الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
المدرسة الوطنية العليا للتكنولوجيات المتقدمة
Ecole Nationale Supérieure des Technologies Avancées

Département de Génie des Procédés

Mémoire de Fin d'Etudes En vue de l'obtention du diplôme

**MASTER**

Filière **: Génie des Procédés**

Spécialité : **Procédés Organiques**

**Thème**

# Greffage des molécules organiques sur le charbon actif

Réalisé par

**M^elle^ HADDOU Sara**

Encadrée par

**Mme ABDI Yamina**

Co-encadrée par

**Mme ABDERRAHMENE Mounira**

**Soutenu le : 26 / 06 / 2024, devant le jury composé de :**

| | | | |
|---|---|---|---|
| Mme BOUDERDARA Nabila | ENSTA | MCB | Présidente |
| Mme ZEROUKI Samira | ENSTA | MAA | Examinatrice |
| Mme ABDI Yamina | ENSTA | MCA | Encadrante |
| Mme ABDERRAHMENE Mounira | SDPST/DGSN | Ingénieur | Co-Encadrante |

**Année universitaire 2023 / 2024**

# Dédicace

*A mon cher **papa**, mon pilier qui m'a guidé avec sagesse et patience, qui m'a montré la valeur du travail acharné et qui a autant sacrifié pour me voir atteindre ce jour.*

*A ma chère **maman**, ma source de motivation, toujours là pour me réconforter et m'encourager dans mes moments de doute et célébrer mes réussites avec une joie sans limites.*

*A ma chère sœur **Serine**, ma meilleure amie ma complice ma confidente.*

*A mes chers petits frères, mes alliés **Samy** et **Zizou**.*

*Je vous dédie ce mémoire en reconnaissance de tout ce que vous avez fait pour moi, vos sacrifices, votre amour et votre soutien tout au long de mon parcours académique. Je vous aime énormément et j'espère que vous serez toujours fiers de moi.*

*SARA*

# Remerciements

Je souhaite exprimer mes plus vifs remerciements à toutes les personnes ayant, de près ou de loin, contribué à la réalisation de ce mémoire de PFE.

Tout d'abord, je remercie **Allah** le Tout-Puissant pour m'avoir accordé son aide et sa miséricorde, qui m'ont guidé tout au long de ce parcours académique.

Je suis particulièrement reconnaissant envers mon encadrante, madame **ABDI YAMINA**, Maitre de conférences classe « A » ENSTA. Son expertise et ses précieux conseils ont été d'une aide inestimable tout au long de ce projet. Sa disponibilité et sa bienveillance ont été des éléments clés dans la réussite de mes recherches.

Mes remerciements vont également à madame **ABDERRAHMANE MOUNIRA**, chef de département au laboratoire de chimie légale de la sous-direction de la police scientifique et technique, pour avoir mis à ma disposition les ressources nécessaires à la réalisation de ce projet de fin d'études.

Je remercie les membres du jury, notamment Madame **BOUDERDARA NABILA**, Maitre de conférences classe « B » ENSTA, et Madame **ZEROUKI SAMIRA**, Maitre-assistant classe « A » ENSTA, d'avoir donné leur temps pour corriger ce mémoire. Je tiens à leur assurer que leurs critiques et conseils seront pris en considération avec le plus grand intérêt.

Je tiens également à remercier madame **NADI SOUAD**, ingénieur de laboratoire du second cycle de l'École Nationale Supérieure des Technologies Avancées, pour sa disponibilité et sa bienveillance envers moi et mes collègues.

Je n'oublie pas d'exprimer ma profonde gratitude envers mes parents, ma famille et mes amis pour leur soutien inconditionnel et leur compréhension durant cette période intense. Leur encouragement constant m'a permis de surmonter les obstacles avec détermination.

# Résumé


## ملخص

تركز هذه الأطروحة على تطعيم الجزيئات العضوية على الكربون المنشط، مع تسليط الضوء على طرق التشريب والتطعيم باستخدام التشعيع الإشعاعي. يلعب الكربون المنشط، المعروف بخصائصه الممتازة في الامتصاص، دورًا في مختلف المجالات الصناعية والبيئية. تتناول الأطروحة أيضًا وظائف الذرات غير المتجانسة على الكربون المنشط. تعمل هذه التقنية على تعديل الفحم كيميائيًا عن طريق إدخال ذرات مثل النيتروجين أو الأكسجين أو الكبريت، مما يحسن خصائصه التحفيزية والممتصة. ويوضح استعراض الدراسات الحالية أن تشغيل الذرة غير المتجانسة يمكن أن يحسن بشكل كبير أداء الكربون المنشط في تطبيقات محددة، مثل التقاط الملوثات العضوية والحفز غير المتجانس. تسلط نتائج هذا البحث الضوء على أهمية التعديل الكيميائي للكربون المنشط لتلبية الاحتياجات الصناعية والبيئية المتزايدة. يسلط هذا البحث الضوء على إمكانات نوى الزيتون كمورد مستدام لتصنيع الكربون المنشط، مما يوفر حلاً صديقًا للبيئة واقتصاديًا لمعالجة المياه الملوثة.


الكلمات المفتاحية: الكربون النشط، الطعوم، المركبات العضوية، الذرات.


## Résumé

Ce mémoire se concentre sur le greffage des molécules organiques sur le charbon actif, mettant en lumière les méthodes d'imprégnation et de greffage par irradiation aux rayonnements. Le charbon actif, reconnu pour ses excellentes propriétés d'adsorption, joue un rôle dans divers domaines industriels et environnementaux. Le mémoire examine également la fonctionnalisation des hétéroatomes sur le charbon actif. Cette technique modifie chimiquement le charbon en introduisant des atomes tels que l'azote, l'oxygène ou le soufre, ce qui améliore ses propriétés catalytiques et adsorbantes. La revue des études existantes démontre que la fonctionnalisation des hétéroatomes peut considérablement améliorer les performances du charbon actif dans des applications spécifiques, telles que la capture de polluants organiques et la catalyse hétérogène. Les résultats de ces recherches soulignent l'importance de la modification chimique du charbon actif pour répondre à des besoins industriels et environnementaux croissants. Cette recherche met en évidence le potentiel des noyaux d'olives en tant que ressource durable pour la fabrication de charbon actif, fournissant une solution à la fois écologique et économique pour le traitement des eaux contaminées.


Mots-clés : Charbon actif, greffage, composés organiques, hétéroatomes.

## Abstract

This thesis focuses on the grafting of organic molecules onto activated carbon, highlighting impregnation methods and radiation-induced grafting techniques. Activated carbon, known for its excellent adsorption properties, plays a role in various industrial and environmental fields. The thesis also examines the functionalization of heteroatoms on activated carbon. This technique chemically modifies the carbon by introducing atoms such as nitrogen, oxygen, or sulfur, which enhances its catalytic and adsorptive properties. A review of existing studies demonstrates that heteroatom functionalization can significantly improve the performance of activated carbon in specific applications, such as the capture of organic pollutants and heterogeneous catalysis. The research findings emphasize the importance of chemically modifying activated carbon to meet growing industrial and environmental needs. This research highlights the potential of olive pits as a sustainable resource for producing activated carbon, providing an eco-friendly and cost-effective solution for treating contaminated water.


