Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
FACULTE DE GENIE MECANIQUE ET DE GENIE DES PROCEDES
Département de Génie de l'Environnement

MEMOIRE

Présenté à l'USTHB en vue de l'obtention

du

DIPLÔME DE MAGISTER

en Chimie Industrielle
Option : Procédés Chimiques et Environnement

par

BELKHEIRI Daouia

Sujet :

Contribution à l'étude de l'adsorption de métaux lourds sur un charbon actif d'origine végétale : le grignon d'olive

Soutenu le 7 mai 2005 devant le jury

Mme NEZZAL Ghania, Professeur à l'USTHB, Président
M. AIT-AMAR Hamid, Professeur à l'USTHB, Directeur de thèse
Mme BENDJAMA Zoubida, Professeur à l'USTHB, Examinateur
Mme KAOUAH Farida, Maître de conférences à l'USTHB, Examinateur
M. ABDESSEMED Djamal, Maître de conférences à l'USTHB, Examinateur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de génie des procédés et environnement, sous la direction de M. H. AIT-AMAR, professeur à l'USTHB.
Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier de ses connaissances et de sa grande expérience ainsi que pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder en me proposant ce sujet.

Nous sommes très honorés que Mme le Professeur G. NEZZAL ait consenti à examiner notre travail et à en présider le jury.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à Mme Z. BENDJAMA, Mme F. KAOUAH et M. D. ABDESSAMED qui ont bien voulu accepter de juger ce travail.

Nous remercions M. Y. BAJA, professeur à l'USTHB, et M. A. CHOUKRI maître de conférences au centre universitaire de Djelfa pour avoir mis à notre disposition tous les moyens techniques de leur laboratoire.

Cette étude a pu être aussi réalisée grâce à l'appui technique du centre de recherche et de développement de la Sonatrach, C.R.D. de Boumérdès.
Nous remercions particulièrement Mlles N. BENDOU et N. BOUDJAJA ainsi que M. M. KHODJA pour leur contribution aux analyses chimiques.

Je prie enfin mes amis : M. S. HASSANI, Mmes ELBERRICHI, MAZOUZ, et SASSOUI de trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour leur participation à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION 1

PARTIE 1 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : Les Charbons actifs 4
I.1 Constitution des matériaux végétaux 4
I.2 Composition chimique des grignons d'olive 4
I.3 Activation 5
I.3.1 Décomposition thermique des matériaux végétaux 6
I.3.2 Activation chimique par H_3PO_4 6
I.3.3 Mécanisme de l'activation par H_3PO_4 6
I.4 Charbons actifs 7
I.4.1 Structure et classification de la porosité 8
1.4.2 Nature chimique d'un charbon actif 8
I.4.3 Cendres 8

CHAPITRE II : Adsorption 10
II.1 Chimisorption 10
II.2 Physisorption 10
II.3 Adsorption de gaz 11
II.3.1 Théorie de Langmuir 11
II.3.2 Théorie de Brunauer, Emett et Teller (B.E.T.) 12
II.4 Adsorption en phase liquide 17
A. Modèle de Freundlich 17
B. Modèle de Langmuir 17
II.5 Elimination de métaux lourds en solution par adsorption 18
II.5.1 Rejets de métaux lourds 18
A- Toxicité du cadmium 18
B- Toxicité du zinc 18
II.5.2 Elimination de métaux lourds par adsorption sur charbon actif 18

PARTIE 2 - MATERIEL ET METHODES

CHAPITRE I : Préparation de charbon actif 20
I.1 Préparation du matériau de base 20
I.1.1 Lavage 20
I.1.2 Extraction de la matière grasse 20
I.2 Transformation des grignons d'olive en charbon actif 22
1.2.1 Mode d'imprégnation 22
I.2.2 Mode de carbonisation 22

CHAPITRE II : Caractérisation des charbons préparés
II.1 Détermination des paramètres liés à l'adsorption d'un gaz (B.E.T.) 23
II.1.1 Principe de la méthode 23

II.1.2 Isothermes 23
II.1.3 Mesure de la surface spécifique par la méthode B.E.T. 10 points 23
II.1.4 Détermination de la distribution de la taille des pores 24
A- Calcul de l'épaisseur de la couche adsorbée 24
B- Distribution de la taille des pores 25
II.2 Diffraction des rayons X 25
II.3 Etude de spectroscopie infra-rouge 25

CHAPITRE III : Etude de l'adsorption de métaux lourds. Essais en batch 25

PARTIE 3 - RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE I : Préparation du charbon actif 29
I.1 Préparation du matériau 29
I.2 Elimination de la matière grasse 29
I.3 Carbonisation : perte de masse et densité apparente 29

CHAPITRE II : Caractérisation du charbon actif 30
II.1 Détermination des propriétés liées à l'adsorption d'un gaz (B.E.T) 30
II.1.1 Surface spécifique et volumes poreux 30
II.1.2 Isothermes d'adsorption de l'azote 31
II.1.3 Distribution de la taille des pores 33
A- Epaisseur du film adsorbé 33
B- Volume cumulé 33
C- Distribution de la taille des pores 33
II.2 Résultats de la microscopie électronique 36
II.3 Résultats de la diffraction des rayons X 39
II.4 Résultats de la spectroscopie infrarouge 39

CHAPITRE III : Adsorption de Cd^{++} et Zn^{++} sur le charbon actif préparé 42
III.1 Temps d'équilibre d'adsorption 42
III.2 Adsorption du cadmium et du zinc en fonction du pH 43
III.3 Etude des Isothermes d'adsorption du cadmium et du zinc 46
III.3.1 Etude des Isothermes selon le modèle de Freundlich 46
III.3.2 Etude des isothermes selon le modèle de Langmuir 49

CONCLUSION 52
BIBLIOGRAPHIE
ANNEXES

NOMENCLATURE

- $A = \frac{C}{p_0}$: Constante
- $B = \frac{C-1}{p_0}$: Constante
- b : Constante d'équilibre thermodynamique de l'adsorption pour le couple soluté-adsorbat (L/mol)
- C : Constante. $C = e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}} \frac{k_1 k'_2}{k'_1 k_2}$ de l'équation de B. E. T
- C_{ad} : Concentration des solutés adsorbés (Cd^{++} et Zn^{++}) par le charbon (M)
- CB :Cellulose blanche
- C_e : Concentration du soluté à l'équilibre dans la phase liquide (mol/L)
- C_0 : Concentration initiale des solutés Cd^{++} et Zn^{++} (M)
- C_1 : Constante caractéristique de la couche adsorbée
- C6 : Nom du charbon actif préparé par H_3PO_4 85%
- e : Epaisseur statique d'une couche monomoléculaire (nm)
- E_L : Energie d'adsorption des molécules sur des couches supérieures (J mol^{-1})
- E_1 : Energie d'adsorption des molécules à la surface du liquide (J mol^{-1})
- K et n : Constantes de Freundlich associées respectivement à la capacité et à l'affinité de l'adsorption (K en L/g)
- k_a : Constante de vitesse d'adsorption (s^{-1})
- k_d : Constante de vitesse de désorption (s^{-1})
- k_p : Constante thermodynamique à l'équilibre (atm^{-1})
- $k_1, k'_1 \ldots, k_i, k'_i$ sont, respectivement, les coefficients de condensation et d'évaporation.
- m : Masse totale de produit adsorbé (g)
- MG : Matière grasse
- MM : Matière minérale MS :
- Matière sèche
- m_0 : Masse totale de produit nécessaire pour recouvrir le solide d'une seule monocouche (g).
- p : Pression du gaz adsorbé (atm)
- pH : Potentiel hydrogène
- p_0 : Pression de vapeur saturante (atm)
- Q_e : le nombre de moles de substance adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mol/g).
- Q_0 : Capacité maximale d'adsorption (mol/g).
- R : Constante des gaz parfaits (J mol^{-1} K^{-1})
- r : Coefficient de corrélation par la méthode des moindres carrés
- R_1 : Constante ($=\sum_{i=1}^{n} X^i$)
- r_p : Rayon de pore (nm)

- $S_{B.E.T.}$: Surface spécifique du solide ($m^2.g^{-1}$)
- S_0 : Portion de surface inoccupée du solide
- $S_1, S_2, ..., S_n$: Portions de surface occupées par une, deux,…n couches d'adsorbat
- t : Epaisseur de la couche adsorbée (nm)
- T : Température à laquelle se déroule l'adsorption (K)
- V_m : Volume de la monocouche (cm^3)
- v_m : Volume microporeux ($cm^3\ g^{-1}$)
- W_0 : Volume total des pores de diamètre inférieur à 100 nm
- X : Constante de proportionnalité ($\frac{S_i}{S_{i-1}}$ pour $i < 1$)
- x/M : Quantité de soluté adsorbée ($mol.g^{-1}$)
- α : Constante de proportionnalité $\left(\frac{S_1}{S_0}\right)$
- δ_m : Aire occupée par une molécule de gaz adsorbé ($m^2.g^{-1}$)
- θ : Fraction du solide recouvert par des molécules de gaz

INTRODUCTION

La découverte du phénomène d'adsorption remonte à la fin du XVII^{ème} siècle. C'est en 1773 que Scheele décrit les expériences menées avec du charbon de bois et du gaz [1]. En 1985, Lowritz observa que le charbon de bois a la capacité de décolorer de nombreux liquides.

A l'échelle industrielle, la première application remonte à 1794, en Angleterre, où on utilisa le charbon actif pour la décoloration de sirops de sucrerie.
Plus tard, en 1860, le charbon de bois fut utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux de réseau de distribution.

Suite à l'utilisation des masques à gaz au cours de la première guerre mondiale et à l'évolution industrielle du XX^{ème}, les charbons actifs ont fait l'objet de nombreuses recherches leur permettant de devenir un produit industriel conventionnel [2]. Ce produit est utilisé de manière routinière dans la purification, la désodorisation et la désintoxication des eaux potables. Il est également utilisé dans la purification de l'air des produits chimiques.

Il existe plusieurs autres types de supports adsorbants, tels que :

- les zéolites : découvertes en 1756, par le chimiste Danois Crowsled. Leur structure d'origine minérale est de même composition que les argiles (aluminosilicates). Leur utilisation à grande échelle dans les procédés de catalyse remonte à 1960.
- Les oxydes métalliques : matériaux inorganiques de structure chimique bien définie. Les oxydes métalliques adsorbants, développés pour l'industrie, sont des oxydes de magnésium, de titanium, de zirconium et de cérium.
- Le gel de silice : c'est un adsorbant préparé par coagulation d'une solution colloïdale d'acide silicique, suivie d'une déshydratation contrôlée.
- L'alumine activée : c'est un oxyde d'aluminium sous la forme cristalline γ-alumine [3].
- Les noirs de carbone : ce sont des adsorbants ne présentant pas de microporosité. Ils sont connus depuis l'antiquité par les Chinois et les Egyptiens, ils servaient alors de pigments noirs pour les encres et les peintures.

Lors du processus d'adsorption, les différents supports fixent à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organique), d'une manière plus ou moins réversible par transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la phase solide. La capacité d'adsorption dépend de la surface développée ou surface spécifique, de la nature de la liaison adsorbant-adsorbat, c'est-à-dire de l'énergie libre d'interaction entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface, et du temps de contact entre le solide et les solutés [4].

Actuellement, la demande croissante en matériaux adsorbants pour l'élimination de divers polluants suscite une recherche complémentaire dans la fabrication de charbons activés à partir de matières bon marché, concrètement, à partir de résidus lignocellulosiques.

Un intérêt croissant est porté à la valorisation de sous-produits végétaux en charbon actif. En effet, leur activation par divers agents chimiques conduit à la production de charbon

actif de grande porosité avec des rendements élevés, nécessitant moins d'énergie, comparativement à l'activation physique.

L'objectif de notre travail est de valoriser des grignons d'olive en charbon actif par voie chimique utilisant l'acide orthophosphorique, d'étudier ses caractéristiques et d'examiner, ensuite, ses performances dans l'élimination de métaux lourds.

A cet effet, nous avons choisi deux métaux lourds : le cadmium et le zinc, en raison de leur présence dans de nombreux rejets industriels et de la multiplicité des études traitant de ce sujet.

Dans ce cadre, nous présentons dans une première partie, une technique d'élaboration du charbon actif à partir de grignons d'olive épuisés.

Dans une deuxième partie, nous procédons à une caractérisation physique et chimique du produit obtenu.

L'adsorption du cadmium et du zinc sur le charbon préparé fait l'objet de la troisième partie, où les essais d'adsorption sont réalisés en batch. L'influence du pH, du dosage en charbon et en ions métalliques est examinée.

PARTIE 1

ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Les charbons actifs

Les principales origines des charbons actifs sont : végétales (bois, coques de noix, noyaux de fruits), minérale (lignite) ou synthétique (résines phénoliques).

Un intérêt grandissant est porté à la valorisation de déchets végétaux en charbons actifs en raison de leur forte teneur en lignocellulose.

I.1. Constitution des matériaux végétaux [5]

Une paroi cellulaire est constituée essentiellement de trois composants : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine.

- la cellulose est une structure polymérique linéaire composée d'unités de glucose (entre 300 et 3000) liés par des liaisons $\beta(1 \rightarrow 4)$ glucosidiques.

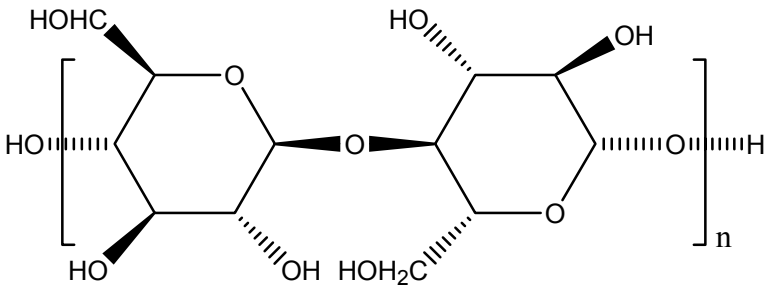


Figure 1 : Représentation schématique d'une liaison $\beta(1 \rightarrow 4)$ de glucose

La cellulose est un constituant principal des 3 parois secondaires proches de la cellule.

