaux constituants de la matière végétale, Ouensanga et al. (2003) était applicable à nos précurseurs. Nous présentons les propriétés physiques (surface spécifique et volume des pores) des échantillons calculées à partir de l'adsorption du diazote à 77 K. A partir de ces données nous proposons une nouvelle méthode de calcul de la surface spécifique BET (Passe-Coutrin et al., 2008). Nous présentons aussi les propriétés chimiques des échantillons (groupements fonctionnels de surface, acidité totale, basicité totale, pH). Enfin nous présentons les propriétés adsorbantes des échantillons en phase liquide. Dans cette partie nous décrivons les paramètres d'une nouvelle équation cinétique en phase liquide (Gaspard et al., 2006), et ensuite nous proposons une nouvelle méthode de calcul de la surface spécifique BET en phase liquide.

Enfin dans une quatrième et dernière partie, nous présentons une estimation des coûts de production en Haïti en vue de la mise en place éventuelle d'une unité de production de charbons actifs à partir de racines de vétiver, pour enfin terminer par une conclusion.

Chapitre I : Partie théorique et étude bibliographique

Dans ce chapitre, suite à la description des précurseurs végétaux utilisés, les différentes théories liées aux méthodes de préparation et de caractérisation des charbons actifs sont présentés.

I.1. Transformation de la matière végétale en charbon actif

I.1.1. Composition de la matière végétale

La paroi cellulaire végétale est un matériau très complexe composé de quatre constituants principaux : la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et les pectines.

- La cellulose, de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (avec n compris entre 200 et 14 000) est le constituant majeur de la paroi des cellules végétales. La cellulose a une structure polymérique linéaire formée de molécules de glucoses liées par des liaisons β (1-4). Les molécules de cellulose ne sont pas libres mais associées entre elles par des liaisons hydrogène inter-caténares pour constituer des "microfibrilles" extrêmement résistantes qui confèrent à la cellule une certaine protection (figure 1).

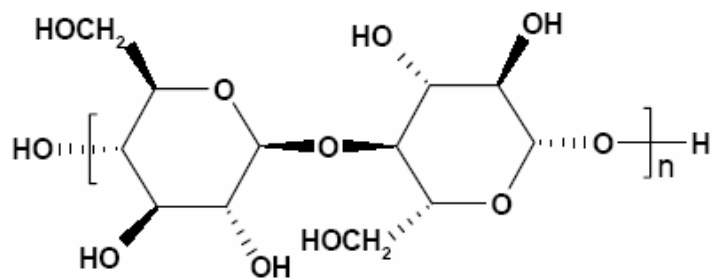


Figure 1 : Structure de la cellulose

- L'hémicellulose a une structure voisine de la cellulose, mais en plus du glucose elle contient des sucres en C_5 ; les pentoses (figure 2). Les hémicelluloses sont une classe de polymères très variés. La classe la mieux étudiée est celle constituée d'une chaîne de glucose (bêta 1-4) et de courtes chaînes latérales de xylose, galactose et fructose. L'hémicellulose joue un rôle de liaison entre les fibres de cellulose, assurant ainsi le maintien de la paroi cellulaire.

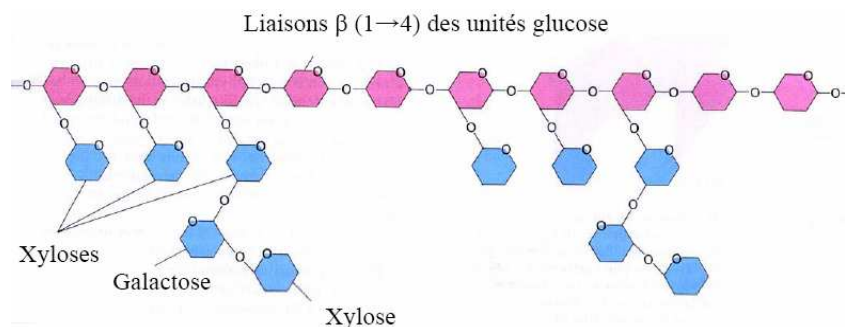


Figure 2: Structure de l'hémicellulose (Darnell et al., 1990)

- La lignine est un polymère phénolique complexe, non linéaire, formé par la polymérisation de monomères constitués de squelettes de type phényl-propane (cycle à 6 carbones, chaîne à 3 carbones) qui portent des groupements alcools, éthers, etc. (figure 3). La lignine se dépose dans la paroi secondaire des cellules végétales. Grâce à sa résistance à la compression et à son hydrophobicité, elle joue un rôle essentiel dans la protection de la cellule et dans le maintien de ses qualités mécaniques.

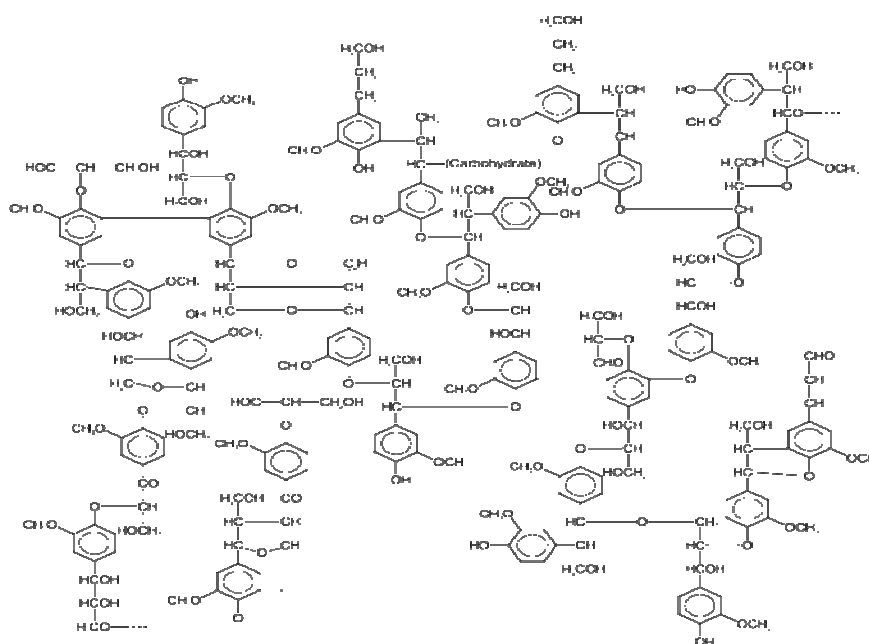


Figure 3: Structure de la lignine (Darnell et al., 1990)

- Les composés pectiques quant à eux, constituent un ensemble complexe de macromolécules voisines des hémicelluloses. Ils sont constitués d'une chaîne principale et de chaînes secondaires (Figure 4 a). Les monomères et les types de branchements sont variés. La chaîne principale est constituée d'acide galacturonique (Figure 4 b).

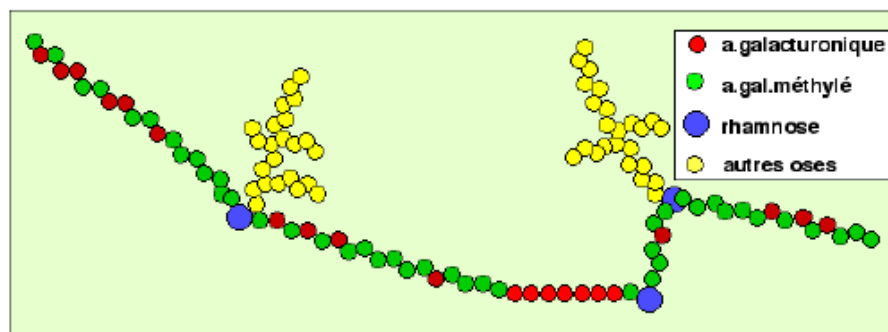


Figure 4 a: Structure d'une molécule de pectine

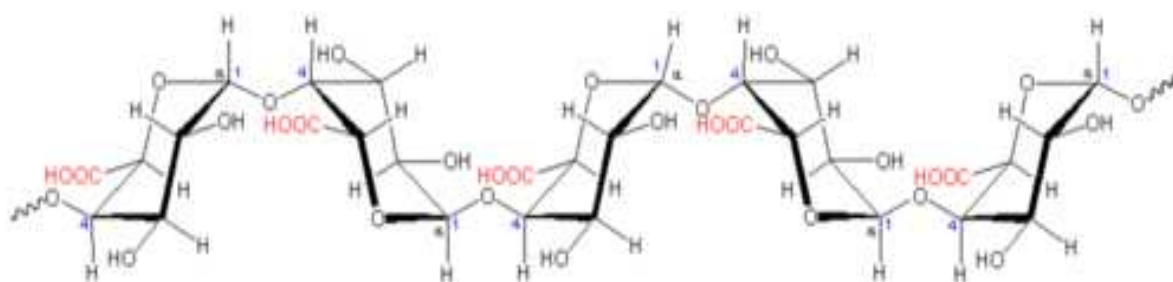


Figure 4 b: Structure de l'acide polygalacturonique

Soulignons que la cellulose associée aux pectines, est le constituant majeur des parois primaires de la cellule végétale. Elle assure à la fois la solidité et l'élasticité de la paroi cellulaire. Alors que dans les parois secondaires plutôt lignifiées (fibres et bois), la cellulose est associée à la lignine.

- On trouve enfin, dans la paroi de la cellule végétale, de l'eau, des éléments minéraux et des matières extractibles (terpènes, acides gras, résines, tannins, cires, enzymes et substances protéiques, etc.).

I.1.2. Description des précurseurs végétaux utilisés

I.1.2.1. Le vétiver

Le vétiver, du latin, *Vetiveria zizanioides* (figure 5) est une plante appartenant à la famille des graminées (Fournet, 1998). Il est originaire de l'Inde, d'où son nom "chiendent des Indes". Il pousse en général dans les régions tropicales et subtropicales. C'est une plante pérenne qui peut atteindre jusqu'à 2 m de hauteur avec un système racinaire vertical et assez dense qui peut aller parfois jusqu'à 3 m de profondeur, ce qui lui confère une capacité étonnante en matière de conservation des sols. Le vétiver est cultivé principalement en

Indonésie, à la Réunion, en Haïti, au Brésil, au Chili et en Angola. Il est cultivé pour diverses utilisations telles que : la conservation du sol et de l'humidité, la stabilisation des digues par ses racines, la couverture des toits des maisons paysannes par ses feuilles (Haïti), ou comme fourrage s'il est bien entretenu, etc. Il a aussi des propriétés antiseptique, bactéricide, antiputride et anti-infectieuse. Dans de nombreux pays et en Haïti en particulier, mis à part ces utilisations précitées, le vétiver est cultivé essentiellement pour ses racines à partir desquelles on extrait de l'huile essentielle, matière première de l'industrie du parfum. En effet, cette essence est obtenue par distillation et entraînement à la vapeur d'eau. Cette opération laisse en bout de chaîne d'énormes quantités de déchets (les racines) dont on ne sait que faire. Le rendement en huile varie en général entre 0.5% et 2% selon l'âge des racines et la période de récolte. Produire du charbon actif avec les racines de vétiver après extraction de l'huile essentielle serait donc un bon moyen de les valoriser.



Figure 5 : Un pied de vétiver et ses racines (photos prises aux Cayes, Haïti, 2006)

I.1.2.2. La bagasse

La canne à sucre, du latin *Saccharum officinarum L.*, est une graminée vivace dont les tiges sont groupées en touffes et généralement dressées. Répartie dans la plupart des régions tropicales et subtropicales, elle est la matière première de l'industrie sucrière et du rhum dans ces régions. La canne récoltée sous forme de tronçons de tiges (figure 6 a), et traitée en sucrerie produit un liquide sucré (le vesou) et un résidu fibreux (la bagasse) (figure 6 b). La bagasse est donc obtenue après broyage et extraction du jus de la canne à sucre. Elle est

principalement composée de cellulose. La bagasse a un pouvoir calorifique très élevé si bien qu'elle est utilisée comme combustible dans les chaufferies des sucreries pour produire la vapeur et l'électricité nécessaires à leur fonctionnement. Dans de nombreux pays, la bagasse fait l'objet de plusieurs utilisations. Par exemple à Cuba, au Mexique, en Indonésie et à Hawaii, elle est utilisée pour produire du papier journal, des panneaux agglomérés. En Colombie, en Australie, elle est utilisée comme aliment pour le bétail voire comme fibres à usage diététique. En Guadeloupe par exemple, une partie de la bagasse produite est utilisée pour produire de l'énergie alimentant les chaudières dans les distilleries et sucreries. Mais l'autre partie restante n'est l'objet d'aucune utilisation. Elle pourrait donc être valorisée pour produire du charbon actif localement.

Plusieurs travaux ont été réalisés sur la possibilité d'utiliser la bagasse comme précurseur de charbons actifs. Juang et al. (2002) ont obtenu par activation physique à la vapeur d'eau à 840°C, des charbons actifs avec une surface spécifique de 607 m²/g contenant une majorité de pores de diamètre inférieur à 2 nm, donc microporeux. La capacité d'adsorption de ces charbons est de 286 mg/g, 674 mg/g et 942 mg/g pour le phénol, rouge basique-22 et bleu acide-25 respectivement. Ng et al. (2002) ont obtenu des résultats similaires ; une surface spécifique de 565 m²/g, pour un charbon obtenu par activation à la vapeur d'eau. Lutz et al. (1998) ont montré que par activation physique à la vapeur d'eau à 900°C, on peut produire des charbons actifs de bagasse avec de très bonnes propriétés : une surface spécifique de 1035 m²/g, un indice d'iode de 1180 mg/g et une capacité d'adsorption de 275 mg/g pour le bleu de méthylène. Girgis et al. (1994), ont produit à partir de la bagasse activée chimiquement avec soit de l'acide nitrique, de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique et ou de l'acide phosphorique des charbons actifs avec des surfaces spécifiques de 62 m²/g, 192 m²/g, 406 m²/g et 1000 m²/g respectivement. Tsai et al., (2001a, 2001b) ont préparé une série de charbons actifs essentiellement microporeux à partir de la bagasse par activation chimique avec le chlorure de zinc (ZnCl₂) comme agent d'activation à 500°C avec des surfaces spécifiques de l'ordre de 790 m²/g. Valix et al. (2004) quant à eux ont obtenu avec de la bagasse activée au dioxyde de carbone à 900°C, des charbons actifs microporeux et de très grande surface spécifique (1433 m²/g). Dans une autre étude Valix et al. (2006), ont préparé des charbons actifs à partir de la bagasse en utilisant trois agents d'activation chimique différents : ZnCl₂, MgCl₂ et CaCl₂. Des charbons actifs avec de très grandes surfaces spécifiques (1353 m²/g) ont été obtenus avec du ZnCl₂, alors que les plus hautes surfaces avec le CaCl₂ et MgCl₂ sont seulement de 115 et 202 m²/g respectivement.



a) la canne à sucre



b) la bagasse

Figure 6 : De la canne à sucre à la bagasse (photos prises en Guadeloupe, 2006)

I.1.2.3. La turbinaria

La turbinaria, du latin *Turbinaria turbinata* est une macro algue marine tropicale. C'est une algue brune (figure 7). Elle porte des thalles durs, dressés de forme cylindrique d'environ 40 cm. Les thalles ont des grappes de forme pyramidale ou conique avec un apex plat, parfois convexe dont la section transversale est triangulaire. La turbinaria pousse sur les coraux, les rochers, les coquillages marins en général et derrière les récifs tropicaux des zones de forte turbulence à environ 5 m de profondeur (Littler et al., 1989, 2000).

Les algues constituent une part très importante de la biodiversité marine des régions tropicales et subtropicales. Dans ces régions, les macro algues constituent une biomasse considérable au niveau des récifs coralliens, qu'il serait intéressant de valoriser. Depuis quelques années, la filière des macro algues est surtout tournée vers l'exploitation industrielle des phycocolloïdes, polysaccharides de paroi (alginates, agars, carraghénanes) aux propriétés gélifiantes, épaississantes et stabilisantes, utilisées dans l'industrie agroalimentaire, pharmaceutique et cosmétique. Cependant, au cours des dernières années beaucoup de travaux ont été réalisés en vue de développer une nouvelle voie de valorisation des macro algues marines : l'utilisation des algues pour l'adsorption de polluants.



Figure 7 : Turbinaria turbinata récoltée sur une plage de Saint-François (Guadeloupe)

L'utilisation de matériels biologiques pour la récupération de métaux lourds, procédé très prometteur connu sous le terme de biosorption, est en pleine extension. Cette technologie relativement nouvelle a reçu une attention considérable ces dernières années. Elle présente de nombreux avantages par rapport aux procédés traditionnels. Elle utilise des matériaux peu coûteux et abondants et qui présentent une très grande efficacité dans la récupération des polluants métalliques. Citons par exemple, la biosorption du cuivre par Ulva fasciata et Sargassum sp. (Karthikeyan et Balasubramanian, 2007), du chrome par Ulva lactuca,

Sargassum sp. (El-Sikaily et al., 2007 ; Vieira et al., 2008), par *Bacillus thuringiensis* (Sahin et Ozturk, 2005) et par des espèces de Trichoderma (Vankar et Bajpai, 2008), du cadmium, du zinc, du plomb par *Sargassum filipendula*, *Laminaria hyperborea*, *Bifurcaria bifurcata*, *Sargassum muticum* and *Fucus spiralis* (Fagundes-Klen et al., 2007 ; Freitas et al., 2007), du plomb et du nickel par *Sargassum sp.* (Holan et Volesky, 1994), des colorants acides par *Azolla filiculoides* (Padmesh et al., 2005) pour ne citer que ces exemples. La biosorption est associée à la composition de la paroi cellulaire de certaines algues, champignons et bactéries qui leur permet de fixer les métaux. En effet, la paroi cellulaire des algues est composée d'une structure en fibre et d'une matrice amorphe contenant différents polysaccharides. Des alginates et des polysaccharides sulfatés sont des éléments importants de la paroi cellulaire des algues brunes. Dans ces algues, les alginates se trouvent à la fois dans la paroi cellulaire et dans la substance intercellulaire. Leur proportion dans la paroi des cellules peut être évaluée à 40% de la matière sèche (Sheng et al. 2004). Ces polysaccharides de la paroi cellulaire qui contiennent des groupements carboxyliques et sulfatés servent de sites de liaison pour les métaux (Schiewer et Wong, 2000). L'alginiate, l'un des principaux polysaccharides des algues brunes est riche en ces groupements carboxyliques (Davis et al., 2003). Les alginates ont une forte affinité pour les cations divalents, et la fixation de cations trivalents est attribuée principalement à la présence de polysaccharides sulfatés dans la paroi cellulaire des algues brunes (Figueira et al., 1999 ; Davis et al., 2000).

De nombreuses études sur la biosorption des ions métalliques par les algues brunes sont publiées dans la littérature. Cependant, à notre connaissance aucune d'entre elles ne relate l'utilisation de la *Turbinaria turbinata* dans l'adsorption des polluants. La turbinaria étant une algue brune très répandue dans la Caraïbe, à l'instar des travaux cités ci-dessus, son utilisation comme adsorbant pour la biosorption des polluants organiques et/ou inorganiques serait un bon moyen de la mettre en valeur. Ainsi, ce travail se veut être non seulement le premier dans lequel a été évaluée la capacité de la *Turbinaria turbinata* pour l'adsorption d'un colorant organique (le bleu de méthylène) et d'un ion métallique (Cr^{6+}), mais aussi le premier à utiliser cette algue brune comme précurseur de charbon actif, toujours dans l'objectif de trouver de nouvelles matières premières abondantes et peu coûteuses pour la dépollution.

I.1.3. Décomposition thermique de la matière végétale : la pyrolyse

La pyrolyse se définit comme étant la décomposition thermique (entre 600 et 1000°C) de la matière végétale en atmosphère inerte. Elle conduit à la formation de nouvelles substances par réarrangement atomique ou moléculaire. Les produits de la pyrolyse sont principalement le charbon et des matières volatiles (eau, gaz, goudrons, méthanol, acides, etc.) (Orfao et al., 1999 ; Largitte, 2000 ; Demirbas, 2007).

Au cours de la pyrolyse, les trois principaux constituants de la paroi végétale se comportent différemment sous l'effet de la chaleur. Plus d'un reconnaissent que la cellulose, l'hémicellulose et la lignine subissent une décomposition thermique dans des intervalles de températures bien définis (Soltes and Elder, 1981; Rao et Sharma, 1998 ; Orfao et al., 1999 ; Demirbas, 2007). Le premier constituant à se décomposer est l'hémicellulose entre 200 et 260°C, suivi de la cellulose entre 240 et 350°C. La lignine est le dernier constituant à se décomposer. Sa dégradation commence à environ 300°C et va au-delà de 500°C si bien qu'elle influence grandement le rendement en charbon au cours de la pyrolyse (Orfao et al., 1999 ; Largitte 2000 ; Ouensanga et al., 2003).

L'utilisation de techniques d'analyse telles que la spectroscopie d'absorption, la diffraction des rayons X (RX), l'analyse thermogravimétrique (TGA), l'étude de l'évolution des gaz pendant la décomposition thermique ainsi que l'étude des propriétés physiques ont permis à ces auteurs de décrire le comportement de ces biopolymères sous l'action de la chaleur. Par exemple, les travaux de Thang et Bacon, (1964) ont décrit le mécanisme de conversion de la cellulose en carbone en quatre étapes successives : la désorption de l'eau à partir de 150°C, la perte de l'eau structurale de la cellulose entre 150 et 300°C, la dépolymérisation et rupture des liaisons C-O et C-C entre 240 et 300°C et l'aromatization à partir de 400°C, ce qui conduit à la formation des couches de type graphitique. Les résultats de la pyrolyse sont aussi influencés par d'autres constituants de la biomasse, comme le pourcentage de matières extractibles et la teneur en cendres du matériau. A partir de travaux réalisés sur la pyrolyse de trois précurseurs tropicaux (graines de goyave, coques de dendé et écorces d'amande) Ouensanga et al., (2003), ont proposé une équation tenant compte de l'influence de ces facteurs sur le rendement en charbon :

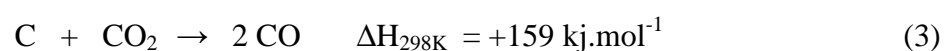
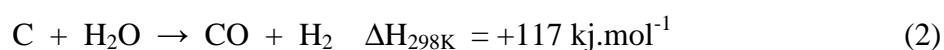
$$Y(\text{wt.}\%) = L[0.59 - 2.7 \times 10^{-4}(t^{\circ}\text{C} - 600)] + 0.22C + A - 0.1E[1 + 2 \times 10^{-3}(600 - t^{\circ}\text{C})] \quad (1)$$

où $t^{\circ}\text{C}$ représente la température de traitement et L, C, A et E représentent respectivement les pourcentages massiques de lignine, de cellulose, de cendres et de matières extractibles.

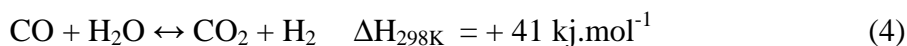
La connaissance des teneurs en constituants botaniques des précurseurs végétaux est donc d'une importance capitale si l'on veut les utiliser pour la production de charbon. En effet, outre la composition du précurseur utilisé, d'autres facteurs conditionnent les résultats de la pyrolyse : la température de pyrolyse, la vitesse de chauffage et la durée de la pyrolyse. La vitesse de chauffage et la température finale de traitement influencent grandement les résultats de la pyrolyse. Pour des vitesses de chauffage plus lentes on obtient, en général, peu de composés volatils et on garde dans une certaine mesure, la structure originale du précurseur (Soltes and Elder, 1981; Largette, 2000), tandis que pour les vitesses plus élevées, le phénomène contraire est observé entraînant ainsi une diminution du rendement en charbon. Pour finir, la pyrolyse conduit à une modification importante du matériau de départ (Byrne and Nagle, 1997) par un enrichissement en carbone et une tendance à la graphitisation résultant de la perte des produits volatils. En effet, les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone restants se regroupent en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé qui va être développée par l'activation.

I.1.4. L'activation: transformation physico-chimique

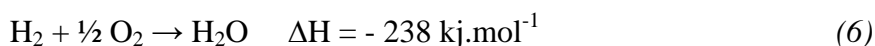
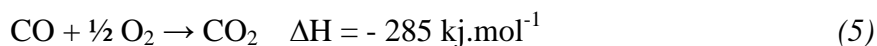
L'activation est l'opération qui consiste à créer un maximum de porosité dans la matière carbonisée par enlèvement du carbone désorganisé qui obstrue les pores ou l'ouverture des pores au cours de la pyrolyse, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux agents d'activation (Bansal et al., 1988; Lussier et al., 1994). L'activation fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à produire un matériau plus poreux. Elle consiste en une gazéification de la matière carbonisée avec un gaz oxydant (dioxyde de carbone, vapeur d'eau ou une combinaison des deux) à une température comprise entre 800 et 1000°C. Le but principal de l'activation sous l'effet de l'agent oxydant et de la température, est de favoriser le développement d'une structure poreuse dans le matériau carboné et aussi d'améliorer le réseau poreux (volume et diamètre) déjà créé au cours de la pyrolyse. La réaction avec les agents oxydants (H₂O ou CO₂) est endothermique et les réactions se produisant sont les suivantes (Bansal et al., 1988):



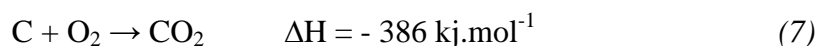
Aux environs de 800°C l'équilibre suivant est possible avec l'eau sous la forme de gaz:



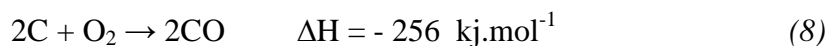
Les réactions de gazéification sont favorisées grâce aux températures élevées utilisées et aussi à la combustion des produits gazeux (CO et H₂) formés in situ selon les réactions :



L'oxygène peut être aussi utilisé comme agent d'activation (Baçaoui et al., 2002; Dawson et al., 2003). L'air est introduit de manière contrôlée et le mécanisme réactionnel est le suivant:



et



Ces réactions sont exothermiques avec des feux très ardents, ce qui rend leur contrôle très difficile. Puisque le chauffage est toujours excessif, la réaction est alors très agressive et le produit obtenu n'est pas tout à fait uniforme. Cette méthode est donc très rarement utilisée (Dawson et al., 2003; Baçaoui et al., 2002).

Il faut noter qu'à haute température (800 à 1000°C), l'oxygène réagit plus rapidement avec le carbone que la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone (Walker et al., 1959).

Le procédé d'activation qui utilise soit la vapeur d'eau, soit le dioxyde de carbone ou l'oxygène correspond à la méthode physique d'activation. Le degré d'activation est évalué par le pourcentage de la perte de masse connu sous le terme de "burnoff" ou "taux d'usure" (1-rendement en charbon actif).

Parallèlement à la méthode d'activation physique, il existe une méthode de préparation des charbons actifs où la carbonisation et l'activation sont réalisées en une seule étape: c'est l'activation chimique. Ce procédé met en jeu un agent chimique, le plus souvent; l'acide phosphorique (H₃PO₄), le chlorure de Zinc (ZnCl₂) ou l'acide sulfurique (H₂SO₄) favorisant la déshydratation, puis la réorganisation structurale du matériau à des températures plus faibles que dans le précédent procédé, souvent comprises entre 400 et 600°C. Ces agents chimiques influencent la dégradation pyrolytique tout en inhibant la formation de goudron et la production de composés volatils (méthanol, acide acétique, etc.) conduisant ainsi à un meilleur rendement en charbon (Molina-Sabio et al., 1996). La distribution de la taille des pores du charbon obtenu est grandement déterminée par le degré d'imprégnation (masse

acide/masse précurseur). Plus le degré d'imprégnation est élevé, plus grand sera le diamètre des pores (Bansal et al., 1988 ; Wigmans, 1989).

I.2. Caractérisation des charbons actifs

Les charbons actifs diffèrent selon les précurseurs utilisés et les méthodes de préparation. D'où l'existence d'une grande variété de charbons activés. L'utilisation d'un charbon actif nécessite une connaissance de ses propriétés physico-chimiques, car de la spécificité du charbon actif provient la nature des applications possibles. Ainsi, plusieurs méthodes sont utilisées pour caractériser les charbons actifs. Les méthodes les plus couramment utilisées sont décrites dans les paragraphes suivants.

I.2.1. La structure poreuse

Selon la définition de l'IUPAC (1985), la porosité dans un charbon activé est classée de la manière suivante :

- Micropores : diamètre inférieur à 2 nm
- Mésopores : diamètre entre 2 nm et 50 nm
- Macropores : diamètre supérieur à 50 nm

En général, les micropores et les mésopores sont produits à des degrés d'activation modérés, c'est-à-dire des burn-off situés en dessous de 50%. Au-delà de ce burn-off, les macropores sont formés au détriment des micropores et des mésopores. Ce sont les micropores et les mésopores qui contribuent essentiellement aux propriétés d'adsorption des charbons activés. La structure poreuse est caractérisée par la mesure de la surface spécifique et du volume poreux exprimés respectivement en m^2/g et en cm^3/g . L'adsorption de gaz tels que l'azote ou le CO_2 est utilisée afin de caractériser la texture des charbons actifs. Selon que le charbon actif soit microporeux ou mésoporeux, les isothermes d'adsorption sont analysées selon plusieurs méthodes permettant de décrire la structure poreuse dont les principales sont:

- la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) pour le calcul de la surface spécifique (Brunauer et al., 1938)
- le méthode "t" pour le calcul du volume microporeux et de la surface externe (De Boer et al., 1965)
- la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) décrit la structure mésoporeuse : surface et volume (Barrett et al., 1951)

- la méthode DFT (théorie de la densité fonctionnelle) étudie l'ensemble de la structure poreuse (Olivier, 1995)
- la méthode DR (Dubinin-Radushkevitch) pour déterminer le volume microporeux (Dubinin, 1975, Stoeckli, 1998)
- la méthode HK (Horvath-Kawazoe) établit la distribution de la structure microporeuse (Horvath et Kawasoe, 1983)

L'ensemble de ces méthodes citées plus haut utilise les résultats obtenus à partir de l'adsorption du diazote (N_2) à 77 K pour décrire la structure poreuse des charbons actifs. Dans ce travail les méthodes BET, " t" et BJH ont été utilisées.

I.2.1.1. L'adsorption d'azote à 77 K

L'adsorption de l'azote à 77 K est une technique d'analyse qui permet de déterminer la quantité d'azote adsorbé à la surface d'un solide poreux. En effet, l'échantillon à étudier est placé dans une enceinte fermée et soumis à une certaine pression d'azote. Le principe consiste à injecter un volume (V) d'azote gazeux jusqu'à sa pression de vapeur saturante (P_0) dans l'enceinte contenant l'échantillon à étudier et maintenue à 77 K. Etant donné que la température de l'enceinte est proche de la température de condensation de l'azote, ce dernier va s'adsorber sous forme liquide à la surface du solide. La pression de l'azote dans l'enceinte diminue alors progressivement jusqu'à une pression d'équilibre (P). A la température de 77 K, l'ensemble des états d'équilibre correspondant à des pressions comprises entre zéro et la pression de vapeur saturante de l'azote (P_0) est appelé isotherme d'adsorption. L'adsorption de l'azote est facilitée par des forces d'attraction physiques provenant de la surface de l'échantillon. Le volume d'azote adsorbé sera fonction de la pression relative (P/P_0) :

$$V_{N_2 ads} = f\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (9)$$

Les volumes d'azote adsorbés pour des valeurs croissantes de la pression relative (P/P_0) peuvent être alors mesurés donnant ainsi l'isotherme d'adsorption de l'azote à 77 K. Au point de saturation ($P/P_0 = 1$), si on fait diminuer la pression, l'azote adsorbé sera désorbé pour des valeurs décroissantes de P/P_0 permettant ainsi d'obtenir l'isotherme de désorption de l'azote à 77 K. La forme de l'isotherme obtenue renseigne sur le type de structure poreuse de l'échantillon analysé (figure 8).

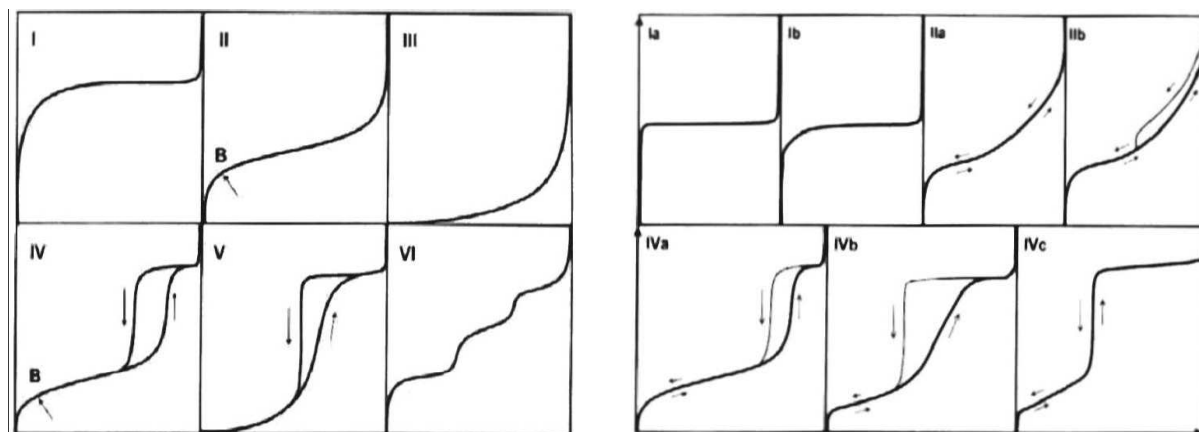


Figure 8: Représentation schématique des différents types d'isothermes (IUPAC, 1985)

L'isotherme de type I est caractéristique des échantillons microporeux (diamètre des pores < 2 nm). La caractéristique principale des isothermes de type I est un long plateau qui indique la formation d'une monocouche et d'une faible formation de multicouches. Le remplissage des micropores se fait soit dans des pores de faible dimension à basse pression relative, soit dans des micropores plus larges dans un domaine de pression relative plus élevée, caractéristique des isothermes de type Ia et Ib, respectivement. Dans leur forme idéale, les deux types sont réversibles et tous deux possèdent des plateaux quasiment horizontaux sur un long gradient de pressions relatives.

L'isotherme de type II caractérise les échantillons macroporeux ou non poreux (diamètre des pores > 50 nm). Ce type d'isotherme est associé, soit à la formation d'une monocouche suivie de la formation de multicouche (type IIa), soit à la présence d'un point noté "B" qui indique la formation d'une monocouche bien définie, alors que son absence est caractéristique d'un chevauchement de monocouche et multicouches (type IIb). Ces isothermes sont généralement obtenues pour des matériaux qui possèdent des pores en forme de fente.

Les isothermes de type III caractérisent aussi les échantillons macroporeux. Dans ce cas, les multicouches sont formées dès les basses pressions du fait d'interactions fortes entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Les isothermes de types IV et V caractérisent les échantillons mésoporeux (diamètre des pores compris entre 2 et 50 nm). Ces isothermes présentent en général une boucle d'hystérèse généralement associée au remplissage des mésopores par condensation capillaire

et à leur vidage. La forme de l'hystérèse observée pour les types IV et V renseigne sur la géométrie des pores (ex : pore en fente, pore tubulaire, etc.).

Et enfin le type VI, très rare, est associé à une adsorption couche par couche sur une surface hautement uniforme.

I.2.1.2. La théorie BET (Brunauer, Emmett et Teller)

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du matériau accessible aux atomes et aux molécules, y compris la surface des pores ouverts. Elle peut être déterminée expérimentalement par adsorption physique d'un gaz à basse température. Ce type de procédé repose sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller (1938) qui ont proposé une théorie sur l'adsorption physique reposant sur plusieurs hypothèses (détails en annexe 1):

- la surface est homogène, tous les sites possèdent la même énergie
- l'adsorption se fait en plusieurs couches, les molécules de la première couche servant de site d'adsorption pour celles de la deuxième
- l'existence d'un équilibre permanent entre le nombre de molécules adsorbées à la surface et celles qui s'en désorbent.

A partir de ces hypothèses l'équation simplifiée, communément appelée équation BET qui en découle est la suivante:

$$\frac{P/P_0}{n(1-P/P_0)} = \frac{1}{n_m C} - \frac{C-1}{n_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (10)$$

Avec :

n : volume de vapeur adsorbée par gramme de solide sous la pression P

P_0 : pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température de l'expérience

n_m : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire

c : constante caractéristique du système gaz-solide

Ainsi, dans le cas de l'azote, la surface BET peut être calculée de la façon suivante :

$$S_{BET} (m^2 / g) = \left(\frac{n_m}{22400} \right) \cdot (6.02 \times 10^{23}) \cdot (0.162^{-18}) \quad (11)$$

n_m : volume d'une monocouche d'azote (ml)

22400 : volume (ml) occupé par une mole d'azote en conditions normales de température et de pression

$6.02 \cdot 10^{23}$: Nombre d'Avogadro

$0.162 \cdot 10^{-18}$: surface spécifique d'une molécule d'azote (m^2/g)

I.2.1.3. La méthode "t"

Le méthode de De Boer, connue sous le nom de méthode "*t*-plot" fait partie des modèles qui comparent l'isotherme expérimentale d'un solide poreux à une isotherme standard d'un solide de même nature, et plus spécifiquement au niveau de la formation des couches après la première couche. Si on considère l'adsorption des multicouches après l'adsorption de la première monocouche, celle-ci dépend surtout de la pression d'équilibre (P/P_0). Une isotherme de type II est utilisée comme standard et la courbe expérimentale est normalisée par rapport à cette isotherme. Différentes formulations d'isothermes de type II sont proposées pour exprimer l'épaisseur t (Å) de la couche d'azote en fonction de la pression relative. On a par exemple :

- la formulation de Halsey (1948):

$$t = 3.54 \left[\frac{5}{2.303 \text{Log} \left(\frac{P^o}{P} \right)} \right]^{1/3} \quad (12)$$

- la formulation de De Boer (1965):

$$t = \left[\frac{13.99}{\text{Log} \left(\frac{P_0}{P} \right) + 0.034} \right]^{1/2} \quad (13)$$

La formulation de De Boer est celle utilisée pour calculer l'épaisseur de la couche d'azote adsorbée. A partir d'un diagramme entre l'épaisseur de la couche d'azote " t " et le volume d'azote adsorbé " V_{N_2} " (figure 9), si les points forment une droite passant par l'origine, cela signifie que l'échantillon n'a pas de structure poreuse et sa surface spécifique équivalente à la surface BET se calcule comme suit :

$$S_{spec} = \frac{s \times 3.54}{22400} \times 6.0210^{23} \times 16.210^{-20} (m^2 / g) \quad (14)$$

s : pente de la droite

3.54 : épaisseur d'une monocouche d'azote (Å)

22400 : volume (ml) occupé par une mole en conditions normales de température et de pression

$6.02 \cdot 10^{23}$: Nombre d'Avogadro

$16.2 \cdot 10^{-20}$: surface de contact d'une molécule d'azote (m^2)

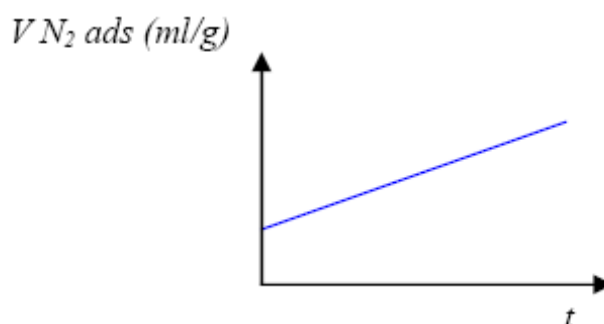


Figure 9: Diagramme permettant de calculer la surface spécifique selon le modèle " t-plot "

Dans le cas de la présence d'une structure microporeuse, les micropores se remplissent avant d'avoir la formation de couches successives sur la surface externe et dans la structure mésoporeuse de l'échantillon. Dans le diagramme " t " et " V_{N_2} ", les points expérimentaux au-delà d'une épaisseur (t) de 3.54 Å formeront une droite, laquelle correspond à la formation des couches successives à la surface de l'échantillon. Alors, la droite ne passe plus par l'origine (figure 9). La pente de la partie linéaire de cette droite permet de calculer la surface externe (S_{ext}) de l'échantillon selon une formule identique à la précédente (équation 23) et l'ordonnée à l'origine de la droite extrapolée donne le volume microporeux (V_{mi}). La différence entre la surface BET et la surface externe (S_{ext}) permet d'obtenir la surface microporeuse équivalente. Une déviation par rapport à la droite peut être due, soit à la présence de petits micropores (pente décroissante aux faibles pressions), soit à une condensation capillaire dans les mésopores (pente croissante aux pressions relatives élevées). La quantité d'azote nécessaire pour atteindre une épaisseur de 3.54 Å correspond à la quantité d'azote utilisée pour remplir la structure microporeuse et former une première monocouche. Le volume microporeux peut être ainsi calculé :

$$V_{mi}(cm^3/g) = \left(\frac{i}{22400}\right) \times \left(\frac{28}{0.808}\right) \quad (15)$$

s : pente de la courbe de tendance et i : ordonnée à l'origine

3.54 : épaisseur d'une monocouche d'azote (Å)

0.808 : masse volumique de l'azote (g/cm³)

28 : masse de l'azote liquide (g)

Il faut noter que la présence d'une structure mésoporeuse peut rendre difficile la linéarisation des points expérimentaux, surtout ceux correspondant à des pressions relatives plus élevées.

I.2.1.4. La théorie BJH (Barrett, Joyner et Halenda)

La méthode BJH permet de décrire la structure mésoporeuse. Le calcul de la distribution de la structure mésoporeuse se fait sur la base de données expérimentales du volume d'azote désorbé en fonction de la pression relative.

Dans les mésopores l'azote est retenu sous deux formes : une forme adsorbée à la surface de la structure poreuse et une forme condensée à l'intérieur de la forme adsorbée au fur et à mesure que la pression relative (P/P₀) augmente. Selon cette théorie, en supposant une structure poreuse cylindrique, la relation qui lie la dimension de la structure poreuse contenant l'azote condensé à la pression relative (P/P₀) est celle de Kelvin.

$$r_k = \frac{-2\gamma W_m}{RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} = \frac{4.15}{\text{Log}\left(\frac{P_0}{P}\right)} (A^\circ) \quad (16)$$

γ : tension de surface de l'azote à 77 K (8.85 ergs/mm²)

V_m : volume molaire de l'azote liquide (34.7 ml/mole)

r_k : rayon de Kelvin d'un pore cylindrique

Tandis que, la relation utilisée pour déterminer l'épaisseur de la couche adsorbée en fonction de la pression relative (P/P₀) est celle de De Boer :

$$t(A^\circ) = \left[\frac{13.99}{\text{Log}\left(\frac{P_0}{P}\right) + 0.034} \right]^{0.5} \quad (17)$$

Le rayon du pore (r_p) est donc la somme de ces deux valeurs:

$$r_p = r_k + t \quad (18)$$

Ainsi, connaissant le rayon des pores, on peut facilement déterminer leur diamètre ou leur volume (détails en annexe 2).

I.2.1.5. Porosimétrie au mercure

La porosimétrie au mercure est une méthode d'analyse qui a été mise au point par Washburn pour l'étude des matériaux poreux (Washburn, 1921). Elle est en général utilisée pour évaluer la distribution des larges mésopores et des macropores. L'échantillon à étudier, préalablement pesé, est placé dans un contenant (cellule de mesure) de très haute résistance dans lequel on fait un vide poussé pour éliminer toutes les substances adsorbées. La cellule est ensuite remplie de mercure de très haute pureté. De manière simultanée, on mesure la pression et le volume de mercure nécessaire à injecter dans le système pour faire augmenter la pression. Le volume injecté correspond à celui qui pénètre dans le réseau des pores de l'échantillon étudié. C'est ce phénomène qu'on appelle intrusion. Le rayon du pore r_p , supposé cylindrique, dans lequel le mercure a pénétré à la pression P est calculé par la formule suivante:

$$r_p = \frac{2\gamma \cos \theta}{P} \quad (19)$$

où γ représente la tension superficielle du mercure et θ l'angle de contact entre le ménisque de mercure et l'échantillon étudié.

La distribution du volume cumulé des pores en fonction de leur rayon (r_p) peut être ainsi établie à partir de la courbe du volume (V) en fonction de la pression (P) obtenue expérimentalement. La distribution différentielle du volume en fonction de la taille des pores peut ensuite être calculée par dérivation numérique de la distribution cumulée.

Cette méthode d'analyse est en effet très simple, car elle ne nécessite que la connaissance de la tension superficielle du mercure (γ) et de l'angle de contact (θ) du mercure avec l'échantillon étudié. Ainsi, la porosimétrie par intrusion au mercure est très utilisée pour la caractérisation de la structure poreuse des charbons actifs, en particulier les mésopores et les macropores.

I.2.1.6. La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique d'analyse basée sur le principe des interactions électrons/matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Un microscope électronique à balayage utilise un faisceau d'électrons très fin qui balaie, point par point, la surface de l'échantillon à observer. La figure 10 ci-dessous illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi (par ex. des inclusions sur une surface de rupture).

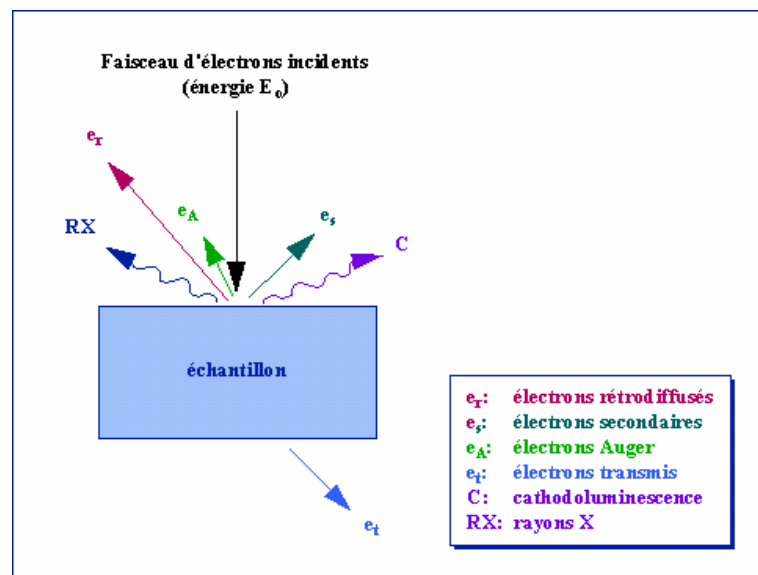


Figure 10: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

Basé sur les travaux de Max Knoll (Knoll et al. 1938) et Manfred Von Ardenne (Ardenne et al. 1936), le principe du balayage consiste à parcourir la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal recueilli via un détecteur, à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les signaux recueillis par le détecteur permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface de l'échantillon analysé. Les travaux menés au laboratoire par Charles Oatley dans les années 1960 à l'université de Cambridge ont grandement contribué au développement des microscopes électroniques à balayage, et ont conduit en 1965 à la première commercialisation par "Cambridge Instrument". Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée

dans de nombreux domaines dont la biologie, la chimie, la géologie, la mécanique, les sciences des matériaux, etc. Ainsi, la microscopie électronique à balayage est devenue depuis quelques années une technique très utilisée dans la caractérisation des matériaux poreux, en particulier les charbons activés. Le microscope électronique à balayage permet d'avoir des informations sur la morphologie, voire la composition chimique de l'échantillon étudié.

En microscopie électronique à balayage, la propreté est une condition nécessaire à tous les échantillons, mais plus particulièrement pour les échantillons biologiques. La surface de l'échantillon à étudier doit contenir le moins d'impuretés possible, pour permettre une netteté parfaite surtout avec des agrandissements importants. La qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage dépend grandement de la qualité de l'échantillon analysé. Donc idéalement, celui-ci doit être absolument propre, si possible plat. L'échantillon doit conduire l'électricité afin de pouvoir évacuer les électrons. Il doit également être de dimension relativement modeste. Toutes ces conditions imposent donc un travail préalable de découpe et de polissage. Les échantillons isolants (échantillons biologiques, polymères, etc.) quant à eux doivent être métallisés, c'est-à-dire recouverts d'une fine couche de carbone ou d'or. Les échantillons doivent être absolument secs et ne comporter aucune trace d'eau. En effet, la pression dans la chambre d'observation est très faible et les molécules d'eau contenues dans l'échantillon risqueraient de détruire les cellules en s'évaporant ou de polluer la chambre d'observation. Une fois nettoyé, séché, rendu conducteur, l'échantillon est prêt à être déposé sur le "porte échantillon" pour être ensuite placé dans la chambre d'observation.

I.2.2. Propriétés chimiques de surface des charbons actifs

Les propriétés chimiques de surface constituent un des paramètres importants dans le choix d'un charbon actif. Selon leur nature, elles influencent la capacité d'adsorption du charbon actif par rapport au soluté en question (Whang et al., 2005). Des fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, celles-ci dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées se forment à la surface des charbons (Bansal et al., 1988). La composition de surface en sites oxygénés influence la capacité d'adsorption et le pouvoir catalytique du charbon (Dimotakis et al., 1995). Ces fonctions peuvent être de trois types : acides, basiques, ou neutres (Domingo-Garcia, 2002). Les charbons actifs peuvent alors présenter des valeurs de pH basique ou acide

en solution aqueuse. Les groupements acides qui prédominent à la surface des pores sont surtout des fonctions : carboxylique, lactone, phénol, quinone, ester et carbonyle figure 11. Les sites basiques sont essentiellement du type de Lewis associés à des régions riches en électrons π situés aux plans basaux. Les groupes acides rendent le charbon actif plus hydrophile. Les charbons possédant des groupements de surface acides ont des propriétés d'échange cationique, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique (Puziy et al., 2002). En solution, il y a deux grands types d'interactions qui rentrent en jeu, les interactions électroniques (interactions π - π ,...) et les interactions avec les fonctions de surface présentes sur l'échantillon.

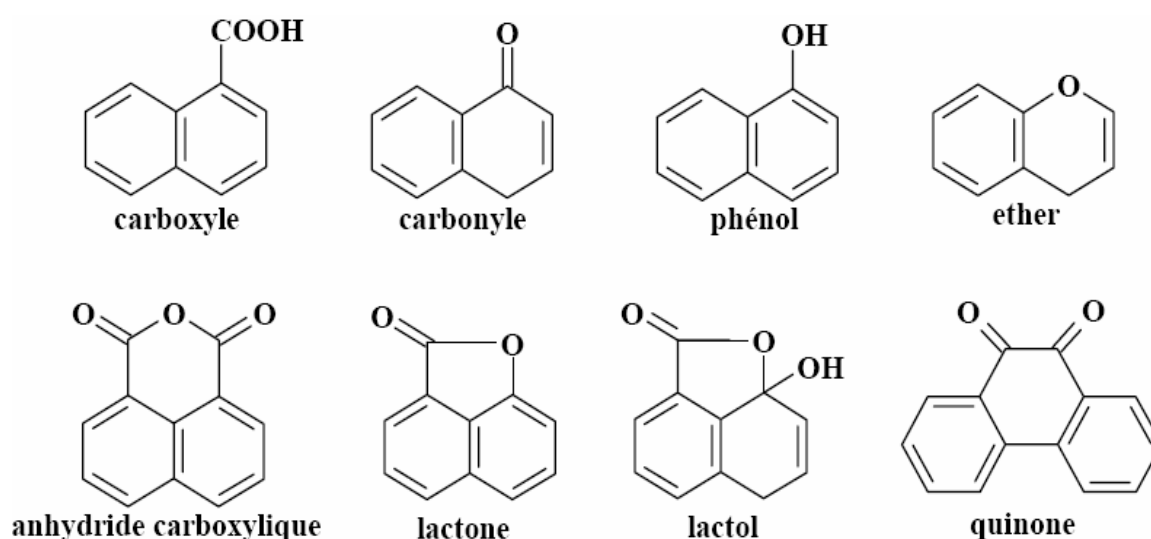


Figure 11: Principales fonctions oxydées présentes à la surface des charbons actifs

Plusieurs techniques permettent d'étudier les propriétés chimiques de surface des charbons actifs, telles que: neutralisation par calorimétrie d'immersion, LTPD (Linear temperature programmed desorption) et FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) (Otake et Jenkins, 1993). Dans ce travail, la technique XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) et la méthode de Boehm ont été utilisées pour caractériser la nature chimique des échantillons étudiés.