Keywords: Activated carbon, grafting, organic compounds, heteroatoms.

# Table des matières

Dédicace ..... I
Remerciements ..... II
Résumé ..... III
Table des matières ..... V
La liste des figures ..... VII
Liste des abréviations ..... VIII
Introduction Générale ..... 1
**Chapitre I Aperçu général sur le charbon actif ..... 2**
I.1 Définition ..... 3
I.2 Propriété et caractéristiques ..... 3
I.2.1 Structure poreuse ..... 3
I.2.2 Propriétés chimiques ..... 4
I.3 Procédés de fabrication ..... 4
I.4 Application du charbon actif ..... 5
I.4.1 Adsorption des composés organiques ..... 5
I.4.2 Adsorption des composés inorganiques (métaux lourds) ..... 6
**Chapitre II Greffage des molécules organiques sur le charbon actif ..... 7**
II.1 Introduction ..... 8
II.1.1 Greffe par imprégnation ..... 8
II.1.1.1 Imprégnation Acide ..... 8
II.1.1.2 Imprégnation Basique ..... 9
II.1.1.3 Traitement au plasma ..... 9
II.1.2 Greffe par irradiation aux rayonnements ..... 10
II.2 Fonctionnalisation des hétéroatomes sur un charbon actif ..... 10

II.2.1 Modification du charbon actif par greffage des fonctions azotées ..... 10

II.2.2 Modification du charbon actif par greffage des fonctions oxygénés ..... 12

II.2.3 Modification du charbon actif par greffage des halogènes, du soufre et d'autres hétéroatomes ..... 14

II.2.3.1 Fonctionnalisation des groupes fonctionnels du soufre sur la surface du charbon actif ..... 14

II.2.3.2 Fonctionnalisation des groupes fonctionnels du phosphore sur la surface du charbon actif ..... 15

Conclusion générale ..... 17

Références bibliographiques ..... 19

# La liste des figures

**Figure I.1.** Gamme de taille des pores selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) [7]. ..... 3
**Figure I.2**. Schéma structurel des charbons actif turbostratiques [8]. ..... 4
**Figure II.1** : Présentation Schématique du greffage de TREN et TETA sur du charbon actif chloro-fonctionnalisés décrit par Jang et Park [35] ..... 12
**Figure II.2** : Fonctionnalisation réalisée avec des molécules organiques sur CA par des sels de diazonium décrit par Li Tao [36]. ..... 12
**Figure II.3** : Groupes fonctionnels contenant du soufre qui peuvent se trouver à la surface des CA [39]. ..... 15
**Figure II.4** : Groupes fonctionnels contenant du phosohore qui peuvent se trouver à la surface des CA [39]. ..... 16

# Liste des abréviations

| | |
|---|---|
| IUPAC | Union internationale de chimie pure et appliquée |
| CA | Charbon actif |
| COV | Composés organiques volatils |
| PAHs | Composés aromatiques polycycliques |
| phACs | Composés pharmaceutiques |
| KOH | Hydroxyde de potassium |
| NaOH | Hydroxyde de sodium |
| H3PO4 | Acide phosphorique |
| H2SO4 | Acide sulfonique |
| HNO3 | L'acide nitrique |
| PEI | Polyéthylèneimine |
| PanI | Polyaniline |
| PBZ | Polybenzoxazine |
| CO2 | Dioxide de carbone |
| TREN | Tris-2-aminoéthylamine |
| TETA | triéthylènetétramine |

# Introduction Générale

Dans le cadre des technologies avancées, les matériaux fonctionnels jouent un rôle central dans le développement de nouvelles applications industrielles et environnementales. Parmi ces matériaux, le charbon actif se distingue par sa capacité d'adsorption exceptionnelle, résultant de sa structure poreuse et de sa grande surface spécifique. Utilisé depuis des siècles, le charbon actif est aujourd'hui indispensable dans des domaines variés tels que la purification de l'eau, le traitement des gaz, la récupération de solvants...ext. Le charbon actif est produit à partir de matières organiques carbonées, telles que le bois, le charbon ou les coques de noix de coco, par un processus d'activation qui crée un réseau complexe de pores.

Pour améliorer encore les performances du charbon actif et lui conférer des propriétés spécifiques, le greffage de molécules organiques représente une technique de modification particulièrement efficace. Ce procédé consiste à attacher des composés organiques à la surface du charbon actif, modifiant ainsi ses caractéristiques pour répondre à des besoins particuliers. Par exemple, le greffage peut augmenter la sélectivité d'adsorption pour des contaminants spécifiques, améliorer les propriétés catalytiques, ou introduire des fonctionnalités antibactériennes.

L'objectif de ce mémoire est de fournir une compréhension approfondie et nuancée du greffage des molécules organiques sur le charbon actif. Nous chercherons à démontrer comment cette technique permet non seulement de maximiser les capacités d'adsorption du charbon actif mais aussi de le doter de nouvelles fonctionnalités, ouvrant ainsi la voie à des applications innovantes et plus efficaces.

Ce mémoire est structuré en deux chapitres :

- **Chapitre I :** Aperçu général sur le charbon actif.
- **Chapitre II :** Greffage des molécules organiques sur le charbon actif.

# *Chapitre I*

# *Aperçu général sur le charbon actif*

## I.1 Définition

Le charbon actif est un terme générique désignant une famille de matériaux carbonés très poreux, [1]. Il est d'origine associée à l'Égypte ancienne (1500 BC), où les Égyptiens utilisent ses caractéristiques adsorbants pour purifier l'eau et à des fins médicinales. Au cours des dernières années, l'adsorption de gaz sur le charbon actif a été signalée par un chimiste suédois, Karl Wilhelm [2]. Le charbon actif est attrayant car il peut être préparé à un coût relativement faible à partir d'une grande variété de précurseurs à faible coût, il est généralement biocompatible et assez stable chimiquement dans des conditions non oxydantes, il a une faible densité, une conductivité thermique élevée, une bonne conductivité électrique, une stabilité mécanique et il est facile à manipuler [3].

## I.2 Propriété et caractéristiques

### I.2.1 Structure poreuse

Les charbons actifs sont des adsorbants carbonés poreux, dont la surface poreuse absorbe et retient les solutés et les gaz, la quantité de matière adsorbée peut être très importante en raison de la grande surface interne du charbon actif [4]. Ce dernier possède une surface d'adsorption élevée (500 à 3000 $m^2/g$), tandis que le volume des pores varie entre 0,7 et 1,8 $cm^3/g$. La structure poreuse du charbon actif comprend trois types de pores, la gamme de tailles des pores selon l'IUPAC (Figure I.1) : les micropores (< 2 nm), constituent la majorité de la surface spécifique et sont essentiels pour l'adsorption des petites molécules. Les mesopores (2-50 nm), facilitent le transport des molécules vers les micropores, tandis que les macropores ( > 50 nm), fournissent des vois d'accès pour les grandes molécules [5]. Le charbon actif est disponible sous trois formes principales : poudre, granulés et extrudés. Néanmoins, les formes les plus fréquemment utilisées sont les charbon actif granulaires et en poudre [6].

