



*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
**Université Abdelhamid IBN BADIS DE MOSTAGANEM**



*Faculté des Sciences et de la Technologie*

*Département de Génie des Procédés*

N° D'ORDRE : M.../2018

## **THESE**

Présentée par

**M. CHEMRAK Mohammed Amin**

Pour l'obtention du

**Diplôme de DOCTORAT en SCIENCES**

OPTION : Génie des Procédés

**Elimination du mercure en phase aqueuse et en phase gazeuse par un nouvel adsorbant activé**

Date de soutenance : 16/12/2018 à 10h00

Devant le jury

Président	BESTANI Benaouda	Pr	Université de Mostaganem
Examineur	HADJEL Mohamed	Pr	USTO-MB
Examineur	BENDRAOUA Abdelaziz	Pr	USTO-MB
Encadreur	BENDERDOUCHE Nouredine	Pr	Université de Mostaganem
Membre invité	CAGNON Benoît	MC	Université d'Orléans

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2018/2019

## ملخص:

لقد خصصت هذه الدراسة لتثمين النفايات النباتية (نوى الزيتون) الموجودة على مستوى الإقليم الوطني بهدف إزالة الزئبق في وسط مائي ووسط غازي. تم تحضير المادة الخام من نوى الزيتون عن طريق الإنحلال الحراري، التنشيط الكيميائي بواسطة حمض الفوسفوريك والتفعيل الفيزيائي تحت البخار. تم إعداد اثنين من الفحم المنشط المحبب المصنوع من نواة الزيتون: (ف م م) و(ف م م ك)، هذا الأخير تم تشريبه بالكبريت، ومقارنتهما مع الكربون المنشط المحبب التجاري. بعد المعالجة، قمنا بدراسة خصائص الفحم المنشط بتحديد عدد اليود، مؤشر أزرق الميثيلين، إمتصاص النيتروجين عند درجة حرارة (77كلفين)، التحليل الحراري، والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء عن طريق تحويل فوربييه قبل وبعد إمتزاز الزئبق.

في الوسط الغازي، تم استخدام عمود سريري ثابت لتقييم قدرة الإمتزاز لهذه الممتزات، تم استخدام النظام في الوضع المستمر وتم تقدير قدرة الإمتزاز لكل ماصة كدالة للكمية المتراكمة الممتازة للحصول على إحتراق كامل للزئبق. تظهر النتائج أن الكربون المنشط غير المكربت يلتقط كمية غير مهملة من الزئبق (151 ملغ من الزئبق/غرام فحم)، ولكنها صغيرة جداً بالمقارنة مع الكربون المنشط المشبع بالكبريت (2864 ملغ/غ)، وبخصوص التجاري قدرت الكمية ب (2414 ملغ/غ)، من الواضح أن أداء الكربون المنشط المشبع بالكبريت في إمتزاز الزئبق يرتبط ارتباطاً وثيقاً بالخواص النسيجية والكيميائية للكبريت والكربون.

في الوسط المائي، تمت دراسة تأثير العوامل المختلفة مثل تأثير درجة الحموضة، وقت التلامس، التركيز الأولي، الجرعة الممتازة ودرجة الحرارة وذلك لإزالة الزئبق الثنائي من المحلول المائي، وقد أجريت هذه الدراسة من خلال مبدأ الإمتزاز المتقطع. أظهرت التجارب أن معدل الإزالة قد بلغ الحد الأقصى عند درجة حموضة أكبر من 5 بالنسبة للكربون المنشط المحبب و أكبر من 6 فيما يخص المشبع بالكبريت وكذا التجاري. يزداد معدل إزالة الزئبق مع زيادة درجة حرارة النظام للكربون المنشط غير المكربت وينخفض مع زيادة درجة الحرارة للكربون المنشط المشبع بالكبريت و الكربون المنشط التجاري، تشير نتائج الديناميكا الحرارية (طاقة جيبس الحرة، الإنتالبية والأنتروبية) أن الإمتزاز على مختلف الممتزات يتم عن طريق تفاعلات عفوية ومواتية، وماصة للحرارة مع زيادة العشوائية في السطح البيني صلب/سائل للكربون المنشط غير المكربت، وناشرة للحرارة مع زيادة إضطراب الجزيئات في الطور المائي وليس في السطح البيني صلب/سائل للكربون المنشط المشبع بالكبريت و الكربون المنشط التجاري. تتطابق عملية الإمتزاز مع نموذج الحركية ثنائي الرتبة لجميع الممتزات، وأن بيانات إمتزاز التوازن تتوافق بشكل جيد مع نموذج متساوي حرارة الإمتزاز لـ فروندليتش وريدلتش-بيترسون للكربون المنشط غير المكربت، كان التوافق أفضل قليلاً بالنسبة لنموذج فروندليتش وريدلتش-بيترسون للكربون المنشط المشبع بالكبريت، ويتبع نموذج لانغموير للكربون المنشط التجاري. الممتزات المحضرة من الكربون المنشط غير المكربت والكربون المنشط المشبع بالكبريت لديها قدرات إمتزاز تصل إلى 122.97 و 639.45 ملغم/غ، على التوالي، هذه الأخيرة كانت أعلى من قدرة إمتصاص الكربون المنشط التجاري حيث بلغت 319.88 ملغم/غ. يتم شرح سلوك إمتصاص الكربون المنشط بطبيعته الكيميائية للكربون المنشط المشبع بالكبريت والكربون المنشط التجاري، والطبيعة الفيزيائية للكربون المنشط غير المكربت.

**الكلمات المفتاحية:** الزئبق، الفحم المنشط، الكبريت، الغاز الطبيعي، سرير ثابت، نوى الزيتون، الإمتزاز.

## Résumé

Cette étude a été consacrée à la valorisation d'un déchet végétal (noyau d'olive) existant sur le territoire national en vue de l'élimination du mercure en phase aqueuse et en phase gazeuse. La matière première issue des noyaux d'olive a été préparée par pyrolyse, l'activation chimique avec de l'acide phosphorique et l'activation physique sous la vapeur. Deux charbons activés granulaires à base noyaux d'olive ont été préparés : GAC et GACS, ce dernier a été imprégné par le soufre, afin de les comparer avec le charbon actif granulé commercial (HGR). Après le traitement, les adsorbants obtenus ont été caractérisés en déterminant l'indice d'iode, l'indice de bleu de méthylène, l'adsorption d'azote à (77 K), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) avant et après l'adsorption du mercure.

Dans le milieu gazeux, une colonne à lit fixe a été utilisée pour évaluer la capacité d'adsorption de ces adsorbants, le système a été utilisé à l'état d'équilibre et la capacité d'adsorption de chaque adsorbant a été estimée en fonction de la quantité cumulée adsorbée pour obtenir une percée complète du mercure. Les résultats montrent que le GAC capte une quantité non négligeable de mercure (151 mg de mercure/g de charbon), mais très faible par rapport au GACS (2864 mg/g), pour le HGR, la quantité a été estimée à 2414 mg/g, il est clair que la performance du charbon actif imprégné de soufre dans l'adsorption du mercure est fortement liée aux propriétés texturales et chimiques du soufre et du carbone.

Dans le milieu aqueux, l'influence de divers paramètres tels que l'effet du pH, le temps de contact, la concentration initiale, la dose d'adsorbant et la température pour éliminer le mercure (II) de la solution aqueuse a été effectuée pour un procédé discontinu. Les expériences ont montré que le taux d'élimination a atteint son maximum à  $\text{pH} > 5$  pour le GAC et  $\text{pH} > 6$  pour le GACS et HGR. Le taux d'élimination augmente avec la température du système pour le GAC et diminue pour les GACS et HGR, les paramètres thermodynamiques ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta G^\circ$ ), indiquent que l'adsorption sur les différents adsorbants se fait avec des réactions spontanées et favorables, endothermiques avec un caractère aléatoire accru à l'interface solide/liquide pour le GAC, et exothermiques avec le désordre des molécules en phase aqueuse plutôt qu'à l'interface solide/liquide pour les GACS et HGR. Le processus d'adsorption correspond au modèle de cinétique de pseudo-second ordre pour tous les adsorbants, et les données d'adsorption à l'équilibre correspondent bien au modèle d'isotherme de Freundlich et de Redlich-Peterson pour le GAC, l'ajustement est légèrement meilleur pour le modèle de Freundlich, et suit l'isotherme de Sips pour le GACS, et l'isotherme de Langmuir pour le HGR. Les adsorbants préparés GAC et GACS ont des capacités d'adsorption de 122.97 et 639.45 mg/g, respectivement, cette dernière est supérieure à celle du charbon actif commercial (HGR) 319.88 mg/g. Le comportement d'adsorption du charbon actif s'explique par la nature chimique pour le GACS et le HGR, et la nature physique pour le GAC.

**Mots clés :** Mercure, Charbon actif, Soufre, Gaz naturel, Lit fixe, Noyaux d'olive, Adsorption

## Abstract

This study was devoted to the valorization of a vegetable waste (olive stone) existing on the national territory in order to mercury on the aqueous phase and gas phase. The raw material from olive stones was prepared by pyrolysis, chemical activation with phosphoric acid, and physical activation under steam. Two granular activated carbons from olive stone were prepared: GAC and GACS, the latter was impregnated with sulfur. They were compared with commercial granulated activated carbon (HGR). After treatment, the obtained adsorbents were characterized by determining the iodine number, the methylene blue index, and by estimating of the porous properties by N<sub>2</sub> adsorption at 77 K. Thermogravimetric analysis (TGA) and infrared spectroscopy analysis (FTIR) were carried out to determine the functional groups before and after mercury adsorption.

In the gaseous medium, a fixed bed column was used to evaluate the adsorption capacity of these adsorbents, the system was used at steady state and the adsorption capacity of each adsorbent was estimated as a function of the cumulative amount adsorbed to achieve a complete mercury breakthrough. The results show that the GAC captures a significant amount of mercury (151 mg mercury/g coal), but is very low compared to GACS (2864 mg/g), for HGR, the amount was estimated at 2414 mg/g, it is clear that the performance of activated carbon impregnated with sulphur in mercury adsorption is strongly related to the textural and chemical properties of sulphur and carbon.

In the aqueous medium, the influence of various parameters such as the effect of pH, contact time, initial concentration, adsorbent dose and temperature to remove mercury (II) from the aqueous solution were studied for a batch process. The experiments showed that the elimination rate reached its maximum at pH > 5 for GAC and pH > 6 for GACS and HGR. The rate of elimination increases with system temperature for GAC and decreases with for GACS and HGR, the thermodynamic parameters ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  and  $\Delta G^\circ$ ), indicated that the adsorption on the various adsorbents takes place with spontaneous and favorable reactions, endothermic with increased randomness at the solid/liquid interface for GAC, and exothermic with the disorder of the molecules increases in aqueous phase rather than at the solid/liquid interface for GACS and HGR. The adsorption process corresponds to the pseudo-second order kinetics models for all adsorbents, and the equilibrium adsorption data correspond well to the Freundlich and Redlich-Peterson isotherm model for GAC, the fit was slightly better for the Freundlich model, and followed the Sips isotherm for GACS, and followed the Langmuir isotherm for HGR. GAC and GACS prepared adsorbents had adsorption capacities of 122.97 and 639.45 mg / g, respectively, the latter value was higher than commercial activated carbon (HGR) 319.88 mg / g. The adsorption behavior of activated carbon is explained by its chemical nature for GACS and HGR, and physical nature for GAC.

**Keywords:** Mercury, Activated carbon, Sulfur, Natural gas, Fixed bed, Olive stones, Adsorption.

## Remerciements

(أعوذ بالله من الشيطان الرجيم). (بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ)

"الحمد لله الذي هدانا لهذا وما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله"

Je tiens, en premier lieu, à remercier Allah le tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience durant toutes ces années d'étude.

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à mon directeur de thèse Monsieur le Professeur **BENDERDOUCHE Nouredine**. Je peux maintenant lui dire qu'elle a été ma joie de préparer une thèse sous sa direction. Sa disponibilité tout au long de ces années de recherches, ses critiques judicieuses, son attention inlassable, ses qualités humaines, son soutien moral et son enthousiasme de chercheur ont instauré une ambiance propice au travail. Qu'il accepte mes sincères remerciements empreints de mon profond respect.

Mes vifs remerciements s'adressent aussi à Monsieur le Professeur **BESTANI Benaouda** qui n'a épargné aucun effort pour mener à bien ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance pour ses qualités humaines, ses encouragements, son aide et les conseils qu'il m'a prodigués.

Je tiens à remercier immensément Monsieur **Benoît Cagnon**, Maître de Conférences à l'université d'Orléans de m'avoir bien écouté et orienté, pour les conseils et l'aide qu'il m'a apporté au cours de ce travail. J'ai beaucoup apprécié travailler avec lui; ses démarches scientifiques m'ont permis d'avancer et de mieux comprendre de nombreux phénomènes.

Je remercie également Monsieur **HADJEL Mohamed**, Professeur à l'Université de l'USTO-MB, ainsi que Monsieur **BENDRAOUA Abdelaziz**, Professeur à l'Université de l'USTO-MB d'avoir accepté d'être membres de jury de cette thèse.

*Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Monsieur **BERRAZOUM ABDELKADER** pour le temps qu'il m'a consacré, sa serviabilité et sa grande gentillesse.*

*Mes vifs remerciements vont à Messieurs **CHOUGUI ABDELKADER**, Docteur à l'Université de Tiaret et **Mokhtar Benzekri Benallou** enseignant à l'Université de Mostaganem pour leurs serviabilités et leurs aides.*

*Je remercie tous mes amis qui m'ont donné leur soutien de près, qui ont contribué avec leurs encouragements à la réalisation de ce travail.*

*Je tiens à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont aidé à réaliser ce travail en particulier les membres de notre laboratoire **SEA2M** de l'université de Mostaganem.*

*Je tiens enfin à exprimer toute ma gratitude à ma famille dont le soutien a été essentiel tout au long de mes études, et tout particulièrement au cours de ce travail. A mon grand-père et mes grands-mères, à mes parents, à mes frères et sœurs, pour leur aide et leurs encouragements de tous les jours. A ma femme, ma compagne des bons et des mauvais jours. A ma fille. A tous ceux qui me sont chers.*

## Table des matières

<b>LISTE DES TABLEAUX .....</b>	<b>XII</b>
<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>XV</b>
<b>LISTE DES ABREVIATIONS .....</b>	<b>XIX</b>
<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE .....</b>	<b>2</b>

### Chapitre I : Partie Bibliographique

I.1. Introduction.....	6
I.2. NOTIONS SUR LE MERCURE .....	6
I.2.1. Origine – étymologie.....	6
I.2.2. les propriétés du mercure.....	7
I.2.2.1. Propriétés générales.....	7
I.2.2.2. Propriétés atomiques .....	7
I.2.2.3. Propriétés physiques et chimiques .....	8
I.2.3. Aspects environnementaux.....	9
I.2.4. Cycle mondial du mercure.....	10
I.2.5. Teneurs tolérables en mercure .....	11
I.2.6. Le mercure dans le gaz naturel.....	12
I.2.7. Les formes d'attaque du mercure dans les échangeurs de chaleur en aluminium.....	13
I.2.7.1. Mécanisme de la fragilisation par le métal liquide.....	14
I.2.8. Technique d'élimination du mercure dans les industries du pétrole et du gaz .....	15
I.2.9. Techniques d'analyses.....	16
I.2.9.1. Absorption atomique sans flamme .....	17
I.2.9.2. Spectroscopie de fluorescence atomique.....	17
I.2.9.3. Spectroscopie Zeeman d'absorption atomique à froid.....	17
I.2.9.4. Détecteur de mercure à film d'or modèle 411-gerom (Conductivité différentielle).....	18
I.2.9.5. Détecteur piézo-électrique de mercure.....	18
I.2.9.6. Mesure directe par photomètre ultra-violet à deux faisceaux .....	18
I.2.9.7. Absorptiomètre ou spectrocromomètre .....	18

I.2.9.8. Analyse par activation neutronique .....	19
I.3. PROCESSUS D'ADSORPTION.....	20
I.3.1. L'importance de l'adsorption .....	20
I.3.2 Définitions générales et terminologie.....	20
I.3.3. Principe de l'adsorption.....	23
I.3.4. Différents types d'adsorption.....	24
I.3.4.1. Adsorption chimique .....	24
I.3.4.2. Adsorption physique.....	25
I.3.5. Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption.....	26
I.3.5.1. Coefficient de distribution.....	27
I.3.6. Cinétique d'adsorption .....	28
I.3.7. Quelques Modèles de cinétique d'adsorption.....	29
I.3.7.1 Modèle cinétique du pseudo-premier ordre.....	29
I.3.7.2. Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre .....	30
I.3.7.3 Modèle de diffusion intra-particulaire.....	31
I.3.8. Nature du mode d'adsorption .....	32
I.3.9. Principaux facteurs influençant l'adsorption.....	32
I.3.9.1. La concentration .....	32
I.3.9.2. Vitesse d'adsorption .....	33
I.3.9.3. Nature de l'adsorbant .....	33
I.3.9.4. Nature de l'adsorbat .....	34
I.3.10. Les équilibre d'adsorption.....	34
I.3.11. Isothermes d'adsorption .....	36
I.3.11.1. Les différentes formes des isothermes d'adsorption .....	36
I.3.11.2. Classification IUPAC des isothermes d'adsorption.....	38
I.3.11.3. Modélisation des isothermes d'adsorption .....	40
I.3.11.3.1. Isotherme de Langmuir .....	40
I.3.11.3.2. Isotherme de Freundlich .....	41
I.3.11.3.3. Isotherme de Redlich-Peterson.....	42
I.3.11.3.4. Isotherme de Sips .....	42
I.3.11.3.5. Isotherme de Dubinin-Radushkevich .....	43
I.3.11.3.6. Isotherme de Brunauer, Emmett et Teller (BET) .....	45
I.3.12. Surface spécifique et taille des pores.....	45
I.3.12.1. Surface externe et interne .....	46

I.3.12.2. Porosité .....	47
I.3.12.3. Signification de la porosité.....	48
I.3.12.4. Classification des pores .....	49
I.3.12.5. Origine de la porosité .....	50
I.3.12.6. Distribution de la taille des pores .....	50
I.3.12.7. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	51
I.3.13. Adsorption sur lit fixe.....	53
I.3.13.1. Courbe de percée .....	53
I.4. VALORISATION DES DECHETS .....	55
I.4.1 Généralités sur les déchets.....	55
I.4.2. Déchets industriels.....	55
I.4.3. Transformation en matériau à valeur ajoutée .....	55
I.4.4. Charbon actif .....	56
I.4.4.1. Définition.....	56
I.4.4.2. Préparation d'un charbon actif .....	57
I.4.4.3. Différents types de charbon actif.....	58
I.4.4.3.1. Charbon actif en poudre (CAP).....	58
I.4.4.3.1.1. Avantages du charbon actif en poudre .....	59
I.4.4.3.1.2. Inconvénients du charbon actif en poudre.....	59
I.4.4.3.2. Charbon actif granulé (CAG) .....	59
I.4.4.3.2.1. Avantages du charbon actif granulé .....	59
I.4.4.3.2.2. Inconvénients du charbon actif granulé.....	60
I.4.4.4. Sources du charbon actif .....	60

## **Procédure Expérimentale**

### **Chapitre II : Préparation des charbons actifs et caractérisation**

II. Préparation des charbons actifs et caractérisation .....	64
II.1. Introduction .....	64
II.2. Préparation de l'adsorbant .....	65
II.3. Procédure d'imprégnation du charbon actif par le soufre .....	65
II.4. Caractérisation des adsorbants.....	66
II.4.1. Analyse de la quantité du soufre .....	67
II.4.1.1. Préparation des solutions .....	67

II.4.1.2. Mode opératoire ASTM D2785 .....	68
II.4.1.3. Analyse .....	69
II.4.1.4. Calcul .....	70
II.4.2. Indice d'iode.....	71
II.4.2.1. Définition .....	71
II.4.2.2. Méthode iodométrique .....	71
II.4.2.3. Préparation des solutions .....	71
II.4.2.4. Détermination de l'indice d'iode .....	71
II.4.3. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène.....	72
II.4.3.1. Dosage par spectrophotométrie.....	73
II. 4.3.1. 1. Loi d'absorption .....	74
II. 4.3.1.2. Loi de Beer-Lambert .....	74
II.4.3. 2. Etablissement des courbes d'étalonnage.....	75
II.4.4. Analyse de structure poreuse utilisant des isothermes d'adsorption d'azote (77 K).....	75
II.4.5. Analyse par IRTF.....	76
II.4.6. Analyse thermogravimétrique .....	76
II.5. Résultats et discussions .....	76
II.5. 1. Résultats de l'analyse de la quantité du soufre .....	76
II.5. 2. Porosité des échantillons étudiés.....	77
II.5.3. Résultats de l'analyse par IRTF .....	79
II.5.4. Analyse Thermogravimétrique.....	81

### **Chapitre III : Adsorption du mercure en phase gazeuse**

III. Adsorption du mercure en phase gazeuse .....	85
III.1. Introduction .....	85
III.2. Substances étudiées .....	85
III.3. Elimination du mercure par le charbon actif.....	86
III.3.5. Thermodynamique de la réaction soufre mercure .....	86
III.4. Montage.....	90
III.5. Analyseur du Mercure .....	90
III.6. Mode Opérateur .....	92
III.6.1. Paramètres de fonctionnement d'une colonne d'adsorption.....	92

III.7. Détermination des courbes de percée.....	93
III.8. Adsorption du mercure par les charbons étudiés.....	93
III.9. Calcul de la capacité d'adsorption .....	94

### **Chapitre IV : Adsorption du mercure en phase aqueuse**

IV. Adsorption du mercure en phase aqueuse.....	99
IV.1. Introduction.....	99
IV.2. Préparation des solutions .....	99
IV.3. Effet du temps .....	100
IV.4. Effet de la dose d'adsorbant.....	102
IV.5. Effet de pH.....	103
IV.6. Effet de la température et paramètres thermodynamiques.....	105
IV.8. Isotherme d'adsorption .....	109
IV.9. Etude cinétique de l'adsorption.....	115
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>125</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>131</b>
<b>Annexe .....</b>	<b>144</b>

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I-1</b> : Propriétés générales .....	6
<b>Tableau I-2</b> : Propriétés atomiques .....	6
<b>Tableau I-3</b> : Solubilité des métaux dans le mercure à 18 – 20°C (g/100 g de mélange).....	7
<b>Tableau I-4</b> : Propriétés physiques .....	8
<b>Tableau I-5</b> : Le mercure dans les gisements mondiaux.....	11
<b>Tableau I-6</b> : Systèmes d'élimination de mercure dans les hydrocarbures.....	14
<b>Tableau I-7</b> : Les adsorbants commerciaux .....	15
<b>Tableau I-8</b> : Limites de détection des différentes méthodes d'analyse .....	18
<b>Tableau I-9</b> : Définitions de l'adsorption.....	20
<b>Tableau I-10</b> : Définitions des poudres.....	20
<b>Tableau I-11</b> : Définitions solides poreux .....	21
<b>Tableau II-1</b> : Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du bleu de Méthylène $\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$ .....	73
<b>Tableau II-2</b> : Propriétés physiques et caractéristiques d'adsorption chimique des charbons actifs étudiés .....	76
<b>Tableau III-1</b> : $\Delta H$ et $\Delta G$ dans des conditions standards (1 bar, 25 °C) .....	86
<b>Tableau III-2</b> : Facteurs de l'équation (III-4) Sur la base de liquides et de Gamme 25 à 140°C.....	86
<b>Tableau III-3</b> : Facteurs de l'équation (III-4) Sur la base de solides et de Gamme 25 à 140°C .....	87

<b>Tableau III-4 :</b> Énergie libre de Gibbs et constante d'équilibre à différentes températures .....	88
<b>Tableau III-5 :</b> Paramètres de fonctionnement d'un lit fixe .....	91
<b>Tableau III-6 :</b> Résultats de la capacité d'adsorption pour les adsorbons étudiés.....	93
<b>Tableau IV-1 :</b> Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption des ions Hg(II) par le GAC, le GACS et le HGR ( $C_0=100\text{mg/L}$ , température = $25^\circ\text{C}$ ).....	100
<b>Tableau IV-2 :</b> Effet de la dose sur l'adsorption des ions Hg(II) par le GAC, le GACS et le HGR (Température = $25^\circ\text{C}$ ).....	101
<b>Tableau IV-3 :</b> Résultats de l'effet de dose des ions Hg(II) par GAC, GACS et HGR.....	102
<b>Tableau IV-4 :</b> Effet du pH sur l'élimination des ions Hg(II) sur les adsorbants étudiés .....	103
<b>Tableau IV-4 :</b> Effet de la température sur l'élimination des ions Hg(II) par les adsorbants étudiés .....	106
<b>Tableau IV-5 :</b> Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des ions Hg(II) sur les adsorbants étudiés .....	107
<b>Tableau IV-6 :</b> Paramètres du modèle de Langmuir, de Freundlich, de Redlich-Peterson et de Sips pour l'adsorption des ions Hg(II) par les adsorbants étudiés .....	111
<b>Tableau IV-7 :</b> Le facteur de séparation (RL) en fonction de la concentration initiale pour l'adsorption des ions Hg(II) par les adsorbants étudiés.....	113
<b>Tableau IV-8 :</b> Constantes de cinétique de l'adsorption des ions Hg(II) sur les adsorbants étudiés .....	118
<b>Tableau IV-9 :</b> Les valeurs de $R^2$ et de $\Delta q(\%)$ pour l'adsorption des ions Hg(II) sur GAC .....	119
<b>Tableau A-1 :</b> Résultats expérimentaux obtenus en mode continu pour le GAC avec $C_0 = 35800 \text{ ng/m}^3$ et $Q = 5 \text{ L/min}$ .....	139

<b>Tableau A-2</b> : Résultats expérimentaux obtenus en mode continu pour le GACS avec $C_0 = 35800 \text{ ng/m}^3$ et $Q = 5 \text{ L/min}$ .....	140
<b>Tableau A-3</b> : Résultats expérimentaux obtenus en mode continu pour le HGR avec $C_0 = 35800 \text{ ng/m}^3$ et $Q = 5 \text{ L/min}$ .....	141
<b>Tableau A-4</b> : Résultats des isothermes d'adsorption des ions Hg(II) par GAC et les quantités adsorbées à l'équilibre expérimentalement et celles obtenues suivant les isothermes de Langmuir, de Freundlich, Redlich-Peterson et Sips.....	142
<b>Tableau A-5</b> : Résultats des isothermes d'adsorption des ions Hg(II) par GACS et les quantités adsorbées à l'équilibre expérimentalement et celles obtenues suivant les isothermes de Langmuir, de Freundlich, Redlich-Peterson et Sips.....	142
<b>Tableau A-6</b> : Résultats des isothermes d'adsorption des ions Hg(II) par HGR et les quantités adsorbées à l'équilibre expérimentalement et celles obtenues suivant les isothermes de Langmuir, de Freundlich, Redlich-Peterson et Sips.....	143
<b>Tableau A-7</b> : Cinétique d'adsorption des ions Hg(II) par GACS.....	143
<b>Tableau A-8</b> : Cinétique d'adsorption et de $\Delta q(\%)$ pour l'adsorption des ions Hg(II) sur GAC .....	144
<b>Tableau A-9</b> : Cinétique d'adsorption des ions Hg(II) par HGR.....	144

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I-1 :</b> Transport mondial du mercure, indiquant les principales zones d'émission (en rouge) tirées du Programme des Nations Unies pour l'environnement (UNEP) (Global Mercury Assessment) .....	9
<b>Figure I-2 :</b> Les bilans globaux du mercure .....	10
<b>Figure I-3 :</b> Echangeur de chaleur en aluminium.....	12
<b>Figure I-4 :</b> fragilisation du métal liquide de l'aluminium .....	13
<b>Figure I-5 :</b> Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/fluide .....	23
<b>Figure I-6 :</b> Mécanisme d'adsorption sur charbon actif .....	27
<b>Figure I-7 :</b> Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier ordre .....	29
<b>Figure I-8 :</b> Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre .....	30
<b>Figure I-9 :</b> Représentation linéaire du modèle de diffusion intra-particulaire .....	30
<b>Figure I-10 :</b> Typique d'adsorption .....	35
<b>Figure I-11 :</b> Classe des isothermes d'après Gilles et al. ....	36
<b>Figure I-12 :</b> Classification de l'IUPAC des isothermes d'adsorption. ....	38
<b>Figure I-13 :</b> Représentation schématique des variations possibles du tracé D-R et de la distribution de la taille des pores associée .....	43
<b>Figure I-14 :</b> Différents types de porosité .....	47
<b>Figure I-15 :</b> Adsorption sur une surface poreuse hétérogène complexe.....	48
<b>Figure I-16 :</b> Schéma de la distribution de la taille des pores tri-modale trouvée dans de nombreux carbones .....	49

<b>Figure I-17 :</b> Comparaison de la prédiction de distribution de taille de pore d'un carbone activé (AC610) en utilisant les modèles L-DFT et NL-DFT .....	51
<b>Figure I-18 :</b> Diagramme montrant comment la distribution de la taille des pores est calculée par des méthodes de reconstruction isothermes.....	51
<b>Figure I-19 :</b> Courbe de percée et principe de la saturation de CAG (lit fixe) .....	53
<b>Figure I-20 :</b> La structure d'un charbon actif .....	56
<b>Figure II-1 :</b> Système expérimental utilisé pour la méthode d'imprégnation.....	66
<b>Figure II-2 :</b> Analyseur de soufre WICKBOLD .....	67
<b>Figure II-3 :</b> Schéma simplifié d'un appareil de combustion WICKBOLD.....	69
<b>Figure II-4 :</b> Structure du thorin (4-[(2-arsonophényl)azo]-3-hydroxynaphtalène-2,7-disulfonate de disodium).....	70
<b>Figure II-5 :</b> Courbe du soufre en fonction du volume titrant de perchlorate de baryum .....	70
<b>Figure II-6 :</b> Courbe d'étalonnage du bleu de Méthylène.....	75
<b>Figure II-7 :</b> Concentrations en soufre des différents charbons .....	77
<b>Figure II-8 :</b> Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K pour les échantillons de charbon actif étudiés .....	79
<b>Figure II-9 :</b> Distribution de taille microporeuse à partir de DFT pour les échantillons de charbon actif étudiés.....	79
<b>Figure II-10 :</b> Spectre IRTF pour les échantillons de charbon actif étudiés .....	81
<b>Figure II-11 :</b> Analyse thermogravimétrique (TGA) (perte de poids par rapport à la température) pour les échantillons de charbon actif étudiés.....	83
<b>Figure III-1 :</b> Dispositif expérimental pour l'étude de l'adsorption Mercure sur lit fixe .....	89

<b>Figure III-2</b> : Mercury ultra tracer UT-3000 .....	90
<b>Figure III-3</b> : Courbe de percée pour les différents adsorbants avec une masse $m = 1 \text{ g}$ , $C_0 = 35800 \text{ ng/m}^3$ et $Q = 5 \text{ L/min}$ .....	92
<b>Figure III-4</b> : Analyse thermogravimétrique (ATG) des carbones activés: GAC, GACS et HGR avant et après l'adsorption au mercure.....	95
<b>Figure III-5</b> : Les spectres FTIR des carbones activés GAC, GACS et HGR avant et après l'adsorption au mercure.....	96
<b>Figure IV-1</b> : Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption des ions Hg(II) par GAC, GACS et HGR ( $C_0=100 \text{ mg/L}$ , température = $25^\circ\text{C}$ ).....	100
<b>Figure IV-2</b> : Effet de la dose sur l'adsorption des ions Hg(II) par GAC, GACS et HGR (Température= $25^\circ\text{C}$ ) .....	102
<b>Figure IV-3</b> : Effet du pH sur l'élimination des ions Hg(II) sur les adsorbants étudiés.....	103
<b>Figure IV-4</b> : Effet de la température sur l'élimination de l'Hg (II) par les adsorbants étudiés .....	105
<b>Figure IV-5</b> : Linéarisation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ de l'adsorption des ions Hg(II) par les adsorbants étudiés.....	107
<b>Figure IV-6</b> : Isotherme d'adsorption des ions Hg(II) par les adsorbants étudiés .....	109
<b>Figure IV-7</b> : Isotherme de Langmuir, de Freundlich, de Redlich-Peterson et de Sips pour l'adsorption des ions Hg(II) par GAC .....	110
<b>Figure IV-8</b> : Isotherme de Langmuir, de Freundlich, de Redlich-Peterson et de Sips pour l'adsorption des ions Hg(II) par GACS .....	110
<b>Figure IV-9</b> : Isotherme de Langmuir, de Freundlich, de Redlich-Peterson et de Sips pour l'adsorption des ions Hg(II) par HGR .....	111
<b>Figure IV-10</b> : Etude de la cinétique d'adsorption des ions Hg(II) sur GAC .....	115

<b>Figure IV-11</b> : Etude de la cinétique d'adsorption des ions Hg(II) sur GACS.....	115
<b>Figure IV-12</b> : Etude de la cinétique d'adsorption des ions Hg(II) sur HGR.....	116
<b>Figure IV-13</b> : Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination des ions Hg(II) par GAC.....	116
<b>Figure IV-14</b> : Courbe de cinétique de pseudo-second ordre pour l'élimination des ions Hg(II) par GAC.....	117
<b>Figure IV-15</b> : Courbe de cinétique de pseudo- second ordre pour l'élimination des ions Hg(II) par GACS.....	117
<b>Figure IV-16</b> : Courbe de cinétique de pseudo- second ordre pour l'élimination des ions Hg(II) par HGR.....	117
<b>Figure IV-17</b> : Modèle de diffusion intra-particulaire pour l'élimination des ions Hg(II) par GAC.....	119
<b>Figure IV-18</b> : Modèle de diffusion intra-particulaire pour l'élimination des ions Hg(II) par GACS.....	119
<b>Figure IV-19</b> : Modèle de diffusion intra-particulaire pour l'élimination des ions Hg(II) par HGR.....	120

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

A	Absorbance ou densité optique
$a_{RP}$	Constante d'isotherme de Redlich-Peterson.
$a_S$	Constante d'isotherme de Sips.
ASTM	Organisme de normalisation qui rédige et produit des normes techniques concernant les matériaux, les produits, les systèmes et les services.
ATG	Thermogravimétrie
ATR	Réflectance totale atténuée
BET	Brunauer-Emmett-Teller
$\beta_{PII}$	Exposant d'isotherme de Redlich-Peterson, qui se situe entre 0 et 1.
$\beta_S$	Exposant d'isotherme de Sips.
CA	Charbon actif
CAG	Charbon actif en grains
CAP	Charbon actif en poudre
$C_e$	Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)
D	Facteur de correction
DFT	Théorie de la fonctionnelle de densité
DR	Dubin-Radushkevich
$\varepsilon$	Coefficient spécifique d'absorbance.
F	Freundlich
FM	Fragilisation Du Métal Liquide
GAC	Charbon actif granulé à base de noyaux d'olive activé par d'acide phosphorique et activation physique sous la vapeur d'eau
GACS	Charbon actif granulé à base de noyaux d'olive activé par d'acide phosphorique, activation physique sous la vapeur d'eau et imprégnées de soufre
GN	Gaz naturel
GNL	Gaz naturel liquéfié
HGR	Charbon actif commercial de Calgon Carbon Corporation, Pittsburgh, Pennsylvanie
I	Intensité du faisceau émergent
IR	Infrarouge
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
ITS-90	Échelle internationale de température de 1990
JT	Joule-Thomson
$K_d$	Coefficient De Distribution (L/G)
$k_F$	Constante d'isotherme de Freundlich.

$K_L$	Constante correspondant à l'énergie d'adsorption (Constante de Langmuir).
L	Langmuir
$L_0$	Taille moyenne des pores
L-DFT	Théorie de la fonctionnelle de densité (l'approximation de densité locale )
NL-DFT	Théorie de la fonctionnelle de densité (l'approximation de densité non locale )
OSHA	Administration de la sécurité et de la santé au travail
$p^*$	Pression De Vapeur Saturante
$q_e$	Quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g).
$Q_{RP}$	Capacité maximale d'adsorption (mg/g).
$q_s$	Capacité maximale d'adsorption (mg/g).
R	Molarité du filtrat
$R_L$	Facteur de séparation sans dimension
RP	Redlich-Peterson
RSC	Rapport soufre/charbon
S	Sips (Freundlich-Langmuir)
$S_{BET}$	Surface spécifique BET
$S_{ext}$	Surface externe
T	Facteur de transmission ou transmittance.
$t_b$	Temps de percée
UICPA	Union internationale de chimie pure et appliquée
UNEP	Programme des Nations Unies pour l'environnement
$V_0$	Volume des pores dû à la porosité ouverte dans le solide
$V_c$	Volume poreux fermé
$V_t$	Volume total des pores
$W_t$	Volume poreux total
$\Delta G$	Energie libre de Gibbs
$\Delta H$	Enthalpie
$\Delta q(\%)$	Ecart type normalisé
$\Delta S$	Entropie
$v_1$	Facteur Stoechiométrique

---

# Introduction Générale

---

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Durant les dernières années, l'Algérie a fait beaucoup d'effort pour développer la production agricole. La politique d'état concentre sur les subventions agricoles comme des crédits sans intérêts, des plantations arbres productifs comme des oléicultures. Suite à cette politique, le nombre d'arbres d'olives plantés a atteint environ cinq millions sur une production de 628000 tonnes par an, 40 % vont aux déchets végétaux (noyaux d'olive) [1]. Ces déchets sont traditionnellement utilisés pour la combustion ou sont inutilisés [2, 3]. Il serait donc très intéressant de valoriser et de transformer ces déchets pour obtenir de nouveaux matériaux absorbants qui peuvent être utilisés pour améliorer la qualité de l'environnement en adsorbant des composés polluants, pour cela nous les avons appliqués dans deux domaines importants en Algérie, l'industrie du gaz naturel et la protection de l'environnement.

L'Algérie figure parmi les grands pays exportateurs du gaz naturel. Le gaz naturel contient beaucoup d'éléments indésirables qui perturbent le fonctionnement des équipements notamment le gaz carbonique, l'eau et les métaux lourds comme le mercure [4]. En plus de sa nocivité, le mercure est un métal qui attaque fortement les métaux avec lesquels il est en contact en formant des amalgames. Les alliages d'aluminium sont parmi les plus touchés par ce phénomène [5–7]. Par exemple, une explosion en 1973 à l'usine du gaz naturel liquéfié de Skikda en Algérie a fait 27 morts en plus des pertes financières de 1 milliard de dollars en raison de la destruction catastrophique d'un échangeur thermique en aluminium par la réaction avec des polluants à base de mercure [8]. Le mercure est une source de contamination mondiale [8], les émissions mondiales en mercure provenant des activités humaines sont estimées de 1000 à 60000 t/Année [9]. L'Entreprise SONATRACH a été obligée d'installer des colonnes d'adsorption remplies en charbon actif pour enlever le mercure du gaz naturel dans les usines industrielles de gaz en Algérie. Les limites que l'industrie peut tolérer, ne devraient pas excéder un taux de 0.01 (mg/Nm<sup>3</sup>) pour le gaz naturel (GN) et 5 mg/kg pour le gaz naturel liquéfié (GNL) [7, 10]. La teneur en mercure dans le gaz naturel algérien, comparé à celles des gisements mondiaux sont moyennes, en effet, à la sortie du puits de Hassi-R'mel, le gaz naturel contient du mercure avec des concentrations qui varient entre 50 et 80 µg/Nm<sup>3</sup> [11]. Le mercure dans le gaz naturel est présent principalement sous forme de mercure élémentaire. Cependant, dans la théorie, le mercure peut-être présent sous d'autres formes : Organométallique, comme le Diméthylmercure, le Déthyléthylmercure et le Diéthylmercure,

ou composés inorganiques comme le  $\text{HgCl}_2$  [7, 10]. Le charbon actif utilisé par la société SONATRACH, est fabriqué par Calgon (Carbon Corporation, Pittsburgh, PA) [12]. Ce carbone activé est bien adapté pour enlever le mercure, son nom commercial est HGR (Hg Removal). Cela entraîne une charge lourde en devises à la société nationale.

Le gaz naturel n'est pas la source unique de mercure, c'est un élément naturel qui existe partout dans notre système solaire. Il peut se trouver en faibles concentrations dans des nombreuses roches et constitue le composant principal du cinabre. On peut le détecter dans des niveaux de sources naturelles, dans les sols, dans l'air et dans l'eau [13].

Bien que l'homme ait procédé à des extradais et utilisations du mercure depuis des siècles, le nombre d'applications minières et industrielles du métal ont augmenté considérablement depuis la révolution industrielle. En Algérie, les émissions de mercure sont attribuées généralement à l'incinération des déchets et dans les usines de chlorate de sodium. Malgré la nature toxique du mercure, l'homme a profité de ses propriétés uniques pour fabriquer les différents produits de consommation, tels que des lampes fluorescentes et les amalgames dentaires. Par conséquent, la quantité de mercure qui est mobilisée et émise par les activités humaines a augmenté considérablement, ce qui a conduit à des concentrations élevées dans l'air, l'eau, le sol, les sédiments et les organismes vivants.

Pour remédier à cette situation, des techniques d'adsorption ont été utilisées pour l'élimination de mercure, avec de bons rendements d'élimination. Le charbon actif a été largement utilisé grâce à sa grande capacité d'adsorption et sa surface spécifique qui peuvent s'étendre de 400 à 2800  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Nous pouvons définir comme objectifs principaux de ce travail :

- La fabrication d'un charbon actif préparé par pyrolyse, activation chimique par l'acide phosphorique et l'activation physique sous vapeur d'eau, à partir d'un déchet végétal : les noyaux d'olive.
- L'imprégnation de charbon actif par le soufre élémentaire.
- L'utilisation d'un grand nombre de techniques de caractérisation physique, chimique et structurale pour définir la structure poreuse de charbon actif.
- L'évaluation de l'efficacité des charbons activés préparés en faisant des tests d'adsorption en phase aqueuse et en phase gazeuse.

Cette thèse est composée de deux parties, elles-mêmes divisées en plusieurs chapitres. La première partie de ce manuscrit présente une revue bibliographique sur les différentes et principales sources de mercure, leurs origines et les effets des polluants sur l'environnement en procédant à la sensibilisation aux risques liés à certains effluents et émissions. Cette revue comporte aussi un rappel des connaissances du processus d'adsorption. Enfin, un détail sur les charbons actifs, leurs origines, leurs modes de préparation, leurs utilisations et leurs propriétés générales est examiné.

La partie expérimentale, est divisée en trois sections : la première section examine la préparation d'un charbon actif à partir des noyaux d'olive et imprégné par le soufre élémentaire et la caractérisation du matériau obtenu. La deuxième section est consacrée à l'application du matériau préparé à l'élimination du mercure en phase gazeuse. La troisième section est destinée à l'élimination du mercure en phase aqueuse.

# Chapitre I

---

## *Partie Bibliographique*

---

## **I.1. Introduction**

Ce chapitre bibliographique a pour objectif d'apporter les pré-requis scientifiques permettant d'aborder les différents domaines inhérents à la problématique posée par le sujet de thèse.

Cette étude bibliographique est divisée en trois parties :

La première partie présente les différentes et principales sources de mercure, leurs origines et les effets des polluants sur l'environnement en procédant à la sensibilisation aux risques liés à certains effluents et émissions.

La deuxième partie contient un bref rappel des connaissances sur l'adsorption en général, puis nous aborderons les principaux paramètres influencent l'adsorption, la structure de surface des charbons actifs, en détaillant les processus de transfert mis en jeu dans la cinétique d'adsorption. Enfin, la troisième partie traite la valorisation des déchets, la préparation d'un charbon actif et les différents types de charbon actif ainsi que ses sources.

## **I.2. NOTIONS SUR LE MERCURE**

Le mercure est un métal lourd présent naturellement dans l'environnement sous différentes formes chimiques. Le corps simple mercure est un métal argenté brillant, le seul se présentant sous forme liquide dans les conditions normales de température et de pression sans phénomène de surfusion, conditions dans lesquelles il possède une tension de vapeur non négligeable car au-delà, il se vaporise assez aisément. Il a longtemps été utilisé dans les thermomètres et les batteries avant d'être interdit en 1999 [14].

### **I.2.1. Origine – étymologie**

Le mercure était considéré dans l'antiquité comme le métal primordial qui avait donné naissance à tous les autres métaux mais aussi le plus proche de l'or, il a donc reçu le nom de la planète la plus proche du Soleil (Mercure). Le mercure était parfois considéré comme un état liquide de l'argent d'où les noms d' « argent liquide », « argent vivant » ou de « vif argent » parfois employés. Son symbole atomique « Hg » provient de son nom latin « hydrargyrum » formé à partir du grec « hydrargyros » qui signifie « eau et argent » en référence à son aspect argenté et à son état liquide [15].

### I.2.2. les propriétés du mercure

Le mercure est l'élément chimique de numéro atomique 80, de symbole Hg. C'est un élément du groupe II du tableau périodique, sa masse atomique est de 200.59 g/mol et son noyau atomique est d'environ 1.54 Å [16].

#### I.2.2.1. Propriétés générales

**Tableau I-1 :** Propriétés générales [16, 17]

Noms	Mercure
$z$ Symbole	${}_{80}\text{Hg}$
Série chimique	métaux de transition
Groupe, période, bloc	12, 6, d
Masse volumique	13 579.40 kg/m <sup>3</sup>
Dureté MOHS	1.5
Couleur	Argenté blanc

#### I.2.2.2. Propriétés atomiques

**Tableau I-2 :** Propriétés atomiques [17, 18]

Masse atomique	200.59 g/mol
Rayon atomique	150 (171) pm
Rayon de covalence	149 pm
Rayon de van der Waals	155pm
Configuration	(Xe) 4f <sup>14</sup> 5 d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
Electrons par niveau d'énergie	2, 8, 18, 32, 18, 2
Structure cristallisé	Rhombohedral
Etats d'oxydation	2, 1

### I.2.2.3. Propriétés physiques et chimiques [17]

Sous les conditions normales de température et de pression, c'est le **seul métal à l'état liquide**. Notons également qu'il s'agit du seul métal dont la température d'ébullition est inférieure à 650°C. Le point triple du mercure, à  $-38.8344^{\circ}\text{C}$ , est un point fixe de l'échelle internationale des températures (ITS-90). Les vapeurs de mercure sont nocives. On notera que le mercure est le seul élément en dehors des gaz rares à exister sous forme de vapeur monoatomique  $\text{Hg}^0$ . La pression de vapeur saturante  $p^*$  du mercure est donnée en kilopascals par les formules suivantes :

$$\blacksquare \text{ Log } p^* = 7.149 - 3212.5 / T \text{ entre } 273 \text{ et } 423 \text{ K} \quad (\text{I-1})$$

$$\blacksquare \text{ Log } p^* = 7.003 - 0.000197 (T-273) - 3141.33/T \text{ entre } 423 \text{ et } 673 \text{ K} \quad (\text{I-2})$$

Le mercure forme facilement **des alliages avec presque tous les métaux** communs à l'exception du fer, du nickel et du cobalt. L'alliage est également difficile avec le cuivre, le platine et l'antimoine, ces alliages sont communément appelés amalgames. Cette propriété du mercure a des nombreux usages.

