



PDF
Complete

Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

N° d'ordre 20/2010-M/GP

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene

Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté pour l'obtention du Magister
EN GÉNIE DES PROCÉDÉS

Spécialité : Génie des procédés Industriels

Par : MR HADOUN HOCINE

Thème

*Préparation et Caractérisation d'un charbon actif à partir
de tiges de dattes : Application au traitement d'un effluent
contaminé par le cadmium*

Soutenu publiquement, le : 10 juin 2010, devant le jury composé de :

Mme F. BENTAHAR	Professeur à l'USTHB	Présidente
Mme Z. SADAoui	Professeur à l'USTHB	Directrice de Mémoire
Mme F. KAOUAH	Maitre de conférences à l'USTHB	Examinatrice
Mr A. MELLAH	Directeur de recherche au CRNA	Examineur



PDF
Complete

*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

REMERCIEMENTS

MERCIEMENTS

Ce travail de mémoire a été réalisé au Département Spectroscopie (DS) de la Division des Techniques Nucléaire (DTN) au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA). Je remercie Messieurs N. Souami et M. Belamri, chefs successifs de Département et de division pour leur soutien, la confiance qu'ils m'ont accordée, l'aide qu'ils m'ont apportée et sans laquelle ce mémoire n'aurait jamais aboutit.

Je remercie, tout particulièrement, Madame Z. Sadaoui, professeur à l'USTHB, qui a assuré l'encadrement de ce travail. Je tiens à lui témoigner ma plus profonde reconnaissance pour tout son soutien, sa disponibilité, sa confiance sans cesse renouvelée, ainsi que pour l'autonomie et la liberté de réflexion qu'elle m'a laissée.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Madame F. Bentahar, professeur à l'USTHB en acceptant de présider le jury de ce mémoire. Je la prie de recevoir l'expression de ma grande reconnaissance.

J'exprime ma plus sincère gratitude à Monsieur A. Mellah, directeur de recherche et directeur général du CRNA, pour avoir bien voulu accepter de participer au jury de ce mémoire et de m'avoir consacré un peu de son temps.

Je suis très honoré que Madame F. Kaouah, maître de conférence à l'USTHB ait accepté de participer au jury, qu'elle en soit ici sincèrement remerciée.

Un grand merci à A. Belgacem, ami de toujours qui a eu confiance en moi et qui, par sa présence et son soutien, m'a encouragée à toujours aller de l'avant.

Je tiens à témoigner ma gratitude à Madame S. Hadeif, A. Allalou et Madame S. Bouketir pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire et pour avoir mis à ma disposition tout les moyens nécessaires à la réussite de la deuxième partie de ce travail.

Ma gratitude va aussi à tous mes collègues de la DTN qui m'ont apporté tout au long de mon travail leur aide, leurs compétences scientifiques et leur bonne humeur. A D. Sahel pour les analyses de MEB, I. Toumert pour les analyses EDXRF, D. Tahtat pour l'IRTF, S. Telmoune et R. Slimani pour l'ICP-AES, même si les résultats ne sont pas exploités ici et A. Zahri pour sa bonne humeur.



PDF
Complete

*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

ent L. Omari et N. Lakhder chaouch et S. Belkhiri de
analyses BET ainsi que tous mes collègues du CRNA
et du CRND et plus spécialement S. Korichi et F. Mernache qui ont participé à la réalisation
de ce mémoire.

J'adresse également mes remerciements aux membres de ma famille et à mes amis qui
ont participé eux aussi à leur manière à la réussite de ce travail. Mes plus grands
remerciements vont bien évidemment à ma femme, qui m'a toujours soutenu, supporté et
rassuré pendant ces trois années.

Je remercie enfin toutes les personnes, qui, de près ou de loin, ont contribué à
l'aboutissement de ce travail.



[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

NOMENCLATURE

b	constant d'équilibre du modèle de Langmuir	(l/mg)
B _D	constante du modèle de Dubinin – Radushkevich	(mol ² /Kj ²)
CATD	charbon actif préparé à partir de tiges de dattes	
C _{eq}	concentration à l'équilibre	(mg/L)
C ₀	concentration initiale (mg/L)	(mg/L)
E _a	énergie d'activation déterminée par la loi d'Arrhenius	(KJ/mol)
E _D	énergie d'activation déterminée par le modèle de Dubinin – Radushkevich	(Kj ² /mol ²)
K	constante d'Arrhenius	
k ₁	constant de vitesse du modèle de pseudo premier ordre	(min ^{-1/2})
k ₂	constant de vitesse du modèle de pseudo second ordre	(g/mg min)
K _c	constante d'équilibre d'adsorption ou coefficient de partage	
K _f	paramètre du modèle de Freundlich	(mg/g)
k _i	constant de diffusion du modèle de diffusion intraparticulaire	(mg/g min ^{1/2})
n	constante du modèle de Freundlich	(l/mg)
q _D	quantité du cadmium adsorbée déterminée par le modèle de Dubinin – Radushkevich	(mg/g)
q _e	quantité de cadmium adsorbée à l'équilibre	(mg/g)
q _{max}	quantité maximale du cadmium adsorbée déterminée par le modèle de Langmuir	(mg/g)
q _t	quantité de cadmium adsorbée au temps t	(mg/g)
R	constant des gaz parfaits	(8,32J/mol K)
R _L	coefficient du modèle de Langmuir	
t	temps	(min)



PDF
Complete

*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

Nomenclature

(K)

ΔG énergie libre d'adsorption

(kJ/mol)

ΔH enthalpie libre d'adsorption

(kJ/mol)

ΔS entropie libre d'adsorption

(kJ/mol K)

E DES TABLEAUX

N°	Légende du tableau	Page
1	Indices conventionnels généralement utilisés pour la caractérisation des charbons actifs	16
2	Tableau comparatif des deux types d'adsorption	17
3	Récapitulatif des conditions expérimentales pour la carbonisation des tiges de dattes	35
4	Caractéristiques du précurseur de départ	41
5	Composition chimique majoritaire établie par MEB	43
6	Rendement en charbons actifs préparés à partir de tiges de dattes	51
7	Caractéristiques du charbon actif déterminées par la méthode BET	53
8	Composition centésimale du charbon actif	57
9	Représentation des paramètres d'adsorption déterminés par le modèle de Langmuir	69
10	Comparaison de $q_{\max}$ avec d'autres travaux effectués sur l'adsorption du cadmium	70
11	Paramètres du modèle de Freundlich	71
12	Paramètres cinétiques	74
13	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cadmium sur le charbon actif	77

TE DES FIGURES

N°	Légende de la figure	Page
1	Diagramme schématique du processus de préparation classique du charbon actif	8
2	Schéma simplifié de la pyrolyse	9
3	Représentation schématique de la microstructure du charbon activé	10
4	Principales fonctions oxydées présentes au niveau des charbons actifs	13
5	Principales fonctions basiques présentent au niveau	14
6	Structure de charbons actifs semblable à un nid d'abeille	14
7	Représentation des cinq types d'isothermes selon Brunauer	19
8	Classification de Boer des cinq types d'hystérésis	21
9	Chaine de la molécule de cellulose	31
10	Chaine de la molécule de l'hémicellulose : (a) Motifs de la chaine des hémicelluloses du bois léger, (b) Motifs de la chaine des hémicelluloses du bois lourd	32
11	Formules structurales des monomères composants la lignine	33
12	Dispositif utilisé pour la préparation du charbon actif	34
13	Photographie de l'incubateur Shaker G24, utilisé pour l'agitation des solutions	39
14	Thermogramme ATG – ATD des tiges de dattes brutes	41
15	Observation au MEB du matériau d'origine (tiges de dattes), (a) 40X et (b) 3000X	42
16	Pics majoritaires des éléments présents sur le précurseur de départ	42
17	Spectre des éléments majoritaire présents sur les tiges de dattes	44
18	Méthodologie suivie pour la préparation du charbon actif	45

	, le matériau imprégné et le charbon actif :	47
	(a) Tiges de dattes imprégnées à l'acide phosphorique 50%, (b) Tiges de dattes, lavées, séchées, coupées et tamisées, (c) Tiges de dattes utilisées comme précurseur, (d) Charbon actif produit à partir de tiges de datte	
20	Les étapes suivies pour la détermination de l'indice d'iode	49
21	Evolution de l'indice d'iode en fonction de la concentration de l'acide phosphorique	50
22	Evolution du rendement en charbons actifs préparés à partir de tiges de dattes en fonction de la concentration de l'acide phosphorique	51
23	Isotherme d'adsorption d'azote à 77K du charbon actif préparé à partir de tiges de dattes	53
24	Distribution poreuse du charbon actif préparé à partir de tiges de dattes	54
25	Images MEB du charbon actif préparé à partir de tiges de dattes, (a ; 150X), (b ; 3000X) et (c ; 6000X)	55 56
26	Spectre des éléments majoritaire présent sur le charbon actif préparé à partir de tiges de dattes	57
27	Spectre des éléments majoritaires présents sur le charbon actif préparé à partir de tiges de dattes	58
28	effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du cadmium $m_s = 0.1g$; $V_{sol} = 40ml$, $Co = 100mg/l$; $V_{agit} = 200$ trs/min ; $T = 30^\circ C$, $pH = 4$	60
29	Effet du pH sur l'adsorption du cadmium ; $m_s = 0.1g$; $V_{sol} = 40ml$, temps de contact 20h ; $Co = 100mg/l$; $V_{agit} = 200$ trs/min ; $T = 30^\circ C$	61
30	Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du cadmium pour différentes doses de charbon actif. $V_{sol} = 40ml$, tps de contact 20h ; $Co = 100mg/l$; $V_{agit} = 200$ trs/min ; $T = 30^\circ C$, $pH = 6$	62
31	Effet de la dose du charbon actif sur l'adsorption du cadmium pour différentes concentration initiales en cadmium. $V_{sol} = 40ml$, Tps de contact 20h ; $V_{agit} = 200$ trs/min ; $T = 30^\circ C$, $pH = 6$	63
32	Effet de la température sur le rendement de l'adsorption du cadmium. (a) En fonction du temp, (b) en fonction de la température	64



[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

20h ; $C_0=100\text{mg/l}$; V_{agit} 200trs/min; pH=6

33	Représentation des isothermes d'adsorption du cadmium pour différentes masses du charbon actif	65/ 66
34	Exploitation des isothermes d'adsorption du cadmiu par le modèle de Langmuir	67
35	Exploitation des isothermes d'adsorption par le modèle de Freundlich	70
36	Exploitation des isothermes d'adsorption par le modèle de Dubinin–Radushkevich	72
37	Analyse graphique des différents modèles utilisés pour la modélisation des isothermes d'adsorption du cadmium sur le charbon actif	73
38	Représentation graphiques des modèles du pseudo premier ordre (a) et du modèle du pseudo second ordre (b)	74
39	Quantité du cadmium adsorbée en fonction de $t^{0.5}$	75
40	Représentation graphique de $\ln(k_c)$ en fonction de $1/T$	77
41	Représentation graphique de $\ln k_2$ en fonction de $1/T$ d'après la loi d'Arrhenius	78

Annexe I

- I-1. Taux d'humidité**
- I-2. Taux de cendres**
- I-3. Taux de matière volatile**
- I-4. Taux de carbone fixe**

Annexe II

- II-1. Détermination de la surface spécifique des charbons actifs par la méthode BET**
- II-2. Mesure de la distribution poreuse par la méthode BJH**
- II-3. Mesure de la surface microporeuse par la méthode du t-plot**

Annexe III

Mesure de densité

Annexe IV

La technique EDXRF (Energy Dispersif X Ray Fluorescence / Fluorescence X à dispersion d'énergie)

Annexe V

Résultats expérimentaux de l'étude paramétrique



PDF
Complete

*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
 Chapitre 1 : Généralités sur les charbons actifs	
1. Généralités sur les charbons actifs.....	4
1.1. Aspect historique.....	6
1.2. Application du charbon actif.....	6
1.2.1 En phase liquide.....	7
1.2.2 En phase gazeuse.....	7
1.3. Mode de préparation des charbons actifs.....	7
1.3.1. La carbonisation.....	8
1.3.2. L'activation.....	11
1.3.3.1 L'activation physique.....	11
1.3.3.2 L'activation chimique.....	11
1.3.3. L'oxydation.....	12
1.4. Structure des charbons actifs.....	14
 Chapitre 2 : Les phénomènes d'adsorption	
2. Phénomène d'adsorption.....	17
2.1. Définition de l'adsorption.....	17
2.1.1. Adsorption physique ou physisorption.....	17
2.1.2. Adsorption chimique ou chimisorption.....	17
2.2. Isotherme d'adsorption.....	18
2.2.1. Classification des isothermes.....	18
2.3. Isotherme de désorption.....	20
2.4. Modélisation mathématique des isothermes.....	21

2.4.3. Modèle de Dubinin – Radushkevich.....	21
2.5. Modélisation cinétique de l'adsorption.....	23
2.5.1. Modèle de pseudo premier ordre ou modèle de Lagergreen	25
2.5.2. Modèle du pseudo second ordre.....	25
2.5.3. Modèle de diffusion intra – particulaire.....	26
2.6. Adsorption du cadmium.....	26

Chapitre 3 : Matériels et méthodes

3. Matériels et méthodes.....	31
3.1. Matière première.....	31
3.1.1. La cellulose.....	31
3.1.2. L'hémicellulose.....	32
3.1.3. La lignine.....	33
3.2. La pyrolyse.....	33
3.3. Méthodes de caractérisation.....	33
3.3.1. Taux d'humidité.....	35
3.3.2. Taux de cendres.....	35
3.3.3. La densité.....	36
3.3.3.1. Densité réelle.....	36
3.3.3.2. Densité apparente.....	36
3.3.4. Analyse thermique.....	36
3.3.5. Analyse par Microscope Electronique à Balayage.....	36
3.3.6. Analyse texturale.....	37
3.3.7. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	37
3.4. Adsorption du cadmium.....	38

.....nère.....	38
.....	38
 Chapitre 4 : Préparation et caractérisation du charbon actif	
4. Préparation et caractérisation du charbon actif.....	40
4.1. Etude de la matière première (tiges de dattes brutes).....	40
4.1.1. Analyse thermique.....	40
4.1.2. Analyse par microscopie électronique à balayage.....	41
4.1.3. Analyse par infra- rouge a transformé de Fourier.....	43
4.2. Préparation du charbon actif.....	44
4.3. Caractérisation du charbon actif.....	48
4.3.1. Test d'iode.....	48
4.3.2. Taux de Burn – off.....	51
4.3.3. Détermination de la texture du charbon actif par BET.....	52
4.3.4. Analyse par microscopie électronique à balayage.....	54
4.3.5. Analyse par infra rouge à transformé de Fourier.....	58

Chapitre 5 : Application à l'adsorption du Cadmium

5. Application à l'adsorption du cadmium.....	59
5.1. Etude paramétrique.....	59
5.1.1. Effet du temps de contact.....	59
5.1.2. Effet du pH initial.....	60
5.1.3. Effet de la concentration initiale.....	61
5.1.4. Effet de la dose du charbon actif.....	63
5.1.5. Effet de la température.....	64
5.2. Etude des isothermes d'adsorption.....	65
5.2.1. Modélisation des isothermes.....	66



PDF

Complete

Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.

Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features

nuir.....	66
ndlich.....	69
5.2.1.3. Isotherme du Dubinin – Radushkevich.....	71
5.2.2. Analyse graphique.....	72
5.3. Modélisation cinétique.....	74
5.4. Mécanisme diffusionnel.....	75
5.5. Etude thermodynamique.....	76
 Conclusion.....	 80
 Bibliographie.....	



PDF
Complete

*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE

La montée en puissance des problèmes de l'environnement liés au développement de l'industrie, en particulier, ceux concernant la pollution de l'eau par les métaux lourds et plus exactement le cadmium requiert, une attention particulière, en raison de la toxicité avérée de ces polluants, même à des teneurs extrêmement faibles. Le cadmium est introduit dans l'environnement via un certain nombre d'industries tel que la galvanoplastie, les pigments, les fertilisants, les accumulateurs Ni-Cd et le *traitement des déchets par incinération*.

La toxicité du cadmium, qui est un composé non biodégradable, n'affecte pas uniquement l'environnement mais aussi la santé humaine par accumulation dans la chaîne alimentaire. En effet, au dessous d'un certain seuil de tolérance, le cadmium engendre certains troubles et maladies tels que :

- Les lésions des tissus rénaux;
- Les maladies osseuses;
- Le cancer du poumon et le cancer de la prostate.

A cet effet, les normes imposées aux industries dont les effluents contiennent des métaux lourds sont de plus en plus exigeantes. Par exemple, aux états unis, la concentration maximale quotidienne permise par l'agence de protection de l'environnement pour le cadmium est de l'ordre de 0.11mg/l. Il est donc nécessaire de recourir à des procédés d'élimination susceptibles d'éliminer ou au moins réduire le pouvoir toxique de ce polluant.

En général, les méthodes utilisées sont la précipitation, la floculation, la coagulation, l'adsorption, l'osmose inverse, l'électrodialyse et l'échange d'ions. Parmi toutes ces méthodes, l'adsorption sur charbon actif, est reconnue comme une alternative efficace et prometteuse dans le traitement de l'eau. Elle trouve des applications dans divers domaines de l'industrie tant en phase liquide qu'en phase gazeuse.

Parmi ces applications, L'élimination des goûts, des colorants, des odeurs, des pesticides, des métaux toxiques, la séparation et le stockage de gaz. Cependant, l'utilisation des charbons actifs présente un inconvénient majeur généralement lié à leurs coûts relativement élevés. Ainsi, de plus en plus de travaux se sont orientés vers la recherche de nouveaux matériaux adsorbants moins chère et aussi performants que les charbons actifs commerciaux. Parmi les matériaux étudiés on cite, la bagasse de canne à sucre, les grignons

pot, les pépins d'oranges, la cosse de riz, la pulpe de

Les résultats de ces études ont montré que ces matériaux pourraient constituer une alternative aux charbons actifs commerciaux dans les processus de traitement des eaux à l'échelle industrielle.

Le travail qui va être présenté dans ce mémoire s'inscrit dans le cadre d'une étude qui a pour objectif la valorisation de la biomasse ligno-cellulosique par l'élaboration et la caractérisation d'un charbon actif bon marché à partir de tiges de dattes et son application au traitement d'un effluent contaminé par le cadmium.

Nous nous sommes attachés au courant de cette étude à maîtriser la préparation du charbon actif, à caractériser ses propriétés physiques et chimiques et à étudier son efficacité vis-à-vis de l'adsorption des ions métalliques du cadmium.

Ce mémoire est divisé en cinq parties.

Le chapitre I consiste en la collecte de données bibliographique sur les charbons actifs (origine, mode de fabrication, propriétés physico – chimiques, applications et leur capacité d'adsorption en phase aqueuse).

Le chapitre II porte sur l'étude du phénomène d'adsorption, en particulier la description des différents modèles mathématiques généralement employés pour analyser quantitativement les résultats obtenus.

Le chapitre III est consacré à la description du matériau précurseur utilisé, les techniques expérimentales employées pour la caractérisation des différents matériaux (précurseur et charbon actif) et la méthodologie suivie pour l'application du charbon actif pour l'adsorption du cadmium.

Dans le chapitre IV, nous décrivons la préparation et la caractérisation chimique et physique du charbon actif produit ainsi que le matériau de départ (tiges de dattes) utilisé pour la préparation du charbon actif.

étude de l'adsorption par le charbon actif des ions continu et en phase aqueuse. Nous examinerons en particulier, l'effet de certains paramètres opératoires tels que le temps de contact, le pH initial, la concentration initiale en ion métallique du cadmium, la dose du charbon actif et la température, sur le processus d'adsorption. L'exploitation des résultats obtenus portera sur la détermination des isothermes d'adsorption, la cinétique de la réaction d'adsorption et enfin la détermination des paramètres thermodynamique associés au système d'adsorption.

Enfin, nous exposons les conclusions de l'étude et les perspectives offertes par les résultats obtenus, notamment vis-à-vis d'une utilisation probable du charbon actif à une plus grande échelle.



PDF
Complete

*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

Chapitre 1

GENERALITES SUR LES CHARBONS ACTIFS

L'appellation générique "charbons actifs" désigne un large éventail de produits carbonés issus de précurseurs naturels ou synthétiques contenant une part importante de carbone dans leur composition élémentaire chimique [1]. Ce sont des matériaux solides, amorphes, caractérisés par une grande surface spécifique et une texture poreuse très développée. Ces propriétés intrinsèques confèrent aux charbons actifs une grande capacité d'adsorption qui leur permet d'être exploités dans divers domaines de l'industrie en phase liquide et en phase gazeuse [2]. Les charbons actifs peuvent être produits à partir de précurseurs végétaux, animaux et minéraux tels que le bois, l'écorce, la paille de bois, les coques de noix de coco, les noyaux d'olives, la tourbe et les résidus pétroliers. Actuellement, on distingue deux voies de fabrication des charbons actifs : [3]

La voie physique qui consiste en une carbonisation suivie d'une activation sous atmosphère contrôlée (vapeur d'eau, CO_2) à hautes températures, généralement comprises entre 900 et 1000°C;

La voie chimique qui met en jeu un agent chimique favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles allant de 400 à 600°C.

Dans de nombreux cas et afin d'améliorer leur comportement vis-à-vis d'une application particulière ou spécifique, les propriétés surfaciques des charbons actifs peuvent être modifiées en jouant sur le matériau d'origine, le type d'activation et les conditions de leur mises en œuvres. Il en découle que la structure poreuse et la surface spécifique qui déterminent la texture d'un charbon actif dépendent fortement de la méthode d'activation et du précurseur utilisé [1].

En se basant sur la classification de Dubinin, l'IUPAC distingue trois catégories de pores classés selon leur diamètre en macro, méso et micropores. La texture poreuse des charbons actifs est hétérogène et les trois catégories de pores coexistent [3]. En plus de la surface spécifique et de la porosité qui jouent un rôle primordial dans la capacité d'adsorption des charbons actifs, il existe un autre paramètre aussi important et qui peut influencer considérablement sur le pouvoir d'adsorption des charbons actifs. Ce sont les fonctions de surfaces dont la nature peut être oxygénée et quelques fois azotées, soufrées ou halogénées. Ces derniers, qui sont responsables du caractère acide, base ou neutre du charbon actif se forment

plants aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse. en traitant le charbon avec un réactif contenant de l'azote, par exemple le NH_3 ou bien, en utilisant un précurseur contenant une part importante d'azote. Cependant, les groupements fonctionnels dépendent de la nature du précurseur et du processus d'activation et peuvent être modifiés par un traitement post production [4] [5].

Les charbons actifs peuvent exister sous différentes formes. On les trouve soit en poudre, soit sous forme de grains. Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 μm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion (la vitesse d'adsorption est très rapide). De tels charbons sont utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en batch. La forme granulaire du charbon actif est caractérisée par une taille de particule supérieure à 1 mm, un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ces charbons sont préférentiellement utilisés en lit fixe pour l'adsorption des gaz et des vapeurs [6].

1.1. Aspect historique [5] [6] [7]

L'emploi du charbon comme matériau adsorbant pour la fixation des contaminants remonte à des milliers d'années. En effet, son utilisation pour des fins médicales remonte à 1550 ans avant J.C. et celle relative au traitement de l'eau et particulièrement l'élimination des goûts et des couleurs à 200 ans avant J.C. Mais la première application du charbon sous sa forme activée, dans l'industrie et plus précisément celle du raffinage du sucre date de 1900, lorsque la capacité de décoloration des os calcinés (noir animal) a été découverte en Angleterre. Les propriétés adsorptives des charbons actifs ont été mises en évidence vers la fin du 19^{ème}, début du 20^{ème} siècle et les premiers procédés industriels pour fabriquer des charbons actifs aux propriétés bien définies, ont été développés par V. Ostreijko (1900, 1901) pour l'activation à la vapeur et les processus d'activation chimique par Bayer (1915).

Par ailleurs, c'est à la suite de l'utilisation de la matière végétale (coque de noix de coco) pour la préparation des charbons actifs et la mise au point des procédés d'activation à la vapeur que l'emploi des charbons actifs a connu une grande extension. En effet, l'utilisation de ces derniers, pendant la première guerre mondiale dans les masques à gaz, pour la protection contre les gaz nocifs a pulsée l'usage des charbons actifs pour traiter plusieurs

culièrement l'industrie de gaz. La chronologie des
sivante :

- 1929, installation du 1^{er} filtre de charbon actif granulé en Europe;
- 1930, installation du 1^{er} filtre de charbon actif granulé à Boy city, Michigan, USA;
- 1940, utilisation du charbon actif en grain dans la purification et la séparation dans l'industrie chimique;
- Fin 1960 - début 1970, utilisation du charbon actif en présence d'une phase vapeur pour l'élimination des polluants.

1.2. Application du charbon actif

Le charbon actif est considéré comme l'un des moyens les plus efficaces pour l'élimination d'une vaste gamme de contaminants tant en phase liquide qu'en phase gazeuse. Cette efficacité remarquable est due d'une part à sa grande surface spécifique qui peut s'étendre de 400 à 2600 m²/g, sa texture poreuse très développée et d'autre part, aux fonctions généralement oxygénées présentes à sa surface. Il est l'adsorbant le plus puissant connu et est utilisé dans un grand nombre de procédés industriels pour traiter tout ou une partie des contaminants, directement ou en combinaison avec d'autres étapes aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse [2].

1.2.1. En phase liquide

L'usage des charbons actifs en phase liquide est d'une extrême importance vu leur capacité remarquable à fixer les polluants. En effet, l'adsorption sur charbon actif est considérée comme l'une des meilleurs techniques dans le traitement de l'eau. Parmi ces applications on en compte, l'élimination d'un grand nombre de composés organiques tels que : les phénols et ses dérivés [8], les colorants ou sous produits de l'industrie de textile [9], les substances toxiques non biodégradables, comme le Chrome [10], le Cadmium [11], le mercure issu des différentes industries [12], quelques éléments radioactifs notamment l'uranium [13] ainsi que les goûts, les odeurs et d'autres matières minérales comme le chlore et les nitrates [5].

1.2.2. En phase gazeuse

fs en phase gazeuse est aussi diverse qu'en phase gaz (O_2 , N_2) dans les procédés PSA (pressure swing adsorption) et TSA (thermal swing adsorption), la protection contre les polluants atmosphériques par l'élimination des composés organiques volatils, les oxydes de soufre, les oxydes d'azote et le sulfure d'hydrogène [14]. Le stockage de gaz comme l'hydrogène et le méthane, la catalyse et la récupération des solvants [15].

Il existe d'autres applications du charbon actif telles que : [16] [17]

- Le secteur agroalimentaire: élimination des composés indésirables des huiles alimentaires (hydrocarbures aromatiques polycycliques, HAP); décoloration des sirops de sucre de canne et de betteraves ; purification du dioxyde de carbone utilisé dans les boissons gazeuse et la purification des jus de fruits en éliminant les composés colorants.
- **Le domaine médical:** traitement des intoxications et diverses pathologies par le charbon actif en poudre et incorporation de tissus de charbon actif dans les pansements, les filtres à odeurs et les masques.

1.3. Mode de préparation des charbons actifs [18]

Les charbons actifs peuvent être produits à partir de tout matériau composé en grande majorité du carbone et contenant un faible pourcentage de matière inorganique. Ces matières premières peuvent être d'origine végétale (coque de noix de coco, bois, noyaux d'olives, noyaux de dattes ...), animale (os) ou synthétique (résidu de l'industrie du pétrole).

Actuellement, on peut dire que les charbons actifs sont produits pratiquement dans tous les pays du monde où les ressources ligneuses sont abondantes. En effet, l'utilisation des sous produits de l'industrie s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets.