- L'hémicellulose est constituée d'environ 50 unités de sucres simples, où le composant majoritaire est le xylane, liés par des liaisons $\beta(1 \rightarrow 4)$ glucosidiques. C'est un constituant important des 3 parois secondaires ainsi que de la paroi primaire constituant la paroi cellulaire.

- La lignine est un polymère insoluble dans l'eau formé de radicaux phénoliques. C'est un matériau de soutien spécialement abondant dans les bois.

La proportion de lignine est inférieure à 20% dans les parois secondaires, de 50% dans la paroi primaire et de 70% dans la lamelle mitoyenne.

I.2. Composition chimique de grignons d'olives

De nombreuses études donnent la composition de grignons d'olives du bassin méditerranéen. Nous présentons quelques unes d'entres-elles aux tableaux I et II.

Tableau I. Composition chimique de grignons d'olive (GO) en % de la MS [6]

Auteurs	Types de GO étudié	MG*	CB*	MM*	Na	P	K	Ca
- Nefzaoui (1978)	GO brut	15.26	40.64	6.28	1.44	0.09	0.69	0.27
	GO épuisé à l'hexane	7.69	25.16	26.42	0.52	0.10	0.90	1.11
- Leto et Giacone (1981)	GO brut	23.04	29.05	3.72	-	-	-	-
- N'Diaye (1979)	GO brut (tourteau)	17.7	32.74	3.50	-	-	-	-

* *MG : Matière grasse*
CB : Cellulose blanche
MM : Matière minérale

Tableau II. Teneur en cellulose et lignine de grignons d'olives [6]

Auteurs	Produits	% MS	% Cellulose/MS	*Lignine /MS
- Crooks (1979)	GO	89.4	35.51	30.07
- Protecoor (1980)	GO pressé	90.04	30.05	30.05

**MS : Matière sèche*

Ce tableaux montrent une faible teneur en cendres et des pourcentages en cellulose et lignine intéressants, ce qui permet d'envisager la préparation d'un charbon actif microporeux, notamment en les carbonisant en présence d'agents chimiques tels que : $ZnCl_2$, NaOH, H_2SO_4, etc. Cependant, la présence d'huile résiduelle dans les grignons d'olive rend celui-ci inadapté à la carbonisation directe, par suite de l'obstruction des pores, d'où la nécessité d'un épuisement.

I.3. Activation

L'activation est un procédé thermique ayant pour but de développer la surface interne et la porosité d'un substrat carboné.
L'activation chimique désigne l'étape de la pyrolyse du support préalablement imprégné d'un agent chimique.
La pyrolyse est un processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte, de manière à obtenir un produit carboné solide ainsi que des composés volatils. Ce processus est influencé par certains paramètres externes et autres facteurs dépendant de la nature du matériau de départ [7].

Tableau III. Facteurs influençant la pyrolyse

Variables externes	Variables internes (propres au matériau)
- Vitesse de chauffe	- Décomposition thermique
- Température finale	- Taille de particules (conductivité thermique)
- Temps de résidence	- Traitements préalables réalisés dans le matériau d'origine

Pour des vitesses de chauffe douces, on obtient, en général, peu de matière volatile.

I.3.1. Décomposition thermique des matériaux végétaux

On admet que la décomposition thermique des matériaux végétaux est le résultat de la séparation de chacun de leurs composants.

D'après certains auteurs [7], ce processus se déroule en trois grandes étapes :

- Décomposition thermique de l'hémicellulose entre 200 et 260°C;

- décomposition thermique de la cellulose entre 240 et 350°C;
- dégradation de la lignine entre 280 et 500°C.

Tang et Bacon [8] ont proposé un mécanisme de conversion de la cellulose en carbone, en utilisant des techniques comme la thermogravimétrie, la diffraction de rayons X et la spectroscopie d'absorption. Ces auteurs ont travaillé à des vitesses de chauffe réduites.

Ce mécanisme se déroule selon 4 étapes :

- La désorption de l'eau à partir de 150°C,
- La perte de l'eau structurale de la cellulose entre 150 et 300°C,
- La rupture des chaînes ou dépolymérisation et rupture des liaisons C-C et C-O entre 240 et 400°C,
- L'aromatisation à partir de 400°C qui aboutit à la formation de couches de type graphitique.

I.3.2. Activation chimique par l'acide orthophosphorique [9].

La transformation de matériaux lignocellulosiques en charbon actif par traitement acide (H_3PO_4) conduit à un produit très microporeux.
On montre que le degré d'imprégnation et la température de carbonisation gouvernent la structure poreuse du charbon actif en résultant ; une augmentation de concentration de la solution d'acide conduit, généralement, à une augmentation de la surface spécifique tout en maintenant des rendements élevés.

Il a également été constaté qu'une température autour de 450°C produit un développement poreux maximum, même si la carbonisation est incomplète.

I.3.3. Mécanisme de l'activation par H_3PO_4

On admet qu'il y a déshydratation et redistribution des biopolymères, probablement par dissolution partielle dans la solution acide, avec rupture des liens éther entre la lignine et la cellulose, suivie des réactions de recombinaison dans lesquelles des unités structurales plus larges sont formées.

Il a été observé que le traitement thermique du matériau imprégné modifie la morphologie et les dimensions des unités cellulaires qui existaient avant imprégnation. Il y a, en premier lieu, une expansion de la structure cellulaire, suivie d'une contraction à des températures supérieures à 450°C [9].

I.4. charbons actifs

Les charbons actifs sont des matériaux carbonés possédant une surface interne très développée.

Ces matériaux peuvent adsorber une grande variété de substances à partir de solutions aqueuses ou de gaz, ils sont capables d'attirer des molécules à leur surface interne et de les y fixer.

Tous les charbons actifs sont caractérisés par leurs systèmes de pores ramifiés. La surface interne est généralement supérieure à 400 m^2/g. Le volume des pores dépasse les 0.2 m^3/g. La largeur des pores peut aller de 0.3 à plusieurs nanomètres [10].

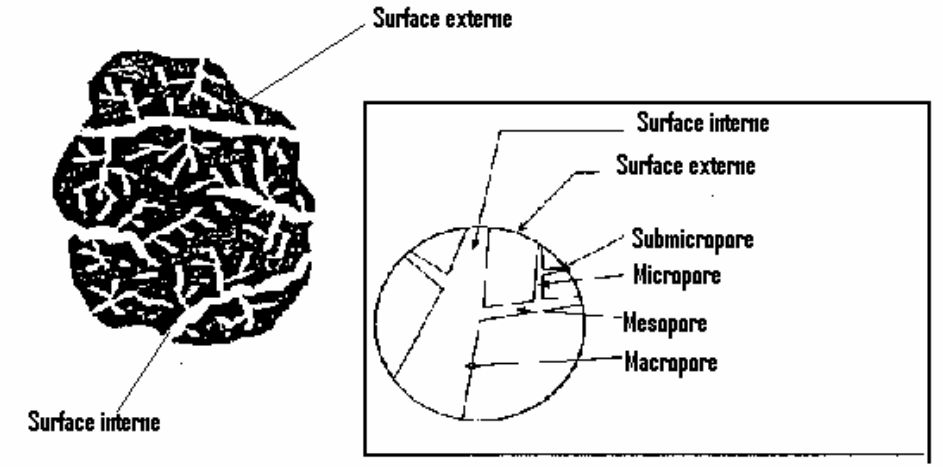


Figure 2 : Schéma d'un modèle de charbon actif

I.4.1. Structure et classification de la porosité [1]

La structure du charbon est caractérisée par l'organisation interne du solide au niveau atomique. Elle peut être de nature amorphe, cristalline ou partiellement cristalline.
Elle dérive, en tous cas, de la structure idéale du graphite, parfaitement connue à l'aide de la diffraction de rayons X [11].

Le réseau poreux formé dans le charbon actif admet une distribution de la taille des pores. La porosité est classée en plusieurs types :

- Les micropores : de rayons compris entre 2 et 10 nm, de volume poreux de 0.2 à 0.6 cm^3/g et des surfaces spécifiques de 600 à 1500 m^2/g. Ces micropores représentent généralement 90 à 95% de la surface spécifique totale du charbon actif, et sont responsables de la grande capacité d'adsorption des molécules de faible poids moléculaire.

- Les mésopores ou pores de transition : Ils ont des rayons variant de 10 à 100 nm, un volume poreux de 0.02 à 0.1 cm^3/g, des surfaces spécifiques de 20 à 70 m^2/g et constituent, en moyenne, 5% de la surface spécifique totale.

- Les macropores : Ils peuvent être considérés comme des crevasses ou accidents de surface. Ils ont des rayons supérieurs à 100 nm, un volume poreux de 02 à 0.8 cm^3/g et des surfaces spécifiques faibles comprises entre 0.5 et 2 m^2/g.

Les macropores jouent le rôle de couloir de passage pour les molécules du soluté vers les méso et micropores.

Il existe d'autres types de pores intermédiaires : les supermicropores et ultramicropores.

Tableau IV. Répartition poreuse d'un charbon actif [1]

Types de pores	Diamètre des pores (nm)
- Macropores	> 100
- Mésopores	10 - 100
- Micropores	2 – 10

I.4.2. Nature chimique d'un charbon actif

La connaissance de la nature chimique de la surface est essentielle pour comprendre l'adsorption de certains composés inorganiques en solution aqueuse par des charbons actifs [12]. En effet, des groupements fonctionnels de surface interviennent dans les mécanismes d'adsorption et définissent le type de liaisons qui s'établissent.

La spectroscopie infrarouge, la RMN, l'ampérométrie et la neutralisation acido-basique montrent que la surface du charbon actif présente des fonctions superficielles dont la majorité comporte l'élément oxygène (figures 3 et 4), d'où le nom de fonctions oxygénées superficielles.

La présence de groupes fonctionnels est une caractéristique importante du charbon actif du fait qu'ils peuvent conférer à ce dernier un caractère polaire, hydrophile ou acide [13].

Ces complexes oxygénés proviennent soit du matériau source, des agents oxydants du traitement chimique en phase gazeuse ou en solution ou bien durant l'entreposage du charbon après activation. Ils existent principalement sous 4 formes [3] :

- Type I. Groupes carboxyliques forts ;
- Type II. Groupes carboxyliques faibles comme les groupes lactone combinés aux groupes carbonyles ;
- type III. Groupes phénoliques ;
- type IV. Groupes carbonyle formant des groupes lactones avec les groupes carboxyliques de type II.

Les groupements oxygénés de surface sont nécessairement localisés en périphérie des structures polyaromatiques conductrices que forment les carbones de chaque couche.

De nombreuses suggestions de fonctions ont été faites ; celle de Mattson [1] résume l'ensemble de propositions concernant les oxydes à caractère acide.

Il convient d'ajouter à ceux-ci, les oxydes basiques, chromènes et pyrones proposés par Garten et Weiss d'une part, et par Bohem et al. d'autre part.

Le caractère basique du charbon actif est accentué lorsque l'activation est réalisée à des températures élevées supérieures à 600°C [3].

I.4.3. Cendres

La teneur en cendres des charbons actifs dérive du matériau de base. Elle affecte les propriétés du charbon.

La quantité de cendres varie de 1 à 12%. Cette matière minérale est constituée principalement de silice, aluminium, fer, métaux alcalins et alcalino-terreux [3].

La littérature n'apporte pas de précisions sur la contribution des cendres au développement de la porosité. Cependant, certains auteurs précisent que la présence de cendres entraîne :

- Une élévation de l'hydrophilie, qui est avantageuse quand on utilise le charbon en poudre dans le traitement des eaux.
- Un effet catalytique sur la régénération des charbons actifs utilisés. En effet, les métaux alcalins et alcalino-terreux et autres métaux comme le fer modifient la distribution de la taille de pores en une plus large durant le processus de régénération [3].
- On a montré qu'un charbon contenant plus de matière minérale développe une microporosité plus importante [1].