I.2.2.1. Analyse XPS

L'XPS est une technique d'analyse de surface des matériaux, généralement solide. Elle en donne la composition chimique (avec une précision de l'ordre de 10%) avec une limite de détection de ~1% atomique. L'analyse des surfaces par XPS se fait par irradiation de l'échantillon à analyser dans une enceinte sous vide avec un rayonnement de photons X monochromatique ou poly-chromatique et par mesure de l'énergie des électrons émis (figure 12). On mesure le nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison des électrons. Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre unique, cette méthode spectroscopique permet d'analyser précisément la nature chimique d'un matériau donné. Des analyses semi quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS en se basant sur la hauteur des pics et sur la surface des pics. L'identification de l'état chimique d'un élément peut être obtenue à partir de la mesure exacte de la position des pics et de l'énergie émise. Les sources de rayon X généralement utilisées sont Mg- K α (1253.6 eV) ou Al-K α (1486.6 eV) (Dimitar et al., 1997; Lee et Reucroft, 1999 ; Jung et al., 2001; Burg et al., 2002 ; Díaz-Terán et al., 2003). Les photons interagissent avec les atomes de surface de l'échantillon et des électrons sont émis par effet photo électronique. Les électrons émis possèdent une énergie cinétique mesurable qui est donnée par la relation : $K_E = h\nu - B_E - \phi_s$, K_E est l'énergie cinétique de l'électron émis, $h\nu$ est l'énergie du photon incident, B_E est l'énergie de liaison de l'orbitale atomique d'où provient l'électron émis et ϕ_s est le travail d'extraction des électrons de l'échantillon.

En effet, l'XPS permet d'avoir des informations sur certains éléments comme : C, O, Ca, P, etc, et des fonctions chimiques telles que : hydroxyle, carboxyle, carbonyle, etc.

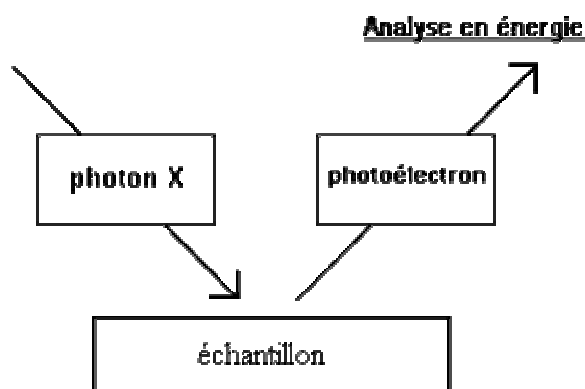


Figure 12: Schéma du principe de la spectroscopie XPS

I.2.2.2. La méthode de Boehm

Le dosage des fonctions de surface des charbons actifs peut être effectué selon la méthode de Boehm (1966) qui repose sur la force acido-basique des fonctions de surface. L'échantillon à étudier est mis en contact avec une solution des quatre bases de forces différentes HCO_3Na , Na_2CO_3 , NaOH ou $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{O}$ ou de HCl . On dose alors l'excès de base ou d'acide en retour par une solution d' HCl ou de NaOH . Cette méthode permet aussi de calculer l'acidité totale ou la basicité totale d'un charbon actif qui s'exprime en *még/g* de charbon actif. Plusieurs types de groupements fonctionnels oxygénés acides présents à la surface des charbons actifs sont souvent mis en évidence (figure 11).

I.2.3. L'adsorption

L'adsorption se définit comme étant un phénomène par lequel des molécules (gaz/liquide) ou des colloïdes adhèrent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les forces d'attraction entre les molécules (adsorbat) et la surface de l'adsorbant peuvent être de nature physique ou chimique ce qui permet de distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption. En effet, le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la désorption.

- L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons faibles, appelées "forces de Van der Waals", analogues à celles qui sont impliquées lors d'une liquéfaction. Ces forces donnent naissance à des liaisons qui maintiennent ensemble des molécules ne possédant pas de charges électriques permanentes. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer des moments dipolaires instantanés. Un dipôle local peut induire sur une autre molécule un autre dipôle instantané orienté de telle sorte que l'interaction entre les deux dipôles soit attractive. L'adsorption physique est en général réversible et on peut la comparer au dépôt de buée sur une paroi froide. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut être recouverte de plusieurs couches moléculaires de produit adsorbé.

- Dans le cas de l'adsorption chimique ou chimisorption, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface de l'adsorbant et les molécules de l'adsorbat. Elle met en jeu des

énergies de liaison importantes. Elle s'accompagne souvent d'une modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées dans la formation des liaisons chimiques. La chimisorption est souvent irréversible ou difficilement réversible. Elle est complète quand tous les sites actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat. Ces liaisons sont souvent établies avec des groupements fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant, tels que les groupements de types carboxyles, hydroxyles, carbonyles, phényles, lactones qui peuvent grandement influencer le processus d'adsorption. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est très long et la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption.

Nous devons également souligner que quand le phénomène d'adsorption met en jeu un adsorbant de nature biologique, il est communément appelé biosorption. Le terme biosorption est en général utilisé pour décrire les processus liés par exemple à la récupération des métaux en présence de la biomasse qui peut être d'origine microbienne ou végétale, vivante ou non vivante (Karthikeyan and Balasubramanian, 2007 ; El-Sikaily et al., 2007 ; Vieira et al., 2008 ; Fagundes-Klen et al., 2007 ; Freitas et al., 2007, Ohya et Komai, 1988, Volesky, 2007). Cette propriété est due à la capacité de ces biomasses à attirer les métaux grâce à des sites à charges négatives qu'elles contiennent à la surface de leurs cellules. Les ions métalliques peuvent se fixer à la biomasse par différents mécanismes physico-chimiques selon la nature de la biomasse et les conditions du milieu. Ces mécanismes font très souvent intervenir des interactions électrostatiques, les forces de Van Der Waals, des liaisons covalentes, des réactions d'oxydoréduction, de la précipitation ou une combinaison de ces différents procédés. Les sites de la biomasse chargés négativement tels que les groupements carboxyliques, hydroxyles et phosphoriques sont connus pour adsorber les cations métalliques (Liu et Fang, 2002 ; Volesky, 2007). Les adsorbants d'origine biologique sont souvent présentés soit sous forme de produits finement pulvérisés, soit sous forme granulée de 0.5 à 1 mm de diamètre.

Le charbon actif est l'un des matériaux les plus utilisés dans les processus de filtration ou de purification. L'adsorption en phase liquide sur charbon activé, en plus de ses propriétés physico-chimiques intrinsèques déjà mentionnées plus haut (surface spécifique, structure poreuse et groupes fonctionnels de surface), est influencée par d'autres facteurs externes dont

la température, la nature de l'adsorbat, la nature et le pH du solvant utilisé (Cooney, 1998 ; Emad et al., 2008).

- La nature du solvant joue un rôle très important dans le processus d'adsorption. Il y a souvent compétition entre le solvant et la surface du charbon pour l'adsorbat. Par exemple, l'adsorption d'une molécule organique est meilleure en solution aqueuse que dans un solvant organique.
- Le pH de la solution est un autre paramètre qui influence l'adsorption en phase liquide surtout quand l'adsorbat peut s'ioniser sous l'effet du pH du milieu. Quand une substance est sous forme ionisée, elle s'adsorbe très mal. Si le pH de la solution est tel qu'un composé adsorbable existe sous forme ionisée, des molécules voisines des espèces adsorbées à la surface du charbon vont se repousser les unes les autres puisqu'elles ont la même charge électrique, par conséquent l'adsorption diminue. Dans la situation inverse, l'adsorption est meilleure. Ainsi, les composés acides s'adsorbent mieux à faible pH, alors que pour les substances basiques l'adsorption est meilleure à pH élevé.
- La connaissance de la substance ou molécule à adsorber est un autre facteur très important. Par exemple, les composés inorganiques ne sont pas tous adsorbables sur les charbons actifs. Les sels fortement dissociés comme le chlorure de sodium ou le nitrate de potassium ne s'adsorbent pas sur la plupart des charbons actifs. Tandis que, des molécules non dissociées comme l'iode ou le chlorure de mercure s'adsorbent facilement sur charbon actif. Quant aux composés organiques, leur solubilité et leur poids moléculaire jouent un rôle important dans l'adsorption. Plus la molécule est hydrophobe et sa taille en adéquation avec celle des pores du charbon, meilleure est l'adsorption. La structure de la molécule est aussi un facteur très important. Par exemple, les composés aromatiques s'adsorbent plus facilement que ceux possédant une structure aliphatique. De même, l'adsorption est meilleure pour les molécules à chaîne ramifiée que pour celles à chaîne linéaire.

Pour évaluer la capacité d'adsorption d'un charbon actif, différentes molécules sont généralement utilisées. L'iode, le bleu de méthylène et le phénol sont les molécules les plus fréquemment utilisées pour caractériser les charbons actifs destinés au traitement des eaux (Aygün et al., 2003; Namane et al., 2005). Les résultats de tels tests comme : les indices d'iode, de bleu de méthylène ou de phénol donnent une estimation de la capacité d'adsorption d'un charbon actif, mais ne fournissent aucune donnée sur les propriétés intrinsèques du

matériau (Namane et al., 2005). C'est pour cela qu'en plus des mesures de la capacité d'adsorption d'un charbon actif, des analyses de surface sont toujours recommandées.

I.2.4. Description des adsorbats utilisés

I.2.4.1. Le phénol

On appelle phénols des alcools aromatiques qui peuvent être d'origine végétale ou synthétique. Les phénols simples qui sont des déchets du métabolisme végétal, s'assemblent pour former les polyphénols comme la lignine. Chimiquement, les phénols sont considérés comme des dérivés hydroxylés du benzène et des hydrocarbures aromatiques, dans lesquels le groupement hydroxyle OH est lié à un atome de carbone du cycle benzénique (figure 13). Les dérivés poly-hydroxylés sont appelés des polyphénols. Le phénol dont la formule est C_6H_5OH , se présente en général sous forme de solide cristallisé, incolore avec une odeur caractéristique. Il est soluble dans l'eau ($90g/L$ à $20^\circ C$), facilement soluble dans les solvants organiques comme l'éther et l'éthanol. Le phénol fond à $41^\circ C$ et sa température d'ébullition est située 180 et $182^\circ C$.

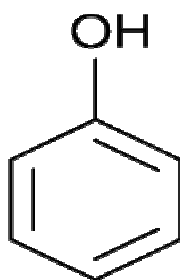


Figure 13 : Représentation structurale du phénol

La quasi totalité du phénol utilisé actuellement est d'origine synthétique. Il est produit industriellement par le procédé Cumène, ainsi appelé car cet hydrocarbure aromatique constitue le substrat de base de sa synthèse. La production mondiale annuelle de phénol avoisine huit millions de tonnes par an.

En effet, le phénol produit industriellement constitue un des grands intermédiaires de l'industrie chimique. Il est utilisé dans la fabrication de composés très divers tels que: des résines synthétiques, des médicaments (aspirine, paracétamol, ...), des colorants (composés diazoïques), des herbicides et insecticides (chlorophénols), des parfums, le nylon, des explosifs (mélinite à base d'acide picrique), des produits pour le développement photographique (hydroquinone), des additifs alimentaires (vanilline), etc. Tous les procédés de fabrication de ces substances laissent en bout de chaîne des effluents liquides contenant des résidus phénoliques qui constituent une importante source de pollution de l'environnement en plus de leur caractère toxique pour les êtres vivants. Ainsi, en se basant sur son importance et compte tenu de sa similitude avec de nombreux polluants chimiques, le phénol est souvent utilisé comme molécule standard pour tester l'efficacité d'un charbon actif en phase liquide (Aygün et al., 2003 ; Zhang et al., 2006). De plus compte tenu de son diamètre moléculaire qui est de l'ordre de 0.62 nm, il s'adsorbe facilement au niveau des micropores.

I.2.4.2. Le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (figure 14) encore appelé chlorure de méthylthionine, a pour formule $C_{16}H_{18}ClN_3S$ et son poids moléculaire est $319.86 \text{ g.mol}^{-1}$. Il est souvent présenté sous forme de poudre de couleur bleu foncée, presque inodore. Sa température de fusion est d'environ 180°C . Il est soluble dans l'eau (50 g/L à 20°C), soluble dans l'éthanol (10 g/L à 20°C), très soluble dans le chloroforme et insoluble dans l'éther. Il est souvent utilisé comme indicateur dans les réactions d'oxydoréduction, car il est bleu sous forme oxydée et incolore sous forme réduite. Il est aussi utilisé comme colorant en médecine (histologie) et a été pendant longtemps utilisé comme antiseptique en aquariophilie. Pour étudier les capacités d'adsorption des charbons actifs destinés au traitement des effluents liquides contenant des polluants de grande taille comme la plupart des colorants utilisés en teinture, le bleu de méthylène est un colorant de premier choix. Il a été très tôt proposé par Gilles et al. (1969), et depuis il est devenu une des molécules servant de modèle pour tester les charbons actifs. En effet, son poids moléculaire (MW : 319), son diamètre moléculaire (environ 0.8 nm) et sa taille moléculaire (1.3 à 1.5 nm) en font la molécule modèle par excellence pour la caractérisation des mesopores des charbons actifs en phase liquide (Aygün et al., 2003 ; Wang et al., 2005 ; Hameed et al., 2007 ; Kavitha et Namasivayam, 2007; Zabaniotou et al., 2008 ; Amina et al., 2008).

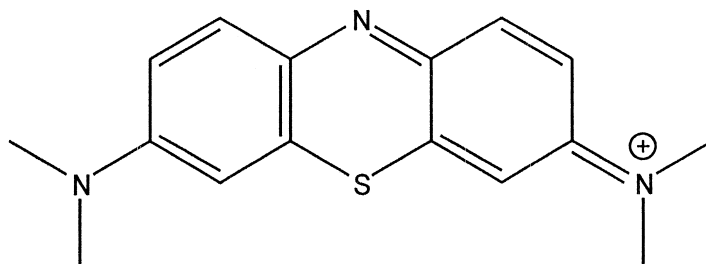


Figure 14: Représentation structurale du bleu de méthylène

I.2.4.3. Le chrome

Le chrome occupe le 21^{ème} rang dans le classement des éléments par ordre d'abondance dans la croûte terrestre. Sa concentration moyenne dans les roches est de 100 mg/kg. Le chrome existe sous plusieurs formes liées à son degré d'oxydation. Sa valence peut varier de -2 à +6, mais c'est surtout sous l'état trivalent ou hexavalent qu'on le trouve dans la nature. Le chrome trivalent (Cr⁺³) est le plus répandu. La plupart des sols et des roches contiennent de petites quantités d'oxyde chromique (Cr₂O₃) qui se sont libérés dans l'environnement soit par l'altération et l'érosion des roches, soit par les éruptions volcaniques (Puls et al., 1994). Le chrome hexavalent (Cr⁺⁶) est rare. Les chromates (Cr₂O₄²⁻) et les bichromates (Cr₂O₇²⁻) qui sont observés dans l'environnement proviennent généralement de rejets industriels ou domestiques (Alloway, 1995).

L'utilisation industrielle du chrome constitue la plus importante source de pollution de l'environnement par le chrome. Son usage est très varié. Dans le secteur métallurgique, les composés hexavalents du chrome servent à la fabrication de chrome métallique et des alliages, ainsi qu'au chromage du fer contre la corrosion. Dans l'industrie chimique, il est utilisé comme oxydant et comme catalyseur pour la synthèse d'autres composés chromés (Richard et Bourg, 1991). L'emploi des sels de chrome trivalent est moins généralisé, ces substances étant employées dans les peintures et les pigments, la teinture des textiles, l'industrie de la céramique et du verre, ainsi qu'en photographie (Palmer et Wittbrodt, 1991). L'industrie du cuir où les sels de chrome trivalent sont largement utilisés comme agent de tannage pour les peaux, constitue une source importante de pollution industrielle des eaux naturelles.

Les risques associés à la contamination par le chrome et ses dérivés sont multiples. Une exposition répétée et prolongée au chrome peut conduire à de graves conséquences sanitaires pouvant même causer la mort. Par exemple, un contact avec du chrome contenu

dans l'eau ou dans les poussières peut provoquer des lésions cutanées (allergies, acné, eczéma) (Haguenoer et al., 1981). Des inhalations prolongées peuvent conduire à des cancers broncho-pulmonaires souvent mortels (De Flora et Wetterhahn, 1989 ; Norseth, 1981). Des deux formes les plus fréquentes (Cr^{+6} et Cr^{3+}), il est admis que le chrome (Cr^{+6}) est le plus dangereux. Il traverse rapidement la peau et les membranes cellulaires à l'intérieur desquelles il est rapidement réduit en chrome (Cr^{+3}). C'est le début du processus cancérigène (De Flora et Wetterhahn, 1989 ; Norseth, 1981). Ainsi, le chrome présent dans les effluents industriels peut être à l'origine de graves problèmes environnementaux et sanitaires. Pour remédier à cette situation, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'élimination du chrome. La plupart des techniques conventionnelles couramment utilisées pour éliminer les polluants des effluents aqueux, incluant la précipitation chimique, la coagulation, l'échange ionique, l'oxydo-réduction, l'osmose inverse, l'extraction au solvant et l'adsorption sont souvent utilisées pour l'élimination du chrome (Cr^{+6}) (Vankar et Bajpai, 2008). Toutefois, la précipitation reste la méthode la plus ancienne de l'élimination de cet élément dans les effluents liquides (Daigle et Bennett, 1986; Boast, 1988). Cette méthode, bien qu'elle soit efficace présente certains inconvénients, car elle produit de grandes quantités de boues (Macchi et al., 1991).

La plupart de ces procédés couramment mis en oeuvre sont souvent très complexes et coûteux. Ainsi, durant les dernières années, la biosorption, une technique novatrice pour l'élimination des ions métalliques a acquis un élan considérable, comme on l'a déjà souligné dans les lignes précédentes. Cette technique qui utilise du matériel biologique abondant et peu coûteux parmi lesquels les algues brunes marines, s'est révélée être très prometteuse pour l'élimination du chrome comme en témoignent plusieurs études (Murphy et al. 2008; El-Sikaily et al., 2007 ; Vieira et al., 2008 ; Basha et al., 2008 ; Park et al., 2007). Ainsi, nous nous proposons d'utiliser pour la première fois la *Turbinaria turbinata* ainsi que ses charbons actifs dérivés pour la fixation du chrome (Cr^{+6}) en phase liquide.

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1. Préparation des adsorbants

L'ensemble des expérimentations de ce travail a été réalisé au laboratoire COVACHIMM de l'Université des Antilles et de la Guyane, Guadeloupe. Les précurseurs de charbons actifs utilisés sont collectés en Guadeloupe. En effet, les racines de vétiver que nous souhaitons utiliser pour cette étude sont les résidus issus de la distillation des huiles essentielles produites en Haïti. Cependant, à cause des contraintes liées à l'importation à partir d'Haïti, les racines de vétiver ont été collectées sur place en Guadeloupe et n'ont pas été distillées. Les 0.5% à 2% d'huiles essentielles qu'elles contiennent sont volatilisées lors de la pyrolyse. Quant à la bagasse, elle a été fournie par une sucrerie au Moule (Guadeloupe). Enfin, les algues ont été ramassées sur les plages de Saint-François, en Guadeloupe.

Les racines de vétiver et la bagasse, sont d'abord nettoyées, lavées puis séchées au soleil et à l'étuve à 105°C pendant 48 heures. Elles sont ensuite broyées et tamisées en plusieurs fractions de différentes granulométries. La fraction dont le diamètre des particules est compris entre 0,4 et 1 mm est retenue pour réaliser l'ensemble des manipulations.

Quant aux algues, après la collecte, elles sont lavées à l'eau du robinet ensuite à l'eau dé-ionisée afin d'enlever les impuretés, le sable et le sel qu'elles contiennent. Puis elles sont séchées au soleil avant de les séparer en deux parties. Une partie réservée aux expériences de biosorption est séchée à l'étuve à 50°C afin d'éviter l'altération du matériau. L'autre partie réservée à la préparation de charbons actifs est séchée à l'étuve à 105°C, puis elle est broyée et tamisée suivant le même protocole que la bagasse et les racines de vétiver.

La partie qui est utilisée pour la biosorption est ensuite subdivisée. Une partie est traitée avec de l'acide chlorhydrique (HCl 0.1M), (2.5g de fibres /100 ml HCl) pendant 6 heures de manière à augmenter la capacité de biosorption des fibres. Les fibres traitées sont ensuite lavées avec de l'eau dé-ionisée jusqu'à stabilisation du pH de l'eau de lavage, puis séchées à l'étuve à 50°C.

Les deux méthodes conventionnelles sont utilisées pour la préparation des charbons actifs et les conditions de préparation sont basées sur des travaux précédemment réalisés (Largitte, 2000 ; Altenor, 2000). L'ensemble des opérations mises en œuvre pour réaliser ce travail est résumé dans la figure 15.

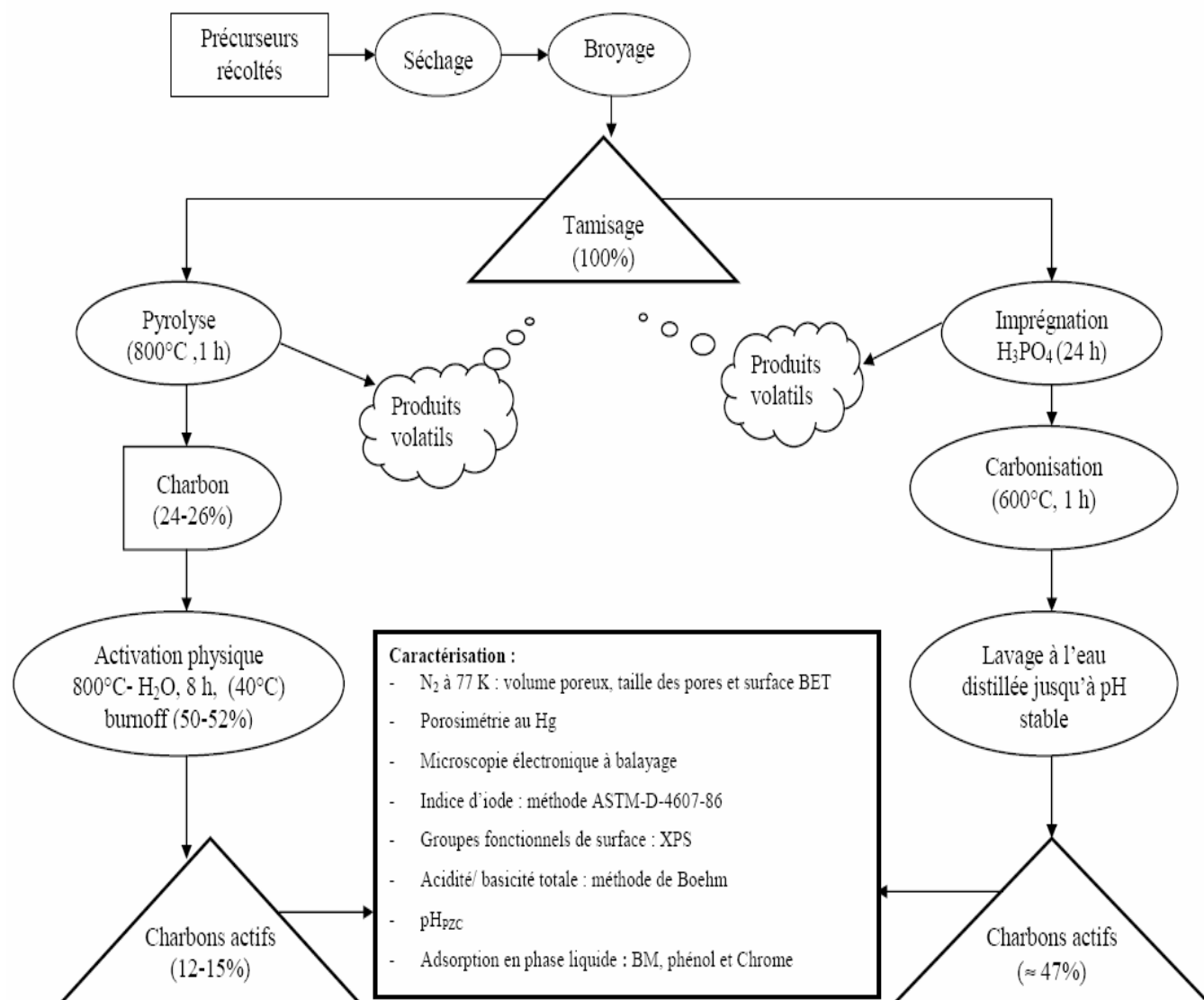


Figure 15 : Diagramme d'opérations des procédés mis en oeuvre pour la préparation et la caractérisation des charbons actifs

II.1.1. Activation physique

La figure 16 montre le croquis du dispositif utilisé pour la pyrolyse et l'activation des charbons. Le précurseur initialement prétraité (environ 5 g de bagasse ou de racines ou 15 g d'algues) est mis dans une nacelle en alumine qui est ensuite introduite dans un tube en quartz placé dans un four horizontal de marque Thermolyne F21100 (annexe 3). Dans le four l'échantillon est placé dans la zone où la température est homogène. Une purge à l'azote est réalisée pendant 10 minutes afin de chasser l'air que contenait le tube. L'ensemble est ensuite chauffé sous atmosphère inerte (azote) jusqu'à la température de traitement désirée. Un fois

cette température atteinte, l'échantillon reste sous azote pendant toute la durée du traitement, puis l'ensemble est refroidi jusqu'à la température de la pièce ($\approx 25^{\circ}\text{C}$). Ainsi, en vue de l'activation, tous les charbons sont préparés à 800°C pendant une heure sous un débit d'azote de $80\text{ cm}^3/\text{min}$ et avec une vitesse de chauffage de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les trois charbons ainsi produits sont notés : vet-pyr, bag-pyr et turb-pyr respectivement pour les racines de vétiver, la bagasse et la turbinaria. Le rendement de la pyrolyse est ainsi calculé :

$$\text{Rendement} = (\text{masse charbon} / \text{masse précurseur}) \times 100$$

Les rendements en charbon obtenu dans ces conditions se situent entre 25 et 28%.

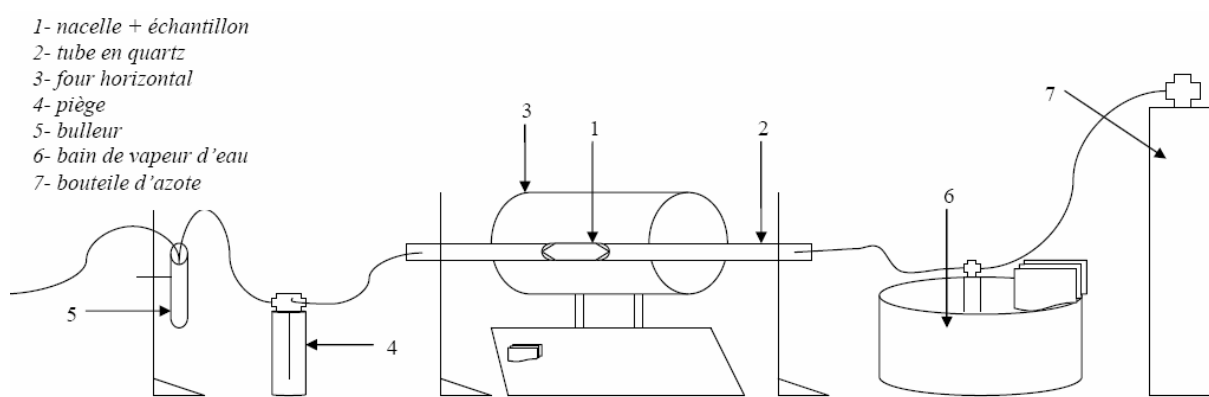


Figure 16: Représentation schématique du montage utilisé pour la pyrolyse et l'activation

Les charbons ainsi préparés sont activés dans le même four. Environ 3 g de charbon sont placés dans la nacelle qui est introduite dans le four. L'échantillon est purgé avec l'azote pendant 10 minutes afin de chasser l'air que contenait le tube. L'ensemble est ensuite chauffé sous atmosphère inerte (azote) jusqu'à la température de traitement désirée. Une fois cette température atteinte, le gaz oxydant (la vapeur d'eau) est mis en circulation sous forme d'un mélange $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ pendant toute la durée de l'activation. La vapeur d'eau est obtenue à l'aide d'un bain thermostaté (figure 16). Après la durée du traitement d'activation, on arrête le mélange eau/azote et on laisse refroidir le système sous le courant d'azote jusqu'à la température de la pièce ($\approx 25^{\circ}\text{C}$). Les charbons sont ainsi activés à 800°C pendant 8 heures avec une vitesse de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous un débit de gaz (mélange $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$) de $80\text{ cm}^3/\text{min}$. Le rendement en charbon actif est ensuite calculé. Le degré d'activation est exprimé en fonction du burn-off (taux d'usure du charbon) ainsi calculé :

$$\text{Burn-off} = 1 - \text{rendement en charbon actif}$$

Le burn-off obtenu dans les conditions de l'expérience se situe entre 50 et 52%. Les charbons actifs ainsi produits sont notés vet-H₂O, bag-H₂O et turb-H₂O respectivement pour les racines de vétiver, la bagasse et la turbinaria.

II.1.2. Activation chimique

Environ 3 g du précurseur broyé placés dans un bêcher de 100 ml sont imprégnés avec de l'acide phosphorique (H₃PO₄) 85% pendant 24 heures, afin de faciliter l'accès de l'acide à l'intérieur des particules (Baquero et al., 2003; Diaz-Diez et al., 2004; Molina-Sabio, 2004). L'imprégnation est réalisée suivant trois ratios (X_P) (g H₃PO₄ / g précurseurs) de : 0.5 :1, 1:1 et 1.5 :1. Après l'imprégnation, l'échantillon est séché à l'étuve à 110°C pendant 4 heures, puis il est introduit dans la nacelle et placé dans le four pour être pyrolysé. La pyrolyse est réalisée sous atmosphère d'azote (80 cm³/min) pendant une heure à 600°C dans le même four que celui utilisé pour l'activation physique. Après refroidissement, jusqu'à la température de la pièce (\approx 25°C), le charbon ainsi activé, est lavé à l'eau dé-ionisée jusqu'à stabilisation du pH de l'eau de lavage, puis séché à l'étuve à 110°C pendant une nuit. Les échantillons ainsi produits sont notés : vetP05, bagP05, vetP1, bagP1, turb-P1, vetP1.5 et bagP1.5 (les préfixes vet, bag et turb représentent respectivement racines de vétiver, bagasse et turbinaria et les chiffres 0.5, 1 et 1.5 représentent les ratios d'acide phosphorique utilisés).

Il faut souligner que parallèlement aux échantillons préparés au laboratoire, des échantillons (notés vetpilot et bagpilot respectivement pour les racines de vétiver et la bagasse) ont aussi été préparés dans un four pilote (annexe 4) par activation chimique avec de l'acide phosphorique 85% ($X_P = 1$). Ce four pilote a été conçu par la société NBC (Nicolas Brehm Consulting) dans le cadre d'un projet FCR (Fonds de Coopération Régionale), région Guadeloupe.

II.2. Caractérisation des charbons actifs préparés

Les charbons actifs préparés sont caractérisés en vue de déterminer leurs propriétés physiques et chimiques telles que : la distribution de la structure poreuse, le pH et les

groupements chimiques de surface. La connaissance de ces propriétés est indispensable pour savoir à quelle utilisation ces charbons actifs peuvent être destinés.

II.2.1. La distribution de la structure poreuse

II.2.1.1. Adsorption d'azote à 77 K

Les propriétés texturales de chaque échantillon de charbon actif (la surface BET et la structure poreuse) sont déterminées à partir de résultats d'adsorption d'azote (N_2) à 77 K. Nos expériences d'adsorption d'azote à 77 K sont réalisées au laboratoire de l' IRH (Hydrogen Research Institut) de l'Université du Québec à Trois-Rivières, Canada. L'appareil utilisé est un analyseur de sorption, marque Micromeritics, modèle ASAP 2020-Surface Area and Analyser (Annexe 5). L'échantillon préalablement séché à l'étuve est ensuite dégazé pendant 24 h à 573 K. Le but du dégazage est d'évacuer les molécules d'eau, de CO_2 ou les autres impuretés susceptibles de se déposer dans les pores ou à la surface de l'échantillon. Les données sont obtenues et gérées à l'aide d'un ordinateur intégré au système muni d'un logiciel qui fournit la surface BET (S_{BET}) de l'échantillon analysé, par application de l'équation BET (Brunauer, Emmett et Teller) (Brunauer et al., 1938) aux résultats d'adsorption de N_2 . La surface microporeuse (S_{mi}) et la surface externe (S_{ext}) aussi bien que le volume microporeux (V_{mi}) sont évalués par la méthode "t-plot" (Lippens et de Boer, 1965), et le volume mésoporeux (V_{me}) est évalué par la méthode BJH (Barrett–Joyner–Halenda) (Barrett et al., 1951). Le volume total (V_T) est évalué par la somme des micropores et des mésopores. Le diamètre moyen des pores (D_p) est évalué suivant la formule : $D_p = 4V_T/S$ (Díaz-Díez et al., 2004) , où V_T et S représentent respectivement le volume total et la surface BET.

II.2.1.2. Porosimétrie par intrusion au mercure

La distribution des larges mésopores et macropores est aussi étudiée par porosimétrie par intrusion au mercure, au laboratoire COVACHIMM. Deux porosimètres de marque Thermo-finnigan respectivement type Pascal 140 (basse pression : 0 à 100 MPa) et Pascal 240 (haute pression : 100 à 200 MPa) sont utilisés pour les mesures (annexe 6). Un essai à blanc est d'abord réalisé en vue des corrections ultérieures. Environ 100 mg de charbon actif

sont mis dans une cellule, puis l'ensemble est placé sur le Pascal 140. Le vide est d'abord réalisé en vue d'enlever les impuretés susceptibles de se trouver dans les pores ou à la surface de l'échantillon, puis la cellule est remplie par du mercure qui emprisonne l'échantillon. La pression étant trop faible pour que le mercure pénètre complètement le réseau poreux, l'échantillon est ensuite placé à haute pression sur le Pascal 240 où une pression maximale (200 MPa) est appliquée au mercure par l'intermédiaire d'un fluide, de l'huile. Le volume de mercure qui remplit le réseau poreux de l'échantillon est évalué par la mesure de la position de l'interface mercure/huile dans un tube calibré. Les données sont obtenues et gérées à l'aide d'un ordinateur muni d'un logiciel approprié et intégré au système.

II.2.1.3. La dimension fractale des échantillons étudiés

Pour décrire la rugosité de la surface des échantillons, la dimension fractale a été calculée par la méthode FHH (Frenkel-Halsey-Hill) décrite par Cuerda-Correa (2006) et Gomez-Serrano (2005) appliquée à l'isotherme d'adsorption d'azote selon l'équation définit par :

$$\frac{q}{q_e} = k \left[\ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \right]^{D-3} \quad (20)$$

Où q est la quantité d'azote adsorbée à la pression d'équilibre P ; q_e la quantité d'azote remplissant les micropores ; P_0 la pression de saturation ; k une constante et D la dimension fractale. La dimension fractale (D) est calculée à partir de la pente droite ($D-3$) obtenue en traçant le logarithme de la quantité adsorbée (q) et le logarithme de $\ln(P_0/P)$.

II.2.2. La microscopie électronique à balayage

Les échantillons ont été analysés par microscopie électronique à balayage. Le microscope utilisé est un modèle HITACHI S-2500 (annexe 7) équipé d'un détecteur à photons X qui permet d'avoir l'analyse X de l'échantillon et d'un détecteur à électrons secondaires qui donnera l'image de l'échantillon. Les échantillons à analyser sont d'abord séchés, puis fixés sur un porte-échantillon en laiton grâce à un ruban adhésif double face avant d'être placés dans la chambre d'analyse de l'appareil. Dans le cas des précurseurs, un dépôt de carbone est réalisé sur l'échantillon (afin d'augmenter leur conductivité) avant que

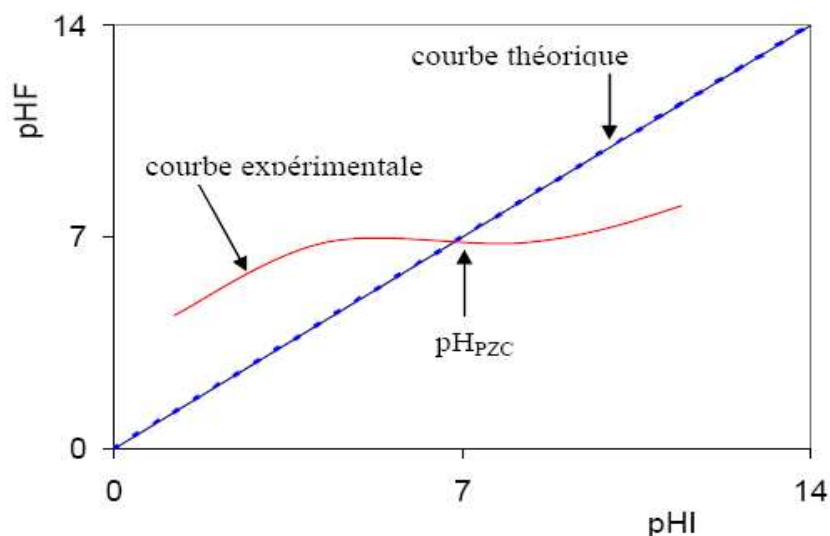
l'ensemble porte-échantillon et échantillon soit placé dans la chambre d'analyse. Ensuite, un vide très poussé est réalisé avant de débiter l'analyse. L'échantillon est finalement soumis à une tension allant de 10 à 20 KV. Les images sont gérées, puis récupérées grâce à un ordinateur muni d'un logiciel spécialisé à cet effet.

II.2.3. Les fonctions chimiques de surface

Les propriétés chimiques de surface des charbons actifs préparés sont mesurées par XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy). Ces analyses sont réalisées au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement du CNRS à Nancy, France. L'appareil utilisé est un modèle Axis-Ultra DLD de chez KRATOS (Manchester) avec un analyseur de type hémisphérique. La source de rayons X utilisée est le Al-K α (1253.6 eV) muni d'un monochromateur. La puissance X utilisée est de 90 W (15kV et 6 mA). La surface analysée est de 0,3 x 0,7 mm. Les spectres sont pris avec un pas d'énergie de 0,1 eV, qui tombe à 50 meV pour le carbone. Ainsi, nous avons pu déterminer la nature des éléments et des groupes fonctionnels présents à la surface des charbons. Les résultats de l'analyse sont gérés par un ordinateur équipé d'un logiciel approprié.

II.2.4. Le pH_{pzc}

Le pH_{pzc} des charbons actifs, c'est-à-dire le pH au point de charge nulle pour lequel l'échantillon a un potentiel électrique neutre est aussi mesuré. Pour faire cette analyse, on utilise 4 erlenmeyers de 100 ml dans chacun desquels on verse 50 ml d'une solution de chlorure de sodium (NaCl 0.01 M). Le pH de la solution est ensuite ajusté successivement à des valeurs initiales de pH (pH_I), comprises entre 2 et 12 avec de l'acide chlorhydrique ou de la soude (HCl ou NaOH 0.05 N). Puis, dans chacun des erlenmeyers contenant la solution de NaCl on ajoute 0.15 g de charbon actif, puis on agite pendant 48 heures. Le pH final (pH_F) est alors mesuré et présenté dans un diagramme (pH_F vs pH_I) (figure 17). Le pH_{pzc} est le point d'intersection entre la droite théorique définie par $\text{pH}_F = \text{pH}_I$ et la courbe expérimentale.

Figure 17: Diagramme permettant de déterminer le pH_{PZC}

II.2.5. Acidité totale et basicité totale

L'acidité totale et la basicité totale des échantillons sont déterminés par titration avec du NaOH et du HCl en utilisant la méthode de Boehm selon un protocole décrit par Moreno-Castilla (Moreno-Castilla et al., 1993). 0.2 g de charbon actif sont mélangés dans un erlenmeyer de 100 ml avec 50 ml d'une solution de NaOH 0.05 N (acidité totale) ou d'une solution d'acide chlorhydrique ; HCl 0.05 N (basicité totale). Ensuite, l'ensemble est agité pendant 48 heures. Après l'agitation, 10 ml de filtrat sont prélevés et titrés avec du NaOH 0.05 N ou de l'HCl 0.05 N selon le cas. La basicité ou l'acidité totale est alors calculée suivant la formule :

$$\eta_{\text{meq/g}} = \left[\frac{N \times (V_{\text{Bla}} - V_{\text{mes}}) \times 5 \times 10^{-3}}{m} \right] \quad (21)$$

Avec, N : la normalité du NaOH ou de l'HCl

V_{Bla} : volume dosage à blanc

V_{mes} : volume dosage de l'échantillon

m : masse de charbon actif utilisée

II.2.6. L'indice d'iode

Les indices d'iode (mg/g) des charbons actifs préparés sont déterminés selon la méthode standard ASTM-D-4607-86 (1986). Approximativement 0.3 à 0.6 g de charbons actifs sont placés dans un erlenmeyer de 250 ml auxquels sont ajoutés 10 ml d'acide

chlorhydrique (HCl) 5%. Le mélange est lentement agité afin de favoriser l'humidification du charbon actif par l'acide chlorhydrique, puis porté à ébullition pendant 30 secondes. Après refroidissement à température ambiante, 100 ml d'une solution de I₂ 0.1 M sont versés dans l'erenmeyer contenant le mélange charbon actif – HCl. L'ensemble est agité vigoureusement pendant 30 secondes, puis filtré très rapidement sur filtre Wathman n°2. Après la filtration, 50 ml du filtrat sont alors titrés avec du thiosulfate de sodium 0.1 M jusqu'à ce que la solution devienne jaune. 2 ml d'une solution d'amidon (1g/L) sont alors ajoutés comme indicateur coloré, et la titration est poursuivie avec le thiosulfate de sodium jusqu'à ce que la solution soit complètement décolorée. La concentration de I₂ de la solution est ensuite calculée à partir du volume de thiosulfate utilisé. Ce dosage est répété trois fois et l'indice d'iode est calculé comme suit :

$$\text{Soit } \frac{X}{M} = \frac{[A - (DF \times B \times V_{\text{thiosulfate}})]}{M_{\text{charbon}}} \quad (22)$$

Avec :

X/M la quantité d'iode adsorbée (mg/g)

$$A = (N_{\text{iode}}) \times (12693)$$

$$B = (N_{\text{thiosulfate}}) \times (126.93)$$

$$\text{et } DF = \frac{(V_{\text{iode}} + V_{\text{HCl}})}{V_{\text{filtrat}}} \text{ (facteur de dilution)}$$

$$\text{On détermine } C_{\text{résiduelle}} = \frac{(N_{\text{thiosulfate}} \times V_{\text{thiosulfate}})}{V_{\text{filtrat}}} \quad (23)$$

La concentration résiduelle doit être comprise entre 0.008 N et 0.04 N.

En utilisant un papier logarithmique, on trace X/M en fonction de $C_{\text{résiduelle}}$ (figure 18).

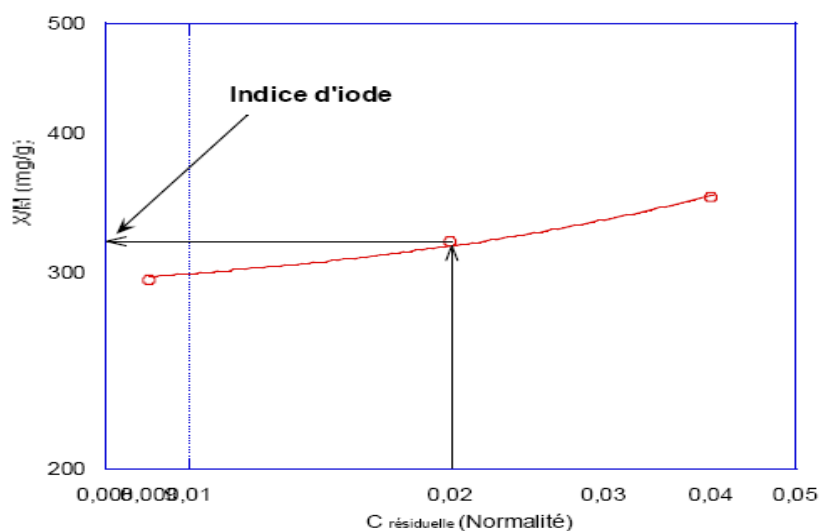


Figure 18: Diagramme permettant de déterminer l'indice d'iode

L'indice d'iode est alors la valeur de X/M (mg/g) correspondant à la concentration résiduelle de 0.02 N.

II.2.7. L'adsorption en phase liquide

Les composés phénoliques et les colorants organiques sont des polluants couramment présents dans les eaux usées. Ainsi, le phénol (diamètre moléculaire < 1 nm) (Hsieh and Teng, 2000) et le bleu de méthylène (diamètre moléculaire > 1 nm) (Costas and Snoeyink, 2000) sont choisis comme adsorbats organiques pour tester les propriétés adsorbantes des charbons actifs préparés. Toutes les expériences en phase liquide sont réalisées dans des flacons en verre de 200 et 600 ml à 25°C, dans un bain thermostaté. Le suivi de la cinétique d'adsorption est réalisé dans un flacon de 600 ml dans lequel sont placés 500 ml de solution de bleu de méthylène ou de phénol de concentration connue. Le flacon est placé dans le bain thermostaté à 25°C, ensuite, 40 mg de charbon actif sont ajoutés à la solution. L'ensemble est ainsi mis sous agitation au moyen d'un agitateur magnétique à 200 tours/min. A intervalle de temps (t) régulier, environ 1 ml de la phase aqueuse du mélange est prélevé, puis filtré, et la concentration à l'instant t est évaluée à l'aide d'un spectromètre UV/visible (Anthelie Advanced-5 Secoman), à 210 nm et 658 nm respectivement pour le phénol et le bleu de méthylène. En effet, les concentrations sont déterminées par la relation de Beer-Lambert à partir d'une courbe d'étalonnage préalablement établie pour les deux molécules étudiées (annexe 8). Les résultats sont ensuite analysés avec différents modèles mathématiques qui ont été choisis pour l'étude de la cinétique d'adsorption. La quantité de molécule adsorbée à

l'instant t par unité de masse de charbon actif et définie par q (mg/g) est calculée selon la formule :

$$q_t(\text{mg} / \text{g}) = \frac{V(C_0 - C_t)}{W} \quad (24)$$

Où C_0 et C_t représentent respectivement la concentration initiale et la concentration à l'instant t de la solution en mg/l, V est le volume de solution utilisé et W la masse de charbon actif utilisé en g.

Des isothermes d'adsorption sont aussi réalisées. Pour cela, une quantité fixe de charbon actif (40 mg) est pesée et ensuite ajoutée dans 10 flacons de 200 ml contenant chacun 100 ml de solution de concentration initiale variant de 50 à 300 mg/l et de 20 à 100 mg/l respectivement pour le bleu de méthylène et le phénol. Les flacons sont alors placés dans le bain thermostaté à 25°C et mis sous agitation constante à 200 tours/min pendant l'intervalle de temps prédéterminé par l'étude cinétique, jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Dès que l'équilibre est atteint, environ 1 ml de la solution est prélevé, puis filtré. La concentration à l'équilibre pour chaque flacon est évaluée à l'aide du spectromètre UV/visible comme pour la cinétique. Les expériences sont réalisées deux fois dans les mêmes conditions. La quantité de molécule adsorbée par unité de masse de charbon actif à l'équilibre q_e (mg/g), est calculée selon la formule :

$$q_e(\text{mg} / \text{g}) = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (25)$$

Où C_0 et C_e représentent respectivement la concentration initiale et la concentration à l'équilibre de la solution en mg/l, V le volume de solution utilisé et W la masse de charbon actif utilisé en g.

En plus des molécules organiques, sur la turbinaria brute et ses charbons actifs dérivés des essais d'adsorption d'un composé inorganique ont été réalisés. Il s'agit du chrome à partir du dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Ces essais ont été réalisés selon le protocole qui suit.

Une solution mère de chrome est préparée en solubilisant une quantité déterminée de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dans de l'eau dé-ionisée de façon à obtenir une concentration égale à 100 mg/L. Les autres concentrations sont obtenues par des dilutions successives. Le pH initial de la solution est ajusté avec des solutions diluées de HCl ou de NaOH à 0.1 M.

Les expériences d'adsorption et de biosorption sont réalisées, en mettant 0.5 g de turbinaria ou 0.1 g de charbon de turbinaria en contact avec 100 ml de solution de chrome, et

ce pour des concentrations initiales de 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 45; 55; 60 mg/l (pH initial 5). Les essais ont été conduits dans un bain-marie thermostaté et agité à 150 oscillations/min. Pour les cinétiques d'adsorption, les échantillons ont été pris à des intervalles de temps prédéterminés, filtrés, puis analysés par spectrophotométrie UV visible selon le procédé suivant :

La mesure de la concentration de chrome en solution est effectuée selon la méthode colorimétrique standard de Greenberg (Sahin et Ozturk, 2005). On prélève un échantillon de 1 ml de la solution que l'on mélange avec 1 ml d'un agent complexant, le 1,5-diphenylcarbazide (0.25g/100 ml d'éthanol) en milieu acide (3.3 ml H₂SO₄ 0.2 M). Ainsi, il se forme un complexe rose violacé avec le chrome. Après 10 minutes sa concentration est mesurée par spectrophotométrie UV visible à 540 nm à partir d'une courbe d'étalonnage préalablement établie (annexe 8).

La quantité de chrome adsorbée par gramme de fibres ou de charbon de turbinaria, Q (mg/g), est calculée selon la formule suivante:

$$Q = (C_i - C_e) \frac{V}{W} \quad (26)$$

Où C_i et C_e sont respectivement les concentrations initiales et finales du chrome en solution qui s'expriment en mg/l. V est le volume en litre de la solution et W représente la masse de turbinaria brute ou de ses charbons actifs en gramme.

II.2.7.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Les modèles mathématiques employés pour l'analyse des données d'adsorption en phase liquide sont généralement utilisés sous leur forme linéaire. Mais avec l'analyse linéaire, la valeur du coefficient de corrélation (R^2) est très souvent significativement affectée par la variation des données (Ho et Wang, 2004 ; Kumar et Sivanesan, 2005). L'analyse non linéaire peut être donc un moyen d'éviter de telles erreurs. C'est pour cela que, dans ce travail toutes les équations mathématiques sont utilisées sous leur forme non linéaire.

En général, plusieurs équations cinétiques sont utilisées pour examiner le mécanisme d'adsorption en phase liquide sur un matériau poreux, elles sont basées sur des modèles décrivant par exemple: la diffusion des solutés, le transfert de masse et les possibles réactions

chimiques. Ainsi, quatre modèles cinétiques sont couramment utilisés dans la littérature : le modèle de Lagergren décrit par Onal (2006), le modèle de pseudo second ordre décrit par Ho et McKay (1998), le modèle d'Elovich décrit par Chien et Clayton (1980) et le modèle de la diffusion intraparticulaire décrit par Weber et al. (1963). Ils sont appliqués aux données expérimentales pour analyser la cinétique de l'adsorption du chrome, du phénol et du bleu de méthylène sur les charbons actifs préparés. De plus, un nouveau modèle non-linéaire (BSW) récemment décrit par Brouers et Sotolongo-Costa (2006) est aussi utilisé. L'analyse non linéaire est réalisée en utilisant le logiciel Origin 6.1.

a) Le modèle de Lagergren (1898)

Ce modèle est connu sous le nom d'équation de pseudo-ordre-1 (Yunus Onal, 2006) est exprimé par:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (27)$$

Où q_e et q_t sont respectivement la quantité de soluté (mg/g) adsorbée à l'équilibre et à l'instant t (heure) et k_1 est la constante d'adsorption de pseudo premier ordre (h^{-1}).