**Tableau I-3** : Solubilité des métaux dans le mercure à  $18 - 20^{\circ}\text{C}$  (g/100 g de mélange) [16].

Métal	S	Métal	S
Aluminium	0.003	Gallium	1.3 (35°)
Argent	0.042	Indium	56.5
Calcium	0.30	Lanthane	$9 \cdot 10^{-3}$
Chrome	$< 4 \cdot 10^{-7}$	Nickel	$< 2 \cdot 10^{-6}$
Cobalt	$< 1 \cdot 10^{-6}$	Or	0.13
Cuivre	$2 \cdot 10^{-3}$	Platine	$2 \cdot 10^{-2}$
Fer	$1.5 \cdot 10^{-6}$	Plomb	1.3
Sodium	0.68	Thallium	42.8
Potassium	0.80	Zinc	2.15

**Tableau I-4 :** Propriété physiques [17, 19, 20]

Etat ordinaire	Liquide
Volume molaire	$14.09 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
Pression de vapeur	0.00163 mbar à 20 °C
Vitesse du son	1407 m/s à 20 °C
Masse volumique	$13.5956 \text{ g/cm}^3$ à 20 °C
Chaleur spécifique	0.1397 J/gk
Viscosité (0 °C)	1.685 mPa.S
Conductivité thermique	8,34 W/(m·K)

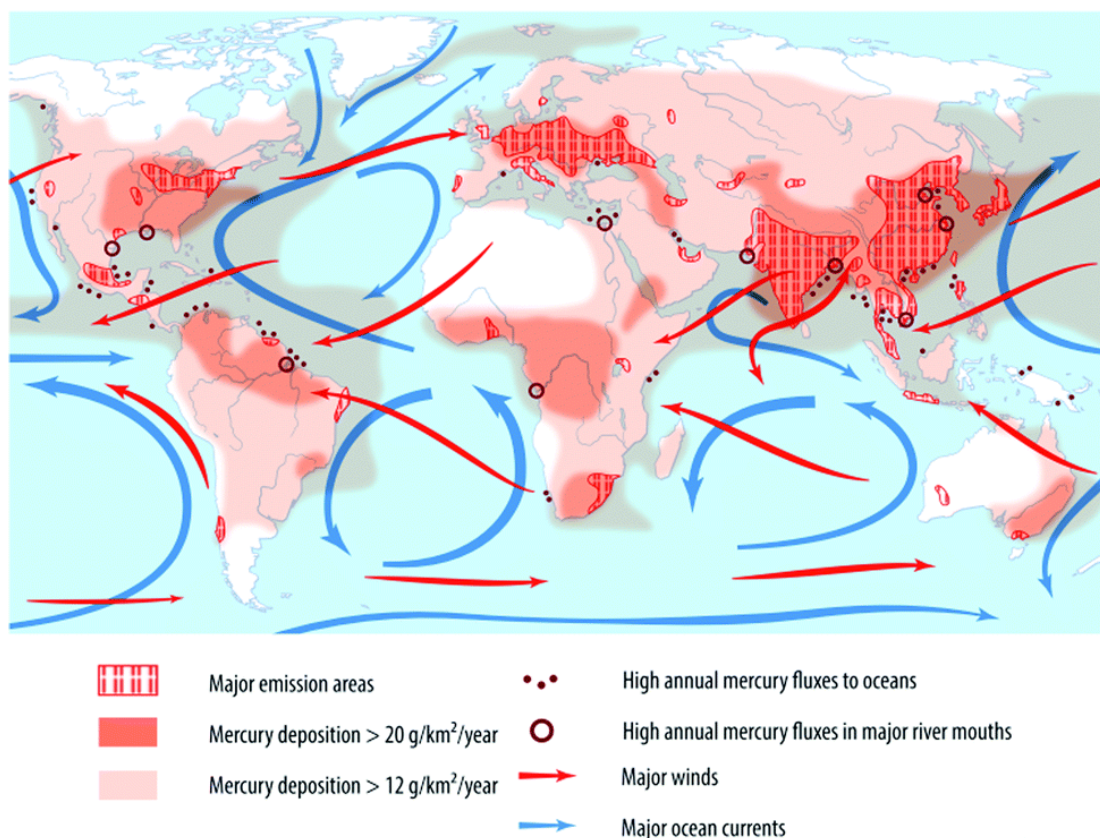
### I.2.3. Aspects environnementaux

Le mercure est naturellement présent dans les trois compartiments de l'environnement : l'eau, l'air et les sols. Le cycle global du mercure est compliqué en raison de la volatilité du mercure élémentaire ( $\text{Hg}^0$ ). Cette propriété permet au mercure de se déplacer dans l'atmosphère, dans une séquence d'émissions aux nombreuses étapes, incluant son transport, son dépôt et sa réémission [16].

Il est émis, dans l'environnement, à partir de sources naturelles issues du dégazage de la croûte terrestre et de sources anthropiques. Les sources anthropiques peuvent être diffuses (amalgame, thermomètre...) ou ponctuelles (incinérateur, industrie du chlore, métallurgie des métaux non ferreux...). On le rencontre naturellement dans les eaux à des concentrations allant de 0.01 à 12 ng/L, dans les sols entre 0.03 et 0.15 mg/kg et de 1 à 4 ng/m<sup>3</sup> dans l'air. Dans les sols qui ont été pollués par des industries travaillant avec le mercure, les teneurs peuvent varier de 40 à 500 mg/kg dans le composite des premiers 20 cm [16].

Dans le gaz naturel, le mercure est presque exclusivement sous sa forme **élémentaire**, et présente à des taux inférieurs à la saturation, ce qui laisse penser qu'il n'existe habituellement pas de mercure en phase liquide dans la plupart des réservoirs [21].

La figure I-1 présenté les principales zones d'émission de mercure dans l'environnement.

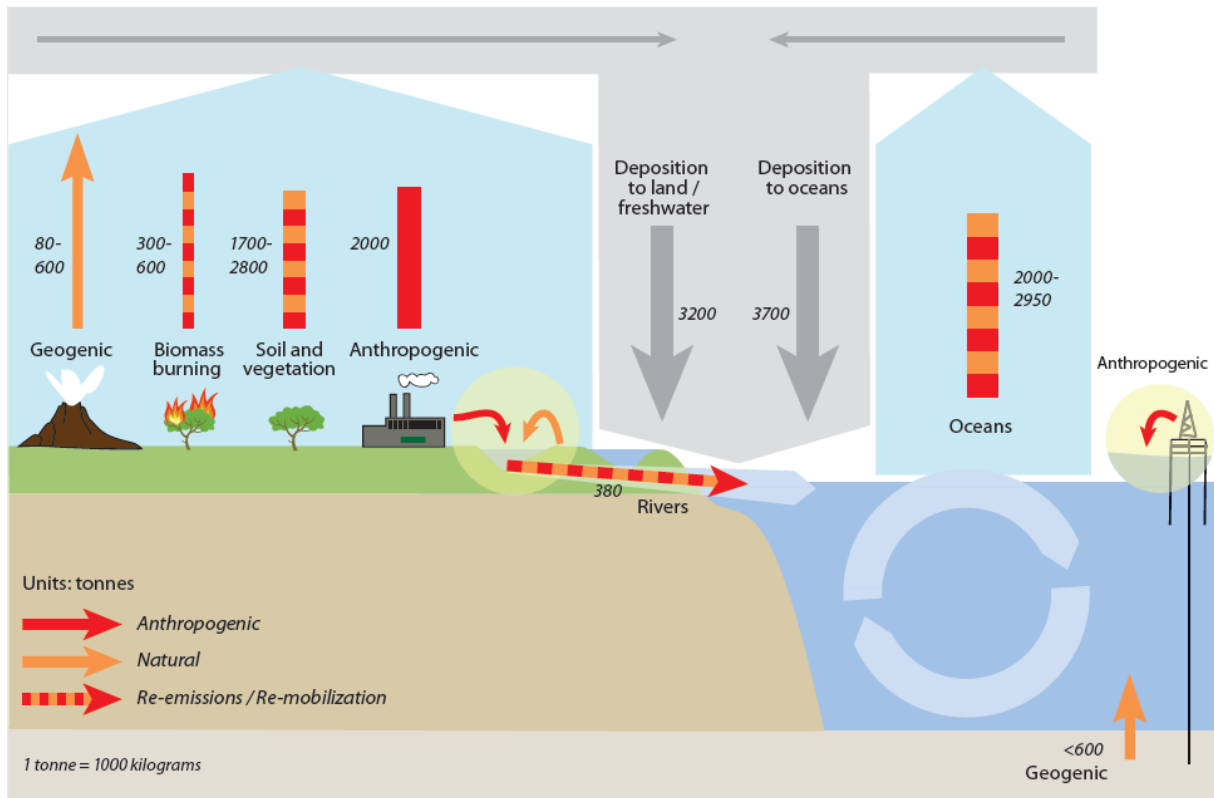


**Figure I-1** : Transport mondial du mercure, indiquant les principales zones d'émission (en rouge) tirées du Programme des Nations Unies pour l'environnement (UNEP) (Global Mercury Assessment) [22]

#### I.2.4. Cycle mondial du mercure

Le mercure est rejeté dans l'environnement à partir de sources et de processus naturels et à la suite d'activités humaines. Une fois entré dans l'environnement, le mercure circule entre l'air, la terre et l'eau jusqu'à ce qu'il soit finalement éliminé du système par enfouissement dans les sédiments océaniques profonds ou les sédiments lacustres et par piégeage dans des composés minéraux stables. Le méthylmercure, la forme de mercure la plus toxique et la plus bioaccumulable, qui présente le plus grand risque pour la santé des humains et de la faune, se forme principalement dans les milieux aquatiques par des processus microbiens naturels [23].

La figure I-2 présente les bilans globaux du mercure, basés sur des modèles qui illustrent les principaux compartiments environnementaux et les principales voies d'importance dans le cycle mondial du mercure, ainsi que la manière dont les rejets naturels et anthropiques dans l'air et les eaux circulent entre ces compartiments. Les émissions dans l'air proviennent de sources naturelles et de sources anthropiques, ainsi que de la réémission du mercure déposé précédemment par l'air dans les sols, les eaux de surface et la végétation [23].



**Figure I-2** : Les bilans globaux du mercure [24]

### I.2.5. Teneurs tolérables en mercure

Le mercure se présente sous deux formes: organique et inorganique. Bien que l'empoisonnement au mercure soit rare, toutes les formes de mercure sont toxiques. Le mercure inorganique est divisé en mercure élémentaire et en sels mercurieux et mercuriques. Le mercure organique est divisé en composés alkyles et aryles courts et allongés.

Parmi ceux-ci, les alkyles à chaîne courte sous la forme de méthylmercure et d'éthylmercure sont les plus toxiques pour l'homme [25].

Dans le domaine industriel, le mercure peut-être soit un poison à la réaction d'hydrogénation soit un catalyseur de la réaction de corrosion : tous les deux conduisent à de grosses pertes que l'industrie seule doit supporter le coût [26].

Par convention, plus la teneur du mercure est faible dans le GN, mais sera son effet destructif sur les installations. Ainsi, les limites que peut supporter l'industrie ne doivent pas dépasser les  $0.01 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  pour le gaz naturel et les 5 ppb pour le GN liquéfié [11,27].

Ces valeurs sont largement inférieures à celles considérées comme dangereuses pour la vie humaine. Les règlements OSHA (Occupational Safety and Health Administration) exigent que la teneur en mercure ne doive pas dépasser  $50 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  pendant 8 heures de travail par jour [28].

En fait, le mercure et ses espèces sont très toxiques. Sa vapeur et ses composés, même peu solubles, sont mortels à des doses de l'ordre de 0.5 à 1 g suivant l'individu et la nature du sel. A noter enfin, qu'un certain nombre de composés organo-mercuriques, employés à des faibles doses, possèdent des propriétés thérapeutiques variées [29].

### I.2.6. Le mercure dans le gaz naturel

Le mercure existe dans plusieurs gisements de gaz naturel avec des teneurs différentes, confirmé par plusieurs études. Sa présence a été détectée dans le gisement de Groningen en Hollande, il y a plus de 55 ans. Les analyses ont montré une concentration de l'ordre de  $180 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ , faisant de lui l'un des gisements les plus contaminés dans le monde. Le champ de WUSTRON en Allemagne contient environ  $2000 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ , un autre puits de Cymrique en Californie en contient des quantités atteignant l'état de saturation.

Le mercure a été trouvé à l'état de traces dans plusieurs autres champs. Ainsi, on a pu signaler sa présence en Australie, Indonésie, Malaisie, Thaïlande, les états indépendants de Commonwealth, en Afrique du nord, notamment l'Algérie et la Libye, Chili, Venezuela, Canada, dans plusieurs états d'Amérique (Kansas, Texas, Colorado, Oklahoma et le Wyoming) et aussi en chine et au large de l'Irlande. Le tableau I-5 présente, la teneur en  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  de mercure dans les gisements les plus connus dans le monde.

**Tableau I-5 :** Le mercure dans les gisements mondiaux [30].

Localisation	Teneur ( $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ )	Localisation	Teneur ( $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ )
Amérique du sud	69 à 119	Afrique	0.02 à 0.16
Amérique du nord	0.0005 à 40	Indonésie	200 à 300
Moyen orient	1 à 9	Allemagne	15 à 450
Extrême orient	0.02 à 193	Hollande	180

Les teneurs en mercure dans le gaz naturel Algérien, comparées à celles des gisements mondiaux sont moyennes. En effet à la sortie des puits de Hassi-R'mel, le gaz naturel contient du mercure avec des concentrations variant entre 50 et 80  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  [30].

Après un prétraitement sur le champ, la teneur en mercure est abaissée jusqu'à des valeurs comprises entre 20 et 25  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ . Cette quantité se réduit continuellement pendant le transport du gaz naturel vers les unités GNL, et cela par effet d'absorption sur les parois du gazoduc. Les quantités relevées du gazoduc Arzew 24 sont de 25  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ . En amont de l'usine de liquéfaction de Skikda ou d'Arzew, la teneur en mercure est inférieure à 10  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ . Le gaz liquéfié ne doit en contenir aucune trace, d'où la nécessité d'un démercuriseur.

### I.2.7. Les forme d'attaque du mercure dans les échangeurs de chaleur en aluminium

Le mercure peut se produire en stock de gaz d'alimentation naturelle, souvent à des niveaux très bas, et peut parfois s'accumuler en quantité suffisante pour provoquer une crise sévère et arrêter le fonctionnement en aluminium. Le système de refroidissement dans un processus de séparation des gaz est généralement un échangeur de chaleur à plaques en aluminium à ailettes (voir la figure I-3). Les alliages en aluminium à haute résistance qui contient du magnésium comme agent de renforcement mènent à des caractéristiques métallurgiques potentiellement sensibles à la fragilisation du métal liquide. [6]

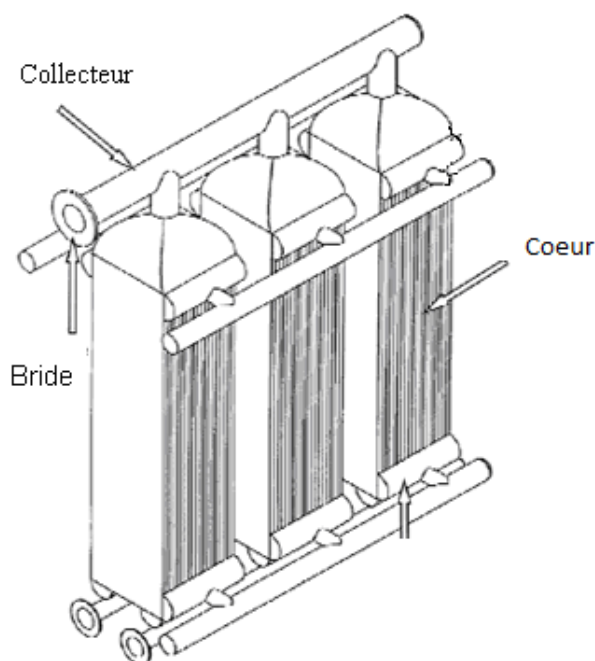
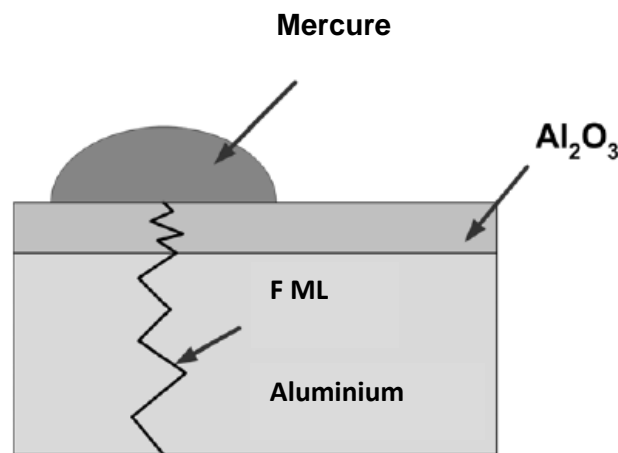


Figure I-3 : Echangeur de chaleur en aluminium [6]

### I.2.7.1. Mécanisme de la fragilisation par le métal liquide [6]

Le mercure se dépose dans les échangeurs de chaleur par condensation (en Hg liquide) de vapeurs de mercure dans le gaz ou par précipitation (en Hg solide) du mercure dissous dans l'hydrocarbure liquide. Les transitions de phase sont provoquées par le refroidissement de l'échangeur de chaleur lui-même ou par refroidissement externe par effet Joule-Thomson (JT). Le mercure peut s'accumuler dans l'équipement en aluminium sous forme liquide ou solide. Dans les cours d'eau froide, le mercure solide peut s'effectuer sur de longues distances et donc les dépôts de mercure se retrouvent souvent dans les zones d'écoulement limitées loin du point de condensation réel ou de précipitation. Les dépôts solides deviennent liquides lorsque des échangeurs de chaleur s'échauffent lors d'un arrêt.

La fragilisation par le métal liquide exige que le mercure sorte en phase liquide et en contact physique avec le métal, et pas seulement avec l'oxyde sur la surface. Les fissures dans les alliages d'aluminium de haute résistance se propagent d'une manière inter-granulaire. Cette fragilisation est distincte de la corrosion sous contrainte en ce sens qu'aucun processus électrochimique n'est purement impliqué. Le mécanisme de la fragilisation par le métal liquide est illustré de manière simplifiée sur la figure I-4.



**Figure I-4 :** Fragilisation du métal liquide de l'aluminium [6]

Les ingrédients clés pour l'initiation et la propagation des fissures par le mécanisme de fragilisation par le métal liquide de l'aluminium sont les suivants :

- La température doit être au-dessus du point de congélation du mercure ( $-38.9$  °C). Ceci est nécessaire pour l'initiation et la propagation.
- Les contraintes mécaniques, thermiques ou résiduelles sont nécessaires à la propagation.

- Une brèche dans la couche d'oxyde d'aluminium qui recouvre la surface pour permettre au mercure d'entrer en contact direct avec le métal aluminium. Ceci est nécessaire pour l'initiation.
- Le métal doit en doit avoir un état microstructural propice. Ceci est nécessaire pour l'initiation et la propagation.

### I.2.8. Technique d'élimination du mercure dans les industries du pétrole et du gaz [31]

Pour éviter les problèmes de corrosion par le mercure dans une usine de GNL, il faut considérer l'élimination du mercure des courants de gaz naturel contenant plus de 0.01  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ . Tout système d'élimination du mercure doit présenter les caractéristiques suivantes :

- Aptitude à éliminer le mercure jusqu'à des concentrations inférieures à 0.01  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ .
- Exploitabilité dans les conditions de pression et de température d'exploitation du gaz naturel.
- Capacité de rétention du mercure suffisamment élevée pour éviter le recours à un équipement d'une dimension excessive.
- Régénérabilité ou longue vie utile afin d'éviter les cycles d'utilisation de trop courte durée.
- Compatibilité avec les autres composants des courants de gaz naturel tels que le  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  et l' $\text{H}_2\text{O}$ .
- Coûts raisonnables d'investissement et d'exploitation.

Les tableaux suivants représentent les différents systèmes d'élimination de mercure dans les hydrocarbures, et les adsorbants commerciaux.

**Tableau I-6 :** Systèmes d'élimination de mercure dans les hydrocarbures

Réactif	Substrat	Complexe formé	Application
Sulfure	Charbon	$\text{HgS}$	Gaz
Sulfure métallique	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , Charbon	$\text{HgS}$	Gaz, Condensat
Iodure	Charbon	$\text{HgI}_2$	Condensat
Hydrogène, Sulfure métallique	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{HgS}$	Condensat
Ag	Zéolite	Ag/Hg amalgame	Gaz, Condensat
Oxyde métallique	Oxyde métallique sulfuré	$\text{HgS}$	Gaz, Condensat

**Tableau I-7** : Les adsorbants commerciaux

Procédé d'élimination du mercure	Technologie	Considérâtes de procès
Charbon actif imprégné de soufre	Calgon (HGR) Nucon (Mersorbr)	Courants gazeux exempts d'eau et d'hydrocarbure lourds
Charbon actif imprégné de sulfure métallique	Nucon (Mersorbr)	Elimination de HgO de courant liquides
Sulfure de métal sur de l'alumine	Johnson Matthey (PURASPEC)	Traitement liquide et de gaze
Ag sur un support de tamis moléculaires	UOP ( HgSIV)	Traitement liquide et de gaz
Charbon actif imprégné d'iode	Calgon (HGR LH)	Traitement liquide et de gaz

### I.2.9. Techniques d'analyses

Les études menées par SONATRACH après l'arrêt des plus grands échangeurs cryogéniques à SKIKDA, ont duré plus de deux ans avant d'aboutir à des solutions adéquates. L'absence d'une méthode fiable de détection de mercure à l'état de traces était en grande partie responsable. En fait, le gaz naturel peut contenir des teneurs minimales de mercure dont les dégâts sont extrêmement importants. Depuis, plusieurs techniques d'analyse de mercure étaient mises au point; présentant des différences notables mais convergeant tous vers une limite de détection allant de quelques nanogrammes à quelques microgrammes par mètre cube.

Parmi ces méthodes de détermination du mercure dans différents milieux, on peut citer: l'absorption atomique sans flamme, la spectroscopie de fluorescence atomique, la spectroscopie zeeman d'absorption atomique à froid, la conductivité différentielle, la technique piézo-électrique, le photomètre ultraviolet à deux faisceaux, l'absorptiométrie du complexe formé par la dithizone et l'activation neutronique.

Dans ce volet nous essayerons de décrire ces différentes techniques tant sous l'angle de leurs principes que celui de leurs performances.

### **I.2.9.1. Absorption atomique sans flamme**

Cette méthode a été mise au point par l'institut français du pétrole. Son principe est basé sur l'absorption des radiations ultraviolettes par le mercure à une longueur d'onde de 253.7 nm, mais bien avant, elle nécessite une extraction du mercure soit sous forme d'ion mercurique en faisant passer le gaz dans une solution oxydante (voie humide), soit sous forme d'amalgame avec de l'or ou de l'argent. Le premier mode s'applique aux échantillons dont la concentration en mercure est supérieure à  $1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ , le second pour des concentrations inférieures à  $5 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ . Les seuils de détection sont respectivement 10 ng (en solution) et 0.3 ng (en amalgame) [32].

### **I.2.9.2. Spectroscopie de fluorescence atomique [33]**

Avec cette technique on procède de la même façon que précédemment. La seule exception est l'utilisation de l'argon comme gaz vecteur, qui améliore le signal grâce à l'élimination des interférences causées par l'oxygène ou bien l'azote. L'appareil consomme une bouteille d'argon ( $7 \text{ Nm}^3$ ) chaque deux semaines et convient pour le laboratoire comme il peut être modifié pour analyse sur les champs.

Ses avantages sont : la grande précision, manipulation facile, sensibilité excellente, possibilité d'opérer en continue, mémorisation des données et informations directes. Son prix est moins élevé que le précédent et sa limite de détection atteint les 0.01  $\mu\text{g}$  de mercure. Son inconvénient résulte de l'utilisation de l'argon qui est un gaz rare et cher et l'incapacité de traiter des échantillons liquides ou solides.

### **I.2.9.3. Spectroscopie Zeeman d'absorption atomique à froid**

Cette méthode consiste à appliquer un champ magnétique de 15 à 20 K-gauss sur la source lumineuse de mercure perpendiculairement au faisceau. Les composantes  $\pi$  et  $\sigma$  de la résultante zeeman sont utilisées respectivement comme absorbeur et référence. Cette approche facilite la construction d'un instrument auto-correctif qui produit un signal net et proportionnel à la vapeur de mercure seulement. La limite de détection peut aller jusqu'à  $7 \times 10^{-5} \mu\text{g}$  de mercure. [34]

#### **I.2.9.4. Détecteur de mercure à film d'or modèle 411-jerom (Conductivité différentielle)**

C'est un détecteur à plaque d'or sensible, son principe est basé sur le changement de la résistance électrique du film d'or par suite d'absorption du mercure, d'où le nom conductivité différentielle. Le gaz vecteur (azote) entraîne avec lui le mercure désorbé du tube collecteur par simple chauffage afin de régénérer le film. Il peut détecter des traces allant jusqu'à  $5 \times 10^{-5}$   $\mu\text{g}$  de mercure. L'inconvénient majeur de cet appareil est sa grande sensibilité aux impuretés qui existe dans l'alimentation, tels que le sulfure, le carbonyle, le dioxyde de carbone, l'eau,...etc. Cela peut changer la conductivité pratique du film d'or et rendre erronés complètement les résultats. L'autre limitation est qu'il est conçu pour l'analyse des gaz seulement et exige un rééquilibrage périodique [34].

#### **I.2.9.5. Détecteur piézo-électrique de mercure**

Il utilise un film fin d'or déposé sur un cristal de quartz de fréquence connue. Quand le mercure est recueilli sur le film d'or, la fréquence du cristal est réduite en proportion avec la masse de mercure amalgamée. La relation entre la fréquence et la masse forme la base de la sensibilité de cette technique, une sensibilité qui peut atteindre  $5 \times 10^{-3}$   $\mu\text{g}$  de mercure [34].

#### **I.2.9.6. Mesure directe par photomètre ultra-violet à deux faisceaux**

Son principe est basé sur l'absorption des radiations émises dans une cellule par le mercure d'un circuit de gaz par rapport à un circuit libre de mercure. La teneur détectée varie entre 1 et 2  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ . Le modèle commercialisé est un spectrophotomètre type HG-3.

#### **I.2.9.7. Absorptiomètre ou spectrocoloromètre**

Le mercure est dosé par absorptiométrie après complexation avec la dithizone pour former le dithizonate de mercure qui sera extrait après par le tétrachlorure de carbone  $\text{CCl}_4$ . Le produit obtenu, jaune orangé, stable à partir un pH de 0-1, est analysé dans un photomètre à une longueur d'onde de 485.5 nm. Cette méthode permet la détection du mercure à des teneurs très faibles (entre 1 et 2  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ) mais, d'applications très difficiles. L'oxydation des réactifs donne des produits colorés qui interfèrent lors du dosage de mercure.

**I.2.9.8. Analyse par activation neutronique**

La technique est précise et sensible mais, elle n'est pas simple à exploiter car elle nécessite l'accès à une pile atomique pour irradier l'échantillon. A noter qu'avec cette méthode on peut détecter jusqu'à  $2 \times 10^{-3}$  µg de mercure [31].

Les différentes méthodes sont récapitulées dans le tableau I-8.

**Tableau I-8 :** Limites de détection des différentes méthodes d'analyse.

Technique d'analyse	Limite de détection du mercure (µg)
Absorption atomique sans flamme	0.0005
Spectroscopie de fluorescence atomique	0.01
Spectroscopie Zeeman d'absorption atomique	0.00007
Détecteur de mercure à film d'or	0.00005
Détecteur piézo-électrique du mercure	0.005
Photomètre UV à double faisceau	1 à 2
Absorptiométrie de la dithizone	2
Analyse par activation neutronique	0.002
Polarographie	20
Spectroscopie de masse à étincelle	0.0001
Voltamétrie impulsionnelle différentielle	0.00004

### **I.3. PROCESSUS D'ADSORPTION**

#### **I.3.1. L'importance de l'adsorption**

L'adsorption est d'une grande importance technologique, comme cela est souvent souligné [35]. Ainsi, certains adsorbants sont utilisés à grande échelle comme desséchants, catalyseurs ou supports de catalyseurs; d'autres sont utilisés pour la séparation ou le stockage de gaz, la purification de liquides, l'administration contrôlée de médicaments, le contrôle de la pollution ou la protection respiratoire. En outre, les phénomènes d'adsorption jouent un rôle essentiel dans de nombreuses réactions à l'état solide et dans les mécanismes biologiques [36].

Une autre raison de l'utilisation répandue des techniques d'adsorption est l'importance désormais attachée à la caractérisation des propriétés de surface et de la texture des poudres fines telles que les pigments, les charges et les ciments. De même, des mesures d'adsorption sont entreprises dans de nombreux laboratoires académiques et industriels sur des matériaux poreux tels que les argiles, les céramiques et les membranes. En particulier, l'adsorption de gaz est devenue l'une des procédures les plus largement utilisées pour déterminer la surface et la distribution de la taille des pores d'une gamme variée de poudres et de matériaux poreux [36].

#### **I.3.2 Définitions générales et terminologie**

L'adsorption est définie comme étant la fixation des molécules de solutés (contenue dans une phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type de van der Waals ou chimique. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté [37, 38].

L'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbat est due à deux types de liaisons : chimiques ou physiques et on parle alors de chimisorption et physisorption [39].

Les tableaux I-9 à I-11 présentent les définitions de certains des principaux termes et propriétés associés à l'adsorption, aux poudres et aux solides poreux. Ces définitions sont cohérentes avec celles proposées par l'Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA) [40–42] et par la British Standards Institution (1958, 1992).

**Tableau I-9** : Définitions de l'adsorption

Terme	Définition
Adsorption	Enrichissement d'un ou de plusieurs composants au voisinage d'une interface
Adsorbat	Substance à l'état adsorbé
Adsorptif	Substance adsorbable dans la phase liquide
Adsorbant	Matériau solide sur lequel l'adsorption se produit
Chimisorption	Adsorption impliquant une liaison chimique
Physisorption	Adsorption sans liaison chimique
Capacité monocouche	Quantité chimisorbée requise pour occuper tous les sites de surface ou quantité physisorbée requise pour couvrir la surface
Taux de recouvrement	Rapport entre la quantité de substance adsorbée et la capacité monocouche

**Tableau I-10** : Définitions des poudres

Terme	Définition
Poudre	Matière sèche composée de particules discrètes de dimensions inférieures à ~1 mm
Poudre fine	Poudre avec une taille de particules inférieure à ~1 µm
Agrégat	Assemblage de particules lâche et non consolidé
Agglomérat	Assemblage de particules rigide et consolidé
Compact	Agglomérat formé par le compactage de la poudre
Aciculaire	En forme d'aiguille
Surface	Étendue de la surface évaluée par une méthode donnée (expérimentale ou théorique) dans des conditions données
Surface spécifique	Superficie de la masse unitaire de la poudre, évaluée dans les conditions indiquées
Surface externe	(1) Surface de la surface externe des particules, tenant compte de la rugosité (c'est-à-dire toutes les cavités qui sont plus larges que profondes), mais pas de porosité (2) Zone en dehors des micropores
Facteur de rugosité	Rapport de la surface externe (1) à la surface de l'enveloppe lissée autour des particules
Solide divisé	Solide composé de particules plus ou moins indépendantes pouvant se présenter sous la forme d'une poudre, d'un agrégat ou d'un agglomérat

**Tableau I-11** : Définitions solides poreux

Terme	Définition
Solide poreux	Solide avec des cavités ou des canaux plus profonds que larges
Pore ouvert	Cavité ou canal avec accès à la surface
Pore interconnecté	Pore qui communique avec d'autres pores
Pore aveugle (ou pore mort)	Pore avec une seule connexion à la surface
Pore fermé	Cavité non connectée à la surface
Vide	espace entre les particules
Micropore	Pore de largeur interne < 2 nm
Mesopore	Pore de largeur interne entre 2 et 50 nm
Macropore	Pore de largeur interne >50 nm
Taille des pores	Largeur des pores (diamètre des pores cylindriques ou distance entre les parois opposées d'une fente)
Volume poreux	Volume des pores déterminé par la méthode indiquée
Porosité	Rapport entre le volume total des pores et le volume apparent de particules ou de poudre
Porosité totale	Rapport entre le volume des vides et des pores (ouverts et fermés) et le volume occupé par les solides
Porosité ouverte	rapport entre le volume des vides et les pores ouverts et le volume occupé par le solide
Surface	Étendue de la surface évaluée par une méthode donnée (expérimentale ou théorique) dans des conditions données
Surface externe	(1) Surface de la surface à l'extérieur de tous les pores (2) Zone à l'extérieur des micropores
Surface interne:	(1) Surface de tous les pores (2) Zone des murs de micropores
Densité vraie	Densité de solide, à l'exclusion des pores et des vides
Densité apparente	Densité incluant les pores fermés et inaccessibles, déterminée par la méthode indiquée

### I.3.3. Principe de l'adsorption

Divers phénomènes que nous associons maintenant à l'adsorption étaient connus dans l'Antiquité. Les propriétés adsorbantes de matériaux tels que l'argile, le sable et le charbon de bois ont été utilisées par les anciens Egyptiens, les Grecs et les Romains [43]. Ces applications étaient très variées et incluaient le dessalement de l'eau, la clarification des graisses et des huiles et le traitement de nombreuses maladies [36].

On sait depuis longtemps que certaines formes de charbon de bois peuvent absorber de grandes quantités de gaz. Les premières études quantitatives semblent avoir été faites par Scheele en 1773 et indépendamment par Priestley en 1775 et l'abbé Fontana en 1777 [44, 45].

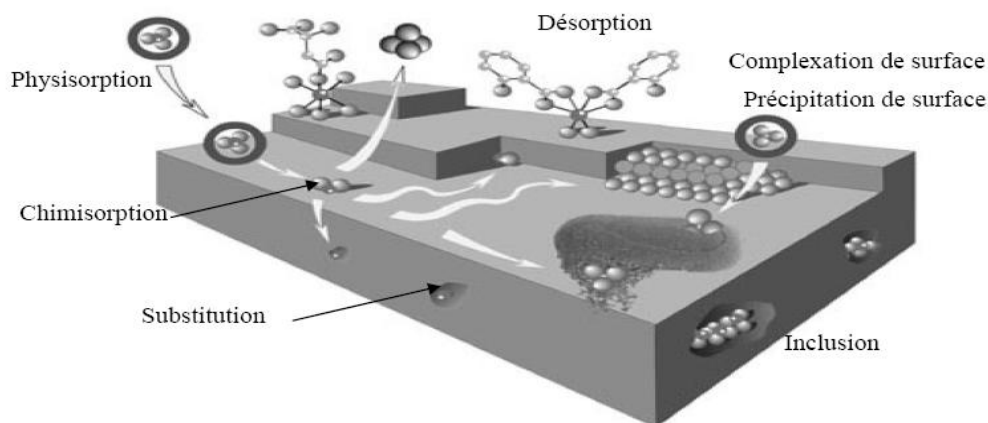
Ce phénomène exothermique met en jeu deux types d'interaction :

- Les interactions adsorbant/adsorbat (entre le solide et les molécules adsorbées) (voir la figure I-5)
- Les interactions adsorbat/adsorbat (entre les différentes molécules adsorbées).

En 1881, Kayser [46] introduit la notion d'adsorption pour rendre compte de la condensation des gaz sur des surfaces "libres" (externe et interne) et la différencier de l'absorption qui se rapporte à la propriété qu'ont les solides et les liquides de retenir certains liquides ou gaz dans la totalité de leur volume.

En 1909, McBain a rapporté que l'adsorption d'hydrogène par le carbone semblait se produire en deux étapes: un processus rapide d'adsorption semblait être suivi d'un lent processus d'adsorption à l'intérieur du solide. McBain a inventé le terme sorption pour couvrir les deux phénomènes. Ces dernières années, il a été jugé commode d'utiliser la «sorption», lorsqu'il n'est pas possible de faire une distinction nette entre ces deux stades d'absorption et de l'utiliser pour désigner la pénétration de molécules dans des pores très étroits [47].

Selon la nature des forces d'interaction mises en jeu au cours de l'accumulation des molécules de gaz à la surface du solide, l'adsorption peut être qualifiée de chimique ou physique [48, 49].



**Figure I-5** : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/fluide [50]

### I.3.4. Différents types d'adsorption

L'adsorption dépend de l'existence d'un champ de force à la surface d'un solide, ce qui réduit l'énergie potentielle d'une molécule adsorbée en dessous de celle de la phase fluide ambiante. Il est utile de distinguer deux grandes classes d'adsorption (adsorption physique ou physisorption et chimisorption) en fonction de la nature des forces de surface [51].

#### I.3.4.1. Adsorption chimique [40]

La chimisorption (ou adsorption chimique) est l'adsorption dans laquelle les forces impliquées sont des forces covalentes (ou liaisons fortes) du même type que celles qui interviennent dans la formation des composés chimiques. Le problème de la distinction entre la chimisorption et la physisorption est fondamentalement le même que celui de la distinction entre l'interaction chimique et l'interaction physique en général. Aucune distinction absolument nette ne peut être faite et des cas intermédiaires existent, par exemple, une adsorption impliquant de fortes liaisons hydrogènes ou un faible transfert de charge.

Certaines caractéristiques utiles pour reconnaître la chimisorption comprennent :

- 1) Le phénomène est caractérisé par une spécificité chimique;
- 2) Les changements de l'état électronique peuvent être détectables par des moyens physiques appropriés (par exemple u.v., spectroscopie infrarouge ou hyperfréquence, conductivité électrique, susceptibilité magnétique);

- 3) La nature chimique de l'adsorbant peut être modifiée par la dissociation ou la réaction de surface de telle sorte que lors de la désorption, les espèces d'origine ne peuvent pas être récupérées; en ce sens, la chimisorption peut ne pas être réversible;
- 4) L'énergie de chimisorption est du même ordre de grandeur que le changement d'énergie dans une réaction chimique entre un solide et un fluide: ainsi la chimisorption, comme les réactions chimiques en général, peut être exothermique ou endothermique et les amplitudes des variations d'énergie peuvent aller de très petit à très grand;
- 5) L'étape élémentaire de chimisorption implique souvent une énergie d'activation;
- 6) Lorsque l'énergie d'activation pour l'adsorption est grande (adsorption activée), l'équilibre vrai peut être atteint lentement ou pratiquement pas du tout. Par exemple, dans l'adsorption des gaz par les solides, l'étendue d'adsorption observée, à une pression de gaz constante après un temps fixé, peut augmenter dans certaines plages de température avec l'augmentation de la température. De plus, lorsque l'énergie d'activation pour la désorption est grande, l'élimination de l'espèce chimisorbée de la surface peut être possible seulement dans des conditions extrêmes de température ou de vide poussé, ou par un traitement chimique approprié de la surface;
- 7) Puisque les molécules adsorbées sont liées à la surface par des liaisons covalentes, elles occuperont habituellement certains sites d'adsorption sur la surface et une seule couche de molécules chimisorbées se formera (adsorption monocouche).

#### **I.3.4.2. Adsorption physique [40]**

La physisorption (ou adsorption physique) est une adsorption dans laquelle les forces impliquées sont des forces intermoléculaires (forces de van der Waals) du même type que celles responsables de l'imperfection des gaz réels et de la condensation des vapeurs, et qui n'impliquent pas de changement significatif des modèles orbitaux électroniques des espèces concernées. Le terme d'adsorption de van der Waals est synonyme d'adsorption physique, mais son utilisation n'est pas recommandée.

Certaines caractéristiques utiles pour reconnaître la physisorption comprennent :

- 1) Le phénomène est général et se produit dans tout système solide/fluide, bien que certaines interactions moléculaires spécifiques puissent se produire, résultant de propriétés géométriques ou électroniques particulières de l'adsorbant et /ou adsorbant;
- 2) La preuve de la perturbation des états électroniques de l'adsorbant et de l'adsorbat est minime;
- 3) Les espèces adsorbées sont chimiquement identiques à celles de la phase fluide, de sorte que la nature chimique du fluide n'est pas altérée par l'adsorption et la désorption subséquente;
- 4) L'énergie d'interaction entre les molécules d'adsorbat et l'adsorbant est du même ordre de grandeur que, mais habituellement supérieure, à l'énergie de condensation de l'adsorbant;
- 5) L'étape élémentaire d'adsorption physique d'une phase gazeuse n'implique pas d'énergie d'activation. Un équilibrage lent, dépendant de la température, peut toutefois résulter de processus de transport déterminant la vitesse;
- 6) En adsorption physique, l'équilibre est établi entre l'adsorbat et la phase fluide. Dans les systèmes à solide/gaz à des pressions pas trop élevées, le degré d'adsorption physique augmente avec l'augmentation de la pression du gaz et diminue généralement avec l'augmentation de la température. Dans le cas de systèmes présentant une hystérésis, l'équilibre peut être métastable;
- 7) Dans des conditions appropriées de pression et de température, les molécules de la phase gazeuse peuvent être adsorbées au-delà de celles en contact direct avec la surface (adsorption multicouche ou remplissage des micropores).

### **I.3.5. Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption**

Dans le but de caractériser les adsorbants, on utilise les isothermes d'adsorption, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu. L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances. L'exothermicité d'un système d'adsorption est caractérisée par les chaleurs d'adsorption qui peut être mesurées par les techniques calorimétriques ou estimées à partir des isothermes d'adsorption à différentes températures [52, 53].

Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

### I.3.5.1. Coefficient de distribution

Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour de faibles concentrations d'espèces adsorbées. Le coefficient de distribution caractérisant l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression [54, 55].

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)V}{1000C_0m} \quad (I-3)$$

Avec

$K_d$  : Coefficient de distribution (L/g)

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)

$C_e$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)

$V$  : Volume de l'adsorbat (mL)

$m$  : Masse de l'adsorbant (g)

L'enthalpie et l'entropie sont déterminées à partir de la relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (I-4)$$

$\Delta G$  : Enthalpie libre (kJ/mol)

$\Delta H$  : Enthalpie (kJ/mol)

$\Delta S$  : Entropie (kJ/mol.K)

Associées à la relation obtenue par intégration de l'équation de Van't Hoff :

$$\Delta G = -RTL \ln K_d \quad (I-5)$$

qui nous permettent d'obtenir l'équation suivante

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (I-6)$$

Le tracé de la droite  $\ln K_d = f(1/T)$  permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta H$  et  $\Delta S$  à partir de l'ordonnée et la pente.

On dit que l'adsorption est spontanée, si l'énergie libre est négative. La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique, la valeur élevée ( $\Delta H > 50$  kJ/mol) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption).

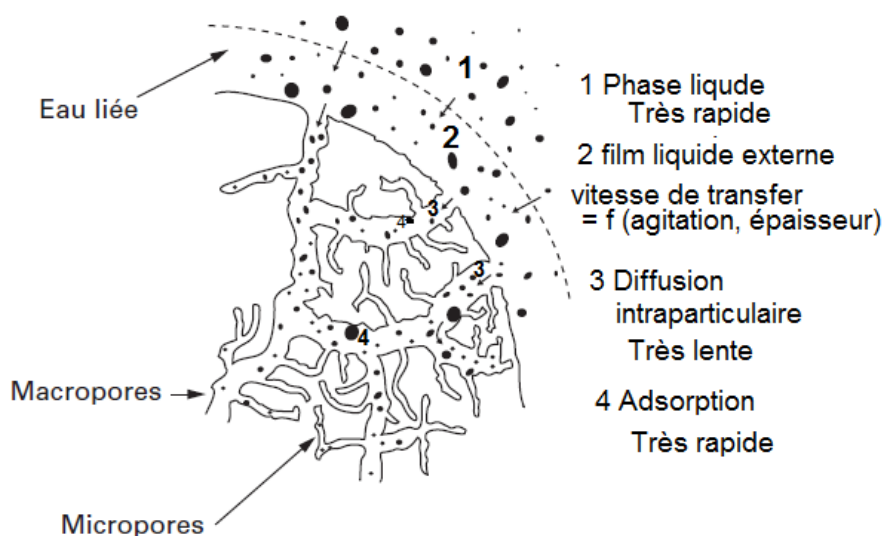
### I.3.6. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat [55].

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs conduisant à la cinétique la plus rapide possible [56].

La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu [57]. Elles ont montré que l'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente [58].

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Il se produit principalement en quatre étapes. La Figure I-6 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.



**Figure I-6 :** Mécanisme d'adsorption sur charbon actif [59, 60].

**Etape 1 :** Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

**Etape 2 :** Diffusion dans le film liquide externe (résistance de surface) : les molécules doivent traverser la couche de diffusion autour des grains d'adsorbant pour arriver à la surface de ces derniers. On parle parfois de résistance de surface au transfert vers la particule. Le transfert de masse externe dépend des conditions hydrodynamiques et physico-chimiques du milieu.

**Etape 3 :** Diffusion intra-particulaire (transferts internes) : transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs, et on distingue deux types de transfert à ce stade (diffusion de l'adsorbat dans les macropores et les mésopores du grain d'adsorbant, généralement de sa surface jusqu'à l'entrée des micropores suivi par une diffusion dans les micropores).

**Etape 4 :** Cinétique d'adsorption intrinsèque : les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie. Une fois adsorbées, les molécules sont considérées comme immobiles.

### I.3.7. Quelques Modèles de cinétique d'adsorption

Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés afin d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption tel que la réaction chimique, la diffusion et le transfert de masse [56, 61]. Trois modèles cinétiques sont souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux.

#### I.3.7.1 Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Lagergren (1898) [62] a proposé un modèle cinétique du pseudo-premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (I-7)$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et  $t$  on obtient :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (I-8)$$

Avec

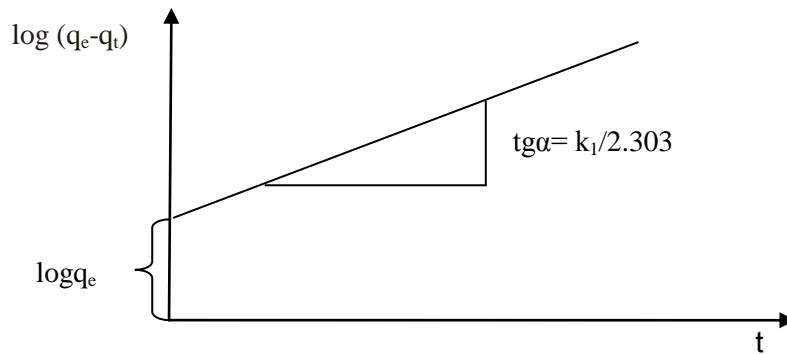
$k_1$  : Constante de vitesse du pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

$t$  : Temps de contact (min)

$q_e$  : Capacité d'adsorption (mg/g) du matériau en monocouche (équilibre expérimental)

$q_t$  : Quantité adsorbée (mg/g) par unité de masse de l'adsorbant à l'instant  $t$

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de  $\log(q_e - q_t)$  en fonction du temps  $t$  donne une droite de pente égale à  $k_1/2,303$  et une ordonnée à l'origine égale à  $\log q_e$ .



**Figure I-7 :** Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier ordre

### I.3.7.2. Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre de Ho et Mc Kay [63, 64] est le suivant :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I-9})$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I-10})$$

Avec

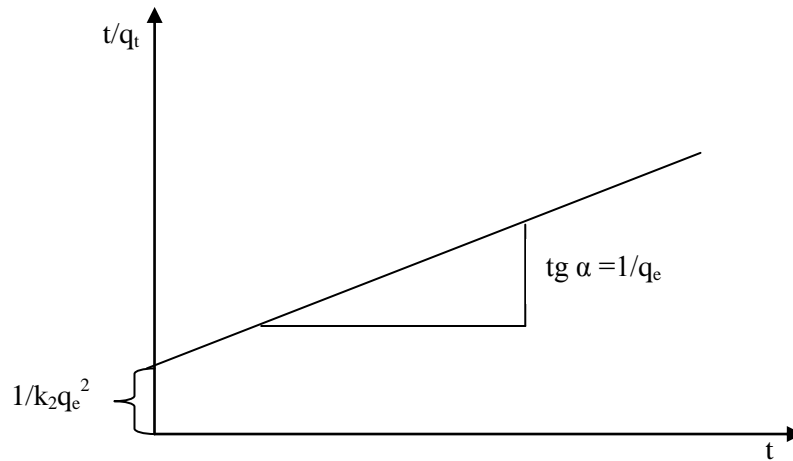
$k_2$  : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre (g/mg.min)

$q_e$  : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g)

$q_t$  : Quantité de soluté adsorbée (mg/g) par le matériau à l'instant  $t$

Le tracé de  $t/q_t$  en fonction du temps  $t$  donnera une droite de pente égale à  $1/q_e$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $1/k_2 \cdot q_e^2$ . Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente  $k_2$  et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation ( $q_e$ ).

$k_2$  et  $q_e$  sont déduits de la droite  $t/q_t = f(t)$ .