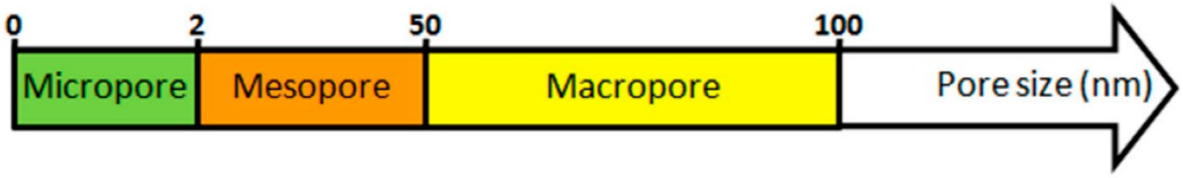



**Figure I.1.** Gamme de taille des pores selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) [7].

## I.2.2 Propriétés chimiques

Le charbon actif, est un matériau amorphe avec une structure désordonnée composée principalement de carbone, qui constitue généralement plus de 90% en poids [7], cette structure désordonnée est le résultat de la carbonisation et de l'activation du matériau de départ, comme illustré dans la Figure (I.2). Bien que le charbon actif soit principalement amorphe, il peut contenir des microcristallines dispersés dans sa structure, en particulier lorsqu'il est soumis à des processus de pyrolyse et d'activation à haute température. Cependant, ces microcristallines ne sont généralement pas suffisamment développés pour conférer au charbon actif une structure cristalline complète comme celle du graphite [8]. En raison du niveau élevé d'imperfections structurelles dans les charbons actifs, il existe de nombreuses possibilités de réactions avec les atomes de carbone sur les bords des couches planes [1]. En conséquence, des hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, le soufre, peuvent être présent sous forme de groupes fonctionnels de surface, jouant un rôle important dans les interactions avec les adsorbats [9].

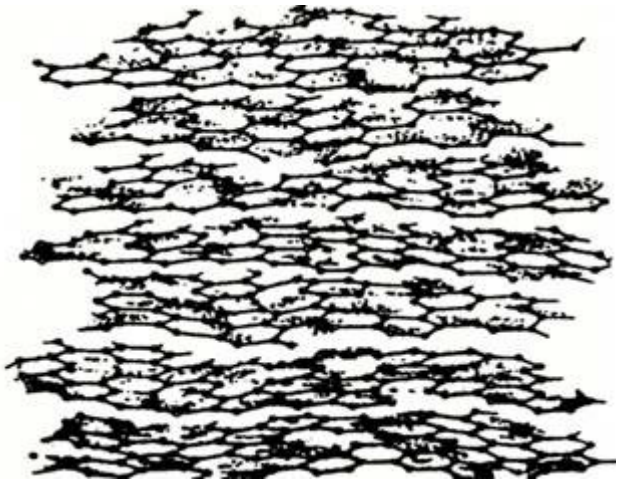


**Figure I.2**. Schéma structurel des charbons actif turbostratiques [8].

## I.3 Procédés de fabrication

Le principe de fabrication des charbons actifs réside dans l'obtention d'une matrice carbonée poreuse à partir de matériaux organiques contenant initialement du carbone. Le processus de production de CA comporte deux grandes étapes : la carbonisation et l'activation [10]. La carbonisation, appelée également pyrolyse est une étape importante pour transformer la matière initiale en carbone, par décomposition thermique à une température élevée (400°C à 1000°C) et en présence d'un vide ou d'une atmosphère inerte. Pendant cette étape, on peut observer plusieurs réactions chez le précurseur [11].

Sous l'influence de la chaleur, les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés, ce qui conduit à la formation de matériaux contenant une plus grande quantité de carbone. Les atomes de carbone restants se regroupent en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet, lesquels s'arrangent entre eux d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices : c'est la porosité primaire du matériau carbonisé [12]. Une simple carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant une grande capacité d'adsorption, car elle donne des produits ayant une structure poreuse rudimentaire ne leur permettant pas d'être utilisés comme adsorbants sans une activation supplémentaire: l'étape d'activation permet de générer une microstructure poreuse et d'augmenter l'accessibilité à la structure interne, ainsi que de créer de nouveaux pores et d'élargir le diamètre de ceux déjà créés lors de la carbonisation cette étape peut être soit physique [2], ou bien chimique [1].

## I.4 Application du charbon actif

Le charbon actif (CA) revêt une importance considérable dans le domaine industriel. En effet, il se distingue par son efficacité remarquable dans la gestion et le contrôle des déchets polluants, qu'ils soient sous forme aqueuse ou gazeuse, surpassant ainsi de nombreux autres procédés. En plus de ses propriétés absorbantes exceptionnelles, il est utilisé dans diverses applications telles que la purification de l'air, le traitement de l'eau potable, et même dans certains processus de production chimique.

### I.4.1 Adsorption des composés organiques

De nombreux composés organiques toxiques peuvent se retrouver dans l'eau potable ou les effluents industriels. Parmi eux, on trouve les pesticides, souvent au centre de vives controverses. Plusieurs techniques ont été mises au point pour éliminer ces substances organiques. Actuellement, l'adsorption sur charbon actif est largement reconnue comme une méthode privilégiée [13].

L'adsorption des composés organiques par le charbon actif est un processus par lequel les molécules de ces composés sont retenues à la surface du charbon actif grâce à des forces physiques ou chimiques. Ce mécanisme est largement utilisé pour la purification de l'eau et de l'air, ainsi que dans diverses applications industrielles. Le charbon actif est un matériau hautement poreux avec une grande surface spécifique, ce qui lui permet d'adsorber efficacement une variété de contaminants organiques. Plusieurs études ont examiné ce processus, explorant des aspects tels que l'efficacité, les mécanismes et les facteurs influençant l'adsorption.

Par exemple, une étude réalisée par Jurkiewicz et all, ont analysé l'adsorption d'un mélange de quatre composés organiques volatils (COV) comprenant l'acétone, l'acétate d'éthyle, le toluène et l'acétate de n-butyle sur des charbons actifs modifiés. Les résultats ont montré que les modifications de surface affectent les propriétés d'adsorption, favorisant l'adsorption par diffusion dans les pores [14]. Une autre recherche menée par Wiśniewska et all, ont examiné l'adsorption de polluants organiques et inorganiques sur des adsorbants carbonés préparés à partir de déchets alimentaires. L'étude a révélé que les carbones activés obtenus à partir de riz blanc avaient une capacité d'adsorption maximale pour l'iode de 1180 mg/g [15].

De plus, Bazan-Wozniak et all, ont étudié l'adsorption de colorants organiques tels que le bleu de méthylène et le rouge de méthyle sur des charbons actifs obtenus par activation physique et chimique de résidus de feuilles de thé vert. Les résultats ont montré une capacité d'adsorption maximale de 250 mg/g pour le bleu de méthylène [16]. Aussi, Grey a examiné l'efficacité des charbons actifs dérivés de bambous pour l'élimination de composés aromatiques polycycliques (PAHs) et de composés pharmaceutiques (PhACs) de l'eau, montrant des taux d'élimination allant jusqu'à 86,2% pour certains PhACs [17].