Les charbons actifs peuvent être produits selon deux procédures schématisées sur la figure (1)

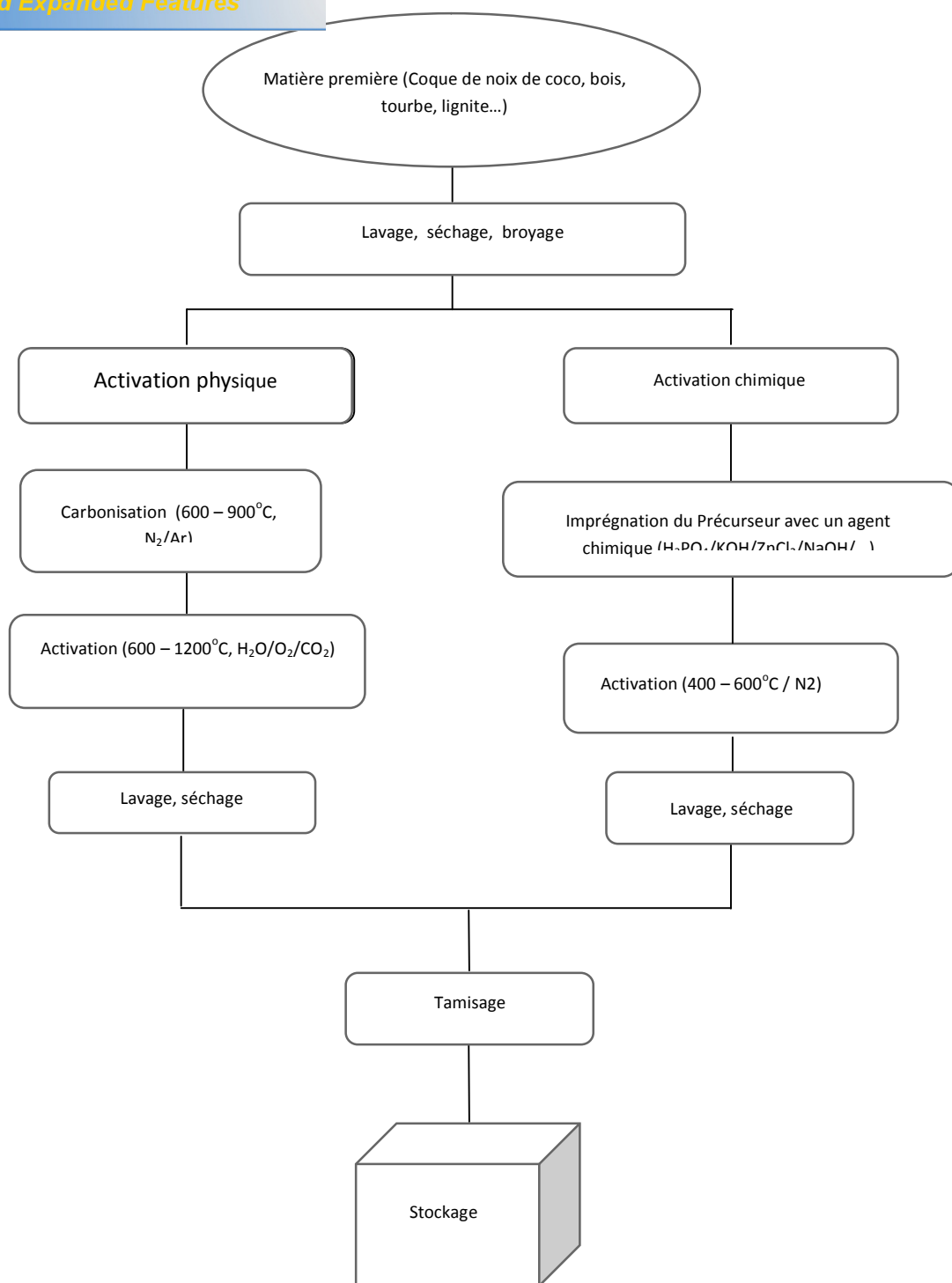


Figure (1) : Diagramme schématique du processus de préparation classique du charbon actif

La carbonisation ou pyrolyse est une dégradation thermique du matériau de départ sous l'effet de la température et en absence de tout produit oxydant. Elle s'effectue sous un courant continu de gaz inerte avec une montée progressive en température allant de la température ambiante jusqu'à 1100°C. Sous l'effet de la chaleur, la biomasse lignocellulosique se décompose en trois phases principales, figure (2), dont l'importance varie en fonction des conditions opératoires :

- Une fraction gazeuse non condensable;
- Une fraction condensable constituée d'une phase aqueuse et d'une phase organique, les goudrons ;
- Un résidu solide composé majoritairement du carbone et de cendres.

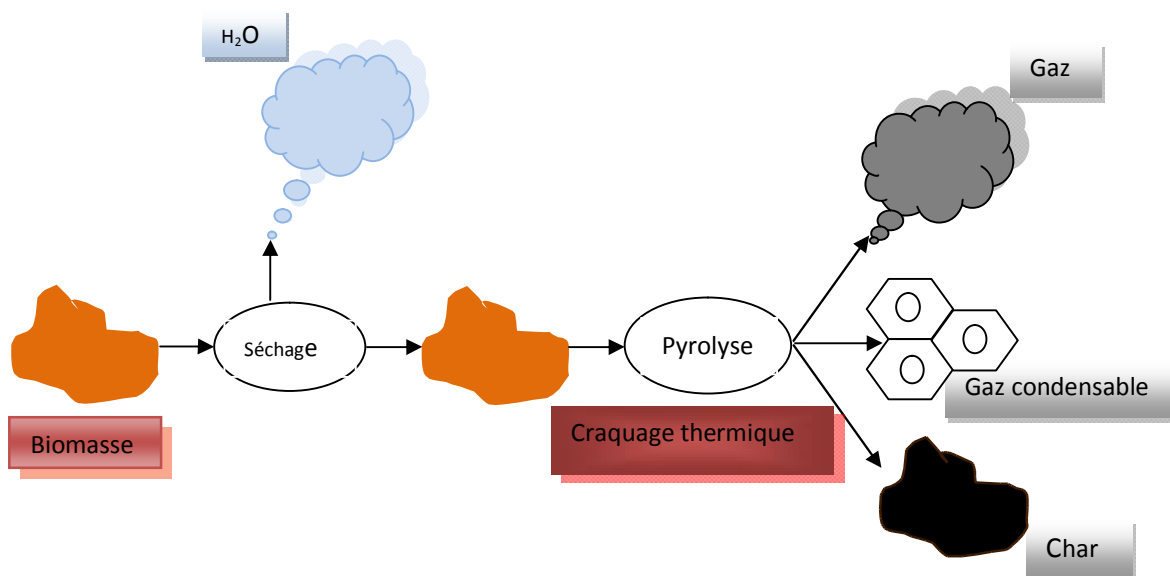


Figure (2) : schéma simplifié de la pyrolyse

Les conditions opératoires telles que le temps de séjour, la vitesse de chauffe, la température finale et la taille des particules influent considérablement sur les propriétés et la composition des produits de pyrolyse. En effet, à basse température (jusqu'à 773 K environ), lorsque la vitesse de chauffage augmente, le rendement :

- en gaz diminue;

- en char diminue.

A haute température, lorsque la vitesse de chauffage augmente:

- Le rendement en gaz augmente : en effet, une vitesse de chauffage élevée entraîne une formation rapide des gaz, et donc une augmentation rapide de la pression à l'intérieur de la particule et une expulsion brutale des gaz produits;
- Le rendement en gaz condensables diminue;
- Le rendement en char diminue.

Au cours de la carbonisation plusieurs réactions sont observées au niveau du précurseur. Ce sont essentiellement des réactions de craquage et de repolymérisation du matériau. Il se produit d'abord une rupture du réseau polymérique entre 240°C et 300°C avec formation de composés volatiles tels que le CO, le CO₂ et l'hydrogène, suivie d'un réarrangement des atomes de carbone à des températures supérieures à 400°C pour former une nouvelle structure organisée sous forme de plan de cycle aromatique du type graphitique. Cet arrangement entraîne la formation entre les feuillets d'interstices appelés pores, figure (3). A ce stade, le rendement en charbon est faible et sa porosité est rudimentaire. Ainsi une étape d'activation est nécessaire dont le rôle est de développer la structure poreuse du charbon par la création de nouveaux pores et l'élargissement de ceux déjà existants [4].

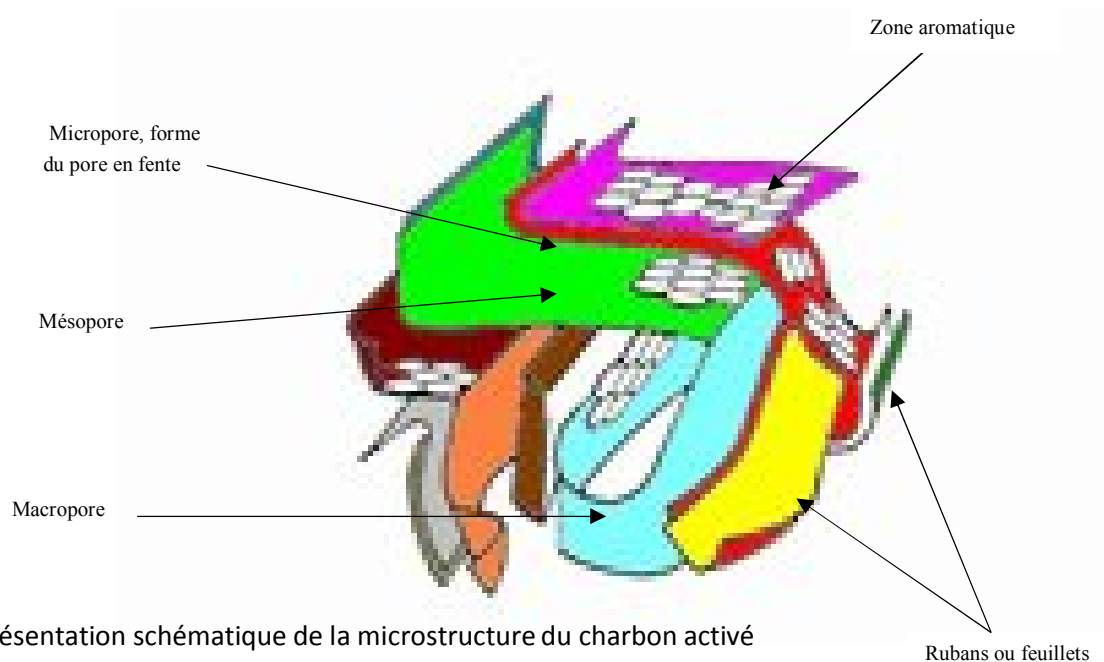


Figure (3) : Représentation schématique de la microstructure du charbon activé

C'est une opération durant laquelle le précurseur est soumis à l'action d'un agent oxydant pendant un temps t et sous une température T . Le produit obtenu est très poreux et de moindre masse résultant de la consommation interne du matériau. Cette perte de masse indique le degré d'activation appelé « Burn-off » et est défini par la relation suivante :

$$\text{Burn-off} (\%) = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

Avec m_0 et m_f , masse initiale et finale.

Le Burn-off dépend du temps d'activation, de la température, du matériau d'origine et renseigne sur le rendement.

Il existe deux modes d'activation, l'activation physique et l'activation chimique.

1.3.2.1. L'activation physique

L'activation physique se fait généralement en deux étapes. La première étape consiste en une calcination voir pyrolyse du précurseur sous atmosphère inerte à une température inférieure à 700°C. Le produit obtenu est alors riche en carbone mais avec une porosité rudimentaire. La deuxième étape consiste à activer le charbon obtenu en le carbonisant, une nouvelle fois à une température comprise entre 800°C et 1000°C, sous atmosphère oxydante tel que la vapeur d'eau, le CO_2 ou les deux à la fois. Le charbon actif est alors doté d'une texture poreuse très développée et une grande surface spécifique.

1.3.2.2. L'activation chimique

Elle consiste en l'imprégnation du précurseur d'un agent chimique activant pendant un temps t . L'agent chimique est soit un acide minéral tels que l'acide phosphorique et l'acide sulfurique soit une base minérale comme la potasse ou la soude ou encore un sel métallique

carbonates de métaux alcalins. L'imprégnation est suivie d'un traitement thermique en atmosphère inerte, généralement entre 400°C et 600°C.

Les composés chimiques généralement utilisés sont les suivants : [20]

- Les acides : acide sulfurique (H_2SO_4), acide chlorhydrique (HCl), acide nitrique (HNO_3), acide phosphorique (H_3PO_4), le sulfure d'hydrogène (H_2S), etc.
- Les bases : hydroxyde de sodium (NaOH), hydroxyde de potassium (KOH), hydroxyde de calcium (Ca(OH)_2), etc.
- Les sels : chlorure de calcium (CaCl_2), chlorure de sodium (NaCl), etc.

1.3.3. L'oxydation [1] [4]

Après l'activation, une étape d'oxydation peut avoir lieu. Cette étape permet de modifier la porosité et de développer le caractère acide des charbons actifs en augmentant leur contenu en oxygène. Le traitement par oxydation peut se faire en phase aqueuse, à température ambiante ou en phase gazeuse et à une température modérée, généralement, comprise entre 100°C et 400°C. Les agents chimiques oxydants les plus utilisés en solution sont, l'eau oxygénée, l'acide nitrique et le peroxodisulfate d'ammonium. En phase gazeuse, on emploie surtout l'air, la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone. L'oxydation aboutit à la création de fonctions de surface ou groupements cycliques qui influent considérablement sur la réactivité du charbon actif. A titre d'exemple, dans l'eau, un charbon actif développera une charge qui va dépendre des fonctions de surfaces et des molécules présentes dans la solution. Comme la structure de base des charbons actifs est constituée de graphènes, les groupements cycliques se situent en général en périphérie de leurs molécules.

Parfois, les groupements fonctionnels se forment spontanément par contact avec l'air. En effet, pendant la fabrication et le stockage, les charbons actifs sont en contact avec l'air ambiant ce qui conduit à la formation des fonctions oxygénés suite à la fixation de l'oxygène.

Plusieurs structures de groupements fonctionnels présentes à la surface des charbons actifs ont été identifiées. On cite :



figure (4), dont les principaux sont les fonctions
inones. Ces fonctions rendent le charbon actif plus
hydrophile et lui donne un caractère acide avec formation d'une charge négative à la surface.

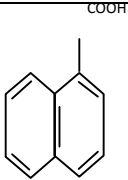
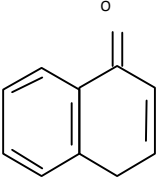
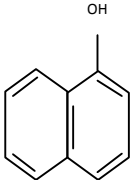
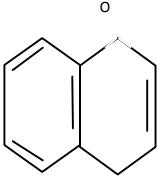
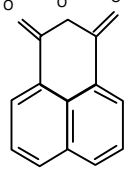
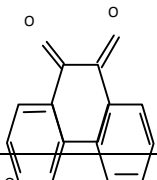
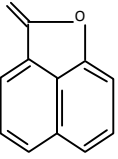
FONCTION	NOMINATION
	Carboxyle
	Carbonyle
	Phénol
	Ether
	anhydride carboxylique
	Lactone
	Quinone

Figure (4) : Principales fonctions oxydées présentes au niveau des charbons actifs

es: (figure 5), ce sont surtout les groupements dont la chromène. Ces fonctions sont à l'origine de la création de sites riches en électrons qui agiraient comme des base de Lewis en acceptant des protons et la charge de la surface est alors positive.

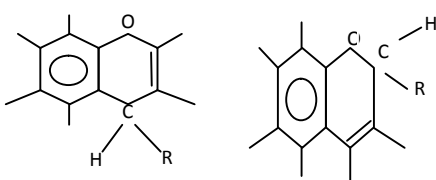
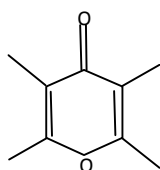
FONCTION	NOMINATION
	Chromènes
	Pyrone

Figure (5) : Principales fonctions basiques présentent au niveau

1.4. Structure des charbons actifs [21][22]

A proprement parler, les charbons actifs ne sont pas tout à fait amorphe, mais ils sont constitués de deux parties : une partie rigide microcristalline et les pores. En effet, pendant le traitement thermique, le matériau subit un ensemble de transformations conduisant à une organisation aléatoire du réseau polymérique du matériau d'origine. Les atomes de carbone sont associés en plans aromatiques de structures bidimensionnelles, semblable à un nid d'abeille figure (6) et empilés parallèlement avec un désordre, responsable de la nomination de structure turbostratique et la création d'interstices appelés pores.

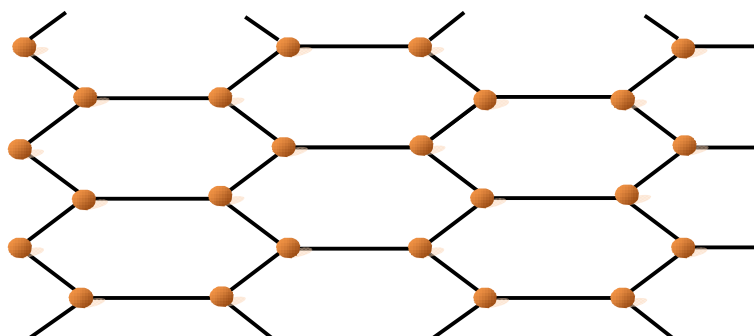


Figure (6) : structure de charbons actifs semblable à un nid d'abeille

Les paramètres importants qui doivent être considérés dans les procédés utilisant ce type de matériaux. En effet, ces caractéristiques peuvent conditionner l'usage du matériau vis à vis d'une application spécifique.

La surface spécifique est définie comme étant la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules de l'adsorbât. Elle comprend la surface interne qui est associée aux micropores et la surface externe qui comprend les mesopores, les macropores et la surface non poreuse de l'échantillon. La majeure partie de la surface absorbante est constituée par celle des pores. Il est donc important de connaître la taille de ces pores pour mieux cibler les entités à éliminer.

La porosité des charbons actifs présente généralement trois dimensions de pores dont la classification est fonction de la taille. L'Union Internationale de Chimie pure et Appliquée (UICPA), en se basant sur la classification de Dubinin distingue trois catégories de pores :

- les macropores : Pores de diamètre supérieur à 50 nm
- les mesopores : Pores de diamètre compris entre 2 nm et 50 nm
- les micropores : Pores de diamètre inférieur à 2 nm

Il est à noter que chaque catégorie de pores implique une utilisation spécifique. Par exemple, les macropores ne participent pas activement à l'adsorption et sont considérés comme des voies de transports permettant l'acheminement de l'adsorbât vers les mesopores et les micropores. Les mesopores sont beaucoup plus utilisés en phase liquide et les micropores en phase gazeuse. Toute fois, la structure des charbons actifs est hétérogène et comprend des macropores, des mésopores et des micropores [17]. De ce fait, il existe plusieurs indices conventionnels pour caractériser les charbons actifs, tableau (1). [5]

généralement utilisés pour la caractérisation des charbons actifs

Indice	Description
Indice d'iode	Associé à la capacité du charbon actif à adsorber les impuretés à faible masse moléculaire.
Indice de bleu de méthylène	Associé à la capacité du charbon actif à adsorber les impuretés organiques acides (acide acétique) et les colorants organiques.
Indice de phénol	Associé à la capacité du charbon actif à adsorber les impuretés phénoliques.
Indice de mélasse	Associé à la capacité du charbon actif à adsorber les impuretés à masse moléculaire élevée.

La surface spécifique élevée des charbons actifs provient de leur structure microporeuse très développée. Il existe différentes méthodes d'adsorption physique pour la détermination de la structure poreuse des charbons actifs. En pratique, on utilise généralement la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T.) qui repose sur l'adsorption physique d'un gaz à basse température.



PDF
Complete

*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

Chapitre 2

PHENOMENE D'ADSORPTION

2.1. Définition de l'adsorption [23]

L'adsorption est un phénomène de surface qui se produit à chaque fois qu'une molécule d'un fluide (gaz ou liquide) entre en contact avec une surface d'un solide appelé adsorbant. Selon les forces responsables des interactions qui peuvent s'établir entre l'adsorbant et l'adsorbât, on distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

2.1.1. Adsorption physique ou physisorption

C'est le type d'adsorption au cours duquel l'adsorbât est fixé sur la surface de l'adsorbant par des interactions créées par des forces de van der Waals ou des forces électrostatique de polarisation. Dans ce type d'adsorption les liaisons sont faibles et peuvent être estimées par l'énergie d'adsorption qui est inférieure à 20 kJ/mole. Elle est peu spécifique, réversible et la désorption peut être totale. L'adsorption peut être mono moléculaire ou multicouche.

2.1.2. Adsorption chimique ou chimisorption

Dans ce cas, l'adsorption est mono-moléculaire, c'est-à-dire que le processus se fait en monocouche et les liaisons mises en jeu sont très importantes. L'adsorption est accompagnée d'un profond changement dans la répartition des charges électroniques de la molécule. Elle est spécifique, irréversible et l'énergie d'adsorption est supérieure à 100kJ/mole.

Tableau (2) : Tableau comparatif des deux types d'adsorption

	Adsorption physique	Adsorption chimique
Nature de l'interaction	Liaison de Van der Waals	Liaison chimique
Enthalpie d'adsorption	Exothermique $\Delta H < 20 \text{ kJ/mole}$	Endothermique $\Delta H > 100 \text{ kJ/mole}$
Distance d'équilibre	4 à 6 Å	< 3 Å
Nombre de couches adsorbées	≥ 1	1
Spécificité	Non - Spécifique	Spécifique

Une isotherme d'adsorption est une relation qui permet de traduire graphiquement l'équilibre s'établissant entre les molécules d'un adsorbât présent dans la solution et celles retenues sur la surface du solide (adsorbant). C'est la méthode la plus fréquemment utilisée pour décrire l'état d'un système en adsorption. Elle est obtenue en mesurant les volumes de molécules gazeuses ou les concentrations des solutés dissous dans des liquides, fixés à la surface du solide à une température fixe. Elle est représentée dans le cas des gaz par le volume adsorbé (V_{ads}) en fonction de la pression relative (p/p^0) et dans le cas des liquides par la quantité adsorbée en mg par gramme d'adsorbant en fonction de la concentration. Il s'agit en fait d'une courbe d'équilibre qui représente la saturation de l'adsorbât et permet d'évaluer la capacité maximale, la surface spécifique de l'adsorbant, le volume et la taille des pores ainsi que la chaleur d'adsorption. En d'autres termes, les propriétés de cet équilibre se représentent sur la forme de l'isotherme et on distingue cinq types d'isothermes rapportées dans la littérature.

L'équation générale pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide est :

$$V = \frac{C p}{1 + C p} \quad (2)$$

p : pression d'équilibre d'adsorption (Pa) ;

p^0 : pression de vapeur de l'adsorbât à la température de l'adsorption (Pa) ;

V : volume adsorbé de gaz (m^3) ;

V_m : volume de gaz nécessaire pour former une monocouche complète sur la surface (m^3) ;

C : constante d'adsorption du gaz utilisé

L'équation B.E.T. peut être mise sous une forme linéaire pour des valeurs de pression relative p/p^0 comprises entre 0,05 et 0,3 :

$$\frac{V}{V_m} \frac{p^0}{p(p^0 - p)} = \frac{C + 1}{C} \frac{1}{p^0 - p} \quad (3)$$

droite linéaire B.E.T. de l'isotherme d'adsorption. Les
partir de la pente de la droite $\frac{p}{p_0} \frac{V}{V_0}$ et de son
ordonnée à l'origine.

Si l'aire d'encombrement d'une molécule de gaz, A_{gaz} , est connue ($16,2 \text{ \AA}^2$ pour l'azote), la
surface spécifique du solide, $S_{\text{B.E.T.}}$, est obtenue grâce à la relation :

$$S_{\text{B.E.T.}} = \frac{V_{\text{B.E.T.}} \cdot N_A}{V_m} \quad (4)$$

N_A : nombre d'Avogadro;

V_m : volume molaire du gaz ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$);

m : masse de l'échantillon solide (kg).

2.2.1. Classification des isothermes [25]

Les isothermes d'adsorption peuvent être classées en cinq catégories selon la
"classification BDDT" (Brunauer, L. Deming, W. Deming et Teller) figure (7). Ces
différentes formes d'isothermes sont caractéristiques de la texture du solide examiné.

- Isotherme de types I : C'est le type de Langmuir, il est caractéristique d'une
adsorption en monocouche qui correspond à des solides microporeux (diamètre
< 2nm). La saturation se fait progressivement et la courbe est caractérisée par
un long plateau indiquant la formation complète de la monocouche.
- Isothermes de type II : C'est le type en S, il est caractéristique d'une adsorption
en multicouches sur des matériaux macroporeux (diamètre > 50nm). La
première partie de la courbe correspond à une adsorption mono moléculaire
complète, ensuite il se forme une multicouche d'épaisseur indéfini.

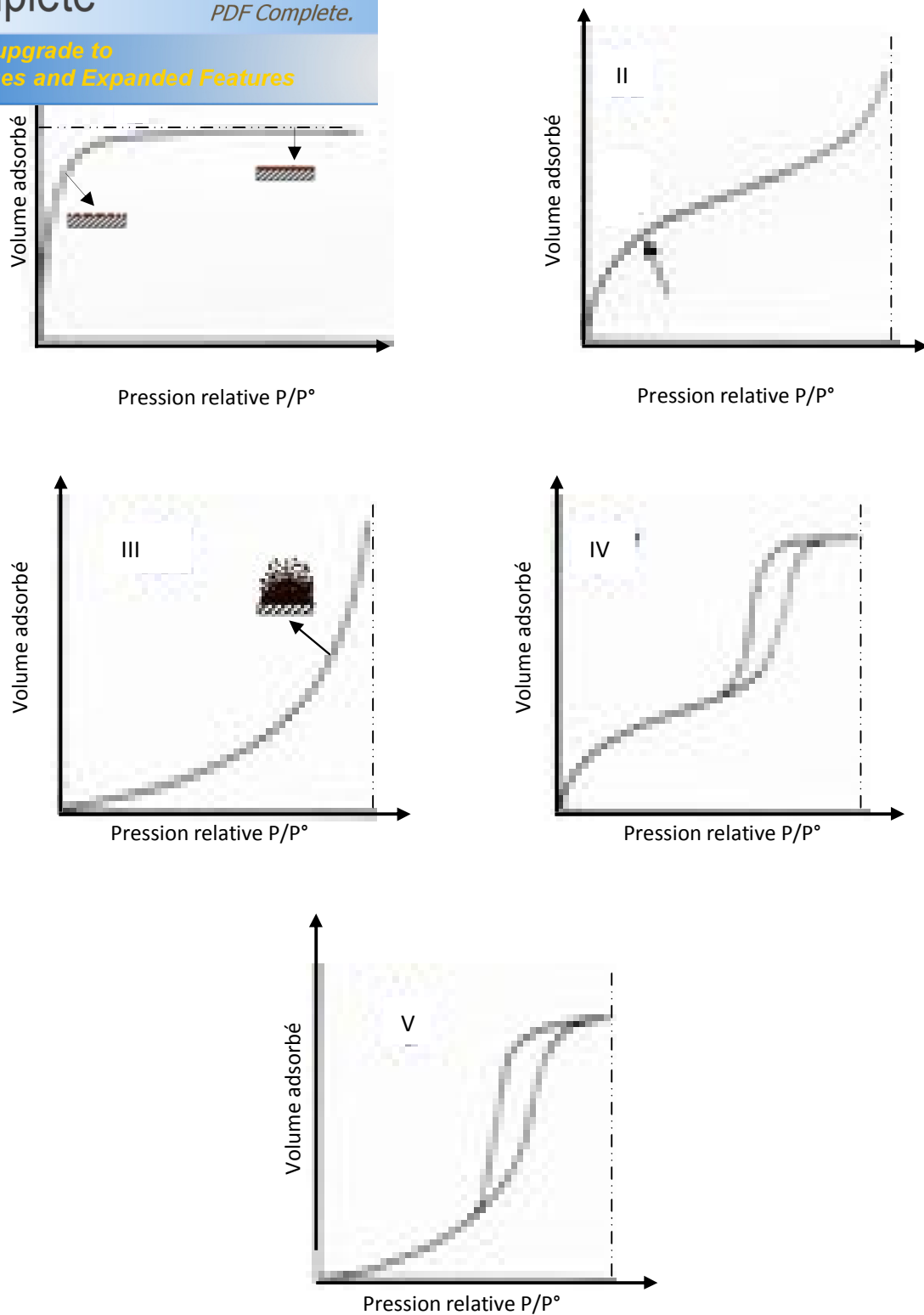


Figure (7) : représentation des cinq types d'isothermes selon Brunauer

- Isothermes de type III : C'est un type rare. La concavité de la courbe est tournée vers l'axe des ordonnées. L'adsorption croît sans limite avec formation d'une multicouche infinie sur la surface de l'adsorbant dont la texture peut être macroporeuse (diamètre >

traduit l'existence d'interactions intermoléculaires plus fortes entre les molécules et le solide.

- Isothermes de type IV : ce type d'isothermes est similaire à celles de type II. L'adsorption se fait en multicouches mais la quantité adsorbée atteint une valeur limite pour p/p^0 égale à 1 et correspond à des solides mésoporeux de diamètre compris entre 2 et 50nm.
- Isotherme du type 5 : Les isothermes de ce type sont semblable à l'isotherme du type III. Il est donc caractéristique d'une adsorption en multicouche mais l'adsorption se fait en couche finie sur des adsorbants mésoporeux.

2.3. Isotherme de désorption [1] [26]

La désorption est le processus inverse de l'adsorption au cours duquel les molécules s'éloignent de la surface du solide réduisant ainsi les quantités fixées. La désorption correspond donc à la régénération ou "STRIPPING, en anglais" et peut être accomplie par l'une des méthodes suivantes :

- Par augmentation de la température du solide, ainsi la tension de vapeur du soluté devient supérieure à sa pression partielle dans la phase gazeuse ce qui permet de libérer l'adsorbât.
- Par la réalisation d'un vide au dessus du solide, la pression totale est alors inférieure à la tension de vapeur de l'adsorbât et l'adsorbât est libéré.
- En faisant circuler un gaz inerte à travers l'adsorbant afin de maintenir la pression partielle de l'adsorbât inférieure à la pression d'équilibre de l'adsorbât sur le solide.
- En traitant le solide avec une vapeur qui s'adsorbe préférentiellement déplaçant ainsi le soluté préalablement adsorbé (phénomène d'élution).

Généralement, l'isotherme de désorption ne coïncide pas avec l'isotherme d'adsorption. Il y a alors apparition d'un phénomène d'hystérésis qui traduit un effet de condensation capillaire. Les différents types d'hystérésis classiquement obtenus ont été classés par Deboer

En fonction du type d'hystérésis obtenu, on peut analysé.