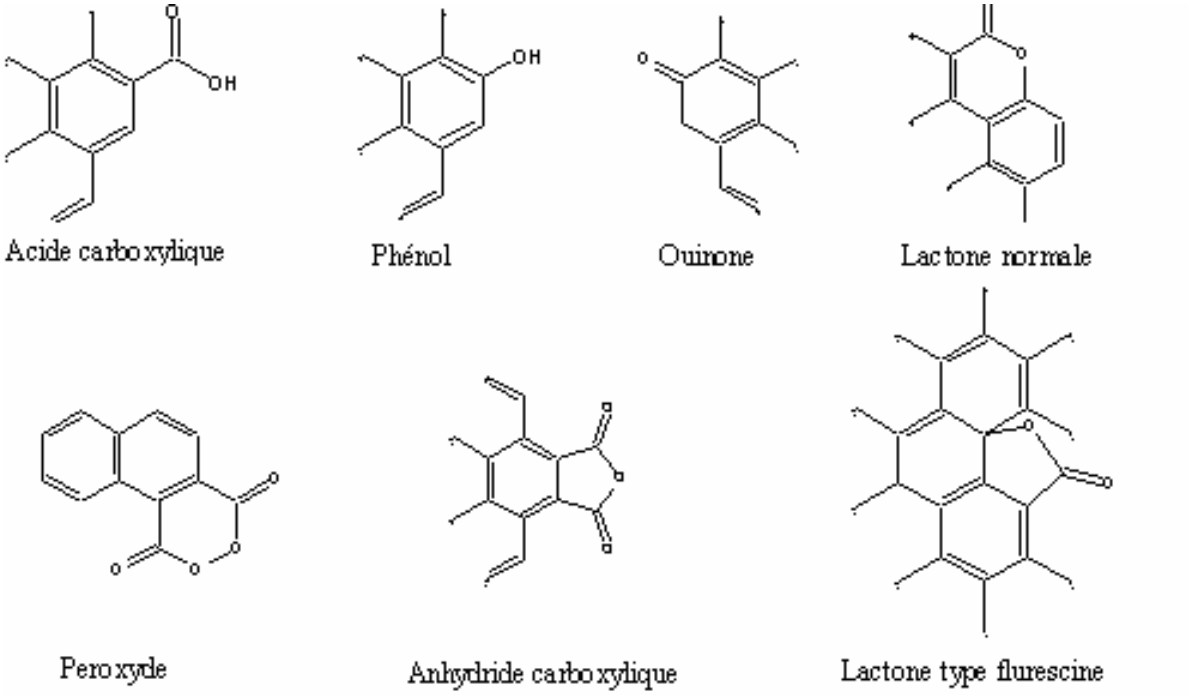


Figure 3 : Fonctions superficielles à caractère acide

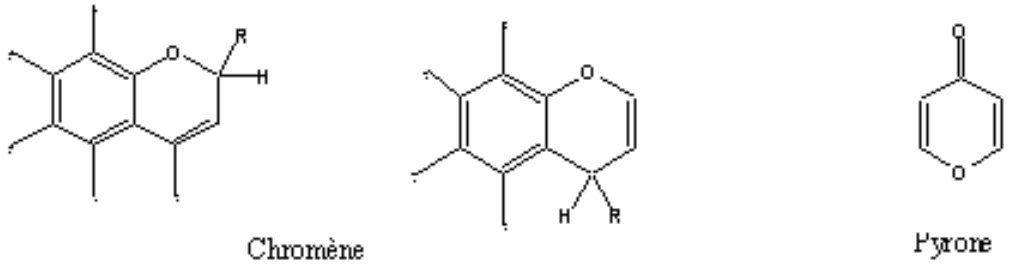


Figure 4 : Fonctions superficielles à caractère basique

II. ADSORPTION

L'adsorption est la propriété que possèdent certains matériaux de pouvoir fixer à leur surface des substances (solutés ou adsorbats) contenues dans une phase liquide ou gazeuse :

$$G + S \rightarrow GS$$

G : représente une molécule d'adsorbat
S : représente un site d'adsorption

II.1. Chimisorption

Ce phénomène, généralement irréversible, est caractérisé principalement par des énergies d'interaction élevés, conduisant à des chaleurs d'adsorption élevées approchant des valeurs de liaison chimique. Ceci confirme que la chimisorption donne lieu à une véritable liaison. Elle a le plus souvent lieu à des températures supérieures à la température critique de l'adsorbât.

Comme la plupart des réactions chimiques, la chimisorption est, en général, associée à une énergie d'activation.

La chimisorption est nécessairement restreinte, au plus, à une monocouche d'adsorbat liée à la surface et les molécules adsorbées y ont une localisation précise.

Par suite de la formation d'un lien chimique entre la molécule d'adsorbat et un site spécifique sur la surface, l'adsorbat n'est plus libre de migrer sur la surface. Ceci permet de déterminer le nombre de sites actifs à la surface d'un catalyseur, uniquement en mesurant la quantité de gaz chimisorbée.

En chimisorption, on envisage différents types de liaisons :

- soit une liaison purement ionique, dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur,
- soit une liaison covalente ou homopolaire [14].

II.2. Physisorption

Elle est définie comme étant la condensation de molécules gazeuses à la surface d'un solide, favorisée par un abaissement de température.
La physisorption, réversible, offre des caractéristiques intéressantes pour déterminer la surface spécifique:

- Elle s'accompagne de faibles chaleurs d'adsorption sans changement violent ou structural en surface.
- L'équilibre d'adsorption physique est rapidement atteint puisqu'il n'y a pas d'énergie d'activation. Une exception notable est l'adsorption dans les petits pores où la diffusion peut limiter la vitesse d'adsorption.
- La physisorption étant entièrement réversible, l'étude de l'adsorption et de la désorption à la fois est possible.

- Les molécules ainsi adsorbées ne sont pas limitées à des sites particuliers et sont libres de couvrir toute la surface. Pour cette raison, on peut calculer la surface plutôt que le nombre de sites [15].

Les forces intervenant dans l'adsorption physique comprennent des forces de dispersion les plus importantes, des interactions entre dipôles permanents (forces de Keeson) et des interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit (force de Debye).

Les forces de Keeson et de Debye intervenant d'autant plus que le moment dipolaire μ_d est important ; elles donnent lieu à des interactions physiques spécifiques mais peu énergétiques.

Les forces de dispersion sont présentes quelle que soit la nature des autres interactions et constituent souvent la part principale du potentiel adsorbat - adsorbant, la nature de ces forces fut décrite par F. London, qui postula que le mouvement électronique dans un atome ou molécule conduirait rapidement à un moment dipolaire oscillant. A chaque instant, l'absence de symétrie dans la distribution électronique crée un dipôle transitoire qui disparaît lorsque l'on moyenne sur un intervalle de temps long.

Lorsqu'ils sont rapprochés, les dipôles à oscillation rapide de molécules voisines s'accouplent en phase, créant ainsi un potentiel de réseau attractif, ce phénomène est associé à la dispersion moléculaire de la lumière due à l'interaction du champ électromagnétique de la lumière avec le dipôle oscillant.

L'adsorption physique est donc un phénomène non spécifique mettant en jeu des énergies, généralement inférieures à 20 $kJ.mol^{-1}g$ [16].

II.3. Adsorption de gaz

A lieu lorsqu'un solide est exposé à un gaz, ce dernier est littéralement condensé sur la surface du solide.

Dans certains cas, l'adsorption se caractérise par une condensation de la vapeur, quand la pression du gaz adsorbé devient égale à sa pression de vapeur saturante (p_o).

L'étude de l'adsorption d'un gaz sur la surface d'un solide montre qu'il y a formation d'un équilibre entre la pression de ce gaz et la quantité de gaz adsorbé. Il existe plusieurs théories qui permettent de décrire ces équilibres.

II.3.1. Théorie de Langmuir [17]

Le modèle le plus simple est celui établi par Langmuir en 1916. Le développement de la représentation de Langmuir, pour une isotherme d'adsorption, repose sur certaines hypothèses :

- les molécules adsorbées peuvent recouvrir une surface jusqu'à ce qu'une couche monomoléculaire complète se soit formée, après quoi, l'adsorption cesse ;
- la molécule adsorbée l'est sur un site bien défini de la surface (adsorption localisée) ;

- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de particules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre les particules adsorbées).

Il y a équilibre entre les molécules des deux phases, tel que :

$$G + S \rightarrow GS$$

G représente une molécule de gaz et S un site d'adsorption.

En posant θ : comme fraction du solide recouvert par des molécules de gaz et P : pression du gaz adsorbé (atm), la vitesse d'adsorption est définie par :

$$k_a p(1-\theta) \qquad (1)$$

en supposant une cinétique du premier ordre.

La vitesse de désorption est donnée par : $k_d \theta$

La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la surface du solide inoccupée et à la pression du gaz, alors que la vitesse de désorption est proportionnelle à la surface occupée.

Puisqu'il y a équilibre entre les molécules en phase gazeuse et qui sont sorbées, on peut écrire que la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption, soit :

$$k_a p(1-\theta) = k_d \theta p \qquad (2)$$

En posant :

$$k_p = \frac{k_a}{k_d}$$

k_p est la constante thermodynamique à l'équilibre (atm^{-1})

$$\theta = \frac{kp}{1+k_p} \qquad (3)$$

I.3.2 Théorie de Brunauer, Emett et Teller (B.E.T.) [18]

Brunauer, Emett et Teller, en 1938, ont étendu la théorie cinétique de Langmuir à l'adsorption de plusieurs couches.

Les hypothèses de cette théorie se résument comme suit :

- pas d'interactions entre les molécules adsorbées;
- la chaleur d'adsorption de la première couche est différente de celles des couches suivantes;
- Les chaleurs d'adsorption de la deuxième couche et des couches suivantes sont égales à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat.

Posons :

S_0 : Portion de surface inoccupée du solide,

S_1 : Portion de surface occupée par une couche d'adsorbat,

S_2 : Portion de surface occupée par 2 couches d'adsorbat.

. .

. .

S_i …… i couches

.

S_n …… n couches

Sur chaque couche, il y a équilibre dynamique entre le nombre de molécule qui s'adsorbent et celles qui se désorbent. On peut, donc, sur chaque couche à l'équilibre, admettre que la surface demeure constante.

Prenons le cas de la couche d'ordre 2, celle-ci se forme par :

- sorption sur la couche d'ordre 1 puis la désorption de la couche d'ordre 3.
- La disparition de cette couche d'ordre 2 se fait par :
  - désorption de cette couche
  - formation de la 3° couche

Soit sur la couche d'ordre zéro : $k_1 p S_0 = k'_1 S_1 e^{-\frac{E_1}{RT}}$ (3)

Sur la couche d'ordre 1 : $k_2 p S_1 + k'_1 S_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} = k_1 p S_0 + k'_2 S_2 e^{-\frac{E_L}{RT}}$

et sur la couche d'ordre 2 : $k_3 p S_2 + k'_2 S_2 e^{-\frac{E_L}{RT}} = k_2 p S_1 + k'_3 S_3 e^{-\frac{E_L}{RT}}$

En comparant les 2 premières équations, on obtient : $k'_2 S_2 e^{-\frac{E_L}{RT}} = k_2 p S_1$ ou encore

$$S_2 = \frac{k_2}{k'_2} p S_1 e^{\frac{E_L}{RT}} \quad (4)$$

En généralisant, on peut écrire : $S_i = \frac{k_i}{k'_i} p S_{i-1} e^{\frac{E_L}{RT}}$

k_1, k'_1 …, k_i, k'_i sont, respectivement, les coefficients de condensation et d'évaporation.

Dès la deuxième couche, on peut considérer, par hypothèse, la phase adsorbée analogue à un liquide (énergie d'adsorption égale à E_L).
E_1 : énergie d'adsorption des molécules à la surface du liquide (1° couche)
E_L: énergie d'adsorption des molécules sur des couches supérieures (i supérieur à 1).

A partir de $i = 2$, il s'agit toujours d'une condensation de molécules de gaz sur les mêmes molécules et non sur la surface du liquide.

$$\text{Donc} : \frac{k_2}{k'_2} = \frac{k_3}{k'_3} ..... = \frac{k_i}{k'_i}$$

D'après les équations (3) et (4), on peut écrire :

$$\frac{S_1}{S_0} = \frac{k_1}{k'_1} e^{\frac{E_1}{RT}} = \alpha$$

Avec α constante de proportionnalité.

On obtient ainsi :

$$\frac{S_2}{S_1} = \frac{k_2}{k'_2} pe^{\frac{E_L}{RT}} = X$$

$$\frac{S_3}{S_2} = \frac{k_3}{k'_3} pe^{\frac{E_L}{RT}} = X$$

$$\frac{S_i}{S_{i-1}} = \frac{k_i}{k'_i} pe^{\frac{E_L}{RT}} = X$$

puisque α et X sont supposés constants, on peut écrire : $\alpha = CX$
avec:

$$C = e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}} \frac{k_1 k'_2}{k'_1 k_2}$$

$$S_1 = \alpha S_0 = CXS_0$$

$$S_2 = XS_1$$

$$S_n = CX^n S_0$$

La surface totale du solide est telle que (en la ramenant à l'unité) :

$$1 = S_0 + S_1 + S_2 + ... + S_I + ... + S_n$$

$$1 = S_0 + CXS_0 + SX^2 S_0 + ... + CX^i S_0 + ... + CX^n S_0$$

$$= S_0 \left[1 + C\left(X + X^2 + ... + X^i + ... + X^n \right) \right]$$

Posons $R_1 = X + X^2 + ... + X^i + ... + X^n$

$$XR_1 - R_1 = -X$$

Soit : $R_1 = \frac{X}{1-X}$

D'où :

$$S_0\left[1 + C\frac{X}{1-X}\right] \tag{5}$$

Soit m la masse totale de produit adsorbé et m_0 la masse totale de produit nécessaire pour recouvrir le solide d'une seule monocouche.

$$m = m_0\left(1S_1 + 2S_2 + ... + iS_i + ... + nS_n\right)$$

$$m = m_0 CXS_0\left(1 + 2X + 3X^2 + ... + iX^{i-1} + ... + nX^{n-1}\right)$$

Or : $\frac{dR_1}{dX} = \frac{1}{(1-X)^2}$

d'où $1 + 2X + 3X^2 + ... + iX^{i-1} + ... + nX^{n-1} = \frac{dR_1}{dX} = \frac{d}{dX}\left(\frac{X}{1-X}\right)$

Donc :

$$m = m_0\frac{CXS_0}{(1-X)^2} = m_0 C\frac{X}{(1-X)^2}\left[\frac{1}{1 + C\frac{X}{1-X}}\right]$$

D'après l'équation (5) :

$$m = m_0 C\frac{X}{1-X}\left(\frac{1}{1-X+CX}\right) \tag{6}$$

Si x tend vers 1, m tend vers l'infini, ceci ne peut physiquement arriver que lorsque l'adsorbat se condense sur la surface ou que p/po=1

$$X = \frac{k_i}{k_i'} p e^{\frac{-E_L}{RT}}$$

et

$$1 = \frac{k_i}{k_i'} p_0 e^{\frac{-E_L}{RT}}$$

Le rapport : $\frac{X}{1}$ devient égal à $\frac{p}{p_0} = X$

Sauf au point de liquéfaction, x est toujours inférieur à 1 et est égal à la pression réduite du gaz. En substituant dans l'équation (6), on obtient :

$$m = m_0 C \frac{p}{p_0 - p}\left[\frac{1}{1 + \frac{p}{p_0}(C-1)}\right] \qquad (7)$$

Si $p << p_0$, $X << 1$:

Avec : $A = \frac{C}{p_0}$ et $B = \frac{C-1}{p_0}$, devient : $m = m_0 \frac{A}{1+Bp}$

On retrouve la formule de Langmuir. En effet, à basse pression, l'approche de B.E.T suppose que seule la première couche est en formation, ce qui correspond à l'hypothèse de Langmuir. Cette dernière formule est donc un cas limite de la formulation de B.E.T.