### I.4.2 Adsorption des composés inorganiques (métaux lourds)

L'adsorption sur charbon actif (CA) est l'une des technologies les plus fréquemment utilisées pour éliminer des composés inorganiques, tels que les métaux lourds, présents dans les eaux et effluents pollués. De nombreuses études dans la littérature traitent ce sujet, les métaux toxiques les plus étudiés depuis des décennies incluent le chrome, l'aluminium, le magnésium, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, le cadmium, le mercure et le plomb. Plus récemment, plusieurs recherches se sont concentrées sur l'adsorption de polluants tels que les sulfures, cyanates, nitrates, chlorures, chlorates et bromates.

Le comportement prévisible de l'adsorption des composés inorganiques peut être résumé en tenant compte des concepts précédemment exposés. Pour des valeurs de pH inférieures au $pH_{PZC}$, la surface du charbon est chargée positivement, favorisant l'adsorption des composés anioniques. À l'inverse, pour des valeurs de pH supérieures au $pH_{PZC}$, la surface du charbon est chargée négativement, ce qui favorise l'adsorption des composés cationiques [11]

# *Chapitre II*

# *Greffage des molécules organiques sur le charbon actif*

## II.1 Introduction

Le greffage des molécules organiques sur le charbon actif (CA) est un procédé utilisé pour modifier les propriétés chimiques de sa surface en lui conférant de nouvelles fonctionnalités spécifiques [18]. Ce processus implique la fixation covalente de molécules organiques ou inorganiques sur la surface du charbon actif [19]. Il se divise principalement en deux méthodes : La méthode de greffage « grafting-on », qui utilise des espèces actives présentes sur la surface du charbon actif (CA) pour modifier les propriétés chimiques des matériaux carbonés traités [20, 21]. Et la méthode de greffage « grafting-to », ou des molécules organiques sélectionnées, portant des groupes réactifs, sont couplées de manière covalente aux groupes fonctionnels de la surface du CA [22-24]. Ces molécules greffées peuvent être choisies pour leurs propriétés spécifiques, telles que leur capacité à catalyser des réactions chimiques, leur sélectivité d'adsorption pour certaines espèces chimiques, ou leur affinité pour des substrats particuliers.

## II.1.1 Greffe par imprégnation

### II.1.1.1 Imprégnation Acide

Les agents activateurs acides les plus couramment employés comprennent le $H_3PO_4$, le $H_2SO_4$ et le $HNO_3$. Par exemple, Aykut-Senel et all [25] ont modifié le charbon actif avec de l'acide sulfonique, ce qui a augmenté sa surface spécifique de 273.56 m²/g à 868.48 m²/g et Des groupes fonctionnels sulfonés ont été introduits, améliorant les propriétés hydrophiles de la surface. La modification a également montré une efficacité accrue pour l'adsorption des polluants cibles, indiquée par une nouvelle bande à 1993.6 $cm^{-1}$ dans le spectre FTIR, représentant des groupes S=O et $SO_3H$. D'autre part, Jha et all [26] ont passé en revue diverses méthodes de modification chimique de charbons activés dérivés de déchets agricoles, les traitements acides augmentent l'acidité de la surface du charbon, introduisant des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène tels que les groupes carboxyliques, lactones et phénoliques. Ces modifications améliorent la capacité d'adsorption du charbon pour divers polluants, en particulier pour les polluants organiques et inorganiques présents dans les eaux usées. Une autre étude menée par Karagoz et all [27] ont utilisés le $H_2SO_4$ comme agent activateur pour préparer du charbon actif à partir de tourteau d'huile de tournesol. Lors du traitement de la biomasse avec de l'acide sulfurique, les groupes fonctionnels de sa surface subissent des modifications. L'acide sulfurique agit comme un agent oxydant, induisant la formation de groupes oxygénés tels que les groupes carboxyle (-COOH) et hydroxyle (-OH) sur la surface du charbon. Ces

groupes accroissent la polarité de la surface du charbon, améliorant ainsi son affinité pour les composés organiques. De plus, l'activation à l'acide sulfurique entraîne une augmentation de la surface spécifique du charbon, favorisant la création de pores de différentes tailles et augmentant la porosité. Cette augmentation de la surface spécifique accroît la capacité d'adsorption du charbon actif en fournissant davantage de sites d'adsorption disponibles pour les molécules cibles.

### II.1.1.2 Imprégnation Basique

Le KOH et le NaOH sont des agents activateurs alcalins courants pour développer des pores bien formés et un charbon actif appréciable à grande surface. Par exemple, Hafizuddin er all,[28] ont modifié le charbon actif dérivé des coques de palmier et de noix de coco par traitement à l'hydroxyde de sodium (NaOH). Les effets de la température de carbonisation et de la concentration de NaOH sur les propriétés physico-chimiques, la capacité d'adsorption, la surface spécifique, la morphologie de surface et la chimie de surface ont été évalués. La modification à la surface avec 25% de NaOH a considérablement augmenté la surface spécifique et la capacité d'adsorption. La taille des pores a été réduite, tandis que le volume des pores a augmenté, démontrant l'efficacité du traitement à la NaOH pour améliorer les caractéristiques de surface du charbon actif.

### II.1.1.3 Traitement au plasma

Le traitement au plasma sur le charbon actif est une méthode innovante utilisée pour modifier ses propriétés de surface, améliorant ainsi ses capacités d'adsorption, de catalyse et de stockage d'énergie. En utilisant diverses sources de plasma telles que la décharge à barrière diélectrique (DBD), le plasma à jet d'argon, et les plasmas atmosphériques, des chercheurs ont pu introduire des groupes fonctionnels spécifiques à la surface du charbon actif, augmentant ainsi son hydrophilie et ses propriétés de dispersion. Par exemple, l'utilisation d'un plasma à jet d'argon a montré une amélioration significative de l'hydrophobicité et de la dispersion de surface des nanotubes de carbone [29]. Une étude récente a mis en évidence que le traitement au plasma pouvait augmenter rapidement la teneur en oxygène de la surface du charbon actif, rendant cette méthode beaucoup plus rapide et efficace que l'oxydation acide traditionnelle[30]. Un autre exemple est le traitement par plasma pour la modification des fibres de carbone, où l'introduction de groupes fonctionnels oxygénés a conduit à une augmentation significative de la résistance au cisaillement inter laminaire (ILSS) des composites fibre de carbone/époxy [31].