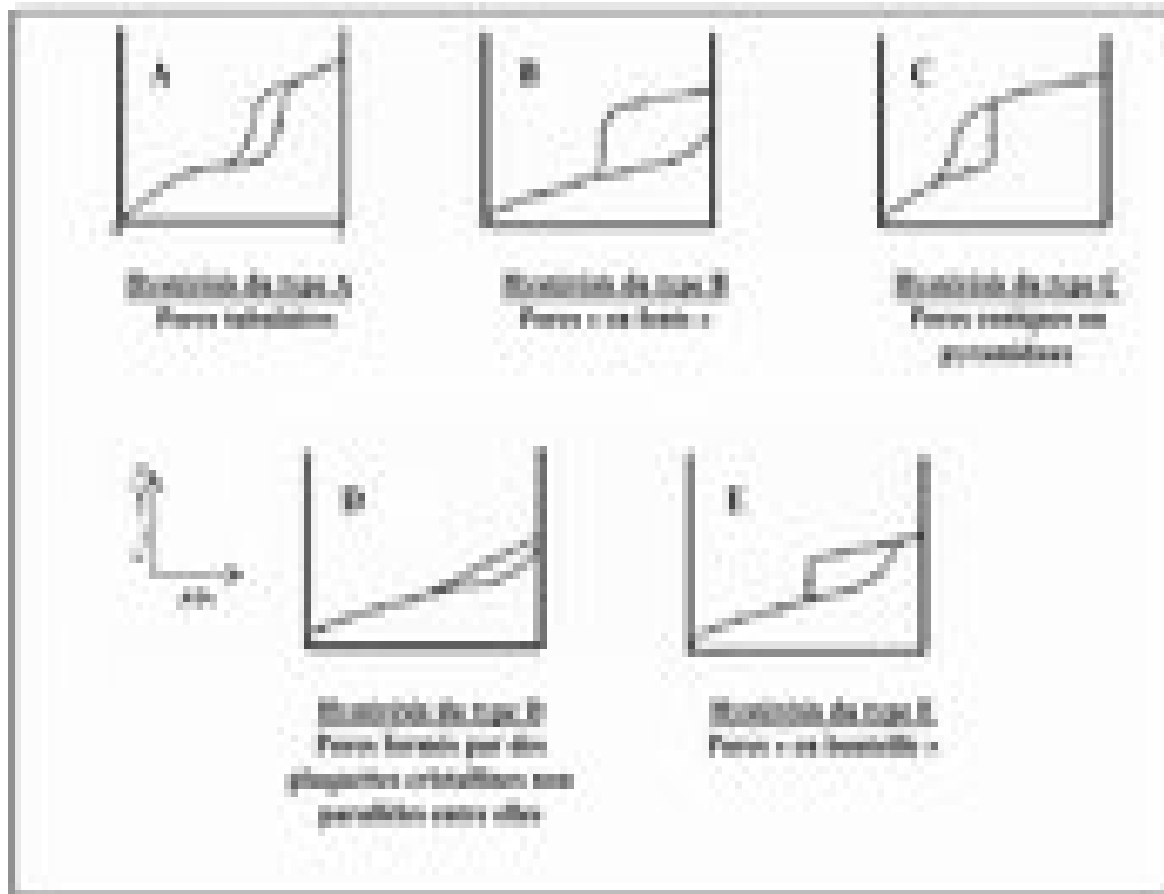


Figure (8) : Classification de Boer des cinq types d'hystérésis

2.4. Modélisation mathématique des isothermes

2.4.1. Modèle de Langmuir [6]

Ce modèle, proposé par Langmuir en 1918, repose sur les hypothèses suivantes :

- L'énergie des sites d'adsorption sur la surface solide est la même, c'est-à-dire que du point de vu énergétique, la surface d'adsorption est homogène;
- un site ne peut adsorber qu'une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former ;
- chacun des sites à la même affinité pour les molécules en solution; pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

(5)

de constante d'équilibre b

On note :

La quantité de molécules fixée sur l'adsorbant à l'équilibre (SM) : q_{eq} .

C_{eq} , la concentration en molécule (M) dans la solution et V , le volume de la solution.

Le principe de conservation de la matière indique que la somme des quantités de sites actifs libres (S) et occupés (SM) à l'équilibre est égale à la quantité de sites actifs initiale. Et comme un site ne peut adsorber qu'une seule molécule (hypothèse), cette quantité initiale de sites est égale à la capacité maximale de l'adsorbant notée q_{max} .

La quantité de sites libres à l'équilibre est donc égale à la différence entre la quantité initiale de sites, q_{max} , et la quantité de sites occupés, q_{eq} . La constante d'équilibre b est donc exprimée par :

$$b = \frac{q_{max} - q_{eq}}{q_{eq} C_{eq}} \quad (6)$$

On rapportant les quantités q_x par unité de masse, on obtient l'équation de Langmuir exprimé par l'expression suivante :

$$q_{eq} = \frac{q_{max} C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (7)$$

Avec :

q_{eq} : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g);

C_{eq} , la concentration du soluté dans la solution (mg/l);

q_{max} : capacité maximale de l'adsorbant (mg/g);

b : est la constante de Langmuir (l/g) qui représente la constante d'équilibre de la réaction de fixation d'une molécule sur un site de l'adsorbant.

utile pour l'adsorption mono moléculaire. En pratique, l'isotherme est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{q_{eq}}{C_{eq}} = \frac{1}{bq_{max}} + \frac{1}{bq_{max}} \frac{q_{eq}}{C_{eq}} \quad (8)$$

Le tracé de la droite $1/q_{eq}$ en fonction de $1/C_{eq}$, donne une droite de pente $1/q_{max}$ et d'ordonnée à l'origine $1/bq_{max}$.

2.4.2. Modèle de Freundlich [21]

Le modèle de Freundlich décrit bien le phénomène d'adsorption en monocouches sauf que la surface est hétérogène. Il a été présenté en 1926 et ne repose sur aucune théorie particulière. Il consiste en un ajustement de l'isotherme à l'aide d'une loi de Puissance représentée par l'expression suivante :

$$q_{eq} = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (9)$$

Où :

q_{eq} : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre en (mg/g) ;

C_{eq} : concentration résiduelle dans la solution à l'équilibre en (mg/L) ;

n : paramètre de Freundlich et K_f la constante de Freundlich.

L'isotherme de Freundlich est généralement représentée sous sa forme linéaire par l'équation suivante :

$$\ln q_{eq} = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad (10)$$

Radushkevich [27] [28]

Ce modèle, proposé par Dubinin-Radushkevich en 1947, repose sur la théorie du remplissage des micropores, développée par Dubinin dans les années 1940, il est essentiellement utilisé pour décrire l'adsorption des gaz sur des surfaces microporeuses et parfois sur certaines surfaces non poreuses. En phase aqueuse, ce modèle est exploité par la formule suivante :

$$q = q_D \exp \left[-B_D \left(\frac{RT}{\ln 10} \right)^2 \left(\ln \frac{q_D}{q} \right)^2 \right] \quad (11)$$

$$\ln \frac{q_D}{q} = \frac{1}{B_D} \left(\frac{RT}{\ln 10} \right)^2 \ln \frac{q_D}{q} \quad (12)$$

où q_D est la capacité de saturation théorique (mg/g) et B_D est une constante liée à l'énergie d'adsorption ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$), R est la constante des gaz parfait ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) et T est la température (K).

La constante B_D est reliée à l'énergie libre, E_D , par la relation suivante :

$$B_D = \frac{1}{R^2 T^2} E_D \quad (13)$$

L'énergie libre E_D , représente l'énergie pour le transport d'une mole de soluté d'une distance infinie dans la solution jusqu'à la surface du solide. Sa valeur permet de déterminer la nature physique ou chimique du processus d'adsorption. En effet, la littérature rapporte que si E_D est inférieure à 8 kJ/mole, le processus est physique, si E_D est comprise entre 8 et 16 kJ/mole, l'adsorption est un processus d'échange d'ions et si E_D est supérieure à 16 kJ/mole, le processus est chimique.

ion [29]

La modélisation cinétique de l'adsorption permet, par l'étude de la variation de la quantité adsorbée en fonction du temps, d'identifier les mécanismes contrôlant la vitesse de la réaction. Il est rapporté dans la littérature que l'adsorption est un phénomène physique qui se produit, généralement en trois étapes :

- Transfert de masse de la solution vers l'adsorbant;
- Diffusion à l'intérieure du matériau;
- La réaction de l'adsorption elle-même.

La première étape qui consiste en la migration des entités dans le volume de la solution peut être négligée ou encore éliminée en procédant à l'agitation de la solution.

Pour approcher les données expérimentales, deux modèles sont généralement utilisés. Le modèle de Lagergreen et le modèle du pseudo second ordre.

2.5.1. Modèle de pseudo premier ordre ou modèle de Lagergreen [30]

Comme son nom l'indique ce modèle a été proposé par Lagergreen en 1889, il est basé sur l'hypothèse suivante : l'adsorption est limitée par les liaisons créées entre l'adsorbât et l'adsorbant. La loi de vitesse est donnée par :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_{eq} - q_t) \quad (14)$$

Avec

q_t : quantité adsorbée au temps t ;

q_{eq} : quantité adsorbée à l'équilibre ;

k_1 : constante de vitesse.

suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = k_1 C (Q_{\infty} - Q) - k_2 Q \quad (15)$$

2.5.2. Modèle du pseudo second ordre [31]

Ce modèle permet de traduire en terme d'équilibre la relation qui lie l'adsorbât à l'adsorbant. Il est régit par la relation suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = k_2 (Q_{\infty} - Q)^2 \quad (16)$$

k_2 : constante de vitesse

L'intégration de cette équation donne :

$$\frac{1}{Q_{\infty} - Q} \frac{dQ}{dt} = k_2 \quad (17)$$

Qui peut être mise sous la forme de

$$\frac{1}{Q_{\infty} - Q} \frac{dQ}{dt} = k_2 \quad (18)$$

ulaire [32]

Ce modèle a pour équation :

$$Q_t = Q_{\infty} \left(1 - \frac{K_i}{\sqrt{t}} \right) \quad (19)$$

K_i : constante de vitesse de diffusion

Il est bien évident que pour ce modèle, la quantité adsorbée est fonction de la racine carré du temps. La littérature rapporte que pour un tel modèle l'adsorption est contrôlée par l'interaction entre les entités à adsorber au sein du matériau et non pas par la réaction adsorbât – adsorbant. En outre, la valeur de Z , traduit la déviation du processus d'adsorption par rapport au mécanisme de diffusion intra particulaire c'est à dire que le modèle est d'autant inapproprié à la description du processus d'adsorption que la valeur de Z est grande.

2.6. Adsorption du cadmium

Au contraire de certains métaux lourds comme le chrome, le fer ou le nickel qui sont indispensables aux organismes vivants à faible dose, le cadmium est considéré comme uniquement toxique. En effet, Il n'a aucune activité biologique bénéfique et s'accumule dans la chaîne alimentaire pour engendrer de graves troubles, y compris au niveau cérébral. Le cadmium est considéré comme l'un des métaux lourds les plus toxiques qui présentent un problème sérieux sur le plan environnemental et sanitaire. Les sources de contamination des eaux par cet élément sont classées en trois catégories : les activités urbaines, les déchets industriels et les fertilisants.

A cause de leur toxicité avérée, plusieurs procédés ont été proposés pour l'élimination des métaux lourds en général et le cadmium en particulier, en phase liquide. Parmi ces méthodes, on cite : la précipitation, l'échange d'ion, la coagulation - floculation, la complexation, la filtration sur membranes et l'adsorption sur charbon actif. Toutefois, le processus d'élimination doit être simple, efficace et peu coûteux et l'adsorption en phase liquide sur charbon actif est considérée comme une technique efficace et très prometteuse.

s de filtration sur charbon actif dans la production de dernières années, à la réalisation d'un grand nombre de travaux visant, la recherche de nouveaux matériaux moins chers et aussi performants que les charbons actifs commerciaux. C'est un sujet très travaillé sur le plan expérimental et c'est dans ce contexte que de nombreux charbons actifs ont été élaborés pour l'élimination du cadmium.

K. Kadirvelu et C. Namasivayam, (2003), ont utilisé un charbon actif préparé à partir d'un sous-produit agricole solide (coirpith) pour l'étude de l'effet d'un certain nombre de paramètres tels que le temps d'agitation, la concentration en ions métalliques, la dose d'adsorbant et le pH initiale de la solution sur l'adsorption du Cd (II) en solution aqueuse. Les résultats obtenus ont montré que les isothermes d'adsorption sont bien décrites par les modèles de Langmuir et de Freundlich. La capacité d'adsorption calculée à partir de l'isotherme de Langmuir a été de 93,4 mg /g à un pH initial de 5,0 et une température de 30°C. Le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation du pH de 2 à 4 et demeure constant au-delà de ces valeurs jusqu'à un pH de 10. Le mécanisme d'adsorption s'effectue selon un processus d'échange d'ions et l'étude de la désorption réalisée avec de l'acide chlorhydrique dilué montre qu'il est possible de régénérer le charbon actif. Ils concluent alors que ce matériau pourrait constituer une alternative efficace et économique dans le traitement de l'eau.

A.M. Puziy et al, (2004), ont étudié l'adsorption des métaux lourds (Cu, Cd, Co et Pb) sur un charbon actif préparé par activation chimique à l' H_3PO_4 et oxydé avec de l'acide nitrique. Il a été montré que l'adsorption des métaux dépend du pH initial de la solution et de la concentration en ions métalliques. De plus cette étude a évoqué le mécanisme de l'élimination du Cd^{2+} selon un processus de complexation de surface. Dans des solutions acides ($\text{pH} < 2,5$), le cadmium est adsorbé en formant des complexes avec le phosphore et les groupes carboxyliques contenus à la surface du matériau. A un pH plus élevé, le cadmium forme des complexes principalement avec les fonctions carboxyliques et pour les pH neutre avec les groupes phénoliques.

ont montré qu'un charbon actif préparé à partir de noyau sorbant potentiel pour l'élimination des métaux lourds en solutions aqueuses. L'acide sulfurique a été utilisé comme agent activant. La capacité du charbon actif à éliminer le Ni (II), le Co (II), le Cd (II), le Cu (II), le Pb (II), le Cr (III) et le Cr (VI) à partir de solutions aqueuses a été testée dans une gamme de pH comprise entre 1 et 6. Il a été montré que l'adsorption dépend fortement du pH de la solution et que le maximum de fixation est observé à un pH allant de 1 à 2 pour le Cr (VI) et un pH compris entre 3 et 6 Pour le reste des ions métalliques. La capacité d'adsorption des ions métalliques est établie selon l'ordre suivant : Cr (VI)> Cd (II)> Co (II)> Cr (III)> Ni (II)> Cu (II)> Pb (II). La capacité maximale d'adsorption du cadmium, déterminée par le modèle de Langmuir est de 35.57mg/g à un pH6.

M. Madhava Rao et al, (2006), ont utilisé un charbon actif préparé à partir du Ceiba pentandra, un résidu de l'agriculture solide pour l'adsorption du cuivre et du cadmium en phase aqueuse. Des paramètres tels que le temps d'équilibre, le pH initial de la solution et la dose de l'adsorbant ont été étudiés. Il en résulte que l'adsorbant présente un bon potentiel de fixation pour les deux métaux à pH 6,0. Il a été mis en évidence que les groupes fonctionnels type CO et SO présents sur la surface du charbon actif sont les principaux sites d'adsorption des ions métalliques. Les capacités maximales d'adsorption calculées à partir de l'isotherme de Langmuir ont été trouvées égales à 20,8 et 19.5mg/g, pour le cuivre et le cadmium respectivement. L'étude de la désorption réalisée avec une solution d'acide chlorhydrique diluée a donné un potentiel de désorption de 90% pour le cuivre et 88% pour le cadmium pour une solution de HCl 0,2 M.

Wenji Wang, (2007), ont utilisé une série de palygorskites activés à l'acide chlorhydrique et traités à des températures différentes pour l'adsorption du Cd (II) en solutions aqueuses. Les effets de divers paramètres expérimentaux ont été étudiés. Les résultats ont montré que la capacité d'adsorption du palygorskite augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en Cd (II), du temps de contact et du pH initial de la suspension. En outre, Il a été constaté que la capacité d'adsorption du palygorskite activé augmente avec l'augmentation de la concentration en HCl et la température de calcination. La capacité d'adsorption maximale a été obtenue avec 12mol/L de HCl et une température de

us adapté à la description des isothermes d'adsorption
é maximale calculée à partir du modèle de Langmuir
est égale à 52.58mg/g pour un pH de la solution de 8.5.

A F Tajar et al, (2008), ont examiné l'adsorption du cadmium en phase aqueuse sur quatre types de charbons actifs. Un charbon actif préparé à partir de coquilles de noix par activation chimique à l'acide phosphorique (PAC), un charbon actif commercial (CAC), et le SPAC et SCAC qui sont des échantillons du PAC et du CAC traités avec de l'oxyde du soufre gazeux. Ils ont constaté que la modification de la surface du charbon actif avec du SO₂ améliore considérablement le pouvoir d'adsorption des charbons actifs et que la capacité d'adsorption étaient de 90,09, 104,17, 126,58 et 142,86 mg/g pour le CAC, CAP, SCAC et SPAC, respectivement.

M. Madhava Rao, (2008), ont étudié l'élimination du plomb, du zinc, du cuivre, et du cadmium à partir de solutions aqueuses à l'aide d'un charbon actif préparé à partir du Phaseolus aureus, un déchet agricole solide. L'influence de certains paramètres tels que l'effet du pH, le temps de contact, la masse du charbon actif et la concentration initiale des ions métalliques a été suivie. Les résultats ont montré que l'adsorption dépend du pH initial de la solution. Le pH optimal était de 7,0, 8,0, 7,0 et 6,0 pour le Cu (II), Cd (II), Zn (II) et Pb (II), respectivement. Les modèles de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich et Temkin ont été appliqués à l'étude des isothermes d'adsorption. Il a été trouvé que les isothermes de sorption sont mieux décrites par les modèles de Freundlich et Temkin que ceux de de Langmuir et de Dubinin-Radushkevich. Les valeurs maximales des capacités d'adsorption ont été estimées à 21.8mg/g, pour le plomb (II), 21.2mg/g pour le Zn (II), 19.5mg/g pour le Cu (II) et 15.7mg/g pour le Cd (II). En outre, ils ont montré que l'élimination des ions métalliques suit le modèle cinétique du pseudo-second ordre.

I. Kula et al, (2008), dans une étude qui visait la fixation des ions du cadmium sur un charbon actif préparé à partir de noyaux d'olive et activé au ZnCl₂, ont montré que les paramètres tels que la dose de l'adsorbant, la température, le temps de contact et le pH initial de la solution sont des facteurs clés dans le processus d'adsorption. Les résultats des expériences d'adsorption ont abouti à un temps de contact de 60 min, un pH optimum de 6 et une dose du charbon actif de 1.0g/50ml. La cinétique d'adsorption est mieux décrite par le modèle du pseudo second ordre et le modèle intra-particulaire que le modèle .du pseudo

s thermodynamiques ont montré que le processus est

Fa Yuan Wang et al, (2009), ont effectué des expériences d'adsorption du cadmium sur un charbon actif préparé à partir du bambou. Les résultats montrent que l'adsorption des ions du Cd (II) était très rapide au départ et le temps d'équilibre a été atteint au bout de six (6) heures. Un pH élevé ($\geq 8,0$) était favorable à l'adsorption des ions du Cd (II). Le rendement d'adsorption en pourcentage (%) diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en cadmium. L'élimination des ions du Cd augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant alors que la capacité d'adsorption diminue. La cinétique d'adsorption des ions du cadmium sur le charbon actif est bien décrite par le modèle du pseudo-second ordre. Les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin décrivent assez bien les isothermes d'adsorption des ions Cd (II) mais le modèle de Langmuir est le plus mieux adapté avec une capacité d'adsorption maximale de 12.08mg/g.

Ainsi, toutes ces études ont révélées que les charbons actifs préparés à partir de résidus solides de l'agriculture pourraient constituer une alternative économique et efficace aux charbons actifs commerciaux dans le traitement des effluents contaminés par les métaux lourds.



PDF
Complete

*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

Chapitre 3

MATERIELS ET METHODES

3.1. Matière première [19] [33] [34]

Le matériau d'origine sur le quel nous avons travaillé est la tige de datte. Il a été choisi d'une part pour son abondance et sa disponibilité en Algérie et d'autre part parce que la littérature ne relate pas de travaux relatifs à la fabrication de charbon actif à partir de ce type de matériau.

Les tiges de dattes sont des résidus de l'agriculture appartenant à la famille des matériaux ligno-cellulosique. Tel le bois, elles sont constituées principalement de cellulose, hémicellulose et lignine.

3.1.1. La cellulose

De formule chimique $(C_6H_{10}O_5)_n$, la cellulose est un polymère de structure complètement linéaire. Elle est composée de molécules de glucose dont le nombre peut se situer entre 1000 et 3000 unités et liées entre elles par des liaisons β (1 $\rightarrow$ 4). La cellulose est le constituant principal du tissu du bois. De caractère hydrophile, la cellulose est assez stable et résistante aux solvants chimiques. Une telle structure est représentée sur la figure (9).

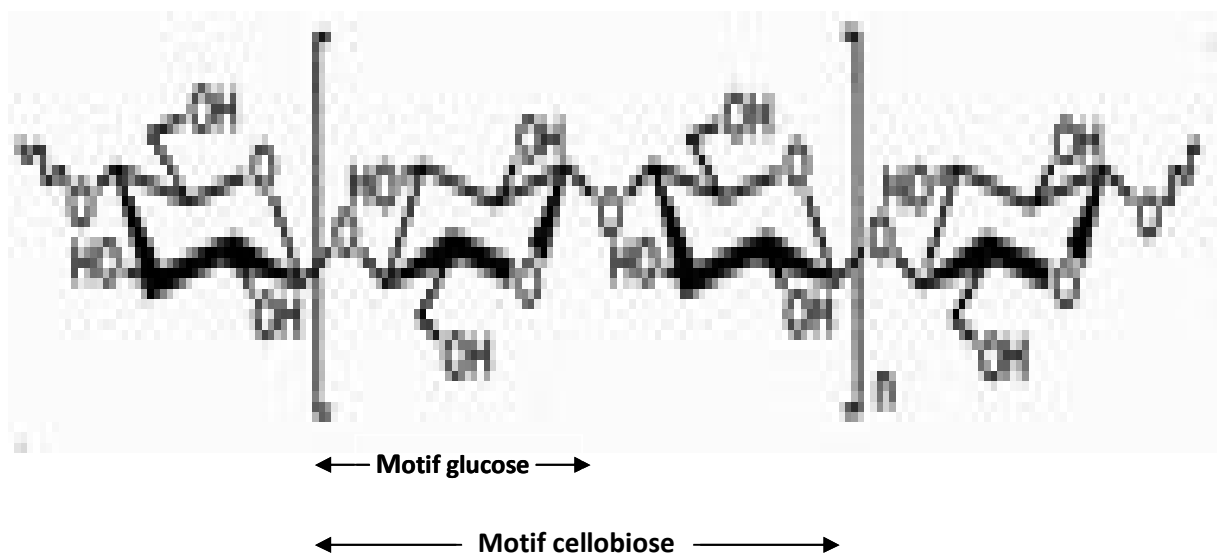
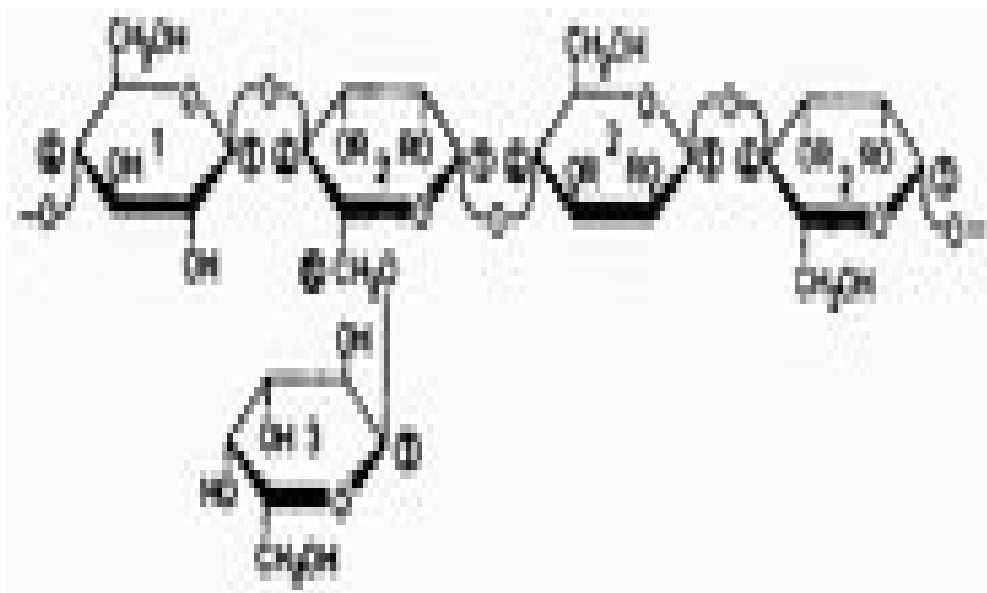
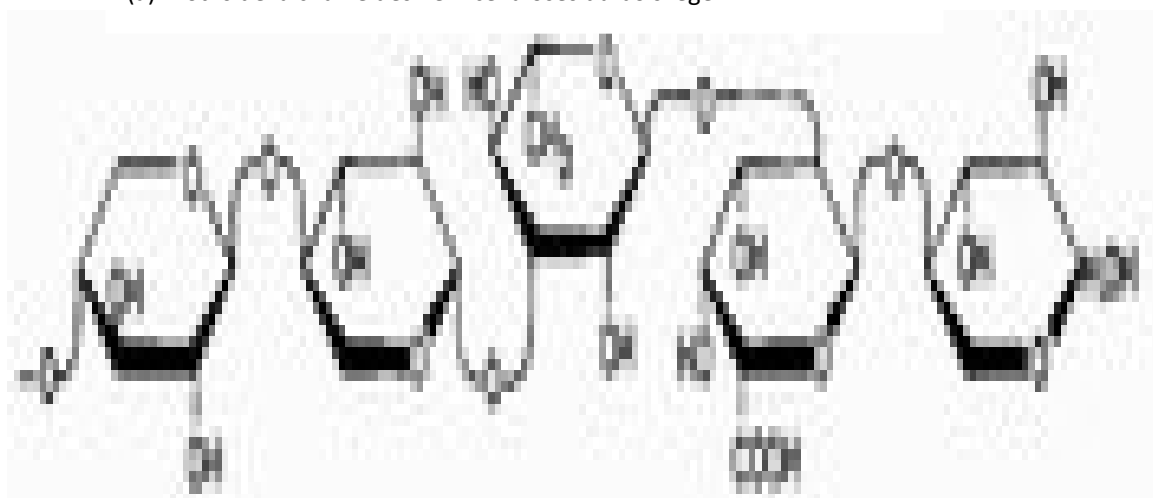


Figure (9) : Chaîne de la molécule de cellulose

L'hémicellulose est un polysaccharide de formule chimique $(C_5H_8O_4)_n$. C'est une macromolécule constituée de 200 à 500 unités de sucre simple et dont la structure peut varier selon le type de bois figure (10). Elles prennent place dans la paroi cellulaire des végétaux, à côté de la cellulose aux quelles elles sont liées par des liaisons hydrogène. Contrairement à la cellulose, l'hémicellulose est très soluble dans les solutions alcalines.



(a) Motifs de la chaîne des hémicelluloses du bois léger



(b) : Motifs de la chaîne des hémicelluloses du bois lourd

Figure (10) : Chaîne de la molécule de l'hémicellulose : (a) Motifs de la chaîne des hémicelluloses du bois léger, (b) Motifs de la chaîne des hémicelluloses du bois lourd

Composé majoritaire du bois, la lignine est un polymère naturel insoluble dans l'eau. Elle est constituée de radicaux phénoliques et est considérée comme le squelette du bois. La structure moléculaire de la lignine n'est pas encore bien définie et sa constitution chimique diffère suivant les espèces et pour le même végétal. La figure (11), présente quelques monomères de la lignine.

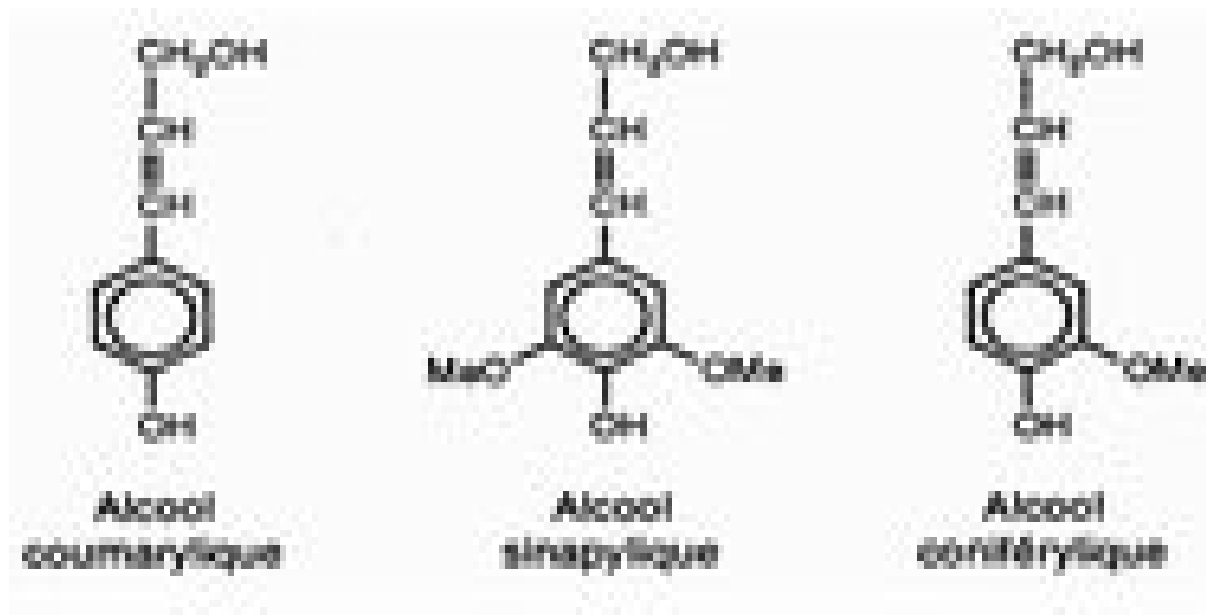


Figure (11) : formules structurales des monomères composants la lignine

3.2. La pyrolyse

Le système utilisé pour la carbonisation de la matière première est représenté sur la figure (12). Il est composé d'un réacteur cylindrique en acier inoxydable de diamètre 2.5cm et de longueur égale à 15cm. Le réacteur est muni à l'une de ses extrémités d'une grille qui a pour rôle d'éviter l'entraînement des particules de tiges de dattes par le courant de gaz azote. Un four à moufle type Carbolite muni d'un régulateur de température et d'un système de lecture. Une bouteille de gaz azote pour la création de l'atmosphère inerte et un manodétendeur pour la régulation de la pression.