**Figure I-8 :** Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre

### I.3.7.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

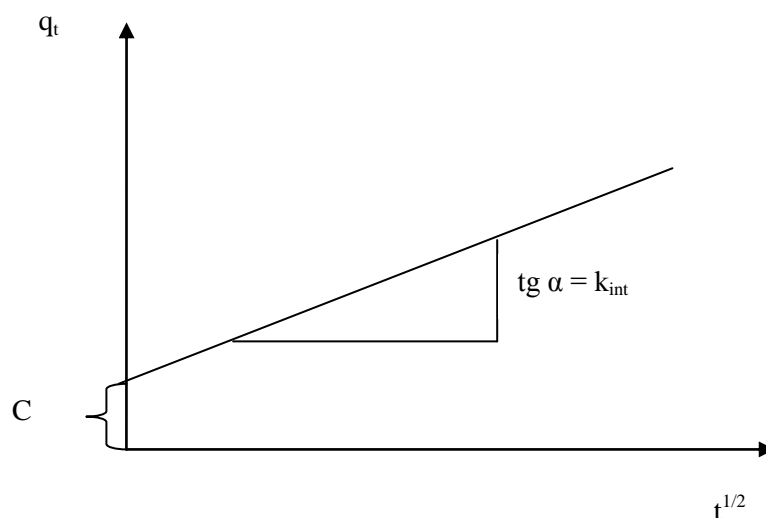
La vitesse de diffusion intra-particulaire est déterminée en utilisant l'équation suivante [65] :

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (\text{I-11})$$

Avec,

$k_{int}$  : Constante de la vitesse de diffusion ( $\text{mg/g min}^{1/2}$ )

Le tracé de  $q_t$  en fonction du temps  $t^{1/2}$  donnera une droite de pente égale à  $k_{int}$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $C$ .  $C$  est une constante dépend de la capacité d'adsorption selon de modèle de diffusion intra-particulaire.



**Figure I-9 :** Représentation linéaire du modèle de diffusion intra-particulaire

### **I.3.8. Nature du mode d'adsorption**

L'adsorption d'une substance est gouvernée par de multiples types d'interaction. Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister simultanément. Les liaisons les plus importantes sont [52, 57] :

- Liaison de London -van der Waals ;
- Liaison ionique ;
- Liaison hydrogène ;
- Liaison covalente ;
- Liaison par transfert de charge.

### **I.3.9. Principaux facteurs influençant l'adsorption**

Plusieurs paramètres doivent être pris en compte pour promouvoir le processus d'adsorption. Il est important de se rappeler que la capacité d'adsorption d'une molécule à être éliminée est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. De plus, il est nécessaire que le diamètre de pore soit supérieur que la taille de la molécule pour qu'il puisse diffuser rapidement et atteindre le site d'adsorption.

L'adsorption est fortement influencée par la structure du composé à piéger : surface, volume, groupements fonctionnels induisant des effets de polarisabilité, solubilité...

Un mélange de composés à traiter va impliquer une compétition d'adsorption (sélectivité) entre les différents constituants et réduire les capacités d'adsorption par rapport au composé pur [66].

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, desquels nous citons [67] :

#### **I.3.9.1. La concentration**

Pour les faibles concentrations de produit dissous, on observe en général que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich. Cette loi ne s'applique plus à des solutions de concentration élevée; on observe fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum puis décroît pour devenir négative [57].

### **I.3.9.2. Vitesse d'adsorption**

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide, un exemple sur l'adsorption des gaz, c'est la purification de l'air renfermant un gaz toxique par passage au travers d'une cartouche de masque à gaz ne dure qu'une fraction de seconde.

La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité, par chauffage, on accroît la vitesse. C'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration de solutions par adsorbants solides.

### **I.3.9.3. Nature de l'adsorbant**

Etant donné que la substance à adsorber doit se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide a, en général, des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse.

Dans ce dernier cas, une grande capacité d'adsorption est liée à une surface interne très développée, et le diamètre des capillaires qui engendrent cette surface doit être juste suffisant pour permettre la pénétration des molécules dans ces capillaires. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent, tout d'abord, par leur surface externe.

L'adsorption en volume qui est la plus importante, en phase liquide, l'adsorption a lieu le plus souvent par mélange, l'adsorbant étant introduit dans la solution à l'état pulvérulent, il est ensuite séparé par filtration.

Certain adsorbants ont une action spécifique caractérisée. Le gel de silice, par exemple, est un adsorbant énergique de l'eau et des alcools, le charbon actif, au contraire, est un adsorbant médiocre de l'eau et il est souvent classé comme hydrophobe.

La polarité de la surface correspond à l'affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont ainsi appelés « hydrophiles » et les aluminosilicates tels que les zéolithes l'alumine poreuse, le gel de silice sont des exemples d'adsorbants de ce type.

D'autre part, les adsorbants non polaires sont, en général, « hydrophobes ». Les adsorbants polymériques, les adsorbants carbonés, sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau [68, 69].

#### **I.3.9.4. Nature de l'adsorbat**

Le taux d'adsorption d'une substance par un adsorbant donné restera sensiblement le même, à partir de ses solutions dans différents solvants, si le rapport de la concentration de cette substance, dans un solvant donné à sa solubilité dans le même solvant reste le même d'un solvant à l'autre. Par exemple, on peut vérifier cette règle par l'adsorption de l'iode par du charbon actif, à partir de solution d'iode dans le sulfure de carbone, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone. L'adsorption est la même en quantité si le rapport des concentrations dans ces trois solvants est, 4.5, 2, et 1. C'est-à-dire très voisin du rapport des solubilités dans ces trois solvants 4.8, 1.8, 1 [3].

Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface polaire, toutes choses égales par ailleurs. De même, moins une substance est polaire plus grande est son adsorption sur une surface non polaire.

La réduction de la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne) [3].

#### **I.3.10. Les équilibre d'adsorption [70]**

Lorsqu'une surface solide est exposée à un gaz, les molécules du gaz frappent la surface du solide. Certaines molécules frappantes adhèrent à la surface solide et deviennent adsorbées tandis que les autres rebondissent. Initialement, la vitesse d'adsorption est grande car toute la surface est nue mais au fur et à mesure que de plus en plus de surface est couverte par les molécules du gaz, la surface nue disponible diminue et le taux d'adsorption diminue également.

Cependant, la vitesse de désorption, qui est la vitesse à laquelle les molécules adsorbées rebondissent à partir de la surface, augmente parce que la désorption a lieu à partir de la

surface couverte. Au fur et à mesure que le temps passe, la vitesse d'adsorption continue à diminuer tandis que la vitesse de désorption augmente jusqu'à atteindre un équilibre entre la vitesse d'adsorption et la vitesse de désorption. A ce stade, le solide est en équilibre d'adsorption avec le gaz et la vitesse d'adsorption est égal à la vitesse de désorption.

C'est un équilibre dynamique car le nombre de molécules adhérant à la surface est égal au nombre de molécules rebondissant depuis la surface.

Pour un système adsorbat-adsorbant donné, la quantité d'équilibre adsorbée  $q_e$  est fonction de la pression et de la température; c'est-à-dire,

$$q_e = f(p, T) \quad (I - 12)$$

où  $q_e$  est la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à la pression d'équilibre  $p$ , et  $T$  est la température d'adsorption. L'équilibre d'adsorption peut être approché de trois manières différentes :

- **Les isothermes** : Si la température est maintenue constante, pour un système adsorbant-adsorbat donné  $q_e$  dépend de la pression d'équilibre, et l'équilibre peut être représenté comme :

$$q_e = f(p) [T = \text{constante}] \quad (I - 13)$$

- **Les isobares** : Lorsque la pression est maintenue constante et que  $T$  varie,

$$q_e = f(T) [P = \text{constante}] \quad (I - 14)$$

- **Les isostères** : pour une quantité d'équilibre constante adsorbée, on fait varier la température et que la pression essentielle pour maintenir  $q_e$  constant est fonction de la température

$$P = f(T) [q_e = \text{constante}] \quad (I - 15)$$

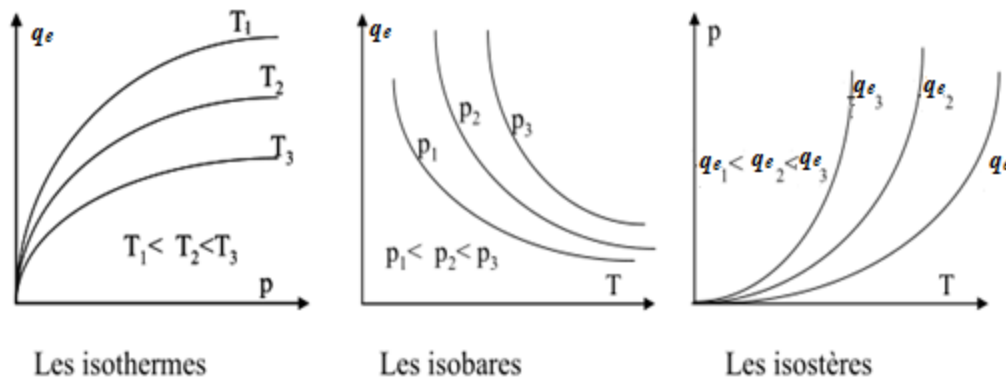


Figure I-10 : Typique d'adsorption [71]

### I.3.11. Isotherme d'adsorption

#### I.3.11.1. Les différentes formes des isothermes d'adsorption

Gilles et al. (1960) ont proposé les modèles d'adsorption, dont lesquels quatre types particuliers sont maintenant employés comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées [72], ces classes sont représentées sur la figure I-11.

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes [73] :

- La forme de l'isotherme ;
- L'existence de paliers sur les isothermes ;
- Le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) ;
- L'orientation des molécules adsorbées.

#### ❖ Forme C

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration [74].

Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant [74].

❖ *Forme L*

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles [73]. Le rapport entre la concentration résiduelle en solution et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggère une saturation progressive de l'adsorbant [74].

❖ *Forme H*

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L, où la pente initiale est très haute. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

❖ *Forme S*

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins de deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique ; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative [74].

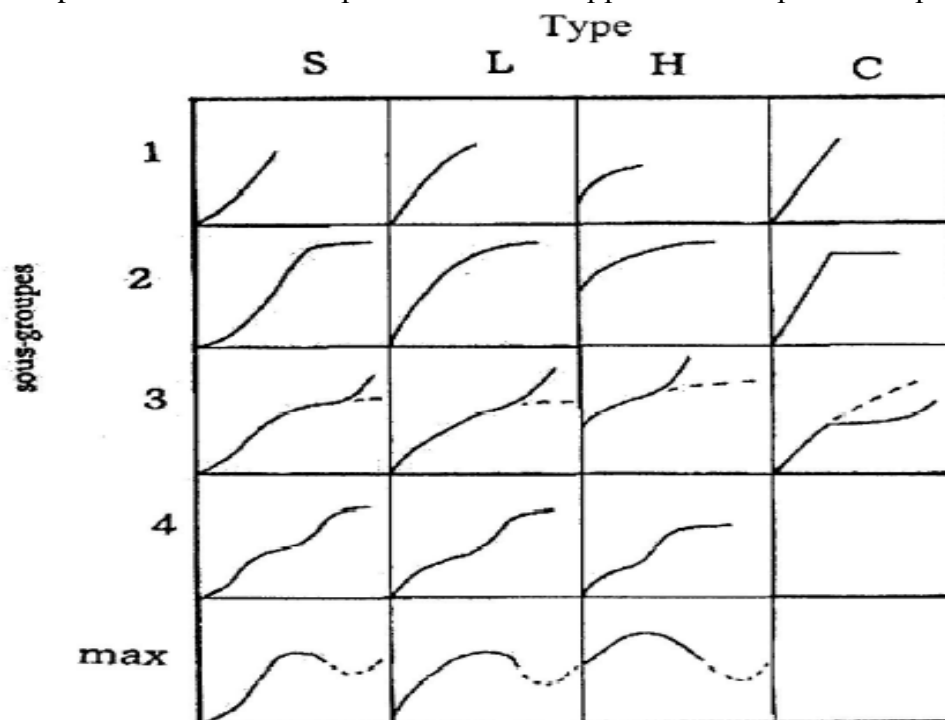


Figure I-11 : Classe des isothermes d'après Gilles et al. [72]

### **I.3.10.2. Classification UICPA des isothermes d'adsorption**

Basé sur une vaste étude bibliographique réalisée par Brunauer, Demming, Demming et Teller (BDDT) [75], l'UICPA a publié en 1985 une classification de six isothermes de l'adsorption [53]. La classification UICPA appropriée est illustrée à la Figure I-12. Chacune de ces six isothermes et les conditions menant à leur apparition sont maintenant discutées selon Sing et al [53].

#### **❖ Isotherme de type I**

L'isotherme réversible de type I est concave par rapport à l'axe  $P/P_0$  et la quantité adsorbée se rapproche d'une valeur limite  $P/P_0 \rightarrow 1$ . Les isothermes de type I sont obtenues lorsque l'adsorption est limitée à au plus quelques couches moléculaires. Cette condition est rencontrée en chimisorption, où l'approche asymptotique d'une quantité limite indique que tous les sites de surface sont occupés. Dans le cas de l'adsorption physique, les isothermes de l'adsorption obtenus sur des matériaux microporeux sont souvent de type I. Le remplissage des micropores et donc des captages élevés sont observés à des pressions relativement faibles, en raison de la faible largeur des pores et du fort potentiel d'adsorption. L'absorption limite est régie par le volume microporeux accessible plutôt que par la surface interne.

#### **❖ Isotherme de type II**

Les isothermes de l'adsorption de type II sont typiquement obtenues dans le cas d'un adsorbant non poreux ou macroporeux, où une adsorption monocouche-multicouche non restreinte peut se produire. Le point d'inflexion ou le genou de l'isotherme est appelé point B. Ce point indique le stade auquel la couverture monocouche est terminée et l'adsorption multicouche commence à se produire.

#### **❖ Isotherme de type III**

L'isotherme réversible de type III est convexe à l'axe  $P/P_0$  sur toute sa plage et ne présente donc pas de point B. Ceci indique que les interactions attractives adsorbat-adsorbant sont relativement faibles et que les interactions adsorbat-adsorbat jouent un rôle important. Les isothermes de ce type ne sont pas courantes, mais un exemple est l'adsorption d'azote sur le polyéthylène ou l'adsorption de la vapeur d'eau sur le plan basal propre du graphite.

### ❖ Isotherme de type IV

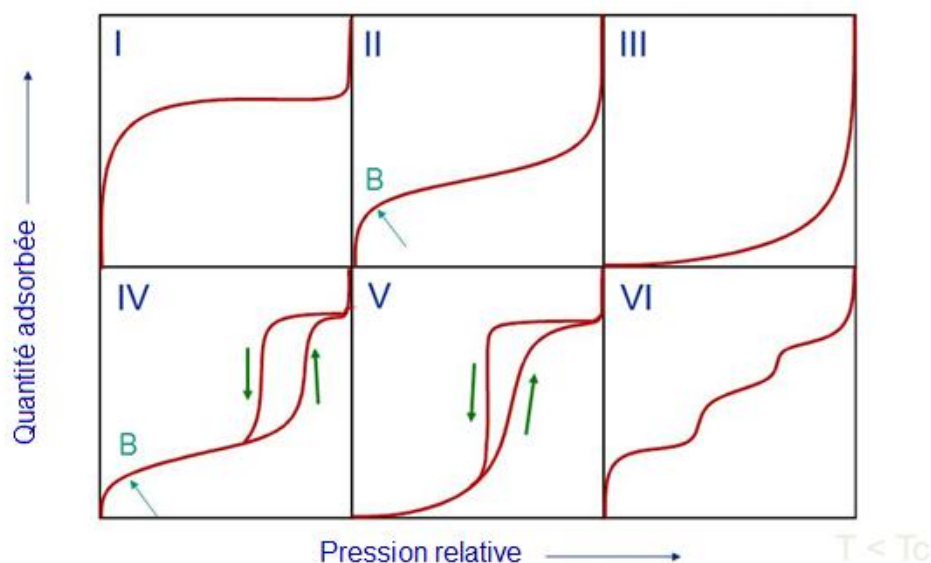
Les isothermes de type IV sont typiques des matériaux mésoporeux. La caractéristique la plus caractéristique de l'isotherme de type IV est la boucle d'hystérésis, qui est associée à l'apparition de la condensation des pores. L'absorption limite sur une plage de  $P/P_0$  élevée aboutit à un plateau de l'isotherme, qui indique un remplissage complet des pores. La partie initiale du type IV peut être attribuée à l'adsorption monocouche-multicouche comme dans le cas de l'isotherme de type II.

### ❖ Isotherme de type V

Les isothermes de type V montrent une condensation des pores et une hystérésis. Cependant, contrairement au type IV, la partie initiale de cette isotherme de l'adsorption est liée à des isothermes d'adsorption de type III, indiquant des interactions attractives relativement faibles entre l'adsorbant et l'adsorbé.

### ❖ Isotherme de type VI

L'isotherme de type VI est un cas particulier, qui représente une adsorption multicouche pas à pas sur une surface uniforme et non poreuse [76], en particulier par des adsorbants non polaires à symétrie sphérique. La netteté des étapes dépend de l'homogénéité de la surface de l'adsorbant, de l'adsorbant et de la température. Les isothermes de type VI ont par exemple été obtenues avec de l'argon [77] et du krypton [78] sur des charbons graphitisés à la température de l'azote liquide.



**Figure I-12** : Classification de l'UICPA des isothermes d'adsorption [79]

### **I.3.11.3. Modélisation des isothermes d'adsorption**

L'isotherme d'adsorption est la méthode la plus utilisée pour représenter les états d'équilibre d'un système d'adsorption. Elle peut donner des informations utiles concernant l'adsorbat, l'adsorbant et le processus d'adsorption. Elle aide à déterminer la surface spécifique de l'adsorbant, le volume des pores et la distribution de leur taille, la chaleur d'adsorption et l'absorbabilité relative d'un gaz ou d'une vapeur sur un adsorbant donné. Plusieurs équations d'isothermes d'adsorption ont été dérivées [70].

Les isothermes d'adsorption les plus importantes sont les équations de Langmuir, de Freundlich, de Redlich-Peterson, de Sips, de Brunauer-Emmett-Teller (BET) et de Dubinin. Les trois premières équations isothermes sont très importantes pour la chimisorption, bien que les isothermes de Langmuir et de Freundlich soient également importantes pour la physisorption. L'équation BET et les équations de Dubinin sont les plus importantes pour l'analyse de l'adsorption physique des gaz et des vapeurs sur les carbones poreux.

Il y a trois approches théoriques possibles pour dériver des isothermes d'adsorption:

- L'approche cinétique
- L'approche statistique
- L'approche thermodynamique

Dans l'approche cinétique, la condition de l'équilibre est que le taux d'adsorption est égal au taux de désorption à l'équilibre. L'équation des deux vitesses dans une équation isotherme peut être obtenue. Dans l'approche statistique, la constante d'équilibre est représentée par un rapport des fonctions de partition des sites vacants, des molécules adsorbées et des molécules en phase gazeuse. L'équation isotherme peut être obtenue en assimilant ce rapport au rapport des concentrations correspondantes; cette approche a l'avantage de donner une valeur numérique aux constantes qui ne peuvent être évaluées par l'approche cinétique. L'équilibre peut également être approché thermodynamiquement, en utilisant soit les conditions que le travail effectué en transférant une quantité infinitésimale de gaz de la phase gazeuse à la surface à température constante soit nulle, soit l'équation d'adsorption de Gibbs [70].

#### **I.3.11.3.1. Isotherme de Langmuir**

C'est le modèle le plus utilisé, Il a considéré que l'adsorption de molécules au contact d'une surface sur laquelle ils peuvent s'adsorber aura les caractéristiques suivantes [9]:

- Il n'y a qu'un composé qui peut s'adsorber;

- Les molécules sont adsorbées sur des sites identiques ;
- Les molécules sont adsorbées seulement en une seule couche;
- L'adsorbant comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Dans ce cas d'adsorption en monocouche, l'équation de Langmuir à l'équilibre s'écrit :

$$q_e = \frac{K_L q_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I} - 16)$$

Où  $C_e$  : est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

$q_e$  : la quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g).

$K_L$  : la constante correspondant à l'énergie d'adsorption (Constante de Langmuir).

$q_L$  : la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

La représentation graphique de  $C_{eq}/q_e$  en fonction de  $C_{eq}$  est donc une droite d'ordonnée à l'origine  $1/K_L q_L$ , et de coefficient angulaire  $1/q_L$ .  $q_L$  est la quantité maximale d'adsorption qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir  $K_L$ , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte [3].

### **I.3.11.3.2. Isotherme de Freundlich**

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation suivante [80] :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{I-17})$$

La constante  $k_F$  est égale à la valeur de  $q_e$  lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1. Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle [81]. Ce modèle ne suppose pas que lorsque la concentration augmente, le recouvrement de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète. Il est utilisé dans les eaux de rejet.

La représentation de  $\text{Ln}q_e$  en fonction de  $\text{Ln}C_e$  est une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\text{Ln}k_F$ .  $k_F$  et  $n$  sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température [3].

### I.3.11.3.3. Isotherme de Redlich-Peterson

Le modèle de Redlich-Peterson peut être appliqué soit en adsorption homogène soit est hétérogène [82].

L'équation de Redlich-Peterson inclue trois paramètres ajustables dans une isotherme empirique. Cette équation est largement utilisée comme compromis entre les systèmes Langmuir et Freundlich. L'équation pour ce modèle est la suivante :

$$q_e = \frac{q_{RP} a_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^{\beta_{RP}}} \quad (I-18)$$

Où  $C_e$  : est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)

$q_e$  : la quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g)

$a_{RP}$  : la constante d'isotherme de Redlich-Peterson

$\beta_{RP}$  : l'exposant d'isotherme de Redlich-Peterson, qui se situe entre 0 et 1

$q_{RP}$  : la capacité maximale d'adsorption (mg/g)

Lorsque la valeur de  $\beta$  est égale à 1, l'équation (I-18) est réduite à l'isotherme de Langmuir, alors qu'elle est réduite à une isotherme de Freundlich, si la valeur du paramètre  $a_{RP} C_e^{\beta_{RP}}$  est beaucoup plus grande que 1. Cette équation peut être considérée comme une incorporation des caractéristiques des modèles de Langmuir et de Freundlich.

### I.3.11.3.4. Isotherme de Sips

Le modèle isotherme de Sips est utilisé pour la prédiction du système d'adsorption hétérogène et suppose l'apparition d'une adsorption dissociative [83]. À faible concentration en adsorbat, l'isotherme peut être réduite à l'isotherme de Freundlich, alors qu'à haute concentration, il est conforme à l'adsorption homogène caractéristique de l'isotherme de Langmuir [84]. Le modèle isotherme Sips (Freundlich-Langmuir) est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_s a_s C_e^{\beta_s}}{1 + a_s C_e^{\beta_s}} \quad (\text{I} - 19)$$

Où  $C_e$  : est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)

$q_e$  : la quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g)

$a_s$  : la constante d'isotherme de Sips

$\beta_s$  : l'exposant d'isotherme de Sips

$q_s$  : la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

Si la valeur de  $\beta_s$  est égale à 1, cette équation deviendra une équation de Langmuir. En variante, lorsque  $C_e$  ou  $a_s$  se rapproche de 0, cette isotherme se réduit à l'isotherme de Freundlich.

### I.3.11.3.5. Isotherme de Dubinin-Radushkevich

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est généralement appliquée pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie Gaussienne sur une surface hétérogène [35, 85]. Le modèle a souvent réussi à adapter des activités à haute teneur en soluté et la plage de données de concentrations intermédiaires.

Dans sa forme de base, l'équation de Dubinin-Radushkevich peut s'écrire [86] :

$$\frac{q_e}{q_m} = \exp\left[-\left(\frac{A}{E}\right)^2\right] \text{ ou } \frac{q_e}{q_m} = \exp\left[-\left(\frac{RT \ln(x)}{E}\right)^2\right] \quad (\text{I-21})$$

où  $q_e$  est la quantité adsorbé à l'équilibre (mg/g),  $q_m$  la capacité maximum d'adsorption,  $E$  est le potentiel de la molécule en phase gazeuse.  $A$  est un potentiel d'énergie (kJ),  $x = p/p_0$ . L'énergie caractéristique  $E$  pour un système fluide-solide donné peut être exprimé en utilisant un facteur d'échelle  $J$  comme suit:

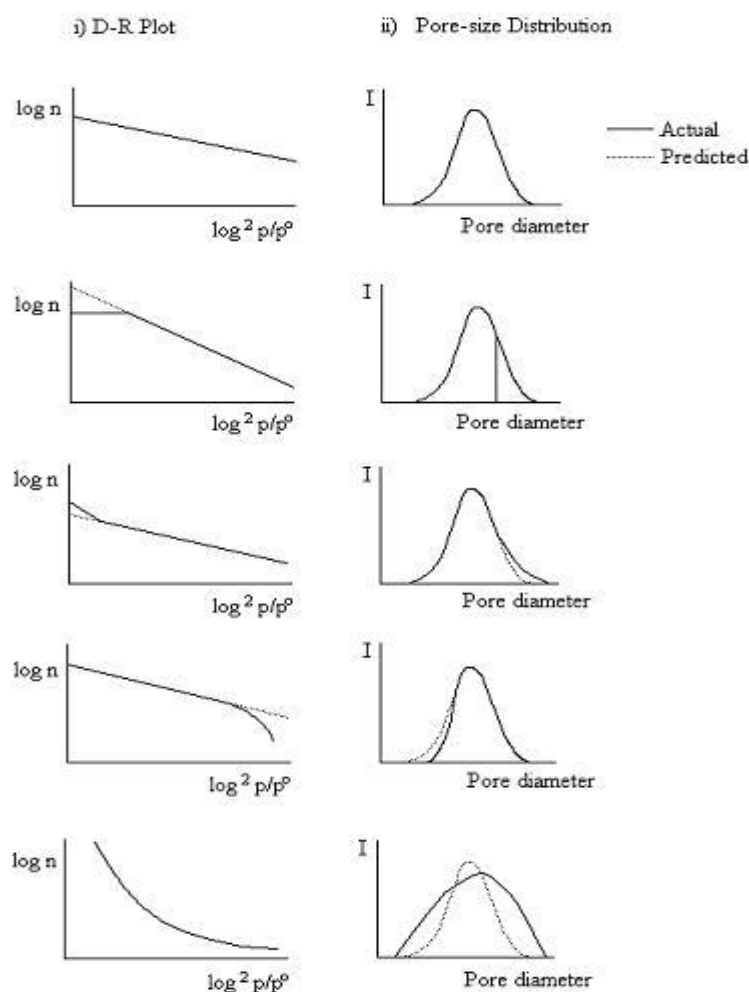
$$E = \beta E_0 \quad (\text{I-22})$$

où  $E$  est l'énergie caractéristique d'un adsorbat «standard» par rapport au solide donné. Par exemple, Dubinin et ses collègues ont choisi le benzène comme adsorbant standard pour les matériaux carbonés. Ceci est probablement dû à la similitude entre l'anneau benzénique et l'arrangement hexagonal des atomes de carbone dans les plans basaux du graphite. Ce

paramètre est appelé coefficient de similarité, et il dépend uniquement des propriétés de l'adsorbat.

La courbe caractéristique d'un système est établie en traçant le logarithme de la quantité adsorbée  $q_e$  par rapport à  $\log^2(1/x)$ . Ceci permet de tester la pertinence de l'équation et / ou de déterminer son domaine d'application. Si l'équation est applicable, le tracé serait une droite avec une pente  $(RT/E)^2$  et d'ordonnée à l'origine  $\log(q_m)$ , à partir de laquelle l'énergie caractéristique et le volume de micropores peuvent être obtenus.

L'équation DR est linéaire sur de nombreux ordres de grandeur de la pression, mais des écarts par rapport au modèle prédit peuvent survenir [87, 88] et ont été discutés en longueur par Marsh et al. [89] Ils ont proposé le tracé peut être obtenu lorsque le volume microporeux est exprimé mathématiquement par une distribution gaussienne et tout écart par rapport à cette linéarité est indicatif de l'un des cas décrits à la figure I-13.



**Figure I-13 :** Représentation schématique des variations possibles du tracé D-R et de la distribution de la taille des pores associée [89]

### I.3.11.3.6. Isotherme de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

L'isotherme BET a été développée par Brunauer, Emmett et Teller (BET) pour la généralisation du traitement monocouche localisé idéal (modèle de Langmuir) pour tenir compte de l'adsorption multicouche [90]. Le modèle BET est basé sur les hypothèses simplificatrices selon lesquelles chaque molécule dans la première couche adsorbée sert de site pour l'adsorption d'une molécule dans la seconde, et ainsi de suite. Le concept de localisation prévaut donc dans toutes les couches et les forces des interactions mutuelles sont négligées. La chaleur d'adsorption ( $E$ ), de la seconde couche et des couches suivantes est supposée égale à la chaleur de liquéfaction du gaz et donc différente de la chaleur d'adsorption de la première couche [91]. L'expression de l'isotherme BET peut être dérivée par une extension de l'argument cinétique présenté pour l'isotherme de Langmuir ou par un argument thermodynamique [92, 93].

L'équation résultante pour l'isotherme d'équilibre BET est [91] :

$$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{bB} + \frac{B-1}{bB} \frac{C_e}{C_s}$$

Où

$C_e$  : est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat, en (mg/L)

$C_s$  : est la concentration de saturation en (mg/L)

$q_e$  : la quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption, en (mg/g)

$b$  : capacité maximale d'adsorption correspondant à une monocouche, en (mg/g)

$B$  : constante de B.E.T relié à la chaleur d'adsorption molaire des molécules.

### I.3.12. Surface spécifique et taille des pores

On sait depuis longtemps qu'un solide poreux peut absorber des volumes relativement importants de gaz condensables. Déjà en 1777, Fontana [94] avait noté que le charbon fraîchement calciné, refroidi sous mercure, pouvait absorber plusieurs fois son propre volume de divers gaz, et la même année, Scheele [95] rapporte que «l'air» expulsé du charbon par le chauffage est repris par refroidissement. Il décrit l'effet dans les mots suivants: «J'ai rempli une cornue à moitié pleine avec du charbon pilé très sec et l'ai attaché à une vessie vidée d'air. Aussitôt que la cornue est devenue rouge au fond, la vessie ne s'est plus dilatée j'ai laissé la cornue refroidir, et l'air est revenu de la vessie dans les braises, j'ai de nouveau chauffé la

cornue, et l'air a été de nouveau expulsé, et quand il a été refroidi, l'air a été absorbé par les charbons, huit fois l'espace occupé par les charbons ».

On s'est vite rendu compte que le volume occupé varie d'un charbon de bois à l'autre et d'un gaz à l'autre. En suggérant que l'efficacité du solide dépendait de la surface exposée, de Saussure [96] anticipait en 1814 nos vues actuelles sur le sujet. Mitscherlich [97] en 1843, d'autre part, il a souligné le rôle des pores dans le charbon, et a estimé leur diamètre moyen à  $1/2400$ . Il semblerait que le dioxyde de carbone condensé en couches de 0.005 mm d'épaisseur sous une forme ressemblant étroitement à du dioxyde de carbone liquide. Ces deux facteurs, surface et porosité (ou volume poreux), sont maintenant reconnus pour jouer des rôles complémentaires dans les phénomènes d'adsorption, non seulement dans le charbon mais dans une vaste gamme d'autres solides. Il s'ensuit que des mesures d'adsorption de gaz ou de vapeurs peuvent être réalisées pour donner des informations sur la surface et la structure des pores d'un solide [98].

#### **I.3.12.1. Surface externe et interne**

De nombreux adsorbants de grande surface sont poreux et avec de tels matériaux, il est souvent utile de faire la distinction entre la surface externe et la surface interne. La surface externe est généralement considérée comme l'enveloppe entourant les particules discrètes ou les agglomérats, mais elle est difficile à définir précisément parce que les surfaces solides sont rarement lisses à l'échelle atomique. Une convention suggérée est que la surface externe soit prise pour inclure toutes les protubérances et également la surface de ces fissures qui sont plus larges qu'elles sont profondes. La surface interne comprend alors les parois de toutes les fissures, pores et cavités qui sont plus profondes que larges et qui sont accessibles à l'adsorbant. En pratique, la démarcation dépendra probablement des méthodes d'évaluation et de la nature de la distribution des tailles de pores. Parce que l'accessibilité des pores peut dépendre de la taille et de la forme des molécules de gaz, la surface et le volume de la surface interne, déterminés par adsorption de gaz, peuvent dépendre des dimensions des molécules adsorbantes (effet de tamis moléculaire). La rugosité d'une surface solide peut être caractérisée par un facteur de rugosité, c'est-à-dire le rapport de la surface externe à la surface géométrique choisie [99].

### I.3.12.2. Porosité

Le mot pore vient du mot grec «poros» qui signifie passage. Ceci indique le rôle d'un pore agissant comme un passage entre les surfaces externe et interne d'un solide, permettant à la matière, telle que les gaz et les vapeurs, de passer dans, à travers ou hors du solide. Presque tous les adsorbants utilisés en catalyse ou à des fins de purification/séparation possèdent une porosité, et c'est la seule méthode pratique pour introduire des surfaces très améliorées dans un solide [100].

Les charbons activés ont été à l'origine de plusieurs observations faites par Bussy [101]. Il a signalé que la porosité, bien qu'il ne pouvait pas la mesurer directement, était extrêmement importante et que le pouvoir décolorant d'un carbone dépendait du précurseur parent et des procédés utilisés dans sa fabrication.

La porosité a été largement étudiée par le processus d'adsorption [98] où l'exposition d'un solide poreux à un adsorbat crée une concentration de l'adsorbat en surface, à distance moléculaire ou atomique, supérieure à la concentration adsorbante en phase gazeuse. Un excès de molécules existe dynamiquement à l'interface dans le processus appelé adsorption.

Quatre termes sont généralement utilisés pour décrire l'accessibilité de la porosité:

- **Pore ouvert** : un pore qui est relié à la surface externe d'un solide et permet le passage d'un adsorbat à travers le solide
- **Pore fermé** : un vide à l'intérieur du solide qui n'est pas relié à la surface externe et est donc isolé
- **Pores de transport** : ils relient différentes parties de la surface externe du solide à la microporosité interne
- **Pores aveugles** : sont reliés aux pores de transport, mais ne conduisent à aucun autre pore ou surface

La figure ci-dessous montre les différentes composantes d'un système de transport de masse typique d'un solide. Le volume total des pores est essentiellement la somme de deux fractions :

$$V_t = V_o + V_c$$

où  $V_t$  est le volume total des pores,  $V_0$  est le volume des pores dû à la porosité ouverte dans le solide, y compris les pores de transport et aveugles, et  $V_c$  est le volume poreux fermé.

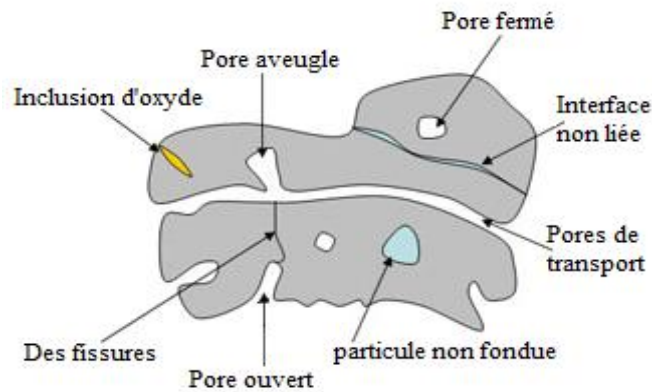


Figure I-14 : Différents types de porosité

### I.3.12.3. Signification de la porosité

Les pores sont des ouvertures minuscules dans les solides qui sont accessibles aux vapeurs et aux gaz. La porosité est un terme collectif pour désigner ces pores et leur distribution dans la structure d'un solide. L'élément volume est un autre terme utilisé pour décrire les pores qui proviennent du modèle théorique de la structure du carbone où les pores sont créés par le tassement irrégulier du treillis. Il est probable que les pores soient de forme irrégulière et qu'ils peuvent également être interconnectés, complètement fermés à partir de l'extérieur des particules et de toute autre porosité pour se terminer à un certain point dans la particule en fonction de la disposition des lamelles environnantes.

Il y a une idée fausse commune que la porosité dans le carbone est une série de tubes ou de fentes d'interconnexion [102] et le modèle de branche d'arbre peut également être trompeur. Une approche plus réaliste consiste à considérer que les atomes de carbone d'un carbone poreux forment un réseau tridimensionnel lié par covalence dans lequel des arrangements de type lamellaire imparfaits peuvent être reconnus, où des interstices entre des feuilles de carbone donnent naissance à la structure poreuse [103–107]. Les interconnexions rejoignent des parties de la porosité, mais doivent être classées en tant que partie de la porosité faisant partie à la fois du système d'adsorption et du système de transport.

La surface interne d'un solide poreux est composée de plusieurs classes de pores et peut souvent être en excès de la surface externe. Le volume est accessible aux gaz et aux vapeurs

avec lesquels des réactions peuvent se produire et ce n'est pas la porosité elle-même qui interagit directement avec l'adsorbat mais avec la surface interne de l'adsorbant.

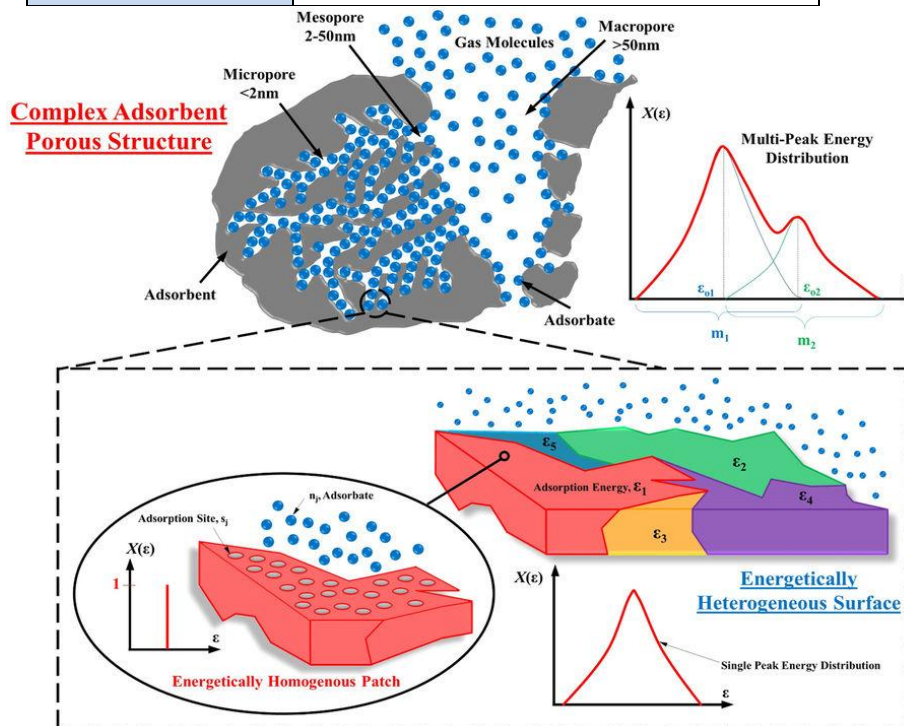
**I.3.12.4. Classification des pores**

La porosité a un système de classification tel que défini par UICPA, [40] qui donne une ligne directrice de la largeur des pores applicable à toutes les formes de porosité. Les distinctions dans la classe de porosité ne sont pas rigoureuses et peuvent souvent se chevaucher dans la taille et la définition. La classification UICPA largement acceptée est la suivante (Voir la figure I-15) :

<b>Micropores</b>	Largeur inférieure à 2 nm
<b>Mésopores</b>	Largeur entre 2 et 50 nm
<b>Macropores</b>	Largeur supérieure à 50 nm

La microporosité peut ensuite être subdivisée en trois catégories suivantes:

<b>Ultramicropores</b>	Largeur inférieure à 0.5 nm
<b>Micropores</b>	Largeur entre 0.5 - 1.4 nm
<b>Supermicropores</b>	Largeur entre 1.4 et 2.0 nm



**Figure I-15 :** Adsorption sur une surface poreuse hétérogène complexe [108]

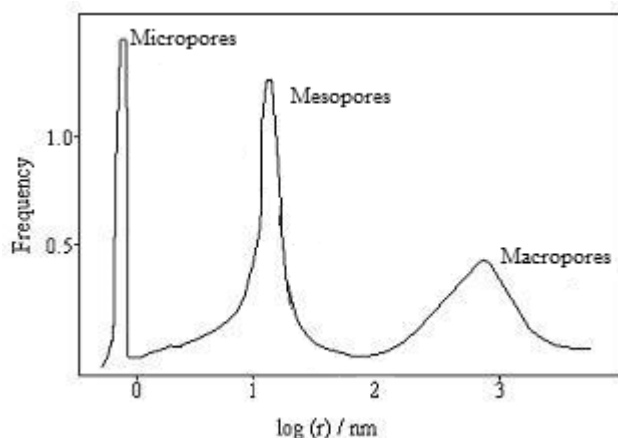
### I.3.12.5. Origine de la porosité

La classification totale de la porosité est tri-modale, comme indiqué précédemment, bien que tous les adsorbants ne contiennent pas toutes les classes de pores, et les trois types de pores sont formés de différentes manières. La porosité dans un carbone est unique étant créé par les unités structurales de base constitutives composées de lamelles de carbone, qui par définition dépendent du précurseur, d'où la porosité dépend de la matière mère. Un mauvais alignement des lamelles en trois dimensions produit une porosité interne importante. [109] Les pores ne sont pas de forme uniforme mais sont de formes et de tailles irrégulières et ces facteurs ainsi que l'accessibilité des pores dépendent de la proximité des unités structurales constitutives [100].

### I.3.12.6. Distribution de la taille des pores

La distribution des tailles de pores peut être décrite en termes de micro-, méso- et macropores mais ne sont pas nécessairement tri-modales, présentant trois pics de rapports variables, ce résultat étant à la base de la classification de Dubinin [110].

Une distribution complète n'est pas toujours présente dans un carbone et certaines espèces peuvent ne présenter que quelques types de porosité. Des pics distincts ne sont pas toujours observés et certains systèmes présentent des distributions étendues sur tous les diamètres de pores ou une diminution/augmentation constante de la fréquence des pores avec variation du diamètre des pores.



**Figure I-16** : Schéma de la distribution de la taille des pores tri-modale trouvée dans de nombreux carbones [100]

### I.3.12.7. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

L'approche de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) a été développée principalement par Evans et ses collaborateurs [111, 112] pour étudier les interactions des fluides dans les pores au niveau moléculaire. Les méthodes DFT ont été développées spécifiquement dans le but d'estimer la distribution de taille de pore des composés à base de carbone ainsi que d'autres types de matériaux microporeux [113]. Cette technique a été proposée par Seaton et al. [114], qui a utilisé l'approximation DFT locale. Plus tard, la théorie a été modifiée par Lastoskie et al. [115, 116] pour intégrer l'approche DFT lissée ou non locale. Certaines caractéristiques saillantes de la théorie sont discutées plus loin dans cette sous-section. La méthode DFT procède d'abord en estimant les propriétés d'un fluide directement à partir des forces intermoléculaires telles que celle entre les molécules sorbate/sorbant et sorbate/sorbate. Les interactions sont divisées en une partie répulsive à courte distance et une partie attrayante à longue distance, qui sont toutes deux déterminées séparément [113].

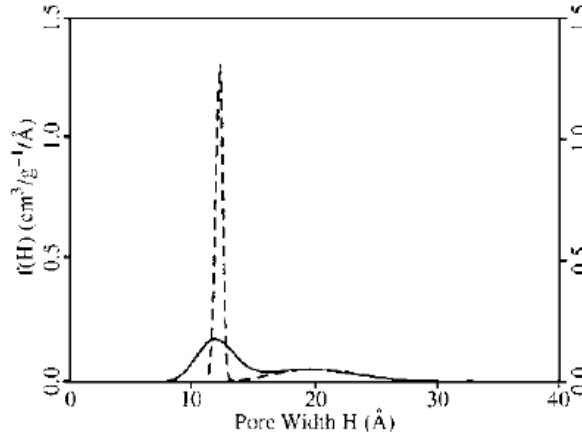
La DFT a été principalement développée pour étudier les caractéristiques structurales des sorbants à base de carbone, dont les pores ont typiquement une géométrie en forme de fente. Le pore individuel est représenté par deux plaques graphitiques parallèles semi-infinies qui sont considérées comme non ondulées, rigides et chimiquement homogènes [113].

Différents types de fonctions de pondération ont été proposés, ce qui a donné lieu à différentes versions du modèle DFT. Dans l'approximation de densité locale (**modèle L-DFT**), une fonction de pondération de fonction delta est choisie, ce qui implique que l'énergie libre excédentaire de la sphère dure est évaluée en utilisant le profil de densité local du fluide. Bien que cette approximation fournisse des résultats utiles pour les interfaces fluide-fluide, il est irréaliste pour les interfaces solide-fluide en raison des très grandes fluctuations de densité à proximité du mur [117].

Lorsque l'approximation de densité lissée ou non locale (ou **modèle NL-DFT**) est utilisée, la fonction de pondération est choisie pour que la fonction de corrélation directe de paires de sphères dures soit bien décrite pour le fluide uniforme sur une large gamme de densités. Un exemple d'une telle fonction de pondération est le modèle proposé par Tarazona [118], qui utilise la théorie de Percus-Yevick pour approximer la fonction de corrélation sur une large gamme de densité. Dans ce cas, la fonction de pondération est étendue en tant que série de puissance de la densité lissée. L'utilisation d'une densité lissée dans NL-DFT fournit

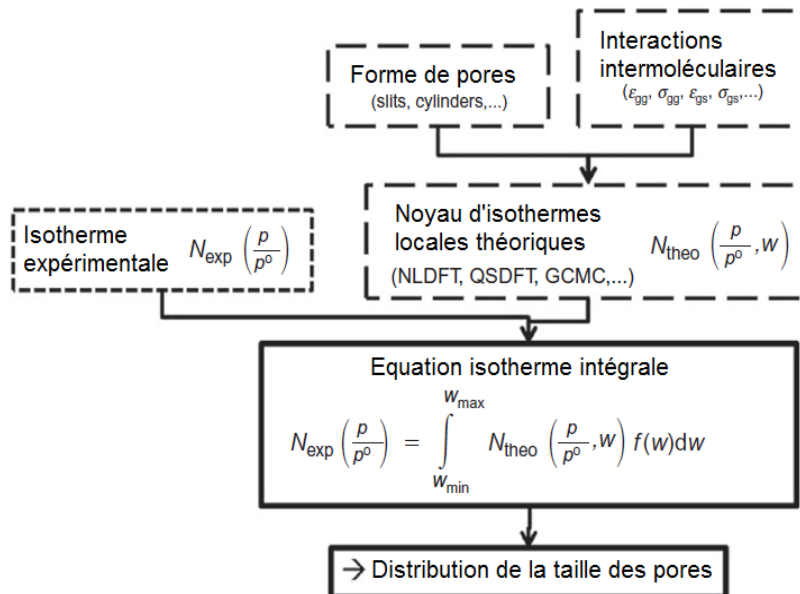
un profil de densité oscillante attendu d'un fluide adjacent à une surface solide, dont l'existence est corroborée par des résultats de simulation moléculaire [115, 116].

La figure I-17 représente la comparaison de la prédiction de distribution de taille de pore d'un carbone activé (AC610) en utilisant les modèles L-DFT et NL-DFT.



**Figure I-17 :** Comparaison de la prédiction de distribution de taille de pore d'un carbone activé (AC610) en utilisant les modèles L-DFT et NL-DFT [116]

L'approche de calcul est représentée dans l'organigramme de la figure I-18. En appliquant la DFT pour l'analyse de la taille des pores, il faut d'abord choisir le noyau qui correspond le plus étroitement à l'échantillon d'adsorbant (c'est-à-dire entre la forme des pores, la chimie des pores, la température et la molécule sonde). Une comparaison peut alors être faite entre l'ajustement de régression et l'isotherme expérimentale. Si l'accord est satisfaisant, il est alors possible d'extraire la distribution de la taille des pores [36].



**Figure I-18 :** Diagramme montrant comment la distribution de la taille des pores est calculée par des méthodes de reconstruction isothermes [36]

### **I.3.13. Adsorption sur lit fixe**

L'adsorption à lit fixe a de larges applications industrielles, par exemple des lits de charbon actif pour le traitement de l'eau.

L'adsorption dynamique se produit généralement dans un système ouvert où la solution d'adsorbat traverse une colonne remplie d'adsorbant. Pour l'adsorption sur colonne, la détermination de la courbe de percée est une question très importante car elle fournit l'information de base mais prédominante pour la conception d'un système d'adsorption sur colonne. Sans l'information de la courbe de percée, on ne peut pas déterminer une échelle rationnelle d'une adsorption sur colonne pour une application pratique. Il existe deux approches largement utilisées pour obtenir la courbe de percée d'un système d'adsorption donné :

- Expérimentation directe
- Modélisation mathématique

La méthode expérimentale pourrait fournir une courbe de percée directe et concise d'un système donné. Cependant, il s'agit habituellement d'un processus indésirable qui prend du temps et est économique, en particulier pour les contaminants à l'état de trace et pour un long temps de séjour. En outre, cela dépend fortement des conditions expérimentales, telles que la température ambiante et le temps de séjour.