- **Isothermes d'adsorption**

Selon la valeur de C, l'équation de B.E.T décrit différents types d'isothermes [19] :

- **Isotherme de type I**

Dite aussi isotherme de Langmuir, le solide est saturé par l'adsorption d'une monocouche.

Dans le cas de la physisorption, ces isothermes se rencontrent avec des poudres microporeuses dont la taille des pores ne dépasse pas quelques diamètres moléculaires de l'adsorbat.

En chimisorption, une seule couche peut être liée à la surface, donc la chimisorption montre toujours un profil de type I.

- **Isothermes de type II**

Elles correspondent à des valeurs de C supérieures à 2 (équation (7)). Le solide est composé de pores de rayon supérieur à 300 μm.

Le point d'inflexion de l'isotherme arrive près du remplissage complet de la première monocouche adsorbée, et, avec l'augmentation de la pression relative, les couches suivantes sont remplies jusqu'à ce que, à saturation, le nombre de couches soit infini.

Dans ce cas, la chaleur d'adsorption est nettement supérieure à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat.

- **Isothermes de type III**

Ce sont des isothermes sans point d'inflexion obtenues à partir de l'équation (7) avec $0 < C < 2$.
Elles sont principalement caractérisées par des chaleurs d'adsorption inférieures ou proches à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat

- **Isothermes de types IV et V**

Ces 2 isothermes sont associées à la même gamme de pores ($20 < r_p < 300\,\text{Å}$) et dérivent respectivement des types II et III.

L'adsorption multimoléculaire est suivie d'une condensation capillaire.
Comme pour le type II, l'inflexion du type IV arrive généralement près de la fin de la première monocouche

Ces isothermes ne reflètent pas toujours la réalité, mais correspondent à un comportement "idéal" lors du processus d'adsorption d'un gaz par un solide. En effet, les isothermes les plus fréquemment rencontrées sont plutôt constituées d'une combinaison des différents types d'isothermes décrits ci-dessus (cf. figure 5).

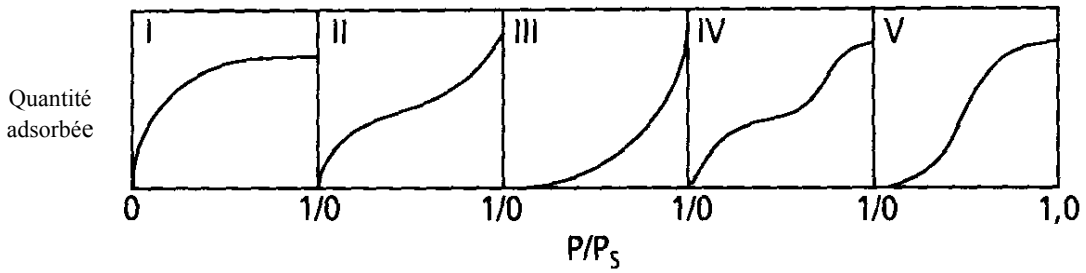


Figure 5 : Classification de Brunauer des isothermes [19]

Remarque : Les isothermes de type II à V correspondent à des situations qui s'écartent de celles que considère le modèle de Langmuir. Elles s'appliquent à des cas d'adsorption multicouche et d'interactions entre molécules adsorbées.

II.4 Adsorption en phase liquide

La théorie de tels systèmes est moins facile et le plus souvent, les traitements expérimentaux ont imposé leur traitement mathématique.

En général, ces cas sont représentés par :

A. Modèle de Freundlich [14]

$$Q_e = KC_e^{\frac{1}{n}} \qquad (8)$$

Q_e : le nombre de moles de substance adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mol/g).
C_e : concentration du soluté en phase aqueuse à l'équilibre (mol/l).
K et n : constantes de Freundlich associées respectivement à la capacité et à l'affinité de l'adsorption.(K en L/g).

B. Modèle de Langmuir [1]

L'isotherme de Langmuir, initialement établie pour les systèmes en phase gazeuse, est facile à transposer aux systèmes en solution aqueuse :

$$\frac{x}{M} = \frac{Q_0}{1 + bC_e} \qquad (9)$$

x/M : Quantité de soluté adsorbée ($mol.g^{-1}$)
b : Constante d'équilibre thermodynamique de l'adsorption pour le couple soluté-adsorbat (L/mol)
C_e : Concentration du soluté à l'équilibre dans la phase liquide (mol/L)
Q_0 : Capacité maximale d'adsorption (mol/g).

II.5. Elimination de métaux lourds en solution par adsorption

II.5.1. Rejets de métaux lourds

En raison de leur toxicité et de leur bioaccumulation, les métaux lourds contenus dans les rejets industriels posent un sérieux problème d'environnement et de santé publique. Dans nos travaux, nous nous sommes intéressés à deux métaux lourds: le cadmium et le zinc.

II.5.1.1. Toxicité du cadmium

Le cadmium (II), métal très soluble dans l'eau, est considéré comme un des plus dangereux polluants. La limite permissible par l'O.M.S est de 0.01 ppm. Les sources de pollution par ce métal sont principalement les rejets d'industries métallurgiques, les fabrications de plastique, de pigments et de batteries Cd/Ni.

Le cadmium est extrêmement toxique à des doses relativement basses. Il est responsable de certains troubles rénaux, de la destruction de globules rouges et de tension artérielle [20].

II.5.1.2. Toxicité du zinc

Le zinc est un oligo-élément souvent présent dans les eaux et dans certains aliments. L'eau de mer en contient habituellement 0.01 ppm. Il est présent dans les plantes et animaux. Des concentrations de 25 à 150 ppm sont normales. L'effet toxique du zinc commence à 400 ppm [21].
La présence combinée de cadmium et de zinc conduit à une synergie des effets de toxicité vis-à-vis de la flore et de la faune aquatiques [22].

II.5.2. Elimination de métaux lourds par adsorption sur charbon actif

Les charbons actifs sont connus bons adsorbants de métaux. Plusieurs recherches ont montré leurs performances sorptives, notamment pour l'élimination de métaux lourds à l'état de trace dans l'eau [23].

Par ailleurs, un traitement conventionnel d'eaux usées contenant des métaux lourds et des polluants organiques par précipitation, suivi d'un procédé biologique, peut souffrir des effets inhibiteurs sur le procédé biologique dus à l'insuffisance du processus de précipitation. Récemment, l'utilisation de charbon actif en poudre dans les boues activées s'est montrée utile pour limiter les effets toxiques inhibiteurs des métaux permettant ainsi de se passer de l'étape de précipitation [24].

PARTIE II

MATERIEL ET METHODES

I. Préparation du charbon actif

I.1. Préparation du matériau de base

Dans le but de valoriser les matériaux locaux, et en raison de leur composition, nous nous sommes proposé d'utiliser des grignons d'olive. Ces derniers proviennent de la région de Bouira durant la campagne oléicole 2001.
Une quantité a été prélevée d'une huilerie utilisant un procédé d'extraction classique.

I.1.1. Lavage

Les grignons d'olive bruts subissent un traitement préalable à leur activation afin de les débarrasser des matières minérale et grasse présentes à leur surface :

- Les grignons sont lavés à l'eau distillée bouillante jusqu'à disparition du trouble en les faisant passer par un tamis de 425 µm ; ainsi une majeure partie de la matière grasse est éliminée.
Ils sont ensuite séchés à l'étuve pendant 14 h à 110°C.

- L'échantillon séché est alors lavé par une solution d'acide chlorhydrique 1N pendant 1h sous agitation à une température de 60°C. Cela permet d'éliminer la matière minérale se trouvant à la surface des particules constituant le grignon.

Cette opération est suivie d'un rinçage à l'eau distillée, puis d'un séchage jusqu'à poids constant.

I.1.2 Extraction de la matière grasse

En vue d'éviter une éventuelle obstruction des pores du charbon au cours de la carbonisation, il est nécessaire d'éliminer la matière grasse encore présente dans les grignons d'olive.

Pour ce faire, nous avons opté pour la méthode d'extraction au Soxhlet.
Cette méthode étant particulièrement indiquée pour l'isolement de produits naturels à partir de tissus végétaux.

L'appareil Soxhlet permet un très grand nombre d'extractions successives.

Dispositif expérimental

Le montage d'extraction est constitué de trois parties (figure 6) :

- une réserve de solvant contenu dans le ballon,
- un appareil en verre permettant le contact entre le solvant et le solide dans une cartouche poreuse, et l'évacuation de la solution ainsi formée vers le ballon réserve par l'intermédiaire d'un siphon
- un réfrigérant à eau permettant la condensation de vapeur de solvant dans la cartouche contenant le solide.

Ainsi, l'appareil Soxhlet permet le remplissage régulier de la cartouche par un solvant pur ; celui-ci étant continûment distillé dans le ballon.Au cours de l'opération, le ballon recueille la fraction du solide soluble dans le solvant utilisé : l'hexane.

Dès le début de l'ébullition de l'hexane, la cartouche commence à se remplir. Le chauffage est réglé pour assurer une extraction régulière et rapide. L'opération doit s'arrêter lorsque la quantité dans la cartouche est constante. Ce critère étant peu pratique en cours d'extraction, nous avons opté pour la méthode d'extraction à partir de tourteaux décrite dans la norme AFNOR V03-924 [25].

Cette norme recommande une première extraction de 4 h suivie d'un séchage, puis d'un broyage. L'échantillon séché subit une deuxième extraction de 2 h.
Le matériau épuisé est enfin séché à l'étuve jusqu'à poids constant.

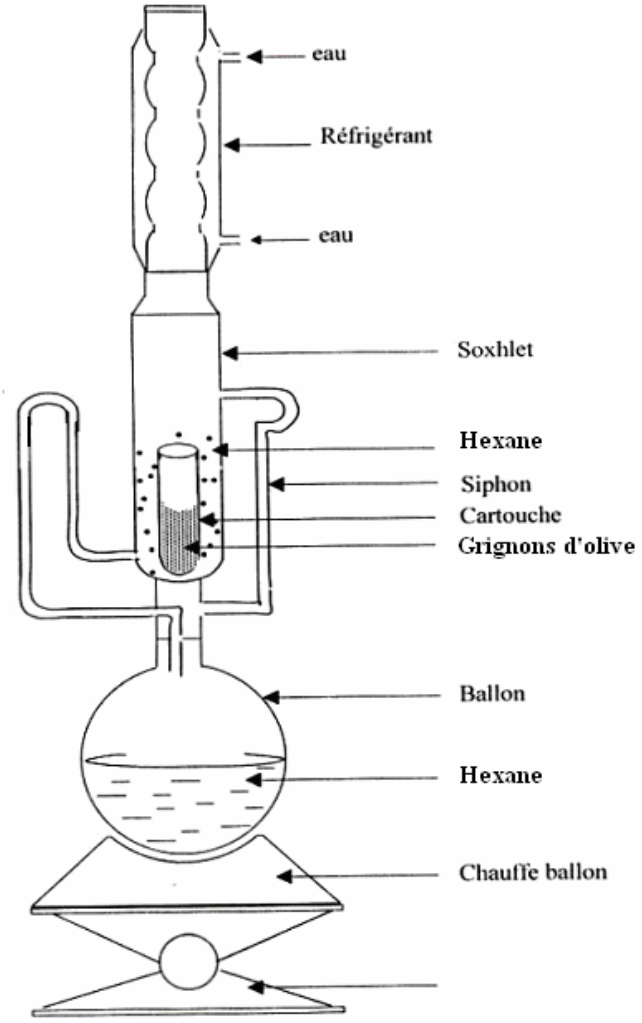


Figure 6 : Dispositif d'extraction de la matière grasse résiduelle

I.2. Transformation de grignons d'olive en charbon actif

Un des objectifs de ce travail est l'étude de la transformation des grignons d'olive épuisés à l'hexane en charbon actif par voie chimique utilisant l'acide orthophosphorique.

I.2.1. Mode d'imprégnation

Le matériau est mis au contact d'une solution de H_3PO_4 de différentes concentrations puis agité à 85°C pendant 2 heures. La gamme de concentrations de l'acide varie de 20 à 85%.

La séparation liquide solide se fait par filtration et/ou évaporation jusqu'à volume constant.

1.2.2. Mode de carbonisation

Tous les échantillons sont carbonisés dans un four à moufle à programmation de température "Thermolyne" 30400 (figure 7).

Nous avons opté pour une vitesse de chauffe de 3°C par minute, et une température finale de traitement de 410°C.

Les échantillons sont maintenus à cette température pendant 2 heures. La pyrolyse se fait sous un courant d'azote de 120 ml/min. On laisse ensuite refroidir sous le même courant d'azote jusqu'à température ambiante.

Les échantillons sont ensuite lavés à l'eau distillée sous agitation jusqu'à pH = 3.
Le produit lavé est alors séché pendant 24 h à 110°C, puis stocké dans des flacons en verre dans un dessiccateur à vide.