En effet, dans la plupart des systèmes d'adsorption étudiés, le modèle de premier ordre est généralement applicable sur les 20 à 30 premières minutes du processus d'adsorption (Mohan et al., 2002; Aksu et Donmez, 2003).

b) L'équation de pseudo second ordre

Ce modèle est couramment utilisé pour décrire la cinétique d'adsorption en phase liquide. Comme décrit dans les travaux de Yunus Onal (2006), Ho et McKay, (1998, 1999), il est définie par:

$$q_t = \frac{(q_e^2 \cdot k_2) \cdot t}{1 + (q_e \cdot k_2 \cdot t)} \quad (28)$$

Où q_e et q_t sont respectivement la quantité de soluté (mg/g) adsorbée à l'équilibre et à l'instant t (heure) et k_2 est la constante d'adsorption de pseudo second ordre ($g/(mgh^{-1})$).

Contrairement au modèle de Lagergren, l'équation de pseudo second ordre prédit le comportement de l'adsorption sur l'ensemble de la durée de l'adsorption (Ho, 2006).

c) Le modèle de la diffusion intraparticulaire

Ce modèle est aussi très utilisé. Comme il est décrit dans les travaux de Yunus Onal (2006), Weber et al. (1963), il est donné par la formule:

$$q_t = k_{int} \cdot t^{1/2} + C \quad (29)$$

Où C est l'ordonnée à l'origine de la droite et k_{int} qui est la pente de la droite représente la constante de diffusion du soluté ($\text{mg/g h}^{-1/2}$)

Dans la plupart des cas, selon ce modèle, le processus d'adsorption du soluté sur un charbon actif en milieu aqueux implique deux ou plusieurs étapes (Ru-Ling Tseng et al., 2003; Ruey-shin juang et al., 2002; Mahir Alkan et al., 2007; Ewa Lorenc-Grabowska et Grazyna Gryglewicz, 2007). La première étape équivaut à l'adsorption au niveau de la surface externe du charbon. La deuxième étape correspond à un stade progressif de l'adsorption et où se produit la diffusion intraparticulaire. Une troisième étape qui est un stade d'équilibre où la diffusion commence à ralentir en raison de la diminution de la concentration du soluté dans la solution pour enfin atteindre l'état d'équilibre.

d) Le modèle d'Elovich

Ce modèle est utilisé dans plusieurs travaux pour décrire les cinétiques de l'adsorption en phase liquide. Comme décrit par Chien et Clayton (1980), Yunus Onal (2006), Cheung et al. (2000) il s'écrit comme suit:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (30)$$

Les paramètres α ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) et β (g/mg) représentent respectivement le taux initial d'adsorption et le paramètre lié à l'étendue de la surface couverte et à l'énergie d'adsorption

e) Le modèle BWS

C'est une nouvelle équation cinétique récemment décrite par Brouers, Weron et Sotolongo-Costa (2006). Selon ce modèle, l'adsorption sur les charbons actifs est un processus hétérogène qui a lieu à l'interface solide-liquide. Il prédit que la diffusion du soluté se produit suivant un processus hétérogène dans une matrice complexe avec une architecture

fractale (Brouers et Sotolongo-Costa, 2006 ; Gaspard et al., 2006). Le modèle BWS est défini comme suit :

$$q_{n,\alpha}(t) = q_e [1 - (1 + (n-1)(t/\tau_{q,\alpha})^\alpha)^{-1/(n-1)}] \quad (31)$$

Où n est l'ordre de réaction, α est un indice fractal du temps, q_e est la quantité maximale de soluté adsorbé et le temps de demi réaction ($\tau_{1/2}$) qui est le temps nécessaire pour atteindre la moitié de la quantité maximale de soluté adsorbé peut être calculé par :

$$\tau_{1/2} = (\ln(2))^{1/\alpha} \tau_\alpha$$

II.2.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'analyse non linéaire des isothermes d'adsorption est une approche mathématique intéressante pour la description de processus applicables dans le traitement des eaux et en général pour prédire le processus d'adsorption dans différentes conditions d'exploitation. Dans ce travail, quatre modèles différents d'isothermes présentés dans les paragraphes suivants sont testés sur nos charbons pour l'adsorption du phénol, du bleu de méthylène et du chrome, à savoir, les plus fréquemment utilisés : Langmuir (1918), Freundlich (1906) et Redlich-Peterson (1959) et un dernier modèle très récemment défini par Brouers et al. (2005). L'analyse non linéaire est réalisée en utilisant le logiciel Origin 6.1.

a) L'isotherme de Langmuir

Le modèle d'isotherme de Langmuir est valable pour l'adsorption en monocouche sur une surface ayant un nombre fini de sites actifs similaires. L'expression bien connue du modèle de Langmuir est donnée par l'équation :

$$Q_e = \frac{Q^0 \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (32)$$

Où, Q_e (mg/g) et C_e (mg/l) sont respectivement la quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant, et la concentration résiduelle en solution à l'équilibre. Q^0 est la quantité maximale de soluté par unité de masse de l'adsorbant pour former une monocouche complète à la surface, et K_L est la constante de Langmuir liée à l'affinité des sites de liaison (l/mg).

b) L'isotherme de Freundlich

L'équation empirique de Freundlich est conçue pour les systèmes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Son expression est la suivante :

$$Q_e = K_F \cdot (C_e)^{1/n} \quad (33)$$

Où K_F et n sont les constantes de Freundlich, caractéristiques du système. K_F $[(mg/g) \cdot (l/mg)]^{(1-n/n)}$ et n sont respectivement des indicateurs de la capacité d'adsorption et de l'intensité de l'adsorption. Dans cette équation, la constante K_F peut être définie comme étant un coefficient d'adsorption qui représente la quantité de chacune des molécules adsorbées par unité de masse à l'équilibre, alors que $1/n$ est une mesure de l'intensité de l'adsorption ou de l'hétérogénéité de la surface (Khezami et Capart, 2005). Si $1/n = 1$, la partition entre les deux phases est indépendante de la concentration et si $1/n < 1$ (le plus courant), l'isotherme correspond à un type-L (isotherme de Langmuir), tandis que si $1/n > 1$, cela révèle de fortes interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat (Khezami et Capart, 2005).

c) L'isotherme de Redlich-Peterson

Le modèle de Redlich-Peterson incorpore à la fois les caractéristiques des isothermes de Langmuir et de Freundlich en une seule équation pour conduire à une équation générale définie comme suit:

$$Q_e = \frac{(A_{R-P} \cdot C_e)}{1 + K_{R-P} \cdot C_e^\beta} \quad (34)$$

Où A_{R-P} $((l/mg)^\beta)$ et K_{R-P} (l/g) sont les constants de Redlich-Peterson. L'exposant, β , étant compris entre 0 et 1 confère deux formes limites à l'équation: la forme de Langmuir pour $\beta = 1$ et la forme de Freundlich pour $\beta = 0$.

d) L'isotherme de Brouers-Sotolongo

C'est un modèle basé sur l'adsorption sur une surface non uniforme. Il est défini par :

$$q_e = Q_{\max} \left(1 - \exp(-K_w C_e^\alpha) \right) \quad (35)$$

Où $Q_{\max}(mg/g)$ est la quantité de soluté adsorbé à saturation, $K_w(l/mg)$ est la constante de Brouers-Sotolongo, et l'exposant α (sans dimension) est une mesure de l'ampleur de la distribution de l'énergie d'adsorption et donc de l'hétérogénéité de l'énergie à la surface.

Afin d'évaluer la bonne applicabilité des modèles (cinétiques et isothermes) aux données expérimentales, le coefficient de corrélation (R^2) et la déviation standard (Δq en %) ont été calculés. La valeur de R^2 renseigne sur la corrélation entre les données expérimentales et le modèle. Plus elle est proche de 1, meilleure est la corrélation. Quant à la déviation standard, encore appelée écart-type, elle permet d'évaluer la dispersion des mesures autour de la valeur moyenne. Elle est calculée par la formule suivante (Juang et al., 2002) :

$$\Delta q(\%) = \sqrt{\frac{\sum [(Q_{\text{exp}} - Q_{\text{cal}}) / Q_{\text{exp}}]^2}{N - 1}} \times 100 \quad (36)$$

Où N représente le nombre de points.

Le chapitre suivant présente les principaux résultats expérimentaux obtenus.

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Les charbons actifs

III.1.1. La carbonisation

L'étude de faisabilité de la production de charbons activés nécessite des données sur le rendement en charbon actif obtenu à partir du précurseur utilisé. La pyrolyse de la matière végétale, communément appelée carbonisation est la première étape du processus de fabrication des charbons actifs par la méthode d'activation physique. Cette opération qui s'effectue à haute température consiste à transformer la matière première en charbon. Plusieurs facteurs influencent le rendement en charbon obtenu lors de l'étape de la carbonisation dont les principaux sont la température, la durée de traitement et la vitesse de montée en température (annexe 9). Dans les conditions de l'expérience (800°C, 1 heure, 10°C/min), à partir des précurseurs utilisés, le rendement en charbon varie entre 21% et 27%. Ces valeurs sont similaires à celles relatées par d'autres travaux pour d'autres précurseurs lignocellulosiques (Largitte, 2000). Environ 70 à 80% de la matière première sont volatilisés au cours de la pyrolyse d'un matériel lignocellulosique. En effet, en plus de ces facteurs liés aux conditions expérimentales, d'autres études ont établi une corrélation entre le rendement en charbon obtenu lors de la pyrolyse et les constituants du précurseur traité (Mackay et Roberts, 1982 ; Villegas Pastor et al., 1998). Dans une récente étude, Ouensanga et al. (2003) ont proposé une équation qui permet de prédire le rendement en charbon de la pyrolyse d'un matériau lignocellulosique connaissant les teneurs de chacun des constituants.

Selon ce modèle, le précurseur est considéré comme un matériau composite avec quatre constituants organiques principaux : la lignine, la cellulose, l'hémicellulose et les matières extractibles. Il prévoit que le rendement en charbon obtenu lors de la pyrolyse se résume en la contribution des différents constituants botaniques suivant l'équation :

$$Y(wt.) = L[0.59 - 2.7 \times 10^{-4}(t^\circ - 600)] + 0.22C + A + yE$$

Où, t° , L, C, A et E représentent respectivement la température de traitement en degré Celcius, les pourcentages massiques de lignine, de cellulose, de cendres et de matières extractibles contenus dans le précurseur utilisé. Le terme, yE tient compte de la contribution des matières extractibles qui sont partiellement volatilisées à température moyenne (500-600°C), alors que les dépôts carbonés formés durant les réactions de dépolymérisation et de condensation constituent les goudrons. L'expression de y est donnée par :

$$y = -0.1 - 2 \times 10^{-4} (600 - t^\circ C), \text{ avec } t^\circ C > 600$$

La contribution de yE est prise en compte seulement pour les précurseurs ayant une quantité importante de matières extractibles. La quantité de matières extractibles peut varier considérablement selon le précurseur. Donc leur volatilisation et la formation de produits secondaires peuvent varier avec la matière première.

Tableau 1 : Constituants botaniques et rendements en charbon des trois précurseurs utilisés

(% massique)	Charbon actif			Extractibles	Hémicellulose	Cellulose	Lignine	Cendres
	pyrolyse *	Activation H ₂ O**	Activation H ₃ PO ₄					
Racines de vétiver	25.4	12.95	48.2	20.60	20.09	24.51	33.07	1.67
Bagasse	21.2	11.02	47.5	2.51	27.01	50.69	13.21	1.66
Turbinaria	26.9	20.98	49.1	1.76	8.85	23.24	12.59	15.92

*Rendement expérimental

**Rendement global du processus

En utilisant les valeurs des différents constituants végétaux présentés dans le tableau 1 on a pu calculer le rendement à partir de la formule proposée par Ouensanga. Les valeurs des rendements calculés sont très proches de celles des résultats expérimentaux. Les rendements en charbon calculés sont de 24.9%, 21.5% et 27.6% pour les racines de vétiver, la bagasse et la turbinaria respectivement. Pour la bagasse et la turbinaria, le pourcentage de matières extractibles est faible, donc leur contribution dans le calcul est considérée comme négligeable. Par contre, pour les racines de vétiver la proportion de matières extractibles est élevée (20.6%), d'où sa prise en compte dans la prédiction du rendement à partir du modèle. Donc, cela confirme que pour une biomasse végétale tropicale considérée, il est possible de prédire le rendement en charbon de la pyrolyse dans des conditions de traitement similaires.

En effet, certains travaux ont montré que les meilleurs rendements en charbon s'obtiennent avec les précurseurs les plus riches en lignine, (Mackay et Roberts, 1982 ; Villegas Pastor et al., 1998 ; Largitte 2000). Ceci s'explique par le fait que des trois biopolymères constituant la matière végétale (lignine, cellulose et hémicellulose), la lignine est la dernière à se décomposer sous l'effet de la chaleur. La dégradation de la lignine s'effectue au-delà de 500°C, tandis que celle de la cellulose et de l'hémicellulose s'effectue entre 200 et 350°C (Soltes et Elder, 1981; Rao et Sharma, 1998 ; Orfao et al., 1999 ; Largitte 2000 ; Ouensanga et al., 2003). Il est alors possible de comprendre pourquoi le rendement en charbon des racines de vétiver est plus élevé que celui de la bagasse. Par contre, la turbinaria avec la plus faible teneur en lignine (tableau 1), génère le rendement en charbon le plus élevé.

Des études ont montré que la présence au niveau du précurseur d'éléments inorganiques, peut réduire l'effet de la vitesse de chauffage, et par conséquent entraîne une augmentation du rendement en charbon des précurseurs lignocellulosiques (Mackay et Roberts, 1982). Donc la forte teneur en cendres de la turbinaria (tableau 1) peut expliquer son meilleur rendement en charbon comparé aux racines de vétiver et de la bagasse. (Ouensanga et al., 2003 ; Gaspard et al., 2007). Il s'agit en l'espèce d'un charbon particulièrement riche en cendres.

III.1.2. L'activation

Le charbon obtenu lors de la pyrolyse est en général constitué de couches successives de carbone. Entre ces couches on trouve des "pseudo pores", pour la plupart obstrués par du carbone désorganisé provenant de la décomposition des goudrons au cours de la pyrolyse. Le rôle de l'activation est d'améliorer le réseau poreux déjà amorcé durant la pyrolyse, mais également de créer une réelle porosité dans le charbon sous l'effet de l'agent oxydant utilisé. Cette élimination du carbone désorganisé par réaction avec l'agent oxydant (vapeur d'eau ou CO₂) entraîne une perte de masse du charbon par la création des pores. La perte de masse qui traduit le degré d'activation est quantifiée par le burn-off (taux d'usure du charbon). En général, le degré d'activation recherché est de 50%. Au-delà de ce burn-off, les macropores sont formés au détriment des micropores et des mésopores. Pour les types de précurseurs utilisés dans ce travail (fibres), au-delà de 50% de burn-off, une activation plus poussée peut conduire à la destruction de la porosité par un élargissement excessif des pores. L'agent oxydant va s'attaquer au carbone périphérique entraînant ainsi l'effondrement du réseau poreux. En effet, il a été démontré que l'activation dépend de trois paramètres essentiels : la durée de gazéification, la pression partielle de gazéification et la température. Une augmentation de l'un et/ou l'autre de ces trois paramètres conduit à une augmentation du degré d'activation (Largitte 2000). Il faut donc un bon compromis entre ces trois facteurs pour obtenir le burn-off recherché. Ainsi, les charbons de racines de vétiver, de bagasse et de la turbinaria ont été activés à 800°C pendant 8 heures sous une pression partielle de vapeur d'eau de 60 mm Hg. Dans ces conditions expérimentales des burn-off de 49%, 48% et 22% respectivement ont été obtenus pour les charbons de racines de vétiver, de la bagasse et de la turbinaria. On constate dans les mêmes conditions de gazéification que le degré d'activation des charbons de la turbinaria est nettement inférieur par rapport à ceux des charbons de racines de vétiver et de bagasse. Cette différence est probablement liée à la teneur en cendres (éléments minéraux) du précurseur de départ qui augmente dans le charbon, résidu solide de

la carbonisation. Pour les racines de vétiver et la bagasse qui ont à peu près la même teneur en cendres, les degrés d'activation sont sensiblement égaux, alors que pour la turbinaria qui a une teneur en cendres beaucoup plus élevée, le degré d'activation est très faible (burn-off = 22%). Or l'activation ne concerne en effet que le réseau carboné. Donc, avec les charbons de turbinaria, il faudrait vraisemblablement augmenter la durée d'activation et/ou la pression partielle de vapeur d'eau pour avoir le burn-off de 50% recherché. Il est possible d'avoir le niveau de burn-off souhaité en modulant la durée d'activation sous pression contrôlée du gaz oxydant. En effet, le rendement global du processus (tableau 1) est calculé par la formule utilisée par Baçaoui et al. (2001) :

$$R_{global} (\%) = R_P \times R_A \quad (52)$$

Où R_P représente le rendement à la pyrolyse et R_A le rendement à l'activation. Les rendements obtenus sont de 12.95%, 11.02% et 20.98% respectivement pour les racines de vétiver, la bagasse et la turbinaria. Ces résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus avec d'autres précurseurs comme les déchets d'olive, 13 à 27% (Baçaoui et al., 2001), noyaux de datte, 13 à 14% (Bouchelta et al., 2008), enveloppe de noix de coco 13 à 23% (Tan et al., 2008), coque de palmier à huile, 13.4 à 15.5% (Ahmad et al., 2007).

Lors de l'activation chimique, qui est un processus en une seule étape où la pyrolyse et l'activation se produisent simultanément, la matière première imprégnée par l'agent d'activation (H_3PO_4 85% avec $X_P = 0.5$ ou 1 ou 1.5) est pyrolysée à 800°C pendant une heure. Le rendement global se calcule de la même manière qu'une simple pyrolyse par la formule suivante :

$$R_{global} (\%) = \frac{masse_{précurseur}}{masse_{charbon}} \times 100 \quad (53)$$

Aussi, constate-t-on que les rendements de l'activation chimique (47.5%, 48.2% et 49.1% respectivement pour la bagasse, les racines de vétiver et la turbinaria) sont 2 à 4 fois supérieurs à ceux de l'activation physique (tableau 1). Ces rendements élevés s'expliquent par le fait que durant l'activation chimique il y a moins de volatilisation qu'au cours de l'étape de carbonisation du procédé d'activation physique. D'autres précurseurs activés avec de l'acide phosphorique conduisent à des résultats similaires: noyaux de pêche, 42 à 44 % (Molina-Sabio et al., 1995), coques de noix de coco, 49 à 52% (Gratuito et al., 2007).

III.2. Caractérisation des charbons actifs

III.2.1. Caractérisation de la structure poreuse des charbons actifs préparés : adsorption de N₂ à 77 K et porosimétrie par intrusion au mercure

Les figures 19 et 21 illustrent la forme et le comportement des isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K pour les charbons actifs préparés respectivement à partir de racines de vétiver, de bagasse et de turbinaria. Toutes les isothermes présentent un type mixte de la classification de IUPAC. Elles sont de type I aux basses pressions relatives (P/P_0) et de type IV aux pressions relatives moyennes et élevées. Dans la première partie ($P/P_0 < 0.5$), où l'adsorption est très rapide aux basses pressions, elles sont de type I, ce qui est caractéristique des matériaux microporeux. Les isothermes ne présentent pas de plateau bien défini, par contre elles montrent un grand "genoux" et une pente avec une boucle d'hystérèse qui sont observées aux pressions relatives intermédiaires et élevées indiquant la présence de larges micropores et de mésopores (type IV). Ceci est aussi illustré par les valeurs moyennes du diamètre des pores (D_p) qui varient entre 1.9 et 4.1 nm (tableau 2). Les résultats de la porosimétrie par intrusion au mercure (tableau 2 et figure 20) montrent aussi que les échantillons sont dotés d'une structure mésoporeuse. Le volume maximum de mercure est adsorbé dans les pores dont le diamètre moyen est compris entre 2 nm et 50 nm (figure 20). Nous devons remarquer que les courbes d'adsorption/désorption d'azote se chevauchent à basse pression relative ($P/P_0 < 0.4$) tandis qu'une boucle d'hystérèse existe dans la région de pression relative élevée ($P/P_0 > 0.5$), ce qui est principalement dû à la présence de pores de type bouteille d'encre et à la présence de pores en fente (Juang et al., 2002). Les pores de type bouteille d'encre sont de plus grande taille dans le corps de la bouteille, ce qui traduit la présence de l'hystérèse à pression relative élevée (Juang et al., 2002). En comparant les isothermes entre elles, il a été constaté que les échantillons préparés à partir des ratios d'acide phosphorique $X_p = 1$ et 1.5 présentent une boucle d'hystérèse plus large et une quantité plus importante de N₂ adsorbée. Toutefois, les échantillons préparés avec de faibles ratios de X_p (VetP05, BagP05, VetP1 et BagP1) et activés physiquement (VetH₂O et BagH₂O) présentent des hystérèses de type H₄, caractéristiques des matériaux qui ont des pores en forme de fente mais dont la taille est située essentiellement dans le domaine microporeux. D'autre part, pour $X_p = 1.5$ (VetP1.5 et BagP1.5), les isothermes présentent une boucle d'hystérèse intermédiaire entre les types H₃ et H₄, typique des matériaux contenant des pores en fente.

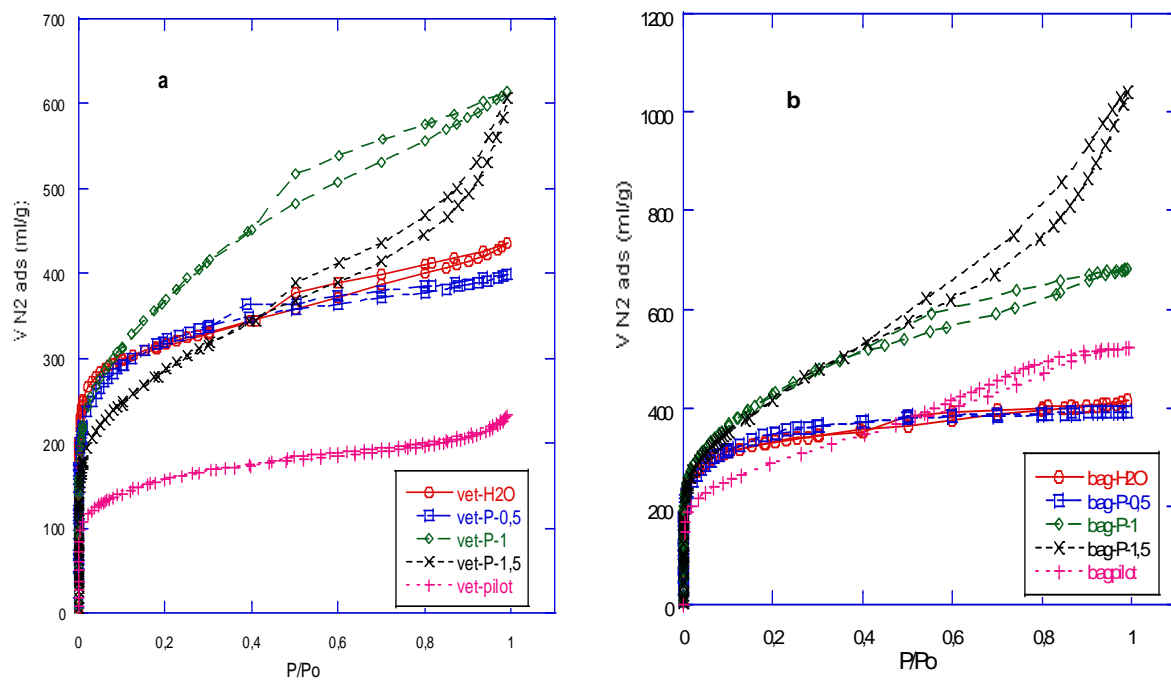


Figure 19: Isothermes adsorption/désorption de N_2 à 77 K pour des charbons actifs issus de racines de vétiver (a) et de bagasse de canne à sucre (b) par activation physique et chimique

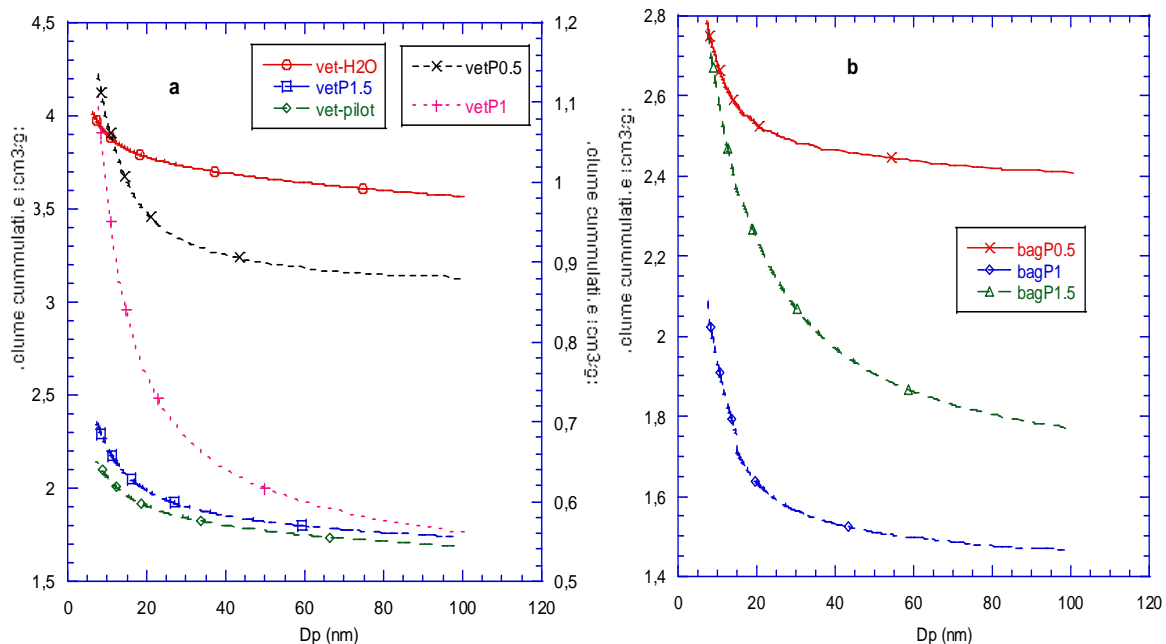


Figure 20: Distribution du volume des pores en fonction du diamètre obtenu par porosimétrie au mercure pour les charbons actifs de racines de vétiver (a) et de bagasse de canne à sucre (b)

Les figures 19 a et 19 b montrent aussi que les pentes des isothermes augmentent graduellement avec l'augmentation de X_p ($P/P_0 > 0.4$). Le volume d'azote adsorbé augmente pour les échantillons ayant des valeurs $X_p = 1$ et $X_p = 1.5$ à pression relative élevée, ce qui indique une plus large distribution de la taille des pores de ces échantillons. Cependant, les charbons actifs obtenus par activation à la vapeur d'eau et par activation chimique avec $X_p = 0.5$ présentent des isothermes caractéristiques des charbons actifs microporeux. Ainsi, les échantillons BagP05, VetP05, BagH₂O VetH₂O correspondent à des charbons actifs ayant une majorité de micropores et peu de mésopores avec une surface externe relativement faible. Alors que les échantillons BagP1, VetP1, BagP1.5 et VetP1.5 correspondent à des charbons actifs de type mésoporeux avec une surface externe plus importante. Cette affirmation est confirmée par les propriétés physiques présentées dans le tableau 2. Ce comportement a été décrit précédemment pour des charbons actifs préparés à partir de grains de café (Baquero et al., 2003), noyaux d'olive et de pêche par activation à l'acide phosphorique (Molina-Sabio et Rodriguez-Reinoso, 2004). Il est possible de constater que la forme des boucles d'hystérèses des charbons actifs de la bagasse et des racines de vétiver est à peu près la même, affichant des valeurs équivalentes en accord avec une forme de pores de type bouteille d'encre.

Le tableau 2 résume les propriétés texturales des charbons actifs. Considérant les échantillons préparés au laboratoire, on constate qu'une augmentation de X_p entraîne une augmentation de S_{BET} et de V_{tot} . La surface spécifique (S_{BET}) varie de 1242 m²/g à 1502 m²/g pour la bagasse et de 1004 m²/g à 1272 m²/g pour les racines de vétiver. Le volume des pores varie de 0.69 cm³/g à 1.63 cm³/g pour la bagasse et de 0.69 cm³/g à 1.19 cm³/g pour les racines de vétiver. Toutefois, on peut remarquer que pour $X_p = 1$, ces paramètres diminuent, ce qui laisse supposer que cette valeur est le ratio optimal d'imprégnation pour les précurseurs utilisés.

Nous devons aussi noter la forte diminution de la fraction microporeuse pour les deux échantillons bag-P1.5 et vet-P1.5 quand X_p augmente. Le rapport de la surface microporeuse sur la surface totale (S_{micro}/S_{BET}) varie de 93% à 22% et de 87% à 46% pour les charbons actifs de bagasse et de racines de vétiver respectivement, et le rapport du volume microporeux sur le volume total (V_{micro}/V_{tot}) varie de 65% à 8% et de 59% à 21% pour les charbons actifs de bagasse et de racines de vétiver respectivement. Ceci est probablement dû à l'attaque interne de l'acide phosphorique durant l'activation (Tseng et Tseng, 2006).

Signalons aussi la différence entre les échantillons de charbons activés et ceux qui n'ont pas été activés (vet-pyr et bag-pyr). La porosité de ces derniers est très peu développée. Du point de vue textural, ces deux échantillons sont quasiment identiques et possèdent à peu

près les mêmes propriétés physiques. Ils ont une surface spécifique de 219 m²/g et 220 m²/g pour un volume poreux de 0.111 cm³/g et 0.119 cm³/g respectivement pour vet-pyr et bag-pyr. Ces valeurs sont très inférieures à celles obtenues pour les échantillons activés. Cela confirme que l'activation conduit bien à la création de nouvelle porosité.

Les échantillons vet-pilot et bag-pilot n'ont pas été préparés au laboratoire. Ces charbons actifs issus respectivement de racines de vétiver et bagasse ont été préparés dans un four pilote fabriqué par la société NBC (Nicolas Brehm Consulting). Ils ont été caractérisés à des fins comparatives avec les échantillons préparés au laboratoire. Selon la fiche de préparation de ces échantillons, ils sont préparés par activation chimique à l'acide phosphorique ($X_P = 1$). Ils sont donc supposés être comparables avec les échantillons vetP1 et bagP1 qui sont préparés au laboratoire. Cependant, on constate que ces échantillons présentent des caractéristiques très différentes des échantillons préparés au laboratoire (tableau 2). Il est donc nécessaire d'optimiser leurs conditions de préparation.

Concernant la turbinaria et ses charbons actifs dérivés, 4 échantillons (turb-brut, turb-pyr, turb-H₂O et turbP1) ont été analysés par adsorption d'azote à 77 K. Les caractéristiques physiques sont présentées dans le tableau 2. Nous constatons que la turbinaria brute ne présente aucune porosité. Sa surface spécifique et son volume poreux sont pratiquement nuls, ou qu'elle ne contient que des macropores comme en témoigne la forme de l'isotherme (figure 21 a), caractéristique des échantillons non poreux ou macroporeux. Par contre, une fois pyrolysées et activées, nous pouvons constater le développement d'une structure poreuse. La surface spécifique est passée de 0.114 m²/g pour turb-brut à 1307 m²/g pour turbP1 et le volume poreux est passé de 0.001 cm³/g pour turb-brut à 1.316 cm³/g pour turbP1.

Nous observons aussi que l'échantillon turb-H₂O présente un volume poreux et une surface spécifique très faibles (328 m²/g et 0.242 cm³/g respectivement) par rapport à l'échantillon turbP1. Compte tenu du burn-off de 22% de l'échantillon turb-H₂O contre 50% pour les échantillons vet-H₂O et bag-H₂O préparés dans les mêmes conditions (activation à la vapeur d'eau, 800°C, 8 heures), il serait souhaitable de modifier les conditions d'activation pour l'échantillon turb-H₂O, soit en augmentant la température ou la durée d'activation afin d'avoir un niveau de burnoff aux environs des 50%. On pourrait aussi faire un traitement acide du charbon afin d'éliminer les éléments minéraux puis après lavage procéder à l'activation. Ce qui pourrait contribuer à un développement plus important de la porosité de cet échantillon. De plus, à l'instar des charbons actifs issus des racines de vétiver et de la bagasse, les charbons actifs de turbinaria ont développé une structure essentiellement mésoporeuse

avec un rapport V_{mi}/V_{tot} allant de 11% à 39%, et un diamètre moyen des pores allant de 2.6 nm à 4.02 nm.

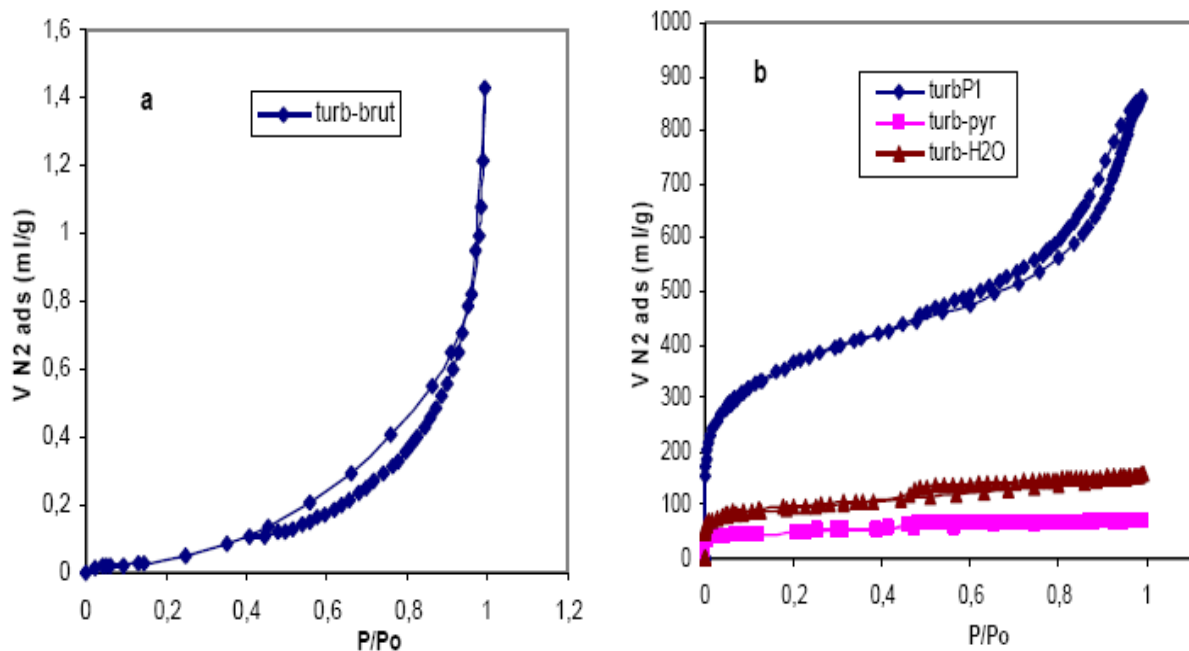


Figure 21: Isothermes adsorption/désorption de N_2 à 77 K pour la turbinaria brute et ses charbons actifs dérivés

La forme des isothermes d'adsorption/désorption de N_2 à 77 K reflète aussi cette structure mésoporeuse (figure 21 b). Les isothermes sont de type I aux faibles pressions relatives ($P/P_0 < 0.4$) et de type IV aux pressions relatives intermédiaires et élevées ($0.4 < P/P_0 < 1$) avec une boucle d'hystérèse à partir de $P/P_0 > 0.4$. Cette boucle d'hystérèse est caractéristique des échantillons dotés de structure mésoporeuse. La forme plus aplatie des isothermes des échantillons turb-pyr et turb- H_2O reflète la valeur plus élevée du rapport V_{mi}/V_{tot} (39% et 28% respectivement) que celle de l'échantillon turbP1 ($V_{mi}/V_{tot} = 11\%$). De plus, la forme de la boucle d'hystérèse de l'échantillon turbP1 se rapproche d'une forme intermédiaire type H_3 et H_4 indiquant la prédominance de pores en fente.

Table 2: Propriétés texturales des échantillons de charbons actifs préparés

Charbons	Adsorption de N ₂ à 77 K								Porosimétrie Hg			indice d'iode (mg/g)	Dimension fractale	
	S _{BET} (m ² /g)	S _{mi} (m ² /g)	S _{mi} /S _{BET} (%)	S _{ext} (m ² /g)	V _{mi} (cm ³ /g)	V _{me} (cm ³ /g)	V _{Tot} (cm ³ /g)	V _{mi} /V _{tot} (%)	D _p (nm)	V _{me} (cm ³ /g)	V _{tot} (cm ³ /g)		D _{FHHmic}	D _{FHHmes}
vet-H ₂ O	1185	894	75	291	0.36	0.33	0.69	52	2.16	3.68	4.01	508	2.44	2.74
vetP0.5	1170	1017	87	153	0.45	0.31	0.76	59	2.04	0.98	1.13	668	2.42	2.81
vetP1	1272	737	58	535	0.39	0.80	1.19	33	2.83	0.98	1.11	819	2.31	2.57
vetP1.5	1004	468	46	536	0.22	0.80	1.02	21	3.04	2.13	2.19	734	2.36	2.49
vet-pilot	555	224	40	331	0.097	0.124	0.352	27	2.53			371	2.43	2.75
vet-pyr	219	166	75	51	0.073	0.007	0.11	66	2.00					
bag-H ₂ O	1242	1026	83	216	0.42	0.27	0.69	60	2.00	4.47	5.6	1278	2.35	2.83
bagP0.5	1269	1184	93	84	0.52	0.27	0.79	65	1.90	2.41	2.78	1285	2.37	2.90
bagP1	1502	911	60	591	0.45	0.81	1.26	35	2.8	1.76	2.09	1358	2.21	2.67
bagP1.5	1492	327	22	1165	0.14	1.49	1.63	8.5	4.21	2.63	2.77	1283	2.27	2.40
bag-pilot	1030	225	22	805	0.094	0.524	0.807	12	3.14				2.46	2.61
bag-pyr	220	174	79	48	0.078	0.0168	0.119	65	2.16			275		
turb-brut	0.114	0.00	-	0.39	0.00	0.0021	0.001	-	0.03					
turb-pyr	166	99.7	60	75.9	0.042	0.038	0.108	39	2.60				2.58	2.77
turb-H ₂ O	328	156	47	172	0.069	0.131	0.242	28	2.95				2.56	2.66
turbP1	1307	363	28	944	0.144	0.871	1.316	11	4.02				2.48	2.43

Les résultats présentés dans le tableau 2 (échantillons préparés au laboratoire) sont similaires à ceux décrits dans d'autres travaux pour des charbons actifs préparés à partir d'autres précurseurs. Par exemple, les charbons actifs préparés à partir de noyaux d'abricot, graines de raisin, et des noyaux de cerise ont respectivement une S_{BET} de 1175, 487 et 836 m^2/g , (Tseng et Tseng, 2006). Les valeurs de la surface BET obtenues pour les charbons actifs préparés dans ce travail (1004 – 1502 m^2/g) sont comparables à celles de certains charbons actifs commerciaux tels que : ICI-Hydrodarco 3000 (300 – 600 m^2/g), Calgon filtrisorb 400 (1044 m^2/g), Westvaco nuchar WL (1000 m^2/g) et Witco 517 (1050 m^2/g), bien que certains charbons activés chimiquement puissent développer des surfaces spécifiques supérieures à 2500 m^2/g (Wu et al., 2005).

III.2.1.1. La dimension fractale des charbons actifs étudiés

Un objet est qualifié de fractal lorsque quelque soit l'échelle considérée, toute infime partie de son ensemble est identique au tout. Cette définition introduit la notion d'autosimilarité à toutes les échelles pour un objet fractal. Ainsi, la notion de dimension fractale est souvent utilisée en vue d'analyser les matériaux poreux dont la texture présente cette caractéristique d'autosimilarité qui ne dépend pas de l'échelle d'observation de l'objet.

Les résultats d'adsorption d'azote à 77 K et ceux de la porosimétrie par intrusion au mercure sont souvent utilisés pour déterminer la dimension fractale des charbons actifs. Plusieurs travaux indiquent qu'une dimension fractale peut être calculée pour les charbons actifs (Díaz-Díez et al., 2004 ; Cuerda-Correa et al., 2006 ; Gomez-Serrano et al. 2005 ; Khalili et al., 2000). La dimension fractale mesure le degré de rugosité ou d'irrégularité de la surface des charbons actifs.

La dimension fractale (D) d'un charbon actif est généralement significative dans l'intervalle $2 \leq D \leq 3$. Si $D = 2$, on dit que la structure poreuse de l'échantillon possède une surface lisse, et au contraire si $D = 3$, on dit que l'échantillon possède une surface irrégulière (Cuerda-Correa et al., 2006). Selon la méthode de Frenkel-Halsey-Hill, la dimension fractale peut être calculée pour deux intervalles de pression relative (P/P_0) (Garnier et al., 2005). D'une part dans l'intervalle $0 < P/P_0 < 0.1$, où le remplissage des micropores par l'azote est supposé être complet (D_{FHHmic}). D'autre part dans l'intervalle $0.1 < P/P_0 < 1$ où le remplissage des mésopores est prédominant (D_{FHHmes}). En traçant $\ln(\ln(P_0/P))$ en fonction de $\ln(V)$ (figure 22), si la pente de la droite est comprise entre -1 et -1/3, la dimension fractale (D_{FHH}) est donnée par $D-3$, et si la pente de la droite est supérieure -1/3, la dimension fractale est donnée

par $(D-3)/3$. Les dimensions fractales des charbons actifs préparés sont présentées dans le tableau 2. A basse pression relative, les dimensions fractales (D_{FHHmic}) calculées pour la série de charbons actifs de racines de vétiver sont de 2.44 (vetH₂O), 2.42 (vetP0.5), 2.31 (vetP1) et 2.36 (vetP1.5). Tandis que pour les charbons actifs de bagasse elles sont de 2.35 (bagH₂O), 2.37 (bagP0.5), 2.21 (bagP1) et 2.27 (bagP1.5).

Ces valeurs de D_{FHHmic} relativement proches de 2 indiquent que dans la région microporeuse ces échantillons présentent des surfaces plus lisses et homogènes. Cela peut être expliqué par une structure microcristalline ordonnée où les microcristallites du graphite sont bien orientées (Diaz-Diez et al., 2004 ; Cuerda-Correa et al., 2006).

Par contre, à pression relative élevée dans le domaine des mésopores, les dimensions fractales (D_{FHHmes}) calculées pour certains échantillons sont relativement proches de 3 : 2.74 (vetH₂O), 2.81 (vetP0.5), 2.83 (bagH₂O), 2.90 (bagP0.5) et 2.67 (bagP1). Ces valeurs de D_{FHHmes} indiquent que dans la région des mésopores ces échantillons ont des surfaces plus irrégulières. Cela peut s'expliquer par la présence d'une structure microcristalline désordonnée où les microcristallites du graphite sont aléatoirement orientées (Diaz-Diez et al., 2004 ; Cuerda-Correa et al., 2006).

La figure 23 permet aussi de constater que la dimension fractale diminue avec l'augmentation de X_P dans la région des micropores et des mésopores. Ce qui laisse croire que l'action de l'acide phosphorique contribue non seulement à la création de la porosité, mais aussi au lissage des pores.

Quant aux échantillons issus de la turbinaria, nous pouvons constater que les dimensions fractales sont plus faibles. Les valeurs de D_{FHHmic} calculées pour les micropores sont : 2.58 (turb-pyr), 2.56 (turb-H₂O) et 2.48 (turbP1). Pour les mésopores, les valeurs de D_{FHHmes} sont : 2.77 (turb-pyr), 2.66 (turb-H₂O) et 2.43 (turb-P1). A partir de ces valeurs de la dimension fractale plus proches 2, nous pouvons déduire que les échantillons de charbons issus de la turbinaria ont des surfaces lisses sauf pour les échantillons turb-pyr et turb-H₂O qui présentent des surfaces plus rugueuses dans la région des mésopores.

D'une manière générale, les dimensions fractales des échantillons issus de la turbinaria sont plus faibles que celles des échantillons issus de racines de vétiver et de bagasse. Cette différence pourrait être expliquée par un réseau plus riche en carbone graphitique que ceux issus de la turbinaria pour les échantillons issus de racines de vétiver et de bagasse (tableau 5).

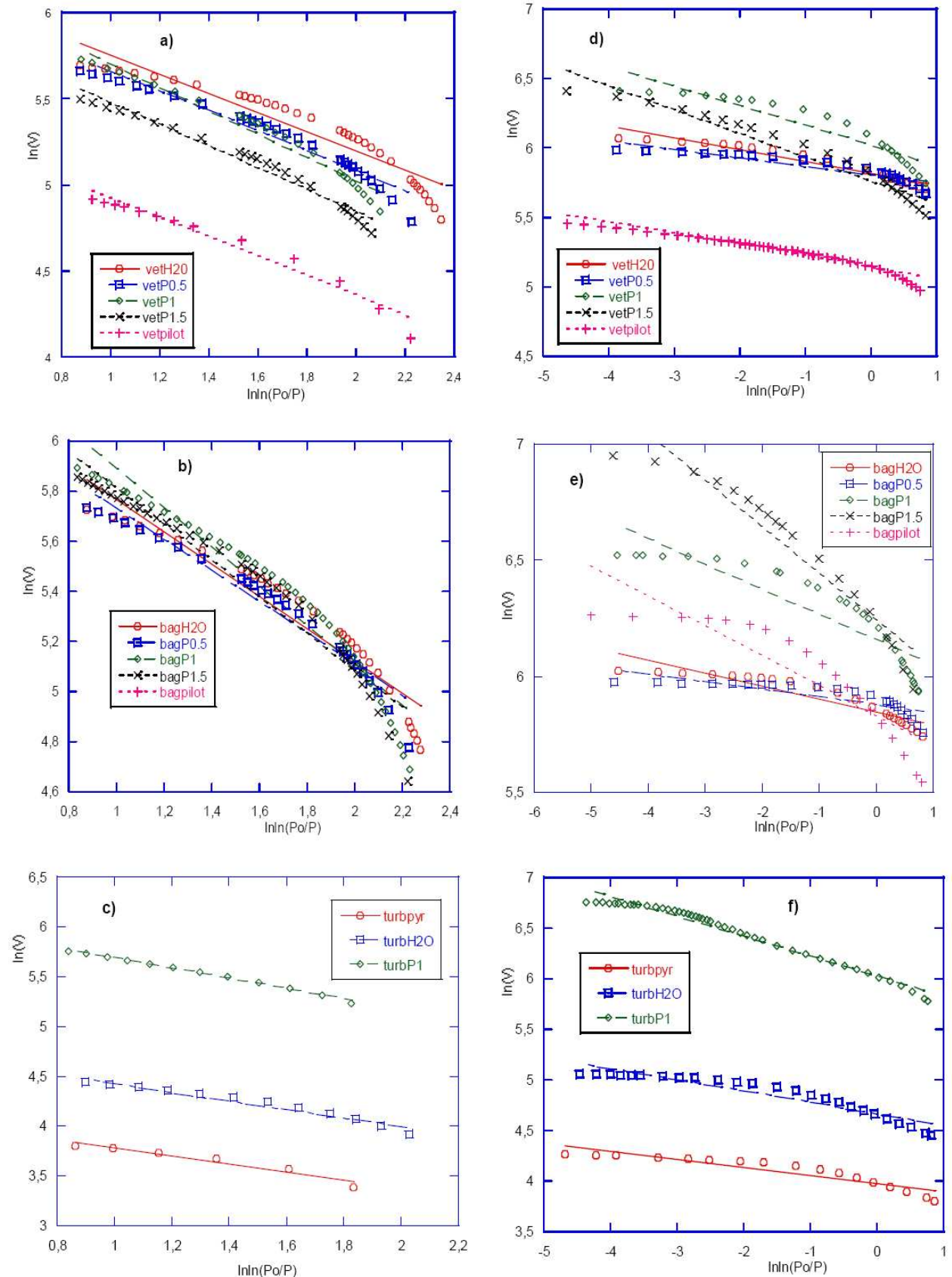
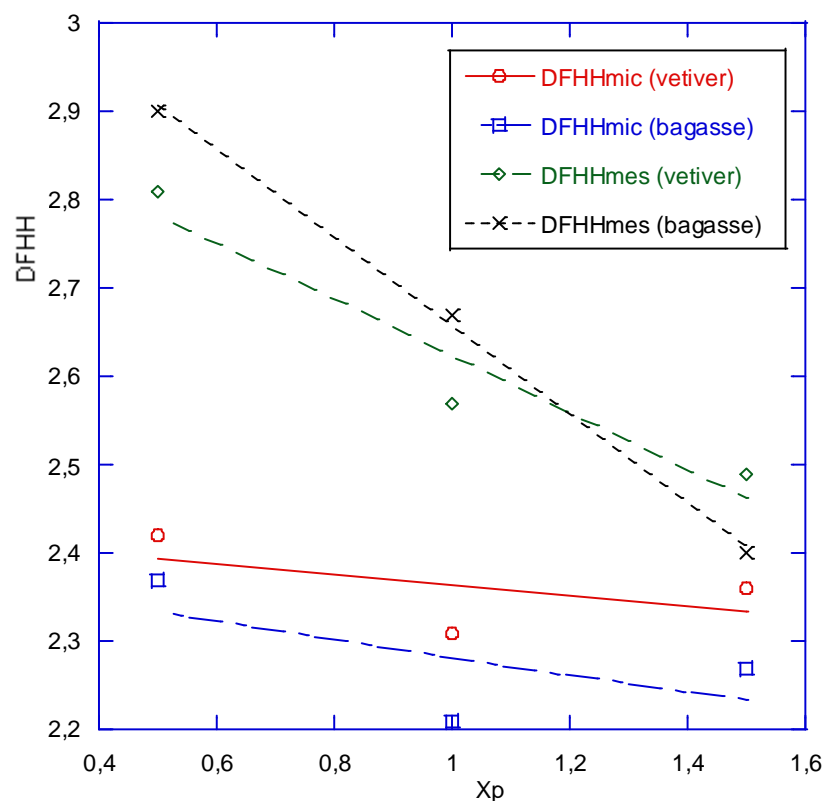


Figure 22: $\ln(V)$ en fonction $\ln \ln(P_0/P)$: (a), (b) et (c) pour $0 < (P/P_0) < 0.1$ et (d), (e) et (f) pour $0.1 < (P/P_0) < 1$ à partir des données d'adsorption de N_2 à 77 K

Figure 23: Variation de la dimension fractale en fonction de X_p

III.2.1.2. Microscopie électronique à balayage

Les charbons actifs étudiés ont été observés au microscope électronique à balayage. Les images de la figure 24 montrent la topographie d'échantillons issus de racines de vétiver et de turbinaria. Ces photos mettent en évidence la morphologie de la structure poreuse des échantillons. Sur ces images nous pouvons observer l'effet de l'activation sur la texture et la porosité des charbons. Comme nous l'avons déjà signalé, nous pouvons constater que la taille des pores augmente avec l'augmentation du ratio X_p pour les charbons de racines de vétiver et de bagasse (annexe 10). Nous pouvons aussi observer que la turbinaria brute présente une structure assez particulière (un réseau étoilé) qu'elle conserve même après la carbonisation.