Comparativement, la modélisation mathématique est simple et facile à réaliser, sans nécessiter d'appareil expérimental, ce qui a suscité un intérêt croissant au cours des dernières décennies [119].

#### **I.3.13.1. Courbe de percée**

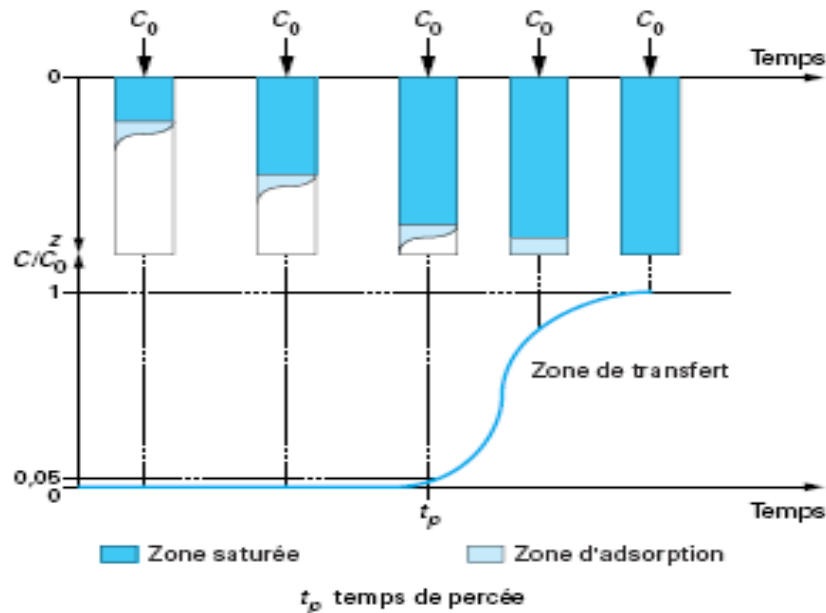
Le charbon actif en grains est utilisé sous forme de lit fixe, traversé soit par un gaz, soit par un liquide. Le charbon va se saturer progressivement : la limite entre la zone saturée et celle non saturée est le front d'adsorption. La courbe de percée correspond à l'évolution de la concentration en sortie d'un lit fixe, notée ici  $C_{\text{sortie}}$ , alimenté en continu par une solution de concentration  $C_0$  (Figure I-19).

L'examen d'une courbe de percée met en évidence deux caractéristiques particulièrement importantes (Figure I-19) :

- Le temps de percée  $t_b$ , qui correspond au temps à partir duquel le lit commence à être saturé.
- La pente de la courbe de percée qui doit être quasiment verticale.

La meilleure efficacité du procédé correspond au plus grand temps de percée qui s'obtient quand le front de percée est quasiment vertical.

La forme des courbes de percée dépend de la diffusion interne et éventuellement du transfert externe, de la dispersion axiale et de l'isotherme d'adsorption. Une augmentation de la résistance au transfert par diffusion et une augmentation de la dispersion axiale auront pour effet une diminution de la pente. Il est possible d'accélérer le transfert par diffusion en diminuant la taille des particules et de diminuer la dispersion axiale en améliorant le compactage du lit. La forme de l'isotherme a aussi une grande influence : plus la pente initiale de l'isotherme est élevée, plus le front de percée est vertical [120].



**Figure I-19** : Courbe de percée et principe de la saturation de CAG (lit fixe) [121]

## **I.4. VALORISATION DES DECHETS**

Valoriser, c'est donner de la valeur à un objet, à une matière, à quelque chose. La valorisation apporte une nouvelle valeur aux déchets, en les sortant du circuit de collecte et de traitement. La valorisation s'oppose à l'élimination. Elle permet de faire des économies de matières premières et contribue au respect de la planète et à son développement durable [122].

Trois types de valorisation peuvent être cités :

- La valorisation matière
- La valorisation organique
- La valorisation énergétique

### **I.4.1 Généralités sur les Déchets**

Un déchet, est défini comme tout résidu d'un processus de production, de formation ou d'utilisation. Il peut produire des effets nocifs sur le sol la flore et la faune, dégrader les sites ou le paysage, polluer l'air ou les eaux etc. Il est de type industriel. Un autre type de déchet qui est biodégradable et qui est de type végétal ou animal [123].

### **I.4.2. Déchets industriels**

Un déchet industriel est un type de déchet produit par l'activité d'industries et qui affecte négativement le bien-être. Les secteurs les plus visés sont manufacturiers, la construction, les services et l'agriculture. Il existe depuis le début de la révolution industrielle [122].

### **I.4.3. Transformation en matériau à valeur ajoutée**

La biomasse peut être convertie en vecteurs énergétiques solides, liquides ou gazeux, ce qui se traduit par une vaste gamme d'applications de la bioénergie. Elle peut en effet subir une combustion directe et fournir de la chaleur ou de l'électricité ou une conversion biochimique, catalytique ou thermique et produire des combustibles liquides (par exemple du bioéthanol et du combustible biodiesel (énergie renouvelable)). Cette biomasse peut aussi être traitée par activation physique ou chimique, afin d'obtenir un produit chimique de valeur comme le charbon actif [121].

#### **I.4.4. Charbon actif**

Les charbons actifs sont des adsorbants polyvalents. Leurs propriétés d'adsorption sont dues à leur grande surface, à leur structure microporeuse et à leur grande réactivité de surface. Ils sont donc utilisés pour purifier, décolorer, désodoriser, séparer et concentrer pour permettre la récupération et pour filtrer, éliminer ou modifier les constituants nocifs des gaz et des solutions liquides. Par conséquent, l'adsorption sur charbon actif intéresse de nombreux secteurs économiques et concerne des secteurs aussi variés que l'alimentaire, pharmaceutique, chimique, pétrolier, nucléaire, automobile et le vide ainsi que le traitement de l'eau potable, des eaux usées industrielles et urbaines, et gaz de combustion industriels [70].

L'intérêt pour l'adsorption de gaz et de vapeurs de charbon actif a été fortement stimulé pendant et après la première guerre mondiale, tandis qu'une attention croissante à l'adsorption du charbon actif par les solutions aqueuses a été initiée par la pollution de l'environnement. L'industrialisation rapide et l'utilisation toujours croissante de la quantité et de la variété des produits chimiques dans presque toutes les facettes de l'activité humaine. La vie a suscité une attention croissante à l'adsorption du charbon actif à partir de solutions aqueuses [70].

Le mot «charbon» est un terme générique qui désigne un mélange riche en carbone. C'est une substance compacte ou poreuse dont la couleur peut aller du brun au noir, constituée en général de carbone (83 – 98 %), d'oxygène (0.2 – 10 %) et en quantités moins significatives d'hydrogène, d'azote et de soufre. Il peut se former soit par la décomposition de résidus végétaux (charbon naturel), soit par l'action de la chaleur sur des substances organiques (charbon artificiel) [124].

##### **I.4.4.1. Définition**

Le mot «charbon» est un terme générique qui désigne un mélange riche en carbone. C'est une substance compacte ou poreuse dont la couleur peut aller du brun au noir, constituée en général de carbone (83 – 98 %), d'oxygène (0.2 – 10 %) et en quantités moins significatives d'hydrogène, d'azote et de soufre. Il peut se former soit par la décomposition de résidus végétaux (charbon naturel), soit par l'action de la chaleur sur des substances organiques (charbon artificiel) [124].

L'expression «charbon actif» désigne tout matériau carboné d'origine animale ou végétale ayant subi des traitements spéciaux (carbonisation, activation) dans le but de lui faire

acquérir la propriété d'adsorber des gaz, des vapeurs, des liquides ou des solutés. C'est l'extrême finesse de ses pores et le grand développement de sa surface interne, pouvant atteindre  $700 - 2500 \text{ m}^2/\text{g}$  qui lui confèrent cette propriété [124, 125].

Le charbon actif a tout d'abord été utilisé pour améliorer les qualités organoleptiques d'une eau en éliminant les matières organiques responsables des mauvais goûts et odeurs, ainsi que les couleurs. Avec l'accroissement de la pollution son emploi s'est étendu à l'élimination de nombreux polluants tels que les hydrocarbures, les pesticides et même certains métaux lourds [126].

La figure I-20 représente la structure du charbon actif :

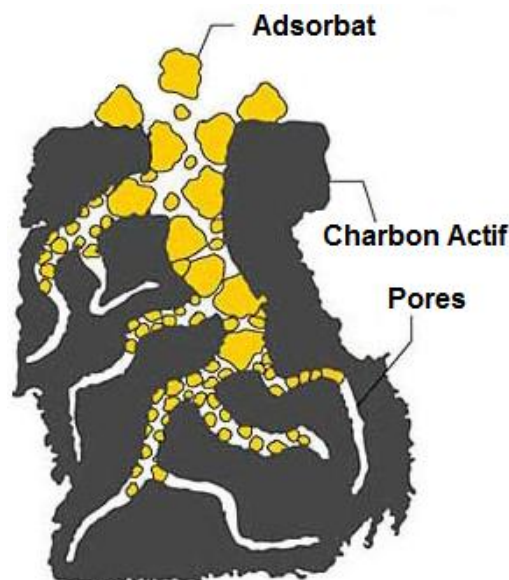


Figure I-20 : La structure d'un charbon actif

#### I.4.4.2. Préparation d'un charbon actif [70]

Le charbon actif dans son sens le plus large comprend une large gamme de matériaux à base de carbone amorphe traités. Ce n'est pas vraiment un matériau amorphe mais il a une structure microcristalline.

Leur préparation comporte deux étapes principales : la carbonisation de la matière première carbonée à des températures inférieures à  $800^\circ\text{C}$  dans une atmosphère inerte et l'activation du produit carbonisé. Ainsi, tous les matériaux carbonés peuvent être convertis en charbon actif, bien que les propriétés du produit final soient différentes, selon la nature de la

matière première utilisée, la nature de l'agent d'activation et les conditions des processus de carbonisation et d'activation.

Au cours du processus de carbonisation, la plupart des éléments non carbonés tels que l'oxygène, l'hydrogène et l'azote sont éliminés en tant qu'espèces gazeuses volatiles par la décomposition pyrolytique du matériau de départ. Les atomes de carbone élémentaires résiduels se regroupent en piles de feuilles plates et aromatiques réticulées de manière aléatoire. Ces feuilles aromatiques sont disposées irrégulièrement, ce qui laisse des interstices libres.

Ces interstices donnent naissance à des pores qui rendent les charbons actifs d'excellents adsorbants. Au cours de la carbonisation, ces pores sont remplis de la matière goudronneuse ou des produits de décomposition ou au moins bloqués partiellement par du carbone désorganisé. Cette structure de pores en charbon carbonisé est encore développée et améliorée pendant le processus d'activation, qui convertit la matière première carbonisée en une forme qui contient le plus grand nombre possible de pores répartis de différentes tailles et formes, donnant lieu à une surface étendue et extrêmement élevée zone du produit. L'activation du charbon est généralement effectuée dans une atmosphère d'air, de CO<sub>2</sub> ou de vapeur d'eau dans la plage de température de 800°C à 900°C. Ceci a pour résultat l'oxydation de certaines des régions à l'intérieur du charbon de préférence à d'autres, de sorte qu'au fur et à mesure de la combustion, une gravure préférentielle a lieu. Cela se traduit par le développement d'une grande surface interne, qui dans certains cas peut atteindre 2500 m<sup>2</sup>/g.

#### **I.4.4.3. Différents types de charbon actif**

Selon leurs applications, les charbons actifs sont souvent disponibles soit en poudre (CAP), soit en grains (CAG).

##### **I.4.4.3.1. Charbon actif en poudre (CAP)**

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains, 95-100 % de ces particules traverseront un tamis de maille donnée. Par exemple la norme ASTM D5158 [127] classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0.177 mm comme CAP.

#### **I.4.4.3.1.1. Avantages du charbon actif en poudre**

- Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé.
- Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.
- L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.

#### **I.4.4.3.1.2. Inconvénients du charbon actif en poudre**

- Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.
- Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.

#### **I.4.4.3.2. Charbon actif granulé (CAG)**

Les caractéristiques physiques du charbon actif granulé varient considérablement selon les produits. Il peut être soit en forme granulée soit extrudée il est représenté par des tailles telles que 8x20, 20x40, ou 8x30 pour des applications en phase liquide et par 4x6, 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur [128]. Par exemple, un charbon 20x40 est formé de particules traversant une maille standard américaine N° 20 (0.84 mm) mais retenues par une maille N° 40 (0.42 mm).

##### **I.4.4.3.2.1. Avantages du charbon actif granulé**

La durée de vie du charbon actif granulé dépend de l'abattement de la matière organique et du lissage des points de pesticide. Le choix du type de charbon actif est également déterminant sur le rendement de l'élimination.

- Le charbon actif granulé a une capacité d'adsorber une partie de presque toutes les vapeurs.
- Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants.
- Il retient un grand nombre de substances chimiques en même temps.

- Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité.
- Il est inerte et on peut l'utiliser en toute sécurité.
- Il est facilement disponible et de bon marché.

#### **I.4.4.3.2.2. Inconvénients du charbon actif granulé**

- Durée de vie limitée.
- Pré-filtration: Les carburants dissous et matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon, nécessitant un pré-traitement dans la plupart des cas.
- Coût: Le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé plus cher que le stripping pour des concentrations élevées de contaminants.
- Déchets dangereux : tout le charbon doit être finalement jeté, puisque il ne peut être régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas du tout dans le cas de l'adsorption de métaux ou de résidus d'explosifs. Selon les caractéristiques du charbon épuisé, il peut être jeté comme déchet dangereux, ce qui augmenterait le coût et responsabilité.

#### **I.4.4.4. Sources du charbon actif**

Le charbon actif obtenu à partir de biomasses ou de sous-produits agricoles qui coûtent moins cher que les charbons actifs issus de matières fossiles, peut être fabriqué à partir de beaucoup de substances ayant une grande teneur en carbone comme les coques de grains, les déchets de maïs, les coques de noix [129].

A l'heure actuelle la demande croissante de matériaux adsorbants pour les procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux [130].

Parmi les matières de base (précurseurs) utilisées aujourd'hui pour fabriquer le charbon actif, figurent la sciure de bois, la tourbe, le lignite, la houille, la cellulose [54], les résines échangeuses d'ions épuisées telles que les polymères styrène-divinyle benzène [55], les résines phénol formaldéhyde [131], les pneus automobiles usagés [132, 133], les boues [134] et le marc de café [135].

Le charbon actif préparé à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressant du point de vue économique, comme l'ont montré différentes études [130, 136, 137].

Les matériaux les plus effectifs et commercialement viables sont les coques de noix, les noyaux de fruits, les coques d'amande [138–140], les noyaux d'olives, les noyaux de pêches [141] et la coque de pécan [142, 143].

Les sous-produits agricoles de grains d'haricots et de coton sont aussi des sources pour la production de charbon actif. Par exemple : l'épi de maïs [142], cosses de riz et cosses de graines de soja [144] sont disponibles facilement dans beaucoup d'endroits. Le charbon actif peut être préparé à partir d'une diversité de matrices carbonées [143, 145, 146].

# Partie Expérimentale

---

# Chapitre II

## Préparation des charbons actifs et caractérisation

---

## II. Préparation des charbons actifs et caractérisation

### II.1. Introduction

Nous avons préparé et amélioré un charbon actif imprégné de soufre en vue de l'élimination de mercure en phase gazeuse et en phase aqueuse.

Le charbon actif a été préparé à partir des noyaux d'olive (un déchet végétal local à valoriser). La préparation du charbon actif utilisé dans cette étude a été réalisée conformément au protocole expérimental développé dans notre laboratoire [147–150].

Les charbons actifs ont été imprégnés de soufre. Étant donné que la capacité d'adsorption de ces adsorbants est fortement reliée aux formes réelles de soufre dans les particules carboniques, l'interaction entre le carbone et le soufre et la microstructure des particules carboniques, il est nécessaire de considérer les caractéristiques physiques et chimiques à un niveau microscopique. Généralement, la surface spécifique et la distribution de la taille des pores sont les deux paramètres principaux utilisés pour décrire les propriétés texturales d'un adsorbant.

Ces paramètres ont été mesurés en utilisant une adsorption d'azote à 77 K, le nombre d'iode et l'indice de bleu de méthylène. La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour détecter les formes possibles de soufre sur l'adsorbant. La résistance adhésive de la surface des atomes de soufre et la stabilité thermique de ces adsorbants ont été évaluées à l'aide d'une analyse thermogravimétrique (ATG), [151–154], tandis que la teneur réelle en soufre a été déterminée par un analyseur de soufre.

Le charbon actif commercial (Hg removal) a été utilisé comme référence afin d'évaluer la performance de nos charbons actifs à base de noyau d'olives pour l'élimination du mercure.

Les abréviations suivantes ont été utilisées dans cette étude : GAC pour charbon actif granulé à base de noyaux d'olive activé par l'acide phosphorique et par la vapeur d'eau; GACS pour le charbon actif granulé à base de noyaux d'olive activé par l'acide phosphorique et la vapeur d'eau et imprégné de soufre; et HGR pour le charbon actif commercial de Calgon Carbon Corporation, Pittsburgh, Pennsylvanie. HGR est fabriqué à partir de charbon bitumineux et imprégné d'au moins 10% de soufre, en particulier pour l'élimination du mercure.

## II.2. Préparation de l'adsorbant

La méthode de préparation de Charbon Activé à partir de noyaux d'olive est basée sur nos études précédentes [147–150]. Les noyaux d'olive ont été recueillis à partir d'une décharge d'olivier dans la région de Zemmoura (Ouest de l'Algérie).

La préparation de l'adsorbant après avoir lavé les noyaux d'olive, les avoir séchés et concassés, a été faite suivant une activation chimique par un agent déshydratant.

Cet agent est l'acide phosphorique à 50 % de concentration, dans lequel le matériau concassé est imprégné pendant 2 h 30 min à une température de 170°C (un appareil de reflux a été utilisé: un ballon auquel est fixé un condenseur pour convertir l'acide phosphorique en forme liquide).

La température est mesurée par un thermomètre laser indiqué 170°C), puis le matériau est chauffé à 750°C pendant 3 h (pour l'activation et l'élimination de l'eau de structure).

Les adsorbants obtenus ont été lavés avec de l'acide chlorhydrique (0.1 N) et de l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de lavage testée avec de l'acétate de plomb ne révèle aucune présence de phosphore et la valeur du pH soit stable.

Les charbons actifs préparés ont été séchés à 110°C pendant 24 h, puis broyés et tamisés pour obtenir une granulométrie de 0.5-1.6 mm. [147–150].

## II.3. Procédure d'imprégnation du charbon actif par le soufre

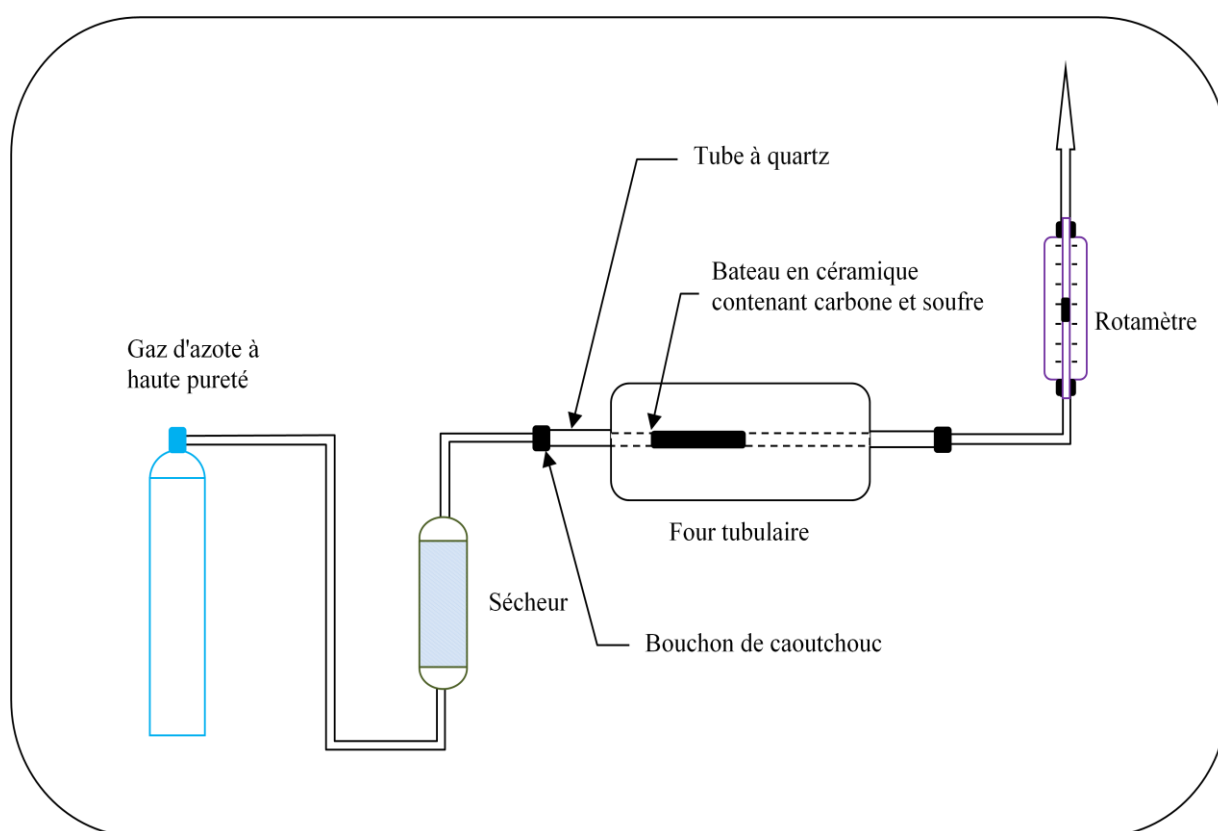
La figure II-1 montre la configuration du système expérimental utilisé pour l'imprégnation du soufre élémentaire sur le substrat solide.

Une quantité du charbon actif issu de noyau d'olive est mélangée avec une quantité prédéterminée de soufre avec un rapport soufre/charbon (RSC =1/4) à chaque fois. (Soufre élémentaire en poudre S<sub>8</sub>, la pureté 0.985 g/g (98.5 % w/w), le diamètre de particule est 0.6 mm (Panreac, Barcelone)). Le mélange est mis sous un courant d'azote avec un débit fixe de 60 (mL/min) pendant 20 minutes à la température ambiante pour éliminer complètement les traces d'oxygène dans le tube et créer une atmosphère inerte. Puis le système est chauffé à 600°C [8].

La température du four a été ajustée pour le réglage souhaité et entreteu pendant deux heures tandis que la purge de l'azote gazeux est en continu.

Après le refroidissement du four à la température ambiante, on récupère le charbon actif puis le traite avec de l'acide nitrique (6N) pendant 5 heures à la température ambiante (pour enlever les molécules de soufre non fixées sur la surface adsorbant) suivie par un lavage à l'eau puis séchage avec de l'air sec à 110°C pendant 24 heures [152–156].

Il est bien connu que la sulfuration à des températures plus élevées a entraîné une teneur en soufre plus élevée et des espèces de soufre plus stables [8].



**Figure II-1** : Système expérimental utilisé pour la méthode d'imprégnation [152]

#### II.4. Caractérisation des adsorbants

Il est très important de caractériser les charbons actifs obtenus par les différents traitements avant leurs applications pour l'élimination de la substance polluante.

### II.4.1. Analyse de la quantité du soufre [157]

La figure II-2 montre l'appareil utilisé pour la combustion WICKBOLD (au niveau du complexe GNL2/Z).



Figure II-2 : Analyseur de soufre WICKBOLD

#### II.4.1.1. Préparation des solutions

- **Sulfate, solution standard** (1 mL = 100 µgS) : diluer 6.24 ml de 1 N d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) avec de l'eau à exactement 1 litre. Vérifier la dilution par titrage par une solution titrée de NaOH à peu près la même normalité et ajuster la concentration, si nécessaire, de sorte que chaque millilitre de cette solution est équivalente à 100 mg de soufre.

- Solution de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$  15 %)

- Propanol faible teneur en soufre

- **Acide chlorhydrique, Standard alcoolisées** (0.1): dilué 20 mL d'une solution aqueuse 0.5 N HCl dans 80 mL d'isopropanol.

- **Thorin-bleu de méthylène mixte Solution d'indicateur :**

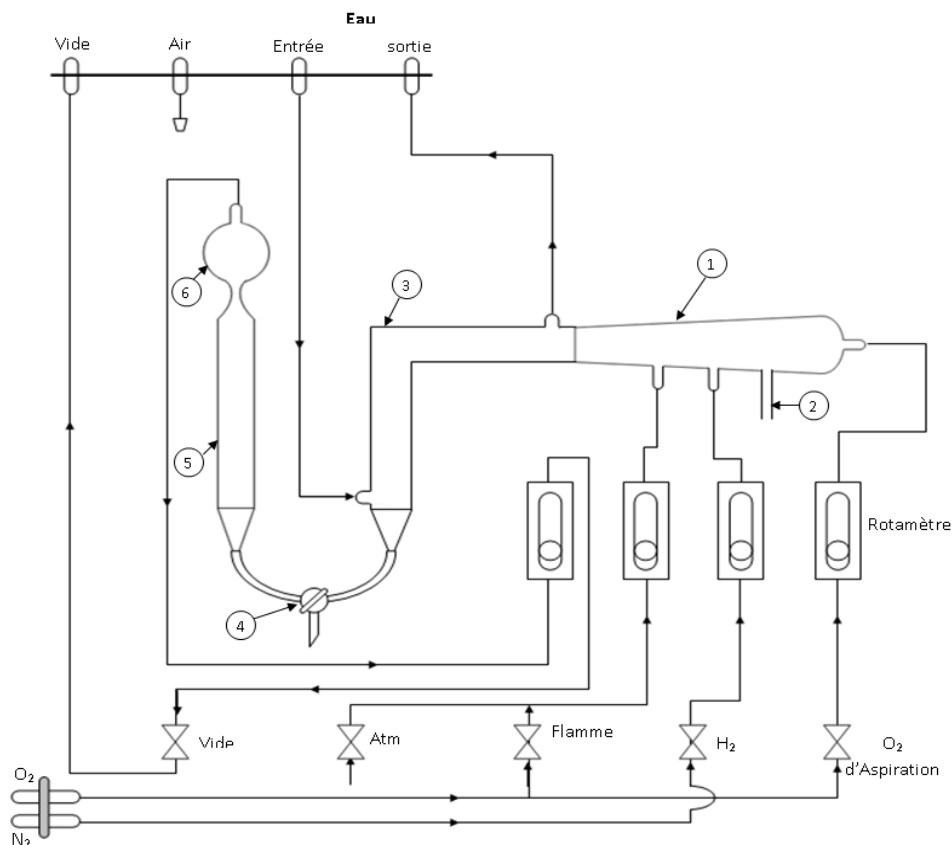
- Solution A: 0.8 g de Thorin, 0.29 g de potassium bromés, dissous dans 500 mL de l'eau.
- Solution B: 0.16 g de bleu de méthylène, 0.2 mL de HCl 0.5 N, dissous dans 500 mL de l'eau.

- **Solution d'indicateur violet de méthyle**

- **Baryum perchlorate (0.005M):** dissoudre 1.95 g de trihydrate perchlorate de baryum dans 200 mL d'eau et ajouter 800 ml d'isopropanol. Ajuster le pH apparent d'environ 3.5 avec de l'acide perchlorique.
- **Acide perchlorique**, 70 pour cent.
- **Hydroxyde de sodium**, solution standard (0.03 N)

#### II.4.1.2. Mode opératoire ASTM D2785

- Faire une pesée connue en gramme dans un récipient du charbon actif et faire broyer puis diluer dans alcool (Propanol) pour faciliter la combustion.
- Prendre 50 mL de peroxyde d'hydrogène à 15 %, l'introduire dans le récipient de barbotage.
- Allumer le chalumeau, pour cela il y a deux vannes d'oxygène et une vanne d'hydrogène avec réarmement.
- Mettre l'échantillon dans le tubing d'aspiration du chalumeau.
- Joindre le chalumeau à la chambre de combustion horizontale.
- Diminuer V2 (oxygène de balayage tout en ouvrant V8 (échantillon) pour qu'il y ait combustion.
- Arrêter la vanne V3 d'hydrogène (chalumeau).
- Enlever le chalumeau et arrêter l'appareil.
- Fermer toute les vannes.
- Fermer les bouteilles d'hydrogène et d'oxygène.
- Verser dans un erlenmeyer tout le produit contenu dans le barboteur et le rincer avec de l'eau distillée (à récupérer).
- La figure suivante montre un schéma simplifié de l'appareil de combustion WICKBOLD.



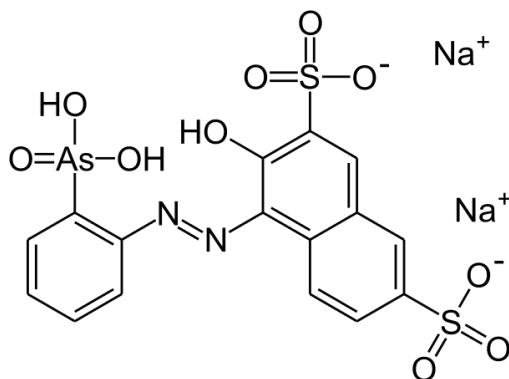
- 1 : Bruleur
- 2 : Tubing d'aspiration du bruleur
- 3 : Chambre de combustion
- 4 : Vane à trois-passes
- 5 : récipient de barbotage
- 6 : Ballon de barbotage

**Figure II-3 :** Schéma simplifié d'un appareil de combustion WICKBOLD

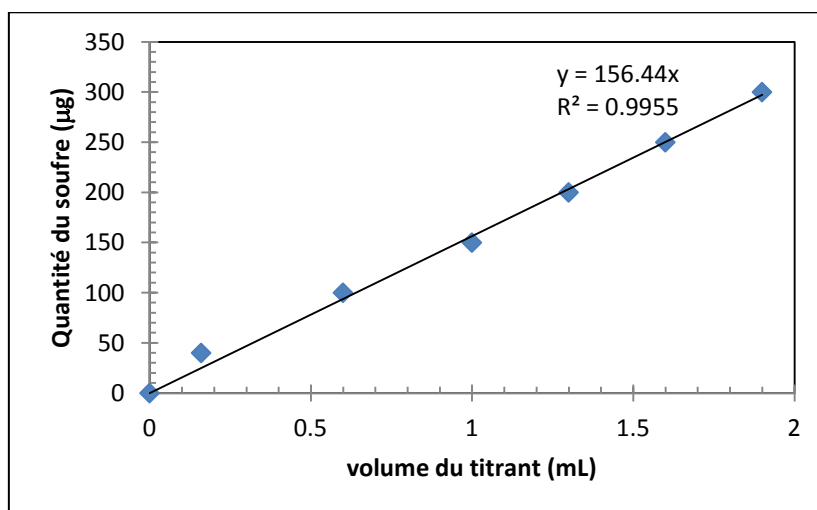
### II.4.1.3. Analyse

- Mettre 2 gouttes de violet de méthyle dans l'échantillon récupérer, on obtient une couleur rose.
- Titrer la solution avec NaOH 0.03 N, jusqu'au le virage.
- Ajouter 2 mL de NaOH 0.03 N sur la solution.
- Faire chauffer la solution jusqu'à l'évaporation presque complète et laisser 2 mL de la solution.
- Récupérer 1 mL après refroidissement de l'échantillon et ajouter 2 mL H<sub>2</sub>O distillée et les transvaser dans un petit bécher.
- Nettoyer le système de chauffage avec 6 mL de Propanol et l'éprouvette avec 6 mL de Propanol.

- Pipeter 0.4 mL de sulfate standard d'équivalence 40 µg de soufre.
- Mettre 3 gouttes de (Bleu méthylène + thorin) à raison du mélange 5mL dans 5 mL.
- Ajouter 4 gouttes de HCl alcoolique, on aura une couleur légèrement verdâtre.
- Commencer à titrer avec du perchlorate de Baryum à 0.005 M, jusqu'à la couleur bleu grise légère.
- Noter le résultat obtenu par la chute de burette et se référer à la courbe de soufre qui vous donne une valeur en milligramme.



**Figure II-4 :** Structure du thorin (4-[(2-arsophényl)azo]-3-hydroxynaphtalène-2,7-disulfonate de disodium)



**Figure II-5 :** Courbe de la quantité de soufre en fonction du volume titrant de perchlorate de baryum

#### II.4.1.4. Calcul

$$\frac{\text{Résultat trouvé} - \text{Ajout du sulfate connu}}{\text{Poids du charbon actif}} 10^{-6} 100 = \% \text{ de soufre} \dots\dots \text{ (II-1)}$$

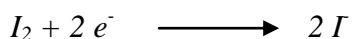
## II.4.2. Indice d'iode [158]

### II.4.2.1. Définition

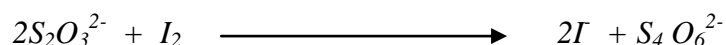
L'indice d'iode fournit une indication sur la microporosité du charbon. L'indice d'iode est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbat à une concentration résiduelle de 0.02N.

### II.4.2.2. Méthode iodométrique

L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. L'iodométrie est reliée au titrage de l'iode libéré dans les réactions chimiques :



L'analyse par iodométrie est basée sur les phénomènes d'oxydoréduction, si l'on ajoute de l'iode libre à une solution de thiosulfate de sodium (réducteur), il se produit la réaction suivante :



### II.4.2.3. Préparation des solutions

Pour préparer une solution d'iode de concentration 0.1 N. On pèse 30 g d'iodure de potassium cristallisé et on les dissout dans une quantité d'eau, la plus faible possible. Après, on pèse 12.69 g d'iode sublimé et on le rajoute à l'iodure de potassium se trouvant dans la fiole jaugée, ensuite on agite, la fiole étant fermée, jusqu'à ce que l'iode se dissolve, on complète alors avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (1 L). Enfin, on laisse la solution à l'abri de la lumière.

Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ , de concentration 0.1 N, on introduit 24.82 g de ce sel dans une fiole jaugée à 1 litre. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

### II.4.2.4. Détermination de l'indice d'iode

Pour déterminer l'indice d'iode de chaque charbon actif, il faut :

- 1- Une solution d'acide chlorhydrique de concentration 5% (V/V).

2- Une solution d'iode 0.1 N.

3- Une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0.1 N.

Peser 1g de l'échantillon qui a été séché auparavant à 150 °C dans l'étuve pendant 3 heures, le transposer dans un flacon, ajouter 10 cm<sup>3</sup> de HCl et remuer doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, porter à ébullition pendant 30 secondes, laisser refroidir à température ambiante, transposer 100 cm<sup>3</sup> de la solution d'iode dans le flacon, le boucher immédiatement et agiter pendant 30 secondes rigoureusement, filtrer, ensuite écarter les 20 à 30 cm<sup>3</sup> du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. Pipeter 50 cm<sup>3</sup> du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 cm<sup>3</sup>, titrer avec Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, ajouter 2 cm<sup>3</sup> d'amidon ou de thiodène fraîchement préparé et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, noter le volume V' et finalement calculer la molarité du filtrat R à partir de l'équation suivante :

$$R = (0.001V')/2 \dots\dots\dots (II-2)$$

Calculer le facteur de correction (D) qui est donné par la relation suivante :

$$D = \left(\frac{0.01}{R}\right)^{0.165} \dots\dots\dots (II-3)$$

L'indice d'iode ou la quantité d'iode adsorbée (mg/g) par 1g de charbon actif est donné par la relation suivante [159]:

$$\text{indice d'iode} \left(\frac{mg}{g}\right) = \frac{\left(C_0 - \frac{C_n V'}{2V_{I_2}}\right) V M_{I_2}}{m} \dots\dots\dots (II-4)$$

$$\text{indice d'iode} \left(\frac{mg}{g}\right) = \frac{[1269.1 - (27.92V')]D}{m} \dots\dots\dots (II-5)$$

V' : le volume de thiosulfate de sodium (ml)

C<sub>n</sub> : la concentration de thiosulfate de sodium (mol /l)

C<sub>0</sub> : la concentration de la solution initiale d'iode (mol/l)

V<sub>I<sub>2</sub></sub> : le volume d'iode dosé (ml)

M<sub>I<sub>2</sub></sub> : la masse molaire de l'iode (g/mol)

V : le volume d'adsorption (ml)

m : masse de charbon actif (g).

#### II.4.3. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène

L'indice de bleu de méthylène (MB) (en mg/g) peut être mesuré pour quantifier les mésopores et les macropores. Il est synonyme d'une capacité d'adsorption forte pour de

grosses molécules. L'indice de bleu est défini comme étant le volume, en millilitre, de solution standard de bleu de méthylène décoloré par 0.1 g de charbon anhydre.

L'indice de bleu de méthylène ou la capacité d'adsorption du charbon actif est calculé à l'aide de la relation ci-après [143].

$$\text{indice de Bleu de Méthylène} \left( \frac{mg}{g} \right) = \frac{(C_i - C_e)VM_{BM}}{m} \dots\dots\dots (\text{II-6})$$

$C_i$  : Concentration initiale de la solution de Bleu de Méthylène (BM)

$C_e$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat, en (mg/L)

V : volume de la solution de BM

m : masse du charbon actif utilisée.

#### II.4.3.1. Dosage par spectrophotométrie [158]

L'analyse spectrophotométrie est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la concentration d'un constituant. De la proportion d'intensité lumineuse absorbée par la solution, on déduit la concentration de la substance absorbante. Dans l'analyse spectrophotométrie, on utilise une lumière sensiblement monochromatique.

L'absorption a pris une importance plus grande que la volumétrie, c'est aujourd'hui la méthode d'analyse la plus importante. Ses principaux avantages sont les suivants :

- Elle est d'un emploi très général. Si le corps à doser est peu absorbant on lui ajoute un réactif convenable afin qu'il lui donne un composé absorbant.
- C'est le plus souvent la méthode de choix pour le dosage des traces.
- Elle peut être extrêmement rapide par suite de son utilisation pour mesures directes sans addition de solution titrée et de la facilité de la mesure.

La colorimétrie est un cas particulier de la spectrophotométrie dans le domaine du visible, on utilise une source de lumière blanche et les déterminations sont faites à l'aide d'un instrument simple appelé colorimètre. Une cellule photoélectrique permet d'apprécier l'intensité de la coloration, on utilise une lumière dont les longueurs d'ondes se situent dans un domaine spectral relativement étroit grâce à des filtres qui ne transmettent que des longueurs d'ondes d'une petite région du spectre.

Le spectrophotomètre est constitué :

- D'une source lumineuse poly chromatique (lumière blanche émise par une lampe à filament de tungstène).
- D'un monochromateur permettant de sélectionner une longueur d'onde à partir de la lumière blanche, il est formé d'un réseau qui disperse la lumière blanche, la sélection se fait l'aide d'une fente.
- D'une cuve, elle contient soit l'échantillon soit la référence, la longueur de la cuve est définie (1, 2, 4 ou 5cm de trajet optique), elle doit être transparente aux radiations d'étude, elle est soit en verre, en plastique soit en quartz.
- Détecteur ou récepteur physique, il reçoit le flux transporté par la radiation quasi monochromatique issue de la fente de sortie du monochromateur et le transforme en un courant mesurable.
- Un appareil de mesure ou l'enregistreur, il reçoit directement ou par l'intermédiaire d'un amplificateur le courant délivré par le récepteur.

#### II.4.3.1.1. Loi d'absorption

Les lois générales d'absorption sont valables pour les spectres d'absorption dans les domaines ultra-violet et visible dans les mêmes conditions que dans le domaine infrarouge.

#### II.4.3.1.2. Loi de Beer-Lambert

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur  $l$  de solution d'un corps adsorbant. Soit  $I_0$  la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et  $I$  la puissance rayonnante à la sortie,  $C$  la concentration du corps absorbant et  $\ell$  l'épaisseur de la cuve.

La loi de Beer-Lambert s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = \log \left( \frac{1}{T} \right) = \varepsilon C l \quad \dots\dots\dots \text{(II-7)}$$

Avec :

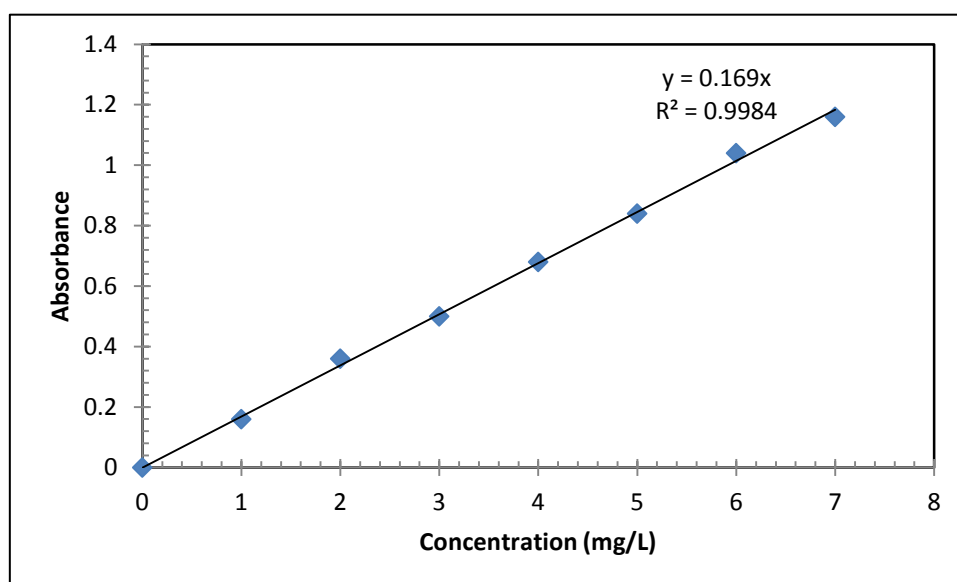
- $T$  : Facteur de transmission ou transmittance
- $A$  : Absorbance ou densité optique
- $C$  : Concentration massique du composé dosé
- $I, I_0$  : Intensité du faisceau émergent et incident
- $\varepsilon$  : Coefficient spécifique d'absorbance
- $l$  : Épaisseur de la cuve.

### II.4.3. 2. Etablissement des courbes d'étalonnage

Avant d'établir les courbes d'étalonnage bleu de Méthylène par spectrophotométrie, un balayage est nécessaire afin de déterminer les longueurs d'onde maximales d'absorption elle est de 665 nm pour le bleu de Méthylène.

**Tableau II-1 :** Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du bleu de Méthylène  $\lambda_{\max} = 665\text{nm}$

Echantillons	1	2	3	4	5	6	7	8
Concentration (mg/L)	0	1	2	3	4	5	6	7
Absorbance	0.00	0.160	0.360	0.500	0.680	0.840	1.040	1.160



**Figure II-6 :** Courbe d'étalonnage du bleu de Méthylène

### II.4.4. Analyse de structure poreuse utilisant des isothermes d'adsorption d'azote

Les propriétés texturales des charbons actifs étudiés dans ce travail ont également été caractérisées par une isotherme d'adsorption d'azote classique à  $-196^\circ\text{C}$  (77 K) en utilisant un appareil Micromeritics ASAP 2020. Les échantillons ont été préalablement dégazés à  $250^\circ\text{C}$  pendant 24 h à sous-vide résiduel inférieur à  $10^{-4}$  Pa.

Le volume microporeux spécifique ( $W_0$ ) et la taille de pore moyenne ( $L_0$ ) a été déterminé de la partie linéaire du Dubinin-Radushkevich (DR)[88,160]. le Sing  $\alpha_S$  [42] a été

aussi utilisé pour déterminer la surface spécifique externe la  $S_{\text{ext}}$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), en supposant pour des micropores en forme de fent. La surface microporeuse spécifique  $S_{\text{micro}}$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) pourrait être évaluée eu utilisant le volume microporeux spécifique et la taille de pore moyenne [88].

La distribution de la taille des micropores a été déterminée par la méthode DFT intégrée dans le logiciel Micromeritics.

#### **II.4.5. Analyse par IRTF**

L'acquisition des données infrarouge est effectuée au spectromètre à transformée de Fourier de type (Spectrometer PerkinElmer) avec un accessoire d'échantillonnage ATR. Les spectres sont enregistrés en absorbance à température ambiante dans le domaine de nombre d'onde  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ , avec une accumulation de  $\eta$  passages du faisceau infrarouge sur l'échantillon à analyser. La valeur de  $\eta$  est changée de telle manière que le spectre n'évolue plus. La valeur choisie de  $\eta$  est de 100 dans le spectromètre PerkinElmer. La résolution du spectromètre est de  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

#### **II.4.6. Analyse thermogravimétrique**

La stabilité thermique du charbon actif a été déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG) à l'aide d'un appareil STA 449 F5 Jupiter® - TGA-DSC simultané en brûlant le revêtement dans l'air à  $1500^\circ\text{C}$ . Les échantillons (10-20 mg) ont été chauffés à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $1500^\circ\text{C}$ . L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique analytique utilisée pour définir la stabilité thermique d'un matériau et sa fraction de composants volatils en surveillant le changement de poids qui se produit lorsque l'échantillon est chauffé.

### **II.5. Résultats et discussions**

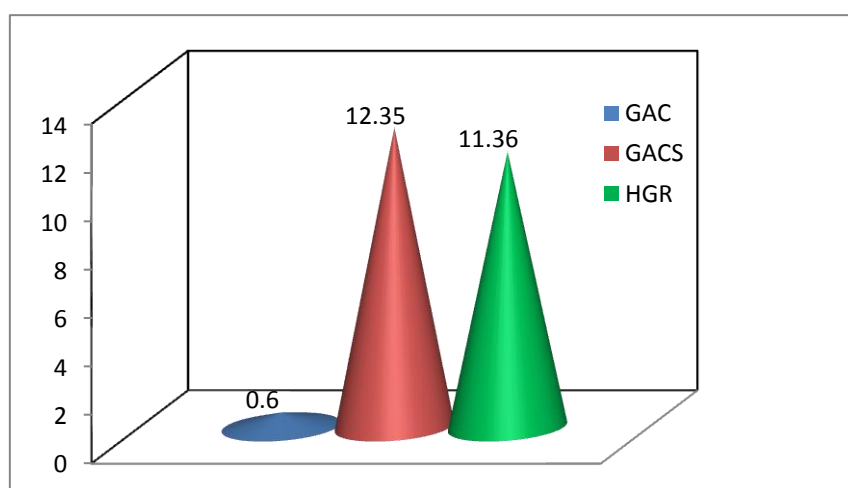
#### **II.5. 1. Résultats de l'analyse de la quantité du soufre**

Le tableau II-2 représente les fractions massiques du soufre contenues dans les carbones activés étudiés. Les valeurs de teneur en soufre de GACS et HGR sont très proches, respectivement 12.35% et 11.66%, et supérieures à la valeur de GAC (presque 0).

La figure II-8 illustré les concentrations en soufre des différentes substances étudiées.

**Tableau II-2 :** Propriétés physiques et caractéristiques d'adsorption chimique des charbons actifs étudiés.

Propriétés	Adsorbants		
	GAC	GACS	HGR
Teneur en soufre (%)	0.60	12.35	11.66
$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	881	1029	868
$L_{01}$ (nm)	1.01	1.11	1.15
$L_{02}$ (nm)	1.83	2.30	2.13
$S_{\text{ext}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	15	24	65
$S_{\text{micro}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	634	649	539
$S_{\text{tot}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	649	673	604
$W_t$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0.39	0.48	0.43
$W_0$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0.32	0.36	0.31
Indice d'iode (mg/g)	725	816	683
indice de Bleu de Méthylène (mg/g)	169	176	172

**Figure II-7 :** Concentrations en soufre des différents charbons.

### II.5. 2. Porosité des échantillons étudiés

Les résultats de la caractérisation de la porosité obtenus avec différentes méthodes sont en accord, comme le montre le tableau II-2. Le bleu de méthylène est principalement adsorbé dans les mésopores et les micropores plus gros en fonction de la dimension de la molécule. Les résultats montrent que les trois charbons actifs ont approximativement la même proportion de mésopores et de micropores avec des valeurs d'indice de bleu de méthylène très similaires (169 mg/g, 176 mg/g et 172 mg/g, respectivement, pour GAC, GACS et HGR).