### II.1.2 Greffe par irradiation aux rayonnements

Le greffage de molécules organiques sur du charbon actif par irradiation aux rayonnements est une technique avancée visant à améliorer les propriétés adsorbantes et catalytiques du charbon actif. Ce procédé implique l'utilisation de rayonnements ionisants tels que les rayons gamma ou les faisceaux d'électrons pour initier des réactions chimiques sur la surface du charbon actif, permettant ainsi l'attachement covalent de divers composés organiques. Cette méthode est particulièrement efficace pour introduire des groupes fonctionnels spécifiques qui peuvent augmenter l'affinité du charbon actif pour des contaminants cibles, améliorer sa stabilité chimique, et étendre ses applications potentielles dans des domaines tels que la purification de l'eau, le traitement des gaz et les procédés catalytiques. Par exemple, Une étude menée par Zhang et all a montré que l'irradiation gamma pouvait greffer efficacement l'acrylonitrile sur des fibres de charbon actif, augmentant ainsi la capacité d'adsorption de ces fibres [32]. Une autre recherche par Tao et all a démontré la greffe covalente de groupes organiques sur le charbon actif en utilisant des sels de diazonium, améliorant ainsi la fonctionnalité de la surface du charbon [33]. Pino-Ramos et all ont également exploré l'utilisation de la radiation gamma pour fonctionnaliser les surfaces avec des polymères stimulables, montrant de nombreuses applications dans le domaine biomédical [34].

## II.2 Fonctionnalisation des hétéroatomes sur un charbon actif

La fonctionnalisation des charbon actif est devenue un domaine de recherche important et spécialement attractif au cours de la dernière décennie afin, d'une part d'enrichir sa chimie de surface, d'élargir ses capacités d'adsorption, et d'adapter ses interactions avec les polluants, les gaz ou les composés cibles dans divers domaines d'application [35]. Les molécules organiques utilisées sur le charbon actif peuvent varier en fonction de l'application spécifique et des besoins. Le greffage de molécules organiques sur du charbon actif peut se faire selon différentes approches, chacune présentant des avantages et des inconvénients en termes de contrôle de la fonctionnalisation, de la densité de greffage et de l'uniformité de la surface modifiée. Voici quelques-unes des principales méthodes de greffage utilisées :[31]

### II.2.1 Modification du charbon actif par greffage des fonctions azotées

Le greffage des fonction azotées sur du charbon actif a été largement étudié pour améliorer les capacités d'adsorption. Diverses études se sont concentrées sur la modification du charbon actif avec des amines telles que la polyéthylèneimine (PEI) [36], la polyaniline (PanI) [37] et la polybenzoxazine (PBZ) [38] afin d'améliorer son efficacité d'adsorption. Ces

modifications impliquent la fonctionnalisation de surface du charbon actif avec des fonction d'azotes, ce qui entraîne des interactions accrues avec les polluants cibles. Par exemple, le greffage de PEI sur du charbon actif a augmenté de manière significative l'efficacité d'adsorption de l'amarante anionique, mettant en évidence le potentiel du charbon actif greffé aux amines pour les applications de traitement de l'eau [36]. De même, le dépôt de PanI sur du charbon actif a entraîné des valeurs de capacité EDL élevées, indiquant une amélioration des performances pour les applications capacitives [37]. De plus, le charbon actif modifié au PBZ présentait des capacités d'adsorption de CO2 améliorées en raison d'effets d'adsorption physiques et chimiques synergiques, mettant en évidence la polyvalence des matériaux greffés par des amines dans divers processus d'adsorption [38]. Voici quelques études détaillées sur des charbons actifs modifiés pour améliorer leurs interactions avec les composés cibles :

- **Etude méthodologique proposés par Jang et Park [39]**

Jang et Park ont examiné l'effet du greffage d'amines sur les comportements d'adsorption de dioxyde de carbone (CO2) des charbons actifs (CA) qui a été soumis à modification en deux étapes. Dans un premier temps les auteurs ont fonctionnalisé les surfaces du charbon actif avec du 3-chloropropyltriméthoxysilane (CPTMS). Puis dans un second temps, l'ancrage aux amines a été effectué, 1 g de charbons actifs chlorofonctionnalisés ont été greffés avec 1 mmol de composés amines tris-2-aminoéthylamine (TREN) et triéthylènetétramine (TETA) comme on peut illustrer dans la Figure I.3. La capacité d'adsorption des charbons actifs greffés avec des composés amines de cette étude s'est avérée plus élevée que celle des charbons actifs bruts, qui est de 41 $cm^3/g$. Dans le même temps, pour les charbons actifs greffés avec du TREN et du TETA, la capacité d'adsorption du dioxyde de carbone augmentait, atteignant respectivement 43.8 $cm^3/g$ et 42.4 $cm^3/g$.

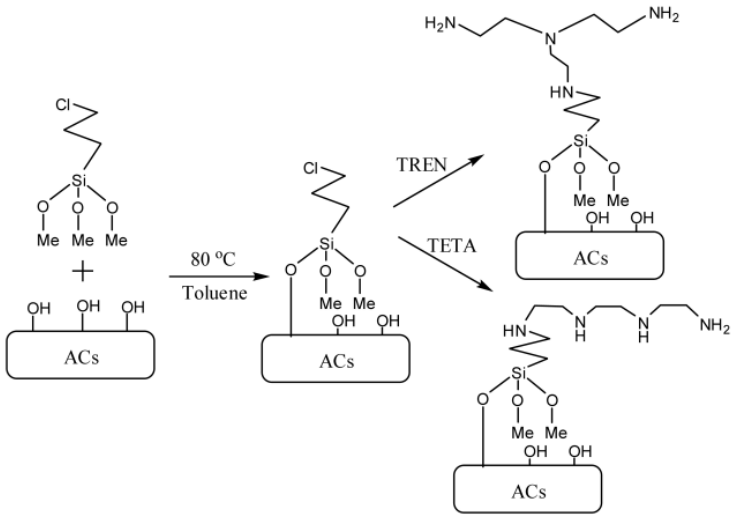


**Figure II.1** : Présentation Schématique du greffage de TREN et TETA sur du charbon actif chloro-fonctionnalisés décrit par Jang et Park [39]

- **Etude méthodologique proposés par Li Tao et all [33]**

Li Tao et all [33] ont présenté une méthode pour greffer des groupements de bromobenzène et d'antipyrine à la surface des charbons actifs (CA), en utilisant une réaction en une étape à travers des sels de diazonium. Pour ce faire, ils ont utilisé des arylamines organiques telles que la 4-bromoaniline et la 4-aminoantipyrine comme précurseurs des réactifs fonctionnels correspondants au diazonium. Les auteurs ont sélectionné ces précurseurs en fonction de la présence d'une amine aryl primaire. Les précurseurs de la forme R-Y-NH2, où Y peut être n'importe quel groupe aryle et R est un groupe organique ou un anion inorganique comme un halogène, se décomposent facilement pour former le cation diazonium R-Y-N2+ à basse température. Le mécanisme adopté par Li Tao [33]. Implique la dissolution des arylamines organiques dans de l'eau désionisée et du HCl concentré, suivie de l'ajout d'une solution de nitrite de sodium dans le mélange à 278K. Les sels de diazonium ainsi formés peuvent former des liaisons simples covalentes sur les charbons actifs pour générer les charbons actifs greffés avec des composés amine. La fonctionnalisation réalisée avec des molécules organiques sur les charbons actifs par des sels de diazonium est illustrée dans la Figure II.2. Les résultats de cette étude, examinés par Li Tao [33], ont montré que les molécules greffées liées à la surface du carbone n'ont pas pu être éliminées par un traitement prolongé avec des réactifs.