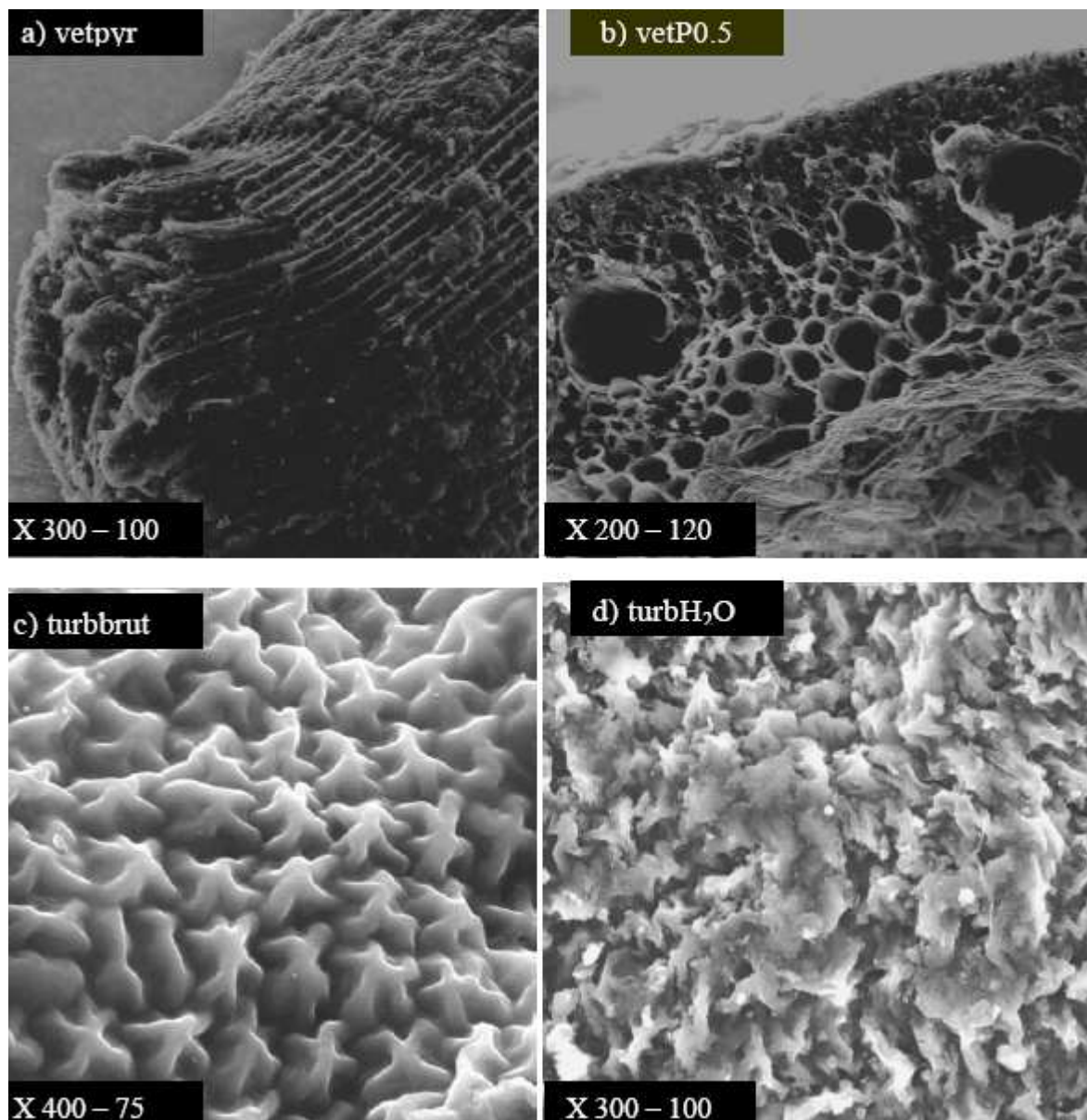


Figure 24 : Observation au Microscope Electronique à Balayage de charbons actifs de racines de vétiver et de turbinaria

III.2.2. Proposition d'une nouvelle méthode de calcul de la surface spécifique

Les travaux de Brouers et al. (2005) ainsi celui de Gaspard et al. (2007) ont montré qu'à basse pression relative (P/P_0), pour beaucoup de matériaux microporeux les résultats d'adsorption d'azote à 77 K peuvent être analysés avec la relation de Freundlich ($K_F P^\alpha$), dans laquelle α a une valeur limite ($\alpha \leq 0.2$). Nos résultats sont présentés en utilisant cette relation dans l'intervalle de pression relative allant de 0 à 0.3, dans laquelle les isothermes

d'adsorption peuvent être décrites par l'équation de Freundlich. Des valeurs de K_F de 409, 572, 520, 375, 368, 441, et 358 sont ainsi obtenues respectivement pour les échantillons bagP0.5, bagP1, bagP1.5, bagH₂O, vetP0.5, vetP1, vetP1.5 et vetH₂O (tableau 3). Des valeurs de α de 0.121, 0.139, 0.142, 0.106, 0.110, 0.138, 0.130 et 0.078 sont respectivement obtenues pour les échantillons bagP0.5, bagP1, bagP1.5, bagH₂O, vetP0.5, vetP1, vetP1.5 et vetH₂O (tableau 3). Comme cela a été précédemment observé (Brouers et al., 2005, Gaspard et al., 2007), la valeur de l'exposant α augmente avec la distribution de la taille des micropores, ce qui correspond à une diminution de l'énergie d'adsorption. L'augmentation du ratio d'H₃PO₄ conduit à la formation de mésopores et à l'élargissement des micropores, par conséquent à une augmentation de la valeur de α . La surface BET de nos échantillons qui sont pour la plupart mésoporeux est une fonction linéaire de K_F (figure 25).

Tableau 3 : Valeurs théoriques de $a_0 = 1/a$ calculées à partir des données expérimentales ($a_{0\text{exp}}=S_{\text{BET}}/K_F$), de l'équation (50) ($a_0(c_2)$) et de l'équation (51) ($a_0(c \rightarrow \infty)$)

Echantillons	S_{BET} (m ² /g)	K_F (cm ³ /g)	α	S_F (m ² /g)	$a_{0\text{exp}}=S_{\text{BET}}/K_F$ (cm ³ /m ²)	$a_0(c_2)$ (cm ³ /m ²)	$a_0(c \rightarrow \infty)$ (cm ³ /m ²)
Bag P0.5	1269	409	0.122	1222	3.10	3.17	3.07
Bag P1	1502	486	0.139	1505	3.17	2.98	2.85
BagP1.5	1492	475	0.142	1368	2.96	2.96	2.83
BagH ₂ O	1242	395	0.106	1138	3.14	3.17	3.07
VétP0.5	1170	368	0.110	1119	3.18	3.14	3.04
VétP1	1272	420	0.138	1232	3.02	2.98	2.85
VetP1.5	1004	327	0.130	951	3.07	3.02	2.91
VetH ₂ O	1185	358	0.078	1178	3.31	3.02	2.91
VH1	452	128	0.048	458	3.53	3.59	3.53
VH2	501	143	0.050	509	3.50	3.57	3.51
VH4	576	165	0.054	580	3.49	3.53	3.47
VH8	306	97	0.103	300	3.15	3.15	3.05
VC2	576	162	0.050	577	3.55	2.97	3.51
VC3	735	205	0.050	730	3.58	2.97	3.51

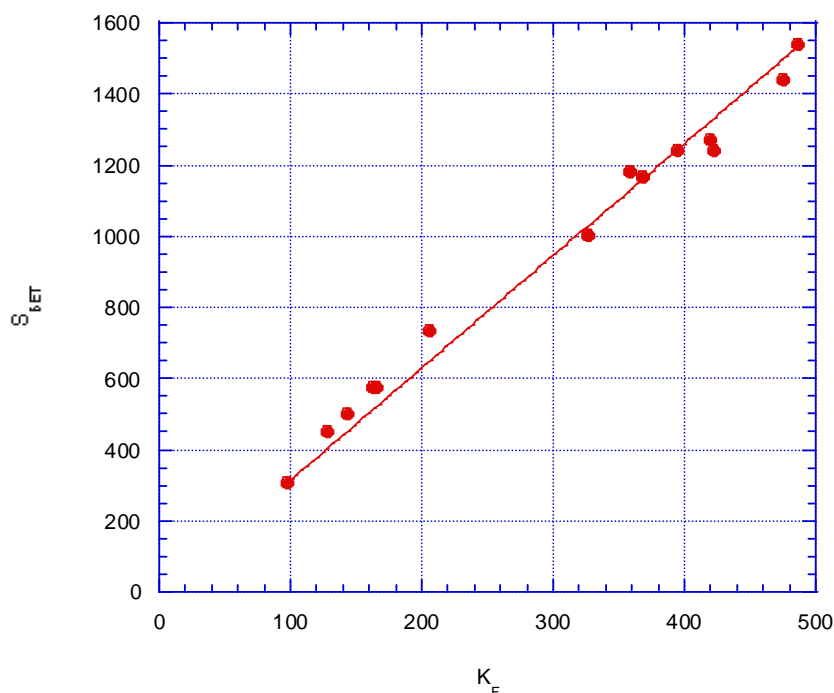


Figure 25: S_{BET} en fonction de K_F , pour les charbons actifs de bagasse et de racines vétiver, et des échantillons provenant d'un précédent travail (Gaspard et al., 2007)

L'équation BET et celle de Freundlich sont issues toutes les deux de l'expression de Langmuir (Zeldowitsh, 1935, Brunauer et al., 1938) :

$$n = \frac{(n_m)b(P/P_0)}{1 + b(P/P_0)} \quad (37)$$

Où P représente la pression partielle d'équilibre, P_0 est la pression de saturation, n est le nombre de molécules adsorbées, n_m est le nombre de molécules adsorbées dans une monocouche et b est une constante liée à l'énergie d'adsorption

L'expression de Langmuir (Langmuir, 1916) communément dérivée d'une approche cinétique suppose un mécanisme d'adsorption homogène sur une monocouche. Zeldowitsh, (1935), a montré qu'elle peut être étendue à des surfaces hétérogènes considérées comme étant une surface composite, composée de plusieurs parties homogènes ce qui conduit à l'expression de Freundlich :

$$n = K_F \left(\frac{P}{P_0} \right)^\alpha \quad (38)$$

K_F et α sont respectivement la constante et l'exposant de Freundlich.

En supposant une adsorption homogène mais en multicouches, Brunauer, Emmett et Teller (1938), ont développé l'expression suivante à partir de l'approche de Langmuir:

$$n = n_m \times \frac{cP}{(P_0 - P) \left[1 + (c-1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (39)$$

n_m est le nombre de molécules adsorbées sur une mono couche, et c est une constante liée à la différence de la chaleur d'adsorption de la première couche et celle des autres couches.

Le modèle suppose qu'un nombre aléatoire de molécules peut être accumulé sur chaque site d'adsorption et l'adsorption se fait en multicouches avant même que la couverture en monocouche soit complète.

La superposition des deux modèles a été donnée dans un domaine donné de pressions relatives indiquant que les valeurs de n calculées par les deux modèles sont égales. Nous pouvons alors écrire :

$$K_F \left(\frac{P}{P_0} \right)^\alpha = \frac{S_{BET}}{S_{N_2} N} \frac{cP}{(P_0 - P) \left[1 + (c-1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (40)$$

Nous rechercherons ainsi, s'il existe un intervalle de pression dans lequel la corrélation $K_F = a S_{BET}$ observée expérimentalement existe. Cette démonstration a fait l'objet d'une publication (Passe-Coutrin et al., 2008).

Aussi, la surface BET est donnée par $S_{BET} = n_m S_{N_2} N$, N étant la constante d'Avogadro et S_{N_2} l'aire d'une molécule de N_2 adsorbée à la surface.

Soit $x = P/P_0$, le facteur de corrélation a est donné par:

$$a = \frac{1}{S_{N_2} N} \frac{c x^{(1-\alpha)}}{(1-x)[1+(c-1)x]} \quad (41)$$

$$a = \frac{1}{S_{N_2} N} f(x) \quad (42)$$

$$\text{avec } f(x) = \frac{c x^{(1-\alpha)}}{(1-x)[1+(c-1)x]} \quad (43)$$

Nous avons étudié les domaines des valeurs de x , a et c pour lesquels $f(x)$ est constant.

Tout d'abord, en se basant sur les informations de la littérature (Rouquerol et Rouquerol, 1999), pour l'adsorption de N_2 , la formule BET est valable dans un intervalle de pression relative (P/P_0) allant de 0.01 à 0.30. Notre démonstration sera donc limitée à cet intervalle.

$f'(x)$, la dérivée de $f(x)$, peut être déterminée:

$$f'(x) = \frac{c x^\alpha [x^2(c-1)(\alpha+1) - x(c-2)\alpha + (1-\alpha)]}{(1-x)^2 [1+(c-1)x]^2} \quad (44)$$

$$\text{Si } c > c_2 = 2 \frac{1 + \sqrt{1 - \alpha^2}}{\alpha^2} \quad (45)$$

Il y a deux racines possibles pour une équation de second degré: x_1 et x_2 dont les expressions sont les suivantes :

$$x_1 = \frac{\alpha(c-2) - \sqrt{\alpha^2 c^2 - 4c + 4}}{2(c-1)(\alpha+1)} \quad (46)$$

$$\text{et } x_2 = \frac{\alpha(c-2) + \sqrt{\alpha^2 c^2 - 4c + 4}}{2(c-1)(\alpha+1)} \quad (47)$$

$f(x_1)$ et $f(x_2)$ peuvent être ainsi calculés:

$$f(x_1) = \frac{c[2(\alpha+1)]^{(\alpha+1)}(c-1)^\alpha [(c-2)\alpha - \sqrt{\alpha^2 c^2 - 4c + 4}]^{(1-\alpha)}}{(c\alpha + 2c - 2 + \sqrt{\alpha^2 c^2 - 4c + 4})(2 + c\alpha - \sqrt{\alpha^2 c^2 - 4c + 4})} \quad (48)$$

$$\text{et } f(x_2) = \frac{c[2(\alpha+1)]^{(\alpha+1)}(c-1)^\alpha [(c-2)\alpha + \sqrt{\alpha^2 c^2 - 4c + 4}]^{(1-\alpha)}}{(c\alpha + 2c - 2 - \sqrt{\alpha^2 c^2 - 4c + 4})(2 + c\alpha + \sqrt{\alpha^2 c^2 - 4c + 4})} \quad (49)$$

Si $f(x_1)$ reste proche de $f(x_2)$ avec des valeurs de x allant de 0.01 à 0.3, alors, on peut définir une fonction f quasi constante. La détermination des limites de $f(x_1)$ et de $f(x_2)$ quand $c \rightarrow \infty$ donne les résultats suivants :

$$\lim_{c \rightarrow \infty} f(x_1) = +\infty \quad \text{et} \quad \lim_{c \rightarrow \infty} f(x_2) = \frac{(\alpha+1)^{\alpha+1}}{\alpha^\alpha}$$

Il apparaît que $f(x_1)$ peut devenir très grand. Mais, en étudiant l'influence du paramètre c plus précisément, il est possible de montrer que x_1 sort de l'intervalle intéressant. La courbe montrant la fonction $f(x)$ est tracée pour 4 valeurs du paramètre c ($0.5c_2$, c_2 , $2c_2$, $500c_2$) et pour α égal à 0.18 (figure 26). $f(x_1)$ tend vers l'infini quand x_1 tend vers zéro pour les valeurs de c les plus élevées. On peut alors supposer que la valeur de x_1 diminue suffisamment pour être en dessous de 0.01 lorsque $f(x_1)$ devient très grand. Cette valeur ($x_1 = 0.01$) est le point limite de l'intervalle pour le calcul de la surface BET. La valeur de c , c_1 , pour laquelle x_1 est en dessous de 0.01 est déterminée, c_1 est supérieur à c_2 mais leurs valeurs sont très proches (tableau 4).

C'est ainsi que l'on a pu considérer que $f(x_2)$ représentera la valeur de la fonction $f(x)$ pour laquelle la corrélation existe, quelque soit la valeur de c .

$$\text{avec } a = \frac{f(x_2)}{S_{N2N}} \quad (50)$$

et $f(x_2)$ étant une fonction quasi constante, alors la valeur de a peut être calculée en utilisant l'expression :

$$a = \frac{1}{S_{N2N}} \frac{(\alpha + 1)^{\alpha+1}}{\alpha^\alpha} \quad (51)$$

Pour des valeurs de α comprises entre 0.01 et 0.2, quelque soit la valeur de c , on constate que a varie très peu (figure 27). Ceci est confirmé par le calcul de $a_0 = 1/a$ pour $c = c_2$ et $c \rightarrow \infty$, montrant la très faible variation de a_0 avec c (tableau 4), et aussi une bonne corrélation avec les valeurs de $a_0 = S_{BET}/K_F$ calculées à partir des données expérimentales (tableau 4).

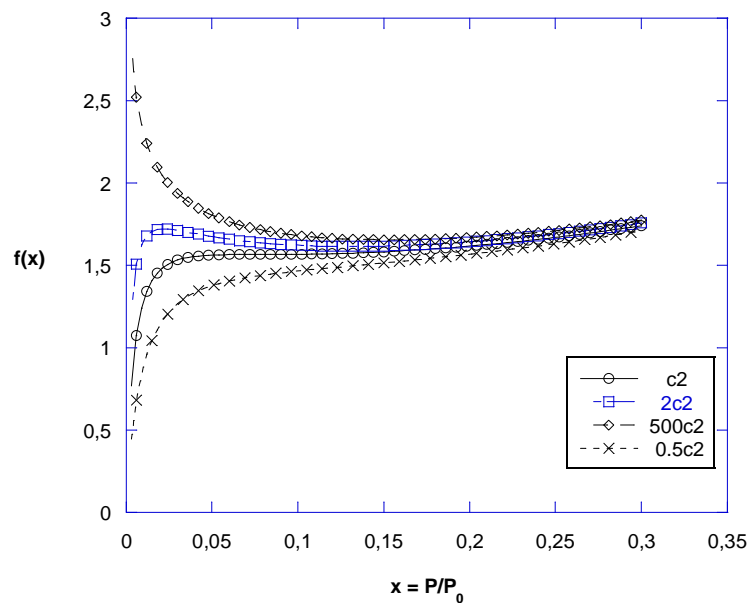
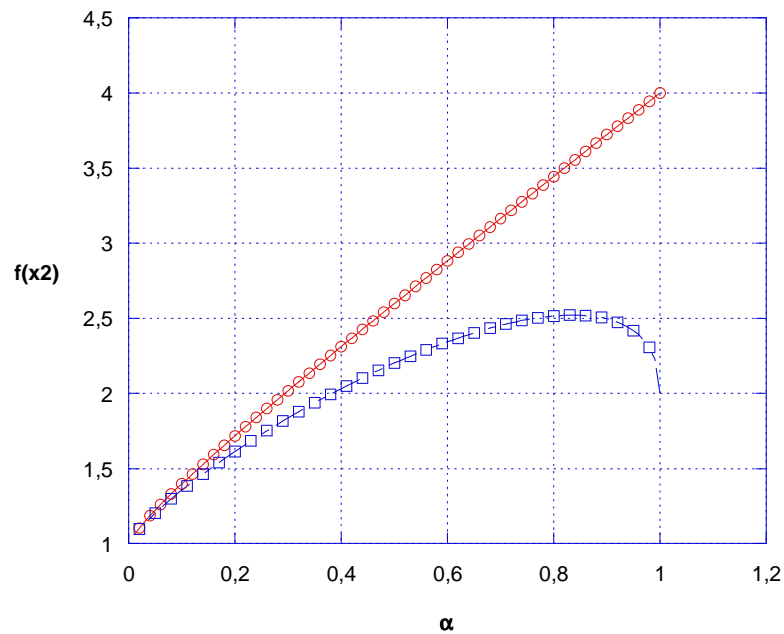


Figure 26: Courbe représentative de la fonction $f(x)$ pour différentes valeurs de c calculées à partir de l'équation (45)

Tableau 4: Valeurs théoriques de c calculées à partir de l'équation BET, c_2 à partir de l'équation (45)

Echantillons	α	c (exp)	c_2	c_1	D_{FHH}
BagP0.5	0.121	266	271.8	274.1	2.61
BagP1	0.139	140	206.6	207.7	2.55
BagP1.5	0.142	150	196	196.9	2.52
Bag H2O	0.106	453	355	359.7	2.68
VétP0.5	0.110	317	328.4	332.2	2.68
Vét P1	0.139	200	207.5	208.6	2.52
Vét P1.5	0.130	229	235.3	236.9	2.57
Vét H2O	0.0781	1297	654.8	676.4	2.44

Figure 27: variation de $f(x_2)$ comme étant une fonction de α pour $c = c_2$ () et $c \rightarrow \infty$ (o)

Finalement, l'expression précédente nous permet de proposer une nouvelle méthode de calcul de la surface spécifique S_F dépendant de K_F (cm^3/g) et de α (Passe-Coutrin et al., 2008):

$$S_F = K_F S_{N_2} N \frac{\alpha^\alpha}{(\alpha + 1)^{\alpha+1}} \frac{1}{22400} \quad (52)$$

Ainsi, pour nos échantillons de charbons actifs préparés, de même que pour d'autres échantillons d'une précédente étude (Gaspard et al., 2007), les valeurs de la surface spécifique (S_F) calculées à partir de cette nouvelle équation proposée sont très proches des valeurs obtenues par l'équation BET (S_{BET}), (tableau 3).

III.2.3. Relation entre la dimension fractale des charbons et les paramètres de Freundlich

Les travaux de Tatlier et Erdem-Senatalar (1999) démontrent que la dimension fractale D des charbons actifs est liée à l'exposant α de Freundlich par une relation linéaire de la forme $\alpha = (D-1)k$, où k est une constante qui dépend de l'adsorbat et D la dimension fractale calculée à l'aide de la méthode proposée par Ismail et Pfeifer (1994). Une autre relation similaire entre D et α a été proposée par Ehrburger-Dolle (1997) en utilisant la puissance ν de la dérivée de l'isotherme de Freundlich ; $\nu = \alpha - 1 = (D-4)/2$, avec $\alpha = (D/2) - 1$.

La figure 28 met en évidence la relation linéaire qui existe entre α et la dimension fractale D calculée pour nos échantillons (tableau 4) en utilisant la méthode de Pfeifer (Ismail et Pfeifer, 1994). L'exposant α de Freundlich peut être écrit comme une fonction linéaire de D , $\alpha = lD - m$. Toutefois, les valeurs de l et m sont différentes de celles proposées par la littérature (Tatlier et Erdem-Senatalar, 1999 ; Ehrburger-Dolle, 1997). La compréhension de leur signification dépasse le cadre de cette étude, et fera l'objet d'autres investigations. La signification physique et l'utilité de la dimension fractale, lorsqu'elle est appliquée à l'étude des charbons actifs, fait encore l'objet de débats. Toutefois, on peut proposer que la surface spécifique puisse être exprimée comme une fonction de la dimension fractale D , ce qui permet de renforcer le lien existant entre les paramètres de structure et la dimension fractale et aussi d'enrichir le sens que l'on peut donner à D .

$$S_F = \frac{1}{22400} K_F S_N 2^N \frac{(lD - m)^{lD - m}}{(lD - m + 1)^{lD - m + 1}} \quad (53)$$

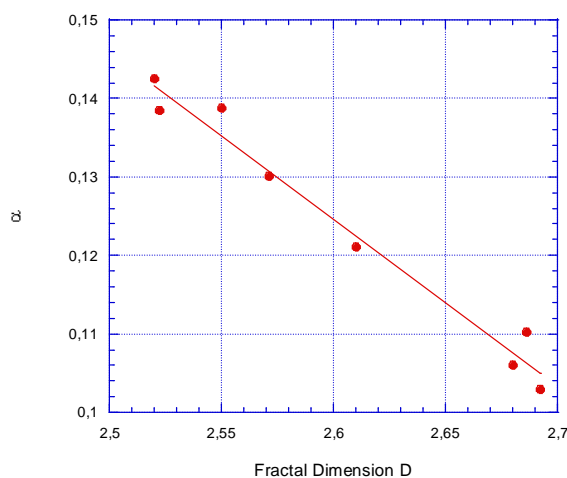


Figure 28: L'exposant α de Freundlich en fonction de la dimension fractale D pour les échantillons de charbons actifs préparés

III.2.4. Propriétés chimiques des charbons actifs

Les principales propriétés chimiques des échantillons préparés sont présentées dans les tableaux 5 et 6. La méthode d'analyse XPS a été utilisée pour étudier la nature et la concentration des principaux groupes fonctionnels qui sont formés à la surface des charbons actifs préparés. Par cette méthode, chaque groupe chimique est caractérisé par une énergie de liaison bien précise qui correspond à des pics bien précis. Les spectres C_{1s} (figure 29 a) nous ont permis d'identifier d'une part, cinq pics correspondant respectivement aux : groupements type graphitique (284.1 – 284.4 eV), groupements hydroxyles, alcool et/ou carbone aromatique (284.8 – 285.2 eV), groupements carbonyles (285.5 – 286.1 eV), groupements carboxyles et esters (286.3 – 287.6 eV) et un pic correspondant aux liaisons de transition (π - π^*) des groupes aromatiques (289.5 – 290.0 eV) (Min-Woo Jung et al., 2001; Laszlo et al., 2001 ; Figaro et al., 2006). D'autre part, les spectres O_{1s} (figure 29 b) mettent en évidence 3 pics correspondant aux groupements chimiques suivants: les fonctions C=O (530 – 531.6 eV), les fonctions C-OH ou C-O-C (532.7 – 533.3 eV) et le troisième pic qui correspond à l'oxygène chimisorbé (534.8 – 535.7 eV) (Laszlo et al., 2001 ; Figaro et al., 2006). Au moyen d'un logiciel approprié il est possible de déterminer la proportion de chaque groupement fonctionnel présent à la surface de l'échantillon analysé.

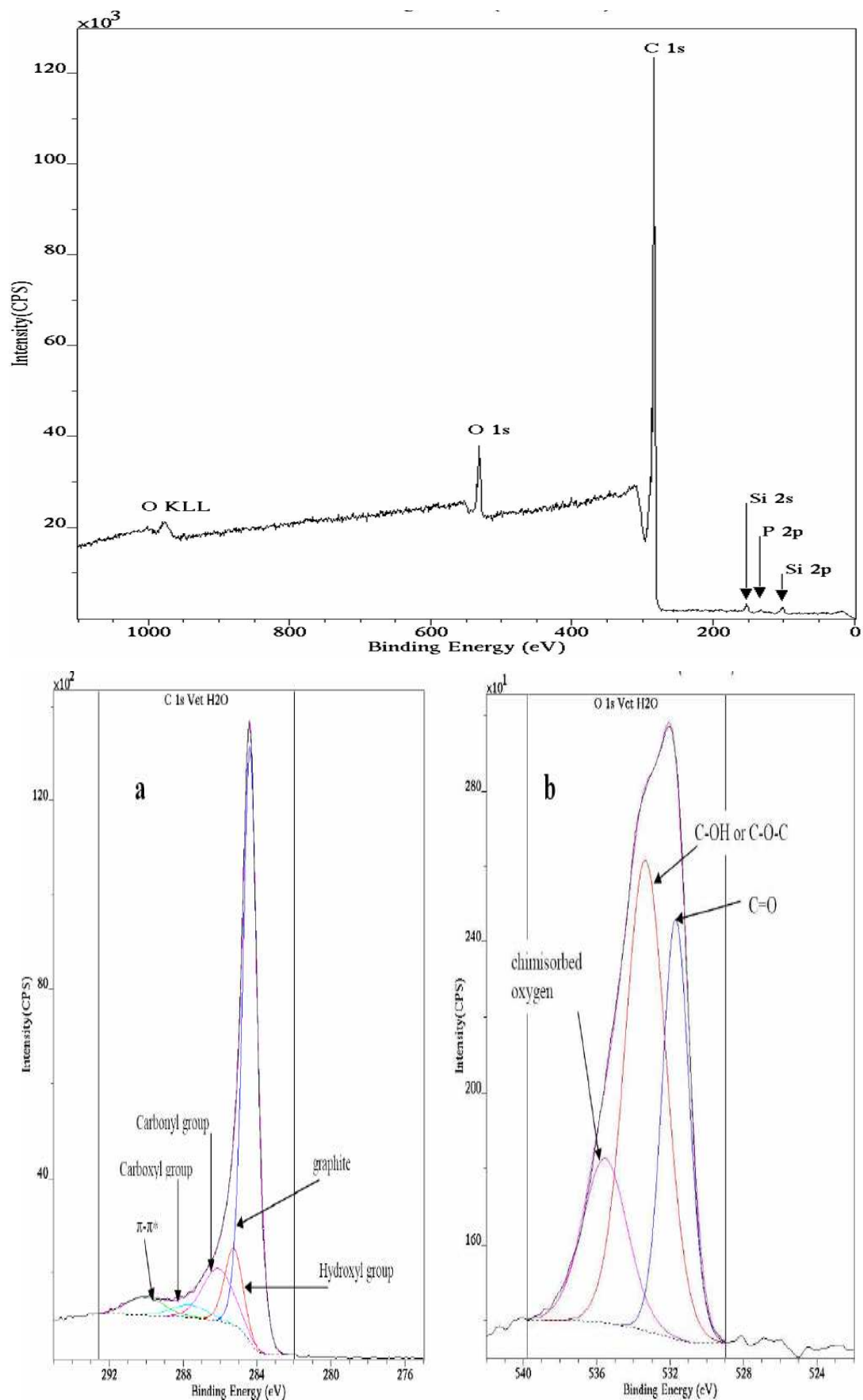


Figure 29: Spectres XPS C_{1s} (a) et O_{1s} (b) du charbons actif vet H_2O

Tableau 5: Les principaux groupes fonctionnels de surface des charbons actifs déterminés par XPS à partir des spectres C_{1s} et O_{1s} (%)

Echantillons	<i>Groupements fonctionnels de surface à partir des spectres C_{1s}</i>					<i>Groupements fonctionnels de surface à partir des spectres O_{1s}</i>		
	Graphite 284.1 – 284.4 eV	Groupes hydroxyles 284.8 – 285.2 eV	Groupes carbonyles 285.5 – 286.1 eV	Groupes carboxyles 286.3 – 287.6 eV	π - π^* 289.5 – 290.0 eV	C=O 530 – 531.6 eV	C-OH or C-O-C 532.7 – 533.3 eV	Oxygène chimisorbé 534.8 – 535.7 eV
vet-H ₂ O	67.96	10.64	12.58	3.47	5.36	29.85	50.70	19.44
vetP0.5	60.45	12.44	15.00	6.33	5.78	21.23	48.48	25.01
vetP1.1	61.86	12.89	12.18	6.85	6.23	26.71	56.60	12.12
vetP1.5	65.21	11.86	10.64	6.46	5.82	35.90	39.28	24.82
vet-pilot	50.46	15.19	15.89	10.61	7.26	36.15	41.30	22.56
vet-pyr	61.06	12.65	17.86	4.35	4.08	11.55	47.42	31.97
bag-H ₂ O	64.36	11.87	13.69	4.97	5.11	25.06	59.64	15.30
bagP0.5	55.92	18.91	14.43	5.87	4.87	22.40	47.04	25.05
bagP1.1	56.32	14.89	14.52	7.67	6.61	21.23	51.67	23.52
bagP1.5	66.25	12.43	8.60	6.78	5.94	34.69	43.35	21.97
bag-pilot	48.68	14.95	25.49	7.83	3.03	9.42	38.83	34.81
bag-pyr	63.40	18.09	10.81	4.99	2.71	18.82	49.77	27.53
turb-brut	37.27	23.60	25.29	13.64		24.70	53.18	22.12
turb-H ₂ O	20.77	23.29	38.12	10.84	6.98	10.66	43.39	29.78
turb-P1	55.21	14.80	20.04	5.49	4.46	27.61	43.75	23.18

Tableau 6: analyse chimique des échantillons

Echantillons	Composition élémentaire (%)			Groupes acides (meq/g)	Groupes basiques (meq/g)	pH _{pzc}
	C	O	O/C			
vet-H ₂ O	76.60	13.31	0.17	0.43	6.50	11.5
vetP0.5	84.99	11.35	0.13	1.75	0.31	4.61
vetP1.1	85.95	9.91	0.11	2.02	0.125	3.75
vetP1.5	89.07	7.98	0.08	4.11	0.18	3.44
vet-pilot	78.51	15.83	0.20	3.78	0.125	4.3
vet-pyr	78.73	14.21	0.18	-	5.10	11.5
bag-H ₂ O	75.69	14.82	0.19	0.51	0.65	8.04
bagP0.5	87.06	9.06	0.10	1.755	0.25	3.83
bagP1.1	87.71	9.05	0.10	2.025	0.187	3.79
bagP1.5	88.88	7.92	0.09	2.227	0.062	3.52
bag-pilot	80.13	16.23	0.20	4.353	0.35	3.25
bag-pyr	81.44	11.66	0.14	0.68	0.35	7.04
turb-brut	64.57	29.26	0.45			
turb-H ₂ O	43.02	25.70	0.59	-	11.1	12.1
turb-P1	87.15	6.91	0.07	1.423	0.472	4.0

Nous pouvons observer à partir des résultats du tableau 5 que les charbons activés physiquement sont plus riches en carbone graphitique (68% et 64.36% respectivement pour vet-H₂O et bag-H₂O) que les échantillons obtenus par activation chimique. Nous constatons aussi que le carbone graphitique augmente avec la proportion d'acide phosphorique utilisée (X_P) pour les échantillons activés chimiquement (60.45%, 61.86%, 65.21 % pour vetP0.5, vetP1 et vetP1.5 respectivement ; 55.92%, 56.32% et 66.25% pour bagP0.5, bagP1 et bagP1.5 respectivement). Par contre, le phénomène inverse est observé pour les groupements carboxyles: ils sont en plus faible proportion pour les échantillons vet-H₂O et bag-H₂O (3.47% et 4.97% respectivement) mais plus élevés chez les charbons activés avec H₃PO₄ (6.33%, 6.85%, 6.46% pour vetP0.5, vetP1 et vetP1.5 respectivement, puis de 5.87%, 7.67%, 6.78% pour bagP0.5, bagP1 et bagP1.5 respectivement). Le même phénomène est observé pour les groupements hydroxylés ; leur teneur est plus faible chez les échantillons vet-H₂O et bag-H₂O (10.64% et 11.87% respectivement) et plus élevé pour bagP0.5, bagP1 et bagP1.5 (18.91%, 14.89% et 12.43% respectivement) et pour vetP0.5, vetP1 et vetP1.5 (12.44%, 12.89% et 11.86% respectivement). Le tableau 5 montre aussi l'importance des groupes C=O, C-OH et C-O-C à la surface des charbons actifs préparés. Les groupements C=O sont plus importants sur les échantillons vetP1.5 (35.90%) et bag-P1.5 (34.69%) alors que les fonctions C-OH et C-O-C sont en proportion plus élevée sur les échantillons vetP1.1 et bag-H₂O (56.6% et 59.64% respectivement). D'autre part, le tableau 6 montre que les groupements basiques déterminés par la méthode de Boehm et le pH_{PZC} diminuent quand X_P augmente, tandis que le total des groupements acides augmente avec l'augmentation de X_P .

Les groupements fonctionnels sont une des caractéristiques très importantes des charbons actifs. Ils déterminent les propriétés de surface des charbons et par conséquent, leur qualité soit comme échangeurs d'ions, catalyseurs, supports catalytiques ou comme adsorbants (Budinova et al., 2006). L'oxygène des groupes fonctionnels ainsi que les paramètres acido-basiques, sont présentés au tableau 6. Les groupes basiques sont beaucoup moins importants pour les échantillons obtenus par activation chimique et plus élevés chez les échantillons activés physiquement. L'inverse est observé pour les groupes acides. Ceci est en accord avec les valeurs de pH_{PZC} . Les charbons activés avec H₃PO₄ ont des pH_{PZC} compris entre 3.5 et 4.7 alors que vet-H₂O et bag-H₂O ont des valeurs de $pH_{PZC} = 11.5$ et 8.04 respectivement.

Le rapport oxygène/carbone (O/C en %) indique le degré d'oxydation de la surface des charbons actifs. Il est plus élevé pour les échantillons vet-H₂O (0.17%) et bag-H₂O (0.19%) que pour les échantillons chimiquement activés pour lesquels (O/C) varie de 0.08% à 0.13%.

L'analyse XPS a aussi été réalisée sur la turbinaria brute (turb-brut) et sur ses charbons actifs dérivés (turb-H₂O et turbP1). Nous pouvons observer que le carbone graphitique est beaucoup moins important particulièrement turb-brut (37.2 %) et turb-H₂O (20.7 %) comparativement aux échantillons issus de racines de vétiver et de la bagasse. Ceci peut s'expliquer par le fait que turb-brut et turb-H₂O sont plus pauvres en carbone élémentaire (64.5 % et 43 % respectivement) que tous les autres échantillons (tableau 6). De ce fait, ils ont un rapport O/C beaucoup plus élevé. Par contre, pour les deux charbons actifs issus de la turbinaria brute (turb-H₂O et turbP1) tous les groupes fonctionnels de surface résultant de la déconvolution du carbone C_{1s} sont en proportion supérieure à ceux obtenus pour les charbons actifs issus de racines de vétiver et de la bagasse. Cela pourrait être dû à la plus forte teneur en oxygène de ces échantillons.

En effet, chez la plupart des algues brunes marines, les groupements de surfaces les plus importants sont les groupements carboxyles et sulfatés. Ces groupements servent de site de liaison pour l'adsorption des polluants (Schiewer et Wong, 2000). Cependant dans le cas de la turbinaria brute, ce sont les groupements carbonyles (25.29%) et hydroxyles (23.6%) qui sont les plus importants, ensuite viennent les groupements carboxyles (13.6%). Il semblerait donc que la turbinaria ait une particularité par comparaison aux autres algues brunes marines. D'autres méthodes d'analyse comme la FTIR seraient nécessaires pour confirmer ces résultats.

Dans la suite seront étudiés l'adsorption en phase liquide ainsi que l'influence des groupements chimiques de surface sur le processus d'adsorption.

III.2.5. L'adsorption en phase liquide

III.2.5.1. L'indice d'iode

Pour un charbon actif donné, l'indice d'iode exprimé en mg d'iode/g de charbon actif est souvent considéré comme une mesure de sa capacité à adsorber des molécules de faible poids moléculaire et permet une estimation approchée de la surface spécifique (Juang et al., 2002). Ainsi, les indices d'iode des charbons actifs préparés ont été calculés et présentés dans le tableau 2. Nous pouvons constater que les indices d'iode augmentent avec X_P pour atteindre un maximum pour X_P = 1, puis diminuent lorsque X_P = 1.5 (figure 30). Cela confirme que le ratio X_P = 1 est le ratio maximum d'H₃PO₄ pour des caractéristiques

optimales. De tels comportements ont été décrits dans d'autres études (Molina-Sabio and Rodríguez-Reinoso, 2004), où les meilleures caractéristiques sont obtenues pour X_P compris entre 0.5 et 1.4. Nous pouvons aussi observer que l'adsorption de I_2 suit la même tendance pour les deux séries de charbons actifs. Par contre, on constate que les charbons actifs de racines de vétiver ont des indices d'iode plus faibles que ceux issus de la bagasse. Ce qui laisserait supposer que ces derniers sont plus aptes pour l'adsorption des molécules de faible poids moléculaire que ceux de vétiver. Ce raisonnement est en accord avec les proportions plus importantes de micropores observées pour les échantillons bagH₂O et bagP0.5.

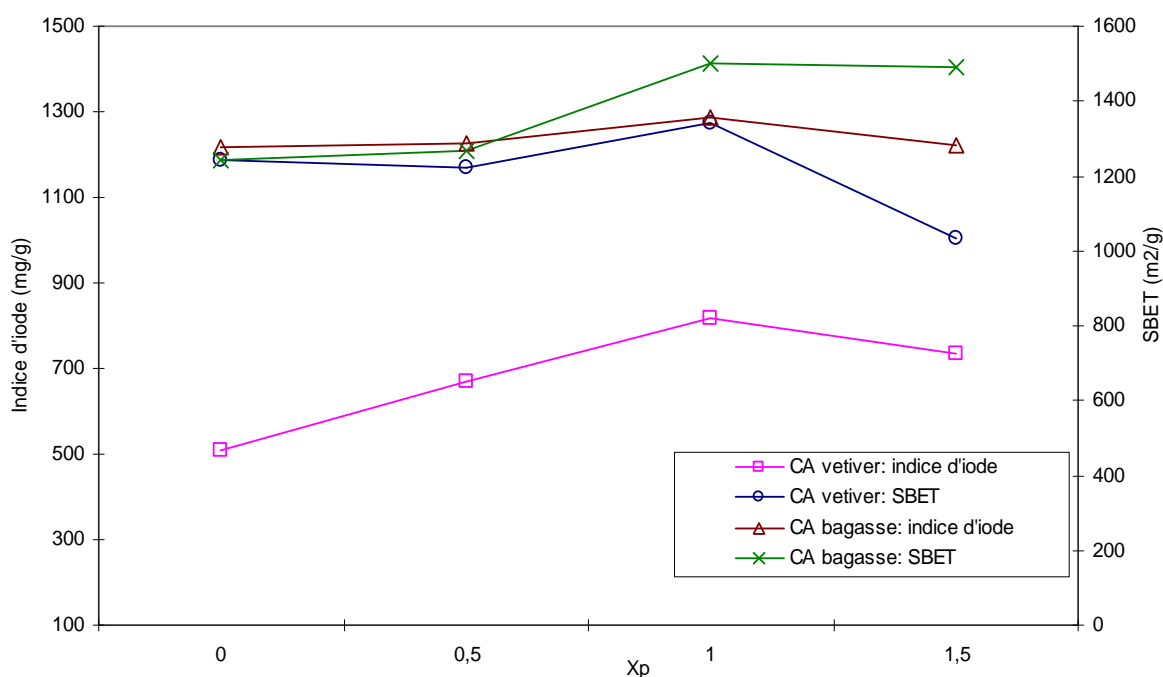


Figure 30 : Variation de l'indice d'iode et de la surface spécifique (S_{BET}) en fonction du ratio d' H_3PO_4 (X_P)

III.2.5.2. Cinétique d'adsorption du phénol et du bleu de méthylène sur les charbons actifs de racines de vétiver et de bagasse

Le phénol et le bleu de méthylène sont les molécules les plus utilisées en vue d'évaluer la capacité d'adsorption en phase liquide des charbons actifs préparés. Le phénol est connu généralement pour être accessible aux micropores, alors que le bleu de méthylène est utilisé pour son accessibilité aux mésopores (Aygün et al., 2003; Namane et al., 2005). L'adsorption du bleu de méthylène et du phénol sur les différents échantillons de charbons

actifs a été mesurée en fonction du temps à 25°C. Les résultats sont présentés dans les figures 31 et 32. Nous pouvons constater que l'adsorption est très rapide pour les deux molécules dans les premières 24 heures. Et pour tous les échantillons de charbons actifs on constate que l'adsorption est maximale autour des 48 heures pour ensuite se stabiliser. La présence du plateau traduit qu'il n'y a plus de sites d'adsorption disponibles, d'où l'état de saturation du charbon actif.

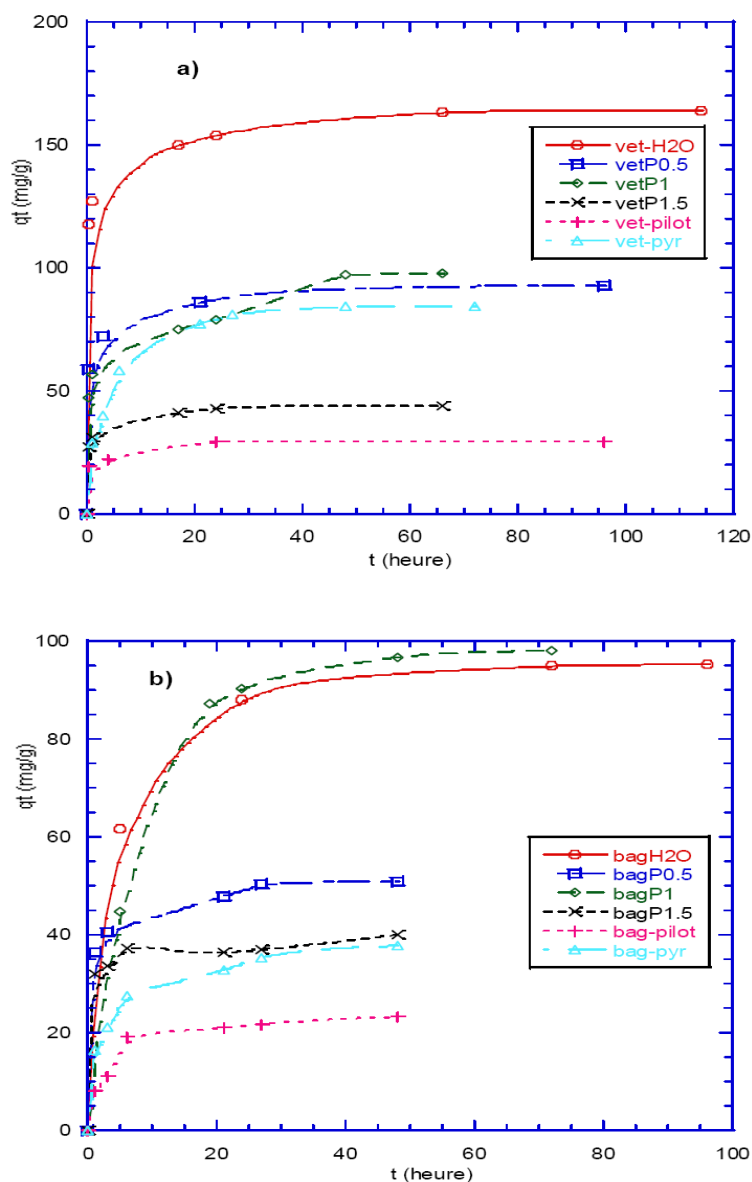


Figure 31: Cinétique d'adsorption du phénol sur les charbons actifs de racines de vétiver (a) et de bagasse (b) à 25°C

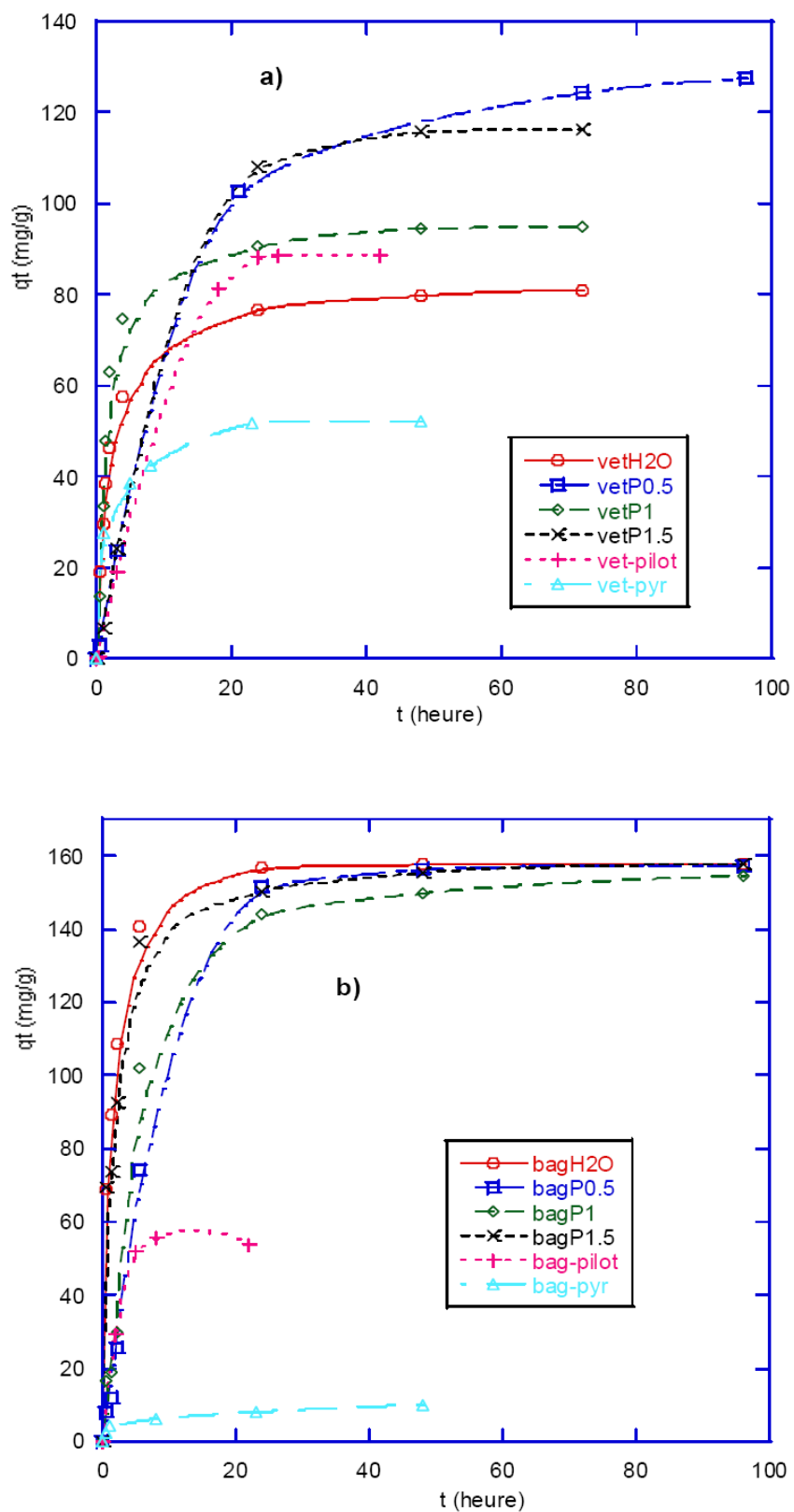


Figure 32: Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs de racines de vétiver (a) et de bagasse (b) à 25°C

III.2.5.2.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption du phénol et du bleu de méthylène sur les charbons actifs de racines de vétiver et de bagasse

En vue d'étudier le mécanisme d'adsorption de ces molécules sur les échantillons de charbons actifs préparés, cinq modèles cinétiques (le modèle de Lagergren, le modèle de pseudo second ordre, le modèle d'Elovich, le modèle de la diffusion intraparticulaire et le modèle BSW) ont été utilisés et appliqués aux données expérimentales. Le calcul du coefficient de corrélation (R^2) et de la déviation standard (Δ_q) a permis de déterminer lequel des modèles conviendrait le mieux pour décrire la cinétique de l'adsorption de ces deux molécules sur les charbons actifs préparés. Les valeurs des différents paramètres calculés à partir de ces modèles cinétiques sont présentées dans les tableaux 7 et 8.

Considérons d'abord les charbons actifs produits à partir des racines de vétiver. Pour le modèle de pseudo-ordre-1, les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) varient de 0.928 à 0.983 et de 0.932 à 0.999 pour le phénol et le bleu de méthylène respectivement. Ces résultats obtenus pour R^2 et les valeurs de la déviation standard (Δ_q) (4.6% à 13.2% pour le bleu de méthylène) (tableau 7) relativement plus faibles, indiquent que ce modèle serait mieux adapté pour décrire l'adsorption du bleu de méthylène que pour le phénol.