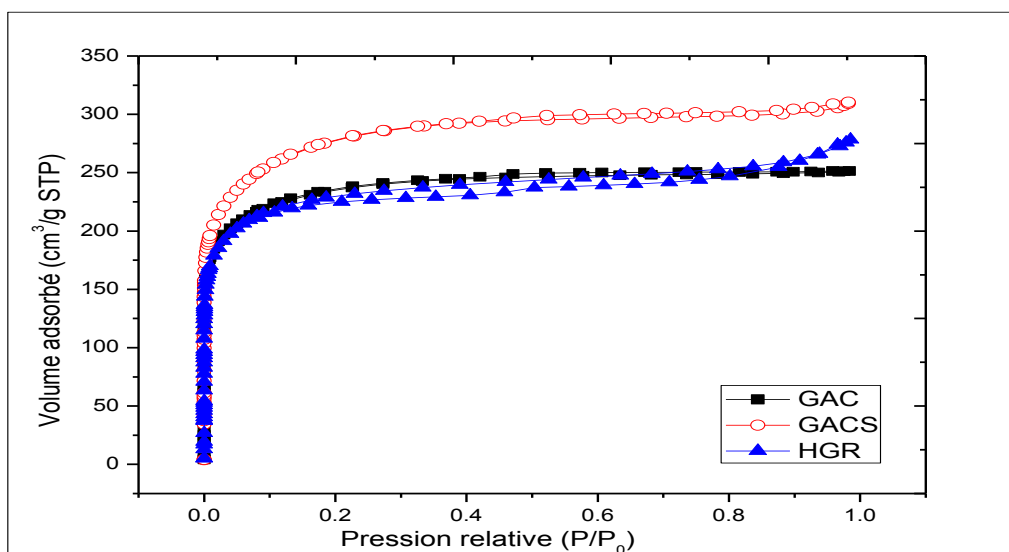
Les carbones activés préparés à partir de noyaux d'olive étaient principalement microporeux, avec une faible valeur de surface externe spécifique, mais la forme de l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote a montré qu'ils contenaient certains mésopores et très probablement certains macropores.

L'iode a une petite dimension qui permet d'atteindre le système microporeux. L'indice d'iode est une technique de caractérisation poreuse qui permet d'obtenir une estimation globale de la microporosité (tableau II-2) [62]. Les résultats de l'indice d'iode étaient en accord avec les résultats obtenus avec les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K. Le GACS semble avoir un système microporeux plus étendu que les autres charbons actifs avec un volume microporeux spécifique plus important ( $0.48 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Les isothermes d'adsorption/désorption  $\text{N}_2$  (Figure II-9) pour les charbons actifs étudiés ont montré que les matériaux étaient essentiellement microporeux (domaine à très faible  $P/P_0$ ) mais contiennent également certains mésopores (en particulier le GACS) comme indiqué par la forme et la boucle d'hystérésis des isothermes d'azote.

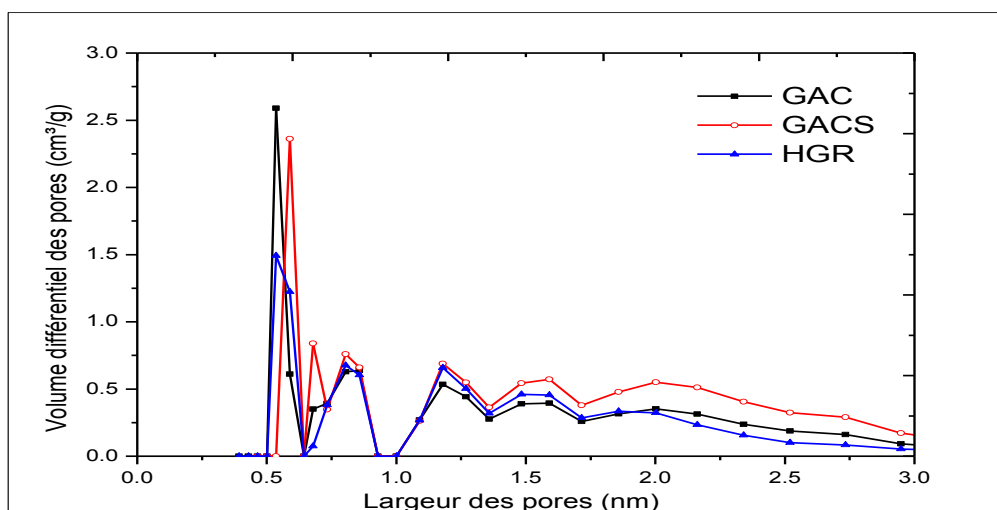
Les valeurs de la surface spécifique BET ( $S_{\text{BET}} = 881, 1029 \text{ m}^2/\text{g}$ ), obtenues avec les charbons actifs élaborés et rapportés dans le tableau II-2, peuvent être favorablement comparées avec d'autres carbones activés issus de noyaux d'olive [147,161]. Les valeurs sont plus élevées que celles de HGR ( $868 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Une étude précédente a rapporté que des hautes températures d'imprégnation pourraient rouvrir les micropores bouchés du carbone activé, augmentant ainsi la surface spécifique associées [162]. Ceci permet aux molécules de soufre cycliques, à savoir  $\text{S}_6$  et  $\text{S}_8$ , de pénétrer par les macro- et les meso- pores et atteindre les micropores du carbone activé [163]. Comme les micropores sont les sites activés principaux pour des adsorbats à être adsorbé sur les surfaces du carbone activé [164, 165], les augmentations différentes de volumes de pore divers pourraient être importantes pour l'efficacité d'adsorption de mercure du carbone activé imprégné de soufre. Le tableau II-2 et la figure II-9 illustrent l'augmentation du volume de pore, et ces taille de pore diverses après l'imprégnation de soufre élémentaire aux températures élevées pour le GACS. Ceci montre que le volume de pore de micropores et mesopores partiel a significativement augmenté [166].

La figure II-10, qui illustre la répartition de la taille des pores obtenue par la méthode DFT, confirme que le GAC, le GACS et le HGR sont principalement microporeux mais que les distributions sont légèrement différentes. Le GACS semble être plus développé que les

deux autres; cependant, la taille moyenne des pores ( $L_0$ ) du GAC est inférieure à la taille moyenne des pores des autres carbones activés.



**Figure II-8 :** Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K pour les échantillons de charbon actif étudiés



**Figure II-9 :** Distribution de taille microporeuse à partir de DFT pour les échantillons de charbon actif étudiés

### II.5.3. Résultats de l'analyse par IRTF

Les formes de soufre sont diverses [152]. Les liaisons carbone-soufre dépendent de la structure du carbone. Il est bien connu qu'il y a des composés soufrés organiques de sulfate d'hydrogène lorsque les adsorbants carbonés contiennent des composés hydrocarbonés [167]. Par conséquent, il est nécessaire de déterminer les formes existantes de soufre dans les carbones afin de prédire le mécanisme de réaction possible entre le mercure et le soufre. Il existe deux sortes de groupes soufrés : dans la masse des carbons activés (non caractérisés en IRTF) et à la surface des carbons activés (identification par IRTF) [9]. Un avantage de la

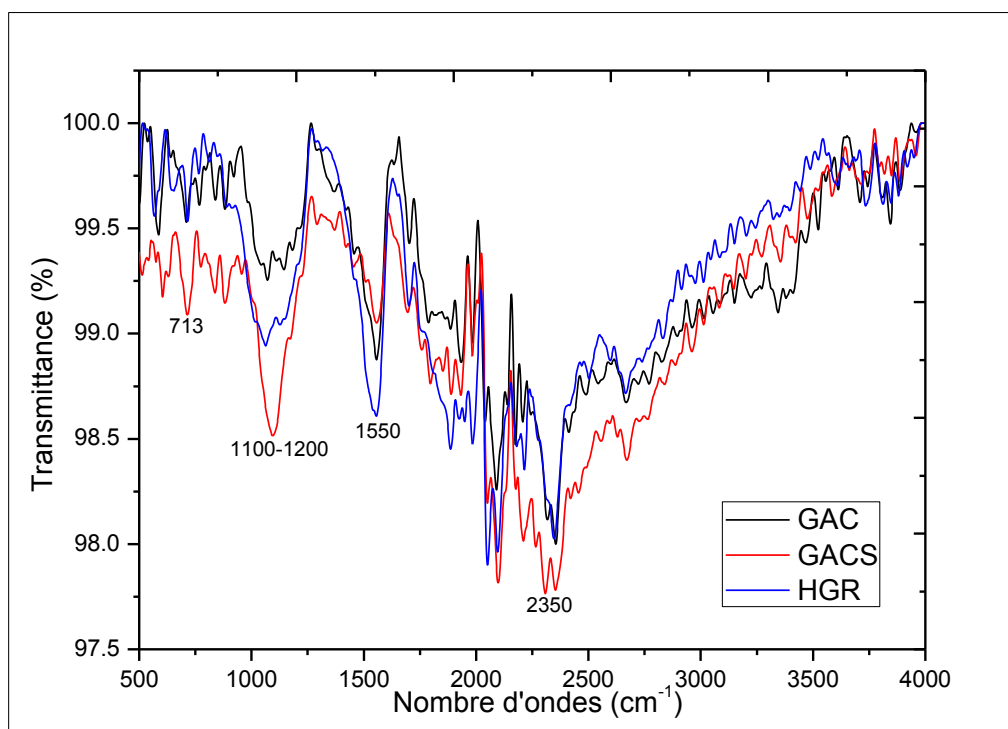
technique IR est qu'elle est capable de détecter les vibrations dipolaires entre deux atomes différents dans un composé. Par conséquent, des bandes fortes peuvent être établies pour les groupes S-H, S-O et S-C si ces liaisons chimiques de soufre existent dans les carbones. D'autre part, le soufre élémentaire ou une combinaison S-S ne sera pas détecté par IR en raison de l'absence de vibration dipolaire.

Les spectres infrarouges de GAC, GACS et HGR sont présentés sur la figure II-11. Les spectres de GAC et GACS sont identiques (les bandes du GACS sont plus intenses), à l'exception des bandes de  $550-770\text{ cm}^{-1}$  et de  $1072\text{ cm}^{-1}$  qui confirment la présence de groupes soufre dans le GACS. Pour le HGR, il existe une bande plus intense à  $1166\text{ cm}^{-1}$ , qui est également caractéristique des groupes soufre dans des groupes particulièrement de sulfoxydes (S = O) [168]. Les spectres IR de tous les sorbants montrent trois pics majeurs, situés à environ  $1070$ ,  $1556$ ,  $2350\text{ cm}^{-1}$ . L'attribution de ces bandes est généralement la suivante: la bande de  $1070\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation de l'hydroxyle phénolique mais peut également être attribuée au thiocarbonyl (C = S) [168] ou aux sulfoxydes (S = O) [165], la bande à  $1556\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la présence de C-O fortement conjugué dans la structure quinone/carbonyle ou les groupes S-C [169–171], et la bande de  $2350\text{ cm}^{-1}$  est attribuable à la phosphine PH [168].

L'activation chimique du charbon actif à base de noyau d'olive par le  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a induit l'apparition de nouveaux groupes fonctionnels, qui transforment la structure de surface des échantillons préparés. Ces bandes apparaissent dans le spectre l'infrarouge du GACS.

Cependant, la bande S-H et la bande S-C apparaissent à  $1400$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$ , respectivement pour le GACS et le HGR [152, 172]. Pour une température élevée d'imprégnation ( $600^\circ\text{C}$ ), tous les composés organiques restants sur la surface du carbone ont été évaporés ou décomposés en composés simples et il est drainé par le gaz d'azote.

Même si certains composés de soufre simples pouvaient être formés (par exemple  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$  ou  $\text{SO}_2$ ), ces produits chimiques quitteraient le système à cette température. Il n'y a pas de bande correspondant à ces groupes fonctionnels, les résultats IR ont encore confirmé cette hypothèse. Par conséquent, les principales formes de soufre sur la surface du carbone seraient des molécules de soufre élémentaire ou à chaîne courte [152].



**Figure II-10** : Spectre IRTF pour les échantillons de charbon actif étudiés

#### II.5.4. Analyse Thermogravimétrique

Les différents résultats d'analyse thermogravimétriques (ATG) des échantillons sont représentés sur les Figures II-12.

Le profil des courbes thermogravimétriques dérivées ATG est identique à ceux obtenus sur de nombreux autres charbons actifs. Il montre des pertes de masse localisées entre 100 et 200°C, 200 et 500°C et à partir de 600°C.

Les courbes d'ATG des trois échantillons des charbons actifs montrent une première diminution de la masse au-dessous de 200°C, attribuée à l'élimination de l'eau physisorbée dans les micropores et les mésopores. Cette perte de masse est supérieure à 22% pour le GAC et 11% pour le HGR, pour le GACS la perte de masse est inférieure à 2%, confirmant que ces charbons sont moins hydrophiles car ils contiennent moins de groupes de surface oxygénés.

La deuxième petite perte de masse mesurée sur le plateau entre 170°C et 500°C peut être interprétée en termes de décomposition des matières organiques. La perte de masse est de 13,51% pour le charbon GACS. Des pertes en masse plus petites ~1% sont mesurées dans

la même gamme de température pour les charbons GAC et HGR, ce qui est en accord avec les plus petites quantités de groupes fonctionnels oxygénés. Une troisième perte de masse dans le domaine 500°C-1000°C correspondant est respectivement égale à 6%, 10% et 9% pour les charbons GAC, HGR et GACS. Cette dernière peut être attribuée à une oxydation ultime du matériau carboné après une réaction avec le  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à  $T > 650^\circ\text{C}$ .

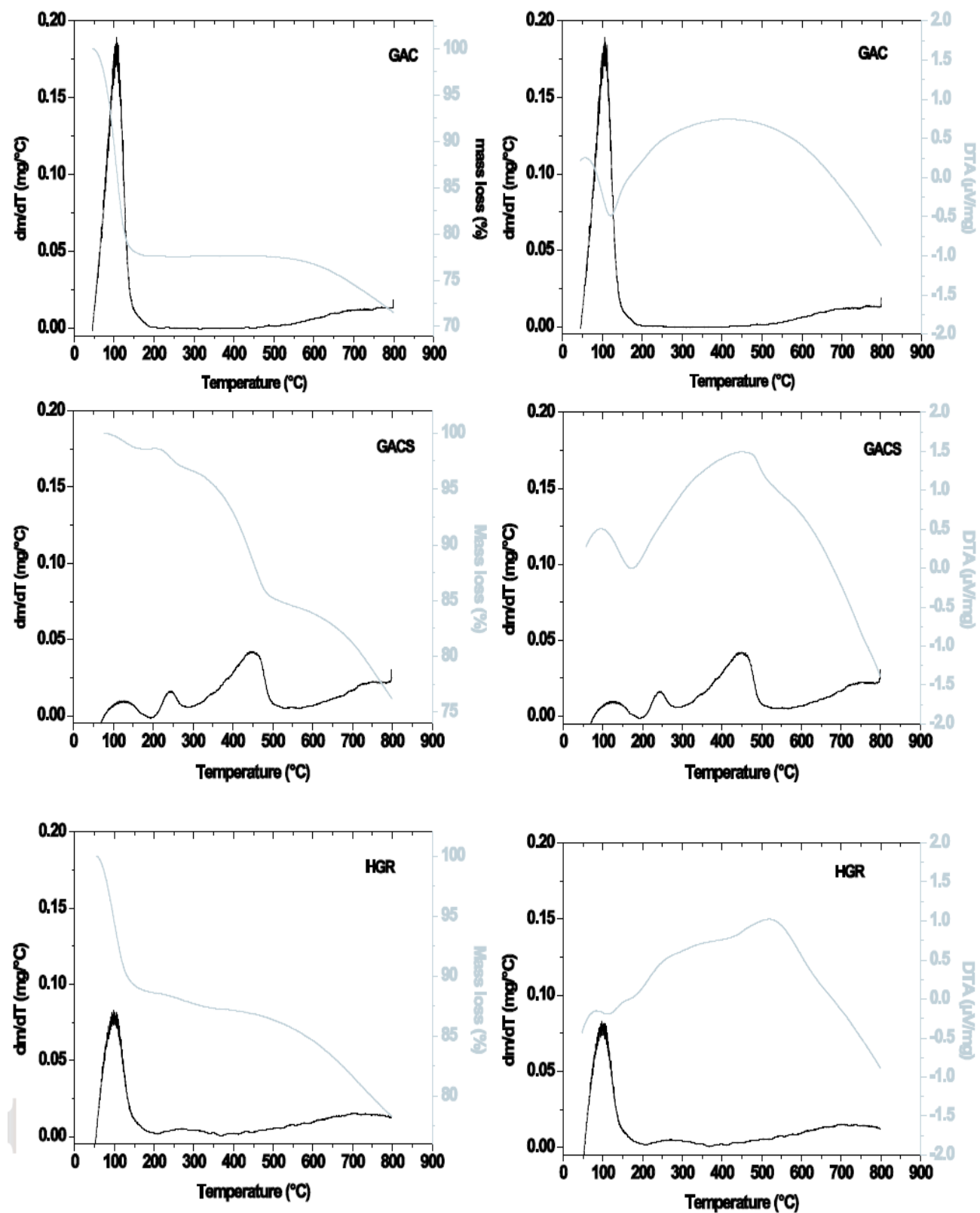


Figure II-11 : Analyse thermogravimétrique (TGA) (perte de masse par rapport à la température) pour les échantillons de charbon actif étudiés.

# Chapitre III

## Adsorption du mercure en phase gazeuse

---

### III. Adsorption du mercure en phase gazeuse

#### III.1. Introduction

Dans ce chapitre, Une colonne à lit fixe a été utilisée pour évaluer la capacité d'adsorption de ces adsorbants pour le mercure en phase vapeur. Le système a été utilisé à l'état d'équilibre et la capacité d'adsorption de chaque adsorbant a été estimée en fonction de la quantité cumulée adsorbée pour obtenir une percée complète du mercure. Le gaz utilisé est le gaz naturel provenant du Hassi Rmal. La quantité du Mercure dans ce gaz était très faible, un montage expérimental adéquat avec un barbotage du gaz dans le Mercure en utilisant des différents types de charbon actif a été utilisé. L'adsorption du Mercure a été effectuée sur un charbon actif granulé préparé au laboratoire imprégné en soufre (GACS) et non imprégné (GAC) et un charbon actif commercial imprégné en soufre (HGR).

#### III.2. Substances étudiées

Le choix du mercure a été motivé, par le fait que le mercure existe dans plusieurs gisements de gaz naturel avec des teneurs différentes, sa présence a été détectée à la sortie des puits de Hassi R'mel, le gaz naturel contient du mercure à des concentrations allant de 50 à 100  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ . Seul le mercure peut avoir un effet néfaste sur les alliages des métaux surtout les métaux légers et les alliages d'Aluminium [5, 11, 33].

Dans le gaz naturel, le mercure est presque exclusivement sous sa forme élémentaire, et présente à des taux inférieurs à la saturation ce qui laisse penser qu'il n'existe habituellement pas de mercure en phase liquide dans la plupart des réservoirs [21], qui est difficile à capturer en raison de sa très grande volatilité et de son insolubilité [173–176]. Parmi les techniques d'élimination du mercure, l'adsorption sur lit fixe par charbon actif (CA) est utilisée commercialement dans les usines production et exploitation de gaz naturel [177]. L'utilisation de la biomasse dans la production de charbon actif il devrait être économique. Selon des études récentes [178–183], les biomasses issues du coton, des déchets solides municipaux, etc., peuvent présenter une large gamme de propriétés physiques et chimiques de surface, démontrant ainsi différentes capacités d'adsorption du mercure [184, 185].

### III.3. Elimination du mercure par le charbon actif

L'adsorption par le charbon actif offre un potentiel intéressant pour l'élimination du mercure, parce que c'est une matière caractérisée par une grande surface spécifique, c'est pourquoi il est toujours l'un des meilleurs adsorbants [152].

La physisorption des composés du mercure par le charbon actif est un processus où les composés du mercure sont captés par les sites actifs à l'intérieur des particules du charbon. Il n'existe aucune réaction chimique entre le charbon et les composés du mercure. Le résultat de ce processus est le changement de phase, parce que les composés du mercure se condensent de la phase vapeur en liquide et se combinent avec le charbon sous la forme liquide. Ces composés ne sont pas attachés avec le carbone par une forte liaison, un changement de température peut déclencher la désorption (haute température) [152].

La chimisorption des composés du mercure, généralement c'est l'adsorption du mercure élémentaire, c'est dû au changement du mercure d'une espèce à l'autre. Différents matériaux peuvent être utilisés comme supports qui se caractérisent par leurs surfaces spécifiques pour achever certaines réactions chimiques lors du processus d'adsorption. La chimisorption est sensiblement affectée par la température, sa vitesse de réaction augmente avec la température. La chimisorption est particulièrement adaptée à la rétention du mercure élémentaire, car ce dernier se convertit en forme oxydée qui est fortement non volatile et peut être facilement piégé dans la porosité du charbon.[152].

#### III.3.1. Thermodynamique de la réaction soufre mercure

Les concepts de base thermodynamique sont utiles pour comprendre certains aspects fondamentaux de mercure et de la réaction du soufre. Par exemple, la probabilité de la réaction (énergie libre de Gibbs,  $\Delta G$ ), réversible ou irréversible, exothermique ou endothermique, et constante de l'équilibre de réaction (K) dans des conditions différentes sont les facteurs clés.

Comme indiqué précédemment, le soufre dans nos conditions expérimentales existe principalement sous forme de molécules à chaîne courte. Les longues chaînes de molécules de soufre ont été utilisées pour les calculs thermodynamiques :



Pour toute réaction,



Lorsque  $v_i$  est le facteur stœchiométrique, R représente les réactifs et P est le produit, les fonctions thermodynamiques peuvent être déterminées des relations suivantes:

$$\text{Chaleur de formation } \Delta H = \sum v_i \Delta H_i \quad (\text{III-1})$$

$$\text{L'énergie libre de Gibbs } \Delta G = \sum v_i \Delta G_i \quad (\text{III-2})$$

En utilisant l'expression empirique de  $C_p$  d'une espèce: [186]

$$\frac{C_p}{R} = A + BT + CT^2 + \frac{D}{T^2} \dots \dots \dots (III - 3)$$

avec A, B, C et D sont des constantes liées à la nature du composé.

La variation de  $C_p$  pour toute la réaction peut être calculée comme suit:

$$\frac{\Delta C_p}{R} = \Delta A + \Delta BT + \Delta CT^2 + \frac{\Delta D}{T^2} \dots \dots \dots (III - 4)$$

où  $\Delta A = \sum v_i \Delta A_i$ ,  $\Delta B = \sum v_i \Delta B_i$ ,  $\Delta C = \sum v_i \Delta C_i$  et  $\Delta D = \sum v_i \Delta D_i$ .

Le tableau III-1 résume les valeurs de  $\Delta H$  et  $\Delta G$  pour le soufre et quelques composés

**Tableau III-1** :  $\Delta H$  et  $\Delta G$  dans des conditions standards (1 bar, 25 °C) [187]

Produits chimiques	$\Delta H_{f,298}$ (J/mol)	$\Delta G_{f,298}$ (J/mol)
S <sub>8</sub> Liquide	1854	432
S <sub>8</sub> Solide	180	35
Hg Vapeur	61380	31880
HgS Solide	-55850	-50600
Hg <sub>(v)</sub> + 1/8 S <sub>8 (L)</sub> ⇌ HgS <sub>(s)</sub>	-117461.8	-82534
Hg <sub>(v)</sub> + 1/8 S <sub>8 (s)</sub> ⇌ HgS <sub>(s)</sub>	-117252.5	-82484

Le tableau III-2 regroupe les facteurs A, B, C et D de l'équation empirique de  $C_p$  pour les liquides dans le domaine 25 à 140°C.

**Tableau III-2 :** Facteurs de l'équation empirique de  $C_p$  pour les liquides dans le domaine 25 à 140°C [187]

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>S<sub>8</sub> Liquide</b>	35.543	-0.2030	$3.128 \cdot 10^{-4}$	0
<b>Hg Vapeur</b>	2.5001	0	0	0
<b>HgS Solide</b>	5.48015	0.0018351	0	0
<b>Δ</b>	-1.4628	0.02722	$-3.91010^{-5}$	0

Le tableau III-3 regroupe les facteurs A, B, C et D de l'équation empirique de  $C_p$  pour les solides dans le domaine 25 à 140°C.

**Tableau III-3 :** Facteurs de l'équation empirique de  $C_p$  pour les solides dans le domaine 25 à 140°C [187]

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>S<sub>8</sub> Solide</b>	2.2987	$2.033 \cdot 10^{-3}$	0	-13189
<b>Hg Vapeur</b>	2.5001	0	0	0
<b>HgS Solide</b>	5.48015	0.0018351	0	0
<b>Δ</b>	2.69271	$1.581 \cdot 10^{-3}$	0	1648.63

En utilisant les valeurs des constantes empiriques données dans le tableau III-2 et III-3 pour la S<sub>8</sub> liquide et solide, respectivement, on peut calculer la chaleur de formation pour 1 mole HgS que: [185]

$$\frac{\Delta H}{R} = \frac{J}{R} + \Delta AT + \Delta BT^2 + \Delta CT^3 - \frac{\Delta D}{T} \dots \dots \dots (III - 5)$$

Où J: est une constante indépendamment de la température. Par exemple, depuis  $\Delta H$  de la réaction du soufre (liquide) et de Hg à 25 °C et 1 atm, on peut avoir  $\Delta H_{f, 298} = -117461.8$  J/mol, T =298K et  $\Delta A$ ,  $\Delta B$ ,  $\Delta C$  et  $\Delta D$  sont connus, J peut être calculée de l'équation (III-5).

$$J/R = -14556 \text{ kg.K}$$

L'énergie libre de Gibbs est liée à la constante d'équilibre K par la relation :

$$\Delta G = -RT \ln K \dots\dots\dots (III-6)$$

et K est une fonction de la température qui peut être exprimé par : [185]

$$\ln K = \frac{-J}{RT} + \Delta A \ln T + \frac{\Delta B}{2} T + \frac{\Delta C}{6} T^2 + \frac{\Delta D}{2T^2} + I \dots\dots\dots (III - 7)$$

Encore une fois,  $\Delta G^\circ_f$  est connu, et  $K^\circ_f$  dans des conditions standard a été calculé à partir de l'équation (III-6).

La constant I alors calculée à partir de l'équation (III-7). Par exemple, I pour le soufre (liquide) réagit avec le mercure est -10.6696.

La relation entre  $\Delta G$  et la température est la suivante:

$$\Delta G = J - RT \left( \Delta A \ln T + \frac{\Delta B}{2} T + \frac{\Delta C}{6} T^2 + \frac{\Delta D}{2T^2} + I \right) \dots\dots\dots (III - 8)$$

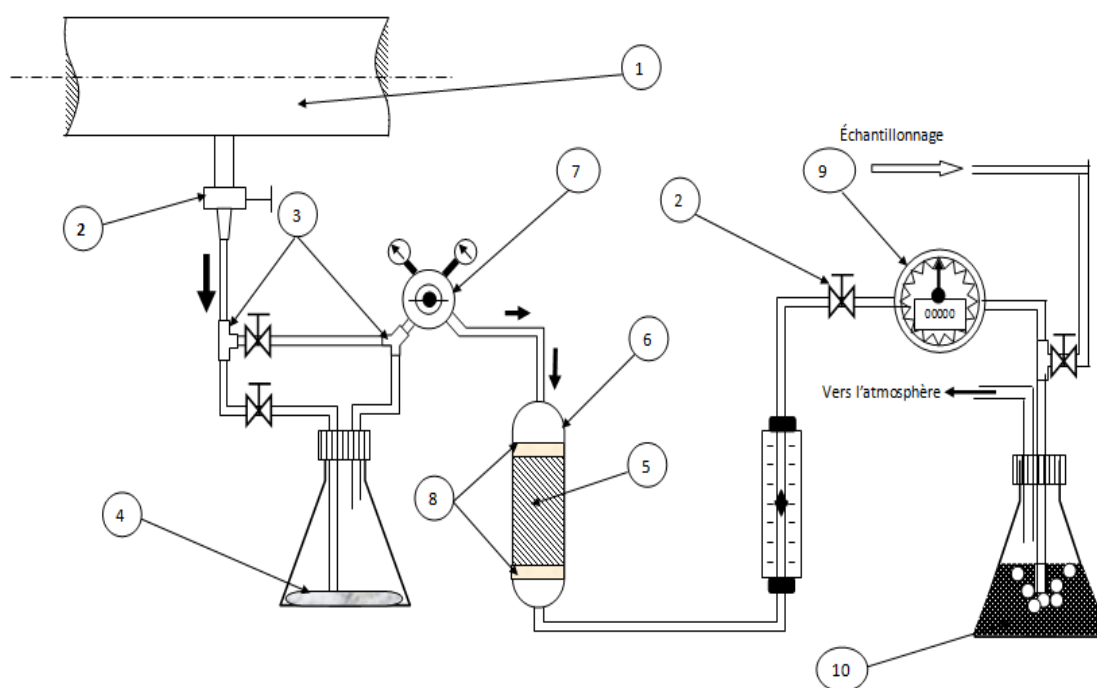
Après avoir déterminé J et I, il est possible de trouver  $\Delta G$  et la constante d'équilibre de réaction pour le soufre et le mercure à différentes températures. Le tableau III-4 regroupait les valeurs théoriques de l'énergie libre de Gibbs et la constante d'équilibre à différentes températures pour la réaction du soufre avec le mercure.

**Tableau III-4 :** L'énergie libre de Gibbs et la constante d'équilibre à différentes températures.

Température °C	$\text{Hg}_{(v)} + 1/8 \text{S}_{8(L)} == \text{HgS}_{(s)}$		$\text{Hg}_{(v)} + 1/8 \text{S}_{8(s)} == \text{HgS}_{(s)}$	
	$\Delta G$ (J/mol)	K	$\Delta G$ (J/mol)	K
25	-82534	$2.88410^{14}$	-82484	$2.828 \cdot 10^{14}$
50	-79632	$7.454 \cdot 10^{14}$	-79596	$7.354 \cdot 10^{14}$
90	-75097	$6.342 \cdot 10^{14}$	-75081	$6.308 \cdot 10^{14}$
140	-69594	$6.297 \cdot 10^{14}$	-69605	$6.319 \cdot 10^{14}$
250	-57992	$6.173 \cdot 10^{14}$	-58135	$6.379 \cdot 10^{14}$
400	-42735	$2.071 \cdot 10^{14}$	-43572	$2.406 \cdot 10^{14}$

### III.4. Montage

A partir de la vanne d'échantillonnage de la ligne de gaz naturel, on fixe un tuyau et un détendeur de pression, on utilise un T, la première partie du tuyau avec une vanne reliée avec la colonne, et l'autre avec une vanne trempée dans une bouteille de barbotage à Mercure, puis les deux lignes se rejoignent et entrent dans la colonne. La colonne est de longueur 8.5 cm et de diamètre 10 mm rempli par le charbon actif (le sens de l'écoulement est de haut en bas). A la sortie de la colonne, une vanne pour fixer et régler le débit voulu mesuré par un rotamètre suivi d'un compteur de gaz. Pour notre échantillon à analysé on utilise, un appoint. Comme mesure de sécurité, le gaz se barbote dans une solution de  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  avant d'être envoyé vers l'atmosphère, voir la figure III-1.



Avec :

1 : pipeline (source du gaz)

2 : Vannes

3 : T

4 : Mercure

5 : CAG (lit fixe)

6 : Colonne d'adsorption

7 : Régulateur de la pression

8 : Couche de laine de verre

9 : Compteur à gaz

10 : Solution du  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$

**Figure III-1** : Dispositif expérimental pour l'étude de l'adsorption du mercure sur lit fixe

### III.5. Analyseur du Mercure [188]

L'analyse des traces de mercure contenues dans le gaz naturel est réalisée par spectrométrie d'absorption atomique avec une précision de l'ordre de  $< 0.1 \text{ ng/Nm}^3$ .

- **Appareillage** (Au niveau du complexe GL1/Z (figure III-2))

- Analyseur de mercure : Mercury ultra tracer UT-3000
- Sacs d'échantillonnages (baudruches) : capacité 03litres

- **Echantillonnage**

Le gaz à analyser est prélevé dans des sacs d'échantillonnage prévus à cet effet ; ces derniers doivent être propres. Pour cela, il faut les vider ; les rendre inertes par de l'air ou de l'azote ne contenant aucune impureté qui puisse influencer sur la précision de l'analyse.

- **Principe de mesure**

L'UT-3000 (voir figure III-2) est équipé d'un piège en or pour capturer le mercure présent dans l'échantillon de gaz à analyser ; le mercure présent dans le gaz sera piégé à température ambiante ; le récipient contenant le gaz à analyser est connecté à l'appareil, au démarrage de l'analyse, une pompe aspire le gaz qui passe à travers le piège ; le mercure sera piégé et le gaz évacué.

- Une fois une quantité de gaz contenu dans le récipient aspirée, le piège en or est chauffé très rapidement ceci libère le mercure sous forme gazeuse (désorption thermique).

Celui-ci passe à travers la cellule optique du détecteur qui nous donne la quantité de mercure présente dans le gaz.



**Figure III-2** : Mercury ultra tracer UT-3000

### III.6. Mode Opérateur

Ce travail consiste à remplir une colonne d'un charbon actif à travers lequel on laisse percer le gaz naturel pour l'adsorption en régime continu puis on mesure la concentration à la sortie de la colonne jusqu'à l'obtention d'une concentration égale à la concentration initiale (saturation du charbon actif).

On prélève toutes les heures, un échantillon à la sortie de la colonne dans un tube à essai puis on l'analyse par l'analyseur de mercure. La saturation est obtenue quand la concentration du mercure à la sortie de la colonne est très proche de la concentration initiale ( $C_0$ ). Le tracé de  $C/C_0$  en fonction du temps de prélèvement donne une courbe de percée du Mercure.

#### III.6.1. Paramètres de fonctionnement d'une colonne d'adsorption

La colonne à lit fixe est constituée d'un tube de verre Pyrex de 85 mm de long et de 10 mm de diamètre intérieur. Les paramètres de la colonne, de l'adsorbant et l'adsorbat sont représentés dans le tableau suivant :

**Tableau III-5:** Paramètres de fonctionnement d'un lit fixe

Charbon Actif Granulé	GAC	GACS	HGR
Taille de particule (mm)	0.5 – 1.6	0.5 – 1.6	0.7-1.6
Masse (g)	1	1	1
Débit (L/min)	5	5	5
Densité du lit (g/mL)	0.465	0.474	0.578
Diamètre de la colonne (mm)	10	10	10
Concentration initiale $C_0$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	35.8	35.8	35.8
Profondeur du lit (mm)	27.4	26.9	22.0
Temps de séjour (s)	25.80	25.32	20.76

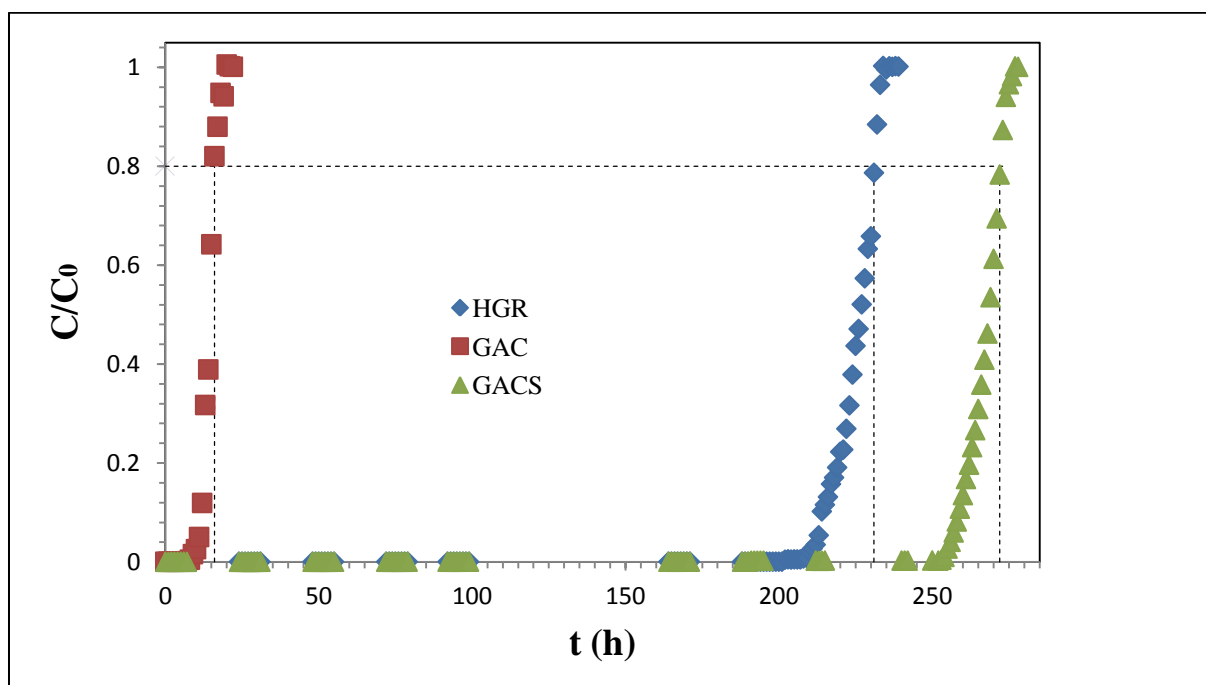
### III.7. Détermination des courbes de percée

L'amélioration de la performance d'une colonne d'adsorption sur lit fixe de charbon actif granulé exige de pouvoir prédire la courbe de percée du filtre en fonction des divers paramètres du système. Cette courbe traduit le profil de concentration du polluant à éliminer en sortie de colonne en fonction du temps.

Dans cette partie du travail, nous nous intéressons aux critères de conception dans les systèmes à lit fixe, en l'occurrence, le temps de fonctionnement du matériau adsorbant pour éliminer le polluant d'un mélange gazeux donné avant que la régénération ne soit nécessaire. Cette période est appelée temps de service d'une colonne.

### III.8. Adsorption du mercure par les charbons étudiés

On trace les courbes de percée  $C/C_0$  en fonction du temps pour les différents adsorbants avec une masse  $m = 1$  g et une concentration initiale  $C_0 = 35.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  et un débit d'écoulement de 5 L/min. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau A-1, A-2, A-3 (voir l'annexe) et représentés sur la figure III-3.



**Figure III-3 :** Courbe de percée pour les différents adsorbants avec une masse  $m = 1$  g, une concentration initiale  $C_0 = 35800 \text{ ng}/\text{m}^3$  et un débit de  $F = 5 \text{ L}/\text{min}$

Toutes les courbes de percée sont en forme de S. Les capacités d'adsorption des carbones activés ont été calculées par l'intégration des courbes de percée présentées à la Figure III-3, jusqu'à 80% de saturation de la colonne [189].

### III.9. Calcul de la capacité d'adsorption

La quantité de mercure adsorbé dans chaque course a été calculée en intégrant la zone au-dessus de la courbe de percée, avec l'équation suivante (III-9): [189]

$$q = \frac{F}{m} \int_0^t (C_{in} - C_s) dt \quad (III - 9)$$

Avec

- $q$  : est la capacité d'adsorption ( $\mu\text{g/g}$ ),
- $F$  est le débit ( $\text{m}^3/\text{min}$ ),
- $t$  est le temps (min),
- $C_{in}$  est la concentration initiale de mercure ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
- $C_s$  est la concentration de sortie ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau III-6** : Résultats de la capacité d'adsorption pour les adsorbants étudiés

Masse du lit (g)	Quantité du mercure adsorbé ( $\mu\text{g/g}$ du charbon adsorbé)		
	GAC	GACS	HGR
1	151	2864	2414

Selon les calculs de la capacité du lit fixe en carbone activé, la capacité d'adsorption du GACS ( $2864 \mu\text{g/g}$ ) est meilleure que celle du HGR ( $2414 \mu\text{g/g}$ ).

D'autre part le GAC a une faible capacité d'adsorption ( $151 \mu\text{g/g}$ ) dans les conditions expérimentales indiquées à la figure III-3.

Le produit préparé (GACS) peut efficacement remplacer le carbone activé commercial (HGR). Ces résultats sont en accord avec la courbe ATG après l'adsorption du mercure (Figure III-4).

Pour les trois charbons actifs, les courbes correspondant au charbon actif après adsorption du mercure présentent un pic à 200-300°C, ce qui correspond à la désorption du mercure [9]. Ce pic est plus intense pour le GACS et le HGR.

La structure chimique pourrait jouer un rôle important dans l'adsorption du mercure [190]. L'élimination du mercure par le charbon actif est influencée par de nombreux facteurs, y compris les propriétés des adsorbants, telles que la distribution de la taille des pores, la taille des pores et le volume spécifique, une surface spécifique pour rendre les sites disponibles pour l'élimination du mercure.

La grande taille des atomes de mercure fait qu'ils ont tendance à occuper des pores jusqu'à 2 nm dans le charbon actif [9].

Un échantillon avec un faible volume des micropores peut être saturé rapidement tandis que le volume mésoporeux augmentera l'élimination du mercure.

Pour une adsorption efficace du mercure en phase gazeuse, le charbon actif doit avoir un diamètre de pore supérieur à 2 nm [9].

En outre, la présence de groupes soufrés à la surface de l'adsorbant améliore la capacité d'adsorption du mercure [8, 9, 191]. Il n'est donc pas surprenant que la capacité d'adsorption du mercure pour le GAC soit faible, car il n'a pas de sites chimiques spécifiques et dépend principalement des propriétés physiques des pores pour l'adsorption du mercure (ses dimensions moyennes des pores sont de 1.01 nm et 1.83 nm).

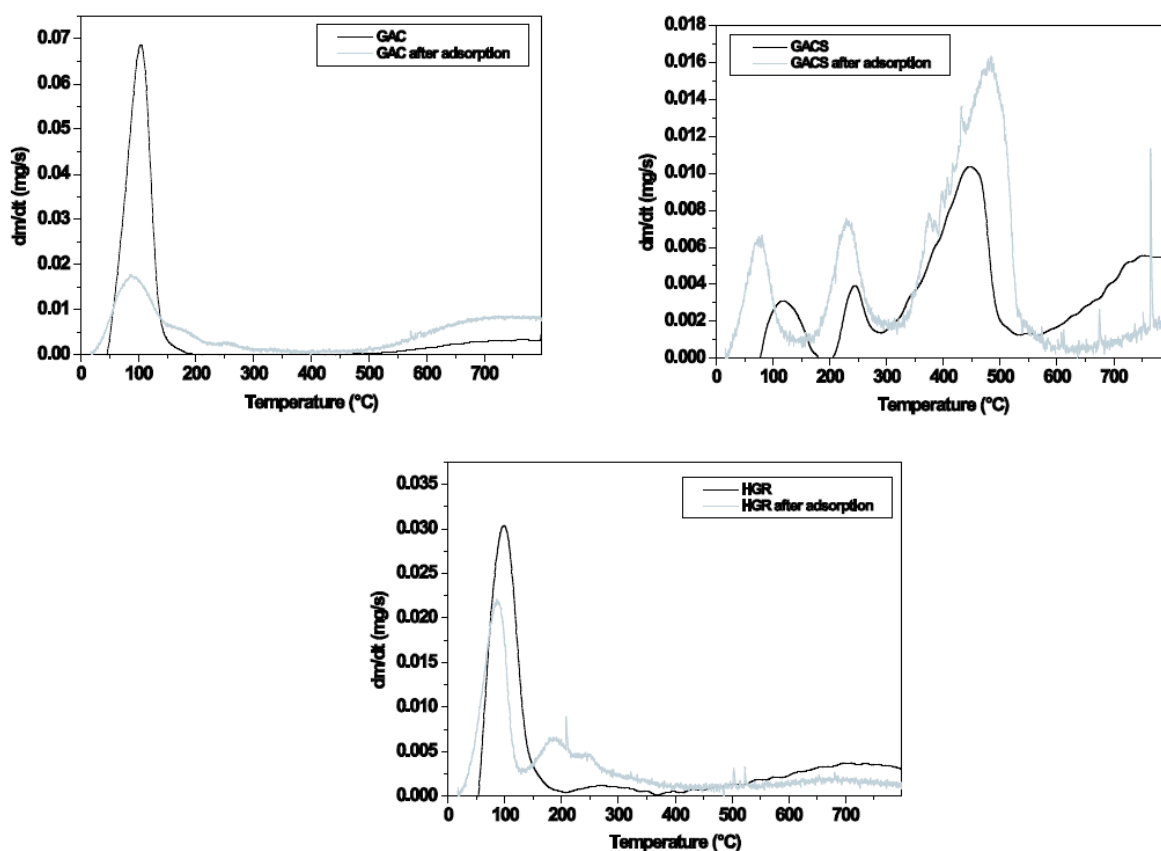
Pour le GACS et le HGR, l'élimination d'une quantité importante de mercure est considérablement plus efficace grâce à la contribution du soufre imprégné dans le charbon actif, ce qui indique qu'il s'agit à la fois d'une adsorption chimique de surface et d'une adsorption dans les pores car les deux carbones activés ont environ même porosité (Tableau II-2).

Néanmoins, les tailles moyennes des pores du GACS sont supérieures à la taille moyenne des pores de la HGR comme le montre la distribution de la taille micropore à partir de DFT (Figure II-9) et les valeurs du  $L_{02}$  (2.30 nm pour GACS et 2.13 nm pour HGR).

La figure III-5 présente les spectres IRTF des carbones activés avant et après l'adsorption. L'intensité des bandes correspondant aux groupes soufrés est plus importante pour le GACS et le HGR après adsorption, ce qui montre que les groupes soufrés ont été modifiés (lien entre le mercure et les groupes soufrés) [8, 191].

Ainsi, pour le GACS et le HGR, il existe une contribution de la présence de groupes soufrés à la surface du matériau qui favorise le processus d'adsorption du mercure, mais il existe également une contribution importante de l'adsorption dans le système poreux, très probablement dans les micropores et les mésopores.

En effet, la capacité d'adsorption du GACS est de 16% plus élevée que celle du HGR pour la même teneur en soufre (environ 12%). La surface totale spécifique (comprenant les surfaces microporeuses et mésoporeuses) du GACS est 10% supérieure à celle du HGR. En outre, la surface microporeuse spécifique ( $649 \text{ m}^2/\text{g}$ ) de GACS est 16% supérieure à celle de HGR ( $539 \text{ m}^2/\text{g}$ ), mais toute la microporosité n'est pas disponible pour l'adsorption au mercure (seulement des pores proches de 2 nm).



**Figure III-4 :** Analyse thermogravimétrique (ATG) des carbones activés: GAC, GACS et HGR avant et après l'adsorption du mercure

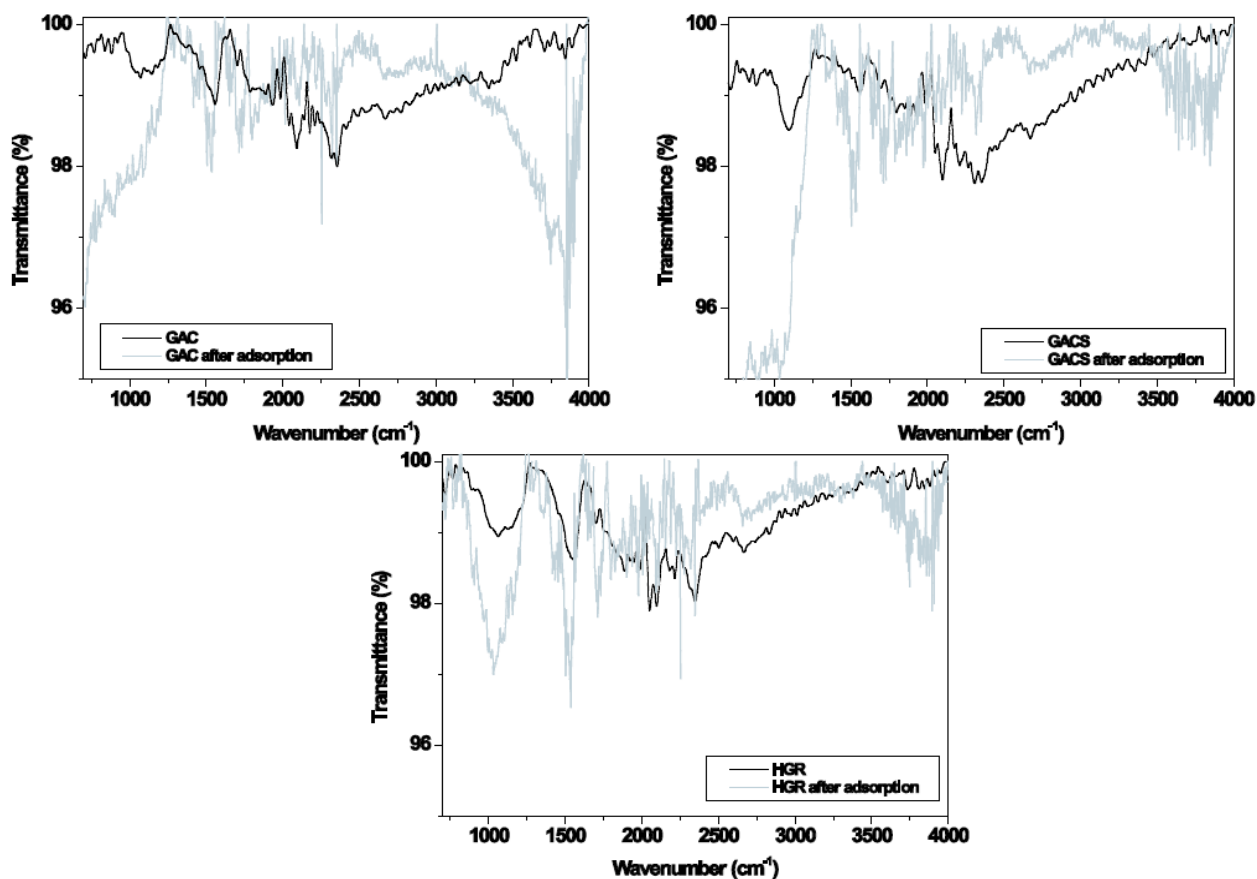


Figure III-5 : Spectres IRTF des carbones activés GAC, GACS et HGR avant et après l'adsorption du mercure

# Chapitre IV

---

## Adsorption du mercure en phase aqueuse

---

## **IV. Adsorption du mercure en phase aqueuse**

### **IV.1. Introduction**

La pollution de l'eau est devenue un problème sérieux de nos jours. L'environnement et les êtres humains sont tous les deux exposés aux dangers de différents polluants (polluants organiques, ions métalliques, etc.) provenant des déchets et de l'eau potable.