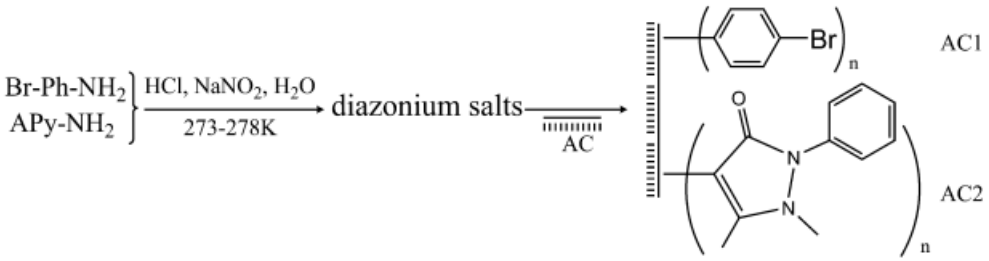



**Figure II.2** : Fonctionnalisation réalisée avec des molécules organiques sur CA par des sels de diazonium décrit par Li Tao [33].

## II.2.2 Modification du charbon actif par greffage des fonctions oxygénés

Le greffage de fonctions oxygénées sur du charbon actif consiste à introduire des groupes contenant de l'oxygène à la surface du matériau carboné par des traitements oxydants afin d'améliorer ses propriétés. Les fonctions oxygénées telles que les acides carboxyliques, anhydrides, lactones, lactols et phénols sont des fonctions acides, tandis que les groupements

carbonyles et éthers sont neutres [4]. Des études ont montré que la présence de fonctions oxygénées, en particulier des groupes acides, joue un rôle dans les réactions catalytiques, car elle affecte la stabilité et l'activité des composés greffés à la surface du charbon actif. De plus, le type et la distribution de ces groupes oxygénés en particulier de groupes carboxyle influencent les énergies d'adsorption et la nature chimisorptive du charbon actif, impactant ainsi ses performances dans des processus tels que l'adsorption du crésol [40]. Ces groupes fonctionnels peuvent également agir comme des points d'ancrage pour le greffage d'autres composés, ce qui entraîne une augmentation des concentrations de surface du matériau greffé. Voici quelques études méthodologiques sur le greffage des fonctions oxygénées sur du charbon actif :

- **Etude méthodologique proposés par Supong et all [40]**

Dans l'étude d'adsorption du crésol (4-méthylphénol) un dérivé hautement toxique du phénol, par un charbon actif fonctionnalisé par des groupes oxygénés, Supong et all [40], utilisent des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour étudier les interactions de la liaison hydrogène entre le charbon actif et l'adsorbat (p-crésol). En premier les auteurs fonctionnalisés la surface du charbon actif avec les groupes oxygénés étudiés incluent les hydroxyles (-OH), les carboxyles (-COOH), et les carbonyles (C=O). Ensuite, les énergies d'adsorption du crésol sur les surfaces du carbone vierge et modifiées ont été calculées. Les calculs ont permis de déterminer les sites actifs et les énergies associées à l'adsorption du crésol sur chaque type de groupe fonctionnel. La méthodologie de Supong et all [40] implique l'application de la fonctionnelle hybride B3LYP pour tous les calculs, avec une correction de dispersion ajoutée pour modéliser avec précision les interactions de van der Waals. Les résultats montrent que les groupes carboxyles, créent des interactions plus fortes avec les molécules de crésol avec une énergie d'adsorption de -0.72 eV, Les groupes carbonyles et hydroxyles contribuent également à l'augmentation des énergies d'adsorption qui est de -0.63 eV et -0.50 eV respectivement. L'énergie d'adsorption sur une surface non modifiée est de -0.40 eV. Et cela veut dire que la présence de ces groupes fonctionnels oxygénés améliore donc l'interaction chimique entre le crésol et le charbon actif, augmentant ainsi l'efficacité d'adsorption. Les molécules greffées restent stables sur la surface du charbon actif, même après un traitement prolongé, ce qui indique une forte interaction chimique entre les groupes fonctionnels et le crésol.

### II.2.3 Modification du charbon actif par greffage des halogènes, du soufre et d'autres hétéroatomes

La modification du charbon actif par le greffage d'hétéroatomes tels que les halogènes, le soufre et d'autres éléments constitue une approche stratégique visant à améliorer ses propriétés pour des applications spécifiques. L'incorporation de ces hétéroatomes favorise l'adsorption des polluants en créant des sites actifs à la surface du charbon actif. Par exemple, une étude récente menée par Guo et all [41] a examiné l'utilisation de déchets liquides contenant du soufre et d'oxalate de potassium comme modificateurs pour contrôler la structure des pores et le greffage des hétéroatomes. Cette recherche a démontré une excellente performance de capture du CO2 dans le charbon actif. De même, Lobato-Peralta et all [42] ont étudié les effets du greffage d'halogènes sur le charbon actif, montrant une amélioration de la résistance au vieillissement et de l'aptitude au stockage à long terme. Ces modifications, qu'elles soient réalisées par halogénation ou par greffage d'hétéroatomes, peuvent être utilisées pour améliorer les performances du charbon actif dans diverses applications, en modifiant la chimie de surface et la structure du matériau.

#### II.2.3.1 Fonctionnalisation des groupes fonctionnels du soufre sur la surface du charbon actif

Les charbons actifs (AC) enrichis en soufre sont couramment utilisés pour l'adsorption des métaux lourds. La Figure II.3 présente divers groupes fonctionnels contenant du soufre qui peuvent se trouver à la surface des CA. Il a été rapporté que les matériaux carbonés dotés de groupes thiol à leur surface favorisent des interactions fortes avec divers métaux lourds. En effet, les thiols, en tant que bases de Lewis, peuvent donner une paire d'électrons, tandis que les métaux lourds, en tant qu'acides de Lewis, tendent à accepter ces électrons [42]. Saha et all [43], examinent la synthèse et l'efficacité des carbones mésoporeux ordonnés fonctionnalisés au soufre pour l'adsorption de métaux lourds. Les auteurs ont d'abord synthétisé les carbones mésoporeux en utilisant une méthode douce de templation par des agents structurants, suivie d'une activation au soufre. Les carbones mésoporeux ont ensuite été imprégnés avec des solutions de sels de soufre, tel que le thiosulfate de sodium, suivies d'un processus de séchage et de calcination contrôlée, ce qui a non seulement augmenté la surface spécifique à 2865 m2/g, mais aussi introduit des fonctionnalités soufrées sur la surface du carbone. Les analyses par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) ont révélé des contenus en soufre allant de 8,2 % à 12,9 %, ainsi que la présence des fonctionnalités C-S, C=S, -COS et SOx à la surface du matériau poreux. Les carbones fonctionnalisés ont été testés pour l'adsorption des ions

mercure, plomb, cadmium et nickel. Les résultats montrent une performance élevée en adsorption pour le mercure, et une forte affinité des fonctionnalités S pour ce métal.