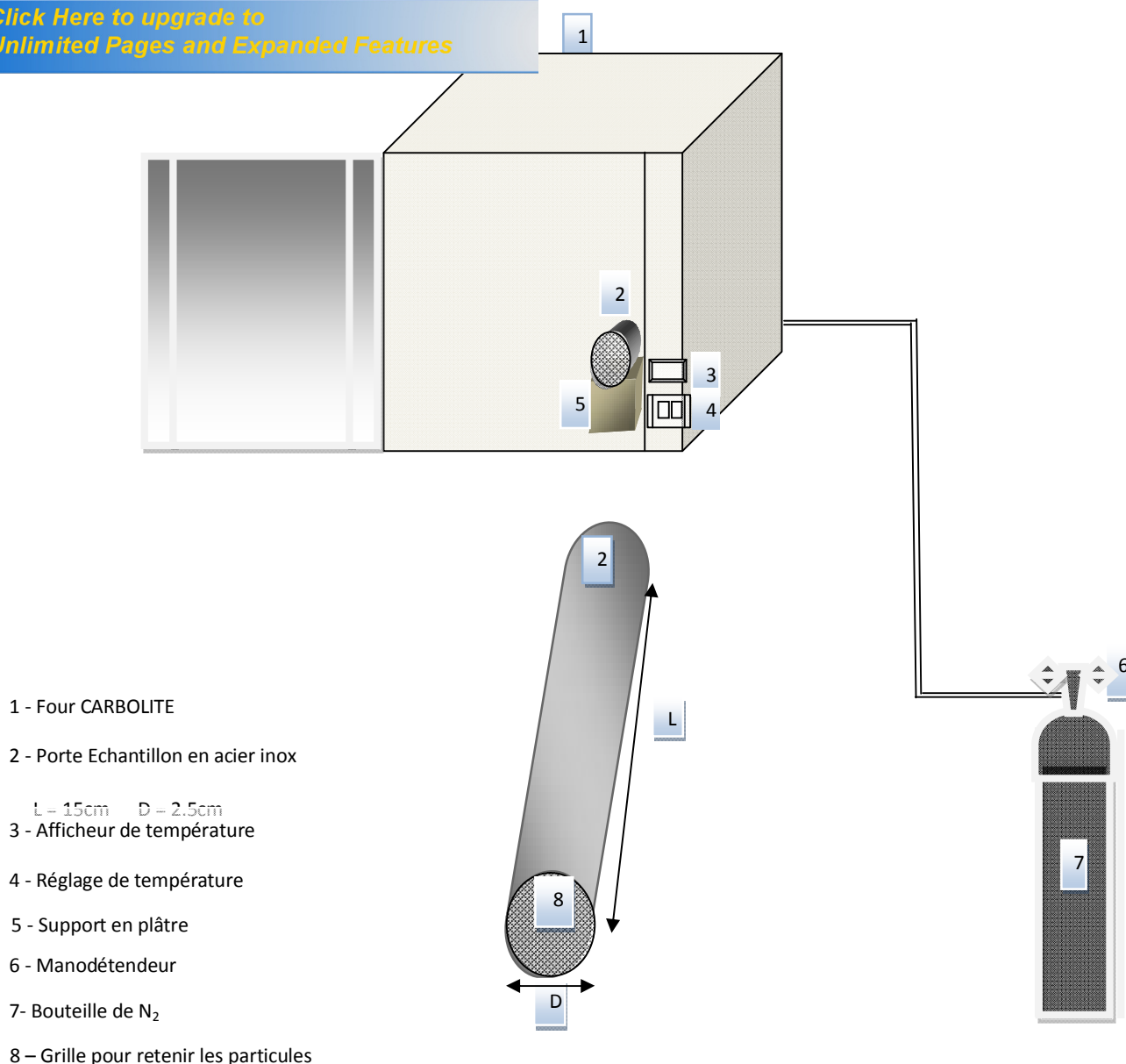


Figure (12) : Dispositif utilisé pour la préparation du charbon actif

Pour réaliser la pyrolyse, l'échantillon (tiges de dattes) est introduit dans le réacteur qui à son tour est placé dans le four et le système est isolé. Un courant d'azote est injecté dans le four pendant 15 minutes à température ambiante pour évacuer l'air de l'enceinte et créer une atmosphère inerte autour de l'échantillon. Le système est ensuite chauffé progressivement à une vitesse de chauffe de 15°C/min et sous un courant de gaz N₂ de débit égal à 150ml/min, jusqu'à la température d'activation choisie. Après un temps de séjour d'une heure correspondant au temps d'activation, le système est refroidi sous le courant de gaz azote. Le tableau (3) résume les conditions expérimentales pour la pyrolyse des tiges de dattes.

expérimentales pour la carbonisation des tiges de dattes

Matiere premiere	Tige de datte
Température d'activation (°C)	450
Vitesse de chauffe (°C/min)	15
Débit d'azote (ml/min)	150
Temps de séjour (h)	1
Taille des particules (mm)	0.3 – 2

3.3. Méthodes de caractérisation

3.3.1. Taux d'humidité [35]

Cette mesure permet de déterminer la masse sèche utilisée lors des différentes expériences pour la préparation du charbon actif. Elle représente la quantité d'eau éliminée après séchage d'une masse d'échantillon dans une étuve à 105°C et pendant 24h. La teneur en humidité est exprimée par la relation suivante :

$$\text{Humidité (\%)} = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \times 100 \quad (20)$$

Avec : m_0 , la masse initiale de l'échantillon en gramme avant séchage

m_f , la masse de l'échantillon après séchage toujours en gramme.

3.3.2. Taux de cendres [36]

Le taux de cendre représente la matière inorganique présente dans le matériau d'origine. C'est un paramètre important qui peut influé fortement les propriétés d'adsorption et de catalyse du charbon actif. Les éléments susceptibles d'être présents dans les cendres sont : le silicium, l'aluminium, le calcium, le magnésium, le fer, le soufre, le potassium et le

miné par mesure de la masse du résidu solide après séchage à l'air et à une température inférieure à 600°C afin de minimiser la volatilisation des constituants inorganiques.

3.3.3. La densité [37]

Deux types de densité peuvent être mesurés la densité vraie et la densité apparente. La mesure de la densité est importante du fait qu'elle permet le dimensionnement des adsorbants.

3.3.3.1. Densité réelle

La densité réelle est définie comme le rapport de la masse par le volume occupé par cette masse. La mesure exclue la contribution des pores et le vide inter - granulaire au volume.

3.3.3.2. Densité apparente

La densité apparente est définie par la masse de l'échantillon sur son volume. Elle inclue toute la porosité.

3.3.4. Analyse thermique

La dégradation thermique des tiges de dattes a été suivie par analyse thermique gravimétrique (ATG) couplée à l'analyse thermique différentielle (ATD). L'essai a été conduit en atmosphère inerte sous flux d'azote au moyen d'un équipement type SETARAM TG96 (version TG, TG –ATD) dans une gamme de température allant de 52°C à 700°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. L'échantillon, de masse égale à 30 mg est constitué de poudre de tige de dattes retenu par les mailles d'un tamis de 160µm.

3.3.5. Analyse par Microscope Electronique à Balayage

Les échantillons sous forme de poudre ont été observés à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque PHILIPS, type ESEM XL 30. Pour cela, on disperse la poudre de l'échantillon sur une pastille adhésive de carbone placée sur un support d'échantillon. Le MEB, assisté d'une microsonde électronique à dispersion d'énergie de

de réaliser une analyse de la composition chimique llons. Les conditions de travail pour l'observation et l'analyse EDX sont les suivantes : tension d'accélération de 20 kV, courant de sonde de 1 nA, distance de travail fixée à 19 mm, le temps mort (durée pendant laquelle le détecteur traite une impulsion et ne peut pas accepter de nouveau photon) est compris entre 15 et 30% du temps total.

3.3.6 Analyse texturale

L'isotherme d'adsorption, d'équation $V_{ads} = f(P/P^\circ)$, est obtenu en mesurant les quantités volumiques d'azote adsorbé (V_{ads}) pour des valeurs croissantes de la pression relative représentée par P/P° , P étant la pression d'équilibre et P° la pression de vapeur saturante du gaz à la température considérée. Les mesures texturales ont été effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption d'azote automatisé de type Quantachrome Nova Win2 de Quantachrome Instruments. Pour que toute les surface soit accessible aux molécules d'azote, l'échantillon de masse 176.2 mg est soumis au préalable à un dégazage à une température de 300°C, pendant une durée de 2 heures afin d'éliminer l'eau adsorbée. Pour la suite de l'expérimentation, les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide soit 77K. Après avoir atteint la saturation ($P/P^\circ=1$), l'isotherme de désorption est obtenue en déterminant les quantités de vapeur restant adsorbée sur le solide pour les valeurs de pressions relatives (P/P°) décroissantes. Les données expérimentales sont obtenues dans un intervalle de pression compris entre 10^{-2} et 1.

3.3.7. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra-Red spectroscopy) est une technique qui s'appuie sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Elle permet, par la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'identifier les fonctions chimiques présentes dans l'échantillon. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Pour cela, la molécule doit présenter un moment dipolaire permanent non nul. L'absorption d'un photon IR est alors associée à la variation du moment dipolaire de la molécule qui se traduit par la diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Afin de comprendre l'action de l'acide phosphorique sur la qualité finale du charbon produit, nous avons fait appel à cette technique pour étudier et déterminer

entes sur notre échantillon. Le spectromètre utilisé est FT380. La résolution de l'appareil est de 2 cm^{-1} . A cet effet, les échantillons ont été conditionnés sous une pression de 8 tonnes sous forme de dispersion dans des pastilles de KBr à 1/100 en poids.

3.4. Adsorption du cadmium

3.4.1. Préparation de la solution mère

Une solution mère du produit utilisé (cadmium) à raison de 1g/l a été préparée par dilution d'une solution étalon de CdCl_2 dans de l'eau bidistillée. C'est une solution étalon de qualité Merck, utilisée en ICP – AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic emission Spectroscopy). A partir de cette solution, et selon le besoin, des successions de dilutions ont été préparées.

3.4.2. Essais d'adsorption

Les essais d'adsorption du cadmium ont été effectués en mode statique de simple équilibre dit aussi en “ batch ». Les expériences consistent à mettre en contact l'élément étudié (cadmium) avec le solide (charbon actif) en suspension dans des flacons en verre et de faire varier un seul paramètre par flacons. Pour cela, une masse définie du solide est pesée dans le flacon avant d'introduire un volume de la solution du cadmium. Le mélange est ensuite agité dans un incubateur Shaker G24 de New Brunswick Scientific Co INC (USA) pendant un temps donné puis filtré sur un papier filtre de porosité 2 micromètre. L'équipement utilisé à cet effet est représenté sur la figure (13).

L'effet de certains paramètres tels que le temps de contact, le pH initial, la concentration initiale du cadmium, la masse de l'adsorbant et la température a été étudié. La spectrométrie EDXRF (Energy Dispersif X Ray Fluorescence) a été utilisée pour quantifier la teneur en cadmium dans le filtrat issu des différentes expériences. Nous avons utilisé un appareil de marque PGT (Princeton Gamma Test). La détection des rayons X se fait par un détecteur Silicium – lithium de surface égale à 30mm^2 , muni d'une fenêtre d'épaisseur 7,6 micromètre et de résolution de 135ev pour la raie $K\alpha$ du manganèse (5.9 kev). L'électronique associée (alimentation, amplificateur, MCA) est du type Quantum 4000. L'acquisition des

e d'un logiciel ex – calibur. La source d'excitation
l'activité 30millicurie. Le dosage des solutions se fait
dans des portes échantillons en polyéthylène.



Figure (13) : photographie de l'incubateur Shaker G24, utilisé pour l'agitation des solutions



PDF
Complete

*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

Chapitre 4

PREPARATION ET CARACTERISATION DU CHARBON ACTIF

bon actif

4.1. Etude de la matière première (tiges de dattes brutes)

Avant d'entamer la préparation du charbon actif, nous nous sommes proposé d'étudier le matériau d'origine utilisé à cet effet. L'objectif de Cette étude est d'arriver à une connaissance approfondie des tiges de dattes, par une caractérisation aussi large que possible, afin de pouvoir identifier les paramètres influents lors du traitement thermique et par conséquent une bonne analyse des résultats obtenus.

4.1.1. Analyse thermique

Le thermo gramme couplé ATG - ATD des tiges de dattes est représenté sur la figure (14). Il est montré que la décomposition thermique des tiges de dattes s'effectue en quatre phases, matérialisées sur la courbe par des pointillées et caractéristique de la pyrolyse des trois principaux constituants de la biomasse ligno – cellulosique [38].

- Une première phase d'environ 3%, située entre 52°C et 150°C est attribuée à la déshydratation de l'échantillon c'est-à-dire la libération de l'eau dite liée ou hygroscopique, adsorbée à la surface du matériau. Cette faible valeur de l'humidité est due au fait que le matériau a été séché au préalable. Sur la courbe ATD, il apparaît un maximum à 110°C.
- La deuxième phase est comprise entre 180°C et 300°C est correspond à la dégradation de l'hémicellulose. Le maximum correspondant sur la courbe ATD est situé à 277°C.
- La troisième phase correspond à la décomposition de la cellulose. Elle se situe entre 300°C et 440°C. Le maximum correspondant sur la courbe dérivée se place à 335°C.
- La quatrième phase se manifeste à une température supérieure à 450°C et correspond à la destruction de la lignine.

En résumé, les caractéristiques de la matière première sont représentées sur le tableau (4)

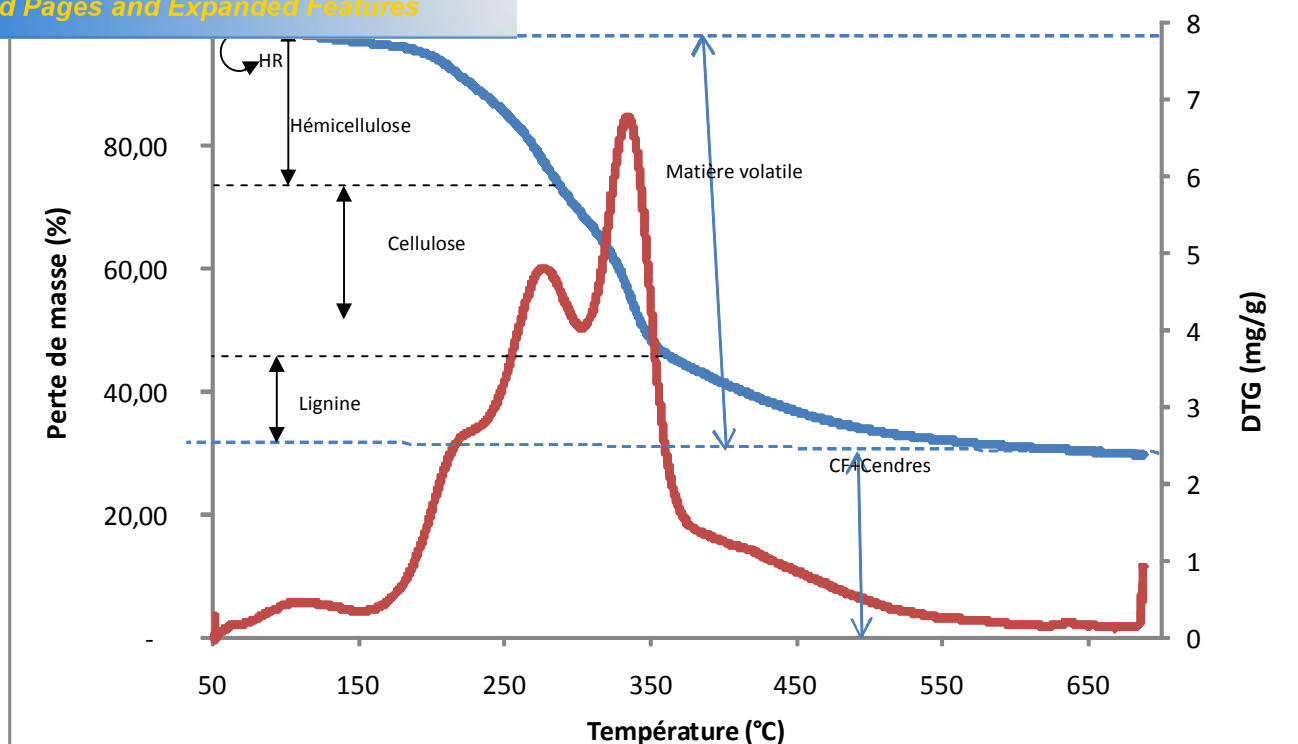


Figure (14) : Thermogramme ATG – ATD des tiges de dattes brutes

Tableau (4) : Caractéristiques du précurseur de départ

Matière première	Taux d'humidité (%)	Matière volatile (%)	Carbone fixe (%)	Taux de cendre (%)	Densité apparente (g/ml)	Densité réelle (g/ml)	Surface BET (m ² /g)
Tiges de dattes	9.64	67.24	24.66	5	1.36	0,98	5
	3*						

*déterminée à partir de la courbe ATD - ATG

4.1.2. Analyse par microscopie électronique à balayage

La morphologie du précurseur a été étudiée au moyen du microscope électronique à balayage pour différents grossissements. Les images obtenues à un grossissement de 40X et de 3000X figure (15), montrent que la forme de notre précurseur est du type bâtonnet avec une surface rugueuse et d'une porosité rudimentaire en grande conformité avec les résultats BET. En effet, aucune porosité n'a pu être observée sur notre matériau, même pour les grands grossissements. En outre, le MEB, assisté d'une microsonde électronique (EDX), nous a permis aussi de déterminer la composition chimique élémentaire majoritaire des tiges de dattes. Cette dernière est représentée sur le spectre de la figure (16). Nous remarquons qu'elle

et l'oxygène (22.31%) et la présence à un degré du magnésium, du silicium, du soufre, du potassium, du chlore et du calcium qui pourrait aussi provenir de la pastille adhésive. Le taux élevé du carbone nous permet d'avancer que ce matériau pourrait constituer un bon précurseur pour la préparation des charbons actifs [39]. La composition chimique élémentaire majoritaire des tiges de dattes est résumée sur le tableau (5). Il est à noter que cette sonde ne détecte que les éléments dont la teneur est supérieure à environ 0.5 % et que la teneur en hydrogène n'a pas pu être déterminée par cette technique [1].

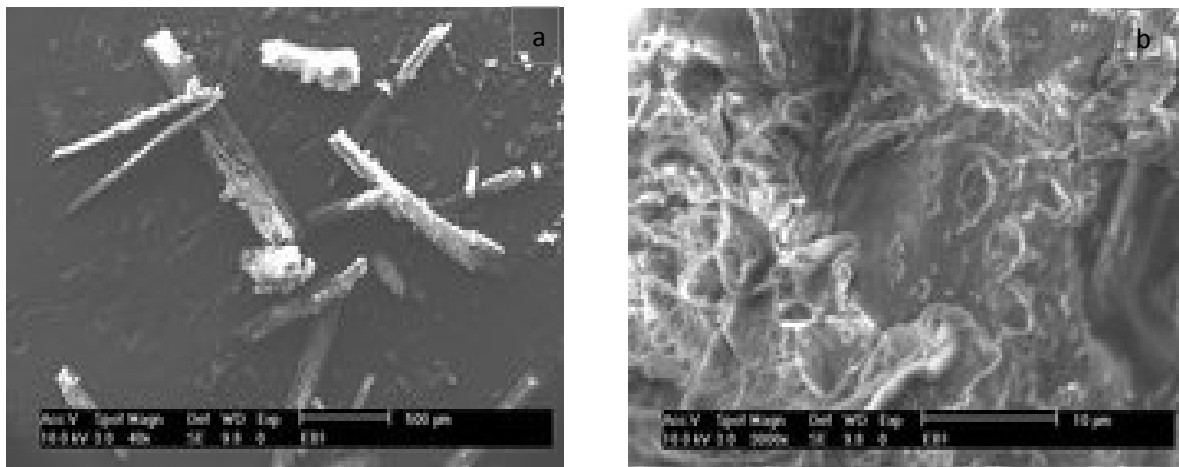


Figure (15) : Observation au MEB du matériau d'origine (tiges de dattes), (a) 40X et (b) 3000X

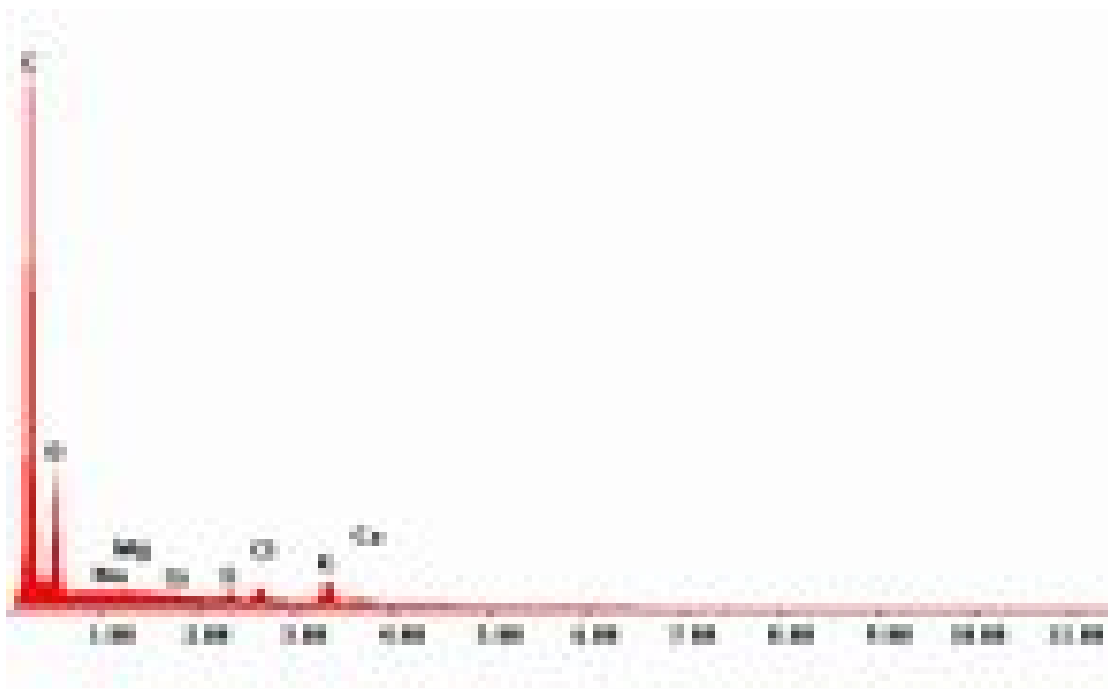


Figure (16) : Pics majoritaires des éléments présents sur le précurseur de départ



chimique majoritaire établie par MEB

Element	Proportion en masse (%)
C	69.64
O	22.31
Na	0.10
Mg	0.25
Si	0.06
S	0.60
Cl	1.71
K	4.58
Ca	0.75

4.1.3. Analyse par infra- rouge a transformé de Fourier

Le spectre IRTF des tiges de dattes brutes est représenté sur la figure (17). Le pic à environ 3424 cm^{-1} est attribué aux vibrations O-H dans les groupes hydroxyles. En effet, L'emplacement des liaisons hydrogène des groupes OH est situé habituellement dans la gamme $3200\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$ pour les alcools et les phénols [40]. Les pics situés à 2921.1 cm^{-1} et 2851.9 cm^{-1} correspondent aux vibrations C-H_{sp^2} et C-H_{sp^3} , de la cellulose [41]. Le pic situé à 1730.9 cm^{-1} correspond à l'élongation des liaisons $\text{C}=\text{O}$ des groupements carbonyles. Les pics situés à $1660,3\text{ cm}^{-1}$ et 1607 cm^{-1} sont attribués aux vibrations des liaisons $\text{C}=\text{C}$ type oléfinique et aromatique respectivement. Le pic à 1031 cm^{-1} pourrait être attribué aux vibrations des liaisons $\text{C}-\text{O}$ dans les groupes carboxyles [42].

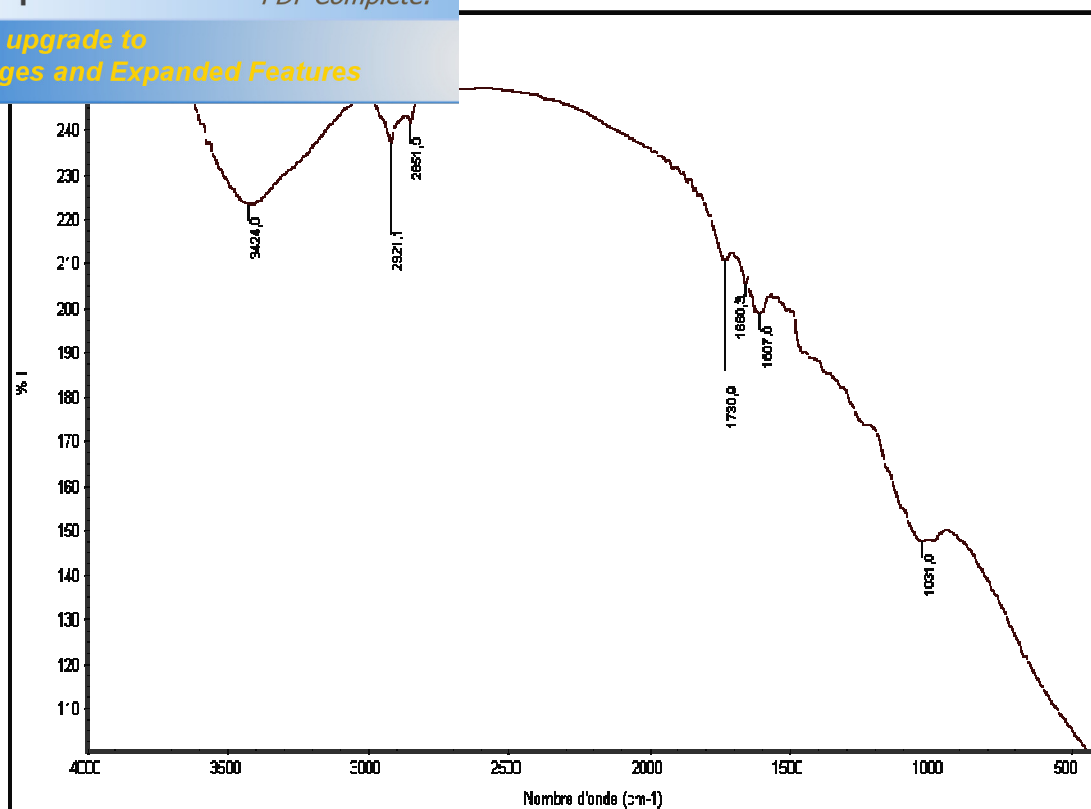


Figure (17) : Spectre des éléments majoritaires présents sur les tiges de dattes

4.2. Préparation du charbon actif

L'objectif de cette étude est la préparation et la caractérisation d'un charbon actif à partir des tiges de dattes. A cet effet, la voie thermochimique a été adoptée avec utilisation de l'acide phosphorique comme agent déshydratant. La méthodologie suivie pour la préparation du charbon actif est représentée sur l'organigramme de la figure (18).

Une fois les tiges de dattes réceptionnées, elles sont coupées en petits morceaux de différentes tailles, abondamment lavées à l'eau distillée et séchées à l'air libre pendant au moins une semaine puis à l'étuve à une température de 105°C pendant 24 heures. Les tiges de dattes sont, ensuite, tamisées et stockées dans des bocaux hermétiquement fermés. La fraction tamisée, retenue pour la préparation du charbon actif est celle comprise entre 0.3mm et 2mm. Le choix de la granulométrie est dicté par la littérature qui, généralement, relate une granulométrie comprise entre 0.2mm et 2mm.