Ensuite, pour le modèle de pseudo second ordre, nous pouvons constater dans le tableau 7 que le coefficient de corrélation (R^2) varie de 0.961 à 0.996 et de 0.978 à 0.999 pour le phénol et le bleu de méthylène respectivement. Ces valeurs de coefficients de corrélation indiquent que l'adsorption du phénol et du bleu de méthylène suivent le modèle cinétique de pseudo second ordre. Malgré les valeurs relativement élevées de la déviation standard pour le bleu de méthylène (Δ_q compris entre 1.6 et 27 %), les valeurs calculées de q_e (qui varient de 28 à 164 mg/g et de 51 à 144 mg/g pour le phénol et le bleu de méthylène respectivement) sont en bonne adéquation avec les valeurs expérimentales de q_e .

Pour le modèle d'Elovich, les meilleures valeurs des paramètres R^2 et Δ_q sont obtenues avec le phénol (tableau 7), ce qui laisse supposer que ce modèle ne conviendrait pas pour décrire l'adsorption du bleu de méthylène dans les conditions de l'expérience.

Quant au modèle de la diffusion intra particulaire, les résultats obtenus pour le coefficient de corrélation (R^2 très faibles) et de la déviation standard (Δ_q très élevées) (tableau 7) montrent que ce modèle cinétique ne convient pas pour décrire les données expérimentales. Ceci suggère que l'adsorption du phénol et du bleu de méthylène sur les charbons actifs de racines de vétiver ne suivent pas un mécanisme de diffusion intraparticulaire (Senthilkumaar et al., 2005).

Finalement, les meilleures valeurs sont obtenues avec le modèle BWS. Il fournit les coefficients de corrélation les plus élevés (R^2 varie de 0.965 à 0.999 et de 0.996 à 0.999 pour le phénol et le bleu de méthylène respectivement) et les plus faibles valeurs de la déviation standard (Δ_q varie de 0.19% à 7.3% et de 0.6% à 2.4 % respectivement pour le phénol et le bleu de méthylène). Ces résultats prouvent que le modèle BWS convient très bien pour décrire l'adsorption du phénol et du bleu de méthylène sur les charbons actifs issus de racines de vétiver. Cela indique par conséquent que l'adsorption de ces deux molécules se fait suivant un processus hétérogène comme le postule ce modèle.

En effet, comme on peut le constater dans le tableau 8, les charbons actifs issus de la bagasse ont un comportement similaire à celui décrit pour les charbons actifs issus des racines de vétiver aussi bien pour le phénol que pour le bleu de méthylène. Le mécanisme d'adsorption du phénol et du bleu de méthylène sur ces deux séries de charbons actifs est vraisemblablement similaire. Les hypothèses concernant ce mécanisme seront décrites ultérieurement.

D'une manière générale, en se basant sur les valeurs des coefficients de corrélations (R^2) qui traduisent la corrélation entre les données expérimentales et les modèles, et les valeurs des déviations standard (Δ_q) relatives à la dispersion des mesures, on peut déduire facilement que parmi les cinq modèles cinétiques utilisés, le modèle BWS est le meilleur pour décrire l'adsorption du phénol et du bleu de méthylène sur les charbons actifs issus de la bagasse et des racines de vétiver. Le modèle de la diffusion intra particulaire est le moins applicable. L'adsorption de ces molécules sur la turbinaria brute et ses charbons actifs dérivés sera l'objet du prochain paragraphe.

Table 7: Paramètres cinétiques pour l'adsorption de phénol et de bleu de méthylène sur des charbons de racines de vétiver à 25°C avec différents modèles mathématiques

Charbons	Pseudo-premier ordre				Pseudo-second ordre				Elovich				Diffusion intraparticulaire				BWS					
	q _e (mg/g)	K ₁ (h ⁻¹)	R ²	Δqt(%)	q _e (mg/g)	K ₂ g/(mg.h ⁻¹)	R ²	Δqt(%)	α (mg/g min)	β (g/m g)	R ²	Δqt(%)	K _{int} (mg/g h ^{-1/2})	C	R ²	Δqt(%)	q _e (mg/ g)	τ (h)	α (h)	R ²	Δqt (%)	q _e exp mg/g
a) Phénol																						
vet-H2O	156	2.39	0.976	7.15	164	0.02	0.985	7.33	-	0.08	0.991	4.58	9.8	83	0.473	19.7	164	0.08	0.51	0.996	1.92	164
vetP0.5	83	2.42	0.958	6.25	93	0.03	0.980	4.73	-	0.13	0.992	2.26	6.7	39	0.52	16.3	113	0.37	0.28	0.999	0.19	93
vetP1	87	1.26	0.928	7.84	97	0.01	0.913	14.6	-	0.1	0.942	31.3	9.5	29	0.798	11.0	98	0.60	0.51	0.965	7.34	98
vetP1.5	42	1.71	0.983	8.07	43	0.07	0.996	3.56	-	0.26	0.963	3.27	4	18	0.582	13.6	43	0.51	0.36	0.999	0.44	43
vet-pilot	27	2.54	0.941	12.0	28	0.13	0.961	10.2	-	0.46	0.911	5.27	2.2	12	0.530	16.8	40	0.81	0.22	0.988	1.68	29.6
vet-pyr	81	0.24	0.973	15.1	88	0.003	0.990	9.51	112	0.06	0.964	6.54	9.4	21	0.819	14.7	95	3.46	0.77	0.994	5.91	84.6
b) Bleu de méthylène																						
vet-H2O	78	0.43	0.987	8.96	82	7.10 ⁻³	0.999	1.61	81	0.06	0.894	16.1	8.34	23	0.782	24.9	82.5	1.6	1.00	0.999	0.62	81.01
vetP0.5	126	0.07	0.999	4.63	144	63.10 ⁻⁵	0.992	15.8	127	0.05	0.88	71.1	14	3.9	0.916	20.0	130	8.5	1.43	0.999	1.0	127.5
vetP1	93	0.46	0.989	4.82	98	63.10 ⁻⁴	0.979	27.7	94	0.05	0.821	11.6	9.7	27.9	0.70	59.9	93.4	1.4	1.59	0.996	2.06	94.7
vetP1.5	118	0.08	0.997	7.26	141	66.10 ⁻⁵	0.985	14.7	116	0.05	0.963	65.2	15.8	0.97	0.914	79.7	110	3.57	1.32	0.999	0.88	116.1
vet-pilot	94	0.1	0.994	13.2	120	78.10 ⁻⁵	0.984	18.4	51	0.05	0.918	51.7	16.6	-2.55	0.942	21.2	92	5.9	1.98	0.999	1.61	88.6
vet-pyr	46.6	0.81	0.932	11.7	51.4	0.018	0.978	7.60	420	0.147	0.975	2.8	6.62	15.7	0.736	17.5	66	2.14	0.464	0.996	2.43	52.3

Table 8: Paramètres cinétiques d'adsorption de phénol et de bleu de méthylène sur des charbons de bagasse à 25°C avec différents modèles mathématiques

Charbons	Pseudo-premier ordre				Pseudo-second ordre				Elovich				Diffusion intraparticulaire				BWS					
	q_e (mg/g)	K_1 (h ⁻¹)	R^2	$\Delta qt(\%)$	q_e (mg/g)	K_2 g/(mg.h ¹)	R^2	$\Delta qt(\%)$	α (mg/g min)	β (g/m g)	R^2	$\Delta qt(\%)$	K_{int} (mg/g h ^{-1/2})	C	R^2	$\Delta qt(\%)$	q_e (mg/ g)	τ (h)	α (h)	R^2	Δqt (%)	$q_{e\ exp}$ mg/g
a) Phénol																						
bagH ₂ O	93.7	0.211	0.995	2.59	97.6	0.0035	0.999	0.91	2341	0.107	0.827	5.37	5.9	33	0.674	18.27	96.3	3.07	1.17	0.999	0.57	95.2
bagP0.5	48.6	1.248	0.968	7.65	50.28	0.0444	0.991	5.06	-	0.271	0.978	6.57	4.42	21.9	0.587	22.42	60.3	0.28	0.32	0.999	5.47	50.8
bagP1	97.6	0.188	0.999	4.21	105.6	0.0017	0.988	5.63	181	0.07	0.764	14.2	6.61	34.7	0.646	18.51	99.3	5.6	1.62	0.999	0.41	98.9
bagP1.5	37.4	1.889	0.978	5.19	38.29	0.1141	0.988	3.74	-	0.543	0.939	3.06	3.14	18.7	0.503	21.49	45	0.03	0.24	0.996	2.98	40.1
bag-pilot	22.7	0.284	0.968	14.2	24.61	0.0159	0.979	10.2	36.2	0.254	0.931	10.5	2.62	6.19	0.798	16.32	25.4	2.73	0.87	0.980	9.19	24.8
bag-pyr	35.42	0.3436	0.943	16.6	37.70	0.0141	0.981	9.53	117	0.186	0.982	3.56	3.90	11.2	0.790	13.56	45.6	3.19	0.54	0.996	3.31	37.9
b) Bleu de méthylène																						
bagH ₂ O	155	0.696	0.962	12.6	159	77.10 ⁻⁴	0.989	6.47	17474	0.074	0.850	10.88	6.28	83.3	0.523	17.77	161	0.78	0.81	0.992	4.32	157.5
bagP0.5	158	0.107	0.996	24.3	169	82.10 ⁻⁵	0.981	5.92	64	0.035	0.914	12.52	10.4	30.4	0.740	-	159	5.67	1.77	0.998	2.93	157.5
bagP1	155	0.153	0.988	24.0	162	12.10 ⁻⁴	0.981	7.12	109	0.042	0.896	13.48	7.51	46.4	0.690	68.54	156	4.13	1.79	0.993	8.40	158.7
bagP1.5	155	0.52	0.943	16.7	159	56.10 ⁻⁴	0.970	1.32	4625	0.066	0.883	10.46	6.87	75.8	0.593	17.18	165	1.10	0.69	0.980	8.36	158.6
bag-pilot	56.2	0.417	0.990	5.67	62.8	0.0094	0.963	11.4	190	0.101	0.639	15.39	11.7	12	0.726	20.48	54	1.91	3.34	0.998	1.90	53.7
bag-pyr	8.1	0.66	0.892	16.6	9.0	0.067	0.939	14.2	15	0.645	0.968	10.04	1.32	1.49	0.923	16.94	20.8	65.3	0.38	0.985	14.8	10.5

III.2.5.3. Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène, du phénol et du chrome sur la turbinaria

Les cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène, du phénol et du chrome sur la turbinaria brute et sur ses charbons actifs dérivés ont été étudiées. Cependant, nous avons observé que la turbinaria brute relargue dans l'eau une matière brune qui interfère avec les mesures d'absorbance du phénol en solution, ce qui nous a conduit à réaliser son adsorption uniquement sur les charbons actifs en particulier l'échantillon turbP1.

Cependant, dans le cas de la biosorption du chrome, nous avons réalisé des essais avec la turbinaria brute préalablement traitée avec de l'acide chlorhydrique 0.1 N. Ce traitement à l'acide est connu pour améliorer la capacité d'adsorption des algues. Volesky (1990), a en effet montré que le prétraitement des algues brunes avec de l'acide sulfurique favorise la biosorption du chrome.

L'adsorption du bleu de méthylène a été réalisée sur les échantillons turb-brut, turb-pyr, turb-H₂O et turbP1. L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de temps variables selon les échantillons (figure 34). Le temps d'équilibre est de 6 heures pour le système turb-P1/ bleu de méthylène, 8 heures pour turb-brut/ bleu de méthylène, 24 heures pour turb-P1/phénol, 48 heures pour turb-H₂O/ bleu de méthylène et 72 heures pour le système turb-pyr/ bleu de méthylène. Le bleu de méthylène est plus rapidement adsorbé sur l'algue brute et sur son charbon actif dérivé activé chimiquement, tandis qu'il est plus lentement adsorbé sur l'algue pyrolysée (turb-pyr) et activée à la vapeur d'eau (turb-H₂O).

Les temps de demi réaction ($t^{1/2}$ et $\tau_{1/2}$) calculés respectivement à partir des modèles cinétiques de pseudo second ordre et BWS confirment cette observation (tableau 10). On peut observer que le bleu de méthylène est adsorbé plus rapidement que le phénol sur l'échantillon turb-P1. On remarque également que le bleu de méthylène s'adsorbe moins bien sur l'algue brute (turb-brut) que sur les charbons actifs dérivés.

Quant au chrome, son adsorption est étudiée sur les échantillons turb-brut, turbP1, turb-H₂O et turb-HCl. On constate que l'adsorption a été plus rapide pour les systèmes turb-P1/chrome et turb-H₂O/chrome pour lesquels l'équilibre est atteint en 24 heures, viennent ensuite les systèmes turb-HCl/chrome et turb-brut/chrome avec un temps d'équilibre de 32 heures et 72 heures respectivement (figure 33). Ces résultats sont confirmés par les temps de

demi réaction ($t^{1/2}$ et $\tau_{1/2}$) calculés respectivement à partir des modèles cinétiques pseudo second ordre et BWS (tableau 10).

Les paramètres cinétiques calculés à partir des cinq modèles cinétiques utilisés pour décrire l'adsorption du bleu de méthylène, du phénol et du chrome sur la turbinaria et ses charbons actifs dérivés sont présentés dans le tableau 9. L'applicabilité des modèles est comparée en utilisant le coefficient de corrélation (R^2) et la déviation standard (Δ_q). A partir de ces résultats, nous pouvons constater que des cinq modèles utilisés, le modèle BWS donne la meilleure prédiction de l'adsorption de ces trois molécules. Le modèle BWS donne la meilleure représentation des données expérimentales. Ce modèle fournit les valeurs de R^2 les plus élevées (0.978 à 0.996) et les plus faibles valeurs de Δ_q (3.79% à 7.19%). Viennent ensuite, les modèles de pseudo second ordre et pseudo premier ordre. Le modèle de diffusion intraparticulaire est celui qui est le moins adapté, car il présente les valeurs de R^2 les plus faibles.

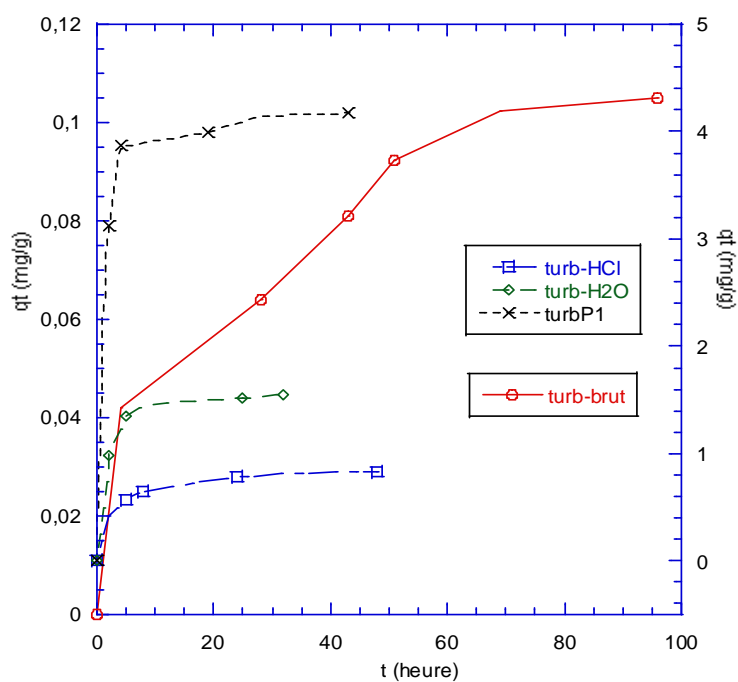


Figure 33 : Cinétique d'adsorption du chrome sur la turbinaria et ses charbons actifs à 25°C

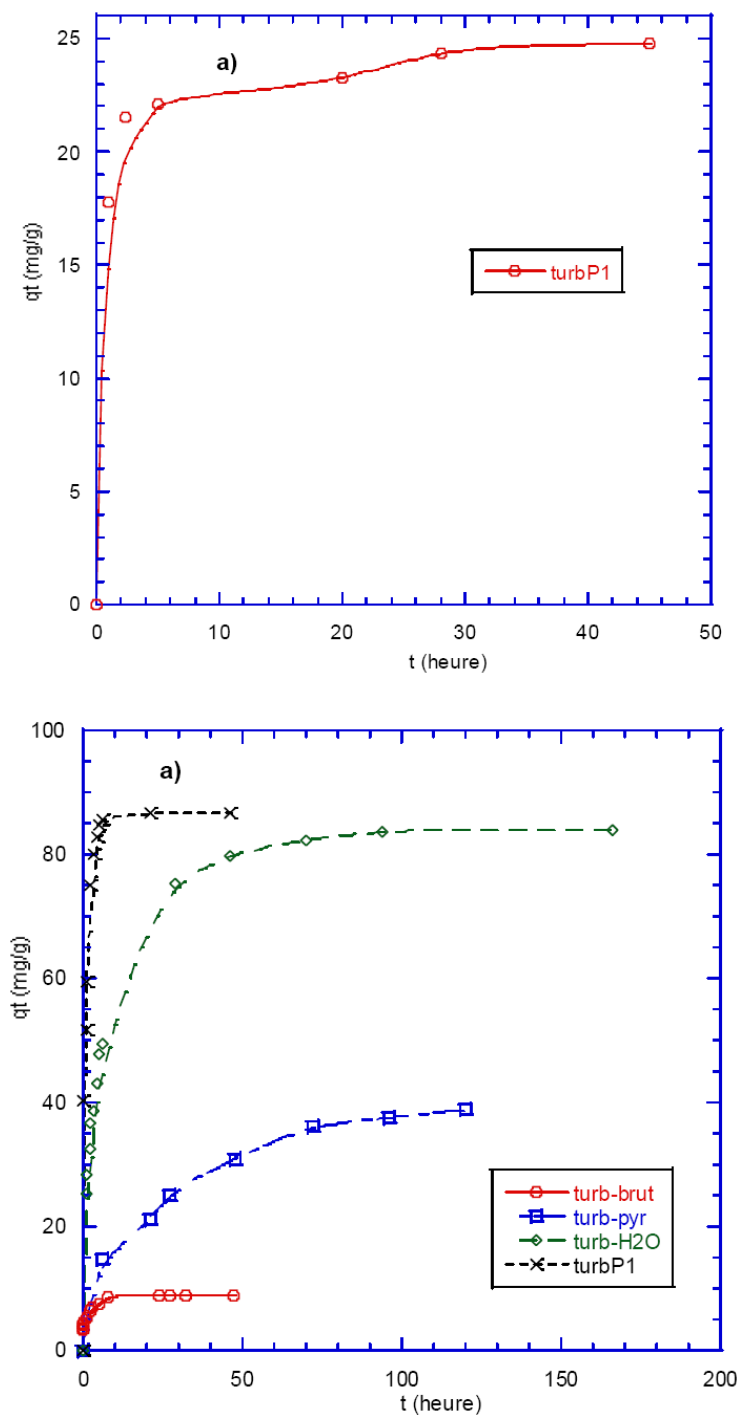


Figure 34: Cinétique d'adsorption du phénol (a) et du bleu de méthylène (b) sur la turbinaria et ses charbons actifs à 25°C

Table 9: Paramètres cinétiques d'adsorption du phénol, du bleu de méthylène et du chrome sur la turbinaria brute et ses charbons actifs dérivés à 25°C avec différents modèles mathématiques

charbon	Pseudo-premier ordre				Pseudo-second ordre				Elovich				Diffusion intraparticulaire				BWS					
	q_t (mg/g)	K_1 (h ⁻¹)	R ²	Δqt (%)	q_t (mg/g)	K_2 g/(mg.h ^{1/2})	R ²	Δqt (%)	α (mg/g min)	β (g/m g)	R ²	Δqt (%)	K_{int} (mg/g h ^{-1/2})	C	R ²	Δqt (%)	q_t (mg/ g)	τ (h)	α (h)	R ²	Δqt (%)	$q_{t\ exp}$ mg/g
a) Phénol																						
turb-P1	23.4	1.349	0.988	4.09	24.3	0.112	0.996	2.21	-	0.631	0.889	36.3	2.52	11.4	0.513	18.3	24.6	0.31	0.85	0.996	2.20	24.7
b) Bleu de méthylène																						
turb-brut	7.9	2.98	0.845	20.5	8.47	0.423	0.931	15.2	279	0.994	0.974	4.88	1.01	3.71	0.713	15.7	10.7	0.71	0.43	0.991	4.27	8.95
turb-pyr	37.7	0.043	0.963	16.1	44.2	0.001	0.981	4.85	6.50	0.115	0.973	6.73	3.50	4.38	0.955	8.12	77.5	109	0.52	0.994	4.19	39.0
turb-H ₂ O	80.1	0.206	0.951	17.5	85.0	0.0033	0.983	10.5	91.2	0.077	0.978	4.58	6.05	25.8	0.804	15.2	94.7	5.01	0.68	0.995	3.79	83.8
turb-P1	84.2	1.094	0.953	12.0	90.1	0.021	0.976	7.23	3955	0.099	0.771	11.4	9.31	46.0	0.442	18.7	92.1	0.51	0.88	0.978	7.17	86.8
c) Chrome (VI)																						
turb-brut	0.10	0.04	0.906	26.0	0.11	0.79	0.938	16.7	0.03	48.9	0.905	10.3	0.01	0.01	0.957	11.5	0.15	27.7	0.59	0.970	10.2	0.10
turb-HCl	0.79	0.28	0.975	9.14	0.86	0.48	0.997	3.00	1.89	7.59	0.983	3.11	0.10	0.21	0.815	14.5	0.93	2.63	0.73	0.999	0.62	0.83
turb-H ₂ O	1.50	0.50	0.997	2.34	1.61	0.52	0.997	2.50	34.5	5.45	0.839	6.84	0.22	0.48	0.688	18.6	1.54	1.38	1.47	0.999	0.35	1.54
turb-P1	4.08	0.76	0.997	2.66	4.29	0.28	0.989	5.49	85.4	2.01	0.799	13.9	0.50	1.55	0.631	19.3	4.14	0.46	1.47	0.997	2.18	4.17

Tableau 10 : Temps de demi réaction calculés à partir des modèles BWS et de pseudo second ordre

Echantillons	phénol			Bleu de méthylène			Chrome		
	Pseudo second ordre		BWS	Pseudo second ordre		BWS	Pseudo second ordre		BWS
	q_{exp} (mg/g)	$t_{1/2}$ (h)	$\tau_{1/2}$	q_{exp} (mg/g)	$t_{1/2}$ (h)	$\tau_{1/2}$ (h)	q_{exp} (mg/g)	$t_{1/2}$ (h)	$\tau_{1/2}$ (h)
vetH ₂ O	164	0.304	0.038	81.01	1.742	1.109			
vetP0.5	93	0.358	0.099	127.5	11.02	6.578			
vetP1	98	1.030	0.292	94.7	1.619	1.111			
vetP1.5	43	0.332	0.184	116.1	10.74	2.704			
vet-pilot	29.6	0.274	0.153	88.6	10.68	4.901			
vet-pyr	84.6	3.787	2.140	52.3	1.080	0.971			
bagH ₂ O	95.2	2.927	2.244	157.5	0.816	0.496			
bagP0.5	50.8	0.447	0.089	157.5	7.216	4.609			
bagP1	98.9	5.570	4.466	158.7	5.144	3.365			
bagP1.5	40.1	0.228	0.0065	158.6	1.123	0.646			
bag-pilot	24.8	2.555	1.791	53.7	1.693	1.711			
bag-pyr	37.9	1.881	1.618	10.5	1.658	24.89			
turb-brut				8.95	0.278	0.302	0.10	11.50	14.88
turb-HCl							0.83	2.422	1.591
turb-pyr				39.0	22.62	53.86			
turbH ₂ O				83.8	3.565	2.922	1.54	1.194	1.075
turbP1	24.7	0.367	0.201	86.8	0.528	0.336	4.17	0.832	0.358

III.2.5.4. Facteurs influençant l'adsorption

III.2.5.4.1. Influence du pH sur l'adsorption

Le pH de la solution affecte l'adsorption dans la mesure où il régit le degré d'ionisation des composés acides ou basiques à la surface de l'adsorbant, du fait de la protonation ou la déprotonation des groupements de la surface. A partir de la valeur du pH_{PZC} il est possible de déterminer la polarité de la surface pour un pH donné. Par exemple, l'échantillon vetH₂O a un pH_{PZC} de 11.5. Sa surface sera chargée positivement dans une solution dont le pH est inférieur à 11.5 et négativement en solution à pH supérieur à 11.5. Tandis que, pour l'échantillon vetP0.5 avec un pH_{PZC} de 4.6, en solution aqueuse à pH inférieur à 4.6 sa surface sera positive, et si le pH de la solution est supérieur à 4.6, sa surface sera chargée négativement.

L'effet du pH initial sur l'adsorption du bleu de méthylène, du phénol et du chrome a été étudié à différentes valeurs de pH initial comprises entre 2 et 10.

Tout d'abord, l'effet du pH initial de la solution sur l'adsorption a été étudié respectivement pour le bleu de méthylène et le phénol dans des conditions identiques pour deux des échantillons de charbons actifs préparés (vetH₂O et vetP0.5) (figure 35).

Dans le cas du bleu de méthylène, nous pouvons constater que l'adsorption augmente avec le pH entre 2 et 6 pour finalement se stabiliser à pH > 6 (figure 35 a). Le pH optimal pour l'adsorption du bleu de méthylène se situe donc au-delà de 6. Des résultats similaires ont été obtenus dans d'autres travaux (Bestani et al. 2008 ; Pavan et al., 2007). Les faibles valeurs de l'adsorption aux faibles valeurs de pH peuvent être dues à une compétition des protons de la solution avec la molécule du bleu de méthylène pour les sites d'adsorption disponibles (Vadivelan et Kumar, 2005). Car aux faibles valeurs de pH, les ions H⁺ devenant plus abondants dans la solution entrent en compétition avec la molécule de bleu de méthylène qui est cationique pour ses sites de fixation, entraînant ainsi une diminution de son adsorption (Pavan et al., 2007). Tandis que, plus le pH de la solution augmente, plus la surface du charbon devient négative par déprotonation des groupes de surface. Les ions H⁺ deviennent par contre moins abondants dans la solution ce qui permet à la molécule de bleu de méthylène de se fixer à la surface du charbon par les forces d'attraction électrostatiques (Cengiz et Cavas, 2008).

Dans le cas du phénol nous observons que l'adsorption est minimale aux faibles valeurs de pH et augmente avec le pH de la solution (figure 35 b). Nos résultats sont en désaccord avec ceux obtenus par l'étude de Moreno-Castilla (2004) qui montre que l'adsorption du phénol est maximale entre pH 2 et 7 puis diminue aux valeurs de pH supérieures à 7. Il explique cette diminution de l'adsorption par l'existence de répulsions électrostatiques entre la surface négative de l'adsorbant et les ions phénolate dans la solution. Compte-tenu de son pK_a= 10, dans nos conditions d'expérience, la dissociation de la molécule de phénol est négligeable. Les interactions électrostatiques ne sont sans doute pas impliquées dans l'adsorption. En effet, selon Dabrowsky et al. (2005) l'adsorption du phénol pourrait se faire de trois manières différentes : soit par des interactions donneur/accepteur d'électron entre le noyau aromatique du phénol et les groupements oxygénés basiques de la surface, soit par des effets de dispersion entre le noyau aromatique du phénol et les électrons π du carbone graphitique, ou par des forces d'attraction ou de répulsion dues à la présence des ions dans la solution. De plus, en accord avec nos résultats, d'autres auteurs ont démontré qu'aux faibles valeurs de pH, les protons disponibles dans la solution entrent en compétition avec les sites de fixation du phénol tels que les groupements carbonyles de la surface,

réduisant ainsi l'adsorption du phénol. Cependant, au fur et à mesure que le pH de la solution augmente, cette compétition pour les sites des groupements carbonyles diminue, car les protons sont moins disponibles ce qui favorise l'adsorption du phénol (Lazlo et al., 2001a, 2001b, 2003 ; Dabrowsky et al., 2005, Terzyk, 2003).

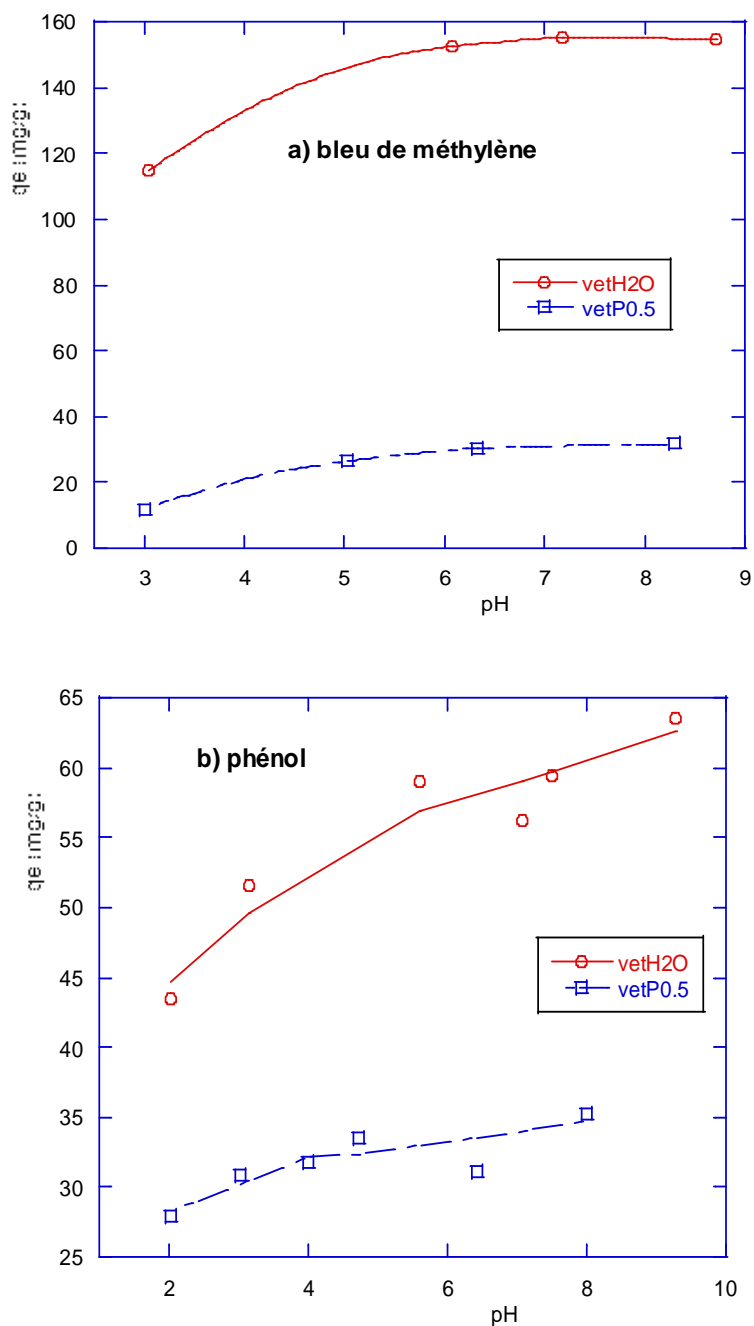


Figure 35 : Influence du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène et du phénol à 25°C

En plus de ces deux molécules, l'effet du pH initial sur l'adsorption du chrome a été étudié sur la turbinaria brute, la turbinaria traitée à l'HCl et le charbon actif de turbinaria activé chimiquement.

La variation du pH affecte fortement l'adsorption des ions métalliques en solution aqueuse (Holan et Volesky, 1994 ; El-Sikaily et al., 2007; Malkoc et Nuhoglu, 2005). Nous pouvons constater (Figure 36) que l'adsorption du chrome diminue lorsque le pH augmente de 2 à 10. L'adsorption est optimale à pH 2 pour les trois échantillons. Des résultats similaires ont été obtenus dans d'autres travaux : (Sahin et Ozturk, 2005 ; El-Sikaily et al., 2007 ; Basha et al., 2008). Ce comportement peut être expliqué par la nature de l'adsorption à différents pH, l'état ionique des groupements fonctionnels de surface de l'adsorbant et de la chimie du composé inorganique (Matheickal et al., 1999 ; Basha et al., 2008). En effet, à $\text{pH} \leq 2$, les groupements fonctionnels (hydroxyles, carboxyles, carbonyles) présents à la surface des échantillons sont protonés. En solution le chrome se retrouve en général sous formes d'anions (HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ et $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$) (Tewari *et al.*, 2005). Des interactions électrostatiques sont ainsi mises en jeu entre les espèces anioniques du chrome et les groupes fonctionnels de surface protonés des échantillons (El-Sikaily et al., 2007 ; Tewari *et al.*, 2005). De plus, la diminution de l'adsorption enregistrée avec l'augmentation du pH peut être due à une compétition entre les espèces anioniques du chrome et les ions hydroxyles (OH^-) libérés dans la solution, pour les sites d'adsorption de la surface, au fur et à mesure que le pH de la solution augmente (Namasivayam et Sureshkumar, 2008).

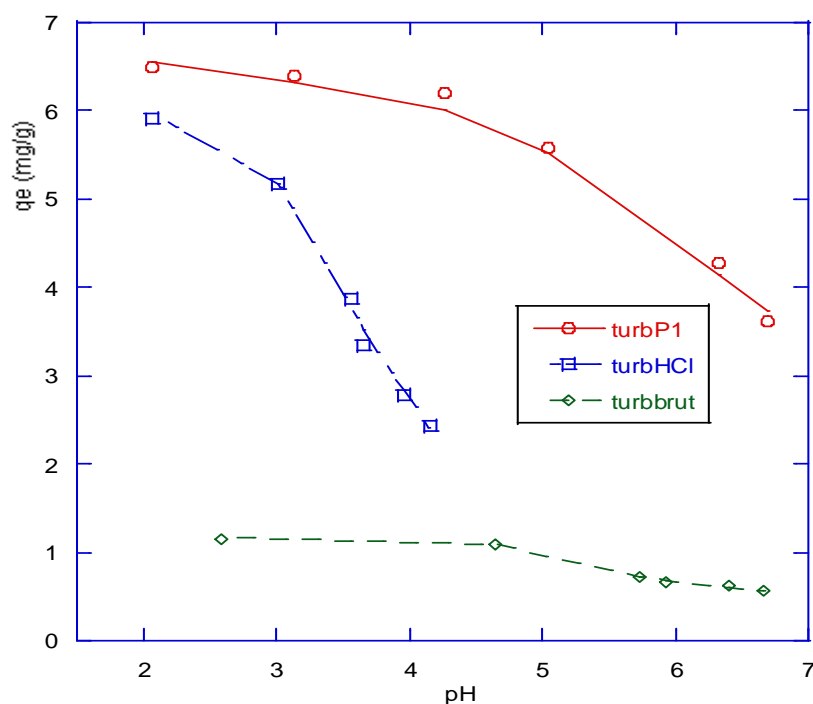


Figure 36 : Influence du pH sur l'adsorption du chrome à 25°C

III.2.5.4.2. L'effet de la température

L'effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène, du phénol du chrome sur nos échantillons de charbons actifs a été étudié à 25, 30 et 35°. Tout d'abord, dans le cas du phénol (figure 37 a), on constate que la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température de 25°C à 35°C, ce qui indique que le processus est exothermique. Des résultats similaires ont été obtenus dans d'autres travaux (Moreno-Castilla, 2004). En phase liquide, quand la température augmente, les liaisons entre un soluté organique et les sites actifs de l'adsorbant s'affaiblissent, tandis que les interactions entre le soluté et le solvant ont tendance à devenir plus fortes que celles entre le soluté et l'adsorbant (Tan et al., 2008). L'adsorption devient alors plus difficile pour le soluté.

Par contre, dans le cas du bleu de méthylène (figure 37 b), la capacité d'adsorption augmente avec la température entre 25°C et 35°C, montrant qu'il s'agit d'un processus endothermique. En effet, la température pourrait avoir des effets majeurs sur le processus d'adsorption du bleu de méthylène. Par exemple, il est connu que la température favorise la diffusion des molécules de l'adsorbant dans les couches limites externe et interne des pores de l'adsorbant, en raison de la diminution de la viscosité de la solution. (Karaka et al., 2008). Ainsi, l'augmentation de la température favorise l'adsorption du bleu de méthylène.

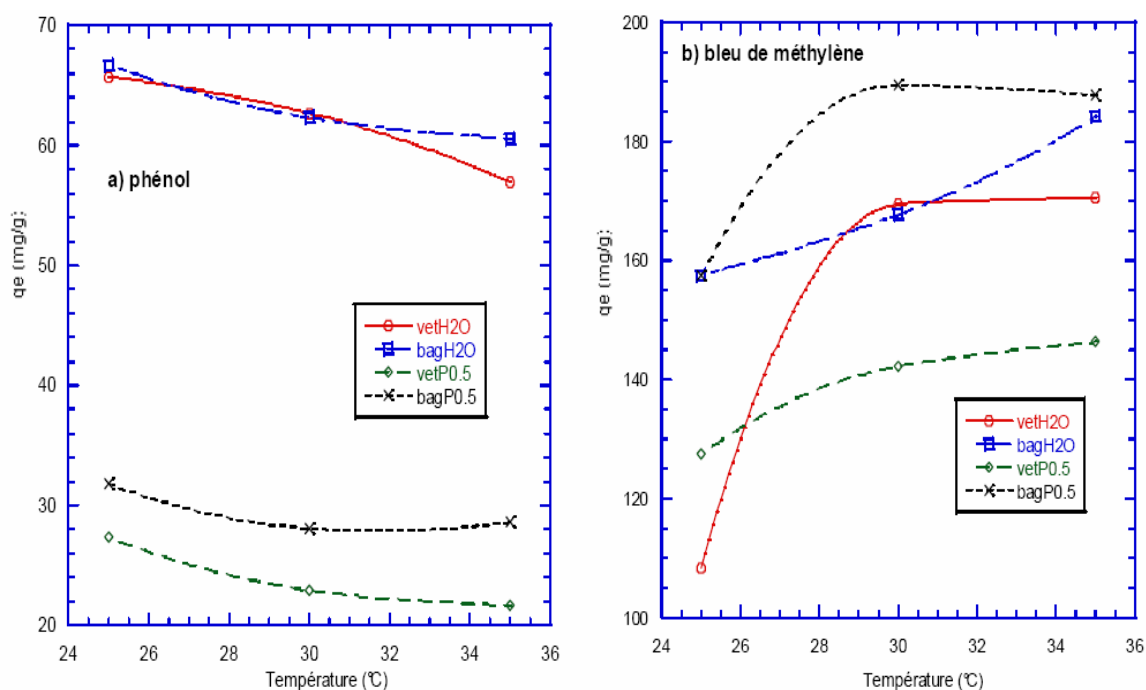


Figure 37 : Influence de la température sur l'adsorption du phénol (a) et du bleu de méthylène (b) à pH initial

Enfin, sur la figure 38 nous constatons que le pourcentage de rétention du chrome augmente avec la température de 25°C à 35°C pour les trois adsorbants utilisés (turb-brut, turb-HCl et turb-P1). Par exemple, pour la turbinaria brute, le pourcentage de rétention du chrome passe de 5.12% à 25°C à 14.76% à 35°C. De même, pour la turbinaria traitée à l'acide chlorhydrique, le pourcentage de rétention du chrome augmente de 26.42% à 25°C à 45.16% à 35°C. Enfin, pour le charbon actif (turbP1) utilisé, le pourcentage de rétention du chrome passe de 67.67% à 25°C à 90.12% à 35°C. Nous pouvons donc supposer que l'adsorption du chrome par la turbinaria brute et ses charbons actifs dérivés est un processus endothermique. Des résultats similaires ont été décrits par d'autres études (Huidong et al., 2008 ; Barkat et al., 2007 ; Arica et Bayramoglu, 2005). De tels comportements pourraient s'expliquer par une augmentation relative de la mobilité des ions chromates en phase aqueuse avec l'élévation de la température, favorisant ainsi leur accessibilité aux sites d'adsorption, et aussi aux sites les plus difficilement accessibles.

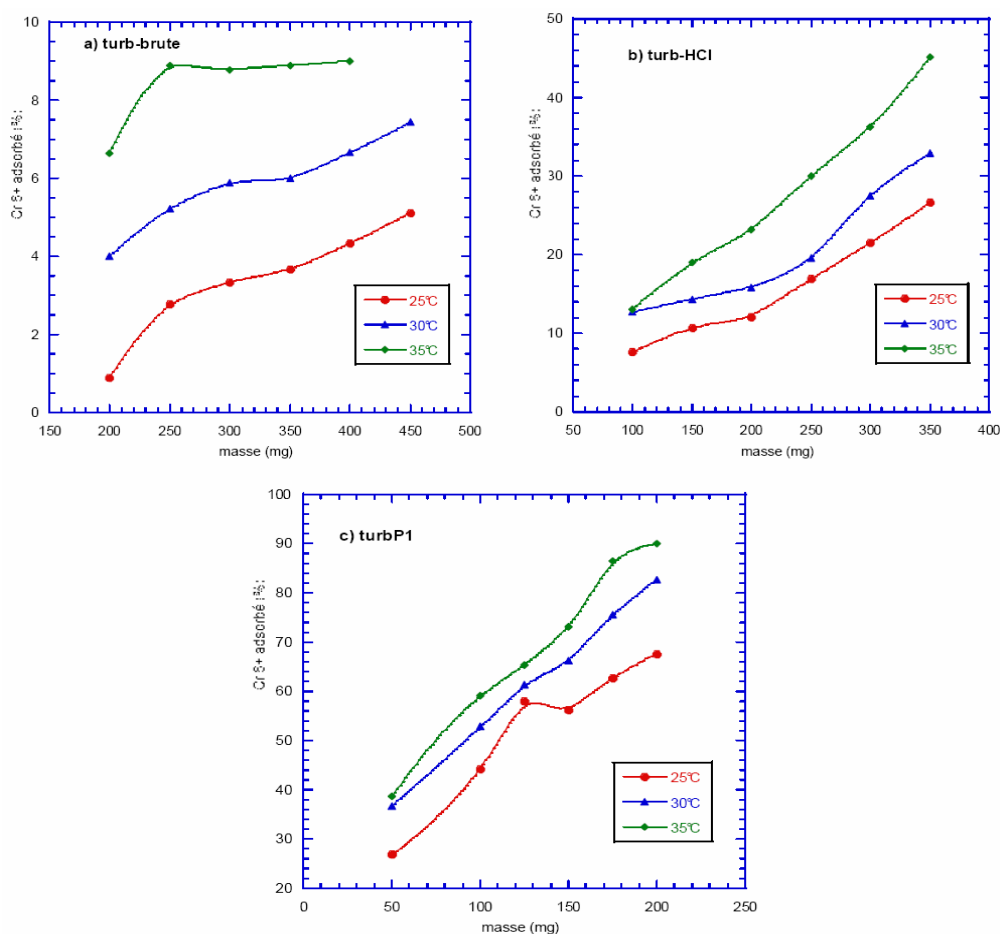


Figure 38 : Influence de la température sur l'adsorption du chrome

Les paramètres thermodynamiques pour les systèmes (adsorbant/adsorbat) étudiés ont été déterminés. L'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°), l'enthalpie d'adsorption (ΔH_{ads}) et l'entropie d'adsorption (ΔS_{ads}) à différentes températures (25°C, 30°C et 35°C) ont été calculées. L'énergie libre d'adsorption (ΔG°) est calculée suivant la formule standard de Gibbs définie par :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (54)$$

Où R représente la constante universelle des gaz (8.314 Jmol⁻¹K⁻¹), T la température en Kelvin (K) et K_c la constante de l'adsorption à l'équilibre définie par :

$$K_c = \frac{C_{ads,eq}}{C_{eq}} \quad (55)$$

C_{ads,eq} et C_{eq} (en mg/l) représentent respectivement la concentration de l'adsorbat sur l'adsorbant et la concentration résiduelle de l'adsorbat à l'équilibre.

L'enthalpie d'adsorption (ΔH_{ads}) et l'entropie d'adsorption (ΔS_{ads}) sont calculées à partir de la loi de Vant't Hoff :

$$\ln K_c = \frac{\Delta S_{ads}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \quad (56)$$

Les valeurs de (ΔH_{ads}) et de (ΔS_{ads}) sont calculées respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue en traçant $\ln K_c$ en fonction de $1/T$ (figures 39 et 40).

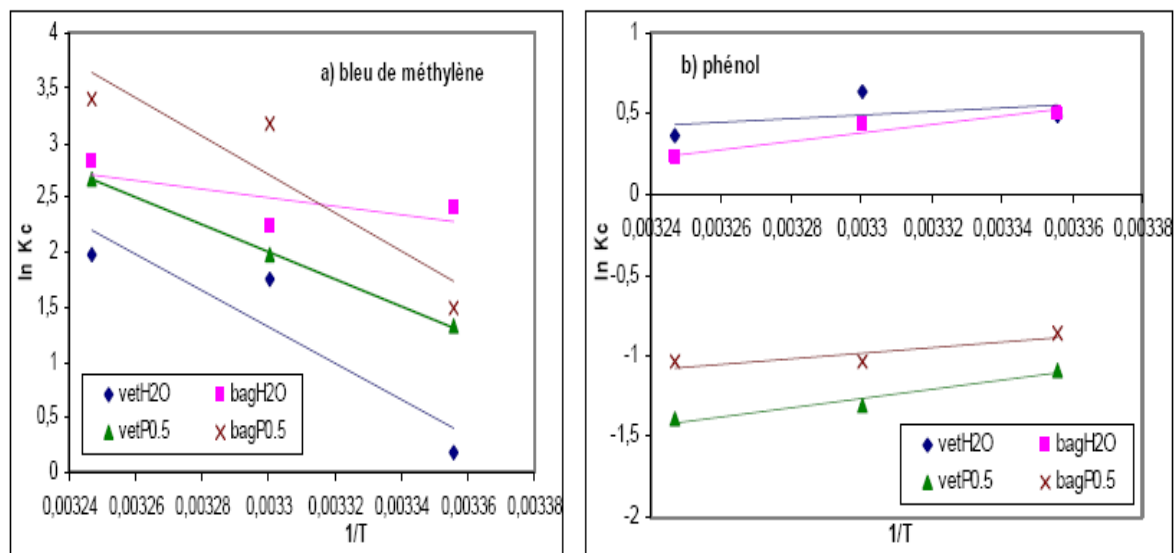


Figure 39: $\ln(K_c)$ en fonction de $1/T$ pour l'estimation des paramètres thermodynamiques (bleu de méthylène et phénol)

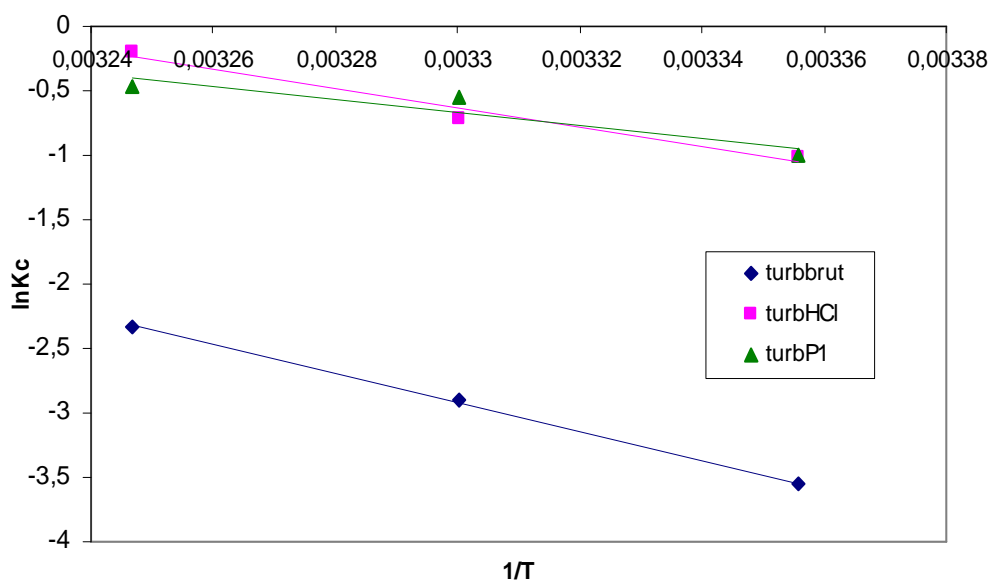


Figure 40 : $\ln(K_c)$ en fonction de $1/T$ pour l'estimation des paramètres thermodynamiques (chrome)

Le tableau 11 présente les valeurs des paramètres thermodynamiques calculés. Pour le bleu de méthylène et le phénol, les valeurs négatives de ΔG° obtenues à différentes températures pour la plupart des systèmes étudiés montrent la nature spontanée de l'adsorption sur les charbons actifs, indiquant ainsi une meilleure adsorption de ces molécules (Malkoc et Nuhoglu, 2007 ; Behera et al. 2008 ; Karaca et al., 2008). Par contre les valeurs

positives de ΔG° obtenues indiquent la non spontanéité de l'adsorption du chrome sur la turbinaria brute et ses charbons actifs dérivés, et de l'adsorption du phénol sur les échantillons vetP0.5 et bagP0.5. Ceci traduit dans ces cas que le chrome et le phénol sont moins favorablement adsorbés par comparaison au bleu de méthylène (Schneider et al., 2007 ; Oliveira et al., 2005 ; Karagoz et al., 2008) . Les valeurs positives de l'enthalpie d'adsorption (ΔH_{ads}) pour le bleu de méthylène et le chrome confirment la nature endothermique de leur adsorption sur les charbons actifs. La nature endothermique de l'adsorption du bleu de méthylène (Onal, 2006 ; Karaca et al., 2008) et du chrome a été observée dans d'autres travaux, (Barkat et al., 2007 ; Arica et Bayramoglu, 2005). Pour le phénol, les valeurs de (ΔH_{ads}) négatives confirment la nature exothermique de son adsorption. Les valeurs positives de l'entropie (ΔS_{ads}) montrent que durant le processus d'adsorption il y a une compétition très aléatoire et désordonnée du soluté à l'interface solide/solution (Erenturk et al., 2007 ; Malkoc et Nuhoglu, 2007 ; Karaca et al., 2008). Il a été proposé que dans le cas du chrome ou dans celui du bleu de méthylène, les molécules de soluté étaient susceptibles de remplacer les molécules d'eau préalablement adsorbées à la surface des charbons (Malkoc et Nuhoglu, 2007).

Tableau 11 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du phénol, du bleu de méthylène et du chrome sur différents échantillons de charbons actifs

Echantillons	$\Delta G^\circ (KJmol^{-1})$			$\Delta H^\circ (KJmol^{-1})$	$\Delta S^\circ (KJmol^{-1}K^{-1})$
	298 K	303 K	308 K		
Phénol					
vetH ₂ O	- 1.20	- 1.58	- 0.91	- 9.62	- 0.027
bagH ₂ O	- 1.23	- 1.07	- 0.56	- 20.85	-0.065
vetP0.5	+ 2.69	+ 3.30	+ 3.55	- 23.15	- 0.086
bagP0.5	+ 2.13	+ 2.62	+ 2.66	- 13.96	- 0.054
Bleu de méthylène					
vetH ₂ O	- 0.45	- 4.42	- 5.08	+ 138.08	+ 0.466
bagH ₂ O	- 5.94	- 5.65	- 7.25	+ 32.84	+ 0.129
vetP0.5	- 3.29	- 4.96	- 6.83	+ 102.35	+ 0.354
bagP0.5	- 3.71	- 8.01	- 8.68	+ 144.96	+ 0.500
Chrome					
Turb-brut	+ 8.80	+ 7.30	+ 5.95	+ 93.74	+ 0.285
Turb-HCl	+ 2.51	+ 1.79	+ 0.49	+ 62.45	+ 0.200
turbP1	+ 2.48	+ 1.37	+ 1.18	+ 41.26	+ 0.130

III.2.5.5. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption se révèlent importantes pour décrire la façon dont un adsorbant et un adsorbant interagissent (Hameed et al., 2007). En d'autres termes, elles indiquent à une température donnée comment les molécules sont distribuées entre la phase liquide et la phase solide lorsque le processus d'adsorption a atteint un état d'équilibre. Elles permettent une utilisation optimale de l'adsorbant (El-Sikaily et al., 2007). En effet, l'équilibre d'adsorption donne la capacité d'adsorption de l'adsorbant. L'équilibre d'adsorption est décrit par les isothermes d'adsorption caractérisées par des paramètres dont les valeurs indiquent les propriétés de surface et l'affinité de la molécule pour l'adsorbant (El-Sikaily et al., 2007). Ainsi, les isothermes d'adsorption du phénol, du bleu de méthylène et du chrome sur les charbons actifs de racines de vétiver, de bagasse de canne à sucre, et de turbinaria à 25°C ont été déterminées.