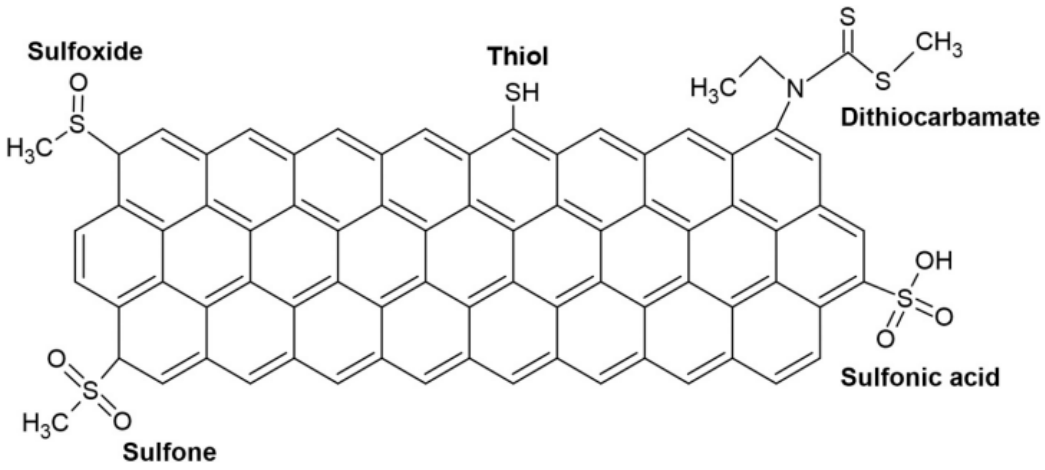



**Figure II.3** : Groupes fonctionnels contenant du soufre qui peuvent se trouver à la surface des CA [42].

### II.2.3.2 Fonctionnalisation des groupes fonctionnels du phosphore sur la surface du charbon actif

Les charbons actifs dopés au phosphore présentent des propriétés favorables pour éliminer les polluants pharmaceutiques, dans la figure 7 on peut illustrer les groupes fonctionnels contenant du phosphore qui peuvent se trouver à la surface des CA. Par exemple : Shi, Y., et all [44] ont mené une étude sur l'élimination du sulfaméthoxazole (SMX) de l'eau, un antibiotique de la famille des sulfamides. Pour ce faire, ils ont élaboré un charbon actif en combinant deux ressources abondantes de biomasse : le saccharose, riche en carbone, et l'acide phytique, qui contient des groupes phosphate. Par ailleurs, l'acide phytique agit également comme un dopant efficace, introduisant le phosphore dans les carbones. Après avoir mélangé ces deux biomasses, le mélange a subi une carbonisation hydrothermale prédéfinie (HTC). Suite à la caractérisation physico-chimique, ces matériaux ont été testés pour l'adsorption du sulfaméthoxazole. Les auteurs ont identifié des interactions π-π, hydrophobes et électrostatiques entre le charbon actif et l'adsorbat, attribuées aux hétéroatomes greffés dans le matériau carboné. Les résultats ont montré que les charbons actifs produits sont adaptés à l'adsorption de ce type d'antibiotique, grâce à leur capacité d'adsorption, et qu'ils peuvent être régénérés après usage.

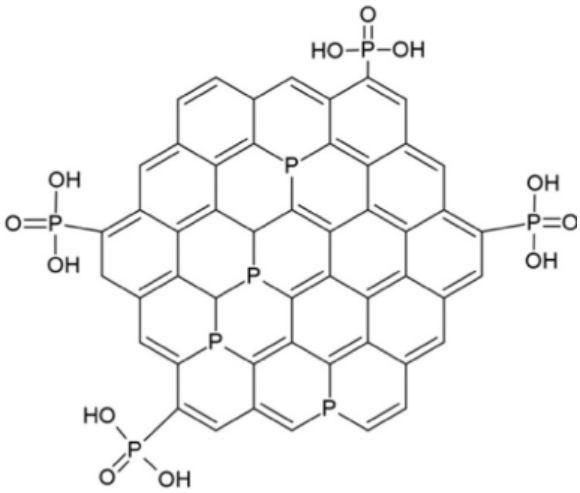



**Figure II.4** : Groupes fonctionnels contenant du phosohore qui peuvent se trouver à la surface des CA [42].

# Conclusion générale

Ce mémoire a exploré en profondeur le charbon actif et ses applications, ainsi que les techniques avancées de greffage de molécules organiques visant à optimiser ses performances. Le premier chapitre a fourni une vue d'ensemble complète du charbon actif, détaillant ses propriétés physiques et chimiques, ses méthodes de production, et ses utilisations variées dans l'industrie et l'environnement. Nous avons mis en évidence l'importance de ce matériau en raison de sa capacité d'adsorption exceptionnelle, de sa grande surface spécifique, et de sa polyvalence.

Le deuxième chapitre s'est concentré sur deux aspects clés : les méthodes de greffage de molécules organiques mettant en lumière les méthodes d'imprégnation et de greffage par irradiation aux rayonnements, et la fonctionnalisation par l'introduction d'hétéroatomes sur le charbon actif. Nous avons exploré diverses techniques de greffage. De plus, nous avons étudié la fonctionnalisation des hétéroatomes, telle que l'introduction de groupes fonctionnels contenant des éléments comme l'azote, l'oxygène ou le soufre, et leur impact sur les propriétés du charbon actif.
Des études déjà réalisées ont été intégrées pour illustrer les effets bénéfiques de ces modifications. Par exemple, certaines recherches ont démontré que le greffage d'amines améliore la capacité d'adsorption de certains polluants, tandis que l'incorporation de groupes sulfonés peut accroître les propriétés catalytiques. Ces études confirment l'efficacité et le potentiel des techniques de greffage et de fonctionnalisation pour personnaliser et améliorer les performances du charbon actif.

L'objectif de ce mémoire était de démontrer comment le greffage de molécules organiques peut non seulement maximiser les capacités d'adsorption du charbon actif, mais aussi lui conférer de nouvelles fonctionnalités adaptées à des applications spécifiques. À travers une revue exhaustive de la littérature, nous avons montré que le greffage représente une voie efficace pour personnaliser les propriétés du charbon actif, ouvrant ainsi la voie à des innovations dans divers domaines industriels et environnementaux.

En conclusion, ce travail souligne l'importance du charbon actif comme matériau de base et le potentiel immense du greffage de molécules organiques pour étendre ses applications et améliorer ses performances. Les développements futurs dans ce domaine pourraient conduire à

des avancées significatives dans la purification de l'eau, le traitement des gaz, la catalyse, et d'autres applications spécialisées. Ce mémoire offre une base solide pour les recherches ultérieures et propose des perspectives prometteuses pour l'optimisation des matériaux adsorbants grâce à des modifications chimiques ciblées.