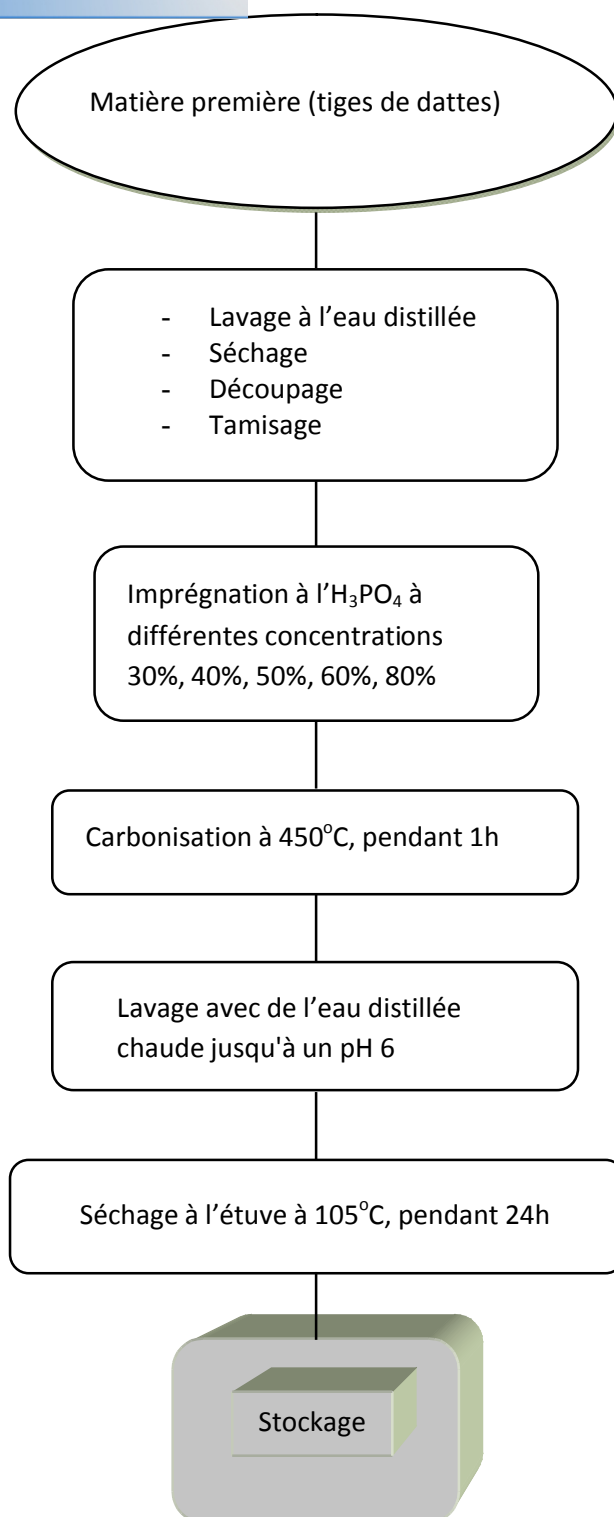


Figure (18) : Méthodologie suivie pour la préparation du charbon actif

au mélange d'un volume précis d'une solution d'acide du précurseur dans un rapport 2/1. Au travers de ces expériences, nous avons étudié l'effet de la concentration en acide phosphorique sur la qualité finale du produit obtenu. Le précurseur est alors traité avec des solutions d'acide phosphorique de concentrations respectives de 30%, 40%, 50%, 60% et 80%. Après un temps d'imprégnation de deux heures, le mélange est séché dans une étuve à 105°C afin de faciliter sa manipulation.

L'échantillon est ensuite introduit dans le four Carbolite afin qu'il puisse être carbonisé en absence d'oxygène à une température de 450°C pendant 1heure. Le produit obtenu est lavé avec de l'eau bouillante jusqu'à un pH 6, séché à l'étuve et stocké à l'abri de l'humidité dans des bocaux hermétiquement fermés. Les photographies de la matière première, du matériau imprégné et du charbon actif sont portés sur la figure (19).

Pendant cette expérimentation, nous avons préparé cinq charbons que nous avons appelés respectivement CATD30%, CATD40%, CATD50%, CATD60% et CATD80% par référence à la concentration d'acide utilisée lors de l'activation chimique. La première étape dans la caractérisation des différents charbons actifs produits consiste à déterminer l'indice d'iode. L'objectif de cette étape est de déterminer la concentration optimale pour la préparation d'un charbon actif avec les meilleures propriétés texturales. Ainsi, le charbon actif ayant un meilleur indice sera utilisé pour la suite de la caractérisation et par conséquent dans l'application de fixation du cadmium. Nous rappelons que l'indice d'iode est l'un des cinq indices conventionnels utilisés pour caractériser la porosité des charbons actifs. Il est associé à la capacité du charbon actif à adsorber les impuretés à faibles masses moléculaires et est définie comme la quantité d'iode fixée en mg sur la surface du charbon actif quand la concentration de la solution à l'équilibre est égale à 0.02mole/l [43].



Tiges de dattes utilisées comme précurseur



Tiges de dattes, lavées, séchées, coupées et



Tiges de dattes imprégnées à l'acide phosphorique 50%



Charbon actif produit à partir de tiges de

Figure (19) : (a) Photographies de la matière première, (b) Tiges de dattes, lavées, séchées, coupées et tamisées, (c) des Tiges de dattes imprégnées à l'acide phosphorique 50%, (d) Charbon actif produit à partir de tiges de datte.

4.3.1. Test d'iode

Le test d'iode est considéré comme un indicateur très performant pour les applications du charbon actif dans le traitement de l'eau. Le minimum de nombre d'iode requis pour qu'un matériau puissent être utilisé comme adsorbant dans les solutions aqueuse est de $900\text{m}^2/\text{g}$ [44]. En outre, Il est rapporté dans la littérature que 1mg d'iode adsorbé est équivalent à 1m^2 de la surface spécifique BET, déterminée par adsorption d'azote à 77K [45] [46]. Nous avons appliqué à cet effet, l'ASTM D4607 - 86 (Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon) [47].

Les étapes suivies pour la détermination de l'indice d'iode sont représentées sur la figure (20).

- Première étape : elle consiste à mélanger une masse du charbon actif sec avec une solution d'acide chlorhydrique 5%. Ensuite, le mélange est porté à ébullition pendant 30s, afin d'éliminer toute trace de soufre pouvant affecter la fixation de l'iode par le charbon actif.
- Deuxième étape : Après refroidissement, on ajoute 100ml de solution d'iode. Le mélange est agité vigoureusement pendant 30s puis, rapidement filtré sur papier filtre type Whatman No 2.
- Troisième étape : titrage du filtrat avec une solution de thiosulfate de sodium 0.1N jusqu'à ce que la couleur de la solution vire au jaune pâle.
- Quatrième étape : lors de cette étape, on ajoute 2ml d'une solution d'amidon goutte à goutte jusqu'à ce que la couleur de la solution devienne sombre.



Mélange énergétique du charbon actif et de la solution d'acide chlorhydrique



Etape 1- Solution d'iode après filtration



Etape 2- Virage de la couleur de la solution d'iode en jaune vif après dosage avec du thiosulfate de sodium



Etape 3- Solution d'iode + quelques gouttes de la solution d'amidon (coloration brune)



Etape 4- fin du dosage solution limpide

Figure (20) : les étapes suivies pour la détermination de l'indice d'iode

On continue à titrer jusqu'à ce que la solution soit limpide. On note le volume de la solution du thiosulfate de sodium et l'indice d'iode est calculé par la relation suivante :

$$\frac{V}{V_0} = \frac{V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + V_5 + V_6 + V_7 + V_8 + V_9 + V_{10} + V_{11} + V_{12} + V_{13} + V_{14} + V_{15} + V_{16} + V_{17} + V_{18} + V_{19} + V_{20} + V_{21} + V_{22} + V_{23} + V_{24} + V_{25} + V_{26} + V_{27} + V_{28} + V_{29} + V_{30} + V_{31} + V_{32} + V_{33} + V_{34} + V_{35} + V_{36} + V_{37} + V_{38} + V_{39} + V_{40} + V_{41} + V_{42} + V_{43} + V_{44} + V_{45} + V_{46} + V_{47} + V_{48} + V_{49} + V_{50} + V_{51} + V_{52} + V_{53} + V_{54} + V_{55} + V_{56} + V_{57} + V_{58} + V_{59} + V_{60} + V_{61} + V_{62} + V_{63} + V_{64} + V_{65} + V_{66} + V_{67} + V_{68} + V_{69} + V_{70} + V_{71} + V_{72} + V_{73} + V_{74} + V_{75} + V_{76} + V_{77} + V_{78} + V_{79} + V_{80} + V_{81} + V_{82} + V_{83} + V_{84} + V_{85} + V_{86} + V_{87} + V_{88} + V_{89} + V_{90} + V_{91} + V_{92} + V_{93} + V_{94} + V_{95} + V_{96} + V_{97} + V_{98} + V_{99} + V_{100}}{V_0} \quad (21)$$

X/m : quantité d'iode adsorbée en mg/g

S : volume du thiosulfate de sodium en ml

m : masse du charbon actif en g

l'expression suivante :

(22)

H : volume de l'acide chlorhydrique à 5% en ml

F : volume du filtrat en ml

Les résultats de l'indice d'iode sont représentés sur la figure 21. Nous remarquons que l'indice d'iode augmente avec la concentration jusqu'à une valeur optimale correspondant à pour un indice d'iode de 1200 mg/g et une concentration de 50% puis diminue pour les valeurs supérieures.

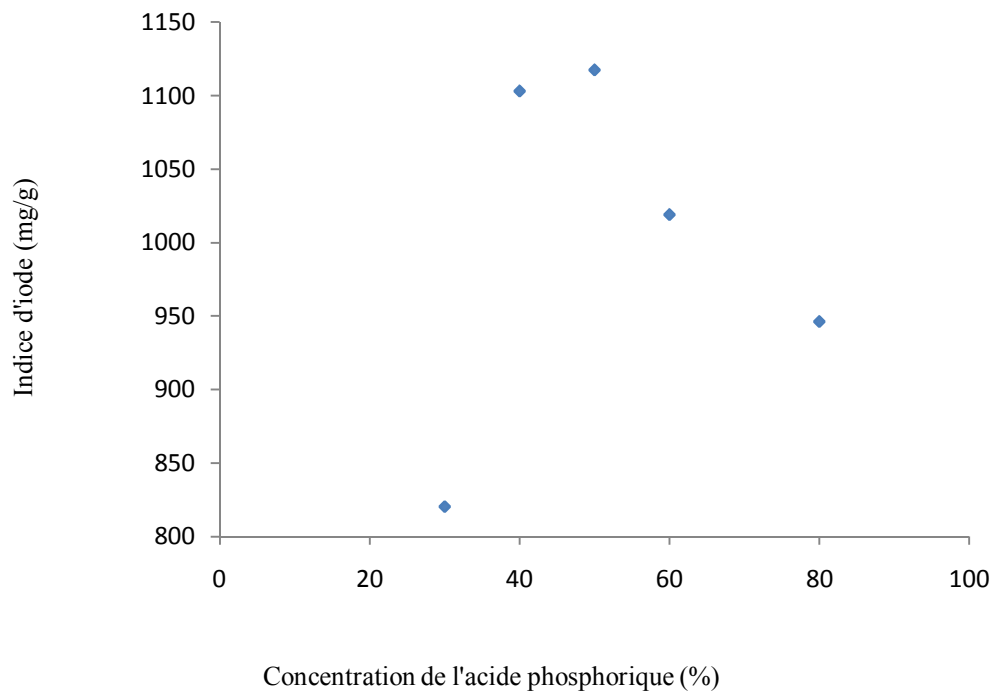


Figure (21): Evolution de l'indice d'iode en fonction de la concentration de l'acide phosphorique

La figure (22) représente la variation du Burn-Off en fonction de la concentration de l'acide phosphorique. Nous remarquons que le Burn-Off augmente avec la concentration en acide phosphorique. Cette évolution signifie que plus la concentration est grande, plus le rendement en résidu solide est grand. Mais cet effet se stabilise et reste quasiment constant après une imprégnation avec de l'acide phosphorique concentré à 50%, que nous pouvons considérer comme la concentration optimale. En d'autres termes, c'est le charbon nommé CATD50% qui présente les meilleures propriétés texturales. Il sera donc utilisé dans la suite de l'étude.

Tableau (6) : Rendement en charbons actifs préparés à partir de tiges de dattes

	Concentration de l'acide phosphorique (%)	Rendement (%)
CATD30	30	53.7
CATD40	40	52.04
CATD50	50	50
CATD60	60	46.16
CATD80	80	50

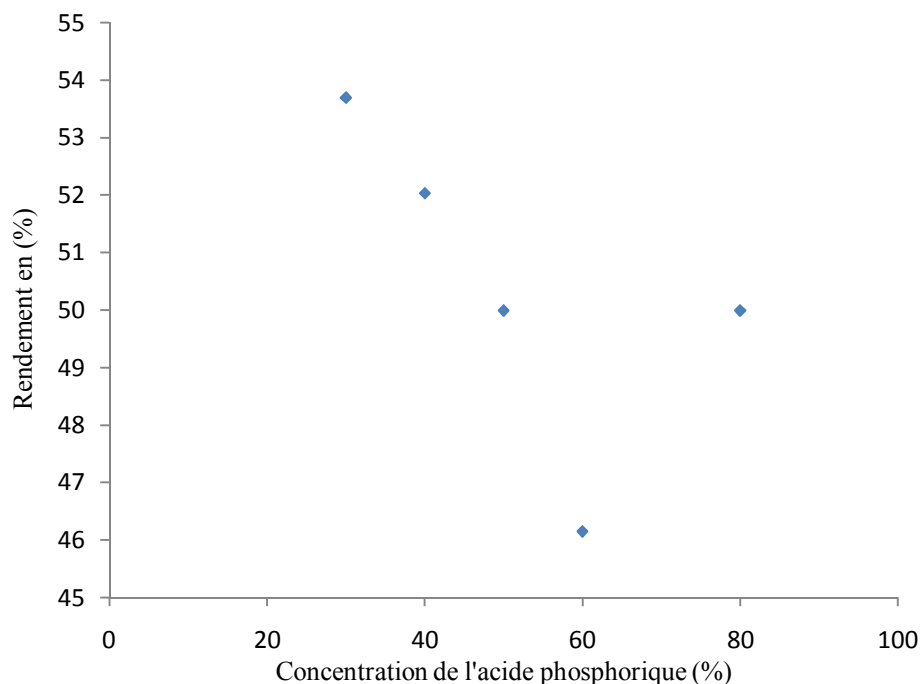


Figure (22) : Evolution du rendement en charbons actifs préparés à partir de tiges de dattes en fonction de la concentration de l'acide phosphorique

Charbon actif par BET

Nous rappelons ici que l'une des méthodes les plus fréquemment utilisée pour l'étude de la texture poreuse d'un matériau est l'analyse de l'isotherme d'adsorption – désorption. En effet, cette dernière renferme toutes les informations concernant les caractéristiques du matériau étudié. Les isothermes d'adsorption – désorption du charbon actif préparé à partir des tiges de dattes sont obtenus par le suivi du volume d'azote adsorbée à 77K en fonction de la pression P/P° . Les représentations graphiques de ces dernières sont portées sur la figure (23). Au regard de la courbe représentée, on observe un accroissement du volume adsorbé avec l'augmentation de la pression relative P/P° , puis la courbe se termine par un plateau synonyme de la saturation du charbon actif. Cette courbe est caractéristique d'une adsorption en mono couche et permet de conclure que l'isotherme est du type I dans la classification de BDDT (Brunauer, L. Deming, W. Deming et Teller) et que le charbon actif présente une structure microporeuse. Les propriétés physiques du charbon actif déterminées à partir de cette isotherme sont répertoriées sur le tableau (8). De plus, une boucle d'hystérésis du type B, peut être observée sur le charbon actif CATD50%, indiquant la présence de certains pores en forme de fente.

La surface spécifique du charbon actif a été calculée dans un intervalle de pressions relatives allant de $5,99 \cdot 10^{-2}$ à $1,12 \cdot 10^{-1}$, le volume et la surface des micropores ainsi que la surface externe ont été déterminés par la méthode de t – plot. Quant à la distribution poreuse, elle a été effectuée par la méthode BJH (Barett, Joyner et Hallond). Le volume total des pores a été déterminé à partir de la quantité d'azote adsorbée à une valeur de la pression relative proche de 1 (0.987). Le volume des mesopores est déterminé par déduction.

Nous constatons d'abord, que la valeur de la surface spécifique déterminée par BET est inférieure à celle de la valeur déduite à partir de l'indice d'iode. Ce ci est probablement dû au fait que l'isotherme d'adsorption a été mesurée dans un intervalle de pressions relatives comprises entre 10^{-2} et 1 représentant la limite de l'appareil utilisé. Alors que pour pouvoir mettre en évidence une microporosité, il est nécessaire d'utiliser un appareil qui permet d'effectuer des mesures à très basses pressions relatives, parfois à partir de $10^{-7} P/P^\circ$ [48] [49]. De plus, on remarque que le volume des micropores représente 61.19 % du volume total.

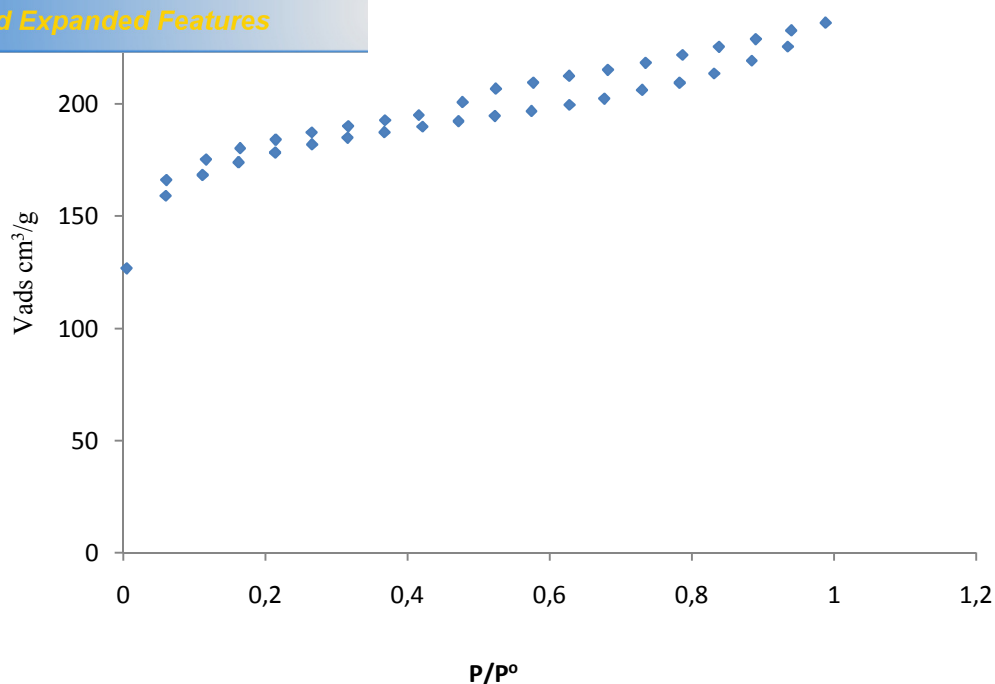


Figure (23) : Isotherme d'adsorption d'azote à 77K du charbon actif préparé à partir de tiges de dattes

Tableau (7) : Caractéristiques du charbon actif déterminées par la méthode BET

Surface spécifique BET (m ² /g)	572.8
Surface spécifique Langmuir (m ² /g)	1002
Surface externe (m ² /g)	120.1
Surface interne (m ² /g)	452.7
Volume total des pores (cm ³ /g)	0.3654
Volume des micropores (cm ³ /g)	0.2236
Volume des mesopores (cm ³ /g)	0.1418
Taille moyenne des pores (nm)	1.276

on actif déterminée par la méthode de Barrett, Joyner et Pore Distribution (BJH) est représentée sur la figure (24). Nous remarquons que la taille des pores s'étend de 18Å à 78Å et que la courbe présente un seul pic dans la région comprise entre 18Å et 30Å. Ainsi, nous pouvons dire que le charbon actif produit à partir des tiges de dattes par activation chimique à l'acide phosphorique présente à la fois des micropores (<2nm), des mesopores (2 – 50nm) et des macropores avec une prédominance des micropores. La taille moyenne des pores est estimée à 12.76Å.

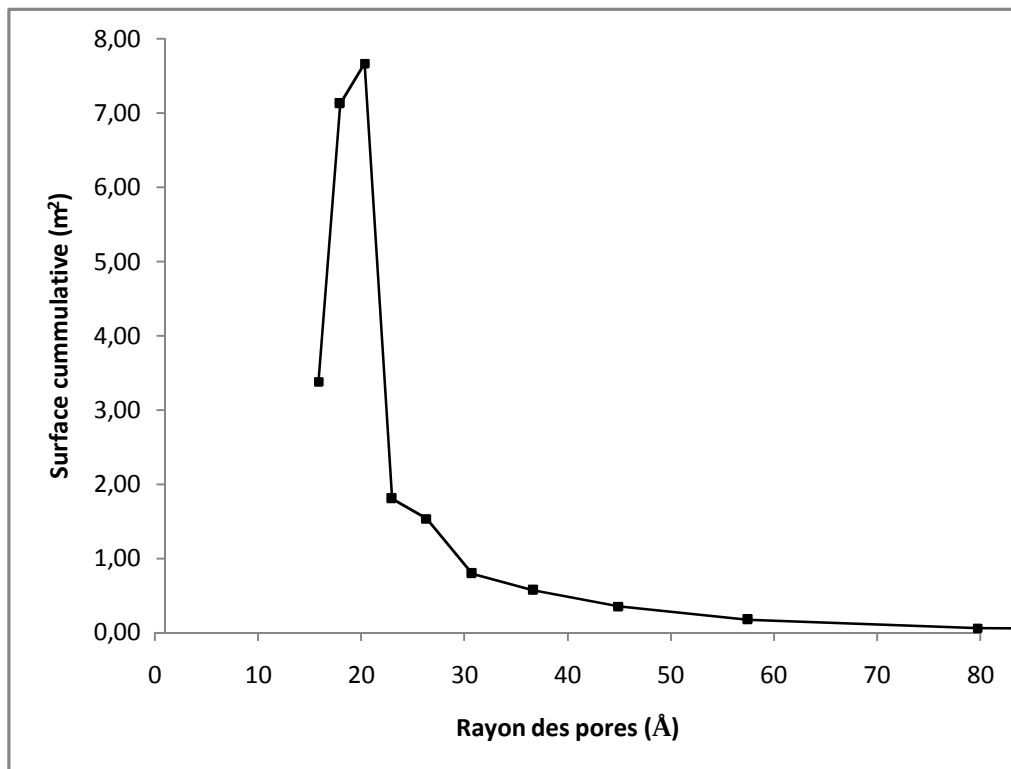
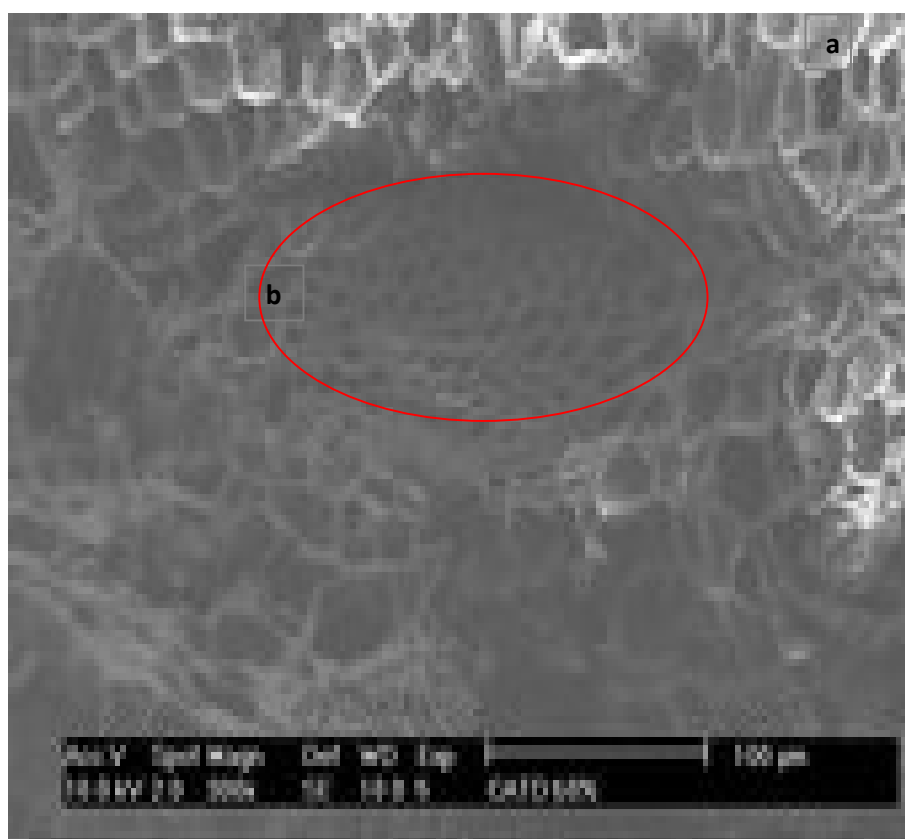


Figure (24) : Distribution poreuse du charbon actif préparé à partir de tiges de dattes

4.3.4. Analyse par microscopie électronique à balayage

Les observations effectuées au microscope électronique à balayage et représentées sur la figure (25) montrent l'effet induit par le traitement thermochimique sur le matériau d'origine. L'image (a), grossissement de (300X), montre la texture du matériau semblable à un nid d'abeille que le matériau a pris après le traitement thermochimique [50]. Il est bien clair que la texture des tiges de dattes a complètement changé. Le charbon actif produit présente une texture poreuse très développée constituée par un réseau de pores de forme

parfois des pores sont lisses, rigides et à structure effectuées à un grossissement de 3000X et 6000X, respectivement. La littérature rapporte qu'un traitement de la biomasse lignocellulosique par de l'acide, suivi par un traitement thermique sous courant de gaz inerte, permet de faire évacuer toute la matière organique volatile résultante [51]. D'autre part, une telle structure est très appréciée dans les processus d'adsorption car les macropores permettent le transport du soluté vers les micropores et les mesopores qui sont considérées comme le vrai lieu du phénomène d'adsorption [52]. En outre, nous avons essayé de visualiser les mesopores et éventuellement les micropores mais en vain. Néanmoins, ces derniers ont été estimés par la méthode BET dont les résultats sont complémentaires à ceux de la microscopie électronique.



ons-X Dispersifs en Energie a été utilisée pour doser surface du charbon actif. Les éléments détectés sont représentés sur le spectre EDX de la figure (26) et la quantification de ces éléments est représentée sur le tableau (9).



Figure (26) : Spectre des éléments majoritaire présent sur le charbon actif préparé à partir de tiges de dattes

Tableau (8) : Composition centésimale du charbon actif

Element	Proportion en masse (%)
C	70.80
O	24.73
P	2.96
Ca	0.79

D'après les résultats obtenus, Le charbon actif préparé est très riche en carbone. Nous notons aussi la présence de la matière minérale (Calcium) sous forme de trace. La présence du pic relatif au phosphore est certainement due à l'utilisation de l'acide phosphorique (H_3PO_4) comme agent activant. Ce qui prouve aussi, que cet élément s'est bien incrusté dans la matrice du matériau lors du traitement chimique et par conséquent, il est impossible d'éliminer complètement l'acide phosphorique de la surface du charbon actif, même avec un lavage

marquons une nette augmentation de la proportion de PO_4^{3-} à la surface du charbon actif.

4.3.5. Analyse par infra rouge à transformé de Fourier

Le spectre IRTF du charbon actif préparé à partir des tiges de dattes à 450 °C est représenté sur la figure (27). Nous remarquons d'abord, la disparition ou la diminution des bandes situées à 3224, 2921.5 et 2851.9 cm^{-1} qui indiquent la vaporisation de la matière organique. Par ailleurs, nous remarquons l'apparition d'un pic situé à 1585,7 cm^{-1} qui pourrait être attribué aux vibrations des liaisons C = C dans les cycles aromatiques. Le pic situé à 1769.2 cm^{-1} pourrait être attribué aux vibrations des liaisons C = O des groupements carboxyliques. Les pics situés à 1217.5 et 1080.7 cm^{-1} pourraient être attribués à la présence du phosphore dans l'échantillon. Le pic situé à 1217.5 peut être attribué à l'élongation de la liaison C - O dans C - O - P et le pic situé à 1080.7 cm^{-1} une vibration dans la chaîne P - O...P [54] [55].

Ces groupes fonctionnels ont été formés, probablement après extraction de l'hydrogène et les groupes OH des anneaux aromatiques lors de l'imprégnation par l'acide phosphorique et après l'étape de traitement thermique. En effet, L'hydrogène et les groupes OH sont les principaux composants de la matière lignocellulosique dont fait partie les tiges de dattes qui ont été utilisées comme matière première pour la préparation du charbon actif.

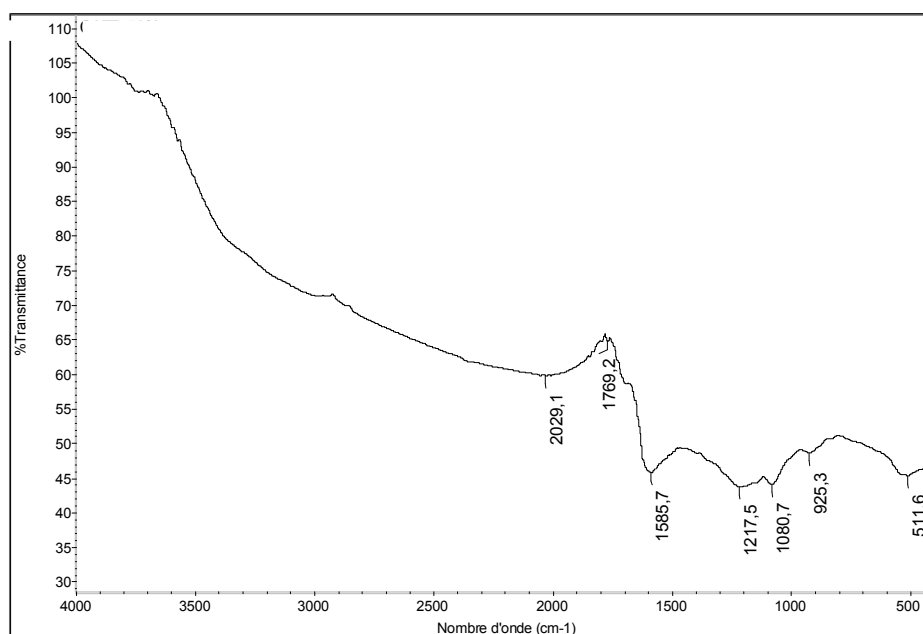


Figure (27) : Spectre des éléments majoritaires présents sur le charbon actif préparé à partir de tiges de dattes



PDF
Complete

*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

Chapitre 5

APPLICATION A L'ADSORPTION DU CADMIUM

5.1. Etude paramétrique

5.1.1. Effet du temps de contact

La cinétique d'adsorption permet de déterminer un temps de pseudo équilibre c'est-à-dire un temps au delà duquel la concentration résiduelle n'évolue plus en fonction du temps et les limites diffusionnelles sont atteintes [56]. A cet effet, on traite dans une série de 13 flacons en verre, 40 ml de la solution de cadmium de concentration égale à 100 mg/l avec une masse de 0.1g du charbon actif. Les flacons sont soumis à l'agitation (200trs/min) à l'aide d'un secoueur agitateur. La température et le pH ont été fixés respectivement à 30°C et 4. A des intervalles de temps bien déterminés, les flacons sont retirés et les solutions filtrées et analysées par EDXRF.