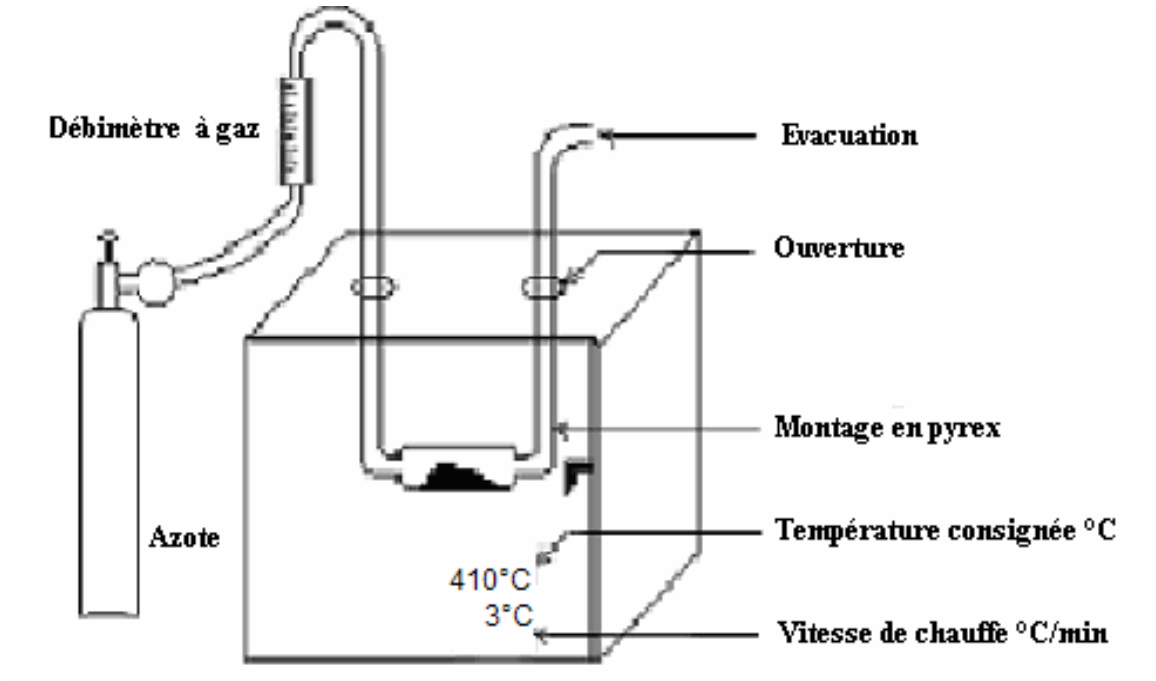


Figure 7 : Montage de pyrolyse

II. Caractérisation des charbons actifs préparés

II.1. Détermination des paramètres liés à l'adsorption d'un gaz

Les mesure s de surface spécifique et des volumes poreux ainsi que l'établissement des isothermes d'adsorption et de la distribution de la taille des pores des différents charbons actifs sont obtenus d'après la méthode de B.E.T. à l'aide d'un porosimètre "COULTER", modèle 3100SA.

II.I.1. Principe de la méthode

Une quantité connue d'azote est mise en contact de l'adsorbant, à une température définie, dans une enceinte dont on connaît exactement le volume. Une partie du gaz s'adsorbe sur la surface du solide. Dès que l'équilibre d'adsorption est atteint, la variation de pression est mesurée. La différence entre les quantités d'azote en phase gazeuse avant et après adsorption représente la quantité adsorbée par le solide.

Les échantillons de charbon sont préalablement dégazés à 300°C pendant 5 heures, sous vide partiel. Ce traitement permet de débarrasser le solide de toute trace d'air, d'humidité ou d'autre gaz fixés sur sa surface.

II.1.2. Isothermes

Elles sont obtenues par la mesure du volume adsorbé à l'équilibre, pour des valeurs de pression d'azote croissantes, à température constante.

II.1.3. Mesure de la surface spécifique par la méthode B.E.T. 10 points

La détermination de la surface spécifique est une application immédiate de l'équation de B.E.T., établie au chapitre précèdent.

L'isotherme :

$$m = m_0 C \frac{p}{p_0 - p}\left[\frac{1}{1 + \frac{p}{p_0}(C-1)}\right]$$

peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{p}{(p_0 - p)m} = \left[1 + \frac{p}{p_0}(C-1)\right]\frac{1}{Cm_0}$$

Comme il y a proportionnalité entre la masse et le volume de gaz, on peut substituer m et m_o par V et V_0 dans l'équation (9) :

$$\frac{p}{(p_0 - p)V} = \left[1 + \frac{p}{p_0}(C-1)\right]\frac{1}{CV_m} \qquad (11)$$

en traçant le graphe $\frac{p}{(p_0 - p)V} = f\left(\frac{p}{p_0}\right)$, on doit obtenir une droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente sont respectivement données par:

$$\frac{1}{CV_m} \quad \text{et} \quad \frac{C-1}{CV_m} .$$

En réalité, on obtient généralement une bonne linéarité, seulement quand la valeur de $\frac{p}{p_0}$ est telle que : $0.05 < \frac{p}{p_0} < 035$.

A l'aide de cette ordonnée à l'origine et de la pente, on a 2 équations dont les inconnues sont C et m_0.

Connaissant l'aire δ_m ($m^2.g^{-1}$) occupée par une molécule adsorbée, il est aisé de calculer la surface spécifique notée $S_{B.E.T}$ ($m^2.g^{-1}$) :

$$S_{B.E.T.} = \frac{6.022\ 10^{23}}{22414} V_m \delta_m \qquad (12)$$

II.1.4. Détermination de la distribution de la taille des pores [26, 27]

La distribution de la taille des pores est la fonction qui lie le diamètre des pores au volume gazeux nécessaire à leur remplissage. Pour cela, on utilise l'équation de Kelvin. Pour un gaz et un solide qui sont connus, la relation est la suivante:

$$r_p = t + \frac{C_1}{\ln \frac{p}{p_0}} \qquad (13)$$

r_p : Rayon de pore

t : Epaisseur de la couche adsorbée

C_1 : Constante caractéristique de la couche adsorbée

Cette relation qui lie la dimension du pore à l'épaisseur de la couche adsorbée et la pression peut s'exprimer en fonction de la pression. Pour ce faire, on calcule l'épaisseur, t, puis, en exploitant les isothermes, on déduit les volumes correspondant à chaque pression.

A. Calcul de l'épaisseur de la couche adsorbée

L'épaisseur de la couche adsorbée, t, est donnée par le produit du nombre de couches moléculaires adsorbées à la pression p sur le solide, par l'épaisseur statique, e, d'une couche monomoléculaire.

Le nombre de couches moléculaires adsorbées, à la pression p, sur le solide, est le rapport du volume de vapeur adsorbée, à chaque pression, au volume de la monocouche, V_m, calculé d'après l'équation de B.E.T.

$$\frac{p}{(p_0 - p)V} = \left[1 + \frac{p}{p_0}(C-1)\right]\frac{1}{CV_m}$$

t s'écrit alors :

$$t = \left(\frac{V}{V_m}\right)e = e\,\frac{p_o}{p_o - p}$$

Si C est très grand devant 1

B. Distribution de la taille des pores

L'isotherme $V_{ads} = f(P/P_0)$ définit un couple de valeurs (P, V), c'est-à-dire que pour chaque valeur de pression P, est associé un volume de vapeur adsorbée par le solide. Il est alors possible d'écrire une relation entre le volume adsorbé à la pression p et le rayon des pores à partir de la relation précédente (7). Cette relation, qu'on note $V = f(r_p)$, donne le volume de gaz qui est nécessaire pour remplir, après condensation, tous les pores du solide ayant au plus un rayon égal à r_p. En dérivant cette fonction ($V = f(r_p)$), qui représente le volume cumulé, on a accès à la répartition du volume poreux en fonction du rayon des pores.
Cependant, afin de pouvoir calculer le rayon des pores r_p correspondant à la pression P, en utilisant l'équation (7), on pose préalablement quelques conditions. Celles-ci ont été définies par Barett, Joyner et Halende [27], à savoir :

- La présence de pores de forme cylindrique et ouverts aux 2 extrémités.
- On considère l'isotherme de désorption

C'est à partir de cette méthode que le porosimètre "COULTER" SA 3100 calcule les répartitions poreuses des échantillons analysés.

II.2. Diffraction des rayons X

L'état de cristallinité du charbon est observé à l'aide d'un diffractomètre de poudre de marque Philips.

II.3 Etude de spectroscopie infra-rouge

Cette étude contribue à l'identification des différents types de liaisons carbonées qui existent dans l'échantillon analysé.

Le spectre d'absorption infra-rouge a été enregistré entre 4000 et 500 cm^{-1}.
L'échantillon est mis sous forme de pastille avec du KBr pur.

III. Adsorption de métaux lourds - Essais en batch

Les essais d'adsorption sont réalisés en batch.

Le charbon actif utilisé pour nos essais d'adsorption est celui ayant développé la surface spécifique la plus élevée (S_{BET} = 1874.63 m^2/g) ; soit celui imprégné par la solution

d'H_3PO_4 à 85%. Ce dernier est prêt à l'emploi car déjà lavé, séché et stocké sous vide partiel.

Nous avons utilisé des grains de charbon de diamètre compris entre 0.4 et 1 mm.

Les métaux lourds choisis sont : le cadmium et le zinc. Des solutions d'ions métalliques sont préparés par dissolution de sels de sulfates ($3CdSO_4$, $8H_2O$) et ($ZnSO_4$, $7H_2O$) dans de l'eau bidistillée.

La gamme de pH que nous nous sommes fixée est comprise entre 3.5 et 7.5. Dans cet intervalle, le cadmium et le zinc sont sous la forme ionique Cd^{++} et Zn^{++}. De cette façon, l'élimination de ces métaux résulte uniquement du phénomène d'adsorption sans la précipitation d'hydroxydes (voir courbes de spéciation, figure 6).

Des solutions de 10^{-1} M de NaOH et de HCl sont utilisées pour l'ajustement de pH.

Une force ionique constante de 10^{-2} M de NaCl est utilisée pour tous les essais.

Les expériences d'adsorption sont réalisées dans des erlenmayers de 100 ml contenant 50 ml de solution.

Chaque solution contient un métal et une dose constante de charbon actif : 0.2, 0.5 et 1 g.
Les erlenmayers bouchés sont agités (180 rpm) à une température constante de 20°C, en utilisant un bain thermostaté à agitation de marque Brunschwick.

Il a été procédé, au préalable, à une étude cinétique de l'adsorption afin d'estimer le temps au bout duquel l'équilibre d'adsorption est atteint.

Les concentrations résiduelles en cadmium (II) et en zinc (II) sont mesurées par spectroscopie d'émission à plasma induit par couplage inductif (ICP).

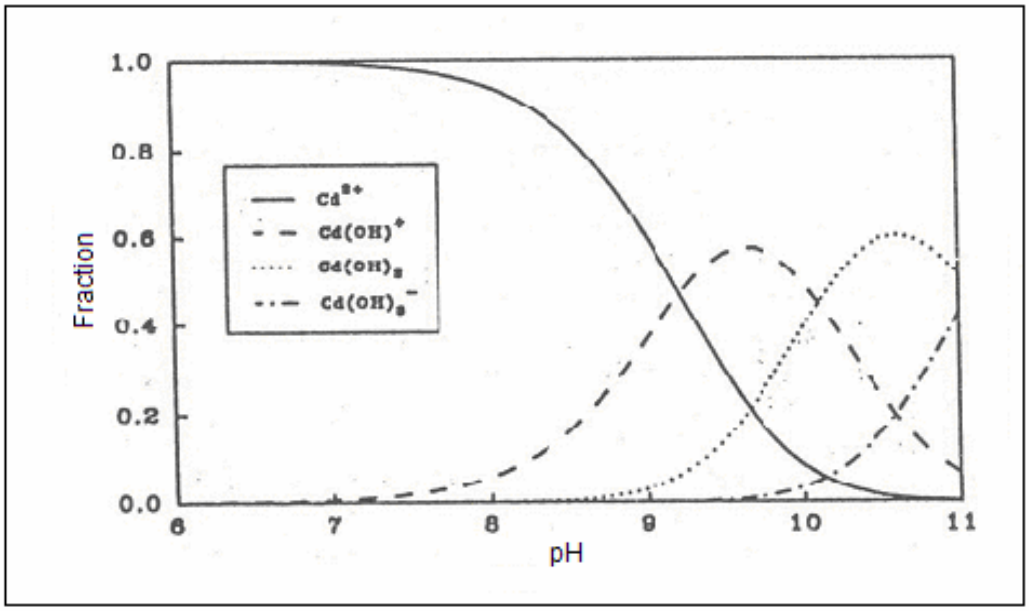


Figure 8 : Courbes de spéciation de Cadmium dans l'eau [24]

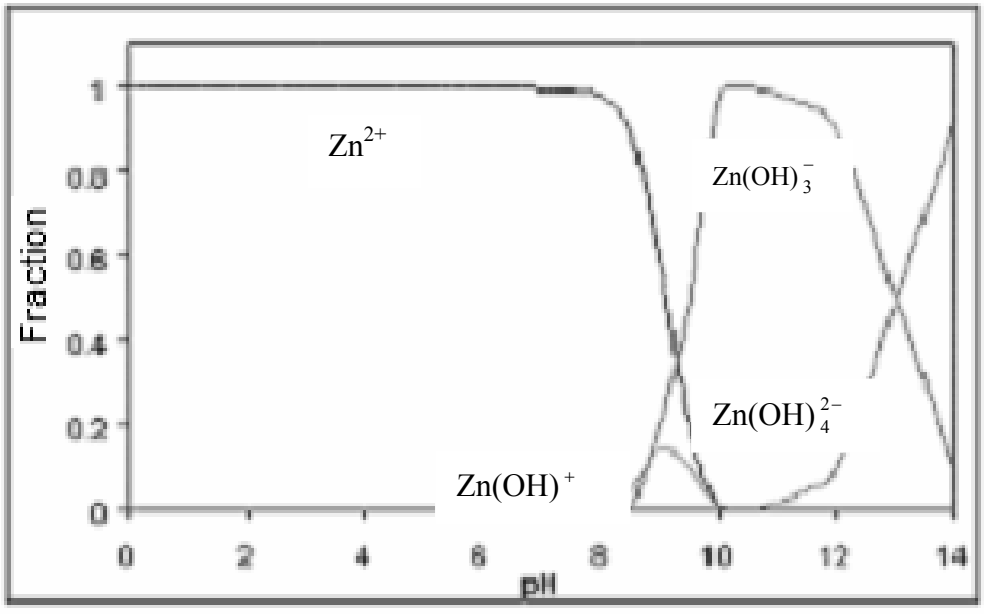


Figure 9 : Courbes de spéciation du zinc dans l'eau [21]

PARTIE III

RESULTATS ET DISCUSSION

I. Préparation du charbon actif

I.1. Préparation du matériau

Les pertes de masse dues aux lavages à l'eau et à l'acide sont respectivement de 9.48 et 17.91 %.