# Références bibliographiques


1. McDougall, G.J.J.o.t.S.A.I.o.M. and Metallurgy, The physical nature and manufacture of activated carbon. 1991. **91**(4): p. 109-120.
2. Abubakar Tadda, M.J.J.o.A.C.E.P. and Research, A review on activated carbon: process, application and prospects PEATLAND HYDROLOGY View project Investigation on performance analysis of triple effect solar still coupled with evacuated tubes View project Journal of Advanced Civil Engineering Practice an. 2016. **2**.
3. Stein, A., Z. Wang, and M.A.J.A.M. Fierke, Functionalization of porous carbon materials with designed pore architecture. 2009. **21**(3): p. 265-293.
4. Nouar, A., Greffage de molécules azotées sur des structures carbonées à porosité hiérarchisée. 2019, Université de Strasbourg.
5. Le Cloirec, P. and C. Faur, Adsorption of organic compounds onto activated carbon—applications in water and air treatments, in Interface science and technology. 2006, Elsevier. p. 375-419.
6. Tadda, M.A., et al., A review on activated carbon: process, application and prospects. 2016. **2**(1): p. 7-13.
7. Ben Mosbah, M., et al., Current state of porous carbon for wastewater treatment. Processes. 8: 1–24. 2020.
8. Souto, F., V. Calado, and N.J.M. Pereira, Fibras de carbono a partir de lignina: uma revisão da literatura. 2015. **20**(1): p. 100-114.

9. Bechki, M.K., Préparation et caracterisation du charbon actif à partir des noyaux du palmier dattier et des coquilles des noix. 2018, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA.
10. Ahmadpour, A. and D.J.C. Do, The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. 1996. **34**(4): p. 471-479.
11. Benamraoui, F., Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. 2018.
12. KHELIFI, O., Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration. 2018.
13. Metcalf, L., H.P. Eddy, and G. Tchobanoglous, Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse. Vol. 4. 1991: McGraw-Hill New York.
14. Jurkiewicz, M., et al., Adsorption of a four-component mixture of volatile organic compound vapors on modified activated carbons. 2023. **62**(8): p. 3716-3723.
15. Wiśniewska, M., et al., Production of Activated Carbons from Food/Storage Waste. 2023. **16**(4): p. 1349.
16. Bazan-Wozniak, A., et al., Adsorption of organic compounds on adsorbents obtained with the use of microwave heating. 2022. **15**(16): p. 5664.
17. Ogunlowo, O.O.J.W.T., Adsorption Technique an Alternative Treatment for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs) and Pharmaceutical Active Compounds (PhACs). 2020.
18. Pal, S., et al., Adsorption of cyanuric acid on activated carbon from aqueous solution: Effect of carbon surface modification and thermodynamic characteristics (vol 303, pg 39, 2006). 2007. **314**(1): p. 347-347.
19. Hulicova-Jurcakova, D., et al., Combined effect of nitrogen-and oxygen-containing functional groups of microporous activated carbon on its electrochemical performance in supercapacitors. 2009. **19**(3): p. 438-447.

20. Choi, H.-D., et al., Adsorption of Cr (VI) onto cationic surfactant-modified activated carbon. 2009. **166**(2-3): p. 642-646.
21. SHI, Z.-l., F.-m. LIU, and S.-h.J.N.c.m. YAO, Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using activated carbon loaded with Fe (III) oxide. 2011. **26**(4): p. 299-306.
22. Mahata, N., et al., Anchoring of a [Mn (salen) Cl] complex onto mesoporous carbon xerogels. 2007. **311**(1): p. 152-158.
23. Toumi, N., et al., Grafting of calix [4] arene derivative on activated carbon surface. 2006. **26**(2-3): p. 490-494.
24. Silva, A.R., et al., Organo-functionalized activated carbons as supports for the covalent attachment of a chiral manganese (III) salen complex. 2007. **45**(10): p. 1951-1964.
25. Aykut-Senel, B., S.S. Kaplan-Bekaroglu, and N. Ates, Preparation and Characterization of Sulfonic Acid Functionalized Activated Carbon for Applications in Water and Wastewater Treatment.
26. Jha, M., et al., Surface Modified Activated Carbons: Sustainable Bio-Based Materials for Environmental Remediation. Nanomaterials 2021, 11, 3140. 2021, s Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published ….
27. Karagöz, S., et al., Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. 2008. **99**(14): p. 6214-6222.
28. Hafizuddin, M.S., et al., Fabrication of highly microporous structure activated carbon via surface modification with sodium hydroxide. 2021. **13**(22): p. 3954.
29. Liu, J., et al. Surface Modification of Carbon Nanotubes by Ar Plasma Jet. in Journal of Physics: Conference Series. 2022. IOP Publishing.

30. Hsiao, Y.W., et al., Enhanced Catalytic Hydrodeoxygenation of Activated Carbon-Supported Metal Catalysts via Rapid Plasma Surface Functionalization. 2023. **15**(22): p. 26737-26745.
31. Xiao, J., et al., Rapid and continuous atmospheric plasma surface modification of PAN-based carbon fibers. 2022. **7**(13): p. 10963-10969.
32. Zhang, S., et al., Irradiation-induced grafting of acrylonitrile onto activated carbon fiber. 2009. **20**(12): p. 1168-1173.
33. Li Tao, L.T., et al., Covalent grafting of organic molecules onto activated carbon by a single step. 2013.
34. Pino-Ramos, V.H., et al., Radiation grafting for the functionalization and development of smart polymeric materials. 2017: p. 67-94.
35. Babel, S. and T.A.J.J.o.h.m. Kurniawan, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. 2003. **97**(1-3): p. 219-243.
36. Wamba, A.G., et al., Grafting of Amine functional group on silicate based material as adsorbent for water purification: A short review. 2018. **6**(2): p. 3192-3203.
37. Sottiudom, S. and K.J.K.E.M. Srikulkit, Preparation and electrical properties of activated carbon grafted with polyaniline nanofiber. 2018. **773**: p. 62-66.
38. Inkong, K., et al., CO 2 Adsorption on Polybenzoxazine Grafted Activated Carbon: Effects of Amine Precusor. 2016. **52**: p. 103-108.
39. Jang, D.I. and S.J.J.B.o.t.k.c.s. Park, Influence of amine grafting on carbon dioxide adsorption behaviors of activated carbons. 2011. **32**(9): p. 3377-3381.
40. Supong, A., U.B. Sinha, and D.J.S. Sinha, Density functional theory calculations of the effect of oxygenated functionals on activated carbon towards cresol adsorption. 2022. **5**(2): p. 280-289.

41. Guo, X., et al., A cost-effective synthesis of heteroatom-doped porous carbon by sulfur-containing waste liquid treatment: As a promising adsorbent for CO2 capture. 2021. **9**(2): p. 105165.
42. Lobato-Peralta, D.R., et al., Advances in activated carbon modification, surface heteroatom configuration, reactor strategies, and regeneration methods for enhanced wastewater treatment. 2021. **9**(4): p. 105626.
43. Saha, D., et al., Noncompetitive and competitive adsorption of heavy metals in sulfur-functionalized ordered mesoporous carbon. 2016. **8**(49): p. 34132-34142.
44. Shi, Y., et al., Heteroatom-doped porous carbons from sucrose and phytic acid for adsorptive desulfurization and sulfamethoxazole removal: a comparison between aqueous and non-aqueous adsorption. 2019. **557**: p. 336-348.