Le rendement d'adsorption du cadmium sur le charbon actif en pourcentage est déterminé par la relation suivante :

$$\text{Rendement \%} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (23)$$

Avec C_0 , concentration initiale et C_t , concentration au temps t

L'influence du temps de contact sur le rendement d'adsorption du cadmium en fonction du temps est représentée sur la figure (28). Nous pouvons remarquer que l'adsorption du cadmium augmente avec le temps de contact et l'allure de la courbe permet de distinguer deux parties distinctes :

- Une première partie correspond à une adsorption rapide qui s'achève au bout d'une heure avec un rendement d'adsorption de l'ordre de 54%.
- La deuxième partie se présente sous forme d'un plateau traduisant la saturation du charbon actif par le cadmium. A ce niveau, l'adsorption est maximale. Il existe alors, un pseudo équilibre entre les entités qui s'adsorbent et celles qui en désorbent de la surface du solide et les cinétiques d'adsorption deviennent relativement lentes.

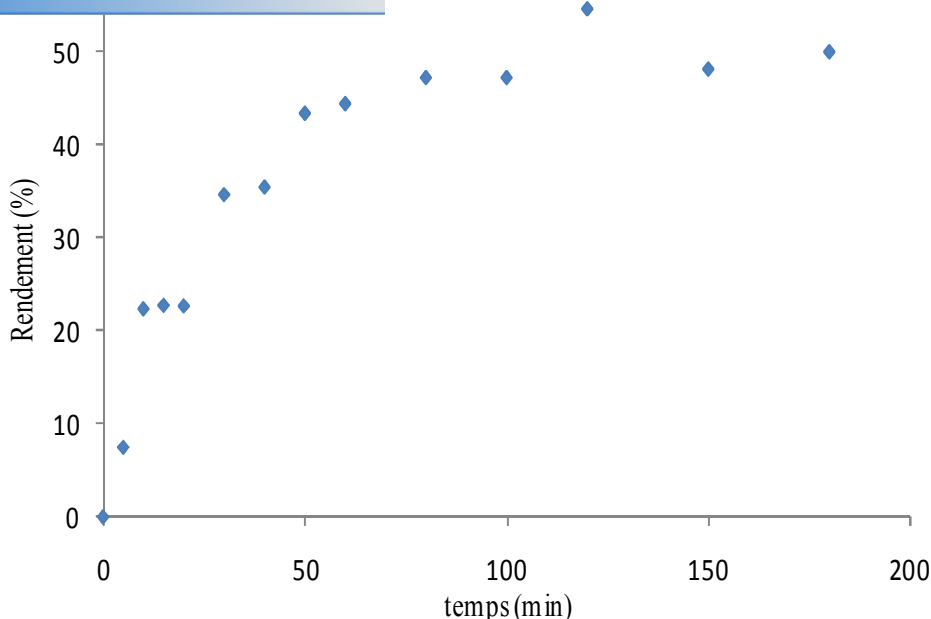


Figure (28) : effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du cadmium

$m_s = 0.1g$; $V_{sol} = 40ml$, $Co = 100mg/l$; $V_{agit} = 200$ trs/min ; $T = 30^\circ C$, $pH = 4$

5.1.2. Effet du pH initial de la solution

Les essais d'adsorption du cadmium en fonction du pH initial ont été menés dans une gamme de pH comprise entre 2 et 7, avec des suspensions de 0.1g/l. La concentration initiale du cadmium est de 100mg/l et le temps de contact est de 20 heures. Nous constatons que ce temps dépasse largement le temps d'équilibre. Des séries en "batch" contenant 40ml de la solution du cadmium à une concentration de 100mg/l et à la température de 30°C ont été réalisées avec le pH comme seul paramètre variable. A cet effet, le pH initial a été ajusté avec de l'acide nitrique HNO_3 et l'hydroxyde de sodium $NaOH$. La mesure du pH a été effectuée avec un pH – mètre de type Microprocessor PH meter 537 de marque "WTW". La vitesse d'agitation a été maintenue à 200trs/min.

L'effet du pH initial sur la quantité du cadmium adsorbée par le charbon actif est représenté sur la figure (29). Au regard de la courbe, il apparait clairement que le pH joue un rôle prépondérant dans le processus d'adsorption. Nous constatons que le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation du pH jusqu'à atteindre une valeur maximale d'environ 43%, enregistrée pour un pH égale à 6, à partir de laquelle le rendement

avec l'augmentation du pH. Cette influence peut être

Aux faibles valeurs de pH, la surface du charbon actif qui est chargée négativement, a tendance à capter des protons pour se charger positivement. Il en résulte alors, une compétition entre les ions H^+ présent dans la solution et les ions métalliques du cadmium et par conséquent une diminution de la quantité adsorbée à la surface du matériau. Pour les valeurs élevées du pH, la diminution de la quantité fixée est probablement due à l'hydrolyse du cadmium qui prend effet pour ces valeurs de pH. En effet, Les ions du cadmium qui se combinent aux molécules d'eau auront alors une dimension moléculaire plus grande, rendant ainsi leur adsorption difficile [57].

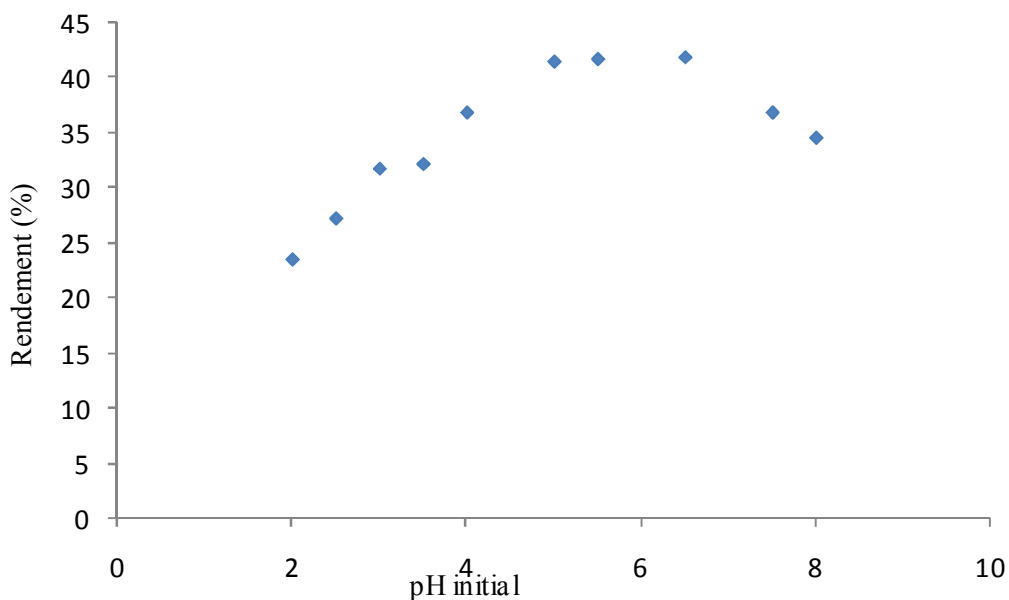


Figure (29) : Effet du pH sur l'adsorption du cadmium ; $m_s=0.1g$; $V_{sol}=40ml$, temps de contact 20h ; $Co=100mg/l$; V_{agit} 200trs/min ; $T=30^{\circ}C$

5.1.3. Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale en ion métallique sur l'adsorption a été étudié à des concentrations de 20; 30, 50, 100, 150, 250 et 400mg/l. La dose de charbon actif utilisé est comprise entre 0,1g et 0.4g. Le volume de la solution est de 40ml. Le pH est ajusté à 6 et la température est maintenue à $30^{\circ}C$ durant toute la durée des expériences. Les flacons sont agités à une vitesse de 200trs/min pendant 20h c'est-à-dire au delà du temps d'équilibre.

représente l'évolution du rendement d'adsorption du cadmium en fonction de la concentration initiale. Il apparaît que l'élimination du cation métallique par adsorption est très influencée par la concentration initiale du polluant. En effet, le rendement est très important pour les faibles concentrations. Il atteint une valeur d'environ 95% pour une concentration de 20mg/l et pour une dose de charbon actif de 7.5g/l, puis commence à diminuer au fur et à mesure que la concentration initiale en cadmium augmente pour atteindre un rendement d'environ 20% pour une concentration de 400mg/l et ceci est d'autant plus vrai que la masse du charbon actif est faible. Ceci peut être attribué à la saturation des sites actifs du charbon actif au fur et à mesure que la concentration en cadmium augmente. Ce qui est confirmé par l'effet de la dose du charbon actif sur le rendement d'adsorption pour des concentrations en cadmium comprises entre 20 et 150mg/l. Au delà de 150mg/l, le rendement n'est pratiquement pas influencé par la masse de l'adsorbant dans la gamme des teneurs examinée.

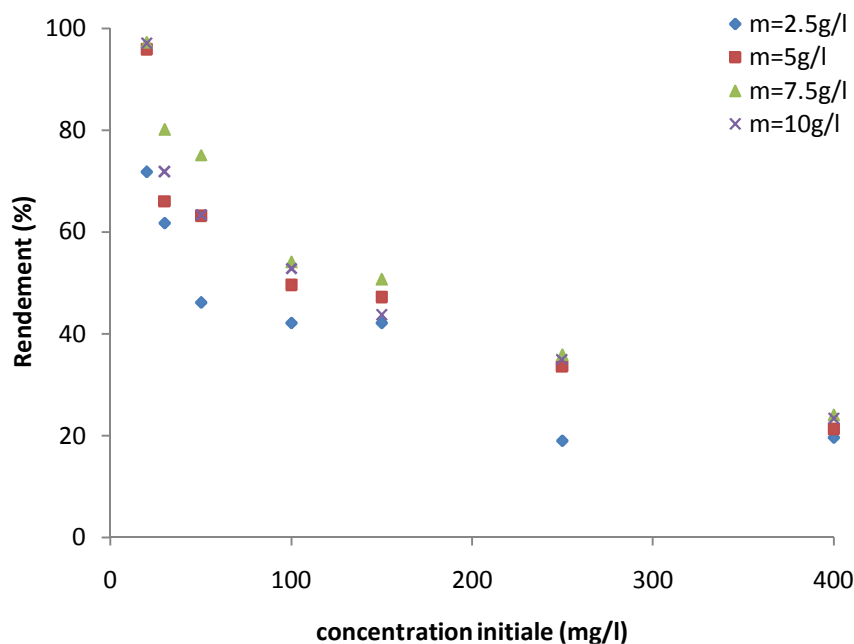


Figure (30) : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du cadmium pour différentes doses de charbon actif. $V_{sol}=40\text{ml}$, tps de contact 20h ; $Co=100\text{mg/l}$; V_{agit} 200trs/min ; $T=30^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=6$

L'effet de la masse du charbon actif sur le rendement d'adsorption du cadmium par le charbon actif préparé à partir des tiges de dattes a été suivi pour des masses allant de 0.1 à 0.4g/40ml et pour des concentrations en cadmium variables comprises entre 20mg/l et 400mg/l. Le pH initiale de la solution a été ajusté à 6, la température maintenue à 30°C et la vitesse d'agitation à 200trs/min. Les solutions ont été analysées après un temps de contact de 20 h qui dépasse largement le temps d'équilibre.

La figure (31) représente l'effet de la dose du charbon actif sur le rendement d'adsorption du cadmium. Nous constatons que ce dernier augmente avec l'augmentation de la dose du charbon actif. Le rendement maximal est obtenu pour une masse du charbon actif de 7.5g/l correspondant à un rendement de 94%, pour les faibles concentrations. Cet effet peut être expliquée par l'augmentation de la surface d'adsorption et par conséquent du nombre de sites actifs avec l'augmentation de la masse du charbon actif.

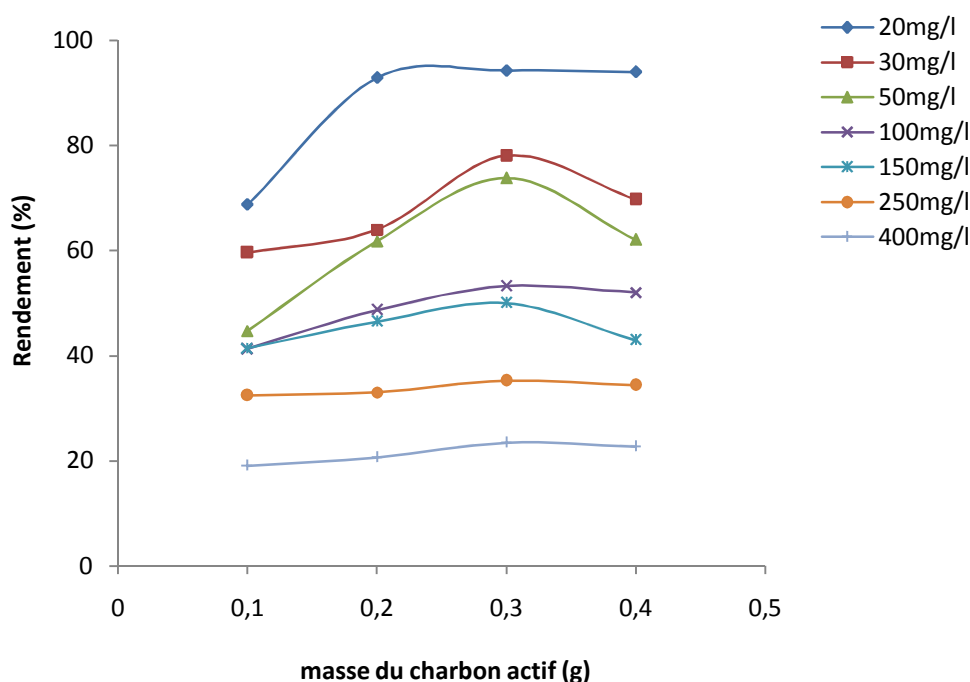


Figure (31) : Effet de la dose du charbon actif sur l'adsorption du cadmium pour différentes concentration initiales en cadmium. $V_{sol}=40\text{ml}$, Tps de contact 20h ; V_{agit} 200trs/min; $T=30^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=6$

L'effet de la température sur l'adsorption du cadmium est associé aux différents paramètres thermodynamiques qui peuvent affecter le système. A cet effet, l'étude expérimentale de l'adsorption a été effectuée à des températures de 20 ; 30 ; 40 et 55°C. Le volume de la solution est de 10ml avec une concentration de 100mg/l. Le pH initial de la solution est ajusté à 6, la masse du charbon actif utilisé est de 0.075g et la vitesse d'agitation est maintenue à 200trs/min

Les résultats obtenus, représentés sur la figure (32), montrent que le rendement d'adsorption du cadmium augmente avec l'augmentation de la température. Ce qui indique que le processus d'adsorption du cadmium sur le charbon actif produit est un processus endothermique.

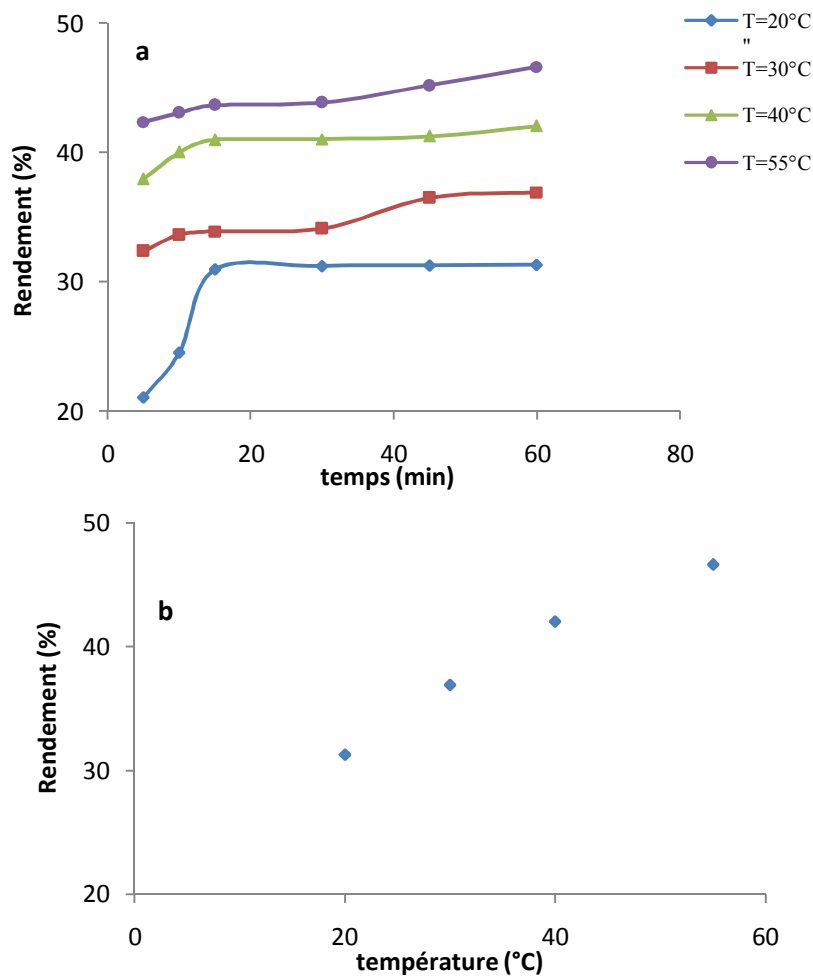


Figure (32) : Effet de la température sur le rendement de l'adsorption du cadmium.

(a) En fonction du temps, (b) en fonction de la température.

$m_s=0.075g$; $V_{sol}=10ml$, tps de contact 20h ; $C_o=100mg/l$; V_{agit} 200trs/min ; pH=6

du cadmium

Une isotherme d'adsorption est une courbe qui reflète la relation qui existe entre la quantité d'un soluté adsorbé et sa concentration dans la solution à l'équilibre à une température constante. Elle fournit des données physico-chimiques essentielles qui permettent d'évaluer l'applicabilité du processus d'adsorption comme une opération unitaire complète à un système de séparation donné.

A cet effet, le calcul de la quantité du cadmium fixée à l'équilibre sur la surface du charbon actif a été déterminé par la relation suivante :

$$q_{eq} = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_{eq}} \times \frac{V}{m} \quad (24)$$

Avec :

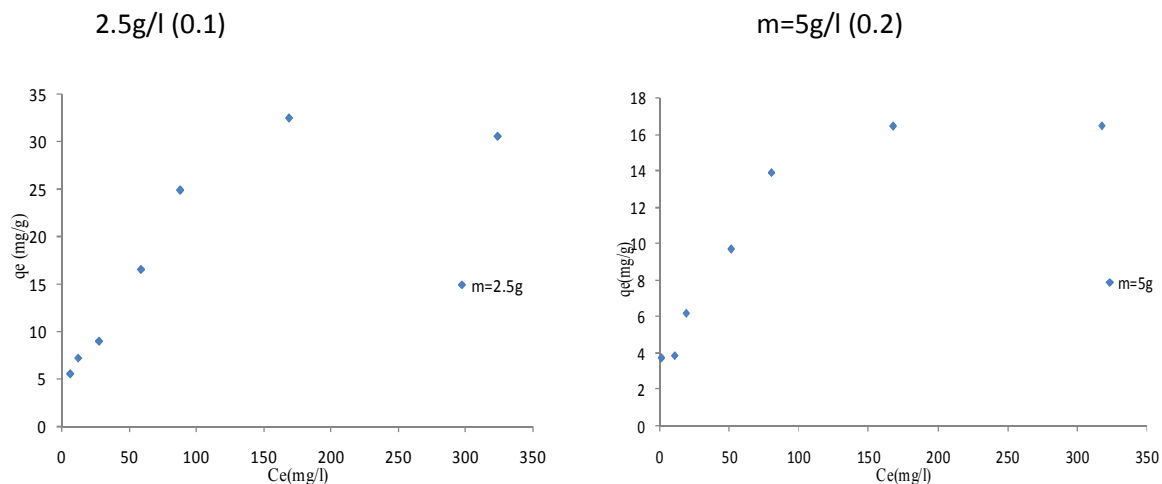
q_{eq} : quantité de cadmium adsorbée à l'équilibre, en mg par gramme du charbon actif.

V : volume de la solution du cadmium en ml ;

C_0 et C_{eq} : les concentrations initiales et à l'équilibre du cadmium en solution (mg/l);

m_s : la masse du charbon actif en gramme.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (33). Nous remarquons que ces isothermes sont de types I et ceci est valable pour toutes les masses des charbons actifs utilisées pendant l'expérimentation. Ces isothermes présentent un palier correspondant à la formation de la monocouche et caractéristique de l'adsorption monomoléculaire sur des charbons microporeux.



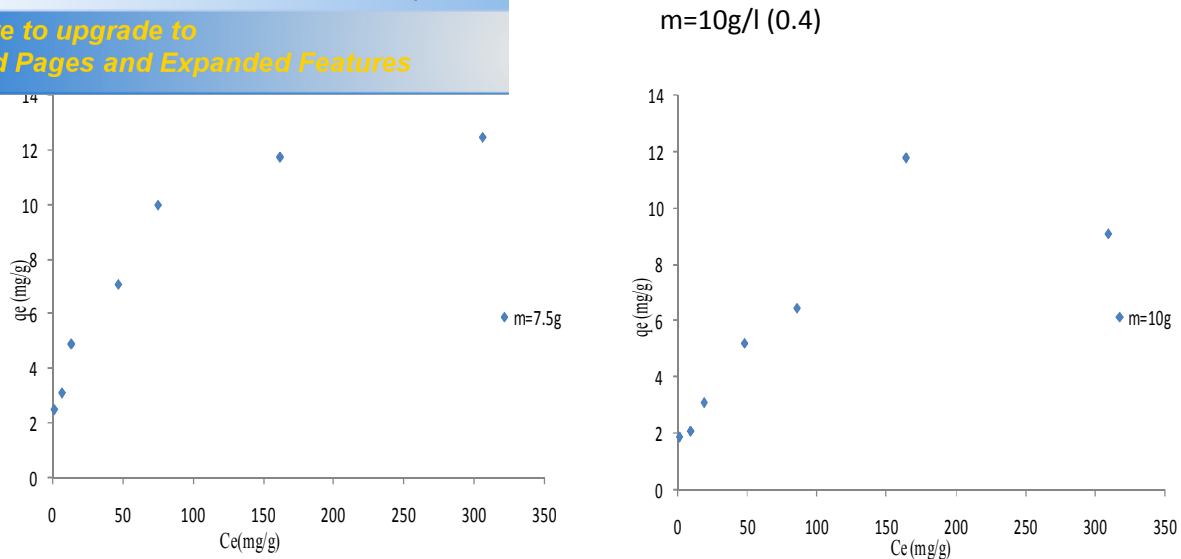


Figure (33) : Représentation des isothermes d'adsorption du cadmium pour différentes masses du charbon actif

5.2.1. Modélisation des isothermes

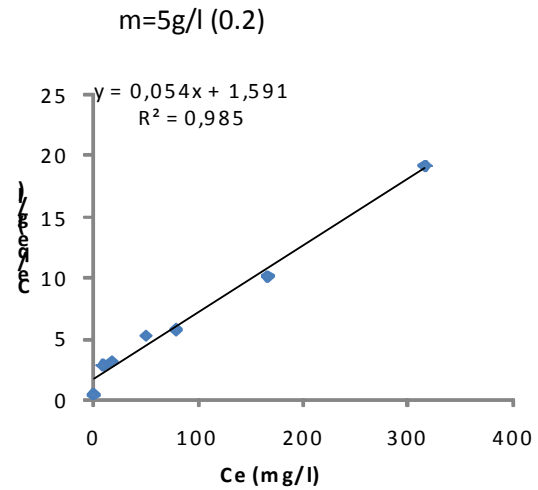
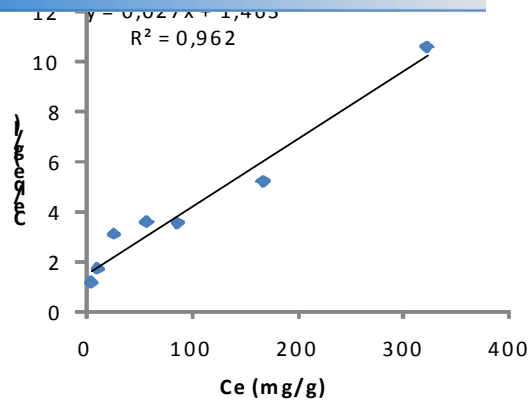
Pour l'examen des isothermes d'adsorption du cadmium sur le charbon actif, nous avons choisi trois modèles. Le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich et le modèle de dubinin radushkevich. Le choix de ces modèles a été dicté, d'une part, pour la simplicité du calcul des différents paramètres et l'interprétation facile des résultats et d'autre part parce qu'ils représentent les modèles les plus fréquemment utilisés dans la littérature.

5.2.1.1. Isotherme de langmuir

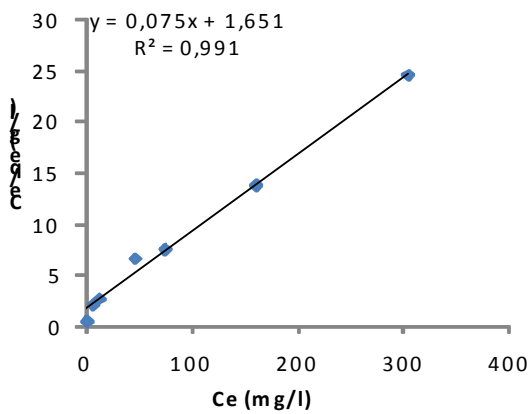
Pour pouvoir déterminer la capacité maximale d'adsorption du charbon actif (mg/g) et la constante de Langmuir, L'équation régissant le modèle de Langmuir a été traitée sous sa forme linéaire donnée par l'expression suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (25)$$

En reportant sur un graphe les valeurs de C_e/q_e en fonction de C_e figure (34), On obtient une droite de pente $1/q_{max}$ et d'ordonnée à l'origine $1/bq_{max}$. Ainsi, on peut déterminer la capacité maximale d'adsorption q_{max} et la constante de Langmuir b .



m=7.5g/l (0.3)



m=10g/l (0.4)

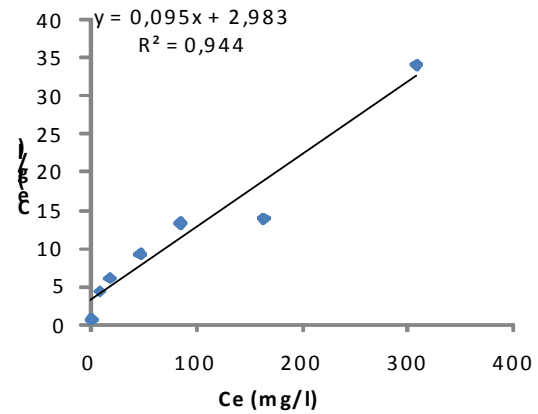


Figure (34) : Exploitation des isothermes d'adsorption du cadmium par le modèle de Langmuir

Pour pouvoir étudier la faisabilité du processus Hall et al ont proposé un facteur adimensionnel R_L , appelé facteur séparateur et parfois facteur d'équilibre [58]. Il est exprimé par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (26)$$

b : Constante de Langmuir (l/mg)

C_0 : concentration initiale (mg/l)

Selon la valeur de R_L , on'a :

$R_L < 1$: l'adsorption est favorable

$R_L > 1$: l'adsorption est défavorable

$R_L = 1$: l'adsorption est linéaire

$R_L = 0$: l'adsorption est irréversible

Les capacités d'adsorptions maximales et les constantes de langmuir déterminées en fonction de la masse ainsi que les valeurs de R_L sont reportées sur le tableau (9).

Tableau (9) : Représentation des parametres d'asorption déterminés par le modèle de Langmuir

m (g)	$q_{\max}$ (mg/g)	b (l/mg)	R_L	R^2
0,1	36.9	0.0185	0.351	0.963
0,2	18.25	0.0344	0.291	0.985
0,3	13.28	0.0456	0.219	0.991
0,4	9.95	0.031	0.322	0.984

On remarque que les valeurs de R_L sont inferieures à 1 ($R_L < 1$), l'adsorption est donc favorable. Par ailleurs, on constate que la quantité maximale du cadmium adsorbée diminue avec la masse du charbon actif.

A titre comparatif, nous résumons sur le tableau (10) quelques valeurs de $q_{\max}$ mentionnées dans la littérature.

autres travaux effectués sur l'adsorption du cadmium

	$q_{\max}$ (mg/g)	pH	Réf
Charbon actif tiges de dattes	37.03	6	Cette étude
Charbon actif pulpe de betrave	149.6	6,3	[59]
Coquilles de noisettes (Nut shell)	34.6	6	[60]
Fibre de noix de coco	93.2	5	[61]
Noyaux d'abricots	33.57	6	[62]
Ceiba pentendra	19.59	6	[63]
Phaseolus aureus	15.7	8	[64]

Tel que rapporté sur le tableau cidessus, il est bien évident que la comparaison de la capacité d'adsorption des différents charbon actifs est difficile. En effet, cete derniere a été, généralement, évaluée dans des conditrions experimentales différentes. Pour exemple, le pH n'est pas necessirement le pH optimum, la dose du charbon actif, la concentration initiale en ion métallique cd(II), la température et la dose du charbon actif utilisée varie d'une étude à une autre. Cependant, on peut conclure que notre résultat est conforme aux résultats des travaux antérieurs et que le charbon actif préparé à partir des tiges de dattes présente une capacité d'adsorption raisonable en comparaison avec les autres adsorbants.