I.2. Elimination de la matière grasse

Le nombre de cycles au cours de l'extraction à l'hexane ainsi que les poids avant et après cette opération sont représentés dans le tableau V.

Tableau V : Résultats de l'extraction à l'hexane

Extraction	Poids initial (g)	Nombre de reflux	Temps moyen (h)	Poids final (g)
Première	200	05	04	189.98
Deuxième	189.98	03	2	188.63

Ainsi, l'extrait à l'hexane est évalué à 5.77% du grignon lavé à l'acide.

I.3. Carbonisation : perte de masse et densité apparente

Les rendements de l'activation par H_3PO_4 sont tous élevés et supérieurs à 30%.

A une même température de 410°C, le rendement de la carbonisation est plus important pour des grignons imprégnés que pour ceux non imprégnés (figure 10). Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Cartula [28], Merzougui [29] et Molina-Sabio [30] qui ont activé, respectivement, du grignon d'olive avec $ZnCl_2$, des noyaux de dattes avec différents agents chimiques et des noyaux de pêches avec H_3PO_4. Cela pourrait s'expliquer par le fait que l'agent déshydratant (H_3PO_4) altère la structure du matériau lignocellulosique en formant des unités structurales plus larges qui ne s'échappent pas sous forme de matière volatile [30].

D'autre part, nous observons, pour les échantillons imprégnés, une augmentation de la perte de masse et de la densité avec le taux d'adjuvant. Cela coïncide avec les résultats de Molina-Sabio [30].

D'après Rodriguez et al. [31] ainsi que Cartula et al. [32], il y'a, durant l'imprégnation et spécialement durant l'évaporation, une fragilisation de la structure du matériau, des réactions d'hydrolyse (avec perte de matière volatile), une augmentation de l'élasticité et un gonflement des particules.

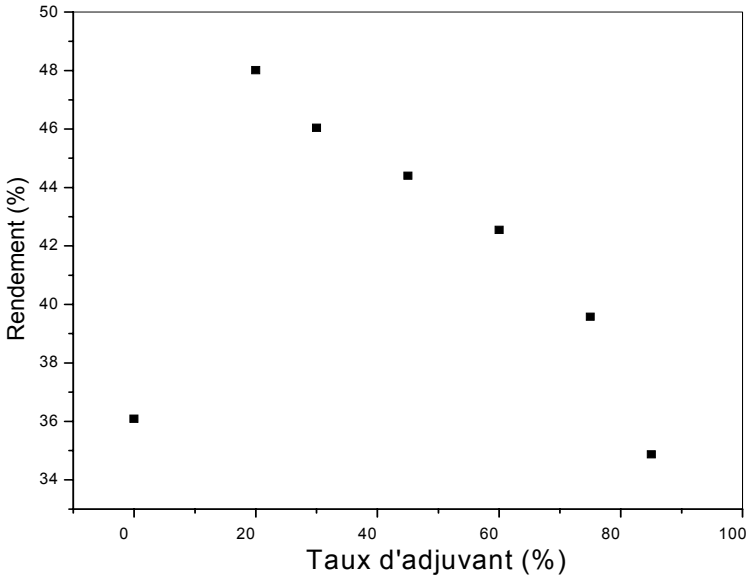


Figure 10 : Rendement de carbonisation des différents charbons

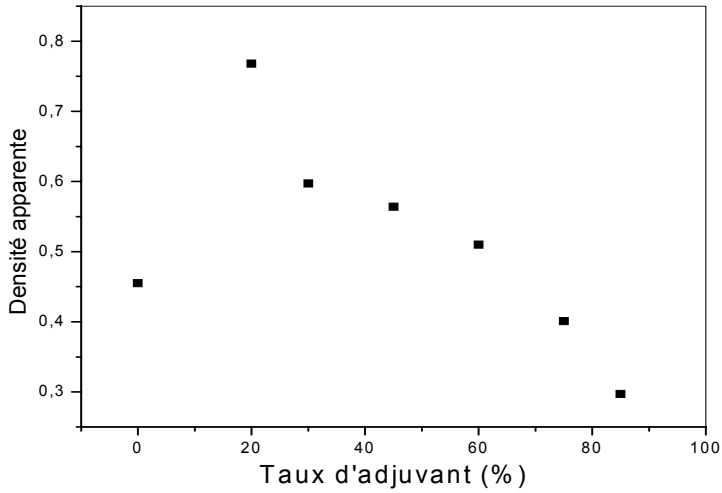


Figure 11: Densité apparente des différents charbons

II. Caractérisation du charbon actif

II.1. Détermination des propriétés liées à l'adsorption d'un gaz (B.E.T.)

II.1.1 Surface spécifique et volumes poreux

Dans le tableau IV, sont reportées les valeurs de la surface spécifique et du volume poreux des échantillons imprégnés par des solutions d'H_3PO_4 de différentes concentrations.

Nous constatons que la surface spécifique développée croît avec le degré d'imprégnation et atteint un maximum pour un taux de 85 %.
Il en est de même pour le volume microporeux.

Tableau VI : Surface spécifique, S, volume microporeux, v_m, et volume total des pores de diamètre inférieur à 100 nm, $W_{0,}$ des différents charbons

Echantillon	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
- $[H_3PO_4]$ (%)	20	30	45	60	75	85
- S_{BET} (m^2/g)	279.02	571.68	629.45	922.08	1233.46	1874.63
- v_m (cm^3/g)	0.00593	0.075	0.158	0.263	0.556	0.770
- W_0 (cm^3/g)	1.864	0.746	0.263	0.687	0.709	1.755

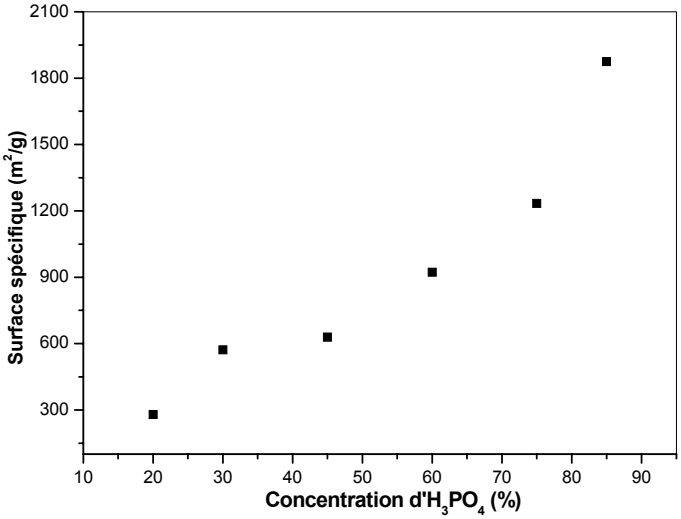


Figure 12 : Variation de la surface spécifique en fonction de $[H_3PO_4]$

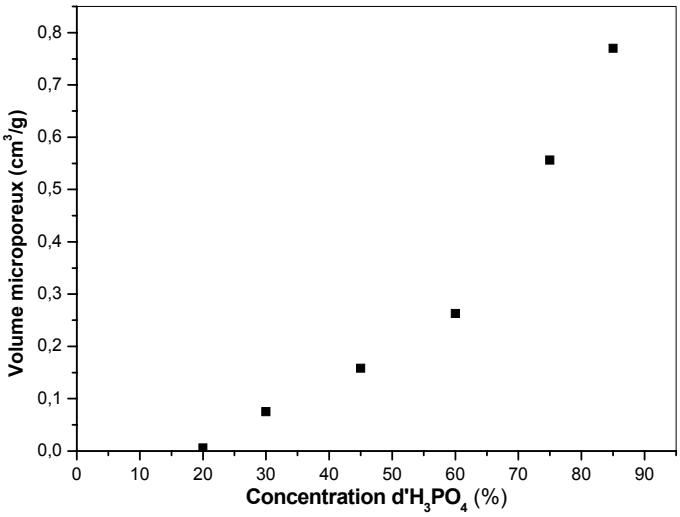


Figure 13 : Variation du volume microporeux en fonction de $[H_3PO_4]$

II.1.2 Isothermes d'adsorption de l'azote

Le phénomène d'adsorption a lieu essentiellement à des pressions relatives faibles, notamment pour les échantillons préparés avec des solutions d'acide 20, 30, 45 et 75%, d'où la formation de matériaux très microporeux ayant une distribution de la taille des pores très étroite [33, 35].

Les formes des isothermes d'adsorption de l'azote (figure 14) sont liées au taux d'imprégnation :

- Pour un taux d'imprégnation de 45 %, l'isotherme est de type I, caractéristique des adsorbants microporeux [32]. De plus, ces micropores sont de très petite taille par rapport à la microporosité des autres échantillons (60 et 85 %) qui ont adsorbé des volumes bien plus importants à la même pression relative. La forme de l'isotherme est similaire à celle des matériaux nanoporeux, notamment dans l'intervalle de p/p_0 proche de 1 qui montre une hystérésis [34].
- Pour un taux d'imprégnation de 60 %, l'isotherme est de type I. Nous constatons qu'il y a augmentation du volume gazeux adsorbé et que la portion linéaire de l'isotherme commence à des pressions relatives plus élevées par rapport à l'échantillon précédent, indiquant une plus large contribution de la mésoporosité [35, 36]. Des résultats similaires ont été publiés. Ils correspondent à l'activation chimique de sous-produits de la viscose par un mélange $8H_3PO_4$: $2NaPO_4$, suivie d'une activation par le CO_2 à 850°C [30].
- Pour un taux d'imprégnation de 85 %, nous observons une augmentation de la capacité d'adsorption ainsi qu'un développement de la porosité comme le montre le changement de la forme de l'isotherme [31].

Ceci était prévisible puisque ce dernier échantillon avait développé une surface spécifique et un volume microporeux nettement supérieurs par rapport aux 2 premiers.

Il est également observé que la forme de l'isotherme tend vers le type II, caractéristique de l'existence de mésoporosité [13].

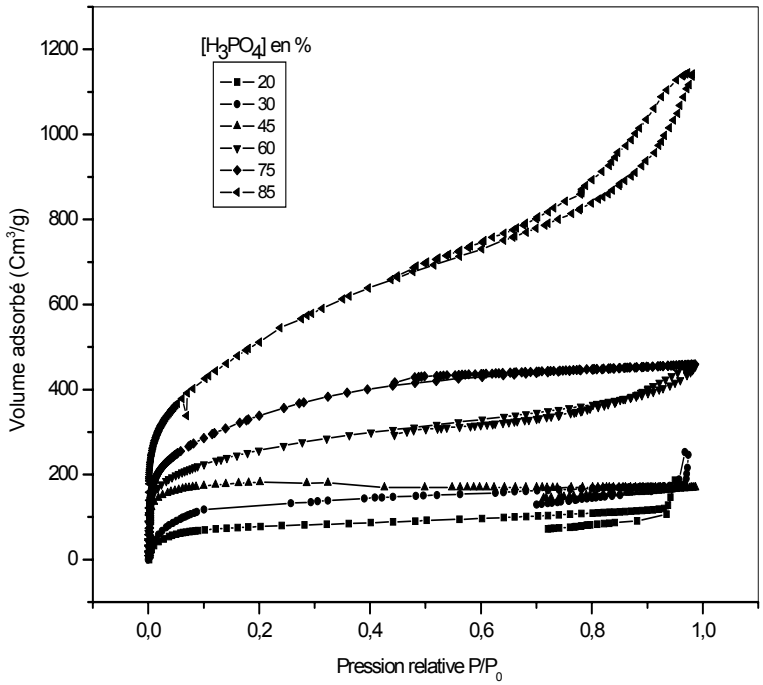


Figure 14 : Isothermes d'adsorption des différents charbons

II.1.3. Distribution de la taille des pores

A. Epaisseur du film adsorbé

L'épaisseur du film adsorbé (figure 15) est d'autant plus grande que la pression du gaz augmente.

Cette épaisseur, t, permet de calculer le rayon des pores selon l'équation de Kelvin [11]:

$$r_p = \frac{t + C_1}{\ln \frac{p}{p_0}}$$

B. Volume cumulé (figure 16)

La connaissance de l'évolution du volume cumulé permet, après dérivation, de déduire la distribution de la taille des pores.