Les quatre modèles d'isothermes décrits dans la partie expérimentale ont été utilisés pour modéliser les résultats expérimentaux de l'adsorption du phénol, du bleu de méthylène et du chrome en solution aqueuse :

- a) l'équation de Langmuir (éq. 32) qui est probablement la plus fréquemment utilisée pour décrire les isothermes d'adsorption en phase liquide. L'hypothèse fondamentale de ce modèle est une adsorption se produisant en monocouche sur des sites homogènes et spécifiques de l'adsorbant (El-Sikaily et al., 2007). Il est défini par :

$$Q_e = \frac{Q^o \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

- b) ensuite, le modèle empirique de Freundlich (éq. 33) qui est basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes et en multicouche donnée par : $Q_e = K_F \cdot (C_e)^{1/n}$

- c) le modèle de Redlich-Peterson (éq. 34) qui est une combinaison des modèles de Langmuir et de Freundlich est exprimé par : $Q_e = \frac{(A_{R-P} \cdot C_e)}{1 + K_{R-P} \cdot C_e^\beta}$

- d) le modèle de Brouers-Sotolongo (éq. 35) récemment établi qui est une déformation exponentielle de la fonction de Weibull. En plus de la capacité d'adsorption à saturation, ce modèle mesure la largeur de la distribution de l'énergie d'adsorption à la surface de l'adsorbant. Il est donné par la formule : $q_e = Q_{\max} (1 - \exp(-K_w C_e^\alpha))$

Les tableaux 12, 13 et 14 présentent les valeurs des paramètres d'adsorption obtenus par régression non linéaire à partir des équations citées plus haut.

III.2.5.5.1. Isotherme d'adsorption du phénol et du bleu de méthylène sur les charbons actifs de racines de vétiver

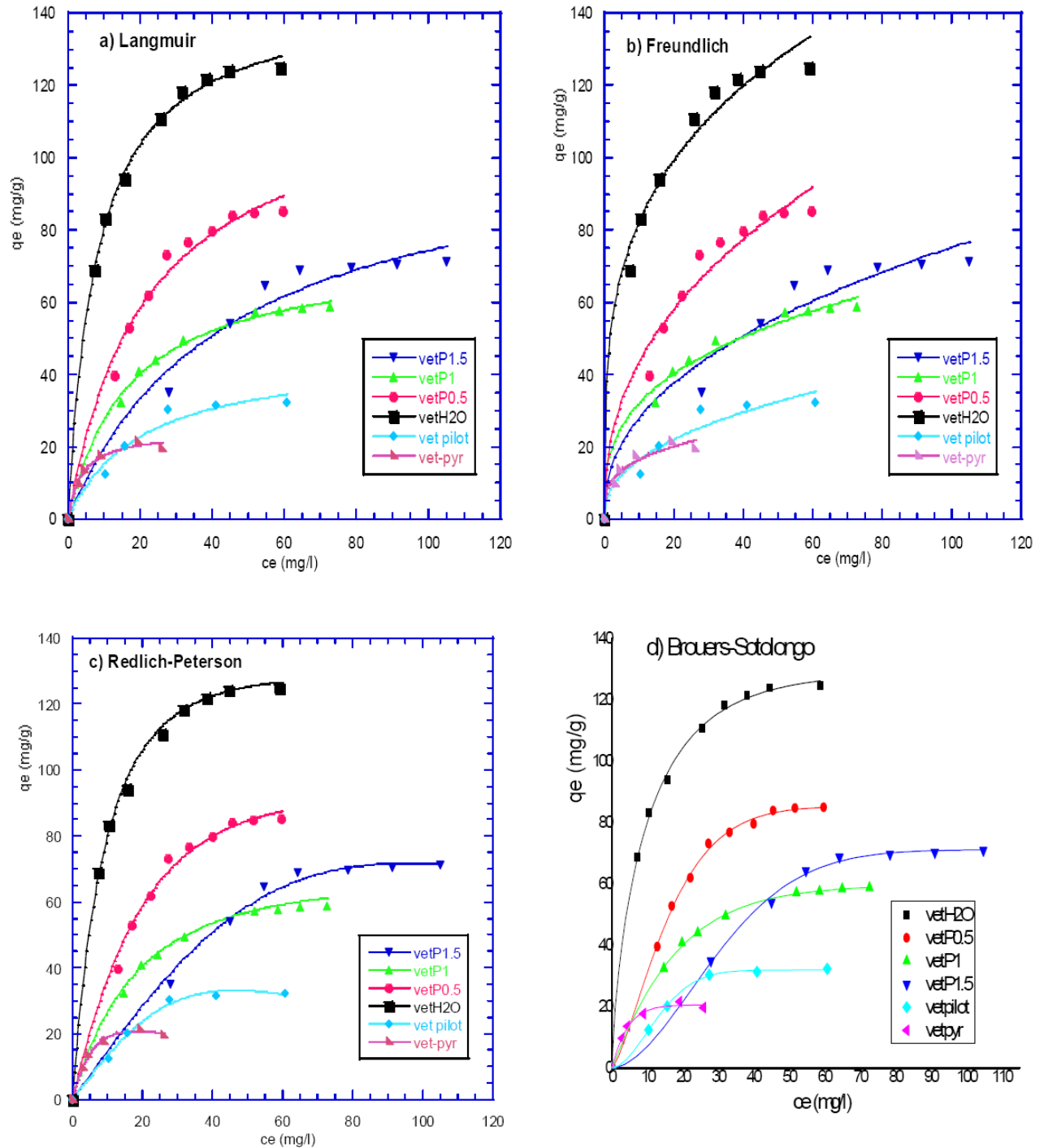


Figure 41 : Isothermes d'adsorption du phénol sur des charbons actifs de racines de vétiver à pH = 5, à 25°C

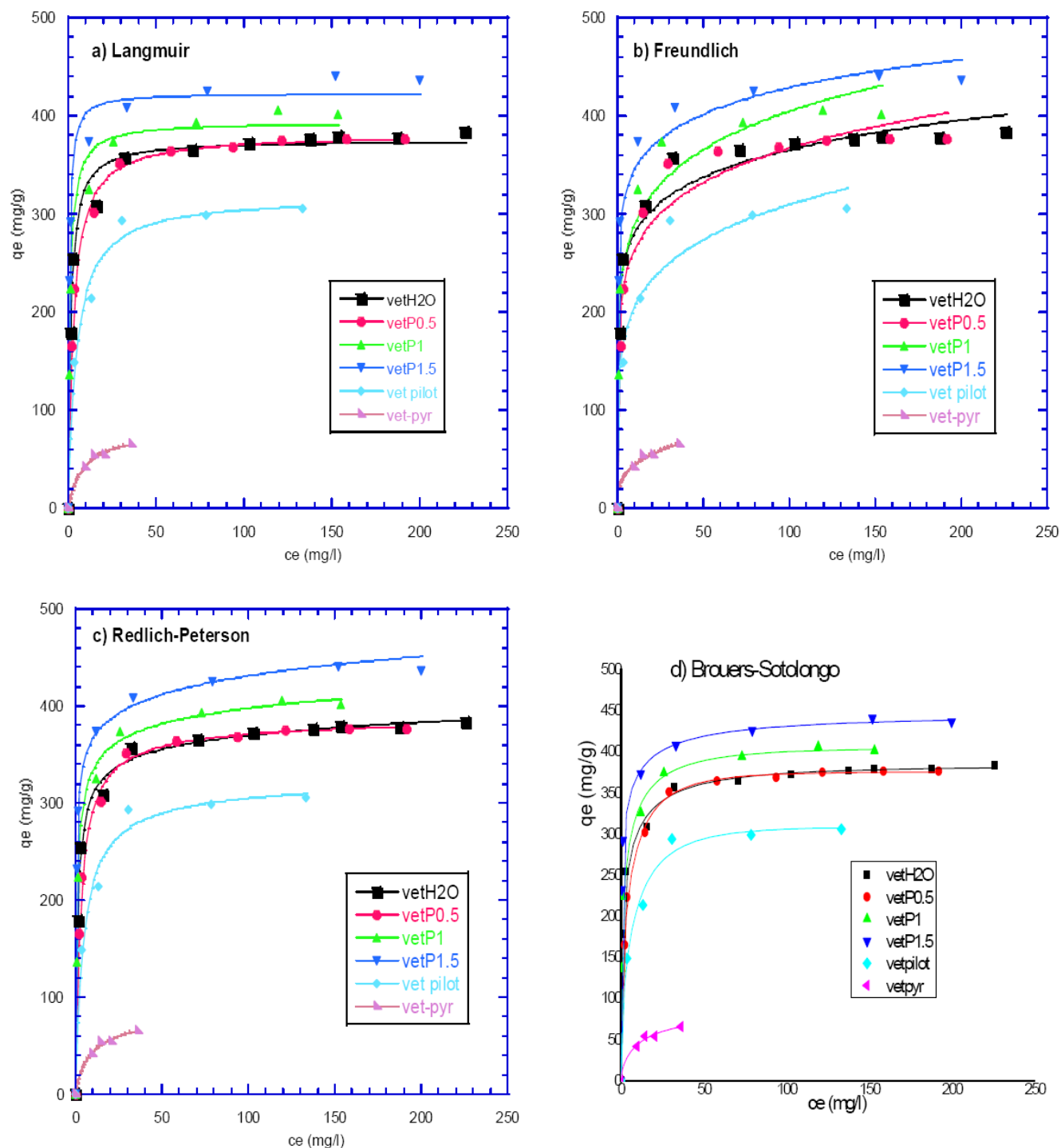


Figure 42 : Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur des charbons actifs de racines de vétiver à pH = 5, à 25°

Les figures 41 et 42 présentent les isothermes d'adsorption du phénol et du bleu de méthylène sur les charbons actifs issus des racines de vétiver. Les données d'adsorption ont été traitées en utilisant les quatre modèles mathématiques cités ci-dessus. Nous pouvons observer que dans le cas du bleu de méthylène, l'adsorption augmente très rapidement à faible

concentration (< 50 mg/l) pour atteindre l'équilibre au-delà de 50 mg/l de bleu de méthylène en solution (figure 42). Quant au phénol, l'équilibre d'adsorption est atteint progressivement aux alentours de 40 mg/l de phénol en solution (figure 41). Nous pouvons aussi observer que pour tous les échantillons de charbons actifs de racines de vétiver, la quantité de bleu de méthylène adsorbée est plus importante que celle du phénol (tableau 12). Parallèlement, l'adsorption de ces molécules a aussi été testée sur un charbon de vétiver non activé (vet-pyr) et sur l'échantillon qui a été préparé dans le four pilote (vet-pilot). On a pu constater que pour ces deux échantillons, la capacité d'adsorption des molécules de phénol et de bleu de méthylène, respectivement, est inférieure à celle des échantillons activés et préparés au laboratoire. En effet, l'efficacité des échantillons pour l'adsorption de ces molécules peut être classée de la manière suivante: $\text{vet-H}_2\text{O} > \text{vetP0.5} > \text{vetP1} > \text{vetP1.5} > \text{vet-pilot} > \text{vet-pyr}$ pour le phénol et, $\text{vetP1.5} > \text{vetP1} > \text{vetP0.5} > \text{vet-H}_2\text{O} > \text{vet-pilot} > \text{vet-pyr}$ pour le bleu de méthylène. Les caractéristiques texturales d'un charbon actif qui sont liées à sa méthode de préparation, gouvernent la capacité d'adsorption d'une molécule donnée. Les échantillons de charbons actifs de racines de vétiver préparés au laboratoire ont tous une très grande surface spécifique ($1004 \text{ m}^2/\text{g}$ à $1272 \text{ m}^2/\text{g}$) (tableau 2) et un diamètre moyen des pores variant de 2.0 à 3.0 nm (tableau 2), caractéristiques des matériaux à structure mixte micro et mésoporeuse. Le bleu de méthylène a une masse moléculaire (MW) de 319 pour un diamètre moléculaire minimal d'environ 1.3 nm. Ces valeurs sont plus élevées que dans le cas du phénol (MW = 94.1 et diamètre = 0.75). Les charbons activés chimiquement (vetP0.5, vetP1 et vetP1.5) ont un volume mésoporeux plus important que l'échantillon préparé par activation à la vapeur d'eau (vet-H₂O). Par conséquent, ils ont une plus grande capacité d'adsorption du bleu de méthylène que l'échantillon vet-H₂O, alors que pour le phénol, le phénomène inverse est observé.

Les résultats de l'application des quatre équations utilisées pour la modélisation de l'adsorption du phénol et du bleu de méthylène sont présentés dans le tableau 12. L'applicabilité de ces modèles aux données expérimentales est évaluée en calculant le coefficient de corrélation R^2 et la déviation standard Δq (%). Le meilleur modèle correspond à celui qui conduit à la valeur R^2 la plus élevée et à la plus faible valeur de Δq .

Les données du tableau 12 montrent que les modèles de Redlich-Peterson et Brouers-Sotolongo sont les plus adaptés pour traiter les résultats de l'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs de racines de vétiver. Le modèle Brouers-Sotolongo fournit des valeurs

de R^2 très élevées (0.991 à 0.997) avec de faibles valeurs de Δq (1.41% à 6.7%). Les valeurs observées pour le modèle de Redlich-Peterson sont des R^2 variant de 0.987 à 0.998, avec des valeurs de Δq très faibles (0.5% à 5.8%).

Pour l'adsorption du phénol, Brouers-Sotolongo est aussi le meilleur modèle avec les meilleures valeurs de R^2 (0.998 à 0.999) et les plus faibles valeurs de Δq (0.4% à 1.2%), suivi du modèle de Redlich-Peterson ($R^2 = 0.992$ à 0.998 et $\Delta q = 1.23\%$ à 6.61%). D'autre part, les deux modèles empiriques, Langmuir et Freundlich ont un comportement identique pour les deux molécules. Mais, on peut constater que le modèle de Freundlich est le moins approprié parmi les quatre modèles utilisés. Il fournit les valeurs de R^2 les plus faibles (0.953 à 0.991 pour le bleu de méthylène et de 0.933 à 0.987 pour le phénol) et les Δq les plus élevées (5.4% à 16.7% pour le bleu de méthylène et 4.5% à 13.4% pour le phénol). C'est aussi le modèle pour lequel les valeurs maximales de la capacité d'adsorption sont les moins concordantes avec les données expérimentales. Rappelons que, fondamentalement le modèle de Langmuir convient à l'adsorption sur une surface homogène alors que, le modèle de Freundlich est adapté pour des surfaces très hétérogènes (Wu, 2005). Ainsi, à partir des résultats présentés dans le tableau 12, pour les deux molécules testées, il est possible de classer ces modèles suivant leur ordre d'applicabilité aux résultats expérimentaux : Brouers-Sotolongo \geq Redlich-Peterson $>$ Langmuir $>$ Freundlich.

Table 12: Paramètres d'isothermes d'adsorption du phénol et du bleu de méthylène sur des charbons actifs de racines de vétiver à partir des isothermes de Langmuir, de Freundlich, de Redlich-Peterson et de Brouers-Sotolongo à 25°C

Samples	Langmuir				Freundlich				Redlich-Peterson					Brouers-Sotolongo				
	Q° (mg/g)	K_L (l/mg)	R^2	$\Delta q(\%)$	n	K_F (mg/l)(l/mg) ^{1/n}	R^2	$\Delta q(\%)$	A_{RP} (L/mg) ^{β}	K_{RP} (L/g)	β	R^2	$\Delta q(\%)$	Q_{max} (mg/g)	K_w (L/mg)	α	R^2	$\Delta q(\%)$
a) Phénol																		
vet-H ₂ O	145	0.124	0.998	1.00	3.67	44	0.985	4.50	15	0.08	1.06	0.998	1.23	129.2	0.162	0.771	0.999	0.84
vetP0.5	122	0.046	0.985	5.47	2.40	17	0.968	8.20	3.54	0.0011	1.74	0.997	4.21	85.4	0.018	1.380	0.998	0.94
vetP1	74	0.058	0.996	2.54	3.06	15	0.987	4.90	2.56	0.0027	1.55	0.995	1.95	59.6	0.046	1.056	0.999	0.40
vetP1.5	107	0.022	0.972	7.97	2.32	10	0.955	10.4	1.48	9.10 ⁻⁵	2.02	0.993	6.61	71.2	0.001	1.796	0.998	0.46
vet-pilot	46	0.049	0.964	11.2	2.36	6	0.933	13.4	1.38	35.10 ⁻⁵	2.05	0.992	4.6	31.9	0.007	1.804	0.999	1.2
vet-pyr	24.2	0.267	0.982	6.55	3.49	8	0.956	11.5	3.99	0.0453	1.38	0.993	3.39	20.5	0.209	1.057	0.991	24.2
b) Bleu Méthylène																		
vet-H ₂ O	375	0.683	0.989	1.87	8.73	216	0.971	5.40	363	1.18	0.95	0.996	0.50	382	0.634	0.387	0.995	1.97
vetP0.5	381	0.337	0.996	1.40	6.96	189	0.953	11.0	136	0.37	0.98	0.996	1.82	375	0.393	0.553	0.996	2.75
vetP1	394	0.934	0.987	1.80	6.84	206	0.956	16.7	477	1.48	0.95	0.994	4.00	405	0.616	0.422	0.991	6.70
vetP1.5	423	1.892	0.989	1.82	10.6	278	0.983	6.10	1278	3.66	0.95	0.998	2.22	444	0.923	0.287	0.997	2.11
vet-pilot	318	0.213	0.987	3.02	5.63	136	0.961	7.22	73	0.24	0.98	0.987	3.14	308	0.283	0.607	0.991	1.97
vet-pyr	80	0.118	0.992	1.17	3.28	22	0.991	2.37	12	0.19	0.92	0.992	5.80	76	0.197	0.635	0.991	1.41

III.2.5.5.2. Isotherme d'adsorption du phénol et du bleu de méthylène sur les charbons actifs de bagasse

L'adsorption du bleu de méthylène et du phénol a été aussi étudiée sur les charbons actifs préparés à partir de la bagasse (bagH₂O, bagP0.5, bagP1, bagP1.5, bag-pilot et bag-pyr) (figures 43 et 44). Dans le cas du bleu de méthylène l'adsorption augmente à faible concentration de soluté en solution (< 50 mg/l, cas) pour ensuite se stabiliser très rapidement entre 50 et 60 mg/l de bleu de méthylène en solution. Alors que pour le phénol, comme dans le cas des charbons issus des racines de vétiver, l'adsorption est beaucoup plus lente. Elle se produit progressivement entre 0 et 10 mg/l pour se stabiliser ensuite aux alentours de 15 mg/l de phénol en solution. Comme pour les échantillons issus de racines de vétiver, l'adsorption est beaucoup plus importante pour le bleu de méthylène que pour le phénol. Selon les valeurs des quantités maximales de phénol et de bleu de méthylène adsorbées, l'efficacité des échantillons pour l'adsorption de ces molécules peut être classée de la manière suivante: bagH₂O > bagP0.5 > bagP1 > bag-pyr > bag-pilot > bagP1.5, pour le phénol et, bagP1 > bagP1.5 > bagH₂O > bagP0.5 > bag-pilot > bag-pyr, pour le bleu de méthylène. Comme nous l'avons déjà observé dans le cas des charbons actifs de vétiver, la molécule de bleu de méthylène, de part ses propriétés physiques est plus favorablement adsorbée par les échantillons de charbons actifs ayant les plus fortes proportions de mésopores (rapport V_{me}/V_{tot} les plus élevés).

Les équations de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson et Brouers-Sotolongo ont aussi été utilisées pour modéliser les données expérimentales obtenues pour l'adsorption du phénol et du bleu de méthylène sur les charbons actifs produits à partir de la bagasse. Les paramètres d'adsorption obtenus à partir de ces équations sont présentés dans le tableau 13. En se basant sur les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) et de la déviation standard (Δq), pour les deux molécules, il est possible de classer ces modèles, suivant leur ordre d'applicabilité aux résultats expérimentaux: Brouers-Sotolongo > Redlich-Peterson > Langmuir > Freundlich (tableau 13).

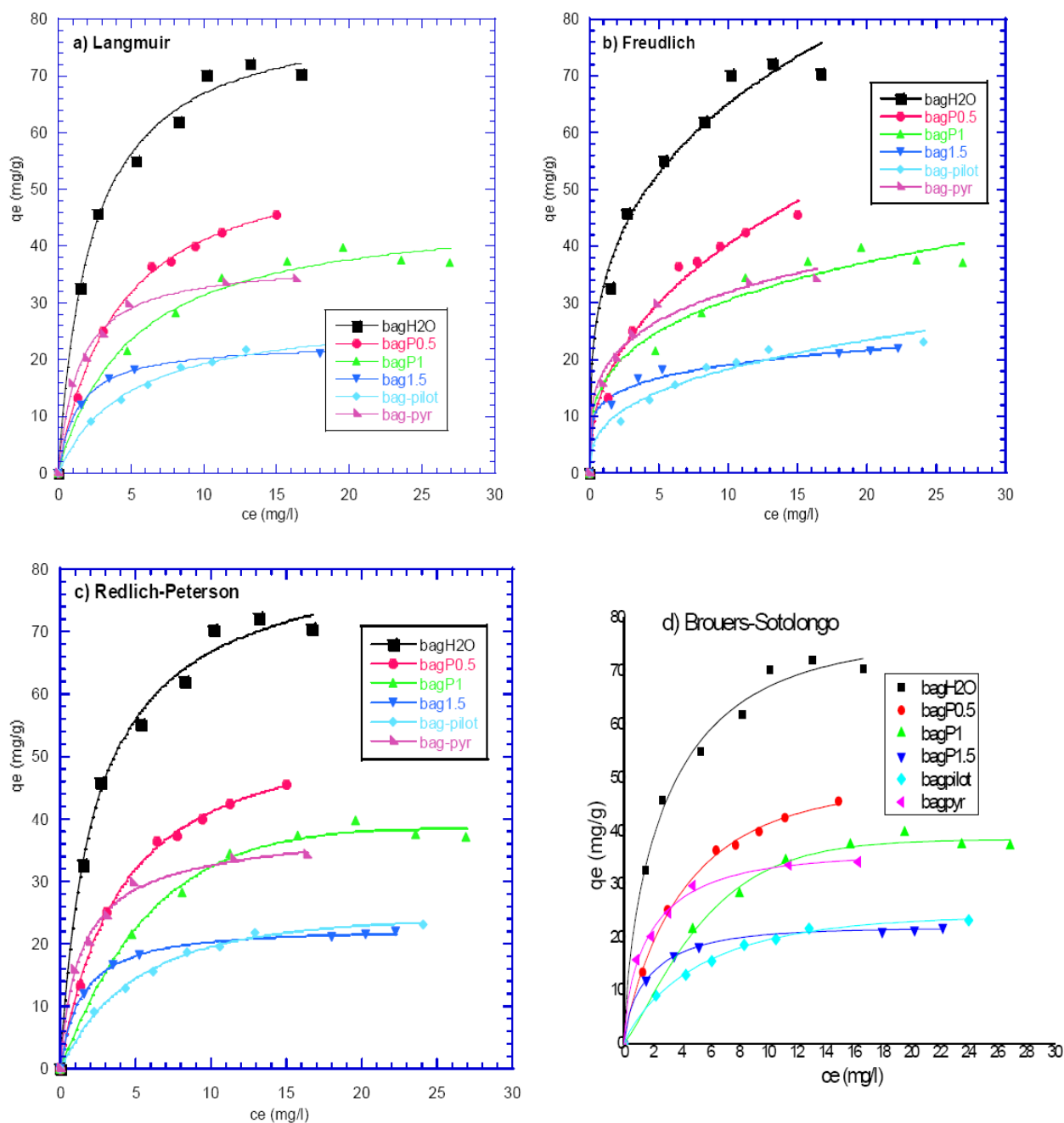


Figure 43 : Isothermes d'adsorption du phénol sur des charbons actifs de bagasse à pH = 5, à 25°C

Remarquons aussi que, l'ordre d'applicabilité des quatre équations utilisées pour la modélisation des isothermes d'adsorption du phénol et du bleu de méthylène sur les charbons actifs issus des racines de vétiver est le même que pour les charbons actifs issus de la bagasse. Nous pouvons donc conclure que les mécanismes d'adsorption sont similaires sur les deux séries de charbons actifs compte-tenu des propriétés physico-chimiques semblables des charbons actifs de bagasse et de vétiver (tableaux 2 et 3).

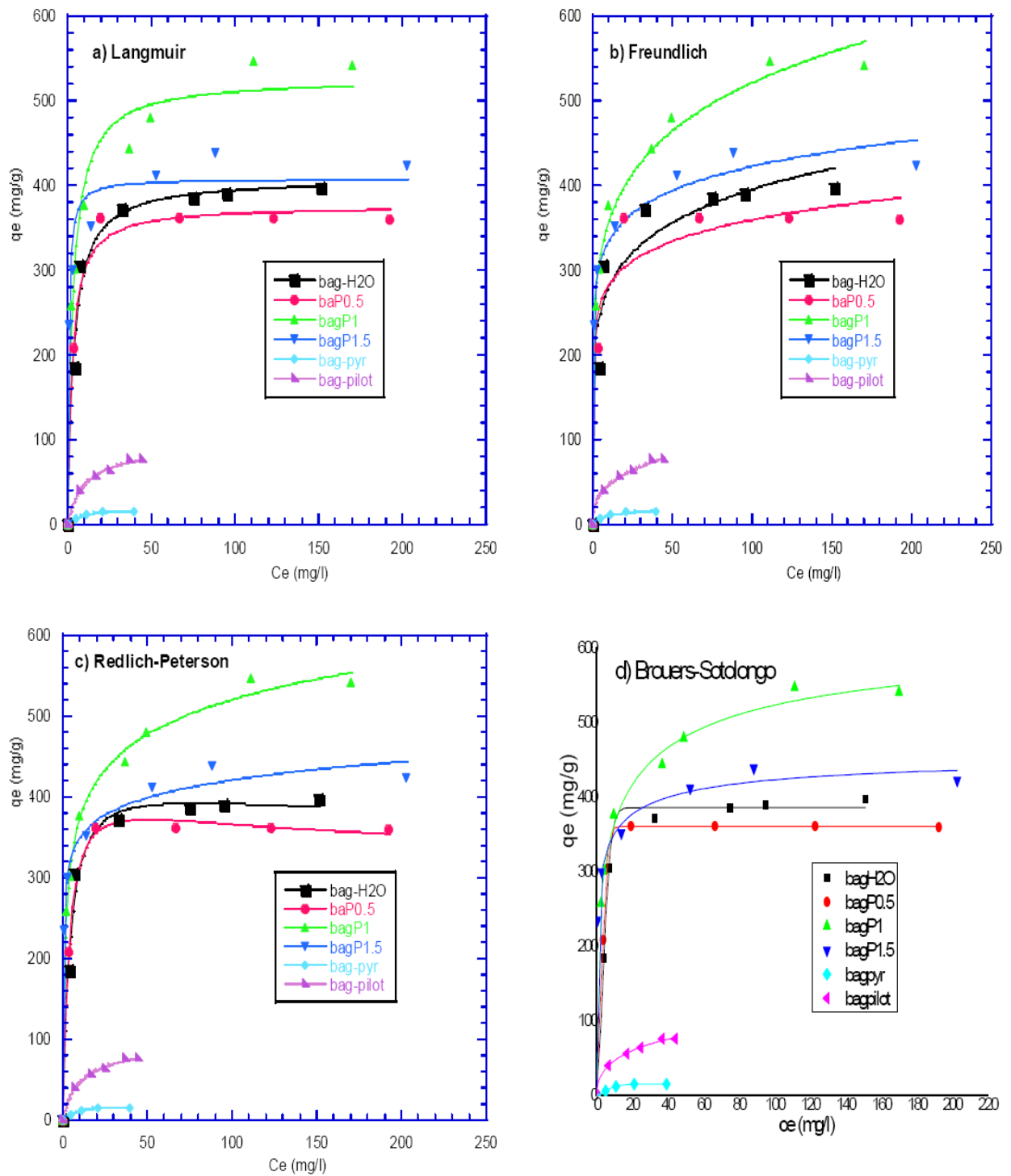


Figure 44 : Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur des charbons actifs de bagasse à pH = 5, à 25°C

Table 13: Paramètres d'isothermes d'adsorption de phénol et de bleu de méthylène sur des charbons actifs de bagasse selon les modèles de : Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson et Brouers-Sotolongo à 25°C

Samples	Langmuir				Freundlich				Redlich-Peterson					Brouers-Sotolongo				
	Q° (mg/g)	K_L (l/mg)	R^2	$\Delta q(\%)$	n	K_F (mg/l) (l/mg) ^{1/n}	R^2	$\Delta q(\%)$	A_{RP} (L/mg) ^{β}	K_{RP} (L/g)	β	R^2	$\Delta q(\%)$	Q_{max} (mg/g)	K_w (L/mg)	α	R^2	$\Delta q(\%)$
a) Phénol																		
bag-H ₂ O	82.32	0.433	0.992	3.52	3.358	32.81	0.981	6.81	38.03	0.499	0.973	0.992	3.47	76.09	0.432	0.691	0.992	3.57
bagP0.5	57.83	0.245	0.998	2.27	2.347	15.15	0.983	10.7	13.64	0.215	1.030	0.998	1.91	48.18	0.274	0.850	0.998	2.52
bagP1	47.06	0.199	0.982	5.30	3.492	15.77	0.962	8.38	6.05	0.041	1.327	0.993	3.09	38.39	0.117	1.208	0.993	3.12
bagP1.5	23.03	0.716	0.999	0.91	5.426	12.49	0.985	6.51	15.58	0.646	1.014	0.999	0.76	21.69	0.598	0.688	0.999	0.97
bag-pilot	28.72	0.203	0.995	2.66	2.826	8.131	0.971	9.04	4.891	0.114	1.120	0.997	3.03	24.13	0.222	0.872	0.997	2.34
bag-pyr	37.40	0.698	0.993	4.97	4.031	18.03	0.979	7.04	30.53	0.932	0.953	0.994	4.20	35.43	0.594	0.649	0.996	3.33
b) Bleu de méthylène																		
bag-H ₂ O	408	0.279	0.981	7.07	6.66	198	0.945	13.47	92	0.172	1.05	0.984	7.09	386	0.062	1.66	0.997	1.48
bagP0.5	376	0.385	0.989	4.58	5.53	222	0.940	30.56	101	0.183	1.07	0.998	2.26	361	0.068	1.95	0.999	0.71
bagP1	526	0.319	0.978	4.88	6.03	243	0.989	4.80	386	1.2	0.89	0.996	2.25	603	0.42	0.34	0.996	0.77
bagP1.5	408	1.719	0.961	9.46	9.92	265	0.985	5.00	1967	6.56	0.92	0.991	3.46	453	0.81	0.26	0.995	1.58
bag-pilot	92.5	0.101	0.993	4.27	2.87	20.86	0.997	2.04	10.6	0.154	0.92	0.995	3.70	131	0.144	0.48	0.997	1.90
bag-pyr	19.3	0.12	0.970	12.6	2.91	4.63	0.932	19.69	1.455	0.0088	1.566	0.996	5.56	15	0.043	1.50	0.999	1.76

III.2.5.5.3. Influence des groupements de surface sur le mécanisme d'adsorption du bleu de méthylène et du phénol sur les charbons actifs de racines de vétiver et de bagasse

La porosité des charbons actifs n'est pas le seul paramètre influençant l'adsorption du phénol et du bleu de méthylène. Leurs caractéristiques chimiques peuvent également avoir une grande influence sur ce processus (Moreno-Castilla, 2004 ; Dabrowski et al., 2005). Les figures 45, 46, 47 et 48 montrent les corrélations qui peuvent être établies entre la quantité de soluté adsorbée (Q_{\max} , calculé à partir de l'équation de Brouers-Sotolongo) et certains paramètres physico-chimiques, comme le volume des micropores, le volume des mésopores et aussi les proportions des groupements basiques, acides, carbonyles, carboxyles et graphitiques des charbons.

L'adsorption du phénol et celle du bleu de méthylène sont principalement régies par des effets opposés du point de vue physico-chimique. Du point de vue physique, comme nous l'avons déjà observé dans les paragraphes précédents, compte tenu de sa taille une plus grande proportion de micropores favorise l'adsorption du phénol (figure 45A), par contre il n'y a pas de corrélation très nette avec le volume mésoporeux. Le phénol est donc préférentiellement adsorbé dans les micropores mais il n'est pas exclu qu'il soit aussi adsorbé dans les mésopores mais à un degré moindre. En effet, Juang et al. (2001) qui a étudié le rôle de la microporosité des charbons actifs sur l'adsorption du phénol a conclu que l'adsorption du phénol n'est pas restreinte à se produire uniquement dans les micropores, elle est aussi susceptible de se produire dans les mésopores de petite taille. Par contre, à l'inverse de ce qui est observé pour le phénol, la figure 45B montre clairement que l'adsorption du bleu de méthylène est favorisée par une proportion importante de mésopores alors qu'une proportion importante de micropores limite l'adsorption. Ces résultats expliquent les valeurs des quantités maximales adsorbées sur nos charbons actifs essentiellement mésoporeux, qui sont généralement plus élevées pour la molécule de bleu de méthylène que pour le phénol, (Hsieh et Teng, 2000 ; Gaspard et al., 2007).

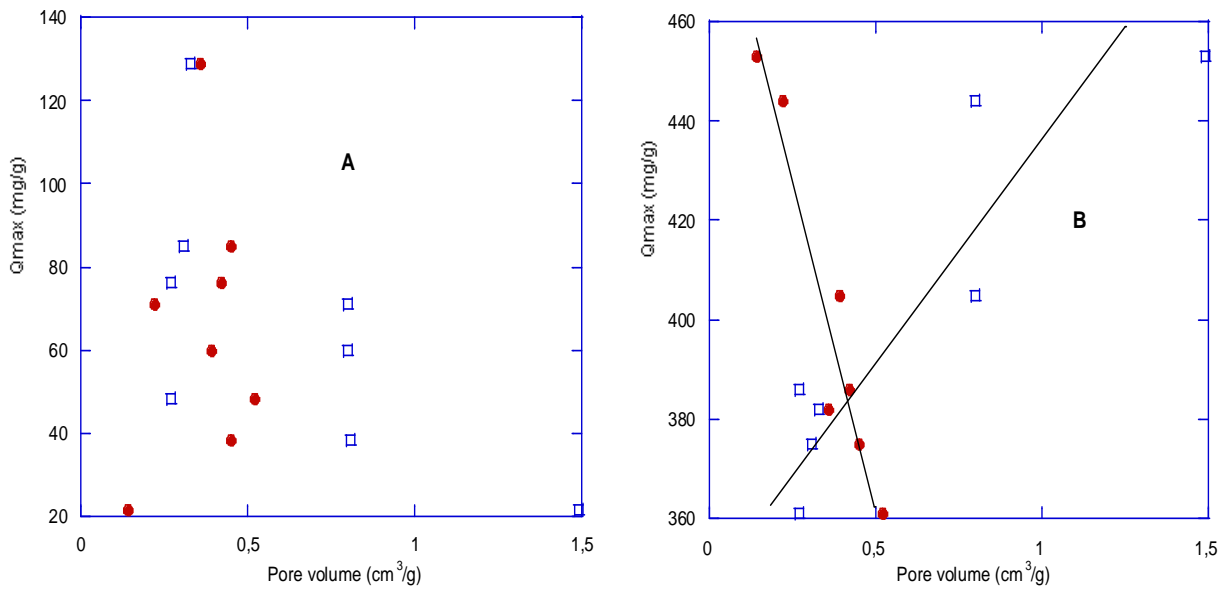


Figure 45: Q_{max} obtenus pour l'adsorption du phénol (A) et du bleu de méthylène (B) sur des charbons actifs de racines de vétiver et de bagasse en fonction du volume micropores (●) et du volume mésopores (□)

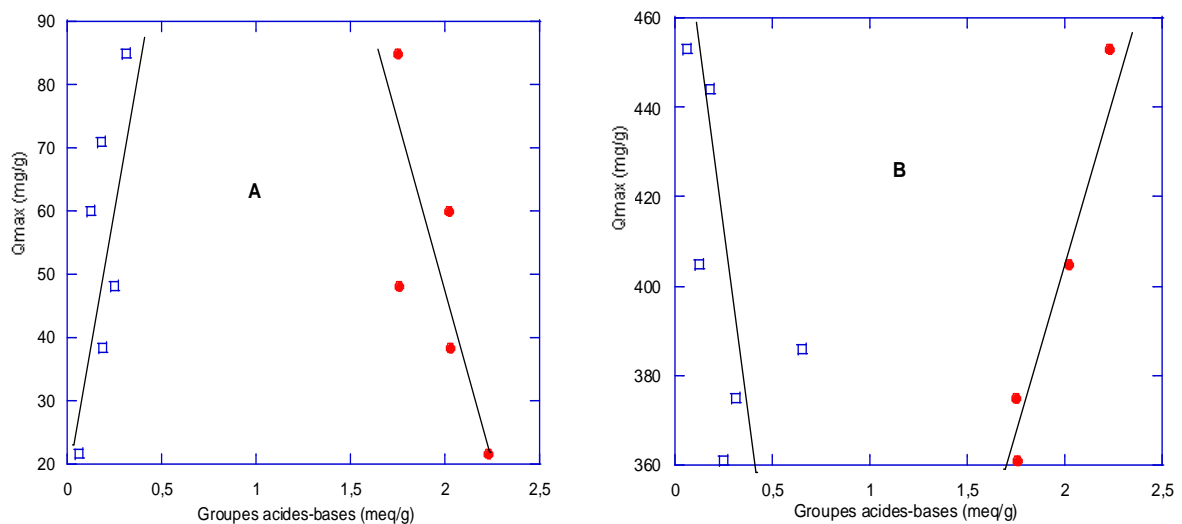


Figure 46: Q_{max} obtenus pour l'adsorption du phénol (A) et du bleu de méthylène (B) sur des charbons actifs de racines de vétiver et de bagasse en fonction des groupes acides (●) et des groupes basiques (□)

La figure 47 montre que l'affinité des deux molécules est plus grande pour les charbons ayant une plus forte teneur en carbone graphitique, vraisemblablement, en raison des noyaux aromatiques que ces molécules comportent. En effet, des interactions dispersives peuvent s'établir entre les groupements aromatiques du phénol et du bleu de méthylène, respectivement, et les électrons π de la structure graphitique (Moreno Castilla, 2004 ; Dabrowski et al., 2005).

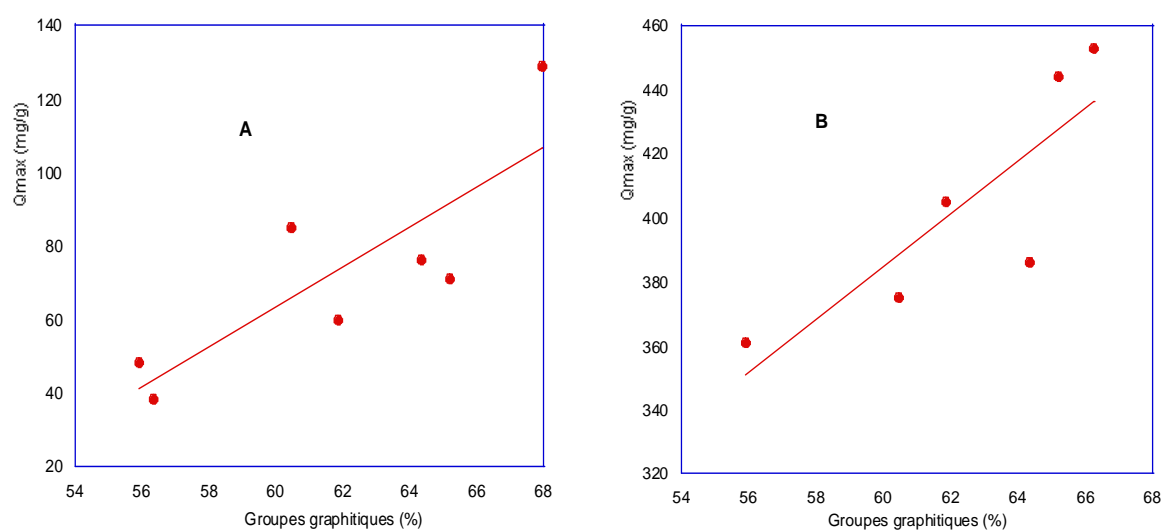


Figure 47: Q_{max} obtenus pour l'adsorption du phénol (A) et du bleu de méthylène (B) sur des charbons actifs de racines de vétiver et de bagasse en fonction des groupements graphitiques

Il est bien connu que les groupements oxygénés affectent l'hydrophobicité et la polarité de la surface des charbons (Moreno-Castilla, 2004). Une augmentation de la teneur en oxygène de la surface du charbon, peut diminuer son hydrophobicité. De plus ces groupements peuvent avoir un caractère acide et être à l'origine d'interactions pouvant s'établir entre les molécules de soluté ou de solvant et la surface des charbons actifs (Moreno-Castilla, 2004 ; Dabrowski et al., 2005). La figure 46 montre que les groupements basiques favorisent l'adsorption du phénol, tandis que l'adsorption du bleu de méthylène est favorisée par les groupements acides. L'adsorption du phénol diminue en effet clairement, lorsque le pourcentage de groupements carboxyliques augmente alors que le phénomène inverse se produit avec le bleu de méthylène (Figure 48). Selon Dabrowski et al. (2005) les liaisons hydrogènes qui peuvent se former entre l'eau et les complexes oxygénés de surface réduisent

l'accessibilité des molécules du soluté aux zones hydrophobes de la surface du charbon actif. Les groupements carboxyles et hydroxyles inhibent en général l'adsorption du phénol en augmentant l'affinité du charbon actif pour l'eau, bloquant ainsi l'accès du soluté à certains micropores. Par contre, les interactions donneur/accepteur d'électrons entre le noyau aromatique du phénol et la surface du charbon actif sont favorisées par les groupements carbonyles favorisant ainsi son adsorption (Moreno Castilla, 2004 ; Dabrowski et al., 2005).

Le pH des solutions de phénol et de bleu de méthylène en contact avec les charbons actifs est de 5. Compte tenu des faibles valeurs du pH_{pzc} des échantillons activés chimiquement ($pH_{pzc} < 5$), la surface de ces échantillons est chargée négativement. Les groupements acides tels que les groupes carboxyliques peuvent être déprotonés. La nature cationique du bleu de méthylène en solution lui confère une très grande affinité pour les surfaces chargées négativement (Okada, 2003). Les interactions électrostatiques sont donc impliquées dans le mécanisme d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs de racines de vétiver et de bagasse (Radovic et al., 1997). Néanmoins, considérant les différents types d'interactions mis en jeu dans l'adsorption du phénol et du bleu de méthylène, respectivement sur les charbons actifs étudiés, nous pouvons parler de mécanisme complexe d'adsorption dans les deux cas, en accord avec la meilleure applicabilité du modèle BWS.

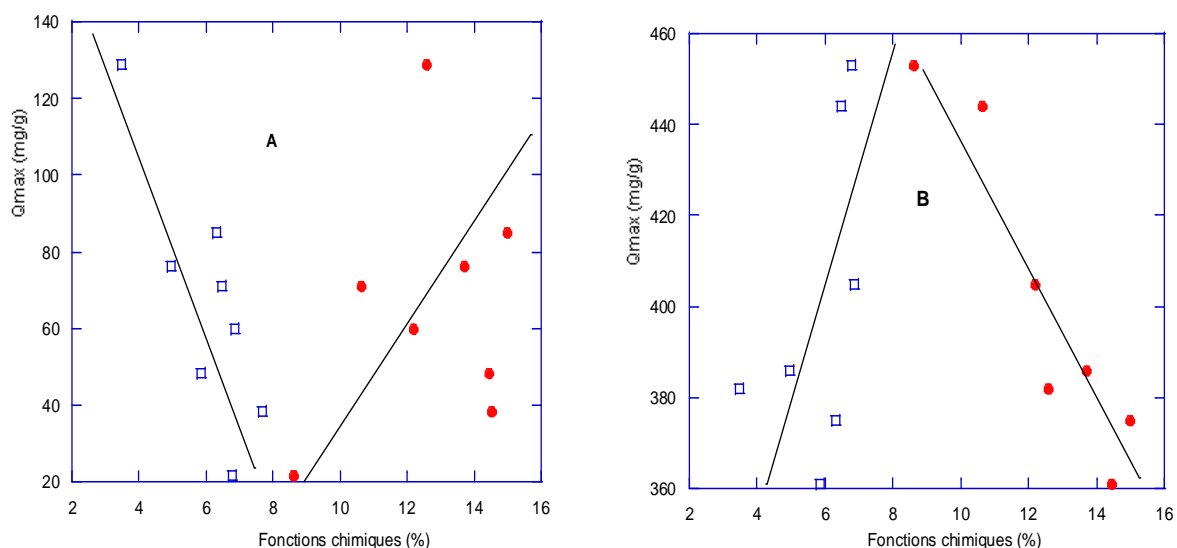


Figure 48: Q_{max} obtenus pour l'adsorption du phénol (A) et du bleu de méthylène (B) sur des charbons actifs de racines de vétiver et de bagasse en fonction des fonctions carbonyles (●) et des fonctions carboxyliques (□)

III.2.5.5.4. Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène et du chrome sur la turbinaria

Les figures 49 et 50 montrent respectivement la représentation des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène et du chrome sur la turbinaria et ses charbons actifs dérivés. Ces courbes sont tracées à partir des équations de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson et Brouers-Sotolongo respectivement.

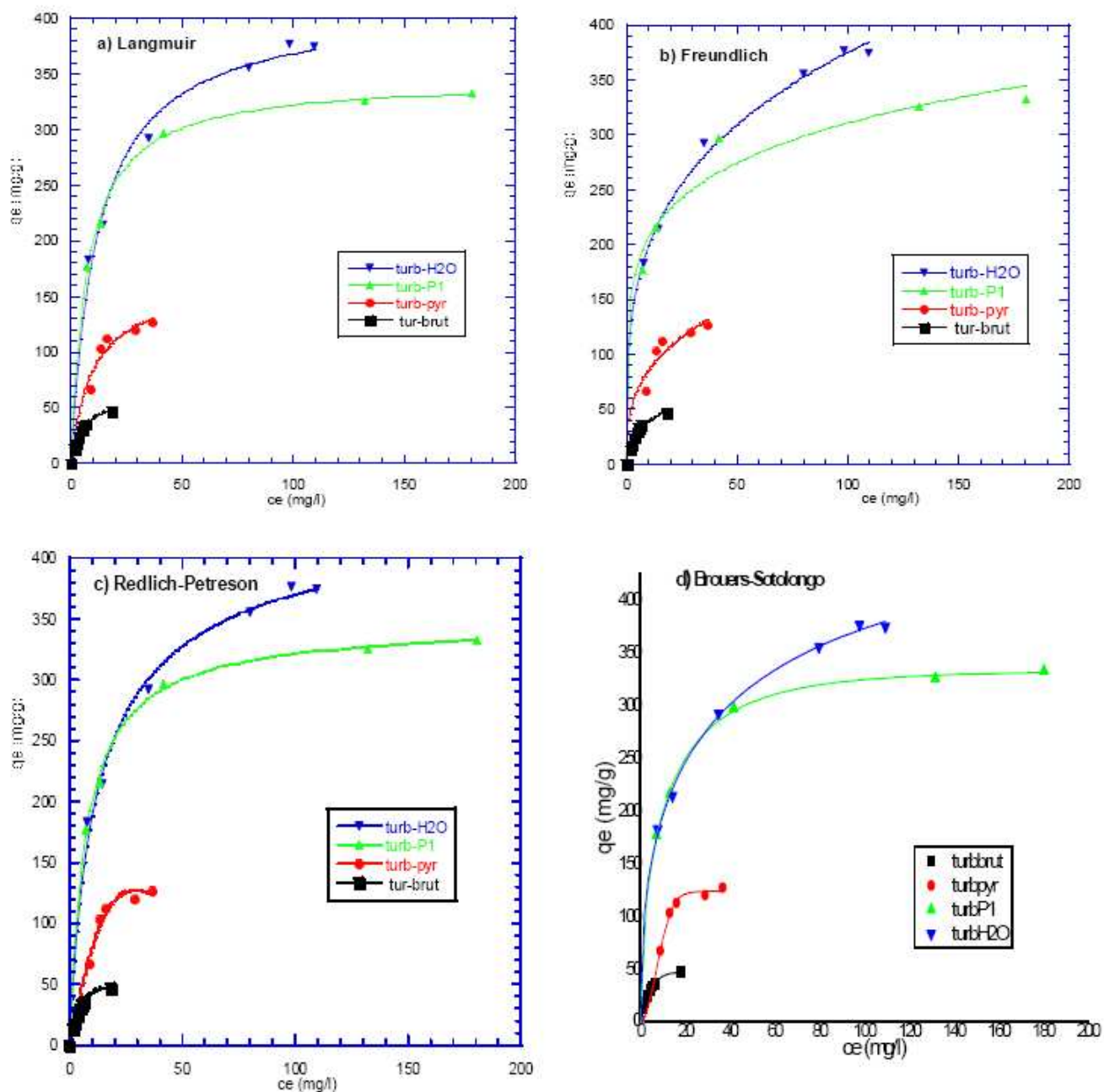


Figure 49: Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur la turbinaria brute et ses charbons actifs dérivés à pH = 5 à 25°C

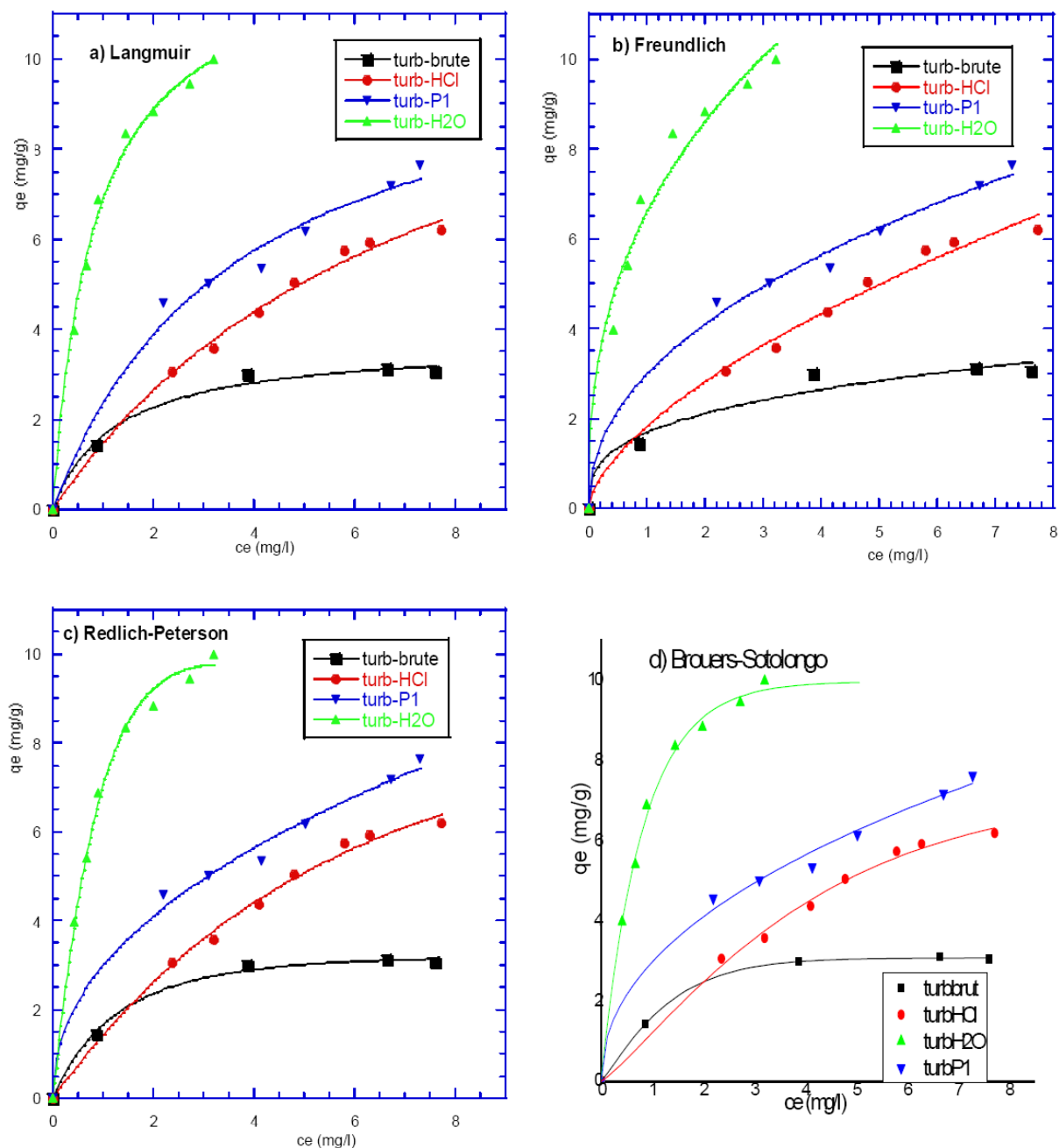


Figure 50 : Isotherme d'adsorption du chrome sur la turbinaria brute et ses charbons actifs dérivés à pH = 5 à 25°C

Tout d'abord, les paramètres de Langmuir à savoir, la capacité d'adsorption maximale (Q_{max} en mg/g) et la constante d'équilibre d'adsorption (K_L) sont présentés dans le tableau 14 pour l'adsorption du phénol, du bleu de méthylène et du chrome sur la turbinaria brute et ses charbons actifs dérivés. Les figures 49 a et 50 a présentent les courbes obtenues en utilisant l'équation de Langmuir (éq. 32) pour modéliser les données expérimentales d'adsorption de ces molécules. Les quantités maximales d'adsorption obtenues à partir de ce modèle sont :

23.18 mg/g (phénol/turbP1), 411.4 mg/g (bleu de méthylène/turb-H₂O) et 12.83 mg/g (chrome/turb-HCl). Les valeurs de R^2 (0.971 à 0.998) et de Δq_e (1.93 à 9.81) indiquent que le modèle de Langmuir décrit bien l'adsorption du phénol, du bleu de méthylène et du chrome (Cr⁺⁶) sur la turbinaria brute et ses charbons actifs dérivés.