Les énormes dommages causés par la pollution de l'eau ont conduit à de nombreuses enquêtes ayant pour objet la protection de l'environnement et des créatures vivantes menacées par de nouvelles méthodes. Les métaux tels que Hg, Cd, Ni, As, Pb, etc. ont un effet néfaste sur la physiologie humaine et d'autres systèmes biologiques. Le mercure est généralement considéré comme l'un des métaux les plus toxiques présents dans l'environnement [192].

Les charbons actifs sont largement utilisés comme adsorbants pour éliminer les différents polluants de l'eau usagée et potable. De plus, certaines études affirment que le coût élevé des matériaux à base de charbon actif est toujours un problème important et la recherche même vers l'utilisation des charbons actifs dérivés des déchets pour diminuer le coût de production de ces adsorbants [193–198].

Dans ce contexte, nous allons étudier l'élimination par adsorption du mercure aqueux par des charbons actifs. L'objectif de ce chapitre est de présenter un aperçu complet de l'efficacité d'élimination du mercure et l'effet de divers paramètres tels que pH, le temps de contact, la concentration initiale, la dose d'adsorbant et la température, sur l'absorption de mercure. Ces facteurs sont de la plus haute importance, car toute modification de ces paramètres peut modifier considérablement l'efficacité d'élimination du mercure d'un adsorbant. Par conséquent, une connaissance générale de l'effet de ces paramètres est essentielle à la conception des installations appropriées de traitement des eaux usées contenant du mercure.

### **IV.2. Préparation des solutions**

Une solution mère d'adsorbat de 1000 mg/L de Hg (II) a été préparée en dissolvant une quantité requise de  $\text{HgCl}_2$  dans l'eau distillée. Des solutions étalons contenant (5 à 35 mg /L) ont été préparées à partir de la solution mère.

Les expériences d'adsorption ont été réalisées en mélangeant une masse connue de l'adsorbant avec 25 mL de solution des ions Hg(II) sous agitation vigoureuse pendant un temps d'équilibre. Le mélange a été séparé par la centrifugation à 4000 tr/min pendant 20 min et la concentration de l'ion de mercure dans la solution a été mesurée par spectrométrie d'absorption atomique au four à graphite. Chaque mesure a été effectuée à trois reprises. L'effet de différents paramètres sur la capacité d'adsorption a ensuite été étudié.

### IV.3. L'effet du temps

L'étude de l'adsorption des ions de mercure sur les charbons actifs granulés étudiés en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbat nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption. Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25 mL prélevés des solutions de concentrations de 100 mg/L. Les solutions de ces composés ont été successivement mises en contact avec 0.1 g de chacun des charbons utilisés. Les solutions ont été analysées au bout de 0.5 jusqu'à 6 heures. Les différents résultats obtenus sont tracés graphiquement en utilisant la relation suivante :

$$\text{Taux d'élimination (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 = f(t) \quad (IV - 1)$$

$C_0$  : concentration initiale(mg/L).

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

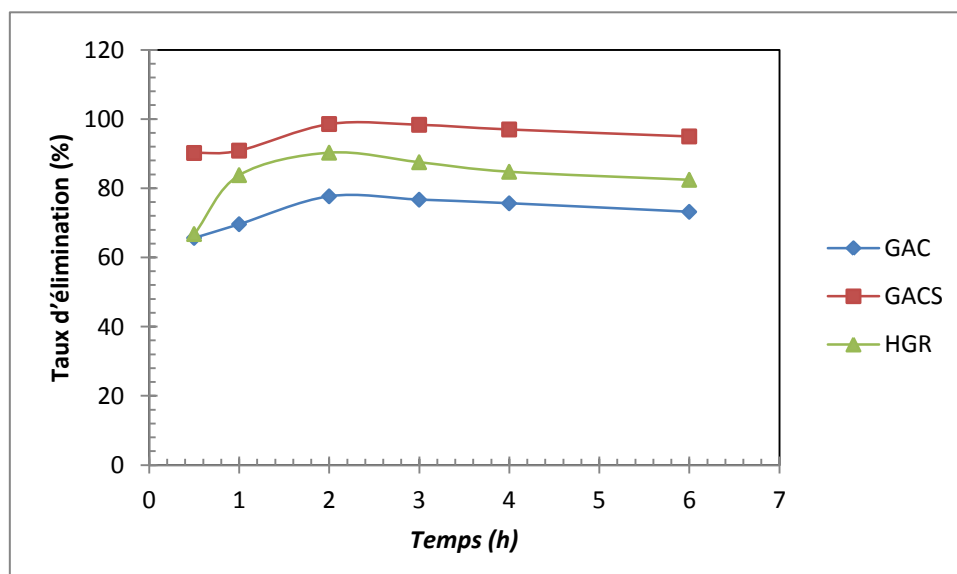
$t$  : temps (h).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV-1 et représentés graphiquement sur la figure IV-1.

La figure IV-1 montre les résultats obtenus de l'adsorption des ions de mercure par différents adsorbants. Le pourcentage d'élimination de cette substance augmente avec le temps jusqu'à un palier d'équilibre à partir de 2 heures pour les différents adsorbants étudiés.

**Tableau IV-1 :** Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption des ions Hg(II) par le GAC, le GACS et le HGR ( $C_0 = 100$  mg/L, température = 25°C).

Temps (h)	0.5	1	2	3	4	6
<b>GAC</b>						
$C_e$ (mg/L)	34.33	30.37	22.31	23.28	24.33	26.79
(%) d'élimination	65.67	69.63	77.69	76.72	75.67	73.21
<b>GACS</b>						
$C_e$ (mg/L)	9.78	9.10	1.42	1.64	2.99	5.00
(%) d'élimination	90.22	90.90	98.58	98.36	97.01	95.00
<b>HGR</b>						
$C_e$ (mg/L)	33.21	16.19	09.70	12.46	15.22	17.54
(%) d'élimination	66.79	83.81	90.30	87.54	84.78	82.46



**Figure IV-1 :** Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption des ions Hg(II) par le GAC, le GACS et le HGR ( $C_0 = 100$  mg/L, température = 25°C).

Cette figure montre que l'équilibre est atteint assez rapidement, pour chaque adsorbant, le temps de 2 heures est supposé amplement suffisant pour atteindre l'équilibre pour toutes les manipulations.

#### IV.4. Effet de la dose d'adsorbant

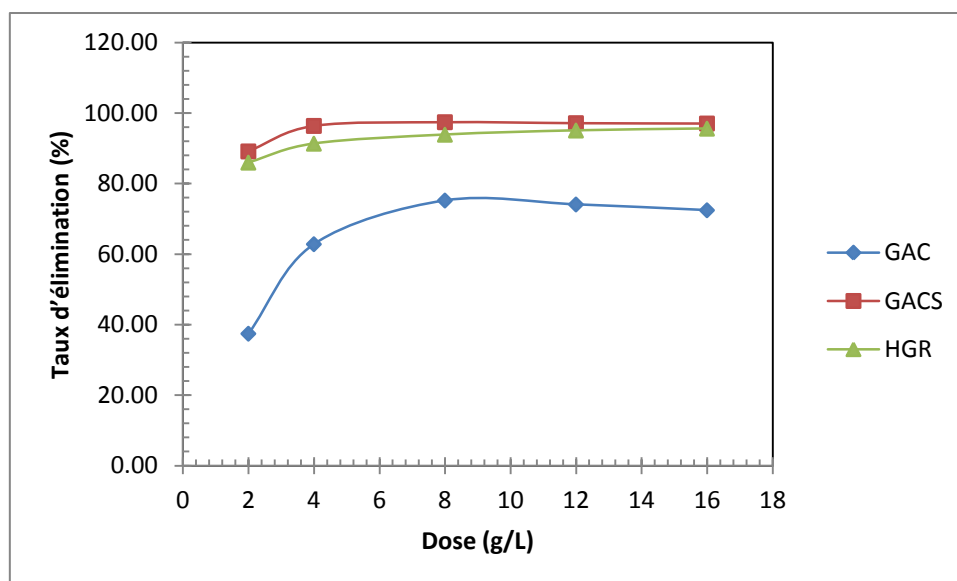
Le dosage en adsorbant est un paramètre important dans les études d'adsorption car il détermine la capacité d'adsorption pour une concentration initiale donnée de solution des ions mercure et peut aussi être utilisé pour prédire le coût du charbon actif par unité de solution traitée.

Dans le but d'étudier l'influence de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption, nous avons suivi les étapes suivantes : dans une série de béchers contenant 25 mL de la solution de concentration connue, ont été introduits respectivement 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 et 0.4 g de chaque adsorbant. L'ensemble est agité durant le temps de contact déterminé précédemment. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV-2 et représentés graphiquement sur la figure IV-2.

**Tableau IV-2** : Effet de la dose sur l'adsorption des ions Hg(II) par GAC, GACS et HGR (Température = 25 °C).

Dose (g/L)	2	4	8	12	16
<b>GAC (C<sub>0</sub>=100 mg/L)</b>					
<b>C<sub>e</sub> (mg/L)</b>	82.16	73.73	57.46	58.81	59.48
<b>(%) d'élimination</b>	17.84	26.27	42.54	41.19	40.52
<b>GACS (C<sub>0</sub>=200 mg/L)</b>					
<b>C<sub>e</sub> (mg/L)</b>	14.03	8.66	6.12	4.93	4.40
<b>(%) d'élimination</b>	85.97	91.34	93.88	95.07	95.60
<b>HGR (C<sub>0</sub>=100 mg/L)</b>					
<b>C<sub>e</sub> (mg/L)</b>	62.54	37.16	24.78	25.90	27.54
<b>(%) d'élimination</b>	37.46	62.84	75.22	74.10	72.46

On a observé qu'avec une dose croissante d'adsorbant de 50 mg à 400 mg, le pourcentage d'élimination des ions Hg(II) augmentait jusqu'à 95.60 % pour l'adsorbant GACS, 75.22 % pour HGR et 45.52 % pour GAC. Les doses adéquates trouvées pour chaque adsorbant sont affichées dans le tableau IV-3. Par conséquent, ces doses d'adsorbant ont été utilisées pour toutes les manipulations.



**Figure IV-2 :** Effet de la dose sur l'adsorption des ions Hg(II) par le GAC, le GACS et le HGR (Température=25°C)

**Tableau IV-3 :** Résultats de l'effet de dose sur l'adsorption des ions Hg(II) par GAC, GACS et HGR

Adsorbants	GAC	GACS	HGR
Dose (g/L)	8	4	4

#### IV.5. Effet du pH

Le pH de la solution est l'une des variables les plus importantes qui affectent les espèces de métaux en solution par l'hydrolyse, la complication et les réactions d'oxydoréduction. Des études antérieures [194, 196, 199–202] ont montré que l'adsorption accrue de l'ion mercure est liée aux espèces de mercure présentes dans la solution à diverses valeurs du pH et à leur solubilité.

Des valeurs de pH plus élevées de la solution entraînent la présence d'espèces mercuriques plus solubles qui, à leur tour, favorisent le contact efficace entre les molécules d'adsorbat et les matériaux adsorbants, augmentant ainsi la possibilité d'adsorption du mercure par les particules adsorbantes poreuses [194, 203–205].

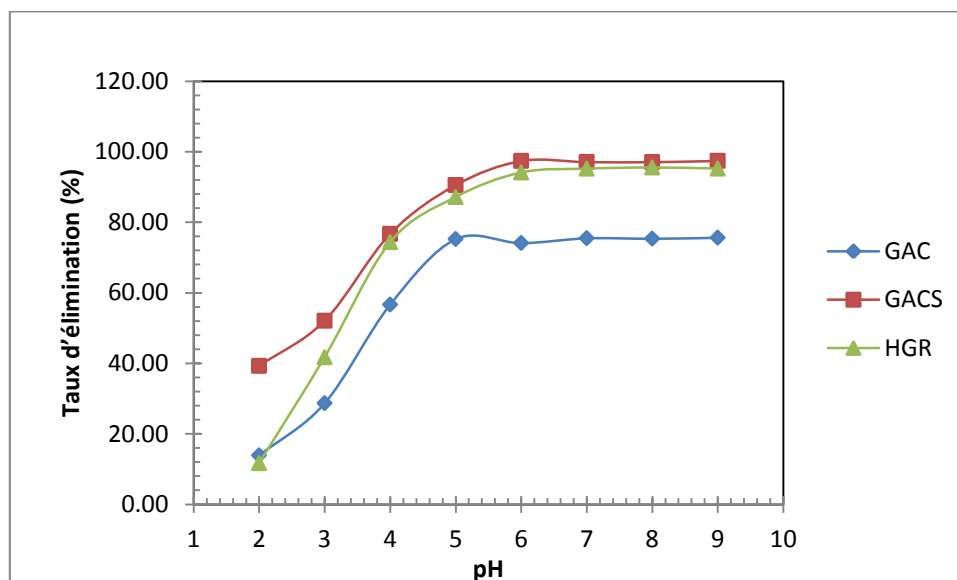
Pour évaluer l'effet du pH, l'adsorption des ions Hg(II) a été testée à différents pH (pH de 2 à 9). Dans une série de béchers, nous avons introduit 25 mL de la solution des ions

Hg(II) de concentration 100 mg/L avec 0.1 g d'adsorbant étudié en ajustant le pH par l'acide chlorhydrique HCl 1N et/ou l'hydroxyde de sodium NaOH 1N. Le mélange a été séparé et la concentration des ions Hg(II) dans la solution surnageant a été mesurée.

Les résultats d'adsorption des ions Hg(II) en fonction du pH sont tracés sur la figure IV-3 et rassemblés dans le tableau IV-4.

**Tableau IV-4 :** Effet du pH sur l'élimination des ions Hg(II) sur les adsorbants étudiés

pH	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>GAC</b>								
$C_e$ (mg/L)	86.11	71.32	43.36	24.88	25.90	24.54	24.66	24.39
(%) d'élimination	13.89	28.68	56.64	75.22	74.10	75.46	75.34	75.61
<b>GACS</b>								
$C_e$ (mg/L)	121.50	95.90	46.65	18.94	5.25	5.87	5.90	5.20
(%) d'élimination	39.25	52.05	76.68	90.53	97.38	97.07	97.05	97.40
<b>HGR</b>								
$C_e$ (mg/L)	88.35	58.30	25.67	12.87	5.91	4.83	4.50	4.81
(%) d'élimination	11.65	41.70	74.33	87.13	94.09	95.17	95.50	95.19



**Figure IV-3 :** Effet du pH sur l'élimination des ions Hg(II) sur les adsorbants étudiés

On peut remarquer que l'élimination des ions Hg(II) a augmenté avec l'augmentation du pH de la solution aqueuse en atteignant la valeur maximale à  $\text{pH} > 5$  pour l'adsorbant GAC.

Cependant, dans le cas des adsorbants, GACS et HGR, l'élimination maximale des ions Hg(II) a été observée à  $\text{pH} > 6$ . Certains auteurs indiquent que la charge de surface est un facteur important pour l'adsorption des métaux. La charge de surface dépend beaucoup plus du pH de la solution [206, 207]. Knocke et Hemphil [208] ont trouvé que sur la base des constantes de stabilité, en présence de  $\text{Cl}^-$ , l'espèce de mercure prédominante à  $\text{pH} > 4$  est  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  et à  $\text{pH} < 4$  est  $\text{HgCl}_2$ . Zhang et al. [198], ont trouvé que les espèces telles que  $\text{HgCl}_2$ ,  $(\text{HgCl}_2)_2$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})^+$  et  $\text{HgOHCl}$  sont également présentes en petites quantités entre  $\text{pH} 4 - 6$ . Ceci implique que les espèces  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  peuvent être retenues dans les micropores des particules de carbone par chimisorption impliquant des complexes sur la surface [205, 209].

#### IV.6. Effet de la température et paramètres thermodynamiques

La variation du taux d'adsorption est souvent considérée comme un indicateur important pour décrire le type et le niveau d'interaction entre le couple adsorbant/adsorbat. Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'avec une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant. Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption [210].

De nombreux chercheurs ont montré que l'augmentation de la température entraîne une augmentation de l'adsorption du mercure en raison de la nature endothermique de ce processus. Inbaraj et Sulochana ont utilisé les paramètres thermodynamiques pour étudier l'effet de la température sur le comportement d'adsorption de mercure par un charbon actif à base de coquille de fruit (Badamier), accompagné d'une diminution de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ), et une valeur d'enthalpie ( $\Delta H$ ) positive qui a révélé que le processus d'adsorption est endothermique [211]. Au contraire, Mohan et al. [201], ont signalé la nature exothermique de l'adsorption de mercure à l'aide de charbon actif dérivé des déchets d'engrais. Ceci est confirmé avec la valeur d'enthalpie négative ( $\Delta H^\circ$ ), et l'augmentation de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) en fonction de la température [201].

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption, des flacons contenant 25 mL de solution de concentration connue en ions de mercure, auxquels nous avons ajouté une masse d'adsorbants donnée, ont été placés dans un bain-marie muni d'un thermostat permettant de contrôler la température (25, 30 et 40°C), l'ensemble est agité pendant un temps

déterminé puis le mélange a été séparé et la concentration des ions Hg(II) dans la solution a été mesurée par spectrométrie d'absorption atomique au four à graphite.

La quantité adsorbée  $q_e$  s'exprime sous la forme suivante :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (IV - 2)$$

Où

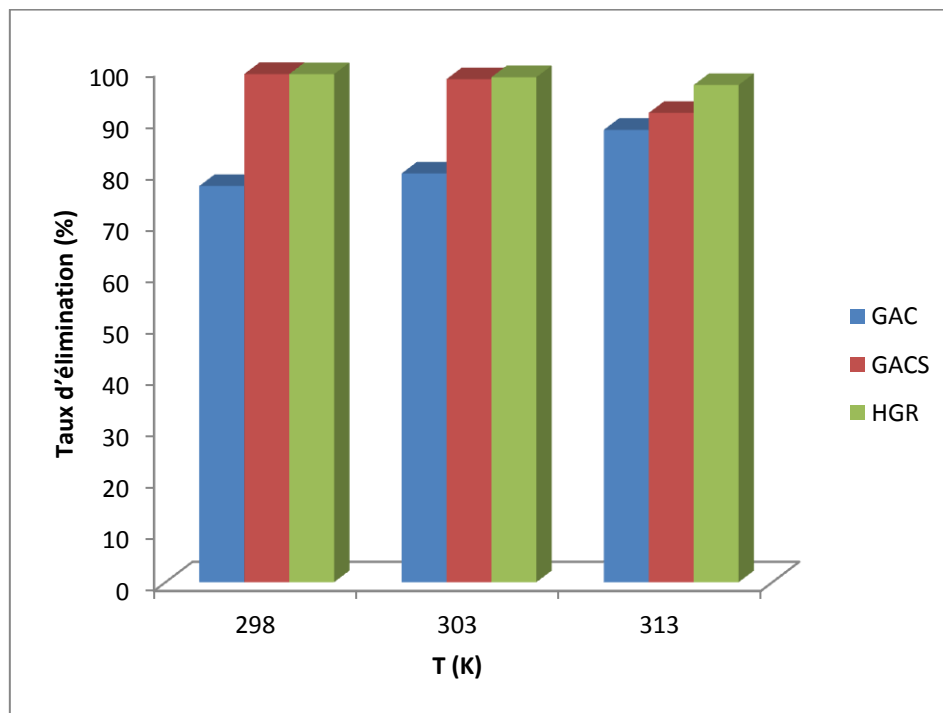
$C_0$  : Concentration initiale (mg/L)

$C_e$  : Concentration à l'équilibre (mg/L)

$V$  : Volume de la solution (L)

$m$  : Masse de l'adsorbant (g)

Les résultats de ces mesures sont mentionnés sur la figure IV-4 et rassemblés dans le tableau IV-5. A partir de cette figure, nous remarquons que ce taux augmente avec la température du système pour le GAC et diminue pour le GACS et le HGR. Ce phénomène, en accord avec la loi d'Arrhenius, laisse supposer que la réaction d'adsorption est endothermique pour le GAC dont chaque augmentation de la température favorise le déroulement, par contre la réaction d'adsorption est exothermique pour le GACS et le HGR et dont chaque augmentation de la température défavorise le déroulement.



**Figure IV-4 :** Effet de la température sur l'élimination de l'Hg (II) par les adsorbants étudiés.

**Tableau IV-5 :** Effet de la température sur l'élimination des ions Hg(II) par les adsorbants étudiés.

Température (K)		298	303	313
$T^{-1} \times 10^3 \text{ (K}^{-1}\text{)}$		3.36	3.30	3.19
<b>GAC</b> ( $C_0=200\text{mg/L}$ )	Ce (mg/L)	45.86	41	24
	Taux d'élimination (%)	77.07	79.5	88
	LnK <sub>d</sub>	1.21	1.36	1.99
<b>GACS</b> ( $C_0=300\text{mg/L}$ )	Ce (mg/L)	6.57	3.51	1.72
	Taux d'élimination (%)	98.86	97.86	91.29
	LnK <sub>d</sub>	3.38	4.03	4.75
<b>HGR</b> ( $C_0=200\text{mg/L}$ )	Ce (mg/L)	3.43	6.43	26.14
	Taux d'élimination (%)	98.84	98.25	96.72
	LnK <sub>d</sub>	4.46	3.82	2.35

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ), l'enthalpie ( $\Delta H$ ) et l'entropie ( $\Delta S$ ) ont été déterminés en utilisant les équations suivantes :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (IV - 3)$$

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_d \quad (IV - 4)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (IV - 5)$$

$$\ln K_d = \left( \frac{\Delta S}{R} \right) - \left( \frac{\Delta H}{R} \right) \frac{1}{T} \quad (IV - 6)$$

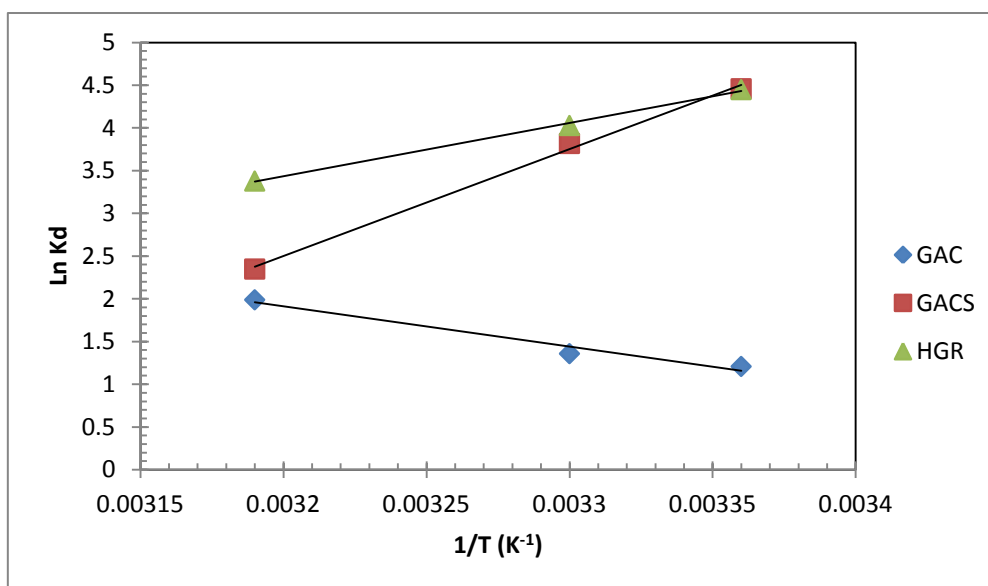
Où

K<sub>d</sub> : Constante de distribution (L/g)

R : Constante des gaz parfaits (J/mol K)

T : Température absolue (K)

Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans le tableau IV-6 et représentés graphiquement sur la figure IV-5.



**Figure IV-5 :** Linéarisation de  $\text{Ln}K_d$  en fonction de  $1/T$  de l'adsorption de mercure (II) par les adsorbants étudiés.

**Tableau IV-6 :** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des ions  $\text{Hg(II)}$  sur les adsorbants étudiés.

Adsorbant	Equation	$R^2$	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (kJ/mol.K)	$\Delta G$ (kJ/mol)		
					293 K	303 K	313 K
GAC	$y = -4728.7x + 17.046$	0.970	39.31	0.14	-3.00	-3.43	-5.18
GACS	$y = 12.529x - 37.594$	0.997	-104.17	-0.31	-11.05	-9.62	-6.12
HGR	$y = 6.2466x - 16.556$	0.998	-51.93	-1.38	-11.03	-10.15	-8.80

Ces résultats montrent que le processus d'adsorption sur les différents adsorbants se fait avec des réactions spontanées et favorables ( $\Delta G < 0$ ). Les valeurs de l'enthalpie ( $\Delta H$ ) négative, montrent que les réactions sont exothermiques sauf dans le cas du GAC où on remarque une valeur de l'enthalpie ( $\Delta H$ ) positive, ce qui implique que c'est un processus endothermique. Les valeurs de la chaleur d'adsorption obtenues pour le GACS et le HGR sont  $> 50$  kJ/mol indiquant un phénomène d'adsorption chimique, par contre la valeur de la chaleur d'adsorption obtenue pour le GAC confirme que les interactions avec les ions de mercure sont de nature physique (adsorption physique ( $\Delta H < 50$  kJ/mol)).

La valeur de l'entropie ( $\Delta S$ ) positive pour l'adsorption des ions Hg(II) sur le GAC, montre un caractère aléatoire accru à l'interface solide/liquide pendant l'adsorption des ions Hg(II) et reflète l'affinité des adsorbants pour les ions Hg(II) [211], les valeurs négatives de l'entropie ( $\Delta S$ ) dans les cas du GACS et HGR, indiquant que le désordre des molécules augmente en phase aqueuse plutôt qu'à l'interface solide/liquide [212].

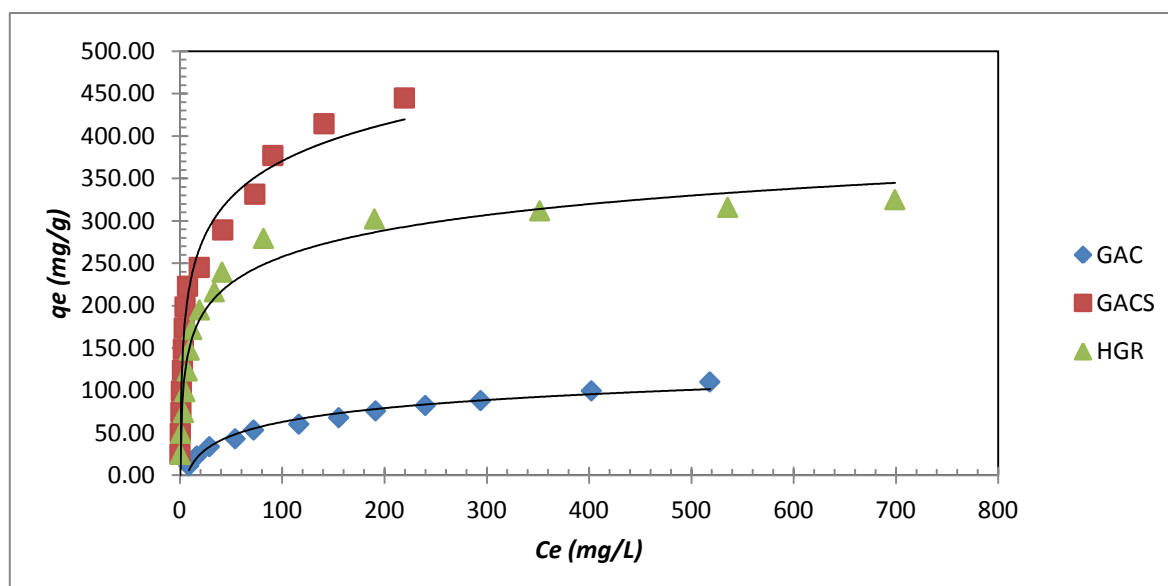
#### **IV.8. Isotherme d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption expriment la relation entre les quantités d'espèces adsorbées sur l'adsorbant et ses concentrations en solution à l'équilibre. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système d'un lit fixe, permettent aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure représente certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, etc [123].

Les données d'équilibre obtenues ont été analysées en utilisant les modèles à deux paramètres, à savoir les équations d'isotherme de Freundlich (Equation (I-16)) et celle de Langmuir (Equation (I-17)), ainsi que les modèles à trois paramètres, à savoir les équations de Redlich-Peterson (Equation (I-18)) et Sips (Equation (I-19)). Le coefficient de détermination  $R^2$  est le facteur déterminant l'applicabilité du modèle mathématique, s'il s'approche de l'unité, le modèle décrit bien les données expérimentales.

Pour la réalisation des isothermes, dans une série de béchers, on introduit successivement une masse optimale (g) de charbon actif qui est mise en contact avec 25 mL de la solution de concentration initiale connue, l'ensemble est agité pendant un temps de contact déterminé à pH fixe à la température ambiante de 25°C, puis le filtrat est analysé, la quantité adsorbée  $q_e$  calculée selon l'équation (IV-2).

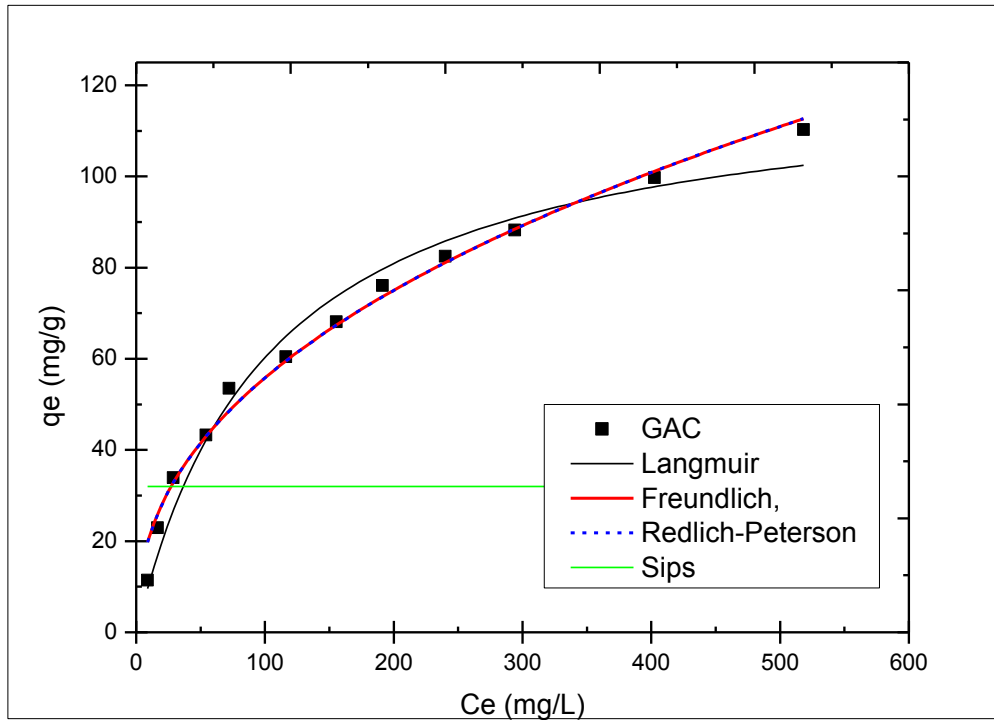
Les résultats de ces mesures sont représentés graphiquement sur la figure IV-6.



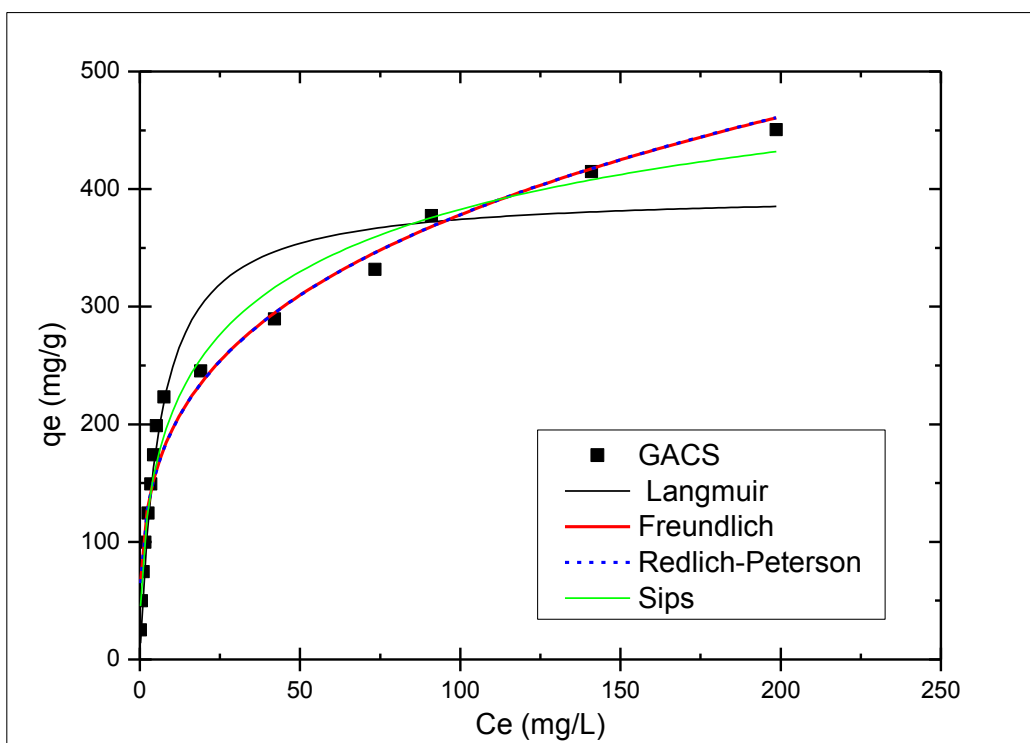
**Figure IV-6 :** Isotherme d'adsorption des ions Hg(II) par les adsorbants étudiés.

La figure IV-6 représentant les isothermes de l'adsorption du mercure (II) en solution aqueuse par les différents systèmes étudiés, montre que les charbons actifs étudiés ont presque un comportement similaire, la quantité adsorbée de mercure (II) dans les mêmes conditions opératoires augmente parallèlement aux concentrations d'équilibre jusqu'à un palier de saturation. En utilisant la classification de Giles et al. [72], les isothermes expérimentales obtenues suite à l'adsorption de notre polluant suivent le sous-groupe (II) de type (L). Ce type d'isotherme est généralement obtenu dans le cas des adsorbants microporeux (comme les charbons actifs) avec une saturation progressive des sites d'adsorption. Les isothermes de Langmuir, de Freundlich, Redlich-Peterson et Sips ont été utilisées pour expliquer les interactions chimiques et/ou physiques (ou les deux) entre l'adsorbat et les adsorbants.

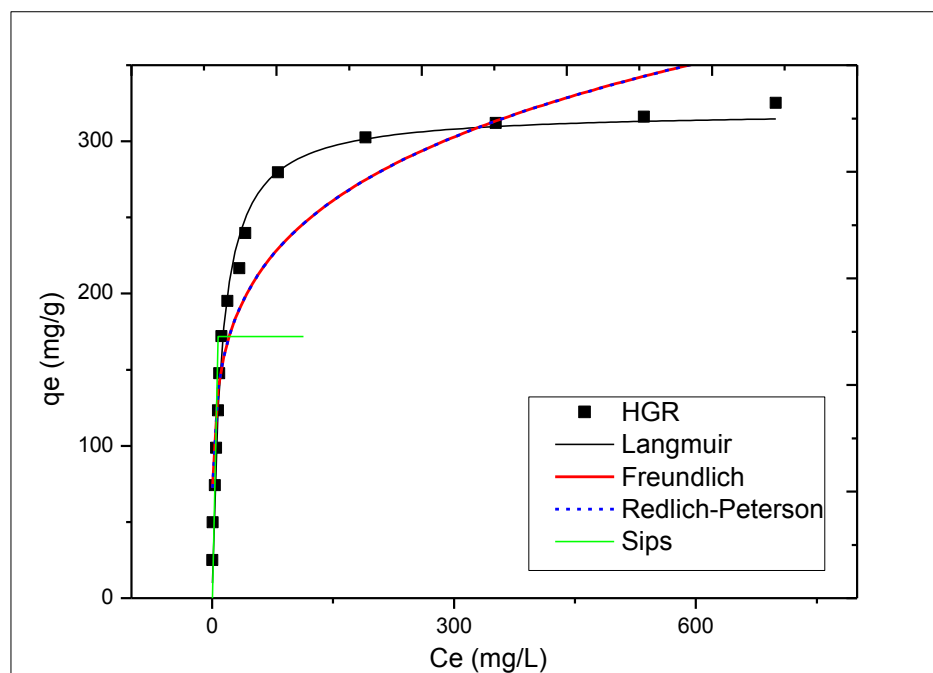
L'adaptation du modèle de Langmuir, de Freundlich, de Redlich-Peterson et de Sips pour tous les systèmes est représentée sur les figures IV-7 à IV-9. Les résultats d'adsorption ont été traités à l'aide de l'analyse de régression non linéaire OriginLab qui est un programme d'analyse statistique qui à effectuer ce type d'analyse, la surface et l'ajustement de courbes.



**Figure IV-7 :** Isotherme de Langmuir, de Freundlich, de Redlich-Peterson et de Sips pour l'adsorption des ions Hg(II) par le GAC



**Figure IV-8 :** Isotherme de Langmuir, de Freundlich, de Redlich-Peterson et de Sips pour l'adsorption des ions Hg(II) par le GACS



**Figure IV-9 :** Isotherme de Langmuir, de Freundlich, de Redlich-Peterson et de Sips pour l'adsorption des ions Hg(II) par HGR.

Le tableau IV-7 présente les paramètres du modèle de Langmuir, de Freundlich, de Redlich-Peterson et de Sips pour l'adsorption des ions Hg(II) par les adsorbants étudiés.

**Tableau IV-7 :** Paramètres du modèle de Langmuir, de Freundlich, de Redlich-Peterson et de Sips pour l'adsorption des ions Hg(II) par les adsorbants étudiés

	Adsorbant	GAC	GACS	HGR
Modèle de Langmuir	$K_L$	0.0096	0.1641	0.0862
	$q_L$ (mg/g)	122.97	397.01	319.88
	$R^2$	0.9738	0.93859	<b>0.9873</b>
Modèle de Freundlich	$K_F$	7.82	100.56494	89.52
	$N$	2.34	3.48	4.68
	$R^2$	<b>0.9870</b>	0.9654	0.8862
Modèle de Redlich-Peterson	$a_{RP}$	$3.70 \cdot 10^{43}$	$2.85 \cdot 10^{45}$	$1.07 \cdot 10^{46}$
	$\beta_{RP}$	0.5730	0.7120	0.7865
	$q_{RP}$ (mg/g)	7.82	100.40	89.59
	$R^2$	0.9856	0.9625	0.8767
Modèle de Sips	$a_S$	/	0.1593	/
	$\beta_S$	/	0.4856	/
	$q_S$ (mg/g)	/	639.45	/
	$R^2$	/	<b>0.9751</b>	/

Les résultats des différents modèles étudiés sont regroupés dans le tableau IV-7, la comparaison entre les quantités adsorbées expérimentalement et celles obtenues suivant les modèles étudiés sont présentées dans l'annexe.

A partir du tableau IV-7 on peut en conclure que l'adsorption des ions Hg(II) sur le GAC est expliquée par le modèle de Freundlich et de Redlich-Peterson, car la valeur de  $R^2$  pour les deux modèles est de 0.987 et de 0.985 respectivement. L'isotherme d'adsorption de Freundlich est une indication de l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant [196] tandis que le modèle de Redlich-Peterson peut être appliqué soit en adsorption homogène soit hétérogène [84]. Cela conduit à la conclusion que les surfaces de l'adsorbant GAC sont constituées de petits patches hétérogènes, très proches les uns des autres [196] (voir figure I-15). La valeur  $n = 2.34$  comprise entre 1 et 10 indique une adsorption favorable [213]. L'analyse des deux paramètres  $K_F$  et  $q_{RP}$  a donné une capacité d'adsorption de 7.82 mg/g. D'autre part, il est à noter que  $K_F$  et  $q_{RP}$  sont nettement inférieures à la valeur correspondante de  $q_L$  (122.97 mg/g). Il devrait donc être évident que  $K_F$  et  $q_{RP}$  ne constituent pas une mesure de la capacité totale d'adsorption, mais une mesure comparative de l'adsorption dans des conditions spécifiées [214].

L'adsorption des ions Hg(II) sur le GACS est mieux décrite par le modèle de Sips, car la valeur de  $R^2$  pour ce modèle était 0.975. Ainsi, les atomes du mercure peuvent être adsorbés sur une surface hétérogène. Cette hypothèse est traduite par la valeur du coefficient d'hétérogénéité  $\beta_S = 0.4856$  comprise entre 0 et 1. Les quantités fixées à l'équilibre  $q_e$  sont très proches des valeurs retrouvées expérimentalement (Annexe) où le maximum de la quantité adsorbée des ions Hg(II) est enregistré à 639.45 mg/g. Ces deux dernières constatations nous amènent à penser que le processus d'adsorption des ions Hg(II) par le GACS suit l'isotherme de Sips.

Le coefficient de détermination de 0.988 et  $R_{Lm} = 0.024$  calculés pour l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption des ions Hg(II) sur le HGR indiquent que les données sont bien adaptées à ce modèle, confirmant la nature chimique du processus d'adsorption. Ainsi, l'adsorption semble être du type monomoléculaire, la surface étant saturée lors du remplissage de la monocouche, où la capacité maximale pour l'adsorption des ions Hg(II) sur le HGR est enregistrée à 319.88 mg/g.

Les valeurs estimées de « $K_L$ » ont été utilisées pour calculer le facteur de séparation adimensionnelle  $R_L$  [215], défini par  $R_L = \frac{1}{(1+K_L C_0)}$ ,  $R_L$  indique la forme de l'isotherme comme suit [215] :

Valeur $R_L$	Type d'isotherme
$R_L > 1$	Défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irréversible

Dans tous les cas, les valeurs de  $R_L$  étaient comprises entre 0 et 1, indiquant une adsorption favorable de l'ion Hg(II) sur les adsorbants étudiés dans la gamme des concentrations étudiées (voir tableau IV-8).

**Tableau IV-8** : Facteur de séparation ( $R_L$ ) en fonction de la concentration initiale pour l'adsorption des ions Hg(II) par les adsorbants étudiés

$C_0$	$R_L$		
	GAC	GACS	HGR
100	0.510	0.057	0.104
200	0.342	0.030	0.055
300	0.258	0.020	0.037
400	0.207	0.015	0.028
500	0.172	0.012	0.023
600	0.148	0.010	0.019
700	0.130	0.009	0.016
800	0.115	0.008	0.014
900	0.104	0.007	0.013
1000	0.094	0.006	0.011
1200	0.080	0.005	0.010
1400	0.069	0.004	0.008
1600	/	0.004	0.007
1800	/	0.003	0.006
2000	/	0.003	0.006

Ces résultats sont en concordance avec les résultats de l'étude thermodynamique. Cependant, cette dernière n'est pas suffisante pour l'étude de l'adsorption, il serait donc impératif pour d'étudier l'aspect cinétique de cette réaction.

#### **IV.9. Etude cinétique de l'adsorption**

L'étude cinétique de l'adsorption est assez significative dans le traitement des eaux, car elle décrit le taux d'adsorption du soluté, lequel contrôle à son tour le temps de séjour de l'adsorption de l'adsorbat à l'interface solide/solution.

Le bilan cinétique de l'adsorption est l'une des méthodes utilisées pour analyser les données expérimentales et expliquer les mécanismes d'adsorption pouvant être affectée par divers processus tels que le transfert de masse, la pénétration et les réactions chimiques. La cinétique de réaction est soit revue par le modèle cinétique du pseudo-premier ordre (Equation (I-8)) qui présuppose que le processus d'adsorption est contrôlé par pénétration et introduit la pénétration comme étape de détermination, soit par le modèle cinétique du pseudo-second ordre (Equation (I-10)) supposant que le processus d'adsorption est une réaction chimique [85, 215].

Un volume de 25 mL de solution des ions Hg (II) est mis en contact avec les doses et les pH optimum trouvés, pendant une période de 5 à 120 minutes, à deux concentrations initiales (100 et 200 mg/L) et à la température ambiante. Les résultats obtenus de la quantité adsorbée en fonction du temps sont tracés graphiquement sur les figures IV-10 - IV-12.

La figure IV-10 montre que l'adsorption des ions Hg(II) augmente fortement à court temps de contact et ralentit progressivement à l'approche de l'équilibre, suggérant la possibilité de formation d'une couverture monocouche des ions Hg (II) à la surface du GAC.

Les figures IV-11 et IV-12 montrent que la quantité adsorbée des ions Hg(II) augmente en fonction du temps jusqu'à l'équilibre au bout de 70 minutes pour le GACS, et au bout d'une heure dans le cas de HGR. Au-delà de ces temps, la quantité adsorbée des ions Hg(II) se stabilise à un maximum et forme un palier. Les courbes d'adsorption sont régulières et continues, conduisant à la saturation, suggérant la possibilité de formation d'une couverture monocouche des ions Hg(II) à la surface de l'adsorbant.