5.2.1.2. Isotherme de Freundlich

Dans ce cas, l'analyse quantitative des données experimentales a été réalisée en exploitant la loi de puissance de Freundlich sous sa forme linéaire exprimée par l'expression suivante :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (27)$$

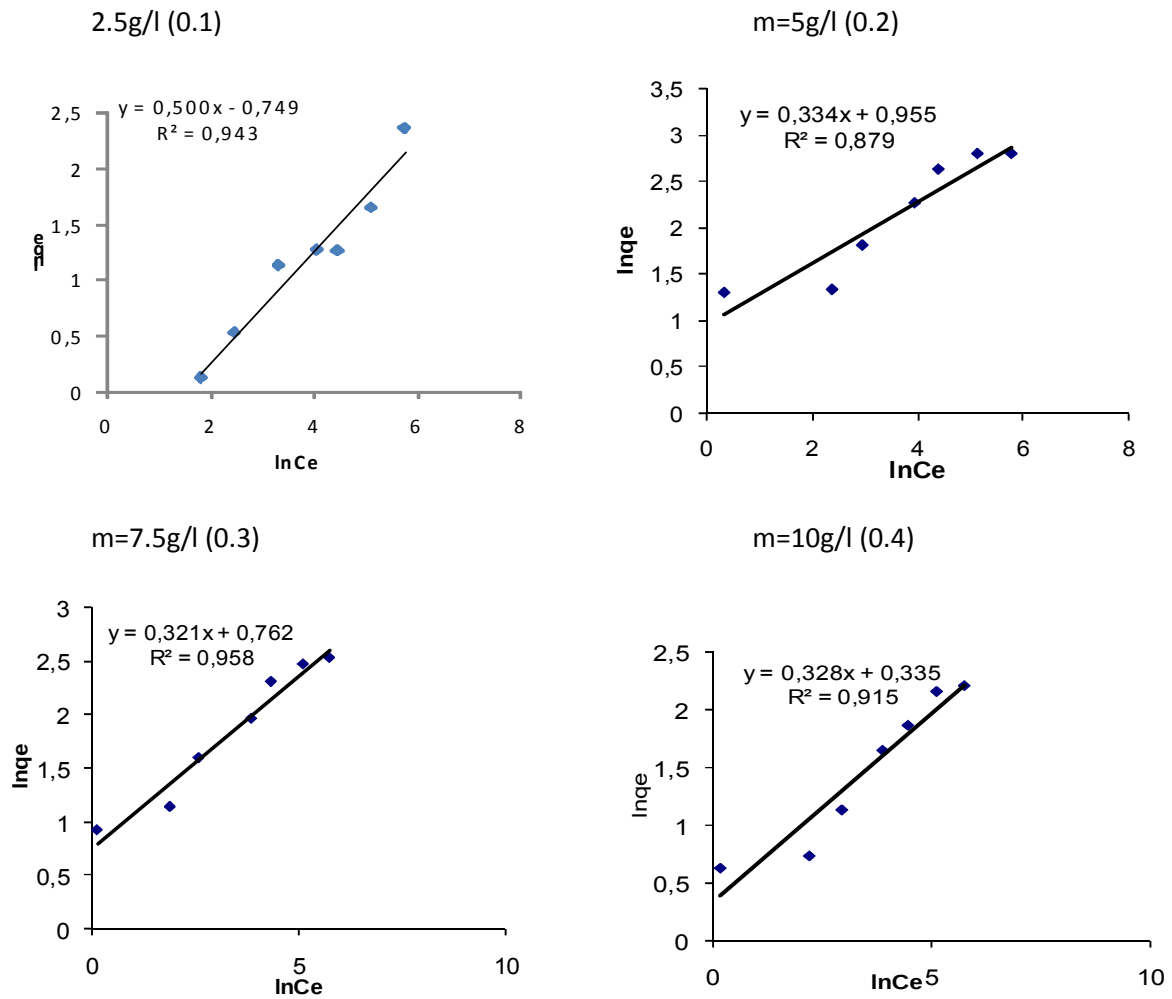
Où : q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre en mg/g;

C_e : la concentration du cadmium à l'équilibre en mg/l.

K_f et n sont les constantes de Freundlich.

En traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$, permettant de déterminer ainsi les constantes de Freundlich n et K_f . les

le sont portées sur la figure (35) et les paramètres de urbes sont listés sur le tableau (11).



Figure(35) : Exploitation des isothermes d'adsorption par le modèle de Freundlich

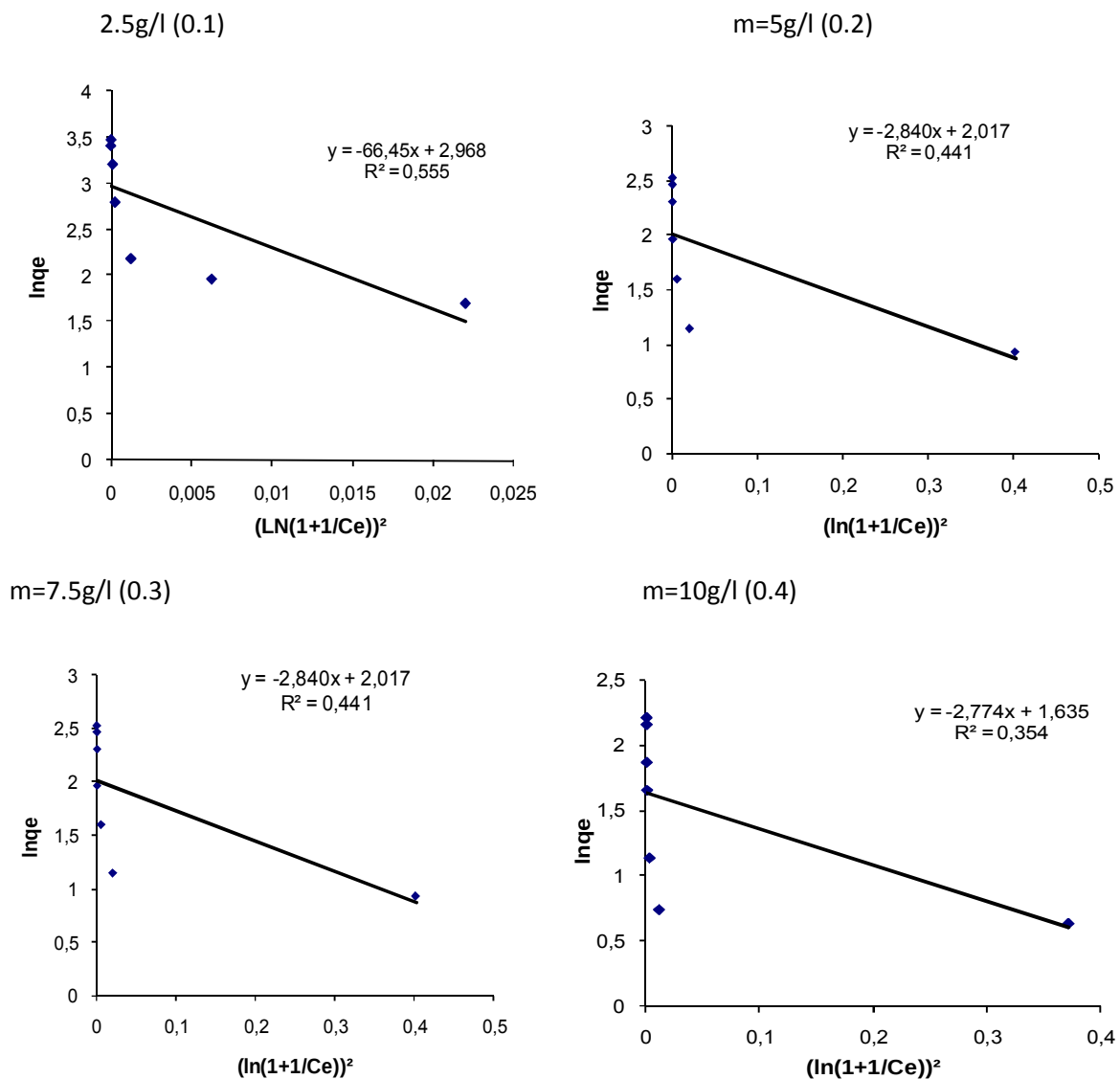
Tableau (11) : Paramètres du modèle de freundlich

m (g)	K_f (mg/g)	$1/n$ (mg/l)	n (l/mg)	R^2
0.1	2.1085	0.5	2	0.944
0.2	2.6	0.334	2.99	0.879
0.3	2.143	0.678	1.475	0.959
0.4	1.4	0.328	3.05	0.916

Les valeurs de $1/n$ sont inférieures à 1 (n , est compris entre 1 et 10), ce qui indique que l'adsorption du cadmium sur le charbon actif préparé à partir des tiges de dattes est favorable.

5.2.1.3. Isotherme du Dubinin – Radushkevich

Les représentations graphiques des isothermes de Dubinin – Radushkevich sont portées sur la figure (36). Ces graphiques montrent que ce modèle est complètement inapproprié à la description du processus d'adsorption du cadmium sur le charbon actif produit à partir de tiges de dattes.



Figure(36) : Exploitation des isothermes d'adsorption par le modèle de Dubinin–Radushkevich

L'analyse graphique permet de déterminer le modèle le plus approprié à la description du processus d'adsorption du cadmium sur le charbon actif préparé à partir de tiges de dattes. Cette analyse est effectuée en traçant les courbes théoriques, déterminées par calcul en utilisant les équations théoriques et de les comparer à la courbe des données expérimentales de notre étude.

D'après les courbes, rapportées sur la figure (37), on constate que le modèle de Langmuir est le plus approprié à la description du processus d'adsorption du cadmium sur le charbon actif préparé à partir de tiges de dattes. Ce résultat, est d'ailleurs confirmé par l'analyse des coefficients de régression où nous remarquons que le plus grand coefficient est celui du modèle de Langmuir et cela est vrai pour toutes les masses utilisées pendant l'expérimentation.

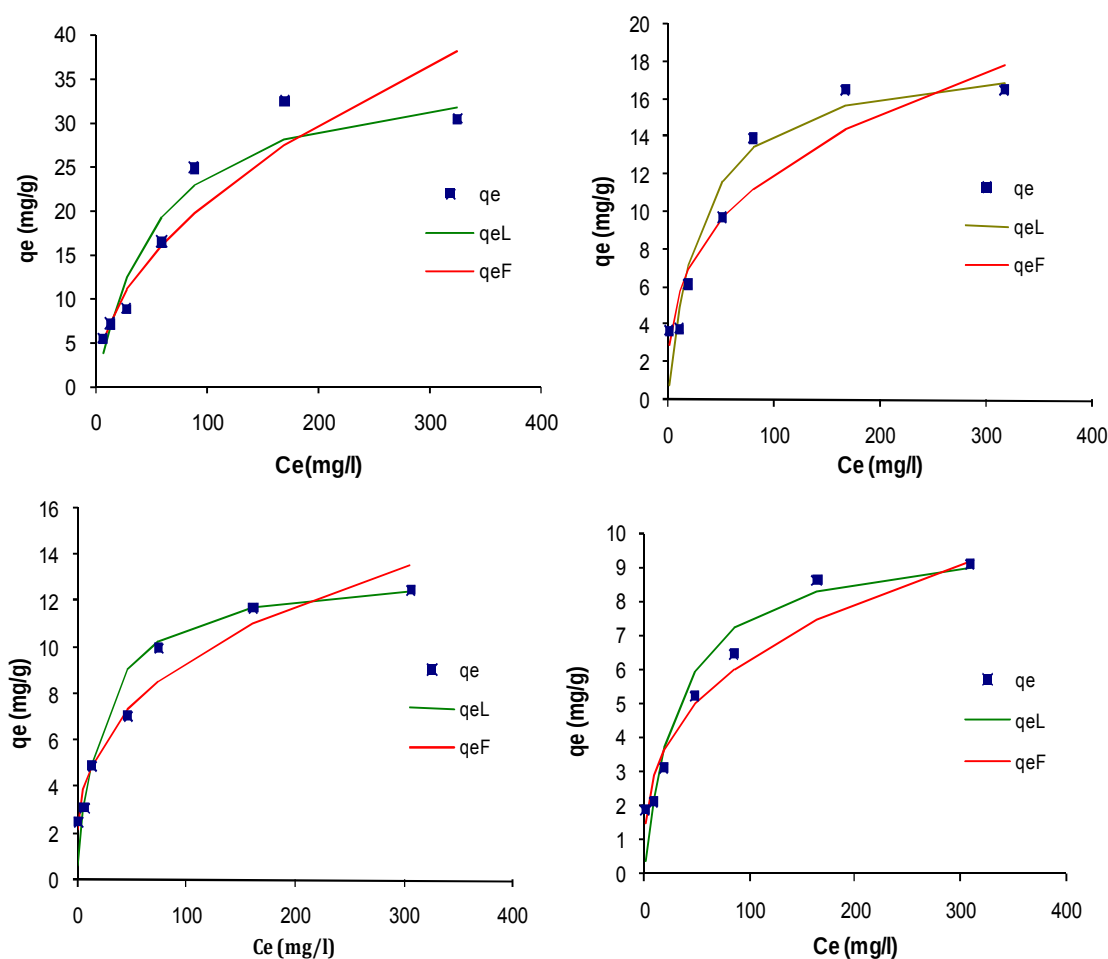


Figure (37) : Analyse graphique des différents modèles utilisés pour la modélisation des isothermes d'adsorption du cadmium sur le charbon actif

5.1. Modélisation cinétique de l'adsorption du cadmium

Dans le cadre de notre étude, nous avons exploité les modèles cinétiques présentés au chapitre II, sous leurs formes linéaires, en traçant $\ln(q_e - q) = f(t)$; et $t/qt = f(t)$, relatifs aux modèles du pseudo premier ordre et le modèle du second ordre respectivement. Les courbes représentatives de ces des modèles sont portées sur la figure (38). Au regard de ces courbes, on peut dire que la variation de la quantité adsorbée en fonction du paramètre temps est linéaire, signifiant que les deux modèles peuvent êtres appliquées à la description du processus d'adsorption du cadmium sur le charbon actif préparé à partir des tiges de dattes par activation à l'acide phosphorique. Cependant l'examen du coefficient de régression R^2 , nous permet de conclure que le modèle de pseudo second ordre est le mieux adapté à notre étude. Les résultats obtenus sont rapportés sur le tableau (14).

Tableau (13) : Paramètres cinétiques

Modèle	K	R^2
Lagergreen ($\text{min}^{1/2}$)	0.032	0.954
Pseudo second ordre (g/mg min)	0.0017	0.985

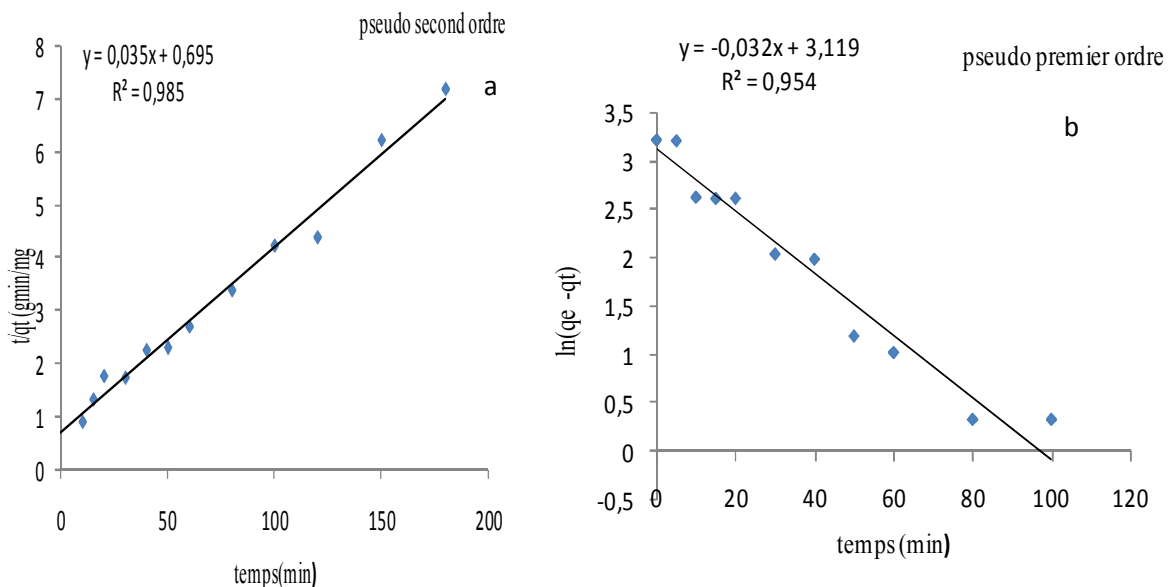


Figure (38) : représentation graphique des modèles du pseudo premier ordre (a) et du modèle du pseudo second ordre (b)

La courbe de la figure (39), représente l'application du modèle de diffusion intraparticulaire (Webber et Morris), sous forme linéaire, à l'étude de l'adsorption du cadmium sur le charbon actif préparé à partir de tige de datte. Le profil de la courbe n'est pas linéaire et par conséquent le processus d'adsorption n'obéit pas à la loi de diffusion intraparticulaire. En effet, il est rapporté par la littérature que si le processus d'adsorption est contrôlé par le mécanisme de diffusion intraparticulaire, le profil de la courbe représentant q_t en fonction de $t^{0.5}$ doit être linéaire et que la droite doit passer par zéro [65]. Ce qui n'est pas le cas dans notre étude.

	K_i	R^2
Modèle de Webber et Morris ($\text{mg/gmin}^{1/2}$)	2.066	0.841

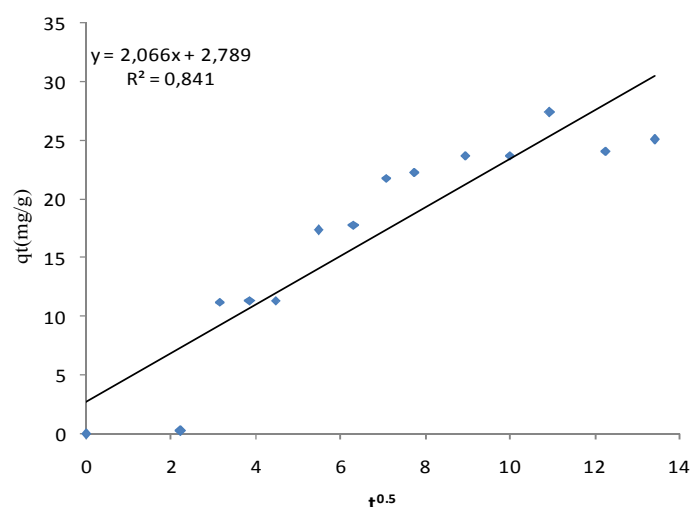


Figure (39) : Quantité du cadmium adsorbée en fonction de $t^{0.5}$

5.5. Etude thermodynamique [66]

Les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre (ΔG); l'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS) peuvent être estimés en utilisant les équations suivantes :

(28)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (29)$$

La combinaison de ces deux équations aboutit à :

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (30)$$

Avec : K_c coefficient d'équilibre ou de partage et T la température (K)

K_c , parfois appelé K_d , traduit la répartition de l'adsorbat entre la phase liquide et la phase solide. Il est donné par le rapport de la concentration adsorbée sur le solide à l'équilibre, sur la concentration non adsorbée et renseigne sur le degré d'affinité de l'adsorbant envers l'adsorbat [67] [68].

$$K_c = \frac{C_{\text{ads}}}{C_{\text{liq}}} \quad (31)$$

ΔS et ΔH sont obtenues à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite de VANT'HOFF représentée par le tracé de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$ (figure 40). Les paramètres thermodynamique ainsi déterminés sont portés sur le tableau (15).

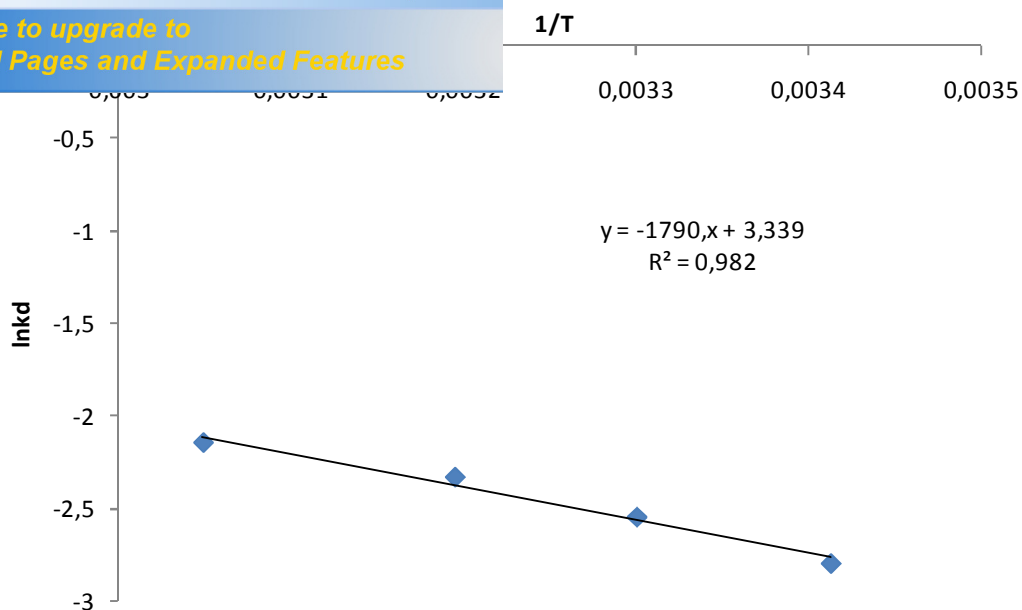


Figure 40 : Représentation graphique de $\ln (k_c)$ en fonction de $1/T$

Tableau (14) : Paramètres thermodynamique de l'adsorption du cadmium sur le charbon actif

T(K)	Kc	ΔG (J/mole)	ΔH (kJ/mole)	ΔS (kJ/moleK)
293	0.456	1918.03	14.93	44.39
303	0.585	1349.27		
313	0.725	835.21		
328	0.874	368.42		

thermodynamiques montre que ΔG est positive et que cette valeur diminue avec l'augmentation de la température, signifiant ainsi que le processus d'adsorption est favorisé par l'augmentation de la température.

La valeur positive de ΔH , implique que le processus d'adsorption du cadmium sur le charbon actif produit à partir de tiges de dattes est endothermique c'est à dire que le processus d'adsorption est accompagné avec une absorption de chaleur.

La valeur positive de ΔS indique, d'une part, une diminution de l'ordre à l'interface solide – liquide durant le processus de fixation des ions métalliques du cadmium sur les sites actifs présents à la surface du charbon actif [69] [70] et d'autre part, l'existence d'une certaine affinité entre le charbon actif et les ions métalliques du cadmium [71] [72].

L'adsorption du cadmium sur la surface du charbon actif en fonction de la température a été aussi examinée par l'application de la loi d'Arrhenius. Sachant que le modèle du second ordre est le mieux adapté à la description du processus d'adsorption du cadmium sur notre charbon actif. Nous avons procédé à son application pour déterminer la constante de vitesse pour chaque température. La loi d'Arrhenius est donc donnée par la relation suivante :

$$k_2 = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (32)$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (33)$$

Où

k_2 : est la constante de vitesse du modèle de pseudo second ordre (min^{-1});

A : facteur pré exponentiel ou facteur de fréquence. C'est une mesure qui permet d'estimer l'accessibilité des sites actifs aux entités à adsorber.

(kJ/mol). Le tracé de $\ln k_2$ en fonction de $1/T$ donne
peuvent être déterminés, respectivement, du calcul de la
pente et l'ordonné à l'origine.

La figure 40 représente le tracé de la loi d'Arrhenius appliquée à l'adsorption du cadmium sur le charbon actif préparé à partir de tiges de dattes.

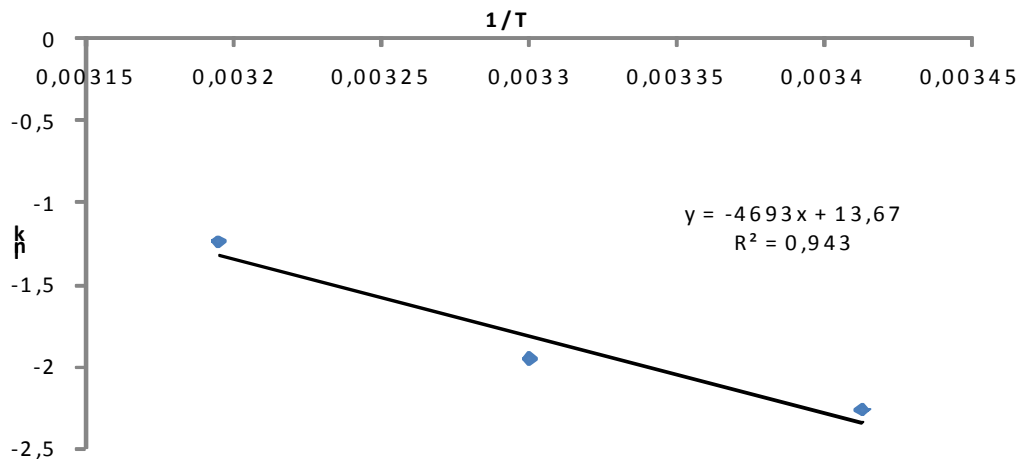


Figure 41 : représentation graphique de $\ln k_2$ en fonction de $1/T$ d'après la loi d'Arrhenius

La valeur de l'énergie d'activation, E_a , estimée à partir de la droite représentant $\ln k_2$ en fonction de $1/T$ est indiquée ci-dessous.

$$E_a = 39.046 \text{ kJ/mol}$$

La valeur de l'énergie d'activation, E_a , indique que l'adsorption est physique. En effet, il est indiqué dans la littérature qu'une valeur de E_a inférieure à 42 kJ/mol est synonyme d'un processus d'adsorption contrôlé par un mécanisme physique alors qu'une énergie d'activation E_a , supérieure à 42 kJ/mol implique que le processus d'adsorption est contrôlé par un mécanisme chimique [73].



PDF
Complete

*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

L'ensemble des résultats obtenus à la suite des expériences effectuées pour la réalisation de ce mémoire, montre qu'il est possible de préparer un charbon actif à partir de tiges de dattes avec des propriétés texturales très intéressantes. En effet le charbon actif obtenu présente une texture poreuse bien développée constituée en majorité de micropores de taille moyenne de 12.76Å. Le volume de ces derniers calculé selon la méthode de t-plot est de 0.2236cm³/g. Il représente 61.18% du volume total des pores estimé à 0.3654cm³/g. La surface spécifique mesurée par la méthode d'adsorption de gaz à 77K est de 572.8m²/g. De plus l'optimum de l'indice d'iode, c'est-à-dire, la capacité maximale d'adsorption d'iode, évaluée dans les conditions de travail est de 1117,41mg/g. Ce charbon est obtenu pour une concentration d'acide phosphorique de 50% et signifie que le charbon actif préparé à partir de tiges de dattes est essentiellement microporeux. Ce résultat est donc en grande conformité avec les résultats de l'analyse texturale par la méthode d'adsorption – désorption de gaz.

L'application du charbon actif CATD50% à l'adsorption du cadmium en phase aqueuse et en mode statique montre que le processus d'adsorption est influencée par un certain nombre de paramètres tels que : le pH, la température, le temps de contact, la concentration initiale en ions métalliques (Cd (II)) et la dose du charbon actif. Le maximum d'adsorption est enregistré pour un pH de 6 et une concentration initiale en cadmium de 20mg/L. Ce rendement maximal, estimé à environ 94%, est atteint au bout d'une heure de temps de contact. L'étude des isothermes d'adsorption indique que le modèle de Langmuir est le mieux adapté pour la description du processus d'adsorption par rapport aux modèles de Freundlich et de Dubinin-Radushkevich. La capacité maximale d'adsorption obtenue est estimée à 37,04 mg/g.

L'étude de la cinétique d'adsorption a permis de conclure que le processus d'adsorption obéit au modèle du pseudo second ordre. La détermination des paramètres thermodynamiques a révélé que le processus de fixation du cadmium sur la surface du charbon actif (CATD 50%) est endothermique ($\Delta H > 0$) et que la faisabilité du processus augmente avec l'augmentation de la température (ΔG diminue avec la température).

Enfin, bien que le potentiel adsorptif du CATD 50% vis-à-vis du cadmium a pu être établi avec des rendements variant entre 30% et 94%, il est souhaitable de :



res paramètres de synthèse tels que la température, le
gnation et les traitements oxydant afin d'optimiser les
conditions d'élaboration et surtout développer les caractéristiques de surface externe et
interne du charbon actif produit.

- Procéder à l'application du charbon actif produit au traitement d'un effluent réel et en mode dynamique, espérant ainsi de montrer que l'utilisation des tiges de dattes pour la préparation des charbons actifs pourrait constituer une alternative économique et efficace par rapport aux charbons actifs commerciaux classiquement utilisés dans le traitement de l'eau et dont le prix est relativement élevé.