C. Distribution de la taille des pores

La distribution de la taille des pores est calculée par la méthode B.J.H précédemment décrite. Nous observons (figure 17):

- Tous les maximums ($h_{1.....6}$) sont observés pour, approximativement, la même taille de pores (diamètre < 5 nm), sauf pour l'échantillon préparé avec la solution d'acide à 20% ;
- le volume poreux, représenté par la hauteur du pic, croît avec la concentration d'H_3PO_4 sans changement appréciable de la taille des pores, d'où un développement de pores de petite taille avec la concentration de la solution imprégnante ;
- au delà d'un certain diamètre (> 20 nm), les volumes de gaz adsorbés sont pratiquement les mêmes pour tous les échantillons, excepté pour celui correspondant à 20%, ce qui indique qu'il n'y a pas d'élargissement des pores avec la concentration de l'acide.

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Haghserht [33].

II.2. Résultats de la microscopie électronique

- **Images**

Les images de la microscopie électronique à balayage MEB montrent aussi les changements progressifs des particules de différents charbons.
Nous observons sur l'image (a) un maintien de la structure cellulaire du matériau de base.

Les parois intercellulaires, composées principalement de cellulose, sont visibles mais il y paraît des fissures, preuve de l'attaque acide.

Pour des concentrations de H_3PO_4 supérieures à 45%, la morphologie initiale disparaît complètement et laisse place à une surface irrégulière formée de crevasses (image b) et de feuillets (image c).

Les changements de morphologie avec la concentration d'acide montrent le rôle important d'H_3PO_4 puisqu'il doit hydrolyser une partie de la cellulose et de l'hémicellulose des parois intercellulaires.

Après l'hydrolyse, au cours de laquelle des unités cellulosiques sont fragmentées, l'acide phosphorique, en raison de son action déshydratante, pourrait produire des réactions de polymérisation des produits d'hydrolyse [35].

Ces derniers polymères peuvent être déposés ou même liés à la matrice du solide et le processus de carbonisation se déroulerait autrement qu'en absence d'acide [30].

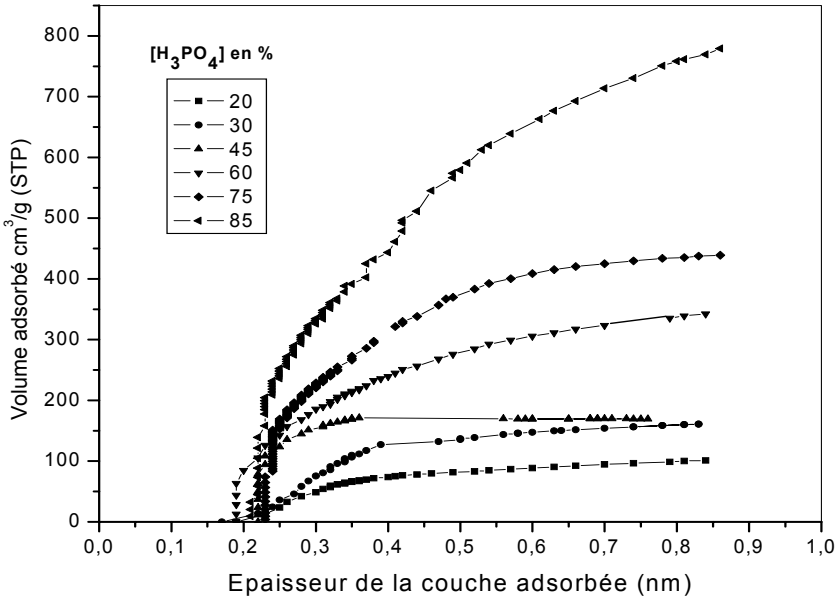


Figure 15 : Représentation "t.plot" des différents charbons

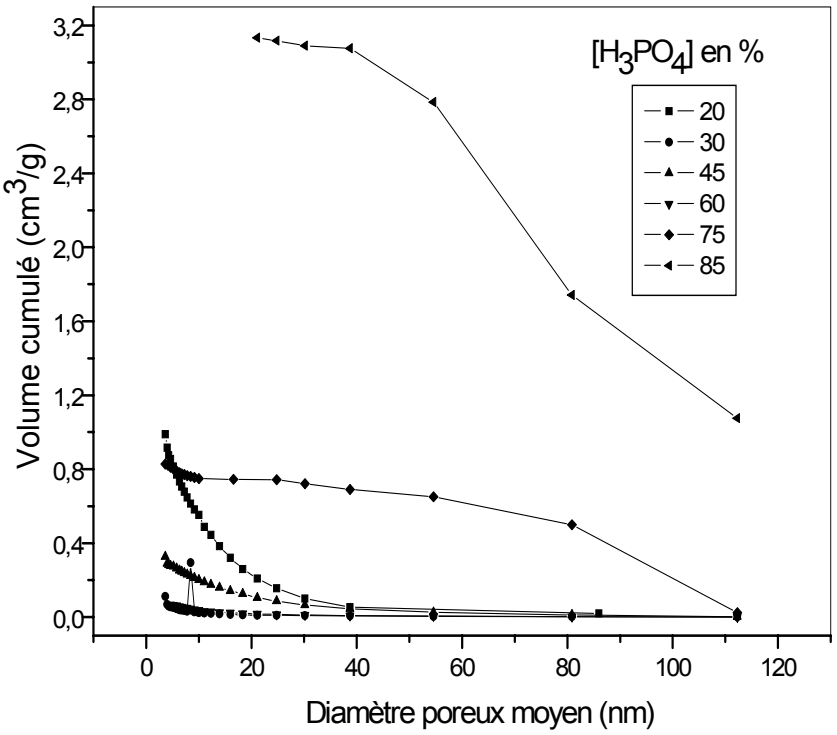


Figure 16 : Volume cumulé des charbons

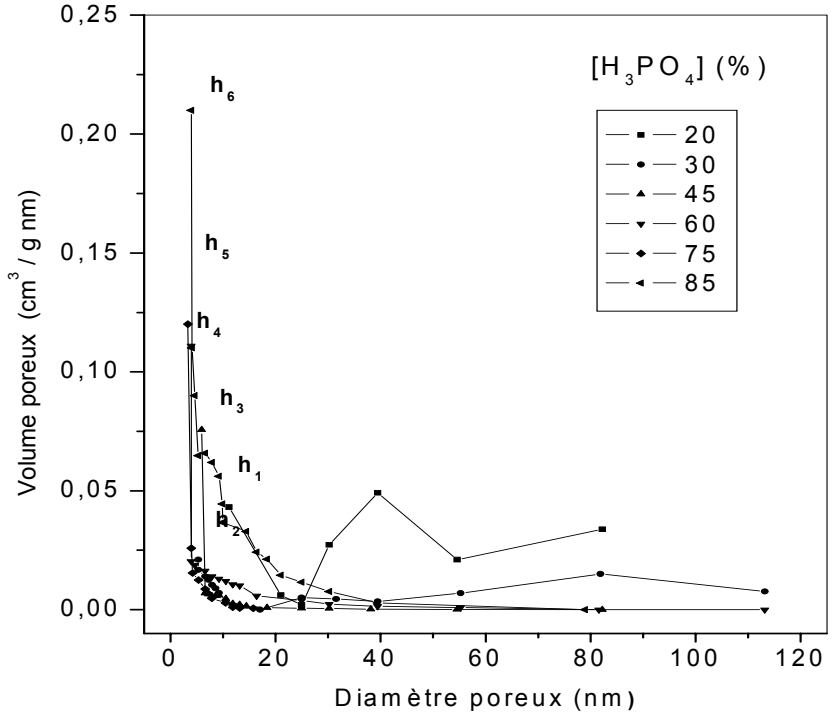
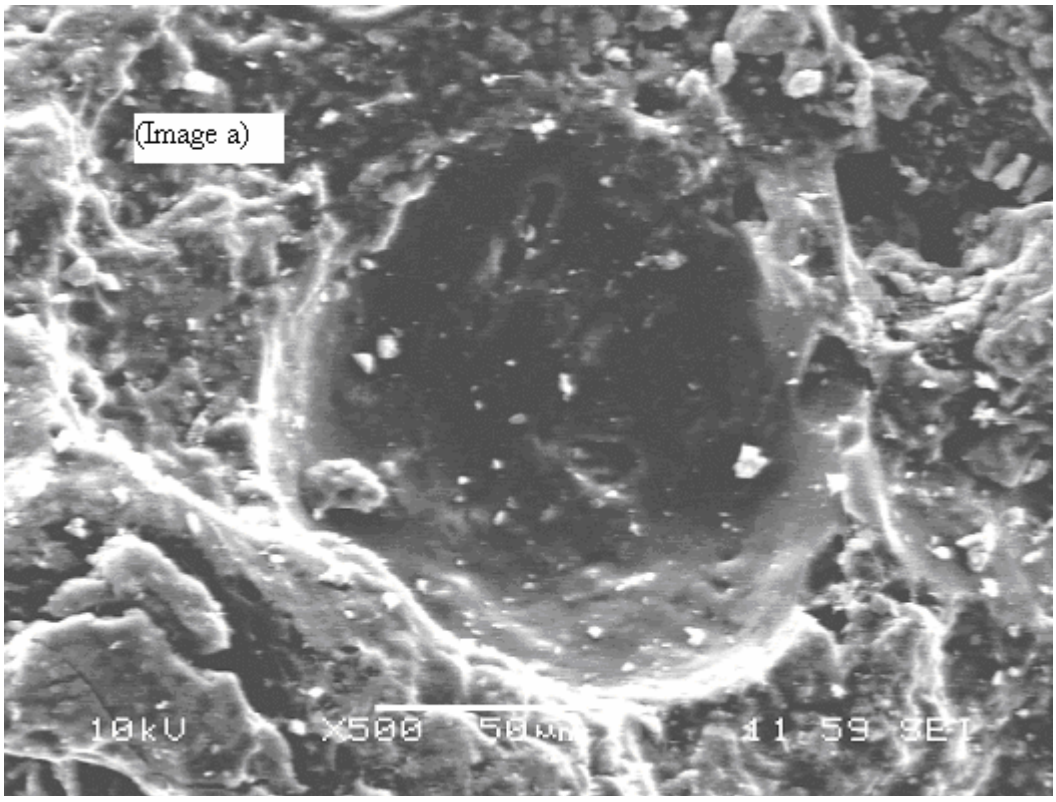
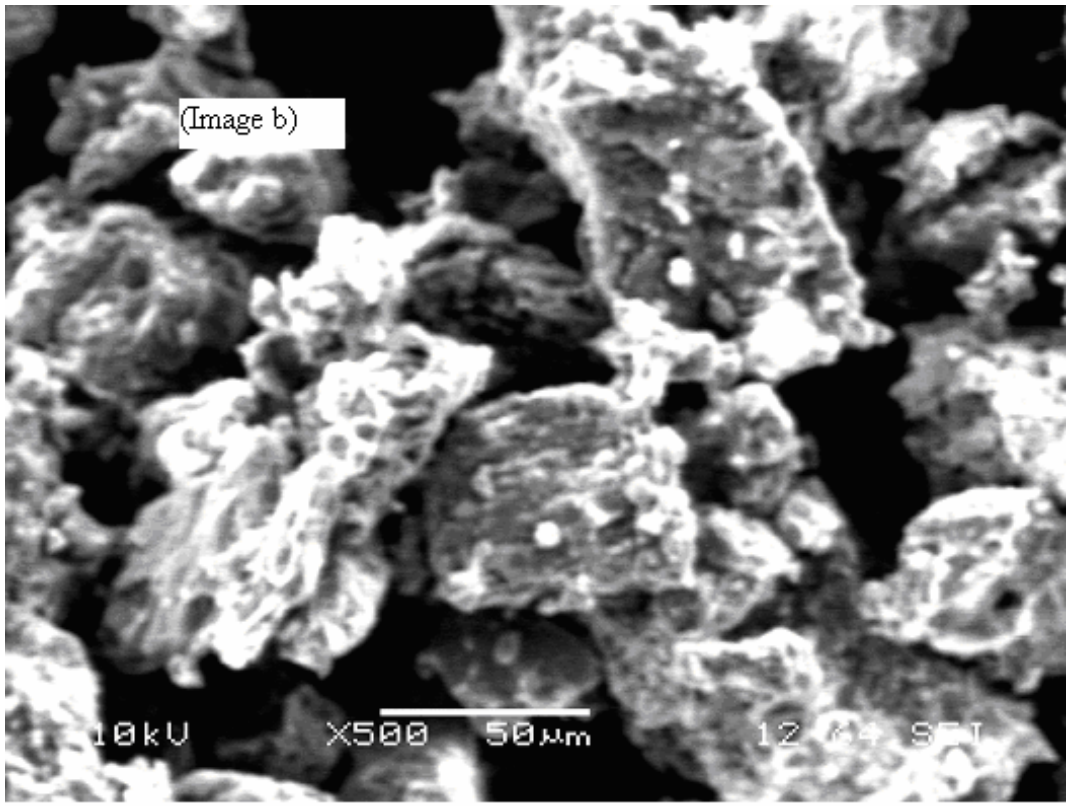
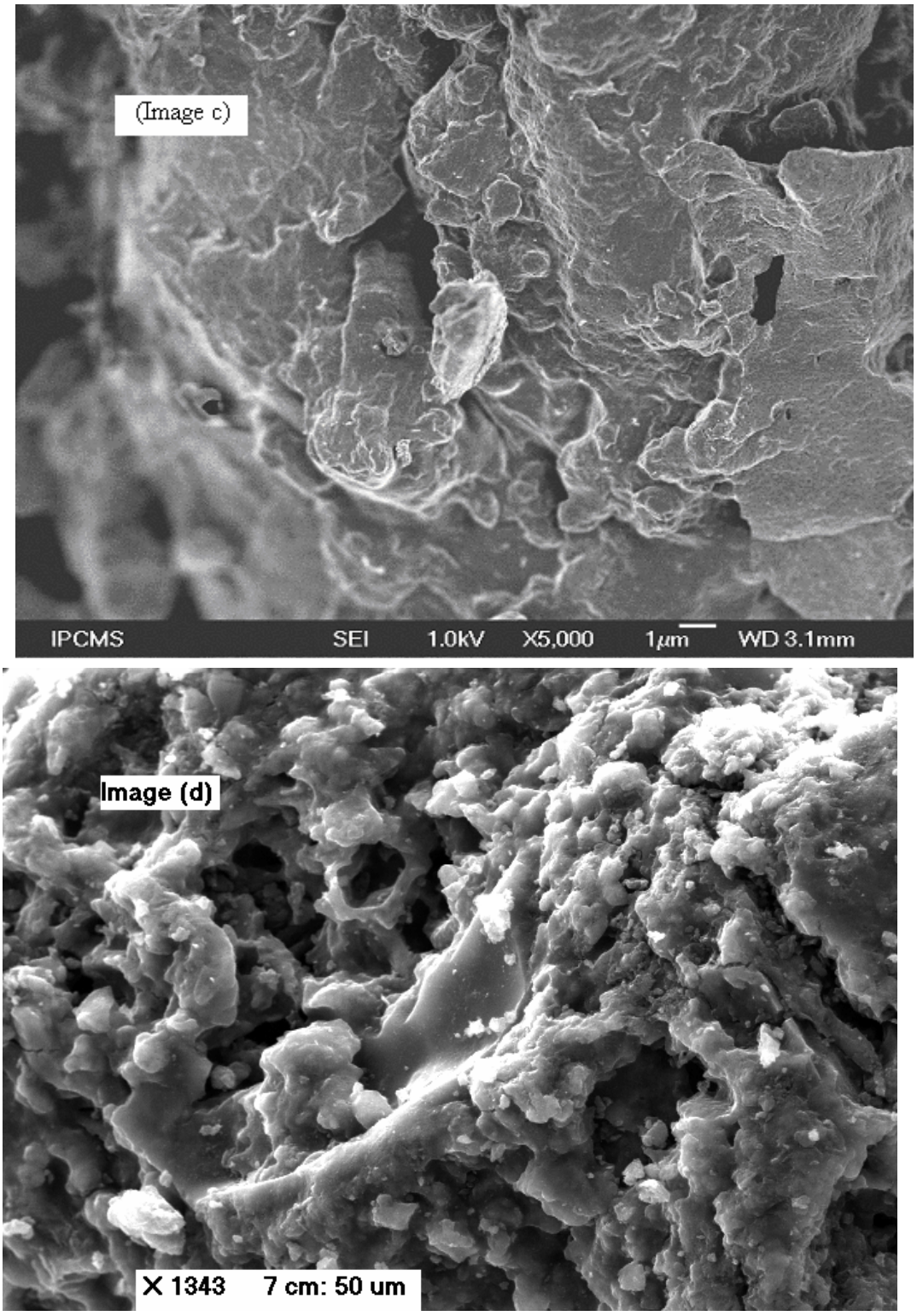