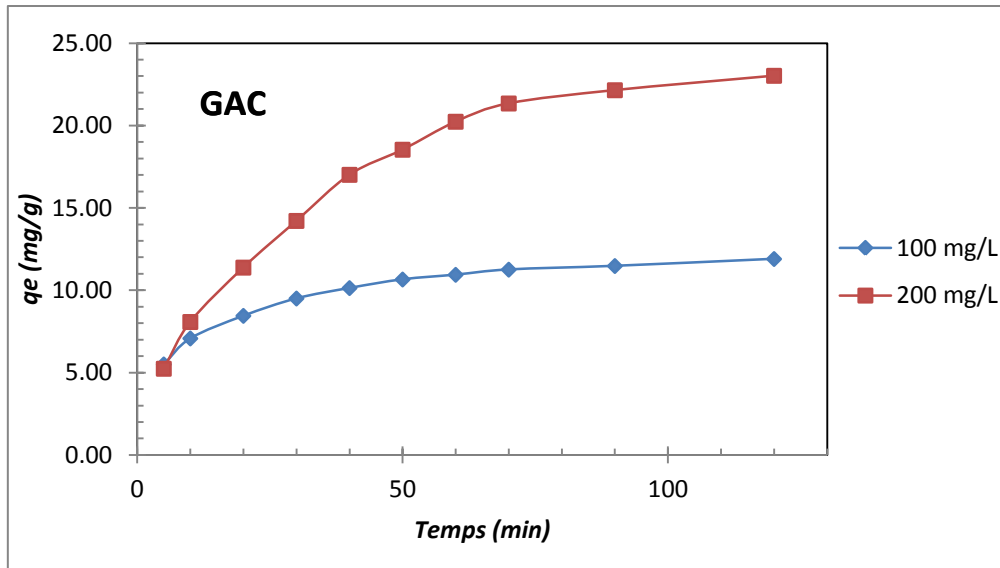


Figure IV-10 : Cinétique d'adsorption des ions Hg(II) sur le GAC

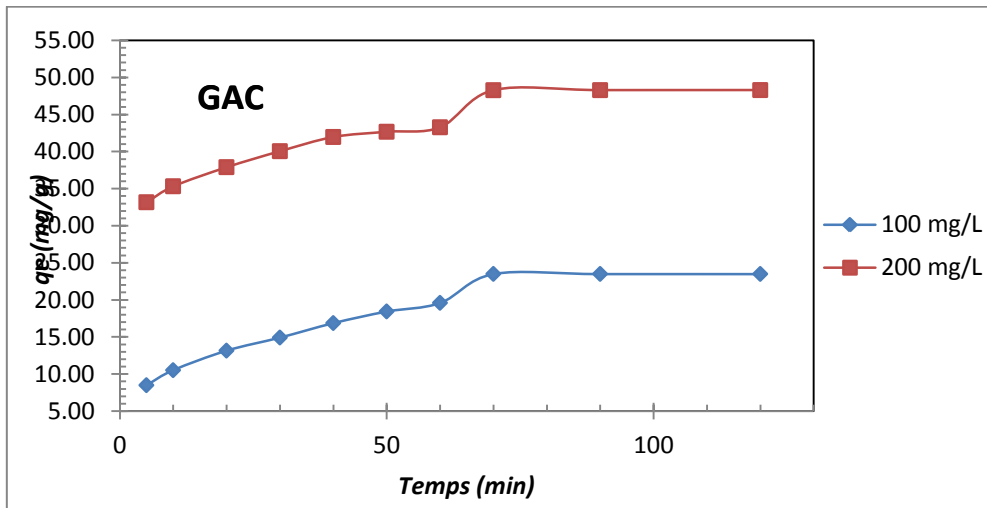


Figure IV-11 : Cinétique d'adsorption des ions Hg(II) sur le GACS

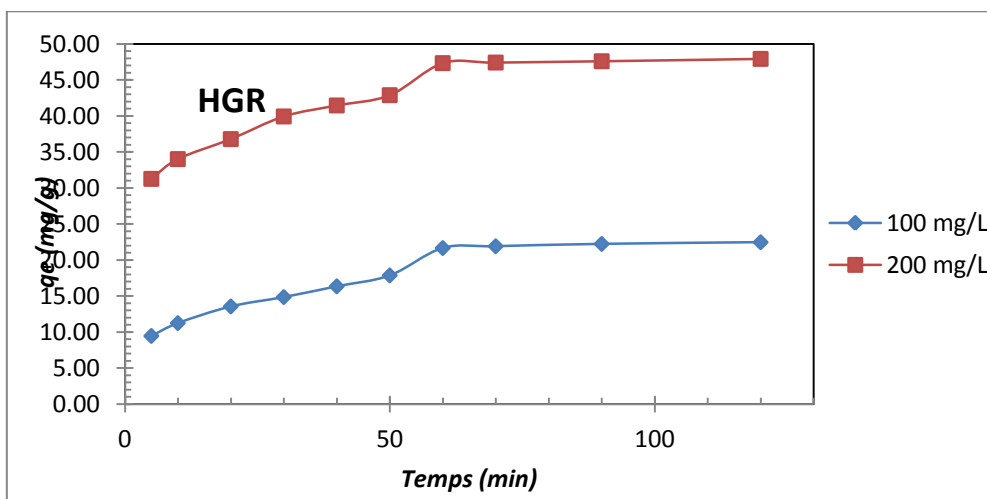
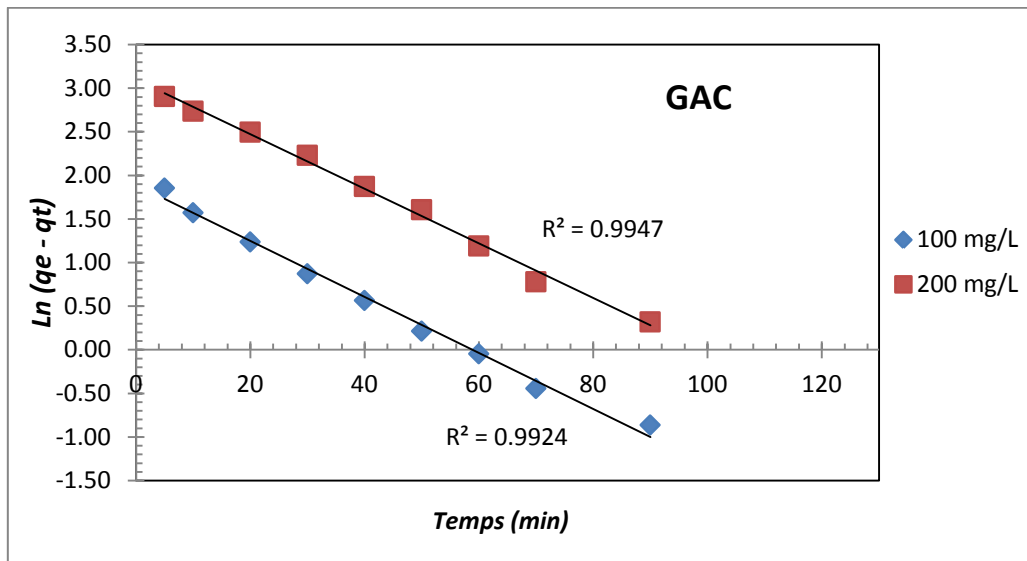
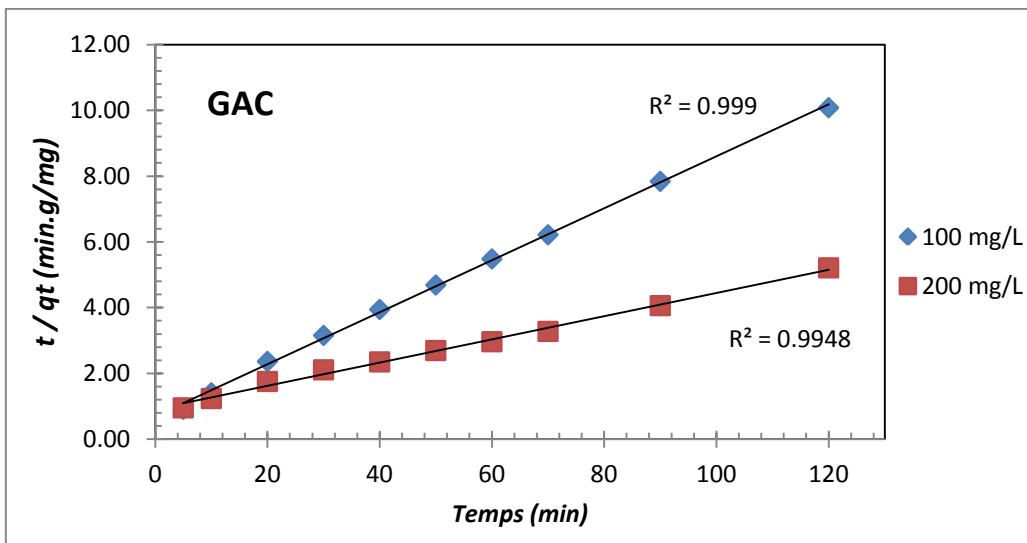


Figure IV-12 : Cinétique d'adsorption des ions Hg(II) sur le HGR

Les figures IV-13 à IV-19 représentent l'application des modèles cinétiques sur l'adsorption des ions Hg(II).



**Figure IV-13 :** Application du modèle de pseudo-premier ordre pour l'élimination des ions Hg(II) par le GAC



**Figure IV-14 :** Application du modèle de pseudo-second ordre pour l'élimination des ions Hg(II) par le GAC

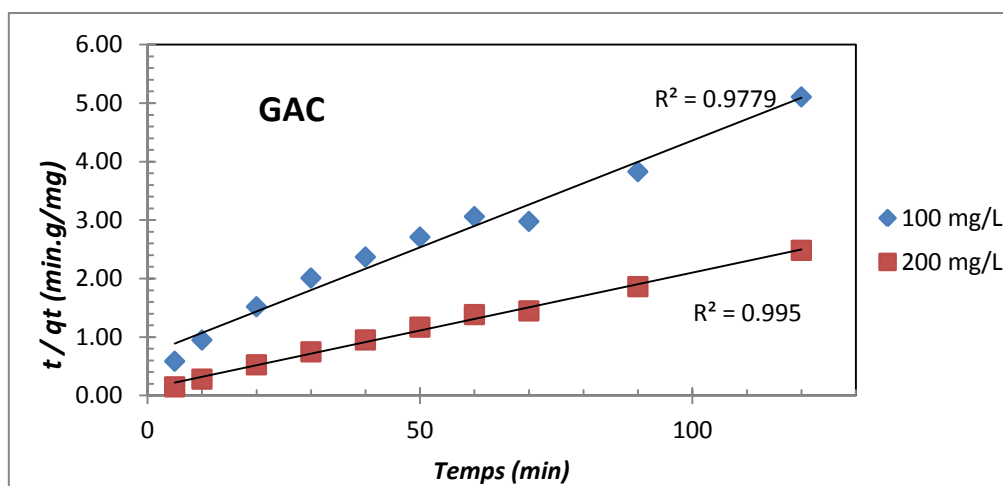


Figure IV-15 : Application du modèle de pseudo- second ordre pour l'élimination des ions Hg(II) par le GACS

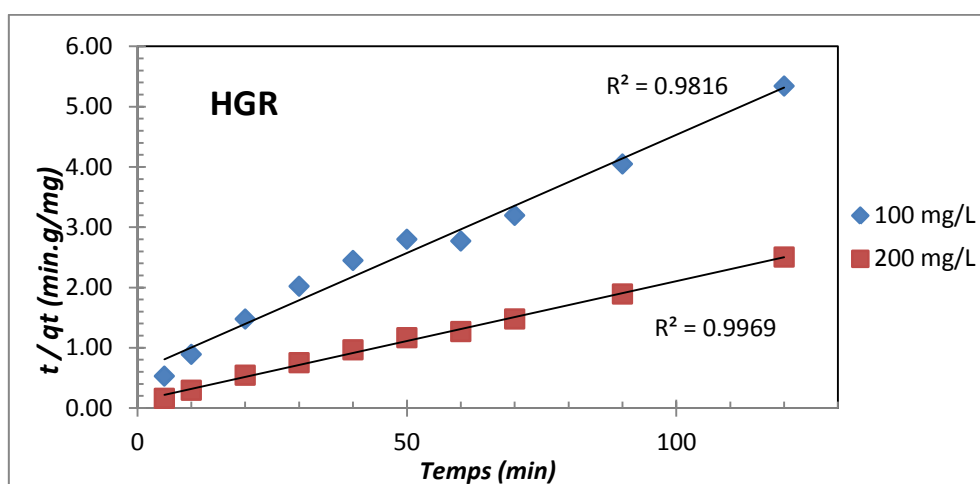


Figure IV-16 : Application du modèle de pseudo- second ordre pour l'élimination des ions Hg(II) par le HGR

Tableau IV-9 : Constantes de cinétique du modèle de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre pour l'adsorption des ions Hg(II) sur les adsorbants étudiés

	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg/g)	$R^2$	$k_2$ (g/mg.min)	$q_e$ (mg/g)	$R^2$
$C_0$ (100 mg/L)						
GAC	0.0322	6.63	0.9924	0.009	12.64	0.9990
GACS	0.0502	31.21	0.805	0.002	27.32	0.9779
HGR	0.0317	18.83	0.9193	0.003	25.51	0.9816
$C_0$ (200 mg/L)						
GAC	0.0313	22.18	0.9947	0.001	28.24	0.9948
GACS	0.0486	30.54	0.7805	0.003	50.50	0.9950
HGR	0.0438	25.86	0.8994	0.003	50.25	0.9969

Le tableau IV-10 présente les valeurs de quantité absorbée expérimental ( $q_{exp}$ ) et calculée ( $q_{cal}$ ), et de  $\Delta q(\%)$  pour l'adsorption des ions Hg(II) sur le GAC.

**Tableau IV-10 :** Valeurs de quantité absorbée expérimental ( $q_{exp}$ ) et calculée ( $q_{cal}$ ) et de  $\Delta q(\%)$  pour l'adsorption des ions Hg(II) sur le GAC

GAC										
Temps (min)	5	10	20	30	40	50	60	70	90	120
<b><math>C_0 = 100 \text{ mg/L}</math></b>										
$C_e$ (mg/L)	55.96	43.36	32.39	23.96	18.90	14.72	12.45	9.94	8.18	4.78
$q_{exp}$ (mg/g)	5.51	7.08	8.45	9.51	10.14	10.66	10.94	11.26	11.48	11.90
$q_{cal}$ 1 <sup>ère</sup> ordre (mg/g)	-0.14	2.27	4.97	6.98	8.31	9.33	9.98	10.56	11.11	11.76
$q_{cal}$ 2 <sup>ème</sup> ordre (mg/g)	4.58	6.72	8.78	9.77	10.36	10.75	11.03	11.23	11.52	11.78
$\Delta q$ (%) 1 <sup>ère</sup> ordre	34.20									
$\Delta q$ (%) 2 <sup>ème</sup> ordre	5.60									
<b><math>C_0 = 200 \text{ mg/L}</math></b>										
$C_e$ (mg/L)	158.06	135.37	108.94	86.27	63.88	51.69	38.10	29.23	22.79	11.79
$q_{exp}$ (mg/g)	5.24	8.08	11.38	14.22	17.02	18.54	20.24	21.35	22.15	23.53
$q_{cal}$ 1 <sup>ère</sup> ordre (mg/g)	-13.73	-8.15	-0.48	5.54	10.67	13.90	16.85	18.87	20.82	23.01
$q_{cal}$ 2 <sup>ème</sup> ordre (mg/g)	4.52	7.81	12.29	15.19	17.23	18.74	19.90	20.82	22.19	23.54
$\Delta q$ (%) 1 <sup>ère</sup> ordre	120.63									
$\Delta q$ (%) 2 <sup>ème</sup> ordre	4.62									

Les résultats sont présentés dans le tableau IV-9. On peut voir à partir des figures IV-14 à IV-16 que les courbes des GACS et HGR sont linéaires avec des coefficients de détermination supérieurs à 0.97. Cela montre que le modèle de pseudo-second ordre décrit la cinétique d'adsorption pour le GACS et le HGR de manière plus appropriée que le modèle de pseudo-premier ordre, des résultats similaires ont été rapportés [196], confirmant la nature chimique du processus d'adsorption.

Les paramètres cinétiques pour l'adsorption des ions Hg(II) par le GAC ont été calculés, ainsi que les valeurs  $R^2$  obtenues soient proches de 1 pour le modèle pseudo-premier et pseudo-second ordre (tableau IV-9), pour cela nous avons procédé à estimer l'écart-type normalisé  $\Delta q(\%)$  (En utilisant l'équation (IV-8) [211]), les résultats sont présentés dans le tableau IV-10, les valeurs de  $\Delta q(\%)$  moins élevées obtenues pour le modèle pseudo-second ordre indiquent que ce modèle pourrait mieux décrire les données cinétiques expérimentales que le modèle pseudo-premier ordre.

$$\Delta q(\%) = 100 \times \sqrt{\frac{\sum \left[ \frac{(q_{exp} - q_{cal})}{q_{exp}} \right]^2}{(n - 1)}} \quad (IV - 8)$$

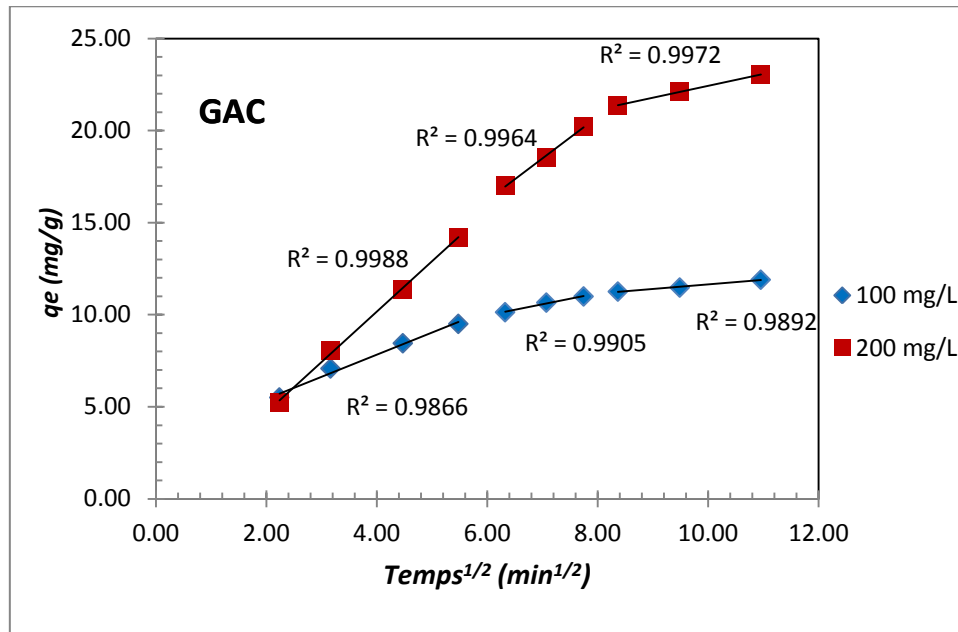


Figure IV-17 : Modèle de diffusion intra-particulaire pour l'élimination des ions Hg(II) par le GAC

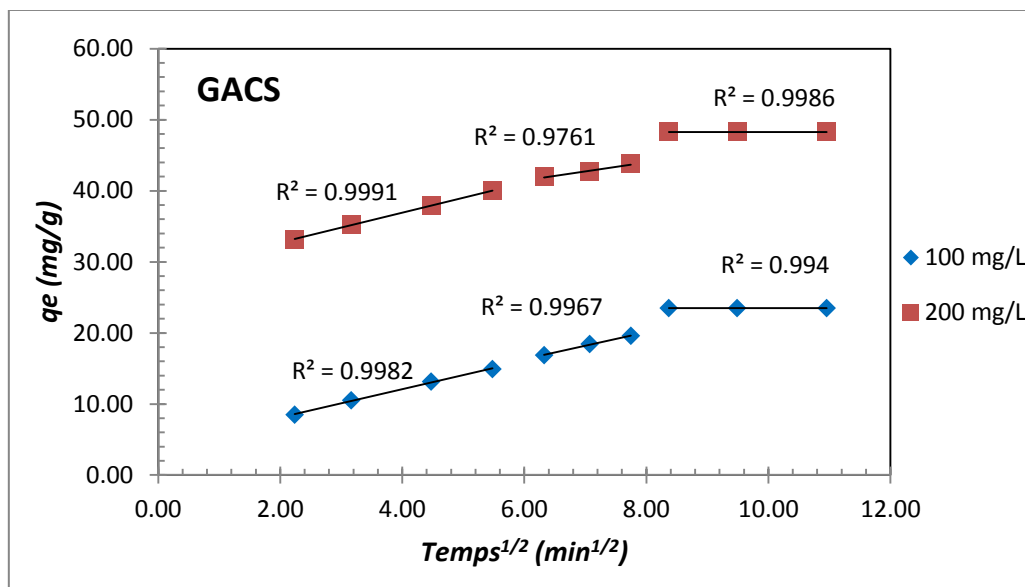
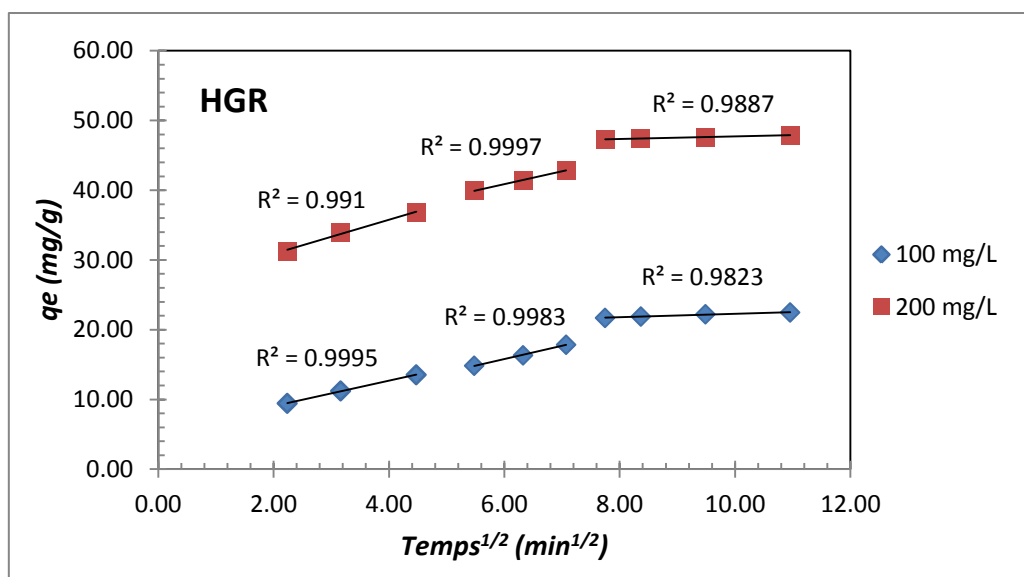


Figure IV-18 : Modèle de diffusion intra-particulaire pour l'élimination des ions Hg(II) par le GACS



**Figure IV-19** : Modèle de diffusion intra-particulaire pour l'élimination des ions Hg(II) par le HGR

Les figures IV-17 à IV-19 présentent le tracé de modèle de diffusion intra-particulaire à deux concentrations utilisées en ions Hg(II) égales à 100 et 200 mg/L.

Afin d'interpréter les données expérimentales, il est nécessaire d'identifier l'étape qui régit le taux d'élimination global dans le processus d'adsorption, pour cela on a appliqué le modèle de diffusion intra-particulaire basé sur la théorie proposée par Weber et Morris [65]. C'est une relation fonctionnelle trouvée empiriquement, commune à la plupart des processus d'adsorption, où l'adsorption varie presque proportionnellement avec de la racine carrée du temps de contact  $t$ . Selon cette théorie:

$$q_t = k_{inti} t^{1/2} + C_i \quad (\text{I-11})$$

Où :  $k_{inti}$  (mg /g.h<sup>1/2</sup>) : le paramètre de vitesse de la phase  $i$ , est obtenu à partir de la pente de la droite de  $q_t$  en fonction à  $t^{1/2}$ .  $C_i$  : l'interception de l'étape  $i$ , donne une idée de l'épaisseur de la couche limite, c'est-à-dire que plus l'interception est grande, plus l'effet de la couche limite est important [217]. Si une diffusion intra-particulaire se produit, alors  $q_t$  en fonction  $t^{1/2}$  sera linéaire et si le tracé passe par l'origine, le processus limitant la vitesse est uniquement dû à la diffusion intra-particulaire. Sinon, un autre mécanisme associé à la diffusion intra-particulaire est également impliqué.

Lorsque le processus d'adsorption est contrôlé par plusieurs mécanismes, un graphe de  $q_t$  en fonction  $t^{1/2}$  sera multilinéaire. Compte tenu de la nature multilinéaire (figure 3) de la

courbe pour l'adsorption des ions Hg(II) sur les adsorbants étudiés, il est proposé que l'adsorption se produise en trois phases. La phase initiale raide représentait la diffusion en surface, la deuxième phase moins raide représentait une adsorption progressive des ions Hg(II) où la diffusion intra-particulaire dans les pores limitait le débit, et la troisième phase où l'équilibre avait été atteinte.

Les paramètres de diffusion intra-particulaire  $k_{int}$  et C et le coefficient de détermination  $R^2$  ont été obtenues à partir de la deuxième portion linéaire (Tableau IV-11).

**Tableau IV-11** : Constantes du modèle de diffusion intra-particulaire et coefficient de détermination  $R^2$  pour l'adsorption des ions Hg(II) sur les adsorbants étudiés

	Diffusion intra-particulaire		
	$k_{int}$ (mg/g.min <sup>0.5</sup> )	C	$R^2$
	$C_0$ (100 mg/L)		
GAC	0.57	6.57	0.9905
GACS	1.92	4.76	0.9967
HGR	1.89	4.49	0.9983
$C_0$ (200 mg/L)			
GAC	2.26	2.65	0.9964
GACS	0.92	36.14	0.9997
HGR	1.85	29.78	0.9997

Comme on peut le voir sur les figures IV-17 à IV-19, la diffusion intra-particulaire est une étape non négligeable dans le processus de l'adsorption des ions Hg(II) sur le GAC, le GACS et le HGR, en particulier après les 50 premières minutes, 70 minutes et une heure respectivement. Ces temps peuvent être expliqués par le déplacement intra-particulaire des molécules de mercure puis la diffusion dans les pores de l'adsorbant, avant d'arriver à la surface où elles seront arrangées en couches le long des fibres [218].

Néanmoins, la réaction chimique sur la surface, qui commence dès les premières minutes de contact et dont les points expérimentaux s'alignent au pseudo-second ordre avec un coefficient de détermination  $R^2$  très élevé, indique que l'étape la plus influente dans l'adsorption des ions Hg(II) sur le GACS et le HGR reste le processus de diffusion intra-

particulière, puisqu'il peut être considéré comme étape limitante qui contrôle le taux de transfert des ions Hg(II) à chaque instant  $t$ .

Toujours d'après les figures au-dessus, il est clair que les courbes qui présentent la quantité adsorbée en fonction de la racine carrée du temps de contact sont des droites avec des coefficients de détermination élevés de 0.99, mais la ligne ne traverse pas l'origine parce que les valeurs des constantes  $C$ , qui sont les points d'intersection sont différentes de zéro et ils sont présentées dans le tableau IV-11. Cela signifie que la diffusion dans les pores n'était pas la seule étape qui contrôle le processus d'adsorption [219, 220].

---

# Conclusion Générale

---

## CONCLUSION GENERALE

Cette thèse a été consacrée à la valorisation d'un déchet végétal (noyaux d'olive) existant sur le territoire national en vue de l'élimination du mercure en phase aqueuse et en phase gazeuse (présent dans le gaz naturel).

La première partie a traité la préparation d'un charbon actif à partir de noyaux d'olive par la méthode d'activation chimique en deux étapes, la pyrolyse avec un agent chimique ( $H_3PO_4$  à 50 %), puis le chauffage à une température de  $750^\circ C$  sous vapeur d'eau. Une gamme de charbons actifs de taille [0.5 - 1.6] mm a été préparée. Une imprégnation avec une quantité prédéterminée de soufre a été effectuée à la température de  $600^\circ C$ , suivie d'un traitement avec de l'acide nitrique.

La deuxième partie a été dédiée à la caractérisation physico-chimique des différents charbons actifs à base des noyaux d'olive préparés : soufré, non-soufré et commercial par plusieurs techniques, il en ressort que la surface spécifique mesurée à l'adsorption d'azote à 77 K pour le GAC, le GACS et le HGR sont de l'ordre de 881, 1028 et  $868\text{ m}^2/\text{g}$ , respectivement. Les valeurs d'indice d'iode de 725 mg/g pour le GAC, 816 mg/g pour le GACS et 683 mg/g pour le HGR, sont en accord avec les résultats obtenus avec les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K. L'indice de bleu de méthylène montre que les trois charbons actifs ont approximativement la même proportion de mésopores et de micropores avec des valeurs d'indice de bleu de méthylène très similaires (169 mg/g, 176 mg/g et 172 mg/g, respectivement, pour le GAC, le GACS et le HGR). Les spectroscopies infrarouge montrent que les principales formes de soufre sur la surface du carbone seraient des molécules de soufre élémentaire ou à chaîne courte. L'analyse thermogravimétrique (ATG) des trois échantillons des charbons actifs montrent une première diminution de la masse au-dessous de  $200^\circ C$ , attribuée à l'élimination de l'eau physisorbée dans les micropores et les mésopores. Cette perte de masse est supérieure à 22% pour le GAC et 11% pour le HGR, pour le GACS la perte de masse est inférieure à 2%, confirmant que ces charbons sont moins hydrophiles car ils contiennent moins de groupes de surface oxygénés. La deuxième petite perte de masse mesurée sur le plateau entre  $170^\circ C$  et  $500^\circ C$  peut être interprétée en termes de décomposition des matières organiques. Une troisième perte de masse dans le domaine  $600^\circ C$ - $1000^\circ C$  correspondant est respectivement égale à 6%, 10% et 9% pour les charbons GAC, HGR et

GACS. Cette dernière peut être attribuée à une oxydation ultime du matériau carboné après une réaction avec le  $H_3PO_4$  à  $T > 650^\circ C$ .

La troisième partie a consisté à étudier le phénomène d'adsorption du mercure en phase gazeuse sur les charbons actifs granulés, préparé et commercial en mode continu (lit fixe). Les résultats montrent que le GAC capte une quantité non négligeable de mercure (151  $\mu g$  de mercure/g de charbon), mais très faible par rapport au GACS (2864  $\mu g/g$ ), pour le HGR la quantité a été estimée à 2414  $\mu g/g$ , il est clair que la performance du charbon actif imprégné de soufre dans l'adsorption du mercure est fortement liée aux propriétés texturales et chimiques du soufre et du carbone. Une fois que les molécules de mercure en phase vapeur traversent les pores de charbon actif (jusqu'à 2 nm) se fixent sur sa surface, elles peuvent se combiner avec le carbone pour former l'intermédiaire, puis réagir avec du soufre, où elles peuvent réagir directement avec du soufre.

Dans la quatrième partie, nous avons étudié le phénomène d'adsorption du mercure en phase aqueuse sur les charbons actifs granulés, préparés et commercial en mode discontinu (Batch). Les résultats de l'adsorption du mercure en phase aqueuse par les différents adsorbants ont montré que la rétention de ces molécules est achevée au bout d'un temps d'équilibre égal à 120 minutes, pour tous les adsorbants. L'étude de l'effet du pH a montré que le taux d'élimination a atteint son maximum à  $pH > 5$  pour le GAC et  $pH > 6$  pour le GACS et le HGR. L'effet de la concentration initiale et de la température a aussi été examiné.

Les paramètres thermodynamiques ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  et  $\Delta G$ ) ont été estimés dans la plage des concentrations initiales des ions  $Hg(II)$ , le processus d'adsorption sur les différents adsorbants se fait avec des réactions spontanées et favorables ( $\Delta G < 0$ ), les valeurs de l'enthalpie ( $\Delta H$ ) négative, montrent que les réactions sont exothermiques, sauf dans le cas du GAC où on remarque une valeur de l'enthalpie ( $\Delta H$ ) positives ce qui implique que c'est un processus endothermique. Les valeurs de la chaleur d'adsorption obtenues pour GACS et HGR sont  $> 50$  kJ/mol indiquant un phénomène d'adsorption chimique, par contre la valeur de la chaleur d'adsorption obtenue pour le GAC confirme que les interactions avec les ions de mercure sont de nature physique (adsorption physique,  $\Delta H < 50$  kJ/mol).

Les isothermes d'adsorption des ions mercuriques par tous les adsorbants suivent le sous-groupe (II) de type (L) selon la classification de Giles et al., et les résultats de la modélisation suivent les isothermes de Freundlich et de Redlich-Peterson pour le GAC,

l'ajustement est légèrement meilleur pour le modèle de Freundlich, suivi de l'isotherme de Sips pour GACS et de l'isotherme de Langmuir pour le HGR. L'effet de l'imprégnation du soufre augmente considérablement l'efficacité de rétention des ions Hg(II).

Les capacités d'adsorption des différents charbons actifs granulés sont égales à 122.97, 639.45 et 319.88 mg/g pour les charbons GAC, HGR et GACS, respectivement.

L'analyse des données de la cinétique a montré que l'adsorption des ions mercuriques est contrôlée par le modèle du pseudo-second ordre pour tous les adsorbants, et la diffusion intra particulaire est une étape non négligeable dans le processus de l'adsorption des ions Hg(II) sur le GAC, le GACS et le HGR.

En résumé, dans ces conditions, les noyaux d'olive sont des bons précurseurs pour la fabrication d'un charbon activé avec une surface spécifique importante et une structure parfaitement poreuse qui lui confère de bonnes capacités adsorbantes.

Ce travail a montré la possibilité de préparer dans nos laboratoires un charbon actif issu des noyaux d'olive ayant une efficacité certaine pour l'élimination du mercure dans le gaz naturel et dans les solutions aqueuses, la matière première du charbon étant un déchet provenant de noyaux d'olive est économique.

Cette thèse ouvre un certain nombre de perspectives relatives à la recherche, qui portent sur la nécessité de :

- Tester d'autres modalités de modification des matériaux ;
- Etudier la devenir des charbons actifs chargés en mercure ;
- Etudier la régénération des échantillons de charbon actif qui doit être effectué pour améliorer la faisabilité économique ;
- Le mercure forme des complexes dans les systèmes d'eaux usées réelles et se trouve rarement sous forme ionique. Par conséquent, l'étude de l'efficacité des adsorbants à base de charbon actif utilisant les eaux usées industrielles semble être une priorité ;
- Étudier la force ionique sur l'adsorption des ions Hg(II) (la présence d'autres composés métalliques)

## 1. Publication dans des revues internationale

### *Removal of Mercury from Natural Gas by a New Activated Adsorbent from Olive Stones [221]*

Mohammed Amin Chemrak<sup>1</sup>, Nouredine Benderdouche<sup>1</sup>, Benaouda Bestani<sup>1</sup>, Mokhtar Benzekri Benallou<sup>1</sup>, Benoît Cagnon<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires SEAMM, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, Algérie

<sup>2</sup>ICMN– Interfaces Confinement Matériaux Nanostructures, UMR 7374-CNRS, Université d'Orléans, 1B rue de la Ferrollerie, CS 40059, 45071 Orléans Cedex 2, France.

#### **ABSTRACT**

This study was devoted to the valorization of a plant waste (olive stones): that is widely available in Mediterranean countries in order to remove mercury from natural gas. The raw material from olive stones was prepared by pyrolysis, chemical activation with phosphoric acid, and physical activation under steam. Two olive stone-based granular activated carbons were prepared: one with the virgin stones, while the other was impregnated with sulphur. After treatment, the adsorbents obtained were characterized by determining the iodine number, the methylene blue index, and by estimating the porous properties by N<sub>2</sub> adsorption at 77 K. Thermogravimetric analysis and infrared spectroscopy analysis were carried out to determine the functional groups before and after mercury adsorption. An experimental study of vapour-phase mercury adsorption by the activated carbons (virgin and sulphur-impregnated) and a comparison with a commercial material (HGR) were performed. The comparison, made by analyzing the adsorption in a continuous mode, showed that the proportion of sulphur and the porosity were important for the removal of mercury. In the conditions used, the mercury adsorption on the ACs studied follows a physisorption mechanism. The results showed that granular activated carbon-based olive stones (sulphur-impregnated) are very efficient to remove mercury (with 2864 mg/g) and also less expensive than commercial activated carbon due to their local availability.

**Keywords:** activated carbon, olive stone, sulphur, adsorption, mercury

## **2. Communications dans des actes de congrès nationaux et internationaux**

- 1<sup>ère</sup> journée scientifique multidisciplinaire relatif à la protection de l'environnement, Centre universitaire de Relizane, Algérie, le 16 Avril 2012. Élimination du mercure en phase gazeuse par charbon actif
- journées d'études de chimie, université de Mascara, Algérie, le 12-13 Mars 2014. Elimination de mercure en phase gazeuse par un nouvel adsorbant activé
- journées nationales scientifiques et techniques, Centre universitaire de Relizane, Algérie, le 28-29 Avril 2014. Elimination de mercure dans le gaz naturel par charbon actif
- Colloque du groupe francophone d'étude des carbones GFEC2014, Nouan le Fuzelier, France, le 12 -15 Mai 2014. Elimination de mercure en phase gazeuse par un nouvel adsorbant activé
- Colloque du la société francophone d'étude des carbones SFEC2016, carqueiranne - Var, France, le 17 - 20 Mai 2016. Elimination de mercure en phase aqueuse par un nouvel adsorbant activé
- Colloque du la société francophone d'étude des carbones SFEC2017, La vieille Perrotine, Sait Pierre d'Oléron, France, le 21 -24 Mai 2017. Elimination de mercure dans le gaz naturel par un nouvel adsorbant activé
- The 1<sup>st</sup> International Congress On Biotechnologies for Sustainable Development (CIBSDD2017), Faculté des sciences, Université M'Hamed Bougara de Boumerdes, Boumerdes, Algeria on October, le 24-25, 2017. Préparation de charbons actifs a partir de noyau d'olive et leurs applications pour élimination de mercure en phase gazeuse
- 1<sup>ère</sup> Ecole d'hiver de formation sur « L'analyse de cycle de vie et l'eco-conception », Faculté des sciences, Université M'Hamed Bougara de Boumerdes, Boumerdes, Algérie, le 18-19 Février 2018. Préparation de charbons actifs a partir de noyau d'olive et leurs applications pour élimination de mercure en phase gazeuse
- 9th North Africa Petroleum Exhibition & Conference, Centre de conventions d'Oran, Algérie, le 25-28 Mars 2018. Mercury removal in natural gas by new activated adsorbent

***Nous avons gagné un prix à cette conférence "NAPEC Young Professionals"***

***Le prix est une adhésion d'un an dans EAGE (Association Européenne des Géoscientifiques et des Ingénieurs).***

- Rencontre Faculté-Entreprise (RFE2018), Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Algérie, Le 12 Avril 2018. Élimination de mercure dans le gaz naturel par un nouvel adsorbant activé
- Journée d'études sur les énergies renouvelables, matériaux et environnement (JEEME'18), Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Ahmed Draia Adrar, Algérie, le 19 Avril 2018. Elimination de mercure dans le gaz naturel par un nouvel adsorbant activé
- 6<sup>ème</sup> Journée de la Recherche Doctoriales, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Algérie, Le 26 Avril 2018. Preparation de charbons actifs a partir de noyau d'olive et leurs applications pour elimination de mercure en phase gazeuse
- 1<sup>ère</sup> journée sur les structures et le développement durable (JSDD'2018), Institut des sciences et de la technologie, Centre universitaire El-Wancharissi de Tissemsilt, Algérie, Le 10 Mai 2018. Preparation de charbons actifs a partir de noyau d'olive et leurs applications pour elimination de mercure en phase gazeuse
- Salon National des Produits de la Recherche, la direction générale de la recherche scientifique et du développement technologique, Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique, SAFEX, Alger, 2-4 Juillet 2018.

---

# Références Bibliographiques

---

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] INVA (INSTITUT NATIONAL DE LA VULGARISATION AGRICOLE), « Agriculture et développement : revue d'information et de vulgarisation », p. 11-53, 2013.
- [2] E. Fernandez, T. A. Centeno, et F. Stoeckli, « Chars and Activated Carbons Prepared from Asturian Apple Pulp », *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 19, n° 8, p. 645-653, oct. 2001.
- [3] M. TERMOUL, « Préparation et caractérisation d'un charbon actif a partir de noyaux d'olive pour l'adsorption de substances organiques et inorganiques », Thèse de Doctorat En Sciences, Université abdelhamid ibn badis de mostaganem (UMAB), Mostaganem, 2009.
- [4] M. D. Bingham, « Field Detection and Implications of Mercury in Natural Gas », *SPE Prod. Eng.*, vol. 5, n° 02, p. 120-124, mai 1990.
- [5] R. Coade et D. Coldham, « The interaction of mercury and aluminium in heat exchangers in a natural gas plants », *Int. J. Press. Vessels Pip.*, vol. 83, n° 5, p. 336-342, mai 2006.
- [6] S. M. Wilhelm, « Risk analysis for operation of aluminum heat exchangers contaminated by mercury », *Process Saf. Prog.*, vol. 28, n° 3, p. 259-266, sept. 2009.
- [7] A. J. Kidnay, W. R. Parrish, et D. G. McCartney, *Fundamentals of Natural Gas Processing*, 2nd Edition. Boca Raton, 2011.
- [8] W. Feng, E. Borguet, et R. D. Vidic, « Sulfurization of a carbon surface for vapor phase mercury removal – II: Sulfur forms and mercury uptake », *Carbon*, vol. 44, n° 14, p. 2998-3004, nov. 2006.
- [9] S. R. Shewchuk, R. Azargohar, et A. K. Dalai, « Elemental Mercury Capture Using Activated Carbon: A Review », *J. Environ. Anal. Toxicol.*, vol. 6, n° 4, p. 1-12, juin 2016.
- [10] G. Corvini, J. Stiltner, et K. Clark, « MERCURY REMOVAL FROM NATURAL GAS AND LIQUID STREAMS », p. 9, 2014.
- [11] A. MAHI, « Fiche Technique : Spécifications Des Eaux Et Des Gaz », Division LQS Complexe GL1/Z, SONATRACH, Bethioua, Oran, TI-03-R01, nov. 2009.
- [12] Calgon Carbon, « MERCURY REMOVAL FROM GAS STREAMS », *Calgon Carbon Corporation*, n° SA-AB1025-1004, p. 4, 2004.
- [13] E. et C. climatique Canada, « Sources de mercure : aperçu », *aem*, 09-janv-2007. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/polluants/mercure-environnement/preoccupations-sante/sources.html>. [Consulté le: 03-sept-2018].
- [14] United Nations Environment Programme, « Second session of the intergovernmental negotiating committee to prepare a global legally binding instrument on mercury (INC2) », Chiba, Japan, 2011.
- [15] Yann, « Le mercure », *Superprof Ressources*, 15-mars-2017. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.superprof.fr/ressources/physique-chimie/tout-niveau/tableau-periodique/mercure.html>.
- [16] J. F. Thomassin, S. Touzé, et P. Baranger, « Le mercure et ses composés. Comportement dans les sols, les eaux et les boues de sédiments », BRGM/RP51890-FR. Orléans, France: Bureau de Recherches Géologiques et Minières, 2003.
- [17] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2009–2010, 90th ed.*, 90<sup>e</sup> éd., vol. 131. Boca Raton, 2009.
- [18] B. Cordero *et al.*, « Covalent radii revisited », *Dalton Trans.*, vol. 0, n° 21, p. 2832-2838, mai 2008.

- [19] IFA, « Mercury », *GESTIS Substance Database*. German, p. 25, 2010.
- [20] *Comite international des poids et mesures: Proces verbaux de la 78e session 1989 : Tome 57.*, 78<sup>e</sup> éd., 57 vol. Sevres: Bureau International des Poids et Mesures, 1989.
- [21] W. S. Mark, « Mercury in Petroleum and Natural Gas: Estimation of Emissions from Production, Processing, and Combustion », *Natl. Serv. Cent. Environ. Publ. NSCEP*, p. 3, oct. 2001.
- [22] M. Abai *et al.*, « An ionic liquid process for mercury removal from natural gas », *Dalton Trans.*, vol. 44, n° 18, p. 8617-8624, avr. 2015.
- [23] S. Salyer, *Essential Emergency Medicine - 1st Edition: For the Healthcare Practitioner*. 2007.
- [24] UNEP, « Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport », UNEP Division of Technology, Industry and Economics, Geneva, Switzerland, 2013.
- [25] H. Brusset, « Chimie Minérale : Mercure », *Masson*, vol. 5, p. 274, 1977.
- [26] M. M. Boufares, « L'Algérie, le Maghreb et l'approvisionnement énergétique de l'Europe », *Fondation Res Publica | Think tank*, 14-déc-2004. [En ligne]. Disponible sur: [https://www.fondation-res-publica.org/L-Algerie-le-Maghreb-et-l-approvisionnement-energetique-de-l-Europe\\_a46.html](https://www.fondation-res-publica.org/L-Algerie-le-Maghreb-et-l-approvisionnement-energetique-de-l-Europe_a46.html).
- [27] S. PARANHOS, « APPROCHE MULTI-ÉCHELLES DES ÉMISSIONS D'UN PROCÉDÉ D'ÉLABORATION DES ENROBÉS A CHAUD », Doctorat, Université De Rouen, 2007.
- [28] E. Universalis, « MERCURE, élément chimique », *Encyclopædia Universalis*, 2012. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.universalis.fr/encyclopedie/mercure-element-chimique/>. [Consulté le: 03-sept-2018].
- [29] S. Mokhatab, *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing*, 1<sup>re</sup> éd. Burlington: Gulf Professional Publishing, 2006.
- [30] D. R. Nelson, « Mercury Attack of Brazed Aluminum Heat Exchangers in Cryogenic Gas Service », in *Gas Processors Association*, New Orleans; LA, vol. 73, p. 178-183, 1993.
- [31] A. Rojey, *Le gaz naturel: production, traitement, transport*. Ed. Technip, 1994.
- [32] P. Courty, P. Dufresne, J.-P. Boitiaux, et G. B. C. Martino, « Process for eliminating mercury and possibly arsenic in hydrocarbons », EP0463044A1, 1992.
- [33] C. Cameron, B. Didillon, D. Benayoun, et M. Dorbon, « Mercury: A trace contaminant in natural gas and natural gas liquids », in *Eurogas*, 1996, vol. 96.
- [34] W. W. Bodle, *Considerations for Mercury in LNG Operations*. Institute of gas technology, 1980.
- [35] A. Dąbrowski, « Adsorption — from theory to practice », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 93, n° 1, p. 135-224, oct. 2001.
- [36] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, et K. S. W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. Academic Press, 2013.
- [37] A. Talidi, « Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée », Doctorat, Université Mohammed V – AGDAL, Rabat, Maroc, 2006.
- [38] M. E. F. Ibañez, « Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous », Doctorat, Université de Granada, Espagne, 2002.
- [39] J. Haber, « Manual on catalyst characterization (Recommendations 1991) », *Pure Appl. Chem.*, vol. 63, n° 9, p. 1227-1246, 1991.

- [40] D. H. Everett, « Manual of Symbol and Terminology for Physicochemical Quantities and Units : Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry », *Pure Appl Chem*, vol. 31, p. 579–638, 1972.
- [41] J. Rouquerol *et al.*, « Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report) », *Pure Appl. Chem.*, vol. 66, n° 8, p. 1739–1758, 1994.
- [42] K. S. W. Sing *et al.*, « Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) », *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, n° 4, p. 603–619, 1985.
- [43] E. Robens, « Some intriguing items in the history of adsorption », in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 87, J. Rouquerol, F. Rodríguez-Reinoso, K. S. W. Sing, et K. K. Unger, Éd. Elsevier, 1994, p. 109-118.
- [44] V. R. Deitz, « Bibliography of solid adsorbents », *US Cane Sugar Refin. Bone Char Manuf. Natl. Bur. Stand.*, 1944.
- [45] S. D. Forrester et C. H. Giles, « GAS-SOLID ADSORPTION ISOTHERM—A HISTORICAL SURVEY UP TO 1918 », *CHEM IND 24 JULY 1971–30– 831-839*, 1971.
- [46] H. Kaiser, « Condensation of Gases on Free Surfaces », *Wiedl Ann*, p. 451-465, 1881.
- [47] R. M. Barrer, *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves*. London ; New York: Academic Press, 1978.
- [48] R. M. Barrer, « Specificity in physical sorption », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 21, n° 4, p. 415-434, avr. 1966.
- [49] A. V. Kiselev, « Non-specific and specific interactions of molecules of different electronic structures with solid surfaces », *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 40, n° 0, p. 205-218, janv. 1965.
- [50] A. Manceau, M. A. Marcus, et N. Tamura, « Quantitative Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments by Synchrotron X-ray Techniques », *Rev. Mineral. Geochem.*, vol. 49, n° 1, p. 341-428, janv. 2002.
- [51] H. G. Karge et J. Weitkamp, Éd., *Adsorption and Diffusion*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2008.
- [52] H. Montacer, « Contribution à l'étude du devenir de la terbuthylazine dans le sol et l'eau », Doctorat, Université Mohammed V – AGDAL, Rabat, Maroc, 1999.
- [53] M. BENZEKRI BENALLOU, « Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif granulé en mode continu et discontinu », Magister, Université abdelhamid ibn badis de mostaganem (UMAB), Mostaganem, Algérie, 2008.
- [54] A. Lambiotte, « Process of continuous carbonization », US2289917A, 14-juill-1942.
- [55] H. von Blucher et E. de Ruiter, « Process for producing granulated activated carbon », US5977016A, 1999.
- [56] M. MEDJAHDI, « Préparation d'un monolithe carboné pour l'élimination d'une matière organique polluante », Doctorat, Université abdelhamid ibn badis de mostaganem (UMAB), Mostaganem, Algérie, 2016.
- [57] N. Benderdouche, « Activation d'un précurseur naturel en vue de l'adsorption de cuivre, nickel et acide acétique. », Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf El Mnaouar, Oran, 2004.
- [58] D. Guignard, *L'ESSENTIEL DE LA CINÉTIQUE ET THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE*. Ellipses Marketing, 1992.
- [59] J. De Laat, « Cours Adsorption sur charbon actif ». Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, 2014.
- [60] « Etude sur les coûts de la réduction des rejets de substances toxiques – Fiches Traitements », Groupe IRH Environnement, France, sept. 2011.