Ensuite, les figures 49 b et 50 b montrent la modélisation des données expérimentales de l'adsorption du phénol, du bleu de méthylène et du chrome sur la turbinaria et ses charbons actifs dérivés par l'équation de Freundlich (éq. 33). Les valeurs des paramètres K_F et n obtenues à partir de ce modèle sont présentées dans le tableau 14. En effet, considérant les valeurs du coefficient de corrélation ($R^2 = 0.950$ à 0.997) et de la déviation standard ($\Delta q = 1.59\%$ à 17.1%) obtenues à partir du modèle de Freundlich (tableau 14), on peut conclure que le modèle de Langmuir donne une meilleure description des données expérimentales que celui de Freundlich.

Les constantes d'isothermes A_{RP} , K_{RP} et β du modèle de Redlich-Peterson ont été évalués en appliquant l'équation (éq.34) aux données expérimentales (figures 49 c et 50 c). Les valeurs de ces paramètres pour l'adsorption du phénol, du bleu de méthylène et du chrome sur la turbinaria brute et sur ses charbons actifs dérivés respectivement, sont présentées dans le tableau 14. Les valeurs assez élevées de R^2 (0.987 à 0.999) et les valeurs de Δq_e (1.10% à 6.31%) assez faibles montrent que ce modèle décrit bien l'adsorption de ces molécules. La constante β montrant des valeurs assez proches de 1 (0.88, 0.93 et 0.99) ou légèrement supérieures à 1 (1.16, 1.19 et 1.22), indique une adsorption en monocouche de type Langmuir.

Enfin, les résultats du tableau 14 montrent que parmi les quatre modèles utilisés, l'équation de Brouers-Sotolongo (éq.35) fournit la meilleure description de l'adsorption du phénol, du bleu de méthylène et du chrome sur la turbinaria brute et sur ses charbons actifs dérivés. Les plus faibles valeurs de la déviation standard (Δq_e compris entre 0.65% et 4.89%) et les valeurs du coefficient de corrélation les plus élevées (R^2 compris entre 0.988 et 0.999) sont obtenues avec ce modèle. Ainsi, on peut classer les quatre modèles dans l'ordre suivant en fonction de la meilleure description des données expérimentales : Brouers-Sotolongo > Redlich-Peterson > Langmuir > Freundlich comme cela a aussi été observé pour les charbons actifs de bagasse et de racines de vétiver.

III.2.5.5.4.1. Mécanisme de l'adsorption du bleu de méthylène sur la turbinaria brute et ses charbons actifs dérivés

Le tableau 14 compare l'adsorption du bleu de méthylène sur la turbinaria brute et ses charbons actifs dérivés. Ces derniers présentent de bonnes performances pour l'adsorption de cette molécule. En solution aqueuse la molécule de bleu de méthylène est cationique, donc l'adsorption est principalement due à la présence de sites déprotonés qui favorisent les interactions électrostatiques entre les groupements de surface des échantillons et la molécule de bleu de méthylène. Rubin et al. (2005) a étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur la sargasse dans un intervalle de pH allant de 1 à 10. Les auteurs ont trouvé que la capacité d'absorption augmentait avec le pH entre 1 et 4 pour atteindre une valeur maximale et se stabiliser entre pH 4 et 10. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres chercheurs sur la *Spirodela polyrrhiza* (Waranusantigul et al., 2003), ce qui laisse supposer que le pH 5 auquel nous avons réalisé nos expériences est une condition idéale pour l'adsorption du bleu de méthylène. Les interactions électrostatiques entre les charges négatives à la surface de la turbinaria ou ses charbons actifs dérivés et la charge positive du bleu de méthylène ne peuvent être considérées comme le seul mécanisme d'adsorption. Dans le paragraphe précédent nous avons montré que l'affinité du bleu de méthylène est plus grande pour les charbons actifs de vétiver et de bagasse ayant une plus forte teneur en carbone graphitique, vraisemblablement, en raison des interactions dispersives pouvant s'établir entre le groupement aromatique du bleu de méthylène et les noyaux aromatiques à la surface des charbons actifs. D'autres travaux ont montré l'existence d'interactions hydrophobes entre la molécule de bleu de méthylène avec différents types de surfaces (Imamura et al., 2002 ; Mchedlov-Petrosyan et al., 2001). Nous avons aussi constaté que la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur la turbinaria brute est nettement inférieure à celle obtenue avec ses charbons actifs dérivés. En effet, la turbinaria brute est non poreuse, alors que ses charbons actifs possèdent un réseau poreux. En plus des interactions électrostatiques qui ont lieu en surface, le bleu de méthylène est vraisemblablement adsorbé dans les pores des charbons actifs où des interactions dispersives peuvent s'établir entre le groupement aromatique et la surface (Aygün et al., 2003 ; Wang et al., 2005 ; Hameed et al., 2007 ; Kavitha et Namasivayam, 2007; Zabaniotou et al., 2008 ; Amina et al., 2008).

III.2.5.5.4.2. Mécanisme de l'adsorption du chrome sur la turbinaria brute et ses charbons actifs dérivés

Les algues possèdent en général une grande capacité de fixation des métaux du fait de la présence dans leur paroi cellulaire de groupes carboxyles, hydroxyles et sulfates contenus dans les polysaccharides des parois qui peuvent servir de sites de liaison pour les métaux (Holan et Volesky, 1994 ; Lacher et Smith, 2002 ; Davis et al., 2003). Les principaux mécanismes de biosorption des métaux incluent l'échange d'ions et la formation de complexes (Davis et al., 2003), mais celles-ci peuvent différer selon le type de biomasse, l'origine et le traitement auquel elle a été soumise. Par ailleurs, l'adsorption des métaux est en général favorisée à faible pH comme nous l'avons montré précédemment pour l'adsorption du chrome sur la turbinaria et ses charbons actifs. Les interactions électrostatiques sont vraisemblablement prédominantes pour l'adsorption du chrome aussi bien sur l'algue brute que sur les charbons actifs dérivés.

Tableau 14: Paramètres d'isothermes d'adsorption du phénol, du bleu de méthylène et du chrome sur la turbinaria brute et ses charbons actifs dérivés selon les modèles de : Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson et Brouers-Sotolongo à 25°C

Samples	Langmuir				Freundlich				Redlich-Peterson					Brouers-Sotolongo				
	Q° (mg/g)	K_L (l/mg)	R^2	$\Delta q(\%)$	$1/n$	K_F (mg/l)(l/mg) ^{1/n}	R^2	$\Delta q(\%)$	A_{RP} (L/mg) ^{β}	K_{RP} (L/g)	β	R^2	$\Delta q(\%)$	Q_{max} (mg/g)	K_w (L/mg)	α	R^2	$\Delta q(\%)$
a) Phénol																		
turb-P1	23.18	2.12	0.998	1.93	0.163	16.0	0.998	1.59	72.76	3.60	0.93	0.999	1.10	26.16	0.938	0.346	0.999	1.04
b) Bleu Méthylène																		
turb-brut	62.7	0.183	0.989	7.91	0.432	14.2	0.950	17.1	9.40	0.074	1.22	0.996	4.96	47.4	0.173	1.125	0.998	2.03
turb-pyr	163.5	0.104	0.971	9.81	0.330	40.0	0.956	12.2	9.06	15.10 ⁻⁴	1.94	0.987	6.31	123.2	0.0089	2.033	0.997	2.10
turb-H ₂ O	411.4	0.083	0.992	5.39	0.275	105	0.997	2.37	48.7	0.1996	0.88	0.995	3.83	480.4	0.1801	0.4594	0.998	1.78
turb-P1	345.1	0.136	0.998	1.97	0.177	137	0.982	6.70	48.4	0.1452	0.99	0.998	1.88	332.5	0.2226	0.6088	0.999	1.10
c) Chrome																		
turb-brut	3.70	0.791	0.992	4.71	0.322	1.69	0.972	9.49	2.30	0.4097	1.19	0.998	2.69	3.08	0.730	1.149	0.999	0.65
turb-HCl	12.83	0.129	0.993	3.40	0.625	1.83	0.989	4.04	1.54	0.079	1.16	0.994	3.34	7.20	0.182	1.193	0.995	3.51
turb-H ₂ O	12.55	1.215	0.995	3.84	0.384	6.60	0.978	8.76	10.37	0.4758	1.39	0.995	3.27	9.97	1.211	0.985	0.996	2.52
turb-P1	11.04	0.271	0.984	5.88	0.460	2.97	0.992	4.08	68885	23119	0.53	0.992	4.08	11.09	0.281	0.678	0.988	4.89

III.2.6. Evaluation de la surface spécifique BET (S_{BET}) en phase liquide

Nous avons démontré la relation linéaire qui existe entre la surface BET (S_{BET}) et la constante de Freundlich (K_F) pour l'adsorption de N_2 à 77 K, $S_{BET} = a_0 K_F$ (Passe-Coutrin et al., 2008). Nous avons pu voir qu'il existe un intervalle de pression relative dans lequel une expression de S_F dépendant de α et de K_F permet de calculer une surface spécifique, quelque soit la valeur de c et pour des valeurs de α (exposant de Freundlich) comprises entre 0 et 0.2 avec P/P_0 inférieur à 0.3. Ainsi, nous avons tenté de calculer la surface occupée sur les charbons actifs par les deux molécules utilisées pour les essais d'adsorption en phase liquide, le phénol et le bleu de méthylène.

En effet, l'isotherme BET en phase liquide peut être calculée selon cette formule décrite par Gritti et Guiochon (2003) :

$$q = q_m \frac{b_s C_e}{(1 - b_L C_e)[1 - b_L C_e + b_s C_e]} \quad (57)$$

q_e (mg/g) est la quantité de la molécule adsorbée par unité de masse de l'adsorbant, C_e est la concentration de la molécule adsorbée à l'équilibre, b_s est la constante d'équilibre d'adsorption sur la première couche et b_L la constante d'équilibre d'adsorption-desorption pour les couches supérieures (Ebadi et al. 2007).

Considérant l'isotherme de Freundlich en phase liquide :

$$q = K_F \times C_e^{1/n}$$

Où, K_F est la constante de Freundlich et $1/n$ l'exposant de Freundlich pour l'adsorption en phase liquide.

Comme cela a été observé en phase gazeuse avec l'azote (Passe-Coutrin et al., 2007), il existe un intervalle de concentration pour lequel la quantité de molécules adsorbées est équivalente pour les deux équations comme le montre la figure 51, et on peut alors écrire :

$$K_F \times \left(\frac{1}{b_L}\right)^{1/n} (b_L C_e)^{1/n} = q_m \frac{\frac{b_s}{b_L} b_L C_e}{(1 - b_L C_e) \left[1 + \left(\frac{b_s}{b_L} - 1\right) b_L C_e\right]} \quad (58)$$

Dans cette équation, b_L remplace le paramètre p/p_0 utilisé en phase gazeuse, par conséquent

K_F peut être remplacé par $K_F \times \left(\frac{1}{b_L}\right)^{1/n}$ et $1/n$ remplace α . Alors, une surface de Freundlich

(S_F) en phase liquide peut être ainsi déduite:

$$S_F = \frac{1}{M_A} S_A N \frac{n}{(n+1)^{(1+\frac{1}{n})}} K_F \left(\frac{1}{b_L}\right)^{1/n} \quad (59)$$

N est le nombre d'Avogadro, S_A la surface occupée par une molécule de l'adsorbat A sur l'adsorbant, et M_A la masse moléculaire de la molécule A.

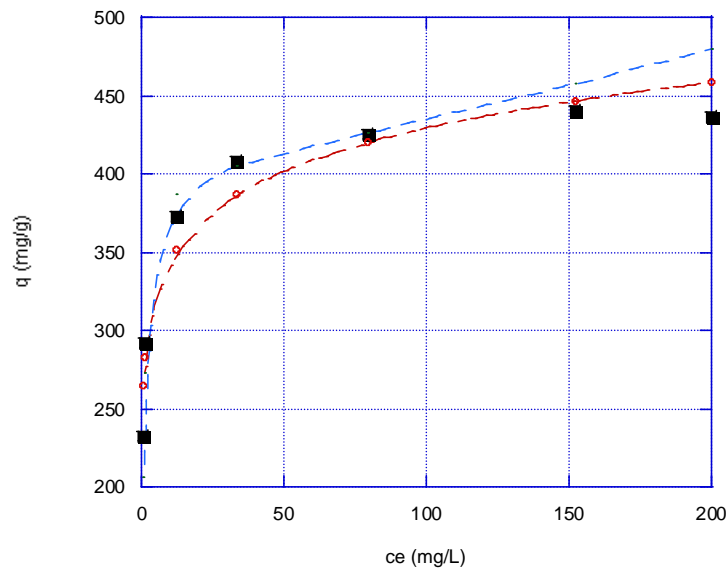


Figure 51: isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur l'échantillon de charbon actif vetP1.5 : (---) modèle BET et (-.-) modèle de Freundlich

Les paramètres b_L , q_m et b_s peuvent être obtenus en résolvant l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_m b_s} + \frac{1}{q_m b_s} (b_s - 2b_L) C_e - \frac{b_L}{q_m b_s} (b_s - b_L) C_e^2 \quad (60)$$

$$\text{Si } \frac{C_e}{q} = a C_e^2 + b C_e + c \quad (61)$$

$$\text{Avec } c = \frac{1}{q_m b_s} \quad (62)$$

$$b = \left[1 - \frac{2b_L}{b_s} \right] \frac{1}{q_m} \quad (63)$$

$$\text{Et} \quad a = -\frac{b_L}{q_m} \left(1 - \frac{b_L}{b_s}\right) \quad (64)$$

L'équation (81) donne b_L à partir de l'équation du second degré ainsi formulée:

$$cb_L^2 + bb_L + a = 0 \quad (65)$$

Sa solution est la racine positive :

$$b_L = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2c} \quad (66)$$

$$\text{Ainsi, } b_s = b_L - \frac{a}{cb_L} \quad (67)$$

$$\text{et } q_m = \frac{1}{cb_s} \quad (68)$$

La surface BET pour l'adsorption d'un soluté A en phase liquide peut aussi être calculé par l'expression suivante:

$$S_{BET} = q_m \frac{S_A N}{M_A} \quad (69)$$

Tableau 15 : Paramètres BET et de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène en phase liquide

Echantillons	K_F	1/n	b_L	b_s	q_m (mg/g)	$S_{BET, liquide}$ (m ² /g)	S_F (m ² /g)	$S_{Langmuir}$ (m ² /g)
VetH ₂ O	216	0.114	4.22 . 10 ⁻⁴	0.643	362	1102	1108	1143
VetP05	141	0.278	5.18 . 10 ⁻⁴	0.504	315	961	952	1161
VetP1.0	206	0.146	8.65 . 10 ⁻⁴	0.866	374	1141	1137	1201
VetP1.5	278	0.094	8.41 . 10 ⁻⁴	1.77	400	1220	1199	1289
BagP1.0	226	0.195	4.11 . 10 ⁻³	0.843	389	1187	1182	1604
BagP1.5	255	0.124	3.22 . 10 ⁻⁴	2.68	344	1050	1070	1244

Tableau 16 : Paramètres BET et de Freundlich pour l'adsorption du phénol en phase liquide

Echantillons	K_F	$1/n$	b_L	b_s	q_m (mg/g)	$S_{BET, liquide}$ (m ² /g)	$S_{Freundlich}$ (m ² /g)	$S_{Langmuir}$ (m ² /g)
VetH ₂ O	44	0.27	0.0794	0.0885	234	453	87.6	280
VetP1.5	10	0.431	1.28. 10 ⁻³	0.0107	127	246	142	207
BagH ₂ O	30	0.359	0.0263	0.982	54.5	105	154	158
Bagpilot	226	0.478	0.0124	0.275	22.5	43.4	63.3	59.5
Bagpyr	255	0.386	0.0678	2.35	21.3	41.1	60.70	72.2

Les tableaux 15 et 6 présentent les valeurs de b_L , b_s et q_m déterminées à partir des équations (66), (67) et (68). La surface de Freundlich (S_F) et la surface BET (S_{BET}) sont calculées à partir des équations (59) et (69) et sont comparées à la surface de Langmuir (S_L).

D'une part, les résultats d'adsorption du bleu de méthylène fournissent des valeurs de $1/n$ inférieures à 0.2 nous permettant de calculer la surface de Freundlich (S_F) dans l'intervalle de validité $0.01 < b_L C_e < 0.3$. Cet intervalle est déduit par comparaison avec celui de P/P_0 démontré pour l'adsorption en gazeuse. Pour le bleu de méthylène, les valeurs de S_F sont similaires à celles de S_L et de S_{BET} ce qui indique que l'équation (59) pourrait être utilisée pour l'évaluation de la surface occupée par le bleu de méthylène sur le charbon actif.

Par contre, lorsque le phénol est utilisé comme adsorbat, toutes les valeurs de $1/n$ sont supérieures à 0,2 et les valeurs de S_F calculées sont nettement inférieures à celles de S_{BET} . Les valeurs de S_F sont aussi différentes de S_L . Ces résultats indiquent que les valeurs calculées de S_F ne sont pas très fiables pour des valeurs de $1/n$ supérieures à 0.2.

III.2.7. Comparaison de la capacité d'adsorption des échantillons préparés avec celle d'autres adsorbants

La capacité d'adsorption des échantillons préparés a été comparée avec celle d'autres adsorbants décrits dans la littérature (tableau 17). Nous pouvons observer que les échantillons préparés dans ce travail présentent des capacités d'adsorption comparable à d'autres adsorbants commerciaux ou issus d'autres précurseurs. Nous pouvons aussi remarquer que

pour le chrome, les meilleurs résultats sont obtenus à pH 2. Ce qui permet d'affirmer que ce pH, que nous n'avons malheureusement pas utilisé pour la détermination des isothermes d'adsorption faute de temps, est la condition optimale pour son adsorption.

Tableau 17 : Comparaison de la capacité d'adsorption des échantillons préparés avec celle d'autres adsorbants

Adsorbants	S_{BET} (m ² /g)	V_{tot} (cm ³ /g)	Capacité d'adsorption (mg/g)	Références
Phénol				
PAC200 (commercial)	1350	0.713	105	(Fierro et al. 2007)
Filtrisorb100 (CA commercial)	937	0.494	206	(Hu et Srinivasan, 2007)
CA vétiver	1004 -1272	0.69 -1.19	74 - 145	cette étude
CA bagasse	1242 -1502	0.69 -1.63	23 - 82	cette étude
CA turbinaria	1307	1.31	23	cette étude
Bleu de méthylène				
CA noyaux de pêches	1298	0.828	412	(Attia et al., 2008)
CA bambou	1896	1.109	454.2	(Hameed et al., 2007)
Filtrisorb 300 (CA commercial)	960	0.56	240	(Stavropoulos et Zabaniotou, 2005)
CA vétiver	1004 -1272	0.69 -1.19	375 - 423	cette étude
CA bagasse	1030 -1502	0.69 -1.63	376 - 526	cette étude
CA turbinaria	166 - 1307	0.11 -1.31	163 - 411	cette étude
Fibres turbinaria	0.11	0.00	63	cette étude
Chrome				
Filtrisorb 400 (CA commercial)	nd	nd	48.5 (pH 2)	(Hamadi et al., 2001)
Agave Lechuguilla	nd	nd	11.3 (pH 4)	(Gonzalez et al., 2005)
Ecorces d'écalyptus	nd	nd	45 (pH 2)	(Sarin et Pant, 2006)
coque noix de coco	10	0.06	10.8 (pH 4)	(Babel et Kurniawan, 2004)
Fibres turbinaria	0.11	0.00	3.7 (pH 5)	cette étude
CA turbinaria	166 - 1307	0.11 - 1.31	11 -13 (pH 5)	cette étude

nd = non déterminé

Chapitre IV: Evaluation économique

Les essais réalisés au laboratoire et en four pilote ont montré que des charbons actifs ont pu être produits à partir de racines de vétiver par activation physique et chimique. Parallèlement, à ces essais, nous avons visité quelques unités de production d'huiles essentielles à partir de racines de vétiver localisées dans le Sud d'Haïti. Les données recueillies au cours de nos entretiens, montrent que la production de déchets de racines de vétiver après extraction de l'huile essentielle varie entre 8000 et 15000 tonnes annuellement. Ces racines ne font l'objet d'aucune valorisation. Elles constituent donc une importante source de matières premières pour produire du charbons actifs. Suite à nos expériences réalisées au laboratoire, nous avons envisagé d'établir le coût de production à grande échelle de charbons actifs à partir de racines de vétiver dans l'éventualité de la mise en place d'une unité de production de charbons actifs en Haïti.

IV.1. Coûts nécessaires pour la production de charbons actifs en Haïti

Une enquête réalisée en mai 2008 a montré qu'en Haïti on n'utilise presque pas le charbon actif. La consommation annuelle ne dépasse pas les 2 à 4 tonnes de charbons actifs qui sont importés de la République Dominicaine ou des Etats-Unis. Par contre, la consommation annuelle de charbons actifs de la République Dominicaine avoisine les 400 tonnes (données douanières 2007, ambassade de France à Santo-Domingo). Donc une production de charbon actif en Haïti, se destinerait de prime abord à l'exportation vers la République Dominicaine, ou vers d'autres pays de la Caraïbe qui utilisent du charbons actifs.

Les figures 52 et 53 présentent les diagrammes simplifiés des procédés qui seraient éventuellement utilisés pour produire des charbons actifs suivant les deux méthodes d'activation physique et chimique respectivement. Les matériels et équipements seraient importés principalement des Etats-Unis, un choix basé sur la proximité et le prix. L'objectif de notre démarche est d'établir l'investissement nécessaire pour produire 1 kg de charbon actif. Les coûts des matériels et équipements et des opérations d'installation sont inspirés de données cataloguées et des travaux de Lima et al. (2007) et de Ng et al. (2003). Alors que la rémunération du personnel qui va assurer le fonctionnement de l'unité est basée sur le coût du marché du travail haïtien.

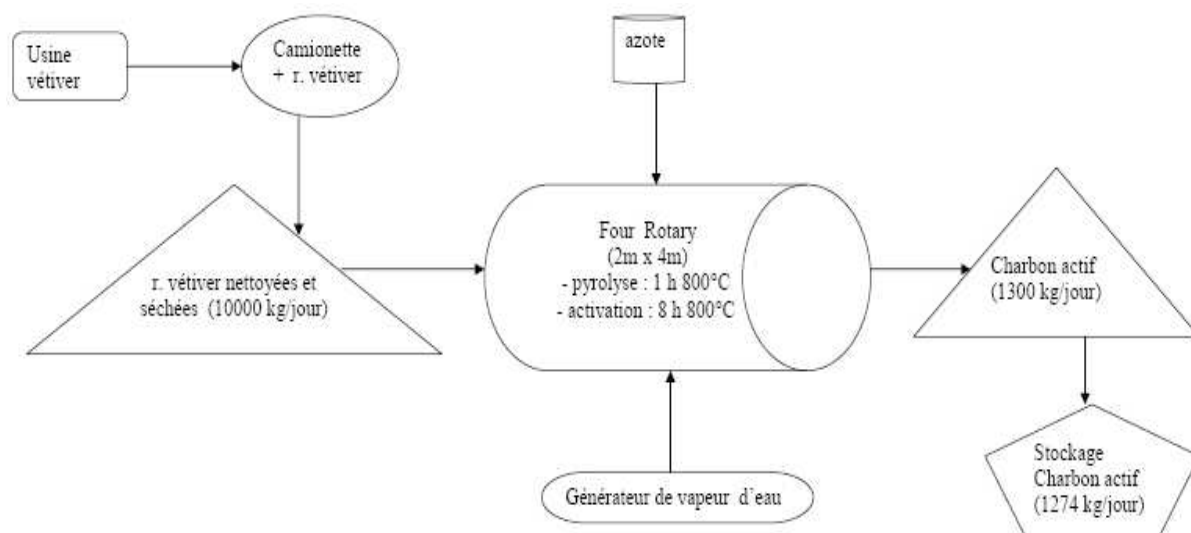


Figure 52 : Diagramme de production de charbons actifs à partir de racines de vétiver par activation physique à la vapeur d'eau

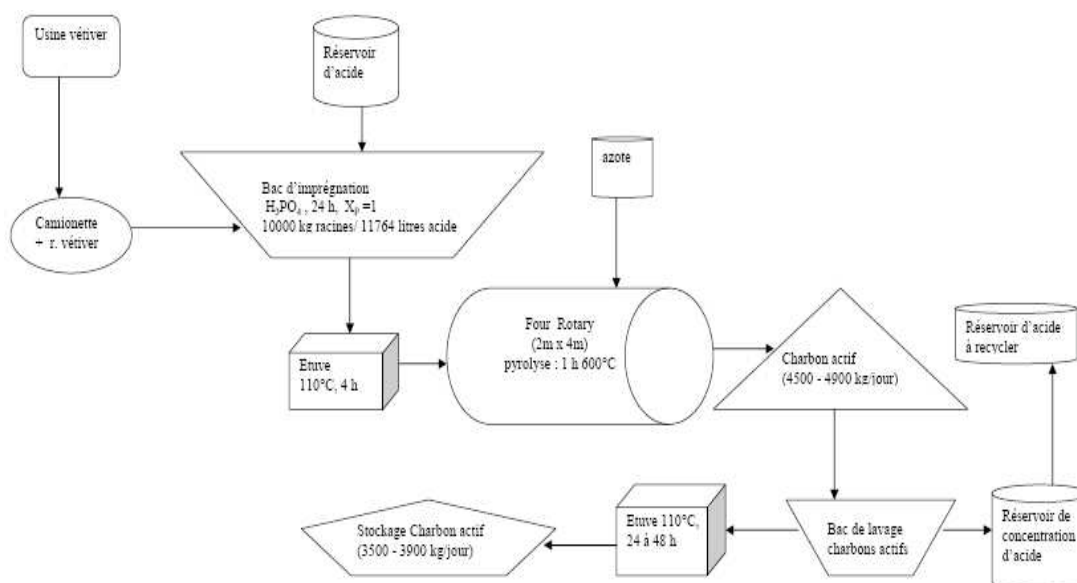


Figure 53 : Diagramme de production de charbons actifs à partir de racines de vétiver par activation avec de l'acide phosphorique

IV.1.1. Activation physique à la vapeur d'eau

La figure 52 présente le diagramme simplifié du procédé de fabrication de charbon actif par activation physique. En se basant sur nos essais de laboratoire, par activation

physique des racines de vétiver, le rendement final en charbons actifs est de 13%. En effet, une perte d'environ 2% est souvent enregistrée au cours des manipulations effectuées entre la sortie du four et le stockage. Dans ce cas, pour une production annuelle d'environ 400 tonnes de charbons actifs, l'unité doit avoir la capacité de traiter en moyenne 10 tonnes de racines vétiver par jour pour un fonctionnement normal de 320 jours par an. Le tableau 18 suivant présente l'investissement nécessaire pour atteindre de tel objectif.

Tableau 18 : Achat de matériels et installation (activation physique)

Matériels et équipements	Coûts (\$ US)
Camionnette (récupération matière première, intrants, etc.)	65000
Four + accessoires (pyrolyse/activation)	600000
Bac de stockage (charbon actif)	15000
Génératrice (électricité de secours)	50000
Broyeur	30000
Tamis	10000
Sous-total	770000
Transport + installation équipements	150000
Matériels électriques + installation	50000
Construction bâtiments + terrain	75000
Puit artésien + pompe (autonomie en eau)	40000
Supervision + expertise	70000
Bureautique + informatique	15000
Sous-total	400000
Total	1170000

Tableau 19 : Coûts annuels de production (activation physique)

Items	Coûts (\$ US)
Matière première	2000
Eau	1000
Electricité	10000
Azote	100000
Consommables (essence, pneus, produits de nettoyage, etc.)	65000
Assurance et taxes	20000
Personnels permanents x 5	160000
Maintenance	35000
Amortissement sur 15 ans (matériels + équipements)	78000
Sous-total	471000
Imprévus (10%)	47100
Total	518100

Tableau 20 : Résumé des coûts de production de charbons actifs à partir des racines de vétiver en Haïti par activation physique (\$ US)

Achat de matériels et d'équipements	770000 ^a
Logistiques et installations	400000 ^a
Total de l'investissement fixe	1170000 ^a
Total des coûts annuels d'opération	518100 ^b
Production annuelle de charbons actifs estimée	408 tonnes ^c
Coût de production de charbons actifs estimé	\$ 1.27/kg

^a tableau 18 ; ^b tableau 19

^c basé sur une production de charbons actifs de 1.28 tonnes/jour pour 320 jours de travail

Les différents coûts estimés sont basés sur un rendement de production de charbons actifs à partir des racines de vétiver d'environ 13% (environ 1.28 tonnes/jour). Donc, pour produire environ 400 tonnes de charbons actifs annuellement en Haïti à partir des racines de vétiver, cela nécessite un investissement fixe d'environ 1.17 million de dollars (tableau 20) et un coût annuel d'opération d'environ 518000 dollars (tableau 20). Ainsi, la production d'un kilogramme de charbons actifs en Haïti à partir des racines de vétiver par la méthode physique d'activation est estimée à \$ 1.27 US.

IV.1.2. Activation chimique avec de l'acide phosphorique 85%

La figure 53 présente le diagramme de production de charbons actifs par activation chimique à partir des racines de vétiver. En se basant sur nos essais de laboratoire et ceux réalisés dans le four pilote par activation chimique des racines de vétiver, le rendement en charbons actifs est de 49% et de 45% respectivement. Cependant les opérations de lavage pour enlever l'acide phosphorique, conduisent à une perte d'environ 10%, ce qui nous amène à un rendement final de 39% (laboratoire) et 35% (pilote). Dans ce cas, s'il faut traiter en moyenne 10 tonnes de racines vétiver par jour pour un fonctionnement normal de 320 jours par année, nous atteindrons une production annuelle de 1120 à 1248 tonnes de charbons actifs. Le tableau 21 suivant présente l'investissement nécessaire pour une initiative de production de charbons actifs en Haïti par activation chimique (avec $X_P = 1$) à partir des racines de vétiver.

Tableau 21 : Achat de matériels et installation (activation chimique)

Matériels et équipements	Coûts (\$ US)
Camionnette (récupération matière première, intrants, etc.)	65000
Four + accessoires (pyrolyse/activation)	600000
Réservoir d'imprégnation + mélangeur	80000
Réservoir d'acide (vierge)	50000
Four de séchage (étuve) x 2	350000
Bac de lavage des charbons actifs + agitateur	80000
Bac de concentration d'acide (eau de lavage)	85000
Réservoir d'acide (recyclé)	50000
Bac de stockage (charbon actif)	15000
Génératrice (électricité de secours)	50000
Broyeur	30000
Tamis	10000
Sous-total	1465000
Transport + installation équipements	260000
Matériels électriques + installation	75000
Construction bâtiments + terrain	75000
Puit artésien + pompe (autonomie en eau)	40000
Supervision + expertise	120000
Bureautique + informatique	15000
Sous-total	585000
Total	2050000

Tableau 22: Coûts annuels de production (activation chimique)

Items	Coûts (\$ US)
Matière première	2000
Eau	2000
Electricité	7000
Acide phosphorique (85%)	525000
Azote	90000
Consommables (essence, pneus, produits de nettoyage, etc.)	80000
Assurance et taxes	35000
Personnels permanents x 5	216000
Maintenance	50000
Amortissement sur 15 ans (matériels + équipements)	136700
Sous-total	1143700
Imprévus (10%)	114370
Total	1258070

Tableau 23 : Résumé des coûts de production de charbons actifs à partir des racines de vétiver en Haïti par activation chimique (\$ US)

Achat de matériels et d'équipements	1465000 ^d
Logistiques et installations	585000 ^d
Total de l'investissement fixe	2050000 ^d
Total des coûts annuels d'opération	1258070 ^e
Production annuelle de charbons actifs estimée	1120 à 1248 tonnes ^f
Coût de production de charbons actifs estimé	\$ 1.00 à \$ 1.12/kg

^d tableau 21 ; ^e tableau 22

^f basé sur une production de charbons actifs de 3.5 à 3.9 tonnes/jour pour 320 jours de travail

L'estimation des coûts que nous venons de présenter sont basés sur les rendements de production obtenus à partir des essais de laboratoire (39% soient 3.9 tonnes/jour) et des essais pilote (35% soient 3.5 tonnes/jour). Dans ces conditions nous pourrions produire annuellement 1120 à 1248 tonnes de charbons actifs en Haïti à partir des racines de vétiver. Cela nécessite un investissement fixe d'environ 2.05 million de dollars (tableau 23) et un coût annuel d'opération d'environ 1258000 dollars (tableau 23). Ainsi, la production d'un kilogramme de charbons actifs en Haïti à partir des racines de vétiver par la méthode chimique d'activation est estimée à \$ 1.00 à \$ 1.12 US.

Nous avons établi deux diagrammes en vue de produire du charbon actif en Haïti à partir des racines de vétiver soit par activation physique à la vapeur d'eau, soit par activation chimique avec de l'acide phosphorique. Pour chacun des procédés, nous avons fait une estimation du capital à investir ainsi que le coût annuel de production. Nous pouvons constater que la production de charbon actif par activation physique requière moins de matériels et d'équipements, par conséquent nécessite un investissement moins important (tableau 20). Cependant, cette méthode conduit à un rendement final très faible par comparaison à l'activation chimique. Quant à l'activation par l'acide phosphorique, elle exige beaucoup plus de matériels et d'équipements conduisant donc à un capital d'investissement plus lourd (tableau 23) compensé par un rendement final très élevé. Des travaux similaires ont été réalisés par d'autres chercheurs (Toles et al., 2000a,b ; Ng et al., 2003; Lima et al. (2007)). Toles et al. (2000a) et Ng et al. (2003) ont respectivement établi les coûts de production de charbons actifs à partir de résidus végétaux par activation physique à la vapeur d'eau à \$ 1.54/kg (écorces d'amande) et \$ 2.72/kg (écorce de pécan), comparé à \$ 1.27/kg (racines de vétiver) donné par notre estimation. A la différence ils utilisent 14 tonnes/jour de matières

premières pour une production de 2.18 tonnes/jour de charbons actifs (Toles et al., 2000) et 10 tonnes/jour de matières premières pour une production de 1.37 tonnes/jour de charbons actifs (Ng et al., 2003) par comparaison à notre évaluation; 10 tonnes/jour de matières premières pour une production de 1.28 tonnes/jour de charbons actifs. Quant à l'activation avec de l'acide phosphorique, Toles et al. (2000) et Ng et al. (2003) ont respectivement estimé à \$ 2.45/kg (écorces d'amande) et \$ 2.89/kg (écorce de pécan) le coût de production de charbons actifs par comparaison à \$1.00 à \$ 1.12/kg (racines de vétiver) donné par notre étude. Par contre, leur coût de production sont basées sur 14 tonnes/jour de matières premières pour une production de 4.9 tonnes/jour de charbons actifs (Toles et al., 2000) et 10 tonnes/jour en input pour un output de 2.96 tonnes/jour (Ng et al., 2003). A partir de ces comparaisons, nous pouvons déduire que des charbons actifs peuvent être économiquement produits à partir des racines de vétiver. Toutefois l'activation avec l'acide phosphorique reste la méthode la plus économique bien qu'elle nécessite un capital d'investissement fixe plus important. Cependant l'utilisation de l'acide phosphorique conduit à la production d'effluents acides dont il faut prévenir le recyclage et le traitement, ce qui est susceptible d'occasionner des coûts supplémentaires.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était la valorisation de sous-produits agricoles ou des déchets issus de la biomasse végétale de la Caraïbe par la production de charbon actif en vue du traitement de l'eau. Ainsi, à côté de la bagasse qui a déjà fait l'objet d'études, deux autres biomasses abondantes et bon marché, les racines de vétiver et la turbinaria ont été utilisées pour la première fois comme précurseurs de charbons actifs. Dans ce travail, nous avons utilisé les deux méthodes conventionnelles de préparation des charbons actifs : l'activation physique avec de la vapeur d'eau et l'activation chimique avec de l'acide phosphorique.

L'analyse botanique des trois précurseurs a été réalisée. Les racines de vétiver sont plus riches en lignine (33%) que la bagasse et la turbinaria qui en contiennent 13% et 12.6% respectivement. Par contre la bagasse est plus riche en cellulose (50.6%) que les racines de vétiver et la turbinaria qui ont à peu près le même pourcentage de cellulose (24%). La turbinaria contient beaucoup plus de cendres (16%) que les racines de vétiver et la bagasse qui ont une teneur similaire de cendres (1.6%).

Cette caractérisation se révèle très fondamentale, car le rendement en charbon de la pyrolyse dépend de la proportion de chacun de ces constituants tel que cela a été démontré par Ouensanga et al. (2003) et confirmé dans notre étude. De plus, les conditions de traitement (température, vitesse de chauffage, durée du traitement) influencent le rendement en charbon. Ces facteurs jouent un rôle important dans le processus de dégradation de la biomasse. Ils peuvent soit accélérer ou retarder les réactions de dépolymérisation et de condensation qui se produisent au cours de la carbonisation. D'où l'importance de bien connaître non seulement le précurseur utilisé mais aussi le traitement auquel on va le soumettre.

En effet le procédé d'activation physique utilisé (pyrolyse à 800°C pendant une heure, puis activation avec de la vapeur d'eau à 800°C pendant 8 heures) a conduit à des rendements en charbons actifs de 13% (racines de vétiver), 11% (bagasse) et 21% (turbinaria). Pour ce qui concerne l'activation chimique avec l'acide phosphorique, les rendements sont de 48% (racines de vétiver), 47% (bagasse) et 49% (turbinaria). Ces valeurs de rendement sont comparables avec celles obtenues pour d'autres précurseurs.

Les charbons actifs ainsi préparés ont ensuite été caractérisés. La caractérisation texturale réalisée par adsorption de N₂ à 77 K montre que les charbons actifs produits ont une structure poreuse mixte, mais essentiellement mésoporeuse avec des surfaces spécifiques très développées (S_{BET} de 1000 m²/g à 1500 m²/g), des volumes poreux très importants (V_{tot} de 0.70 cm³/g à 1.7 cm³/g) et des pores dont le diamètre moyen varie de 1.9 nm à 4.2 nm.

Ces résultats sont intéressants, car ils sont comparables à ceux obtenus pour d'autres précurseurs, mais surtout avec ceux des charbons actifs commercialisés.

Compte tenu de la relation linéaire que nous avons mise en évidence entre la surface BET et la constante de Freundlich (K_F): $S_{BET} = a_0 K_F$, nous avons pu établir une nouvelle méthode de calcul de la surface spécifique en fonction de α et de K_F :

$$S_F = K_F S_{N_2} N \frac{\alpha^2}{(\alpha + 1)^{\alpha+1}} \frac{1}{22400} \text{ pour des valeurs de } \alpha \text{ comprises entre 0 et 0.2. Donc, en}$$

complément de la relation conventionnelle de Brunauer, Emmett et Teller (S_{BET}), celle de Freundlich, (S_F) constitue un outil supplémentaire pour évaluer la surface spécifique d'un solide poreux.

Les propriétés chimiques des charbons actifs déterminées par analyse XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) et par la méthode de titration Boehm, ont montré que l'activation physique conduit à des charbons basiques, tandis que l'activation chimique donne des charbons plutôt acides avec des groupements acides oxygénés à leur surface.

D'autre part, en vue d'éventuelles utilisations pour le traitement des eaux, les capacités d'adsorption des échantillons étudiés ont été testées en phase liquide d'une part avec deux molécules standard : le phénol et le bleu de méthylène, et d'autre part avec le chrome, pour la turbinaria et ses charbons actifs dérivés.

Pour le phénol et le bleu de méthylène, l'adsorption est optimale à des pH compris entre 5 et 7 à 25 °C. Il a été observé que l'adsorption du bleu de méthylène augmente avec la température, ce qui traduit la nature endothermique de ce phénomène. L'adsorption du bleu de méthylène se produit préférentiellement dans les mésopores. Tandis que dans le cas du phénol le phénomène inverse est observé : elle se produit dans les micropores selon un processus exothermique.

La modélisation des cinétiques d'adsorption montre que le modèle BWS, une équation cinétique fractale récemment établie par Brouers, Weron et Sotolongo décrit mieux l'adsorption du phénol et du bleu de méthylène sur les charbons actifs étudiés que les modèles cinétiques classiquement utilisés tels que : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de la diffusion intraparticulaire.

La modélisation des isothermes d'adsorption montre aussi que les modèles de Redlich-Peterson et de Brouers-sotolongo présentent de meilleures corrélations des résultats expérimentaux que les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich. Selon le modèle de Brouers-sotolongo les capacités maximales d'adsorption obtenues avec le bleu de méthylène sont de : 444 mg/g, 603 mg/g et 480 mg/g respectivement pour les charbons actifs de racines vétiver, de bagasse et de turbinaria. Tandis que pour le phénol elles sont de 129

mg/g (charbons actifs de racines vétiver), 76 mg/g (charbons actifs de bagasse) et de 26 mg/g (charbons actifs de turbinaria).

Des essais d'adsorption d'un composé métallique, le chrome (Cr^{+6}) ont été aussi réalisés sur la turbinaria brute comparés à des essais réalisés sur ses charbons actifs dérivés. Il est observé que l'adsorption du chrome est un processus endothermique dont la capacité maximale d'adsorption est obtenue à $\text{pH} = 2$ à 25°C . L'adsorption des trois molécules utilisées (bleu de méthylène, phénol et chrome) est meilleure sur les charbons actifs de turbinaria que sur la turbinaria brute.

Par ailleurs, la combinaison des isothermes d'adsorption de Freundlich et BET en phase liquide nous a permis d'établir une relation pouvant être utilisée pour déterminer la surface occupée par les molécules de soluté sur la surface d'un charbon:

$$S_{\text{Freundlich}} = \frac{1}{M_A} S_A N \frac{(n)}{(n+1)^{(1+\frac{1}{n})}} K_F \left(\frac{1}{b_l} \right)^{1/n} \quad \text{à conditions que : } 0.01 < b_l C_e < 0.3 \text{ et } 1/n < 0.2$$

Enfin, l'estimation des coûts de production pour l'établissement éventuel d'une unité de production de charbons actifs en Haïti à partir de racines de vétiver a été réalisée. Cette estimation montre que la méthode d'activation chimique avec de l'acide phosphorique serait l'option la plus économique : \$ 1.00 à \$ 1.12/kg contre \$ 1.27/kg pour la méthode physique d'activation. Cependant, si nous considérons l'aspect environnemental voire sanitaire, l'utilisation et la manipulation à grande échelle de l'acide phosphorique 85% présente d'importants risques dans un pays comme Haïti où les conditions sécuritaires et le respect des normes environnementales laissent à désirer.

Il est donc évident que des charbons actifs de qualité avec de bonnes propriétés adsorbantes peuvent être produits à partir de la bagasse, des racines de vétiver et de la turbinaria. Toutefois, il reste beaucoup à faire surtout en vue d'améliorer certaines propriétés physiques de ces charbons actifs telles que la densité et la résistance à l'abrasion. En ce sens, des essais de production de pastilles, de granules ou de poudre de charbons actifs à partir de ces trois précurseurs sont à envisager. Il pourrait être intéressant d'étudier de manière plus approfondie les mécanismes d'adsorption de molécules organiques et de métaux sur des adsorbants biologiques, telles que les algues, avec préalable, une meilleure connaissance des groupements de surface capables d'interagir avec ces composés.