PDF
Complete

*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. LAUTRETTE, Thèse de doctorat, (2004), « *Utilisation des Fibres de Carbone Activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides* », UNIVERSITE DE LIMOGES
- [2] M. A. SLASLI, Thèse de doctorat, (2002), « *Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale* », UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
- [3] E. F. IBANEZ, Thèse de doctorat, (2002), « *Etude de la carbonisation et l'activation de précurseur végétaux durs et mous* », UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
- [4] H. LE PAPE, Thèse de doctorat, (2003), « *Etude des propriétés germicides de fibres de carbones actives, Application à la décontamination de l'air en cabine d'avion* », UNIVERSITÉ DE LIMOGES
- [5] A. ELABED, Thèse de doctorat, (2007), « *Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier Application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique* », UNIVERSITÉ MOHAMMED V – AGDAL Rabat
- [6] C. M. CREANGĂ, Thèse de doctorat, (2007), « *Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)* », INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE
- [7] DEPARTMENT OF THE ARMY, U.S. Army Corps of Engineers, (2001), "Engineering and Design, ADSORPTION DESIGN GUIDE"
- [8] S. H. Lin, R. S. Juang, (2009), « *Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review* », Journal of Environmental Management 90 1336–1349
- [9] V.P. Santos, M.F.R. Pereira, P.C.C. Faria, J.J.M. Orfao, (2009) « *Decolourisation of dye solutions by oxidation with H₂O₂ in the presence of modified activated carbons* », Journal of Hazardous Materials 162 736–742
- [10] J. Hu, C. Chen, X. Zhu, X. Wang, « *Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes* », Journal of Hazardous Materials 162 (2009) 1542–1550
- [11] J. de Celis, N.E. Amadeo, A.L. Cukierman, (2009), « *In situ modification of activated carbons developed from a native invasive wood on removal of trace toxic metals from wastewater* », Journal of Hazardous Materials 161 217–223



Hua, R. Niea, Z. Hua, R. Li, (2009), « *Chemically-
enediamine for selective solid-phase extraction and
preconcentration of metal ions* » *Analytica Chimica Acta* 632 272–277

[13] H. Sodayeaa, S. Nisanb, C. Poletikoc, S. Prabhakara, P.K. Tewaria, (2009), « *Extraction
of uranium from the concentrated brine rejected by integrated nuclear desalination plants* », *Desalination* 235 9–32

[14] H. Cui, S. Q. Turn, M. A. Reese, (2009), « *Removal of sulfur compounds from utility
pipelined synthetic natural gas using modified activated carbons* », *Catalysis Today* 139 274–
279

[15] Isabel A.A.C. Esteves, Marta S.S. Lopes, Pedro M.C. Nunes, Jose P.B. Mota, (2008),
« *Adsorption of natural gas and biogas components on activated carbon* », *Separation and
Purification Technology* 62 281–296

[16] G.G. Stavropoulos, (2005), “*Precursor materials suitability for super activated carbons
production*” *Fuel Processing Technology* Volume 86, Issue 11, Pages 1165-1173

[17] Rolando Zanzi Vigouroux, thèse, (2001) “*Pyrolysis of biomass C Rapid Pyrolysis at High
Temperature C Slow Pyrolysis for Active Carbon Preparation*”, Royal Institute of Technology,
Stockholm

[18] J. Alcañiz-Monge et M.J. Illán-Gómez, (2008), “*Insight into hydroxides-activated coals:
Chemical or physical activation?*”, *Journal of Colloid and Interface Science* Volume 318,
Issue 1, Pages 35-41

[19] Carole COUHERT, These de doctorat, 2007, « *Pyrolyse flash à haute température de la
biomasse ligno-cellulosique et de ses composés - production de gaz de synthèse* », Ecole des
Mines de Paris

[20] E. CLERVIL, **mémoire** d'Ingénieur Civil, (2007), « *Synthèse de littérature sur
l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants
organiques et minéraux*»,

[21] Laure MELJAC, (2004), thèse de doctorat, « *Etude d'un procédé d'imprégnation de
fibres de carbone activées Modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure
d'hydrogène* », Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne

[22] Maryline MORENO, thèse de doctorat, (2006), « *Synthèse en phase gazeuse de
nanoparticules de carbone par plasma hors équilibre* », Ecole des Mines de Paris

[23] C. AYRAL, thèse de doctorat, (2009), « *Elimination de polluants aromatiques par
oxydation catalytique sur charbon actif* », UNIVERSITÉ DE TOULOUSE



- (2008), "A novel method for production of activated carbon by chemical activation with microwave energy", *Fuel* 87 3278–3285
- [25] L. EL HAMMARI, (2007), Thèse de doctorat, « *Synthèse et études physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffés par des molécules organiques : structures et processus d'adsorption* », UNIVERSITÉ MOHAMMED V – AGDAL Rabat
- [26] Jean pierre Wauquier, (1998), « *Procédés de séparation* », Imprimerie nouvelle, N°973, EDITION TECHNIP
- [27] J. Febrianto, A. N. Kosasiha, J. Sunarso, Y. H. Ju, N. Indraswati, S. Ismadjia, (2009), « *Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies* », *Journal of Hazardous Materials*, 162, 616-645
- [28] A. Sari, D. Mendil, M. Tuzen, Mustafa Soylak, (2009) "Biosorption of palladium (II) from aqueous solution by moss (*Racomitrium lanuginosum*) biomass: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies", *Journal of Hazardous Materials*, 162, 874-879
- [29] R. Apiratikula, P. Pavasant, (2008), "Sorption of Cu(2+), Cd(2+), and Pb(2+) using modified zeolite from coal fly ash", *Chemical Engineering Journal* 144 245–258
- [30] H. Demiral, I. Demiral, F. Tumsek, B. Karabacakoglu, (2008), "Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models", *Chemical Engineering Journal* 144 188–196
- [31] A. H. Mahvi, (2008), "Application of agricultural fibers in pollution removal from aqueous solution", *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 5 (2), 275-285
- [32] B.H. Hameed, (2009), "Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue », *Journal of Hazardous Materials*, 162, 939-944
- [33] Sueo Numazawa, thèse de doctorat, (2000), « Contribution à l'étude de la pyrolyse lente sous pression du bois », UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE COMPIEGNE
- [34] Aurélie ROUVIERE, thèse de doctorat, (2007), « *Impact des combustions du bois de chauffage sur les atmosphères extérieures et intérieures étude de la dégradation d'un traceur spécifique en enceinte de simulation : le créosol* », UNIVERSITE JOSEPH FOURIER – GRENOBLE -I
- [35] « Test Methods for Activated Carbon », (1986), European Council of Chemical Manufacturers' Confederation
- [36] Nurl'ain Binti jabi, thesis for degree of master of science, (2007), production and characterization of activated carbon using local agricultural waste through chemical activation process
- [37] Delphine Charrière, Thèse de doctorat, (2009), « *Caractérisation de la sorption de gaz sur les charbons Application au stockage géologique du dioxyde de carbone dans les veines de charbon* », UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

gne et D. Masson, (1991), «*Etude comparative de la*
nitourtaux d'olives et bagasse et de bois effet de la
pression sur les rendements » revue bois et forêts des tropiques n° 230

[39] H. Gharib, A. Ouederni, (2005), «*Transformation du grignon d'olive tunisien en charbon actif par voie chimique à l'acide phosphorique*», Récents progrès en génie des procédés

[40] S.L.Wang, Y.M.Tzou, Y.H.Lu, G.Sheng, (2007), « Removal of 3-chlorophenol from water using rice-straw-based carbon », Journal of Hazardous Materials, 147, 313-318

[41] A. Mendez, F. Fernandez, G. Gasco, (2007), « Removal of malachite green using carbon-based adsorbents », Desalination 206, 147-153

[42] X. Colom, F.Carrillo, F. Nogues, P. Garriga, (2003), "Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy", polymer degradation and Stability 80, 543-549

[43] M. Tawalbeh, M.A. allawazi, M.I. Kandah, (2005), "Production of activated carbon from jojoba seed residue by chemical activation using a static bed reactor", journal of applied science 5 (3) 482-487

[44] A. Bacaoui, A. Yaacoubi, A. Dahbi, C. Bennouna, R. Phan Tan Luu, F.J. Maldonado Hodar, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, (2001), "Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes", Carbon 39 425-432

[45] A.Bóta, H.G.Haubold, G. Goerigk, T.Vad et G Subklew, "Anomalous Small-Angle X-Ray Scattering Study on the Porestructure of an Active Carbon" Institut für physikalische chemie, Germany

[46] W. Skolpap, P. Pornpitakthum¹, T. Kalampakorn¹, and N. Grisdanurak, "Selected heavy metal removal using impregnation of prepared activated carbon from exhausted coffee grounds", International Symposium on Environmental Management : Hazardous-Environmental Management Toward Sustainability 22-23 September 2008 Royal Hill Resort & Spa Nakorn Nayok, Thailand

[47] A. Gurses, C. Dogar, S. Karaka, M. Acikyildiz, R. Bayrak, (2006), "Production of granular activated carbon from waste rosa canina sp. Seeds and its adsorption characteristics for dye", Journal of Hazardous Materials B131 254-259

[48] Wei Li, Li-bo Zhang, Jin-hui Peng, Ning Li, Xue-yun Zhu, (2008), "Preparation of high surface area activated carbons from tobacco stems with K₂CO₃ activation using microwave radiation" industrial crops and products 27 341-347

Materials, 108, 117-122

aracterization of pore structure of carbon molecular
 H_2 adsorption data”, Microporous and Mesoporous

[50] Z. X. Fei et al, (2009), “*Preparation and characterization of activated carbon foam from phenolic resine*”, Journal of Environmental Science

[51] V. Kirubakarana, V. Sivaramakrishnanb, R. Nalinic, T. Sekard, M. Premalathae, P. Subramaniane, (2009), “*A review on gasification of biomass*”, Renewable and Sustainable Energy Reviews 13, 179–186

[52] A. Zabaniotou et al, (2008), “*activated carbon from olive kernels in two stage process: industrial improvement*” Bioresource Technology 99, 320-326

[53] Y. Nakagawa, M. Molina Sabio, F. Rogriguez-Reinoso, (2007), “*Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with H_3PO_4 and $ZnCl_2$* ”, Microporous and mesoporous Materials, 103, 29-34

[54] Y. Guo, D. A. Rockstraw, (2007), “*Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation*”, Bioresource Technology 98 1513–1521

[55] T. H. Liou, (2010), “*Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation*”, Chemical Engineering Journal, 158, 129-142

[56] A. S. Mestre, J.Pires, J.M.F.Nogueira, J.B.Para, A.P.Carvalho, C.O. Ania, (2009), “*Waste derived activated carbons for removal of ibuprofen t from solution: role of surface chemistry and pore structure*”, Bioresource Technology 100 1720–1726

[57] A.M.Puziya, O.I.Poddubnaya, V.N.Zaitsev, O.P.Konoplitska, (2004), “*Modeling of heavy metal ion binding by phosphoric acid activated carbon*”, Applied Surface Science, 221, 421-429

[58] Tarun Kumar Naiya, Pankaj Chowdhury, Ashim Kumar Bhattacharya, Sudip Kumar Das, (2009), “*Saw dust and neem bark as low-cost natural biosorbent for adsorptive removal of Zn(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions*”, Chemical Engineering Journal, 148, 68-79

[59] A. Ozerr, M.S.Tanyilidizi, et F.Tumen, (1998), “*Study of cadmium from aqueous solutions on activated carbon from sugar beet pulp*”, Environmental Technology 19, 1119-1125



[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

azchi., Mansooreh Soleimani, (2009), “Adsorption of
sulfurized activated carbon prepared from nut shells”,

Journal of Hazardous Materials 165 1159–1164

[61] K. Kadirvelu, C. Namasivayam, (2003), “Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution” Advances in Environmental Research, 7, 471–478

[62] M. Kobya, E. Demirbas, E. Senturk, M. Ince, (2005), “Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone” Bioresource Technology, 96, 1518–1521

[63] M. Madhava Raoa, A. Rameshb, G. Purna Chandra Raoa, K. Sessaiah, (2006), “Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from Ceiba pentandra hulls” Journal of Hazardous Materials B129 123–129

[64] M. Madhava Rao, D.K. Ramana, K. Sessaiah, M.C.Wang, S.W. Chang Chienb, (2009), “Removal of some metal ions by activated carbon prepared from Phaseolus aureus hulls”, Journal of Hazardous Materials 166 1006–1013

[65] B.H. Hameed., R.R. Krishni, S.A. Sata, (2009), “A novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions”, Journal of Hazardous Materials 162 305–311

[66] K Anoop Krishnan et TS Anirudhan, (2003), “Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies”, Water SA Vol. 29 No. 2 1

[67] Q. Li, L. Chai, Z. Yang, Q. Wang, (2009), “Kinetics and Thermodynamics adsorption on modified spent grain from aqueous solutions”, Applied Surface Science, 255, 4298-4303

[68] Y. Liu, Y. J. Liu, (2008), “Biosorption isothermes, Kinetics and Thermodynamics”, Separation and Purification Technology, 61, 299-244

[69] Ahmet Sari, Durali Mendil, Mustafa Tuzen, Mustafa Soylak, (2009), “Biosorption of palladium (II) from aqueous solution by moss (Racomitrium lanuginosum) biomass: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies”, Journal of Hazardous Materials 162 874–879

[70] Erdal Eren, (2009), “Removal of basic dye by modified Unye bentonite, Turkey” Journal of Hazardous Materials 162 1355–1363

[71] Yuh-Shan Ho., Chung-Chi Wang, (2008), “Sorption equilibrium of mercury onto ground-up tree fern”, Journal of Hazardous Materials 156 398–404

higeru Kato, Toshinori Kojima, (2009), “*Sorption of acid modified carbon black*”, Journal of Hazardous Materials 162 1269–1277

[73] S. Chakravarty, S. Pimple, Hema T. Chaturvedi, S. Singh, K.K. Gupta, (2008), “*Removal of copper from aqueous solution using newspaper pulp as an adsorbent*”, Journal of Hazardous Materials 159 396–403



PDF
Complete

*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

ANNEXES

I-1. Taux d'humidité

L'objectif est de déterminer l'humidité initiale des tiges de dattes. La mesure consiste à placer un échantillon de 2.5 g dans une étuve à 105°C jusqu'à atteindre une stabilisation de la masse.

m_o (g)	2.510
m_f (g)	2.268

I-2. Taux de cendres

Le taux de cendres représente la masse de résidu après combustion totale rapportée à la masse initiale des tiges de dattes. Il s'agit de chauffer dans un four à moufle une masse de 2 g de tiges de dattes réduit en poudre, ensuite l'échantillon doit séjourner pendant 4 heures à une température finale de 550°C. Le taux de cendres, exprimé en pourcentage, se calcule comme suit : $A = m_f / m_o$

m_o (g)	5.11
m_f (g)	0.26

I-3. Taux de matière volatile

On entend par matières volatiles MV les produits dégagés lors de la pyrolyse des tiges de dattes. Le taux de matière volatile est directement déterminé à partir du thermogramme ATG-ATD.

I-4. Taux de carbone fixe

Le taux de carbone fixe CF des tiges de dattes, qui correspondent à la quantité de carbone effectivement disponible, se calcule comme suit :

$$CF = 100 - HR - A - MV$$

II-1. Détermination de la surface spécifique des charbons actifs par la méthode BET

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. La mesure de la surface spécifique par la méthode BET est effectuée par l'équation suivante:

$$\frac{V_{ads}}{m} = \frac{V_m}{c} + \frac{c-1}{c} \cdot \frac{V_m}{c} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Avec V_{ads} : volume de vapeur adsorbée par gramme de solide sous la pression p

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

V_m : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide mon couche m_0 d'adsorbant

Il faut noter que l'équation BET n'est généralement applicable que sur un certain domaine de pressions relatives compris entre 0.05 et 0.1 où les courbes théoriques et pratiques concordent (car la théorie BET ne tient pas compte de l'hétérogénéité du solide).

En reportant graphiquement les valeurs de $\frac{V_{ads}}{m} \cdot \frac{P_0}{P_0 - P}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$, on obtient une droite du type $y = \alpha x + \beta$. avec

$$\alpha = \frac{c-1}{c} \cdot \frac{V_m}{c} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{V_m}{c}$$

On peut alors déterminer à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite V_m et c .

$$\frac{V_m}{c} = \frac{\beta}{\alpha} \quad \text{et} \quad c = \frac{1}{\alpha} \cdot \left(\frac{V_m}{c} \right)$$

Connaissant V_m , on peut alors déterminer la surface spécifique du charbon actif par la relation suivante :

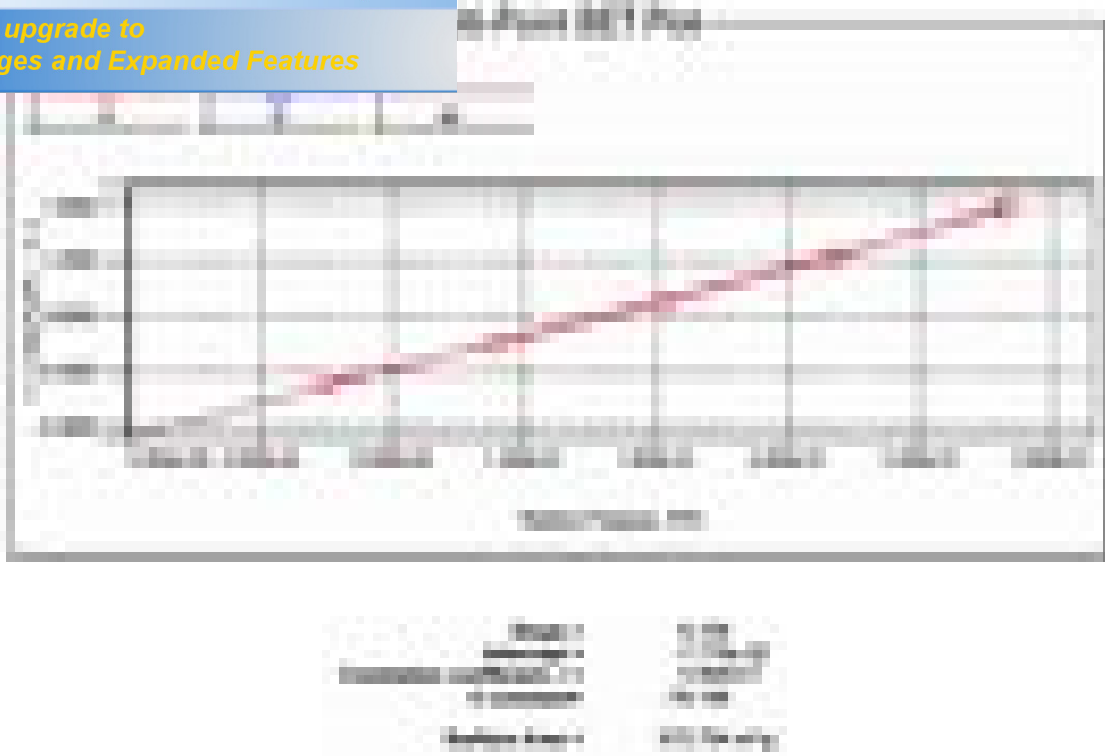
$$S_{sp} = \frac{V_m \cdot N_A}{V_m} \cdot \frac{\sigma}{V_m}$$

Avec σ : surface occupée par une molécule de vapeur

N : Nombre d'Avogadro ($6.025 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}$)

V_M : volume molaire (22.4 L/mole pour les gaz parfaits)

Si le gaz utilisé est l'azote, à 77K, $\sigma = 16.2 \text{ Å}^2$, $V_M = 22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$, et la relation devient $S_{BET} = 4.37 \cdot V_m$.



II-2. Mesure de la distribution poreuse par la méthode BJH

Barett, Joyner et Halenda ont montré qu'il existait une relation simple entre le rayon de pores d'un solide, et la pression d'équilibre (P). Pour un gaz et un solide connus la relation est la suivante :

$$r_p = \frac{t}{C_1} \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)$$

r_p : Rayon de pore

t : Epaisseur de la couche adsorbée

C_1 : Constante caractéristique de la couche adsorbée

L'isotherme définit le volume de gaz adsorbé par le solide à chaque pression P . Ainsi, on peut obtenir une relation entre le volume adsorbé à la pression P et le rayon des pores. Cette relation, notée ici $v = f(r_p)$, donne le volume de gaz qui est nécessaire afin de pouvoir remplir l'ensemble des pores de rayon inférieur à r_p et permet d'accéder à la distribution poreuse du matériau. Cependant, afin de pouvoir calculer le rayon des pores r_p correspondant à la pression P en utilisant l'équation ci dessus, il faut préalablement poser quelques conditions : premièrement la présence de pores de formes cylindriques et ouverts aux deux extrémités, et deuxièmement les mesures de pressions relatives P/P° prises sur l'isotherme de désorption.

se par la méthode du t-plot

est utilisée avec la surface BET permet de connaître la valeur de la surface microporeuse d'un solide. En effet, le nombre de couches moléculaires adsorbées à la pression P sur le solide est donné par le rapport entre le volume v de vapeur adsorbée à chaque pression P et la valeur v_m du volume de la monocouche calculée par l'équation BET. Le produit de ce nombre, c'est-à-dire v / v_m , avec l'épaisseur statistique e d'une couche mono-moléculaire fournit l'épaisseur t et est donné par la relation suivante :

$$t = \frac{v}{v_m} e$$

Annexe III

Mesure de densité

La mesure de la densité vraie des échantillons a été effectuée à l'aide d'un pycnomètre à hélium modèle Coultronics. Le principe de la mesure est basé sur la détermination du volume des échantillons. La masse est obtenue par pesée préalable. Un diagramme simplifié de l'appareillage est présenté dans la Figure II-5.

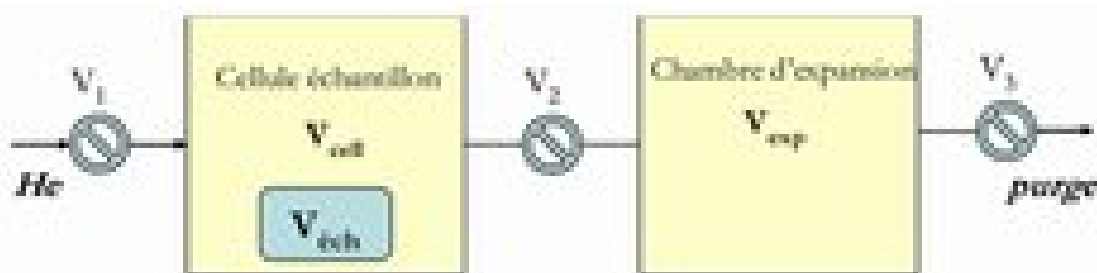


Diagramme de fonctionnement simplifié du pycnomètre à hélium

Principe de la mesure

Une masse connue de l'échantillon est introduite dans la chambre de mesure puis un cycle de purge est lancé permettant d'éliminer les vapeurs pouvant se dégager de l'échantillon. Lorsque la pression dans la chambre n'évolue plus (signe que le dégazage de l'échantillon est terminé), la série de mesures est lancée. La cellule échantillon et la chambre d'expansion sont initialement à la même pression (la pression ambiante PA), à la même température TA avec la vanne $V2$ ouverte (les vannes $V1$ et $V3$ fermées). La cellule échantillon est chargée avec de l'hélium en ouvrant $V1$ (les vannes $V2$ et $V3$ fermées). La pression augmente pour se stabiliser à une nouvelle valeur $P1$. Quand la vanne $V2$ est ouverte ($V1$ fermée), la pression chute et s'équilibre à une valeur intermédiaire $P2$. L'évolution des pressions est enregistrée et le volume réel de l'échantillon est calculé à partir de l'équation :

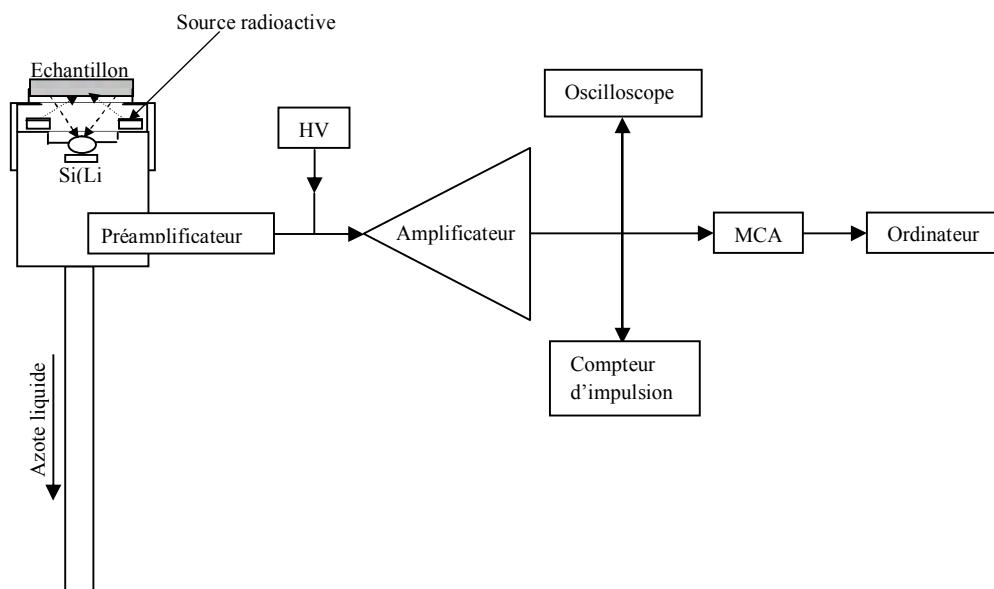
$$V_{\text{eff}} = V_{\text{eff}} - \frac{V_{\text{eff}}}{\frac{A}{A_0} - 1}$$

La mesure de la densité apparente a été réalisée à l'aide d'un appareil micromeritics de type Autopore IV.

Annexe IV

La technique EDXRF

La fluorescence X est une méthode non destructive, destinée à l'analyse des éléments majeurs, mineurs ou traces sous forme solide, liquide ou gazeux. Elle permet une analyse quantitative et qualitative des éléments allant du phosphore à l'uranium et sa précision va de quelques ppm jusqu'à 100%. Son principe est basé sur le bombardement de l'échantillon à analyser avec un rayonnement γ issu d'une source radioactive et parfois d'un tube à rayons X. L'interaction (rayonnement – matériau) conduit à l'émission de rayonnement X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. En effet, lors de l'excitation atomique, les électrons sont éjectés de l'atome créant ainsi des lacunes qui seront comblées par les électrons des couches supérieures. Il se produit alors une émission de rayonnement X caractéristique de l'élément excité.



Dispositif expérimental d'EDXRF avec une source radioactive

préparation d'un charbon actif à partir de tiges de dates (déchet solide disponible et très abondant en Algérie). La voie thermochimique a été adoptée, en traitant le précurseur avec de l'acide phosphorique à 450°C. Les caractéristiques texturales du produit obtenu ont été déterminées par la méthode BET. L'analyse structurale a été effectuée par Microscopie électronique à balayage et les fonctions de surface ont été étudiées au moyen de l'IR-TF. La capacité, du charbon actif produit à éliminer le cadmium, a été évalué en phase aqueuse et en mode discontinu. Les données expérimentales ont été bien ajustées par les modèles de Langmuir et de Freundlich et la capacité maximale déterminée par l'isotherme de Langmuir est de 39.04mg/g à un pH optimum de 6 et une température de 30°C. Ce qui permet de conclure que le charbon actif produit pourrait constituer une alternative efficace et économique aux charbons actifs commerciaux, pour l'adsorption du cadmium en phase aqueuse.

Abstract

The present study is aimed to prepare an activated carbon from stems dates, an agricultural solid by-product (cheap and available in huge amount in Algeria). Raw material was converted in activated carbon by chemical treatment with phosphoric acid at 450°C. To reveal the adsorptive characteristics of the produced active carbon, BET surface area measurement was made. Structural analysis was performed using Scanning electron microscopy and FT-IR study was carried out to determine the type of functional groups present in the surface. The adsorption efficiency of the adsorbent was evaluated by measuring the extent of adsorption of cadmium in batch system. Various physic-chemical parameters such as pH, initial metal ion concentration, temperature, adsorbent dosage, and equilibrium contact time were studied. The adsorption data fit well with the Langmuir and Freundlich isotherm models. The adsorption capacity calculated from the Langmuir isotherm was 39.04mg Cd(II) by g at initial pH of 6 at 30°C. These result demonstrated that the produced activated carbon can be considered as an alternative low-cost adsorbent for removing Cd(II) and it could compete with commercial sorbents because of its low cost.

الخلاصة

يمثل موضوع هذه الدراسة بحث معلمي لتحضير الكربون النشط من عيدان الثمر باستخدام طريقة التنشيط الكيميائي تحت درجة 450 مئوية وذلك باستعمال حمض الفوسفوريك كعامل منشط. تم دراسة التركيبية المسامية للفحم النشط بواسطة ادمصاص الغاز (BET). ولقد استعمل المجهر الالكتروني الماسح (MEB) لدراسة الخصائص الفيزيائية في حين استعملت تقنية IRTF لدراسة الخصائص الكيميائية. ولقد تم تقييم نوعية الكربون بناء على مقدرته في إزالة الكد ميوم من المحاليل المائية. حيث تم القيام بدراسة تفصيلية للعوامل المؤثرة على قدرة الاد مصاص كالتركيز الابتدائي، الزمن، تغيير قيمة الدالة الحامضية و كمية الفحم النشط. تم التوصل من خلال هذه الدراسة إلى أن عملية الاد مصاص تتبع معادلة فرنند ليش و معادلة لانكماير بشكل جيد. إن قدرة الادمصاص الاقصى حسب نظرية لانكماير تصل الى 39.04مغ/غ عند أفضل قيمة دالة حامضية 6 ودرجة حرارة 30 مئوية. إن الفحم الناشط المحصل عليه يتميز بخصائص مسامية و ادمصاصية للسوائل جيدة بشأنها أن تساعد على تثمين عيدان الثمر.