- [61] P. K. Malik, « Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36 », *Dyes Pigments*, vol. 56, n° 3, p. 239-249, mars 2003.
- [62] S. K. Lagergren, « About the theory of so-called adsorption of soluble substances », *Sven Vetenskapsakad Handlingar*, vol. 24, p. 1–39, 1898.
- [63] Y. S. Ho et G. McKay, « Sorption of dye from aqueous solution by peat », *Chem. Eng. J.*, vol. 70, n° 2, p. 115-124, juin 1998.
- [64] Y. S. Ho et G. McKay, « Pseudo-second order model for sorption processes », *Process Biochem.*, vol. 34, n° 5, p. 451-465, juill. 1999.
- [65] W. J. Weber et J. C. Morris, « Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution », *J. Sanit. Eng. Div.*, vol. 89, n° 2, p. 31-60, 1963.
- [66] N. Sedira, « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes », Magister, University of Souk Ahras, Souk Ahras, 2013.
- [67] E. Mechrafi, « Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux », Doctorat, Université Mohammed V – AGDAL, Rabat, Maroc, 2002.
- [68] M. Mekaoui, « Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau », Doctorat, Université Mohammed V – AGDAL, Rabat, Maroc, 2001.
- [69] F. L. Slejko, *Adsorption technology. A step-by-step approach to process evaluation and application*. New York: Marcel Dekker, 1985.
- [70] R. C. BANSAL et M. Goyal, *Activated carbon adsorption*. Taylor & Francis Group, LLC. United States of America, 2005.
- [71] M. T. Raad, « Equilibrium and Thermodynamics Studies for the adsorption of methane on SWCNTs Using Molecular Dynamics Simulations », in *ResearchGate*, Iran, 2015, p. 59.
- [72] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, et D. Smith, « 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids », *J. Chem. Soc. Resumed*, vol. 0, n° 0, p. 3973-3993, janv. 1960.
- [73] J. Oscik, *Adsorption*. Chichester : New York: E. Horwood ; Halsted Press, 1982.
- [74] M. Suzuki, *Adsorption engineering*. Kodansha, 1990.
- [75] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, et E. Teller, « On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 62, n° 7, p. 1723-1732, juill. 1940.
- [76] T. L. Hill, « Corresponding States in Multilayer Step Adsorption. », *J. Phys. Chem.*, vol. 59, n° 10, p. 1065-1067, oct. 1955.
- [77] M. H. Polley, W. D. Schaeffer, et W. R. Smith, « Development of Stepwise Isotherms on Carbon Black Surfaces », *J. Phys. Chem.*, vol. 57, n° 4, p. 469-471, avr. 1953.
- [78] E. Greenhalgh et E. Redman, « Stepped isotherms on carbons », *J. Phys. Chem.*, vol. 71, n° 4, p. 1151-1152, mars 1967.
- [79] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, et M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Springer Netherlands, 2004.
- [80] D. A.O, « Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn 2+ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk », *IOSR J. Appl. Chem.*, vol. 3, n° 1, p. 38-45, 2012.
- [81] D. O. Cooney, *Adsorption design for wastewater treatment*. Boca Raton, Fl. : Lewis Publishers, 1999.

- [82] O. Redlich et D. L. Peterson, « A Useful Adsorption Isotherm », *J. Phys. Chem.*, vol. 63, n° 6, p. 1024-1024, juin 1959.
- [83] R. Sips, « On the Structure of a Catalyst Surface », *J. Chem. Phys.*, vol. 16, n° 5, p. 490-495, mai 1948.
- [84] E. Díaz, S. Ordóñez, et A. Vega, « Adsorption of volatile organic compounds onto carbon nanotubes, carbon nanofibers, and high-surface-area graphites », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 305, n° 1, p. 7-16, janv. 2007.
- [85] A. Günay, E. Arslankaya, et İ. Tosun, « Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics », *J. Hazard. Mater.*, vol. 146, n° 1, p. 362-371, juill. 2007.
- [86] C. Nguyen et D. D. Do, « The Dubinin–Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description », *Carbon*, vol. 39, n° 9, p. 1327-1336, août 2001.
- [87] H. Marsh et B. Rand, « Adverse criticism of the use of the t-plot to characterize microporosity », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 33, n° 3, p. 478-479, juill. 1970.
- [88] J. W. Patrick, *Porosity in carbons : characterization and applications*. London : Edward Arnold, 1995.
- [89] J. J. Rooney, « The compensation effect—A thermodynamic paradox », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 123, n° 2, p. N10-N11, mars 1995.
- [90] S. Brunauer, P. H. Emmett, et E. Teller, « Adsorption of Gases in Multimolecular Layers », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, n° 2, p. 309-319, févr. 1938.
- [91] S. D. Faust et O. M. Aly, *Adsorption Processes for Water Treatment*. Elsevier, 2013.
- [92] D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. United States: John Wiley and Sons Ltd, 1984.
- [93] D. M. Young et A. D. Crowell, *Physical adsorption of gases*. London: Butterworths, 1962.
- [94] F. Fontana, « Encyclopedia of surface and colloid science », *Mem. Mat Soc Ital Sci*, vol. 679, 1777.
- [95] C. W. Scheele, J. R. Forster, J. Priestley, R. Kirwan, et T. Bergman, *Chemical observations and experiments on air and fire*. Londres: printed for J. Johnson, 1780.
- [96] N. T. De Saussure, « Observations sur l'absorption des gaz par différents corps », *NT Gilberts Annu.*, vol. 47, p. 113–8, 1814.
- [97] E. Mitscherlich, *Annalen der Physik und Chemie*. J.A. Barth., 1843.
- [98] S. J. Gregg et K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2<sup>e</sup> éd. London: Academic Press, 1982.
- [99] G. A. Instruments, « External and Internal Surface Area of Porous Materials », *Gas Adsorption Technology*, 08-janv-2016. .
- [100] A. J. Fletcher, « POROSITY AND SORPTION BEHAVIOUR », *Adsorption*, 2008. .
- [101] A. BUSSY, « Mémoire sur le charbon , considéré comme matière décolorante », *J. Pharm. Sci. Accessoires*, vol. 8, p. 22, 1822.
- [102] I. Langmuir, « THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 38, n° 11, p. 2221-2295, nov. 1916.
- [103] R. C. Bansal, J.-B. Donnet, et F. Stoeckli, *Active carbon*. New York: Marcel Dekker, 1988.
- [104] E. G. Doying, « Activation of textile forms of carbon », US3256206A, 14-juin-1966.
- [105] E. M. Peters, « Heat-resistant black fibers and fabrics derived from rayon », US3235323A, 15-févr-1966.
- [106] A. Bailey et F. A. P. Maggs, « Improvements in the manufacture of carbon », GB1301101A, 29-déc-1972.

- [107] B. McEnaney, « Adsorption and structure in microporous carbons », *Carbon*, vol. 26, n° 3, p. 267-274, janv. 1988.
- [108] K. C. Ng, M. Burhan, M. W. Shahzad, et A. B. Ismail, « A Universal Isotherm Model to Capture Adsorption Uptake and Energy Distribution of Porous Heterogeneous Surface », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, p. 10634, sept. 2017.
- [109] R. Meyers, *Coal Structure*. London ; New York: Academic Press, 1982.
- [110] M. M. Dubinin, *Characterisation of Porous Solids*, vol. 1. London ; New York: Society of Chemical Industries, 1979.
- [111] R. Evans et P. Tarazona, « Theory of Condensation in Narrow Capillaries », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 52, n° 7, p. 557-560, févr. 1984.
- [112] R. Evans, « The nature of the liquid-vapour interface and other topics in the statistical mechanics of non-uniform, classical fluids », *Adv. Phys.*, vol. 28, n° 2, p. 143-200, avr. 1979.
- [113] J. Toth, *Adsorption: Theory, Modeling, and Analysis*, 1 édition. New York: Marcel Dekker, 2002.
- [114] N. A. Seaton, J. P. R. B. Walton, et N. Quirke, « A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements », *Carbon*, vol. 27, n° 6, p. 853-861, janv. 1989.
- [115] C. Lastoskie, K. E. Gubbins, et N. Quirke, « Pore size heterogeneity and the carbon slit pore: a density functional theory model », *Langmuir*, vol. 9, n° 10, p. 2693-2702, oct. 1993.
- [116] C. Lastoskie, K. E. Gubbins, et N. Quirke, « Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach », *J. Phys. Chem.*, vol. 97, n° 18, p. 4786-4796, mai 1993.
- [117] J. P. Fraissard et C. W. Conner, *Physical Adsorption: Experiment, Theory, and Applications*. Springer Science & Business Media, 1997.
- [118] P. Tarazona, « Free-energy density functional for hard spheres », *Phys. Rev. A*, vol. 31, n° 4, p. 2672-2679, avr. 1985.
- [119] Z. Xu, J. Cai, et B. Pan, « Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems », *J. Zhejiang Univ. Sci. A*, vol. 14, n° 3, p. 155-176, mars 2013.
- [120] C. Manole Creanga, « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) », PhD Thesis, L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE, France, 2007.
- [121] P. le Cloirec, *Adsorption en Traitement de l'air*. Ed. Techniques Ingénieur, 2003.
- [122] M. BENADJEMIA, « Production de biocarburant à partir de déchets végétaux par distillation solaire », Doctorat, Université abdelhamid ibn badis de mostaganem (UMAB), Mostaganem, Algérie, 2011.
- [123] A. Berrazoum, « Application des biomasses pour l'élimination de polluants des eaux usées », Doctorat, Université Mustapha Stambouli de Mascara, Algérie, 2017.
- [124] M. G. Lussier, J. C. Shull, et D. J. Miller, « Activated carbon from cherry stones », *Carbon*, vol. 32, n° 8, p. 1493-1498, janv. 1994.
- [125] T. Otowa, R. Tanibata, et M. Itoh, « Production and adsorption characteristics of MAXSORB: High-surface-area active carbon », *Gas Sep. Purif.*, vol. 7, n° 4, p. 241-245, janv. 1993.
- [126] L. Robert, « Généralités sur l'adsorption », p. J2780-2040, 1997.
- [127] D.-98 ASTM, « Standard Test Method for Determination of Particle Size of Powdered Activated Carbon by Air Jet Sieving », *ASTM Int. West Conshohocken PA*, 2013.

- [128] B. Bestani, « Amélioration du pouvoir d'adsorption d'une plante Saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganique », Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf El Mnaouar, Oran, 2005.
- [129] *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th éd., vol. 17. Kirk-Othmer, 2005.
- [130] K. Gergova, N. Petrov, et S. Eser, « Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis », *Carbon*, vol. 32, n° 4, p. 693-702, janv. 1994.
- [131] H. Teng et S.-C. Wang, « Preparation of porous carbons from phenol-formaldehyde resins with chemical and physical activation », *Carbon*, vol. 38, n° 6, p. 817-824, janv. 2000.
- [132] M. Whittaker et L. Grindstaff, « Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder », US3822218A, 02-juill-1974.
- [133] C.-L. Teng et F.-S. Wang, « Intermittent continuous method for recovering refined activated carbon from waste tires and the like and the device therefor », US5976484A, 02-nov-1999.
- [134] N. R. Khalili, H. Arastoopour, et L. K. Walhof, « Synthesizing carbon from sludge », US6030922A, 29-févr-2000.
- [135] A. Namane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, et A. Hellal, « Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> », *J. Hazard. Mater.*, vol. 119, n° 1, p. 189-194, mars 2005.
- [136] L. B. Khalil, « Adsorption Characteristics of Activated Carbon Obtained from Rice Husks by Treatment with Phosphoric Acid », *Adsorpt. Sci. Technol.*, juill. 2016.
- [137] F. Rodríguez-Reinoso, J. M. Martín-Martínez, M. Molina-Sabio, I. Pérez-Lledó, et C. Prado-Burguete, « A comparison of the porous texture of two CO<sub>2</sub> activated botanic materials », *Carbon*, vol. 23, n° 1, p. 19-24, janv. 1985.
- [138] J. Laine et A. Calafat, « Factors affecting the preparation of activated carbons from coconut shell catalized by potassium », *Carbon*, vol. 29, n° 7, p. 949-953, janv. 1991.
- [139] H. M. Mozammel, O. Masahiro, et B. Sc, « Activated charcoal from coconut shell using ZnCl<sub>2</sub> activation », *Biomass Bioenergy*, vol. 22, n° 5, p. 397-400, mai 2002.
- [140] F. Rodríguez-Reinoso et M. Molina-Sabio, « Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview », *Carbon*, vol. 30, n° 7, p. 1111-1118, janv. 1992.
- [141] M. Ahmedna, « Granular activated carbons from agricultural by-products: Preparation, properties, and application in cane sugar refining », p. 57, 2000.
- [142] R. Shawabkeh, D. A. Rockstraw, et R. K. Bhada, « Activated carbon feedstock », US6225256B1, 01-mai-2001.
- [143] K. Kia Mayeko, M. Wa Muanda, N. Vesituluta, M. Eyul'anki, et N. Panzu, « Adsorption de bleu de méthylène en solution aqueuse sur charbon actif obtenu à partir des sciures végétales : préparation et caractérisation du charbon actif », *AGROPOLIS Award for Research in Urban Agriculture / Bourse AGROPOLIS de recherche en agriculture urbaine*, 2004.
- [144] W. M. Mukana et K. M. Kikuani, « Préparation des charbons actifs à partir des sciures de bagasse de canne à sucre, des bois de Ntola et lifaki imprégnés dans des solutions de soude caustique », présenté à Rev. Cong. Sci. Nucl, 2000, vol. 16, p. 84-92.
- [145] J.-M. Haguenoer et D. Furon, *Toxicologie et hygiène industrielles*, 3<sup>e</sup> éd., vol. 1. Paris: ERREUR PERIMES Technique et documentation, 1983.

- [146] M. M. Tang et R. Bacon, « Carbonization of cellulose fibers—I. Low temperature pyrolysis », *Carbon*, vol. 2, n° 3, p. 211-220, déc. 1964.
- [147] M. Termoul, B. Bestani, N. Benderdouche, M. Belhakem, et E. Naffrechoux, « Removal of Phenol and 4-Chlorophenol from Aqueous Solutions by Olive Stone-Based Activated Carbon », *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 24, n° 5, p. 375-388, juin 2006.
- [148] M. Benadjemia, L. Millière, L. Reinert, N. Benderdouche, et L. Duclaux, « Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves », *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, n° 6, p. 1203-1212, juin 2011.
- [149] B. Bestani, N. Benderdouche, B. Benstaali, M. Belhakem, et A. Addou, « Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant », *Bioresour. Technol.*, vol. 99, n° 17, p. 8441-8444, nov. 2008.
- [150] A. Salima, B. Benaouda, B. Noureddine, et L. Duclaux, « Application of *Ulva lactuca* and *Systoceira stricta* algae-based activated carbons to hazardous cationic dyes removal from industrial effluents », *Water Res.*, vol. 47, n° 10, p. 3375-3388, juin 2013.
- [151] A. Reffas *et al.*, « Carbons prepared from coffee grounds by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL », *J. Hazard. Mater.*, vol. 175, n° 1, p. 779-788, mars 2010.
- [152] R. D. Vidic, « Development of novel activated carbon-based adsorbents for the control of mercury emissions from coal-fired power plants », PhD Thesis, Federal Energy Technology Center, Morgantown, WV (US); Federal Energy Technology Center, Pittsburgh, PA (US), Pittsburgh, 1999.
- [153] « Removal of Mercury from Coal-Derived Synthesis Gas », Western Research Institute, United States, DE-FC26-98FT40322, sept. 2005.
- [154] S. H. Lee, Y. J. Rhim, S. P. Cho, et J. I. Baek, « Carbon-based novel sorbent for removing gas-phase mercury », *Fuel*, vol. 85, n° 2, p. 219-226, janv. 2006.
- [155] P. L. J. Walker, *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 6. New York: MARCEL DEKKER INC, 1970.
- [156] Y. Yao, V. Velpari, et J. Economy, « Design of sulfur treated activated carbon fibers for gas phase elemental mercury removal », *Fuel*, vol. 116, p. 560-565, janv. 2014.
- [157] A. S. for Testing et Materials, « Annual Book of ASTM Standards: Method of Test for Trace Quantities of Total Sulfur (Wickbold and Beckman Combustion Apparatus) », 1987.
- [158] M. A. CHEMRAK, « Elimination du Mercure Dans Le Gaz Naturel Par Charbon Actif Imprégné », Magister, Université abdelhamid ibn badis de mostaganem (UMAB), Mostaganem, Algérie, 2010.
- [159] J. F. MAREC, « Fabrication et caractérisation d'un charbon actif rustique issu de la biomasse », Doctorat, Université de Technologie de Compiègne, France, 1996.
- [160] A. Guillot, F. Stoeckli, et Y. Bauguil, « The Microporosity of Activated Carbon Fibre KF1500 Assessed by Combined CO<sub>2</sub> Adsorption and Calorimetry Techniques and by Immersion Calorimetry », *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 18, n° 1, p. 1-14, févr. 2000.
- [161] I. Ghouma, M. Jeguirim, S. Dorge, L. Limousy, C. Matei Ghimbeu, et A. Ouederni, « Activated carbon prepared by physical activation of olive stones for the removal of NO<sub>2</sub> at ambient temperature », *Comptes Rendus Chim.*, vol. 18, n° 1, p. 63-74, janv. 2015.
- [162] W. Liu, R. D. Vidić, et T. D. Brown, « Optimization of Sulfur Impregnation Protocol for Fixed-Bed Application of Activated Carbon-Based Sorbents for Gas-Phase Mercury Removal », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, n° 4, p. 531-538, févr. 1998.

- [163] H.-C. Hsi, M. J. Rood, M. Rostam-Abadi, S. Chen, et R. Chang, « Effects of Sulfur Impregnation Temperature on the Properties and Mercury Adsorption Capacities of Activated Carbon Fibers (ACFs) », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, n° 13, p. 2785-2791, juill. 2001.
- [164] F. Rodríguez-reinoso, « The role of carbon materials in heterogeneous catalysis », *Carbon*, vol. 36, n° 3, p. 159-175, janv. 1998.
- [165] S. Vitolo et R. Pini, « Deposition of sulfur from H<sub>2</sub>S on porous adsorbents and effect on their mercury adsorption capacity », *Geothermics*, vol. 28, n° 3, p. 341-354, juin 1999.
- [166] I.-R. Ie, C.-H. Hung, Y.-S. Jen, C.-S. Yuan, et W.-H. Chen, « Adsorption of vapor-phase elemental mercury (Hg<sub>0</sub>) and mercury chloride (HgCl<sub>2</sub>) with innovative composite activated carbons impregnated with Na<sub>2</sub>S and S<sub>0</sub> in different sequences », *Chem. Eng. J.*, vol. 229, p. 469-476, août 2013.
- [167] K. W. Sykes et P. White, « The reactions of carbon with sulphur compounds. Part 4. Adsorption of gaseous sulphur and carbon disulphide by charcoal », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 52, n° 0, p. 660-671, janv. 1956.
- [168] C. Hampton, D. Demoin, et R. E. Glaser, « Vibrational spectroscopy tutorial: sulfur and phosphorus », *Org. Spectrosc.*, 2010.
- [169] C. Bouchelta, M. S. Medjram, O. Bertrand, et J.-P. Bellat, « Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 82, n° 1, p. 70-77, mai 2008.
- [170] O. A. Ioannidou, A. A. Zabaniotou, G. G. Stavropoulos, M. A. Islam, et T. A. Albanis, « Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticide adsorption », *Chemosphere*, vol. 80, n° 11, p. 1328-1336, sept. 2010.
- [171] A. Berrazoum, R. Marouf, F. Ouadjenia, et J. Schott, « Bioadsorption of a reactive dye from aqueous solution by municipal solid waste », *Biotechnol. Rep.*, vol. 7, p. 44-50, sept. 2015.
- [172] C. J. Pouchert, « The Aldrich Library of FT-IR Spectra Vapor Phase Edition I, Aldrich Chemical Company », *Inc Milwaukee WI*, vol. 1, p. 256C, 1989.
- [173] Z. Zhang, Y. Eom, M. J. Lee, et T. G. Lee, « Application of a sorbent trap system to gas-phase elemental and oxidized mercury analysis », *Chemosphere*, vol. 154, p. 293-299, juill. 2016.
- [174] A. Fuente-Cuesta, M. Diaz-Somoano, M. A. Lopez-Anton, et M. R. Martinez-Tarazona, « Oxidised mercury determination from combustion gases using an ionic exchanger », *Fuel*, vol. 122, p. 218-222, avr. 2014.
- [175] H. Wang, Y. Duan, Y. Li, Y. Xue, et M. Liu, « Investigation of mercury emission and its speciation from an oxy-fuel circulating fluidized bed combustor with recycled warm flue gas », *Chem. Eng. J.*, vol. 300, p. 230-235, sept. 2016.
- [176] B. Shen, Z. Liu, H. Xu, et F. Wang, « Enhancing the absorption of elemental mercury using hydrogen peroxide modified bamboo carbons », *Fuel*, vol. 235, p. 878-885, janv. 2019.
- [177] T. Abbas *et al.*, « Mercury capture from natural gas by carbon supported ionic liquids: Synthesis, evaluation and molecular mechanism », *Fuel*, vol. 177, p. 296-303, août 2016.
- [178] H. Tang *et al.*, « Characteristics of a biomass-based sorbent trap and its application to coal-fired flue gas mercury emission monitoring », *Int. J. Coal Geol.*, vol. 170, p. 19-27, févr. 2017.

- [179] T. M. Bisson *et al.*, « Chemical–mechanical bromination of biomass ash for mercury removal from flue gases », *Fuel*, vol. 108, p. 54-59, juin 2013.
- [180] Y. Xu *et al.*, « Chlorine-Char composite synthesized by co-pyrolysis of biomass wastes and polyvinyl chloride for elemental mercury removal », *Fuel*, vol. 183, p. 73-79, nov. 2016.
- [181] G. Li *et al.*, « Comparative study of element mercury removal by three bio-chars from various solid wastes », *Fuel*, vol. 145, p. 189-195, avr. 2015.
- [182] G. Li, B. Shen, F. Li, L. Tian, S. Singh, et F. Wang, « Elemental mercury removal using biochar pyrolyzed from municipal solid waste », *Fuel Process. Technol.*, vol. 133, p. 43-50, mai 2015.
- [183] G. Li *et al.*, « Removal of element mercury by medicine residue derived biochars in presence of various gas compositions », *J. Hazard. Mater.*, vol. 298, p. 162-169, nov. 2015.
- [184] T. Shu, P. Lu, et N. He, « Mercury adsorption of modified mulberry twig chars in a simulated flue gas », *Bioresour. Technol.*, vol. 136, p. 182-187, mai 2013.
- [185] G. Li, S. Wang, Q. Wu, F. Wang, et B. Shen, « Mercury sorption study of halides modified bio-chars derived from cotton straw », *Chem. Eng. J.*, vol. 302, p. 305-313, oct. 2016.
- [186] J. M. Smith, author. . Van Ness H. C. (Hendrick C., author. . Abbott Michael, et author. . Swihart Mark T. (Mark Thomas, *Introduction to chemical engineering thermodynamics*, Eighth edition. New York: McGraw-Hill Education, 2018.
- [187] M. W. Chase Jr, J. L. Curnutt, J. R. Downey Jr, R. A. McDonald, A. N. Syverud, et E. A. Valenzuela, « JANAF thermochemical tables, 1982 supplement », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 11, n° 3, p. 695–940, 1982.
- [188] A. MAHI, « Fiche Technique : Procédures D’analyse Des Gaz », Division LQS Complexe GL1/Z, SONATRACH, Bethioua, Oran, TL-G09-R00, août 2008.
- [189] I. Diamantopoulou, G. Skodras, et G. P. Sakellariopoulos, « Sorption of mercury by activated carbon in the presence of flue gas components », *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, n° 2, p. 158-163, févr. 2010.
- [190] Y. Yao, V. Velpari, et J. Economy, « In search of brominated activated carbon fibers for elemental mercury removal from power plant effluents », *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, n° 39, p. 12103-12108, sept. 2013.
- [191] W. Feng, E. Borguet, et R. D. Vidic, « Sulfurization of carbon surface for vapor phase mercury removal – I: Effect of temperature and sulfurization protocol », *Carbon*, vol. 44, n° 14, p. 2990-2997, nov. 2006.
- [192] T. W. Clarkson, « Mercury: major issues in environmental health. », *Environ. Health Perspect.*, vol. 100, p. 31, 1993.
- [193] M. F. Yardim, T. Budinova, E. Ekinici, N. Petrov, M. Razvigorova, et V. Minkova, « Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from furfural », *Chemosphere*, vol. 52, n° 5, p. 835-841, août 2003.
- [194] P. Hadi, M.-H. To, C.-W. Hui, C. S. K. Lin, et G. McKay, « Aqueous mercury adsorption by activated carbons », *Water Res.*, vol. 73, p. 37-55, avr. 2015.
- [195] K. Kadirvelu, M. Kavipriya, C. Karthika, N. Vennilamani, et S. Pattabhi, « Mercury (II) adsorption by activated carbon made from sago waste », *Carbon*, vol. 42, n° 4, p. 745-752, janv. 2004.
- [196] M. M. Rao, D. H. K. K. Reddy, P. Venkateswarlu, et K. Seshaiyah, « Removal of mercury from aqueous solutions using activated carbon prepared from agricultural by-product/waste », *J. Environ. Manage.*, vol. 90, n° 1, p. 634-643, janv. 2009.

- [197] M. Zabihi, A. Haghghi Asl, et A. Ahmadpour, « Studies on adsorption of mercury from aqueous solution on activated carbons prepared from walnut shell », *J. Hazard. Mater.*, vol. 174, n° 1, p. 251-256, févr. 2010.
- [198] F.-S. Zhang, J. O. Nriagu, et H. Itoh, « Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge », *Water Res.*, vol. 39, n° 2, p. 389-395, janv. 2005.
- [199] C. Namasivayam et K. Kadirvelu, « Uptake of mercury (II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural solid by-product: coirpith », *Carbon*, vol. 37, n° 1, p. 79-84, janv. 1999.
- [200] J. Wang, B. Deng, X. Wang, et J. Zheng, « Adsorption of Aqueous Hg(II) by Sulfur-Impregnated Activated Carbon », *Environ. Eng. Sci.*, vol. 26, n° 12, p. 1693-1699, oct. 2009.
- [201] D. Mohan, V. K. Gupta, S. K. Srivastava, et S. Chander, « Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 177, n° 2, p. 169-181, févr. 2001.
- [202] S. Mokhtari et H. Faghihian, « Modification of activated carbon by 2,6-diaminopyridine for separation of Hg<sup>2+</sup> from aqueous solutions », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, n° 3, p. 1662-1668, sept. 2015.
- [203] M. D. Adams, « The mechanisms of adsorption of Hg(CN)<sub>2</sub> and HgCl<sub>2</sub> on to activated carbon », *Hydrometallurgy*, vol. 26, n° 2, p. 201-210, mars 1991.
- [204] C. B. Lopes *et al.*, « Effect of pH and temperature on Hg<sup>2+</sup> water decontamination using ETS-4 titanosilicate », *J. Hazard. Mater.*, vol. 175, n° 1, p. 439-444, mars 2010.
- [205] C. Namasivayam et K. Periasamy, « Bicarbonate-treated peanut hull carbon for mercury (II) removal from aqueous solution », *Water Res.*, vol. 27, n° 11, p. 1663-1668, nov. 1993.
- [206] P. N. Cheremisinoff et F. Ellerbusch, *Carbon adsorption handbook*. Michigan: Ann Arbor Science Publishers, 1978.
- [207] P. J. M. Carrott, M. M. L. R. Carrott, et J. M. V. Nabais, « Influence of surface ionization on the adsorption of aqueous mercury chlorocomplexes by activated carbons », *Carbon*, vol. 36, n° 1, p. 11-17, janv. 1998.
- [208] W. R. Knocke et L. H. Hemphill, « Mercury(II) sorption by waste rubber », *Water Res.*, vol. 15, n° 2, p. 275-282, janv. 1981.
- [209] C. Namasivayam et K. Kadirvelu, « Activated carbons prepared from coir pith by physical and chemical activation methods », *Bioresour. Technol.*, vol. 62, n° 3, p. 123-127, déc. 1997.
- [210] H. Faghihian et M. Nejati-Yazdinejad, « Removal of Cysteine (an Aliphatic Amino Acid) by Natural Clinoptilolite », *Iran. J. Chem. Chem. Eng. IJCCE*, vol. 30, n° 2, p. 15-22, juin 2011.
- [211] B. S. Inbaraj et N. Sulochana, « Mercury adsorption on a carbon sorbent derived from fruit shell of Terminalia catappa », *J. Hazard. Mater.*, vol. 133, n° 1, p. 283-290, mai 2006.
- [212] S. Karagöz, T. Tay, S. Ucar, et M. Erdem, « Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption », *Bioresour. Technol.*, vol. 99, n° 14, p. 6214-6222, sept. 2008.
- [213] R. E. Treybal, *Mass-Transfer Operations, 3rd Edition*, 3rd edition. New York: McGraw-Hill Book Company, 1980.

- [214] M. Belhachemi et F. Addoun, « Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons », *Appl. Water Sci.*, vol. 1, n° 3, p. 111-117, déc. 2011.
- [215] K. R. Hall, L. C. Eagleton, A. Acrivos, et T. Vermeulen, « Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions », *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 5, n° 2, p. 212-223, mai 1966.
- [216] M. Al-Harshseh, R. Shawabkeh, A. Al-Harshseh, K. Tarawneh, et M. M. Batiha, « Surface modification and characterization of Jordanian kaolinite: Application for lead removal from aqueous solutions », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, n° 18, p. 8098-8103, juin 2009.
- [217] D. Kavitha et C. Namasivayam, « Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon », *Bioresour. Technol.*, vol. 98, n° 1, p. 14-21, janv. 2007.
- [218] K. Belaid et S. Kacha, « Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois », *Rev. Sci. L'eau J. Water Sci.*, vol. 24, n° 2, p. 131-144, 2011.
- [219] Y. S. Ho et G. McKay, « Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents », *Process Biochem.*, vol. 38, n° 7, p. 1047-1061, févr. 2003.
- [220] P. Miretzky, C. Muñoz, et A. Carrillo-Chavez, « Cd (II) removal from aqueous solution by *Eleocharis acicularis* biomass, equilibrium and kinetic studies », *Bioresour. Technol.*, vol. 101, n° 8, p. 2637-2642, avr. 2010.
- [221] M. A. Chemrak, N. Benderdouche, B. Bestani, M. B. Benallou, et B. Cagnon, « Removal of mercury from natural gas by a new activated adsorbent from olive stones », *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 96, n° 1, p. 241-249, janv. 2018.

---

# Annexes

---

**Tableau A-1 :** Résultats expérimentaux obtenus en mode continu pour le GAC avec  $C_0 = 35800 \text{ ng/m}^3$  et  $F = 5 \text{ L/min}$ .

<b>m = 1 g</b>		
<b>t (h)</b>	<b>C (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>C/C<sub>0</sub></b>
0	9	0.0003
1	11	0.0003
2	11.5	0.0003
3	12	0.0003
4	19	0.0005
5	26	0.0007
6	39	0.0011
7	47	0.0013
8	158	0.0044
9	560	0.0156
10	923	0.0258
11	1800	0.0503
12	4264	0.1191
13	11352	0.3171
14	13925	0,3890
15	22982	0.6420
16	29356	0.8200
17	31489	0.8796
18	33937	0.9480
19	33691	0.9411
20	35991	1,0053
21	35865	1.0018
22	35827	1.0008

**Tableau A-2 :** Résultats expérimentaux obtenus en mode continu pour le GACS avec  $C_0 = 35800 \text{ ng/m}^3$  et  $F = 5 \text{ L/min}$

m = 1 g								
t (h)	C(ng/m <sup>3</sup> )	C/C <sub>0</sub>	t (h)	C(ng/m <sup>3</sup> )	C/C <sub>0</sub>	t (h)	C(ng/m <sup>3</sup> )	C/C <sub>0</sub>
0	10	0.0003	98	15	0.0004	264	0.2663	9532
1	9	0.0003	99	15	0.0004	265	0.3090	11063
2	9	0.0003	164	14	0.0004	266	0.3582	12823
3	11	0.0003	165	14	0.0004	267	0.4087	14632
4	10	0.0003	166	13	0.0004	268	0.4616	16524
5	11	0.0003	167	13	0.0004	269	0.5350	19152
6	10	0.0003	168	14	0.0004	270	0.6126	21932
7	6	0.0002	169	15	0.0004	271	0.6942	24854
24	8	0.0002	170	16	0.0004	272	0.7830	28032
25	9	0.0003	171	16	0.0004	273	0.8730	31254
26	9	0.0003	188	17	0.0005	274	0.9400	33651
27	6	0.0002	189	18	0.0005	275	0.9654	34562
28	5	0.0001	190	18	0.0005	276	0.9820	35154
29	10	0.0003	191	81	0.0023	277	1.0015	35854
30	9	0.0003	192	83	0.0023	278	1.0006	35821
31	9	0.0003	193	85	0.0024	/	/	/
48	11	0.0003	194	84	0.0023	/	/	/
49	10	0.0003	195	84	0.0023	/	/	/
50	10	0.0003	212	89	0.0025	/	/	/
51	11	0.0003	213	81	0.0023	/	/	/
52	12	0.0003	214	81	0.0023	/	/	/
53	12	0.0003	215	96	0.0027	/	/	/
54	13	0.0004	240	92	0.0026	/	/	/
55	12	0.0003	241	93	0.0026	/	/	/
72	9	0.0003	242	93	0.0026	/	/	/
73	12	0.0003	250	98	0.0027	/	/	/
74	11	0.0003	252	91	0.0025	/	/	/
75	12	0.0003	253	154	0.0043	/	/	/
76	11	0.0003	254	362	0.0101	/	/	/
77	12	0.0003	255	965	0.0270	/	/	/
78	12	0.0003	256	1452	0.0406	/	/	/
79	13	0.0004	257	2132	0.0596	/	/	/
92	14	0.0004	258	2923	0.0816	/	/	/
93	12	0.0003	259	3852	0.1076	/	/	/
94	13	0.0004	260	4832	0.1350	/	/	/
95	13	0.0004	261	5998	0.1675	/	/	/
96	13	0.0004	262	7032	0.1964	/	/	/
97	14	0.0004	263	8302	0.2319	/	/	/

**Tableau A-3 :** Résultats expérimentaux obtenus en mode continu pour le HGR avec  $C_0 = 35800 \text{ ng/m}^3$  et  $F = 5 \text{ L/min}$

m = 1 g								
t (h)	C(ng/m <sup>3</sup> )	C/C <sub>0</sub>	t (h)	C(ng/m <sup>3</sup> )	C/C <sub>0</sub>	t (h)	C(ng/m <sup>3</sup> )	C/C <sub>0</sub>
0	0.0003	9	95	0.0002	7	210	0.0213	762
1	0.0002	8	96	0.0002	8	211	0.0269	963
2	0.0002	8	97	0.0003	9	212	0.0348	1245
3	0.0003	9	98	0.0002	8	213	0.0537	1923
4	0.0002	7	99	0.0003	9	214	0.1020	3652
5	0.0002	8	164	0.0003	9	215	0.1154	4132
6	0.0002	8	165	0.0003	11	216	0.1312	4698
7	0.0003	9	166	0.0003	10	217	0.1573	5632
24	0.0003	9	167	0.0003	11	218	0.1704	6102
25	0.0002	8	168	0.0003	10	219	0.1908	6832
26	0.0002	8	169	0.0003	10	220	0.2224	7963
27	0.0002	8	170	0.0003	11	221	0.2269	8123
28	0.0002	8	171	0.0003	11	222	0.2691	9632
29	0.0003	9	188	0.0003	11	223	0.3163	11324
30	0.0002	8	189	0.0003	10	224	0.3785	13552
31	0.0003	9	190	0.0003	10	225	0.4366	15632
48	0.0003	10	191	0.0002	8	226	0.4708	16854
49	0.0003	9	192	0.0003	9	227	0.5204	18632
50	0.0003	9	193	0.0003	9	228	0.5732	20521
51	0.0002	8	194	0.0004	13	229	0.6327	22651
52	0.0002	7	195	0.0004	14	230	0.6582	23562
53	0.0002	8	196	0.0004	13	231	0.7864	28154
54	0.0002	8	197	0.0004	13	232	0.8842	31654
55	0.0002	8	198	0.0004	14	233	0.9643	34521
72	0.0002	8	199	0.0004	15	234	1.0024	35887
73	0.0003	9	200	0.0004	13	235	0.9953	35632
74	0.0002	8	201	0.0004	13	236	1.0018	35864
75	0.0002	8	202	0.0044	156	237	1.0006	35821
76	0.0002	7	203	0.0052	187	238	1.0021	35874
77	0.0002	7	204	0.0046	165	239	1.0013	35845
78	0.0002	8	205	0.0051	181	/	/	/
79	0.0003	9	206	0.0050	178	/	/	/
92	0.0002	8	207	0.0050	179	/	/	/
93	0.0002	8	208	0.0068	245	/	/	/
94	0.0002	8	209	0.0083	298	/	/	/

**Tableau A-4 :** Résultats des isothermes d'adsorption des ions Hg(II) par GAC et les quantités adsorbées à l'équilibre expérimentalement et celles obtenues suivant les isothermes de Langmuir, de Freundlich, Redlich-Peterson et Sips

GAC							
C <sub>0</sub> (mg/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/L)	R <sub>L</sub>	q <sub>e</sub> (mg/L) (Langmuir)	q <sub>e</sub> (mg/L) (Freundlich)	q <sub>e</sub> (mg/L) (RP)	q <sub>e</sub> (mg/L) (Sips)
100	8.81	11.40	0.510	9.61	19.80	19.78	/
200	16.64	22.92	0.342	16.97	25.97	25.95	/
300	28.9	33.89	0.258	26.75	32.87	32.85	/
400	54.13	43.23	0.207	42.11	42.96	42.94	/
500	72.16	53.48	0.172	50.38	48.57	48.55	/
600	116.36	60.46	0.148	64.95	59.55	59.54	/
700	155.37	68.08	0.130	73.67	67.37	67.36	/
800	191.39	76.08	0.115	79.69	73.64	73.63	/
900	240	82.50	0.104	85.80	81.10	81.10	/
1000	294.06	88.24	0.094	90.85	88.45	88.45	/
1200	402.42	99.70	0.080	97.72	101.11	101.12	/
1400	518.21	110.22	0.069	102.42	112.63	112.65	/

**Tableau A-5 :** Résultats des isothermes d'adsorption des ions Hg(II) par GACS et les quantités adsorbées à l'équilibre expérimentalement et celles obtenues suivant les isothermes de Langmuir, de Freundlich, Redlich-Peterson et Sips

GACS							
C <sub>0</sub> (mg/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/L)	R <sub>L</sub>	q <sub>e</sub> (mg/L) (Langmuir)	q <sub>e</sub> (mg/L) (Freundlich)	q <sub>e</sub> (mg/L) (RP)	q <sub>e</sub> (mg/L) (Sips)
100	0.22	24.95	0.057	13.84	65.06	64.92	45.36
200	0.52	49.87	0.030	31.23	83.32	83.17	66.44
300	1.12	74.72	0.020	61.66	103.90	103.73	92.12
400	1.57	99.61	0.015	81.36	114.49	114.33	105.82
500	2.61	124.35	0.012	119.09	132.52	132.35	129.45
600	3.51	149.12	0.010	145.14	144.30	144.14	144.94
700	4.33	173.92	0.009	164.96	153.28	153.12	156.69
800	5.15	198.71	0.008	181.88	161.12	160.96	166.86
900	7.61	223.10	0.007	220.51	180.27	180.12	191.28
1000	19.03	245.24	0.006	300.75	234.64	234.53	255.65
1200	42.03	289.49	0.005	346.76	294.69	294.64	316.29
1400	73.37	331.66	0.004	366.58	345.90	345.91	359.34
1600	91.04	377.24	0.004	372.11	368.05	368.09	375.71
1800	141.04	414.74	0.003	380.57	417.42	417.54	407.93
2000	198.6	450.35	0.003	385.20	460.60	460.79	431.88

**Tableau A-6 :** Résultats des isothermes d'adsorption des ions Hg(II) par HGR et les quantités adsorbées à l'équilibre expérimentalement et celles obtenues suivant les isothermes de Langmuir, de Freundlich, Redlich-Peterson et Sips

<b>HGR</b>							
<b>C<sub>0</sub></b> <b>(mg/L)</b>	<b>C<sub>e</sub></b> <b>(mg/L)</b>	<b>q<sub>e</sub></b> <b>(mg/L)</b>	<b>R<sub>L</sub></b>	<b>q<sub>e</sub> (mg/L)</b> <b>(Langmuir)</b>	<b>q<sub>e</sub> (mg/L)</b> <b>(Freundlich)</b>	<b>q<sub>e</sub> (mg/L)</b> <b>(RP)</b>	<b>q<sub>e</sub> (mg/L)</b> <b>(Sips)</b>
100	0.37	24.91	0.104	9.89	72.39	58.60	/
200	0.97	49.76	0.055	24.70	88.94	88.43	/
300	3.66	74.09	0.037	76.76	118.12	155.89	/
400	4.93	98.77	0.028	95.45	125.88	177.04	/
500	7.31	123.17	0.023	123.71	136.93	209.46	/
600	9.18	147.71	0.019	141.37	143.76	230.85	/
700	11.79	172.05	0.016	161.30	151.66	256.88	/
800	19.25	195.19	0.014	199.66	168.40	316.68	/
900	33.73	216.57	0.013	238.07	189.84	402.36	/
1000	41.27	239.68	0.011	249.74	198.20	438.56	/
1200	81.79	279.55	0.010	280.17	229.39	587.29	/
1400	190.3	302.43	0.008	301.52	274.74	842.22	/
1600	351.87	312.03	0.007	309.68	313.29	1094.94	/
1800	535.67	316.08	0.006	313.11	342.72	1310.12	/
2000	699.15	325.21	0.006	314.66	362.79	1467.90	/

**Tableau A-7 :** Cinétique d'adsorption des ions Hg(II) par GACS

<b>GACS</b>										
<b>Temps (min)</b>	5	10	20	30	40	50	60	70	90	120
<b>t<sup>1/2</sup> (min<sup>1/2</sup>)</b>	2.24	3.16	4.47	5.48	6.32	7.07	7.75	8.37	9.49	10.95
<b>C<sub>0</sub> = 100 mg/L</b>										
<b>C<sub>e</sub> (mg/L)</b>	66.06	57.96	47.42	40.36	32.54	26.27	21.64	6.03	6.04	6.05
<b>q<sub>t</sub> (mg/g)</b>	8.49	10.51	13.15	14.91	16.87	18.43	19.59	23.49	23.49	23.49
<b>Ln (q<sub>exp</sub>-q<sub>t</sub>)</b>	2.73	2.58	2.36	2.18	1.93	1.67	1.42	-1.38	-1.37	/
<b>t/q<sub>t</sub> (g min/mg)</b>	0.59	0.95	1.52	2.01	2.37	2.71	3.06	2.98	3.83	5.11
<b>C<sub>0</sub> = 200 mg/L</b>										
<b>C<sub>e</sub> (mg/L)</b>	67.37	58.75	48.45	39.82	32.16	29.34	26.93	6.92	6.90	6.87
<b>q<sub>t</sub> (mg/g)</b>	33.16	35.31	37.89	40.05	41.96	42.67	43.27	48.27	48.28	48.28
<b>Ln (q<sub>exp</sub>-q<sub>t</sub>)</b>	2.73	2.58	2.37	2.14	1.88	1.77	1.66	-1.29	-1.31	/
<b>t/q<sub>t</sub> (g min/mg)</b>	0.15	0.28	0.53	0.75	0.95	1.17	1.39	1.45	1.86	2.49

**Tableau A-8** : Cinétique d'adsorption et de  $\Delta q(\%)$  pour l'adsorption des ions Hg(II) sur GAC

<b>GAC</b>										
Temps (min)	5	10	20	30	40	50	60	70	90	120
$t^{1/2}$ (min <sup>1/2</sup> )	2.24	3.16	4.47	5.48	6.32	7.07	7.75	8.37	9.49	10.95
<b>C<sub>0</sub> = 100 mg/L</b>										
C <sub>e</sub> (mg/L)	55.96	43.36	32.39	23.96	18.90	14.72	12.45	9.94	8.18	4.78
q <sub>t</sub> (mg/g)	5.51	7.08	8.45	9.51	10.14	10.66	10.94	11.26	11.48	11.90
Ln (q <sub>exp</sub> -q <sub>t</sub> )	1.86	1.57	1.24	0.87	0.57	0.22	-0.04	-0.44	-0.86	/
t/q <sub>t</sub> (g min/mg)	0.91	1.41	2.37	3.16	3.95	4.69	5.48	6.22	7.84	10.08
q <sub>cal</sub> 1 <sup>ère</sup> ordre (mg/g)	-0.14	2.27	4.97	6.98	8.31	9.33	9.98	10.56	11.11	11.76
q <sub>cal</sub> 2 <sup>ème</sup> ordre (mg/g)	4.58	6.72	8.78	9.77	10.36	10.75	11.03	11.23	11.52	11.78
$\Delta q$ (%) 1 <sup>ère</sup> ordre	34.20									
$\Delta q$ (%) 2 <sup>ème</sup> ordre	5.60									
<b>C<sub>0</sub> = 200 mg/L</b>										
C <sub>e</sub> (mg/L)	158.06	135.37	108.94	86.27	63.88	51.69	38.10	29.23	22.79	15.79
q <sub>t</sub> (mg/g)	5.24	8.08	11.38	14.22	17.02	18.54	20.24	21.35	22.15	23.03
Ln (q <sub>exp</sub> -q <sub>t</sub> )	2.91	2.74	2.50	2.23	1.87	1.61	1.19	0.78	0.32	/
t/q <sub>t</sub> (g min/mg)	0.95	1.24	1.76	2.11	2.35	2.70	2.96	3.28	4.06	5.21
q <sub>cal</sub> 1 <sup>ère</sup> ordre (mg/g)	-13.73	-8.15	-0.48	5.54	10.67	13.90	16.85	18.87	20.82	22.51
q <sub>cal</sub> 2 <sup>ème</sup> ordre (mg/g)	4.52	7.81	12.29	15.19	17.23	18.74	19.90	20.82	22.19	23.54
$\Delta q$ (%) 1 <sup>ère</sup> ordre	120.63									
$\Delta q$ (%) 2 <sup>ème</sup> ordre	4.62									

**Tableau A-9** : Cinétique d'adsorption des ions Hg(II) par HGR

<b>HGR</b>										
Temps (min)	5	10	20	30	40	50	60	70	90	120
$t^{1/2}$ (min <sup>1/2</sup> )	2.24	3.16	4.47	5.48	6.32	7.07	7.75	8.37	9.49	10.95
<b>C<sub>0</sub> = 100 mg/L</b>										
C <sub>e</sub> (mg/L)	62.16	55.04	45.78	40.58	34.61	28.54	13.34	12.36	11.06	10.12
q <sub>t</sub> (mg/g)	9.46	11.24	13.56	14.86	16.35	17.87	21.67	21.91	22.24	22.47
Ln (q <sub>exp</sub> -q <sub>t</sub> )	2.64	2.50	2.29	2.15	1.96	1.72	0.59	0.44	0.21	/
t/q <sub>t</sub> (g min/mg)	0.53	0.89	1.48	2.02	2.45	2.80	2.77	3.19	4.05	5.34
<b>C<sub>0</sub> = 200 mg/L</b>										
C <sub>e</sub> (mg/L)	74.93	63.96	52.84	40.27	34.16	28.46	10.67	10.34	9.61	8.29
q <sub>t</sub> (mg/g)	31.27	34.01	36.79	39.93	41.46	42.89	47.33	47.42	47.60	47.93
Ln (q <sub>exp</sub> -q <sub>t</sub> )	2.83	2.65	2.44	2.12	1.91	1.68	-0.11	-0.21	-0.46	/
t/q <sub>t</sub> (g min/mg)	0.16	0.29	0.54	0.75	0.96	1.17	1.27	1.48	1.89	2.50