Bibliographie

- Ahmedna M, Marshall WE and Rao RM., *Bioresource Technology* 71 (2000) 113-123
- Aksu, Z., Donmez, G., *Chemosphere* 50 (2003) 1075–1083
- Al-Qodah, Z., *Water Research* 34 (2000) 4295–4303
- Ahmad A.L., M.M. Loh, J.A. Aziz, *Dyes and Pigments* 75 (2007) 263-272
- Alloway B.J., *Heavy metals in soils*. Blackis Academic and Professional, 2th edition London, (1995) 368
- Altenor S. Mémoire de fin d'études, FAMV, Université d'Etat d'Haïti (2001) 46 p.
- Amina A. Attia, Badie S. Girgis, Nady A. Fathy, *Dyes and Pigments* 76 (2008) 282-289
- Aravindhnan Rathinam, Balaraman Madhan, Jonnalagadda Raghava Rao and Balachandran Unni Nair, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79 (2004) 1251–1258
- ASTM D 4607-86 Philadelphia, PA: ASTM Committee on Standards, 1986
- Aygün A., S. Yenisoy-Karakas and I. Duman 66 (2003) 189–195
- Babel S., T.A. Kurmiawan, *Journal of Hazardous Materials B97* (2003) 219–243
- Baçaoui A., A. Dahbi, A. Yaacoubi, C. Bennouna, F. J. Maldonado-Hodar, J. Rivera-Utrilla, F. Carrasco-Marin and C. Moreno-Castilla, *Environment sciences technologies* 36 (2002) 3844-3849
- Baçaoui A., A. Yaacoubi, A. Dahbi, C. Bennouna, R. Phan Tan Luu, F. J. Maldonado-Hodar, J. Rivera-Utrilla and C. Moreno-Castilla, *Carbon* 39 (2001) 425-432
- Bansal R. C., J. B. Donnet et F. Stoeckli, *Active Carbon*. Dekker, New York (1988) 482
- Baquero M. C., L. Giraldo, J. C. Moreno, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso and J. M. D. Tascón, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 70 (2003) 779-784
- Barkat M., D. Nibou, S. Chegrouche, A. Mellah, *Chemical Engineering and Processing* (2007), doi:10.1016/j.cep.2007.10.004
- Barrett E. P., L.G. Joyner and P.P. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 373
- Barton S.S., M.J.B. Evans et J.A.F. MacDonald. *Polish J. Chem.* 71 (1997) 651-56 (88)
- Basha Shaik, Z.V.P. Murthy, B. Jha, *Chemical Engineering Journal* 137 (2008) 480–488
- Bestani B., N. Benderdouche, B. Benstaali, M. Belhakem, A. Addou, *Bioresource Technology* (2008), doi:10.1016/j.biortech.2008.02.053
- Boehm H. P., *Adv. Catalysis*, 16, 1966, 179-274
- Boast D.A., *Journal of American Leather Chemists Association*, 83 (1988) 17-23
- Bouchelta Chafia, Mohamed Salah Medjram, Odile Bertrand, Jean-Pierre Bellat, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2008), doi:10.1016/j.jaap.2007.12.009
- Brouers F., O. Sotolongo, F. Marquez, J.P. Pirard, *Physica A* 349 (2005) 271-282
- Brouers F. and O. Sotolongo-Costa, *Physica A* 368 (2006) 165–175

- Brunauer S., P.H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309
- Budinova T., E. Ekinici, F. Yardim, A. Grimm, E. Björnbom, V. Minkova and M. Goranova, *Fuel Processing Technology*, 87 (2006) 899-905
- Burg Philippe, Peggy Fydrych, Denise Cagniant, Gérard Nanse, Jan Bimer and Anna Jankowska, *Carbon* 40, 9 (2002) 1521-1531
- Byrne C.E. and D.C. Nagle, *Carbon* 35, 2 (1997) 267-273
- Cengiz Sevilay, Levent Cavas, *Bioresource Technology* 99 (2008) 2357–2363
- Chien, S. H.; Clayton, W. R., *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44 (1980) 265-268
- Chilton Ng, Jack N. Losso, Wayne E. Marshall, Ramu M. Rao, *Bioresource Technology* 84 (2002) 177–185
- Cooney David O., Lewis Publishers (1998) 190
- Costas P., V.L. Snoeyink, *Carbon* 38 (2000) 1423–1436
- Cuerda-Correa E.M., M.A. Diaz-Diez, A. Macias-Garcia, J. Ganan-Gomez, *Applied Surface Science* 252 (2006) 6102–6105
- Dabrowski A., P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak, *Chemosphere* 58 (2005) 1049–1070
- Daigle, R P; Bennett, D J, *Journal of American Leather Chemists Association* 81, 9 (1986) 305-310
- Darnell J., H. Lodish, D. Baltimore, *Molecular Cell Biology*, Second Edition, 1990, Scientific American Books, Distributed by W.H. Freeman and Company
- Davis, T.A., Llanes, F., Volesky, B., Mucci, A., *Environmental Science and Technology* 37, 2 (2003) 261-267
- Davis Thomas A., Bohumil Volesky, Alfonso Mucci, *Water Research* 37 (2003) 4311–4330
- Davis T.A., B. Volesky, R.H.S.F. Vieira, *Water Research* 34 (2000) 4270
- Dawson E.A., G.M.B. Parkes, P.A. Barnes, M.J. Chinn, *Carbon* 41 (2003) 571-578
- De Boer J.H., B.G. Linsen et Th.J. Osinga, *J. Catal.* 4 (1965) 643
- De Flora S., Wetterhahn K.E., *Life Chemistry Reports*, 7, 3 (1989) 169- 244
- Demirbas Ayhan, *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 591–597
- Diane Dianne Scullion Littler and Mark M. Littler, Katina E. Bucher and James N. Norris, *Marine plants of the Caribbean*, Smithsonian Institution Press, Washington DC, 1989
- Diao Yulu, W. P. Walawender and L. T. Fan, *Bioresource Technology*, 81 (2002) 45-52

- Díaz-Díez M. A., V. Gómez-Serrano, C. Fernández González, E. M. Cuerda-Correa and A. Macías-García, *Applied surface science*, 238 (2004) 309-313
- Díaz-Terán J., D. M. Nevskaja, J. L. G. Fierro, A. J. López-Peinado and A. Jerez, *Microporous and Mesoporous Materials* 60, 1-3 (2003) 173-181
- Dimitar R. Mehandjiev, Radostin N. Nickolov and Ruja B. Ioncheva, *Fuel* 76, 5 (1997) 381-384
- Dimotakis E., Cal M., Economy J., Rood M., Larson S., *Chemistry of materials*, 7 (1995) 2269-2272
- Domingo-Garcia M., Lopez-Garzon F. J., Perez-Mendoza M. J., *Journal of Colloid and Interface Science*, 248 (2002) 116-122
- Dubinin M.M., *Prog. Surf. Membr. Sci.* 19 (1975)
- Ebadi, A., Soltan Mohammadzadeh, J.S., Khudiev, A. *Chemical Engineering and Technology* 30 (2007), p 1666
- Edward W. Washburn, *Physics* 7 (1921) 115
- Ehrburger-Dolle F., *Langmuir* 13 (1997) 189
- El-Sikaily Amany, Ahmed El Nemr, Azza Khaled, Ola Abdelwehab, *Journal of Hazardous Materials* 148 (2007) 216–228
- El Hannafi N., M.A. Boumakhla, T. Berrama, Z. Bendjama, *Desalination* 223 (2008) 264–268
- Emad N. El Qada, Stephen J. Allen, Gavin M. Walker, *Chemical Engineering Journal* 135 (2008) 174–184
- Eugenia Rubin, Pilar Rodriguez, Roberto Herrero, Javier Cremades, Ignacio Barbara and Manuel E Sastre de Vicente, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80 (2005)291–298
- Fagundes-Klen M.R., P. Ferri, T.D. Martins, C.R.G. Tavares, E.A. Silva, *Biochemical Engineering Journal* 34 (2007) 136–146
- Fierro V., V. Torne´-Fernandez, D. Montane, A. Celzard, *Microporous and Mesoporous Materials* 111 (2008) 276–284
- Figaro S., S. Louisy-Louis, J. Lambert, J.-J. Ehrhardt, A. Ouensanga and S. Gaspard *Water Research*, 40 (2006) 3456-3466
- Figueira M.M., B. Volesky, H.J. Mathieu, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 1840
- Freitas O. M.M., Ramiro J.E. Martins, Cristina M. Delerue-Matos , Rui A.R. Boaventura, *J. Hazard. Mater.* (2007), doi:10.1016/j.jhazmat.2007.08.081
- Freundlich H., *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385

- Friesen W.I., Mikula R.J., Fuel 67, 11 (1988) 1516–1520
- Fournet Jacques, Flore illustrée des phanérogames de Guadeloupe et de Martinique, INRA (1978)
- Garnier C., Gorner T., Razafitianamahavaro A., Villieras F., Langmuir 21 (2005) 2838–2846
- Gaspard S., S. Altenor, E.A. Dawson, P.A. Barnes, A. Ouensanga, Journal of Hazardous Materials 144 (2007) 73–81
- Gaspard S., S. Altenor, N. Passe-Coutrin, A. Ouensanga, F. Brouers, Water Research 40 (2006) 3467 – 3477
- Giles CH, da Silva AP, Trivedi AS. In: Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination. Bristol. (1969, 1970) 317-323
- Girgis BS, Khalil LB & Tawfik T.A.M., Journal of Chemical Technology and Biotechnology 61(1994) 87-92
- Gomez-Serrano V., E.M. Cuerda-Correa, M.C. Fernandez-Gonzalez, M.F. Alexandre-Franco, A. Maci´as-Garcia, Materials Letters 59 (2005) 846– 853
- Gratuito M.K.B., T. Panyathanmaporn, R.-A. Chumnanklang, N. Sirinuntawittaya, A. Dutta, Bioresource Technologie (2007), doi:10.1016/j.biortech.2007.09.042
- Gritti, F., Guiochon, G. Journal of Colloid and Interface Science 264, (2003) pp. 43-59
- Guo Jia and Aik Chong Lua, Materials Chemistry and Physics 80 (2003) 114-119
- Hamdy A.A., Curr.Microbiol. 41 (2000) 232–238
- Hameed B.H., A.T.M. Din, A.L. Ahmad, Journal of Hazardous Materials 141 (2007) 819–825
- Halsey G., J. Chem. Phys. 16 (1948) 931
- Harald Lutz, Kayode Esuoso, Mohamed Kutubuddin and Ernst Bayer, Biomass and Bioenergy 15, 2 (1998) 155-162
- Holan Z. R., B. Volesky, Biotechnology and Bioengineering 43,11 (1994) 1001 – 1009
- Holan Z.R., B. Volesky, I. Prasetyo, , Biotechnology and Bioengineering 41 (1993) 819–825
- Horvath G. and J. Kawasoe, J. Chem. Eng. Japan 16 (1983) 470
- Ho Y.S., C.C. Wang, Process Biochemistry 39 (2004) 759-763
- Ho, Y.S., Journal of Hazardous Materials B136 (2006) 681–689
- Ho Y.S., G. McKay, Chem. Eng. J. 70 (1998) 115–124
- Ho Y.S., G. McKay, Process Biochem. 34 (1999) 451–465
- Hong Liu, Herbert H. P. Fang, Biotechnology and Bioengineering 80, 7 (2002) 806-11

- Hsieh C.T., H. Teng, *Carbon* 38 (2000) 863–869
- Huidong Li, Zhao Li, Ting Liu, Xiao Xiao, Zhihui Peng, Le Deng, *Bioresource Technology* (2008), doi:10.1016/j.biortech.2007.12.002
- Hu Zhonghua, M.P. Srinivasan, *Microporous and Mesoporous Materials* 27 (1999) 11–18
- Illán-Gómez MJ, García-García A, Salinas-Martínez De Lecea C and Linares-Solano A., *Energy and Fuels* 10 (1996) 1108-1114
- Imamura K., E. Ikeda, T. Nagayasu, T. Sakiyama, K. Nakanishi, *Journal of Colloid and Interface Science* 245 (2002) 50–57
- International Union of Pure and Applied Chemistry, *Pure & Appl. Chem.* 57 (1985) 603
- Ismail I.M.K., P. Pfeifer, *Langmuir* 10 (1994) 1532
- Juang R., Tseng R. and Wu F. *Adsorption* 7 (2001) 65-72
- Juang Ruey-Shin, Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 201 (2002) 191–199
- Juang Ruey-Shin, Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng, *Colloids and Surfaces A* 201 (2002) 191
- Jung Min-Woo, Kyu-Hong Ahn, Yonghun Lee, Ki-Pal Kim, Jae-Seong Rhee, Jung Tae Park and Ki-Jung Paeng , *Microchemical Journal* 70, 2 (2001) 123-131
- Kadirvelu K, Palanival M, Kalpana R and Rajeswari S., *Bioresource Technology* 74 (2000) 263-265
- Kadirvelu K, Kavipriya M, Karthika C, Radhika M, Vennilamani N. and Pattabhi S., *Bioresource Technology* 87 (2003) 129-132
- Kannan N. and Sundaram MM., *Dyes and Pigments* 51 (2001) 25-40
- Karaca S., A. Gurses, M. Acıkyıldız, M. Ejder (Korucu), *Microporous and Mesoporous Materials*, (2008), doi:10.1016/j.micromeso.2008.02.008
- Karthikeyan S., R. Balasubramanian, C.S.P. Iyer, *Bioresource Technology* 98 (2007) 452–455
- Kavitha D. and C. Namasivayam, *Bioresource Technology*, 98, 1 (2007) 14-21
- Khalili Nasrin R., Minzi Pan, Giselle Sandi, *Carbon* 38 (2000) 573–588
- Kennedy John L., J. Judith Vijaya, K. Kayalvizhi, G. Sekaran, *Chemical Engineering Journal* 132 (2007) 279–287
- Khezami L., R. Capart, *Journal of Hazardous Materials B*123 (2005) 223–231
- Knoll Max, Berlin-Westend, Germany, Fritz Georg Houtermans, Hayes, England, Werner Schulze, Berlin-Charlottenburg, Germany, United States patent office, patented sept. 27 (1938) 2,131,536.

- Kumar K.V., S. Sivanesan, J. Hazard. Mater. B126 (2005) 198-201
- Lagergren S., K. Sven. Vetenskapsakad. Handl. 24, 4 (1898) 1–39
- Langmuir I., Journal of the American Chemical Society 38 (1916) 2221
- Langmuir I., J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361
- Largitte Lucie, Thèse de doctorat, Université Paris VI (2000) 141 p.
- Laszlo, K., Szucs, A., Carbon 39 (2001) 1945–1953
- Laszlo, K., Josepovits, K., Tombacz, E., Anal. Sci. 17 (2001) 1741–1744
- Lee W. H. and P. J. Reucroft, carbon 37, 1 (1999) 7-14
- Lima Isabel M., Andrew McAloon, Akwasi A. Boateng, Biomass and Bioenergy, (2007), doi:10.1016/j.biombioe.2007.11.008
- Littler Dianne Scullion and Mark Masterton Littler, Caribbean reef plants, Off-Shore Graphics, Inc. 2000
- Lussier Michael G., Jeffrey C. Shuli and Denis J. Miller, Carbon 32 (1994) 1493-1498
- Liu L., Z. Liu, Z. Huang, Z. Liu, P. Liu, Carbon 44 (2006) 1598
- Macchi G., Paganot. M., Pettine M., Santori M., Tiraventi G., Water Research, 25 (1991) 1019-1026
- Mackay D.M., P.V. Roberts, Carbon 20 (1982) 87–94
- Mackay D. M. and P. V. Roberts, Carbon 20, 2 (1982) 95-104
- Mackay D.M., P.V. Roberts, Carbon 20 (1982) 136–137
- Mahamud, M., Lopez, O., Pis, J.J., Pajares, J.A., Fuel Process. Technol. 86, 2 (2004) 135–149
- Malik PK., Dyes and Pigments 56 (2003) 239-249
- Malkoc Emine, Yasar Nuhoglu, Journal of Hazardous Materials B127 (2005) 120–128
- Malkoc Emine, Yasar Nuhoglu, Chemical Engineering and Processing 46 (2007) 1020–1029
- Manfred von Ardenne, Berlin, Germany, Assignor to radioaktiengesellschaft D. S. Loewe, Berlin-Steglitz, Germany, a company of Germany, United States patent office, patented july 14 (1936) 2,047,531.
- Matheickal J.T., Q. Yu, G.M. Woodburn, Water Research. 33 (1999) 335–342
- Mchedlov-Petrossyan NO, Klochkov VK, Andrievsky GV and Ishchenko AA., Chemical Physics Letters, 341 (2001) 237–244
- Mohamed M.M., Journal of Colloid and Interface Science 272 (2004) 28-34
- Mohan, S.V., Rao, N.C., Karthikeyan, J, Journal of Hazardous Materials B90 (2002) 189–204

- Mohanty Kaustubha, D. Dasb, M.N. Biswas, *Chemical Engineering Journal* 115 (2005) 121–131
- Molina-Sabio M., F. Rodríguez-Reinoso, F. Caturla and M. J. Sellés, *Carbon* 34, 4 (1996) 457-462
- Molina-Sabio M., F. Rodriguez-Reinoso, *Colloids and Surfaces A* 241 (2004) 15–25
- Molina-Sabio M., F. Rodríguez-Reinoso, F. Caturla and M.J. Sellés, *Carbon* 33, 8 (1995) 1105-1113
- Moreno-Castilla C., F. Carrasco-Marin, E. Utrera-Hidalgo and J. Rivera-Utrilla, *Langmuir*, 9 (1993) 1378-1383
- Moreno-Castilla Carlos, *Carbon* 42 (2004) 83–94
- Mukherjee Somnath, Sunil Kumar, Amal K. Misra, Maohong Fan, *Chemical Engineering Journal* 129 (2007) 133–142
- Murphy V., H. Hughes, P. McLoughlin, *Chemosphere* 70 (2008) 1128–1134
- Namane A., A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra and A. Hellal, (2005), *Journal of Hazardous Materials*, 119, 1-3 (2005) 189-194
- Namasivayam C and Kavitha D., *Dyes and Pigments* 54 (2002) 47-58
- Namasivayam C., Kumar M.D., Selvi K, Begum RA, Vanathi T and Yamuna RT., *Biomass and Bioenergy* 21 (2001) 477-483
- Namasivayam C., M.V. Sureshkumar, *Bioresource Technology* 99 (2008) 2218–2225
- Neetu Tewari, P. Vasudevan, B.K. Guha, *Biochemical Engineering Journal* 23 (2005) 185–192
- Ng Chilton, Wayne E. Marshall, Ramu M. Rao, Rishipal R. Bansode, Jacques N. Losso, *Industrial Crops and Products* 17 (2003) 209-217
- Ngoc Hoa Phan, Sebastien Rio, Catherine Faur, Laurence Le Coq, Pierre Le Cloirec and Thanh Hong
- Nguyen, *Carbon*, 44 (2006) 2569-2577
- Norseth T., *Environmental Health Perspectives* 40 (1981) 121- 130
- Okada Kiyoshi, Nobuo Yamamoto, Yoshikazu Kameshima and Atsuo Yasumori , *Journal of Colloid and Interface Science*, 262 (2003) 194-199
- Ohya Hiroshi, Yutaka Komai , *FEMS Microbiology Letters*, 51, 2-3 (1988), 163
- Olivier J. P., *J. Porous Mater* 2 (1995) 9 -17
- Orfao J.J.M., F.J.A. Antunes, J.L. Figueiredo, *Fuel* 78 (1999) 349-358
- Ouensanga Alex, Lucie Largitte, Marie-Ange Arsene, *Microporous and Mesoporous Materials* 59 (2003) 85–91

- Padmesh T.V.N., K. Vijayaraghavan, G. Sekaran, M. Velan, *Journal of Hazardous Materials B125* (2005) 121–129
- Palmer C.D., Wittbrodt P.R., *Environmental Health Perspectives*, 92(1991) 25-40
- Park Donghee, Yeoung-Sang Yun, Chi Kyu Ahn, Jong Moon Park, *Chemosphere* 66 (2007) 939–946
- Passe-Coutrin N., S. Altenor, D. Cossement, C. Jean-Marius, S. Gaspard, *Microporous and Mesoporous Materials* 111, 1-3 (2008) 517-522
- Pavan Flavio André, Ana Cristina Mazzocato and Yoshitaka Gushikem, *Bioresource Technology* (2007) doi:10.1016/j.biortech.2007.05.067
- Puls R.W., Clark D.A., Paul C.J, Vardy J., *Journal of Soil Contamination* 3, 2 (1994) 203-224
- Puziy A. M., Poddubnaya O. I., Martinez-Alonso A., Suarez-Garcia F., Tascon J. M. D., *Carbon*, 40 (2002) 1493-1505.
- Radovic L.R., I.F. Silva, J.I. Ume, J.A. Menéndez, C.A. Leon y Leon and A.W. Scaroni, *Carbon* 35 (1997) 1339–1348
- Rajeshwarisivaraj Sivakumar, Senthilkumar P. and Subburam V., *Bioresource Technology* 80 (2001) 233-235
- Rao Rajeswara T. and Atul Sharma, *Energy* 23 (1998) pp. 973–978
- Redlich O., D.L. Peterson, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 1024
- Richard F.C., Bourg A.C.M., *Water Research* 25, 7 (1991) 807-816
- Rodriguez-Reinoso F. and Molina-Sabio M., *Carbon* 30 (1992) 1111-1118
- Rouquerol F., J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press Inc., New York, 1999
- Saliha Erenturk, Emine Malkoc, *Applied Surface Science* 253 (2007) 4727–4733
- Sahin Yasemin, Ayten Ozturk, *Process Biochemistry* 40 (2005) 1895–1901
- Schiewer S., M.H. Wong, *Chemosphere* 41 (2000) 271-282
- Schneider R.M., C.F. Cavalin, M.A.S.D. Barros, C.R.G. Tavares, *Chemical Engineering Journal* 132 (2007) 355–362
- Selhan Karagoz, Turgay Tay, Suat Ucar and Murat Erdem, *Bioresource Technology* (2008) doi:10.1016/j.biortech.2007.12.019
- Senthilkumaar S., P.R. Varadarajan, K. Porkodi and C.V. Subbhuraam, *Journal of Colloid and Interface Science*, 284 (2005) 78-82
- Sheng Ping Xin, Yen-Peng Ting, J. Paul Chen, and Liang Hong, *Journal of Colloid and Interface Science* 275 (2004) 131–141

- Soltes E. and T. Elder, Pyrolysis, in Organic Chemicals from Biomass, CRC press, Boca Raton, FL, 1981
- Stavropoulos G.G., and A.A. Zabaniotou, Microporous and Mesoporous Materials 82, 1-2 (2005) 79-85
- Stoeckli F., Carbon 36, 4 (1998) 363-368
- Shishir Kumar Behera, Jung-Hoon Kim, Xuejun Guo, Hung-Suck Park, Journal of Hazardous Materials 153 (2008) 1207–1214
- Sornette D., Critical Phenomena in Natural Sciences, Springer 2nd Ed. (2004) pp.528
- Suarez-García F., A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascon, Carbon 42 (2004) 1419
- Tan I.A.W., A.L. Ahmad, B.H. Hameed, Chemical Engineering Journal 137 (2008) 462–470
- Tan I.A.W., A.L. Ahmad, B.H. Hameed, Journal of Hazardous Materials 154 (2008) 337–346
- Tang M.M. and Roger Bacon. Carbon 2 (1964) 211-20
- Tatlier M., A. Erdem-Senatalar, Journal of Physical Chemistry B 103 (1999) 4360
- Terzyk, A.P.J., J. Colloid Interf. Sci. 268, 2 (2003) 301–329
- Tewari, N., Vasudevan, P., Guha, B.K., Biochemical of Engineering Journal 23 (2005) 185–192
- Toles Christopher A., Wayne E. Marshall, Johns M.M., Lynda H. Wartelle, Andrew McAloon, Bioresource Technology 71 (2000) 87-92
- Toles Christopher A., Wayne E. Marshall, Lynda H. Wartelle, Andrew McAloon, Bioresource Technology 75 (2000) 197-203
- Tsai W.T., C.Y. Chang, M.C. Lin, S.F. Chien, H .F. Sun and M.F. Hsieh, Chemosphere 45 (2001) 51-58
- Tseng Ru-Ling, Szu-Kung Tseng, Journal of Hazardous Materials B 136 (2006) 671
- Tseng R., Wu F. and Juang R., Carbon 41 (2003) 487-495
- Tseng, R. L. and S. K. Tseng, Journal of Colloid Interface Science 287 (2005) 428
- Vadivelan V., K. Vasanth Kumar, Journal of Colloid and Interface Science 286 (2005) 90–100
- Valix M., W.H. Cheung, G. McKay, Chemosphere 56 (2004) 493–501
- Valix M., Cheung W.H. and MacKay G (2006) Langmuir 22: 4574
- Valdman E., L. Erijman, F.L.P. Pessoa, S.G.F. Leite., Process Biochem. 36 (2001) 869–873
- Vankar Padma S., Dhara Bajpai, Desalination 222 (2008) 255–262

- Vieira M.G.A., R.M. Oisiovici, M.L. Gimenes, M.G.C. Silva, *Bioresource Technology* 99 (2008) 3094–3099
- Villegas Pastor J., C.J. Duran-Valle, C. Valenzuela-Calahorro, V. Gomez-Serrano, *Carbon* 36 (1998) 1251–1256
- Volesky Bohumil, *Water Research* 41 (2007) 4017 – 4029
- Volesky B. and Z. R. Holan, *Biotechnol. Prog.* 11 (1995) 235-250
- Volesky B, *Biosorption and biosorbents*, in *Biosorption of Heavy Metals*, ed by Volesky B. CRC Press, Inc, Boca Raton, Florida (1990) 3–6
- Walker P.L. Jr., F. Rusinko and L.G. Austin, *Advan Catal.* 11 (1959) 133
- Waranusantigul P., P. Pokethitiyook, M. Kruatrachue, E.S. Upatham, *Environmental Pollution* 125 (2003) 385–392
- Wigmans T., *Carbon* 27, 1 (1989) 13-22
- Wang Shaobin, Z.H. Zhu, Anthony Coomes, F. Haghseresht and G.Q. Lu , *Journal of Colloid and Interface Science* 284 (2005) 440–446
- Wang Shaobin, Y. Boyjoo, A. Choueib, Z.H. Zhu, *Water Research* 39 (2005) 129–138
- Weber W.J. Jr., J.C. Morris, J. Saint, *Eng. Div. Am. Soc. Civil Eng.* 89 (1963) 2
- Wu Feng-Chin, Ru-Ling Tseng, Ruey-Shin Juang, *Journal of Colloid and Interface Science* 283 (2005) 49
- Wu F., Tseng R. and Juang R., *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 34 (1999) 1753-1775
- Wu Feng-Chin, Ru-Ling Tseng and Ruey-Shin Juang, *Journal of Colloid and Interface Science*, 283 (2005) 49-56
- Yahya S. Al-Degs, Musa I. El-Barghouthi, Amjad H. El-Sheikh, Gavin M. Walker, *Dyes and Pigments* 77 (2008) 16e23
- Yoshinobu Otake and G. Jenkins, *Carbon* 31, 1 (1993) 109-121
- Youssef A.M., N.R.E. Radwan, I. Abdel-Gawad and G.A.A. Singer, *Colloids and Surfaces A*, 252 (2005) 143-151
- Yunus Onal, *Journal of Hazardous Materials B137* (2006) 1719–1728
- Zhang Caixiang, Yanxin Wang and Xifeng Yan, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 280 (2006) 9-16
- Zabaniotou A., G. Stavropoulos, V. Skoulou, *Bioresource Technology* 99 (2008) 320–326
- Zeldowitsh J., *Acta Phisicochimica URSS* 1 (1935)

ANNEXES

Annexe 1 : La théorie BET (Brunauer, Emmett et Teller)

Lorsqu'une surface (A) d'un solide est entièrement recouverte d'une couche de molécules adsorbées, l'aire de cette surface peut être évaluée si on connaît le nombre de molécules (n_m) nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche mono moléculaire à partir de l'aire (σ_m) occupée par une molécule adsorbée (N_2) à la surface du solide. On peut alors écrire:

$$\frac{A}{m_s} = \left(\frac{n_m}{m_s} \right) \times N_A \sigma_m \quad (1)$$

avec, m_s : masse de l'adsorbant et N_A : nombre d'Avogadro

La théorie BET consiste à étendre le modèle de Langmuir à la formation de plusieurs couches en utilisant la théorie cinétique des gaz. L'isotherme d'adsorption obtenue de cette manière est de type II, c'est à dire correspondant à l'adsorption sur un corps non poreux. Selon ce modèle, les molécules adsorbées contenues dans une couche peuvent devenir à leur tour des sites d'adsorption pour la formation d'une autre couche et ainsi de suite pour une pression inférieure à la pression de saturation P_0 . L'adsorption résultante est donc un empilement au hasard d'une série de couches. Comme hypothèse de départ, on suppose que des fractions de surface $\theta_0, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_i$ sont recouvertes par $0, 1, 2, \dots, i$ couches de molécules. A l'équilibre et selon la cinétique des gaz, on aura donc les relations suivantes pour les différentes couches :

$$a_1 P \theta_0 = b_1 \theta_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad (2)$$

$$a_2 P \theta_1 = b_2 \theta_2 \exp\left(-\frac{E_L}{RT}\right) \quad (3)$$

$$a_i P \theta_{i-1} = b_i \theta_i \exp\left(-\frac{E_L}{RT}\right) \quad (4)$$

E_1 correspond à l'énergie d'adsorption de la première couche tandis que l'énergie d'adsorption des autres couches est assimilée à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat. De plus, la somme des fractions de surface θ est égale à l'unité et le nombre total de moles adsorbées peut s'exprimer de la manière suivante :

$$n = n_m [1\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \dots + i\theta_i + \dots] \quad (5)$$

Il est également supposé que le nombre de couches adsorbées est égal à l'infini lorsque la pression relative $P/P_0 = 1$. On a ainsi établi une relation qui relie la quantité adsorbée (n) à la

pression relative d'équilibre :
$$x = \frac{P}{P_0}$$

Si le nombre de couches adsorbées (N) a une valeur limitée, la relation BET s'écrit sous la forme :

$$\frac{n}{n_m} = \left(\frac{Cx}{1-x} \right) \left(\frac{1 - (N+1)x^N + Nx^{N+1}}{1 + (C-1)x - Cx^{N+1}} \right) \quad (6)$$

Avec, n_m : la quantité de substance adsorbable nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une mono couche

C : la constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche (E_1), à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbable (E_L), à la température (T) de l'adsorption et à la constante (R) des gaz suivant l'équation :

$$C \approx \left(\frac{E_1 - E_L}{RT} \right) \quad (7)$$

Quand le nombre N de couches adsorbées tend vers l'infini, la relation (15) devient :

$$\frac{n}{n_m} = \frac{Cx}{(1-x+Cx)(1-x)} \quad (8)$$

Comme à la pression de saturation (P_0), la quantité adsorbée est supposée infinie et $x = \frac{P}{P_0}$, la

relation (17) peut s'écrire comme suit :

$$\frac{n}{n_m} = \frac{C \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \left(1 - \frac{P}{P_0} + C \frac{P}{P_0} \right)} \quad (9)$$

D'où l'équation simplifiée BET :

$$\frac{P/P_0}{n(1-P/P_0)} = \frac{1}{n_m C} - \frac{C-1}{n_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad (10)$$

La correspondance de la relation linéaire de BET avec les points expérimentaux dans un diagramme (P/P_0) vs $(P/P_0/n(1-P/P_0))$ permet de déterminer la pente (s) de la droite et son intersection (i) avec l'axe des ordonnées (figure 1). La résolution de ce système de deux équations donne les valeurs de n_m et C .

$$\text{avec, } n_m = \frac{1}{s+i} \quad \text{et } C = \frac{s}{i} + 1$$

Figure 1 : Diagramme permettant de calculer la surface BET

Selon la nature de l'échantillon analysé, la meilleure correspondance entre la relation de BET et les points expérimentaux se situe à l'intérieur d'une gamme de pression relative variant entre 0.01 et 0.30. Dans le cas des structures microporeuses, la gamme de pression se situe dans la zone 0.01 – 0.10 et pour les autres structures dans la zone 0.05 – 0.30. La sélection des points se fait cependant pas à pas pour essayer d'atteindre un coefficient de corrélation de 0.9999 et une valeur de C positive.

Ainsi, dans le cas de l'azote, la surface BET peut être alors calculée de la façon suivante :

$$S_{BET} (m^2 / g) = \left(\frac{n_m}{22400} \right) \cdot (6.02 \times 10^{23}) \cdot (0.162^{-18}) \quad (11)$$

n_m : volume d'une monocouche de N_2

22400 : volume (en ml) occupé par une mole d'azote en conditions normales de température et de pression

$6.02 \cdot 10^{23}$: Nombre d'Avogadro

$0.162 \cdot 10^{-18}$: surface spécifique d'une molécule d'azote (m^2)

Annexe 2 : La théorie BJH (Barrett, Joyner et Halenda)

La méthode BJH permet de décrire la structure mésoporeuse. Le calcul de la distribution de la structure mésoporeuse se fait sur la base de données expérimentales du volume d'azote désorbé en fonction de la pression relative.

Dans les mésopores l'azote est retenu sous deux formes, une forme adsorbée à la surface de la structure poreuse et une forme condensée à l'intérieur de la forme adsorbée. Si on suppose une structure poreuse cylindrique, la relation qui lie la dimension de la structure poreuse fictive contenant l'azote condensé à la pression relative est celle de Kelvin.

$$r_k = \frac{-2\gamma V_m}{RTL \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} = \frac{4.15}{\text{Log}\left(\frac{P_0}{P}\right)} (A^\circ) \quad (1)$$

γ : tension de surface de l'azote à 77 K (8.85 ergs/mm²)

V_m : volume molaire de l'azote liquide (34.7 ml/mole)

r_k : rayon de Kelvin d'un pore cylindrique

La relation utilisée pour déterminer l'épaisseur de la couche adsorbée en fonction de la pression relative est celle de De Boer :

$$t(A^\circ) = \left[\frac{13.99}{\text{Log}\left(\frac{P_0}{P}\right) + 0.034} \right]^{0.5} \quad (2)$$

Le rayon d'un pore est donc :

$$r_p = r_k + t \quad (3)$$

À la température de 77 K et lorsque la pression relative est égale à 1 ou proche de cette valeur, toute la structure mésoporeuse est remplie d'azote à l'état liquide. À l'intérieur de ces pores, la relation qui lie le volume d'un pore (V_p) au volume d'azote condensé (V_k) est égale à :

$$\frac{V_p}{V_k} = \frac{r_p^2}{r_k^2} \quad (4)$$

Pour démarrer la désorption de l'azote et établir ainsi l'isotherme de désorption, la pression relative est diminuée à l'intérieur de la cellule de mesure. L'azote condensé s'échappe des pores de plus grande dimension et l'épaisseur de la couche d'azote adsorbée diminue également d'une valeur égale à ($\Delta t_1/2$) (valeur moyenne) pour un volume total (V_I). La

relation qui lie le volume (V_1) au volume des pores (V_{p1}) est également proportionnelle au carré des rayons:

$$\frac{V_{p1}}{V_1} = \left(\frac{r_{p1}}{r_{k1} + \frac{\Delta t_1}{2}} \right)^2 \text{ ou } V_{p1} = V_1 \left(\frac{r_{p1}}{r_{k1} + \frac{\Delta t_1}{2}} \right)^2 \quad (5)$$

Lors d'une seconde diminution de la pression relative, un volume (V_2) s'échappe de la structure mésoporeuse. Le volume (V_2) est l'addition d'un volume d'azote condensé qui provient d'une structure poreuse plus fine et de la diminution de l'épaisseur de la couche adsorbée ($\Delta t_2/2$). De plus, le volume (V_2) inclut l'azote désorbé des pores de plus grande dimension et qui ne contiennent plus d'azote condensé ($V_{\Delta t_2}$). La relation qui lie le volume (V_2) au volume (V_{p2}) évacué des pores de plus petite dimension est la suivante:

$$\frac{V_{p2}}{V_2 - V_{\Delta t_2}} = \left(\frac{r_{p2}}{r_{k2} + \frac{\Delta t_2}{2}} \right)^2 \quad (6)$$

Le volume ($V_{\Delta t_2}$) correspond à une épaisseur d'azote désorbé (Δt_2) multiplié par la surface des pores qui ne contiennent plus d'azote condensé et se définit comme :

$$V_{\Delta t_2} = \Delta t_2 A c_1 \quad (7)$$

La surface d'un pore cylindrique (A_p) est définie de la manière suivante :

$$A_p = \frac{2V_p}{r_p} \quad (8)$$

A_p est la surface réelle d'un pore et le terme (c) qui est un terme de proportionnalité entre le rayon réel d'un pore et le rayon défini par l'épaisseur de la couche adsorbée, corrige cette surface pour tenir compte de la couche d'azote encore adsorbée. Au fur et à mesure que la pression relative diminue, les pores de plus en plus fins se vident de leur condensat et l'épaisseur de la couche adsorbée sur les pores de plus grande dimension diminue également.

La surface corrigée (A_c) pourrait s'exprimer de la manière suivante :

$$\sum_{i=1}^n A_{pi} \frac{r_{ki} + \sum_{j=1}^{n-1} t_j}{r_{pi}} \quad (9)$$

t_j correspondant à l'épaisseur de la couche désorbée

Alors, la relation générale qui lie le volume d'azote évacué de la structure poreuse (V_n) au volume des pores (V_{pn}) devient :

$$V_{pn} = \left(V_n - \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} Ac_j \right) \left(\frac{r_{pn}}{r_{kn} + \frac{\Delta t_n}{2}} \right)^2 \quad (10)$$

On peut ainsi établir la relation entre le volume cumulatif des pores et leur diamètre.

Annexe 3 : Four de pyrolyse et d'activation : Thermolyne F-21100



Annexe 4 : Four pilote (Nicolas Brehm Cconsulting)



Annexe 5 : Micromeritics, ASAP 2020-Surface Area and Analyser pour l'adsorption d'azote à 77 K

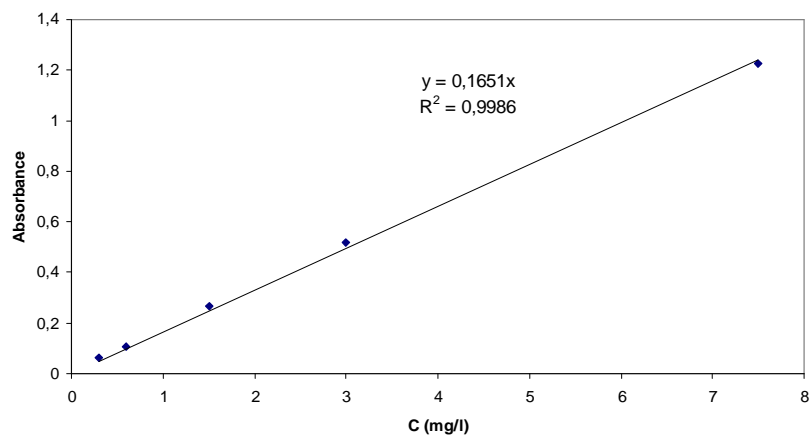
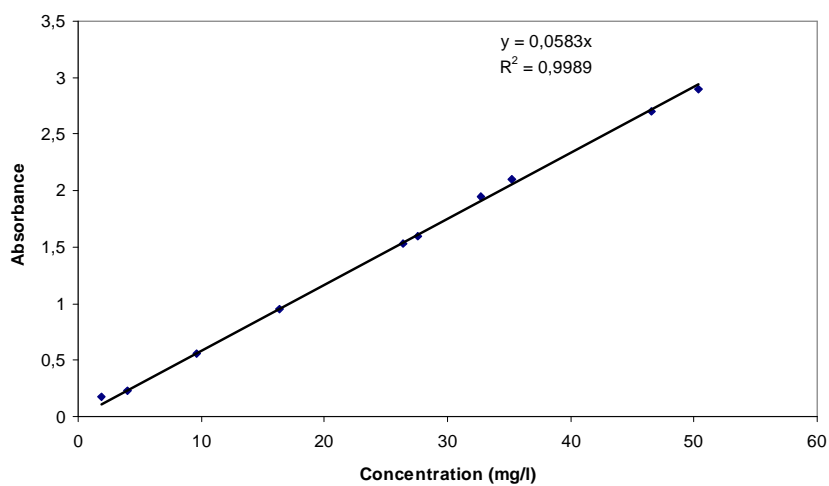
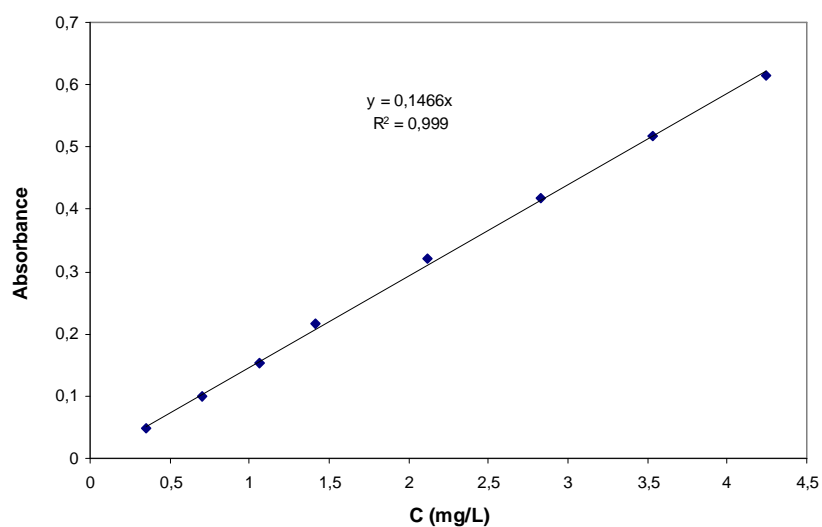


Annexe 6: Pascal 100 et Pascal 200 pour la porosimétrie par intrusion au mercure

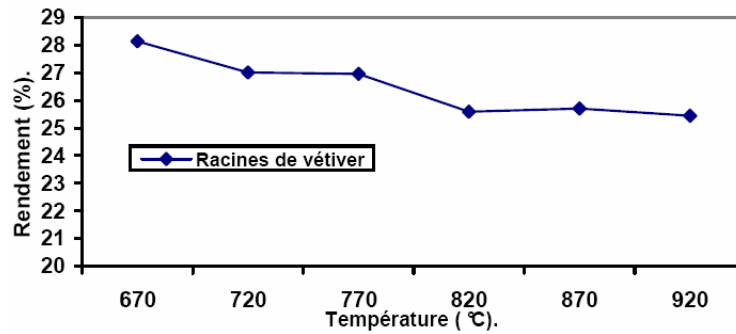


Annexe 7: Microscope électronique à balayage, HITACHI S-2500

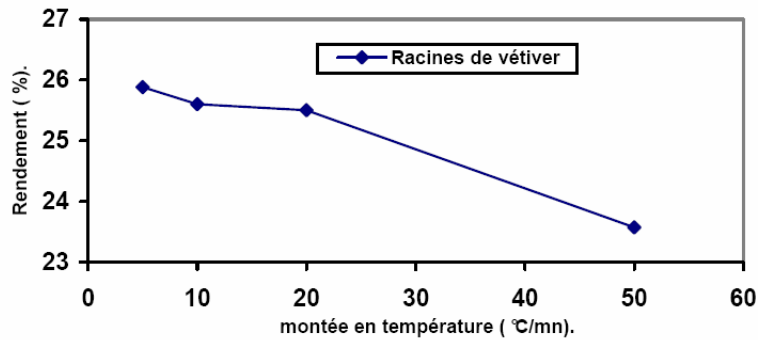


Annexe 8 : Courbes d'étalonnage du bleu de méthylène, du phénol et du chrome**Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène à 658 nm****Courbe d'étalonnage du phénol à 210 nm****Courbe d'étalonnage du chrome à 540 nm**

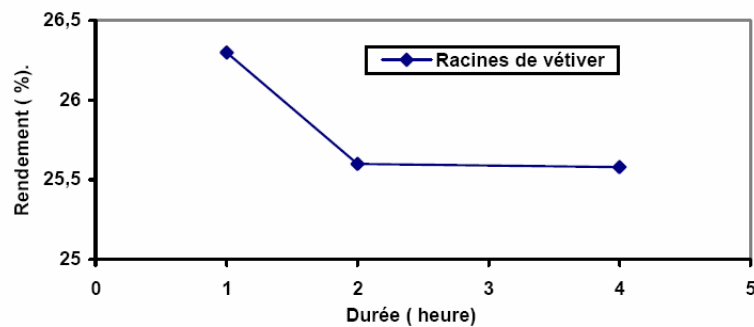
Annexe 9 : Rendement en charbon de la pyrolyse en fonction de la température, de la vitesse de chauffage et de la durée de traitement



Evolution du rendement en charbon en fonction de la température de pyrolyse (traitement 2 heure)

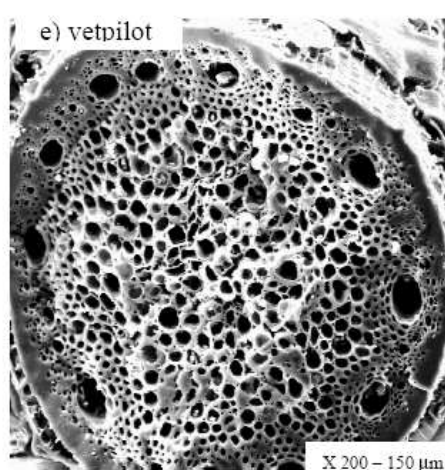
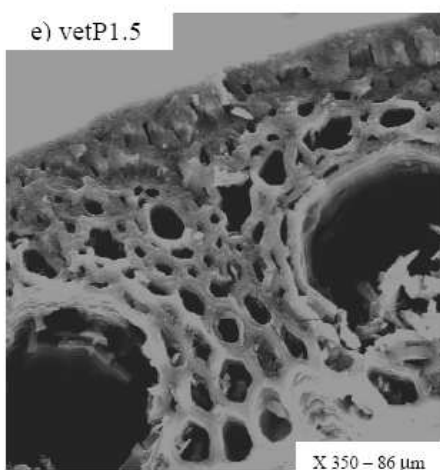
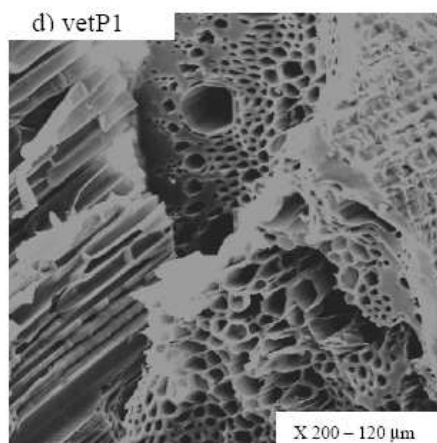
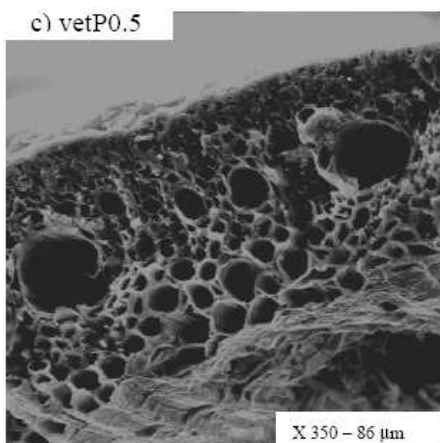
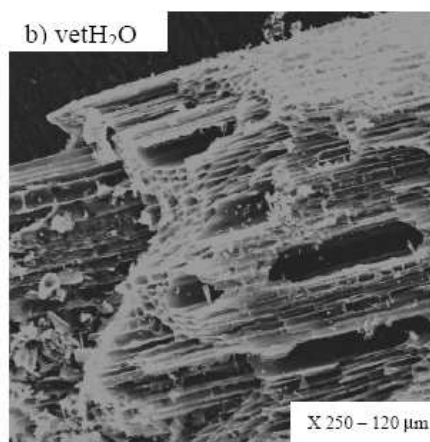
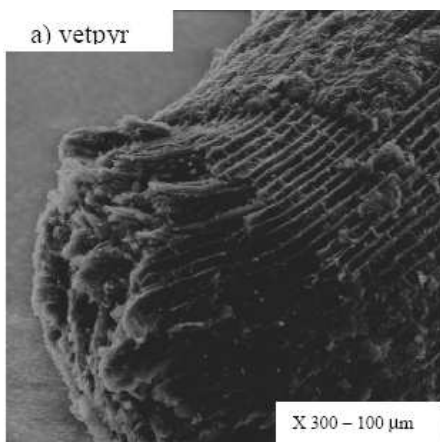


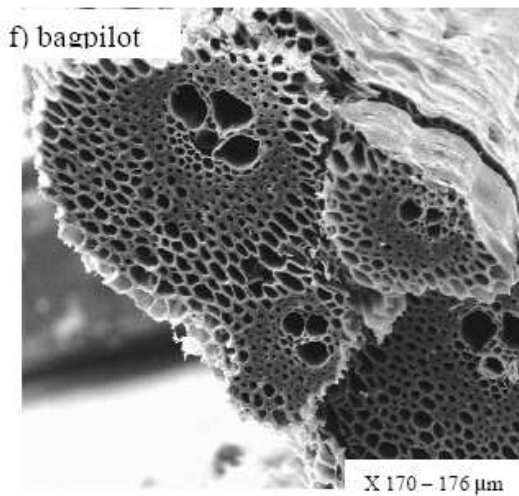
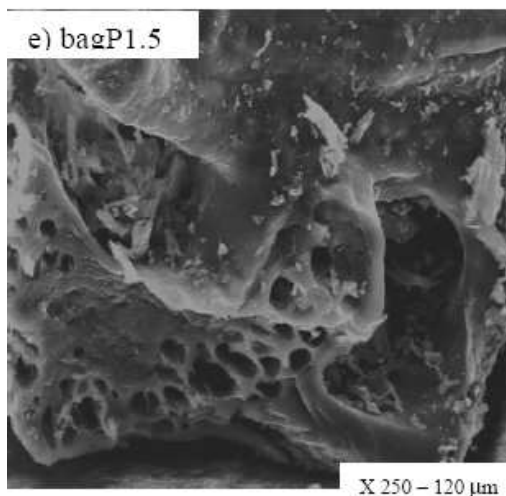
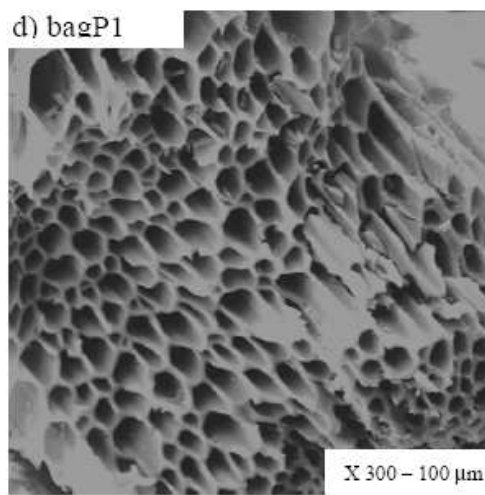
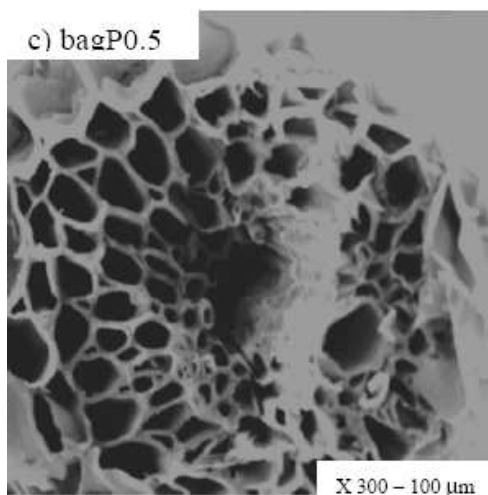
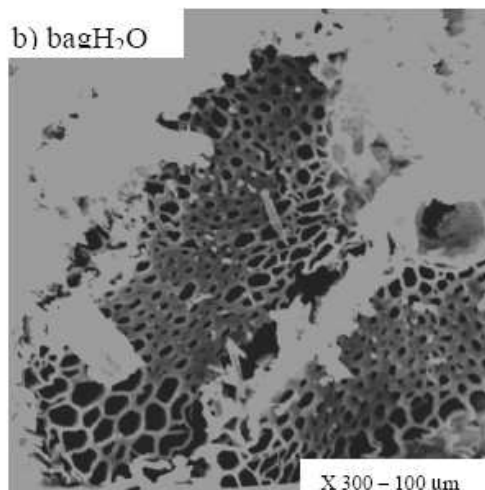
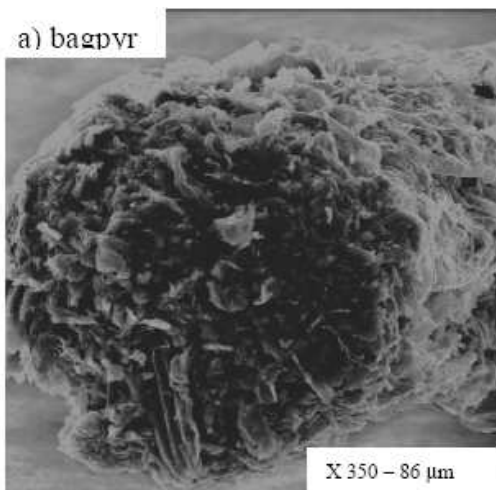
Evolution du rendement en charbon en fonction de la vitesse de montée en température de pyrolyse (traitement 2 heure).

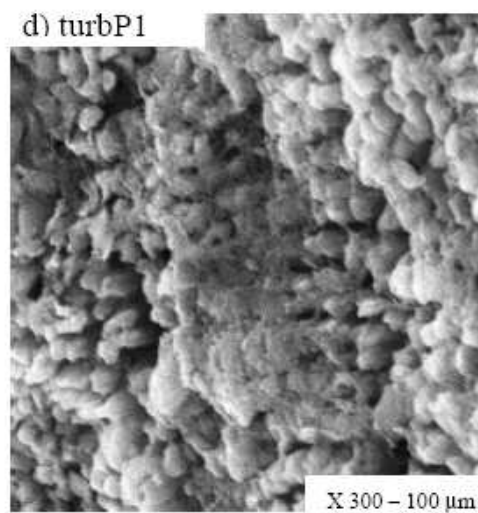
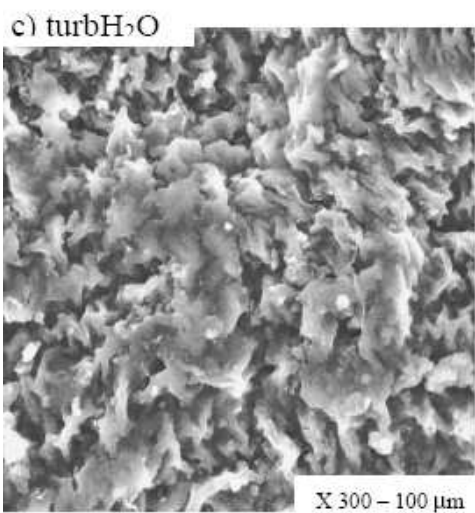
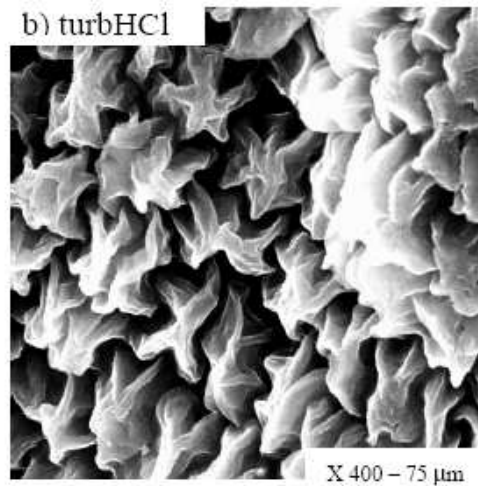
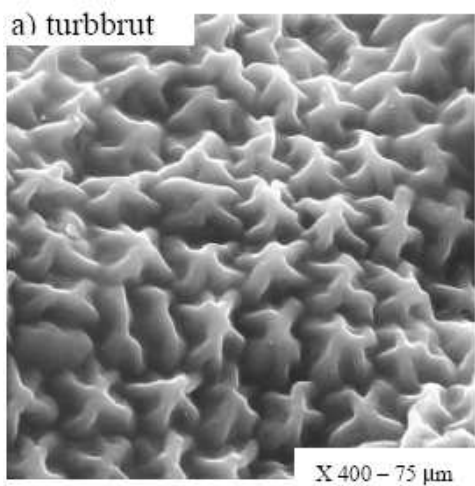


Evolution du rendement en charbon en fonction de la durée de pyrolyse (T° de traitement 820°C)

Annexe 10: Images de microscopie électronique à balayage







Annexe 11 : Publications