Figure 17 : Distribution de la taille des pores des différents charbons





Figures 18 : Images de la microscopie électronique à balayage des charbons actifs 3(a), 6(b) et 4(c).



Figures 18 (suite)

Analyse élémentaire par MEB

Nous nous sommes proposé d'observer, à l'aide du microscope électronique à balayage, la composition élémentaire d'un échantillon de charbon actif après adsorption d'un ion métallique. Nous avons choisi, arbitrairement, un échantillon qui a fixé du cadmium. Les résultats sont présentés au tableau VI.

Tableau VII. Analyse élémentaire de charbon après adsorption de cadmium

Element	Wt%	At%
C K*	86.81	90.75
O K	10.93	08.58
NaK	00.39	00.21
P K	00.85	00.35
CdL	01.02	00.11

- Le taux élevé de carbone (86.81%) nous renseigne sur le bon déroulement du processus de pyrolyse ;
- Les taux d'oxygène et de phosphores retenus dans la structure du charbon, essentiellement lors du processus d'activation par l'acide orthophosphorique, sont respectivement de 10.93 et de 0.85% ;
- Le taux de cadmium fixé sur le charbon 6 est de 1.02%, alors que l'analyse par torche à plasma révèle une valeur de 1.19%, preuve d'une meilleure performance de cette dernière méthode d'analyse par rapport à la microscopie électronique à balayage.

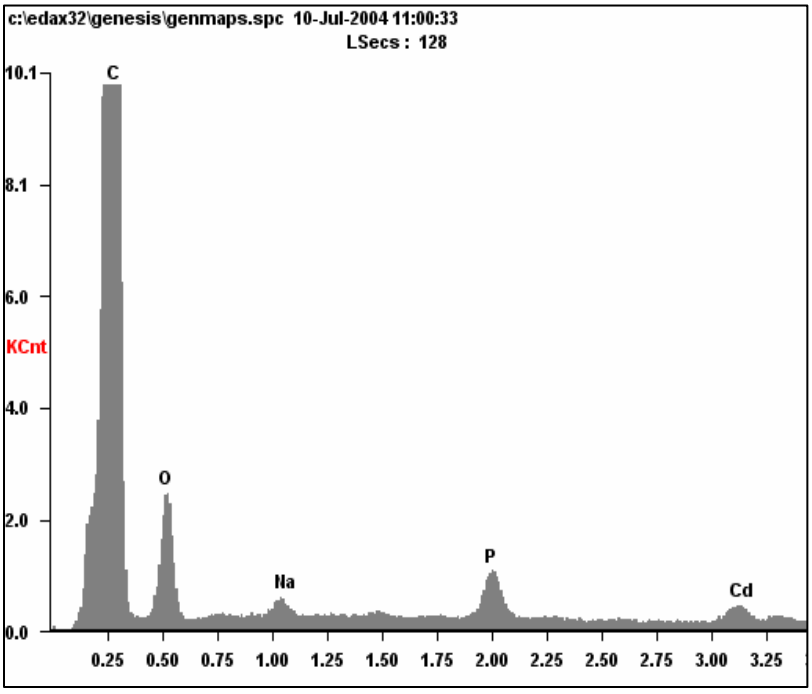


Figure 19 : Analyse élémentaire MEB d'un échantillon de charbon après adsorption de cadmium

* K, L : couches atomiques

II.3. Résultats de la diffraction des rayons X

L'analyse DRX a été effectuée sur l'échantillon imprégné par la solution de H_3PO_4 à 85%. Nous n'avons pas enregistré de valeur de pic à un angle de diffraction 2θ - 25°, qui est caractéristique de la cristallinité du graphite. Cela indique que le charbon obtenu possède une forme amorphe par rapport au graphite, ce qui lui confère un pouvoir d'adsorption élevé [1]. Les distances entre les plans contenant les atomes de carbone n'étant pas constante.

Tableau VIII : Résultats de la diffraction de rayons X

```
DIFFRAC / AT -- PRINTDIF V1.0 *** 16-Jun-2004 10:57:10

Dump of file: C:\USERDATA\N61.DIF (16-Jun-2004 10:56:44)
Sample name : N6  (02-Jun-2013 11:01:02)
D5MEAS - Program:BOL.DQL

Wavelength 1:  1.54056
Wavelength 2:  1.54439


Range #   1
Raw data measured from 2 theta =    4.000 to   82.000
Step size :   0.300   Time/step :     1.0
Peak width:   0.300   Threshold :     1.0
```

-N-	2 theta	---d---	---Cps---	---%---
1	8.017	11.0187	276.00	69.35
2	11.874	7.4473	278.00	69.85
3	16.891	5.2448	288.00	72.36
4	18.579	4.7717	304.00	76.38
5	23.213	3.8286	370.00	92.96
6	24.388	3.6468	388.00	97.49
7	26.850	3.3177	398.00	100.00
8	28.300	3.1509	307.00	77.14
9	42.378	2.1311	141.00	35.43
10	43.621	2.0732	140.00	35.18
11	55.383	1.6575	84.00	21.11
12	59.200	1.5595	80.00	20.10
13	66.078	1.4128	59.00	14.82
14	68.200	1.3739	68.00	17.09
15	77.994	1.2241	63.00	15.83
16	80.060	1.1976	53.00	13.32

II.4. Résultats de la spectroscopie infrarouge

Les spectres obtenus pour les charbons pyrolysés avec et sans acide orthophophorique sont présentés sur les figures 20 et 21.

- Le spectre d'absorption du charbon activé en présence d'H_3PO_4 à 85% fait apparaître les liaisons suivantes : C=O des acides carboxyliques (vers 1705,8 cm^{-1}), C-H des

aldéhydes (vers 2924.61 et 2842.67 cm^{-1}), O-H et N-H (vers 3431.58 cm^{-1}), =C-H (2924.61 cm^{-1}), C-O (1178 cm^{-1}) et C=C présente dans les cycles aromatiques (1577 cm^{-1}).

- Le spectre d'absorption du charbon pyrolysé sans imprégnation acide fait apparaître les liaisons suivantes : C-H des aldéhydes (2924.61 cm^{-1}), O-H, N-H et C-H des alcynes (vers 3436.70 cm^{-1}), C-H des alcanes, C-O (à 1034.99 et 1316.64 cm^{-1}).

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Gua J. et coll. [37].

En comparant les deux spectres, nous remarquons que les fonctions communes aux deux charbons sont plus intenses pour le charbon activé en présence d'acide.

Par ailleurs, on observe une diminution dans le contenu aliphatique et une augmentation de l'aromaticité avec le traitement acide. Des résultats similaires ont été publiés par Toles [38] qui a activé de la lignine par de l'acide orthophosphorique.

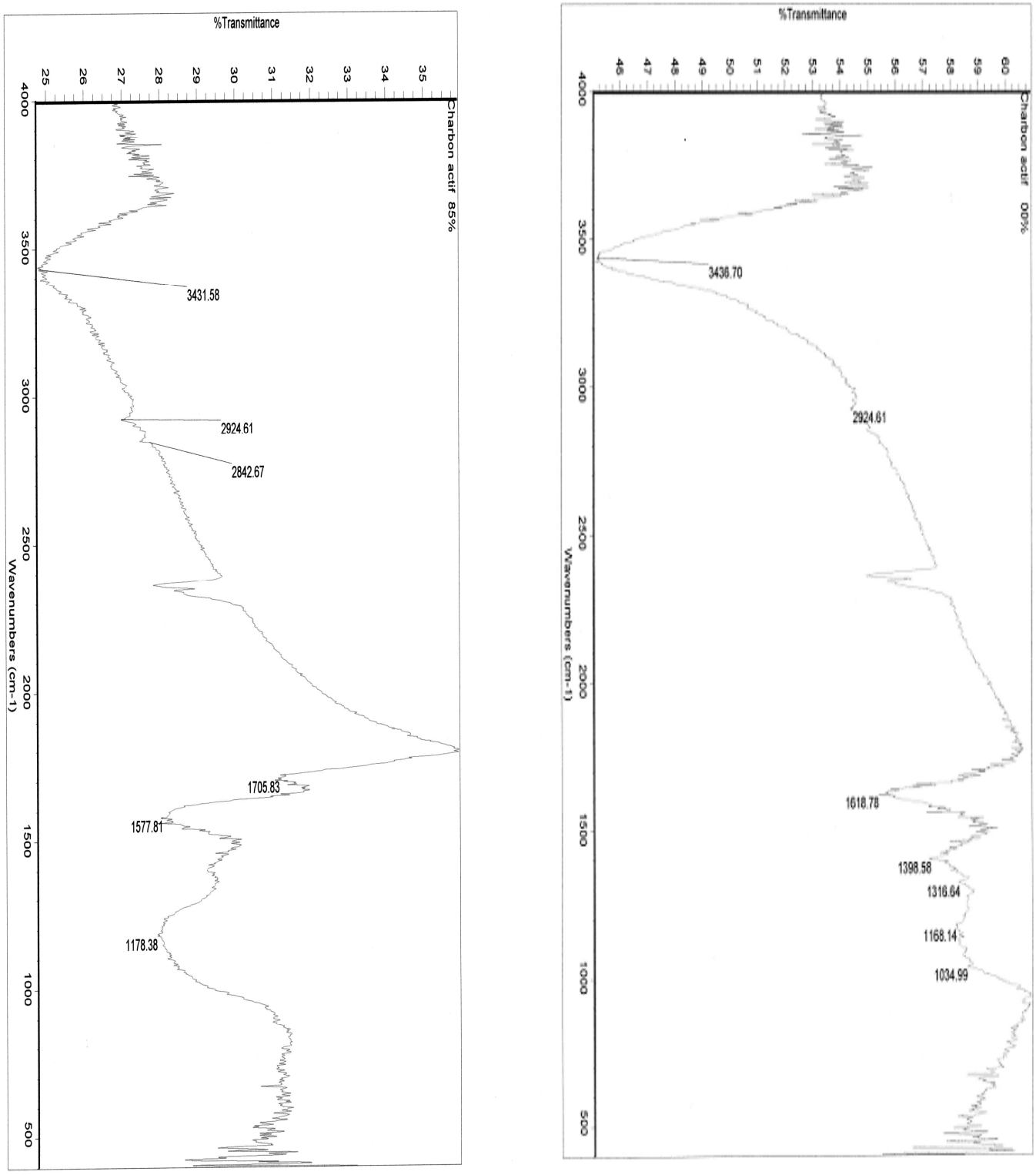


Figure 11 : Spectres d'absorption infra-rouge

III. Adsorption de Cd^{++} et Zn^{++} sur le charbon actif préparé

III.1. Temps d'équilibre d'adsorption

L'examen des courbes qui découlent de l'étude cinétique révèle une étape rapide de l'adsorption de 100 min environ, suivie d'étape lente (figure 22).

D'après ces courbes, Le temps nécessaire pour que l'équilibre d'adsorption s'établisse est de 6 heures, pour les deux métaux.

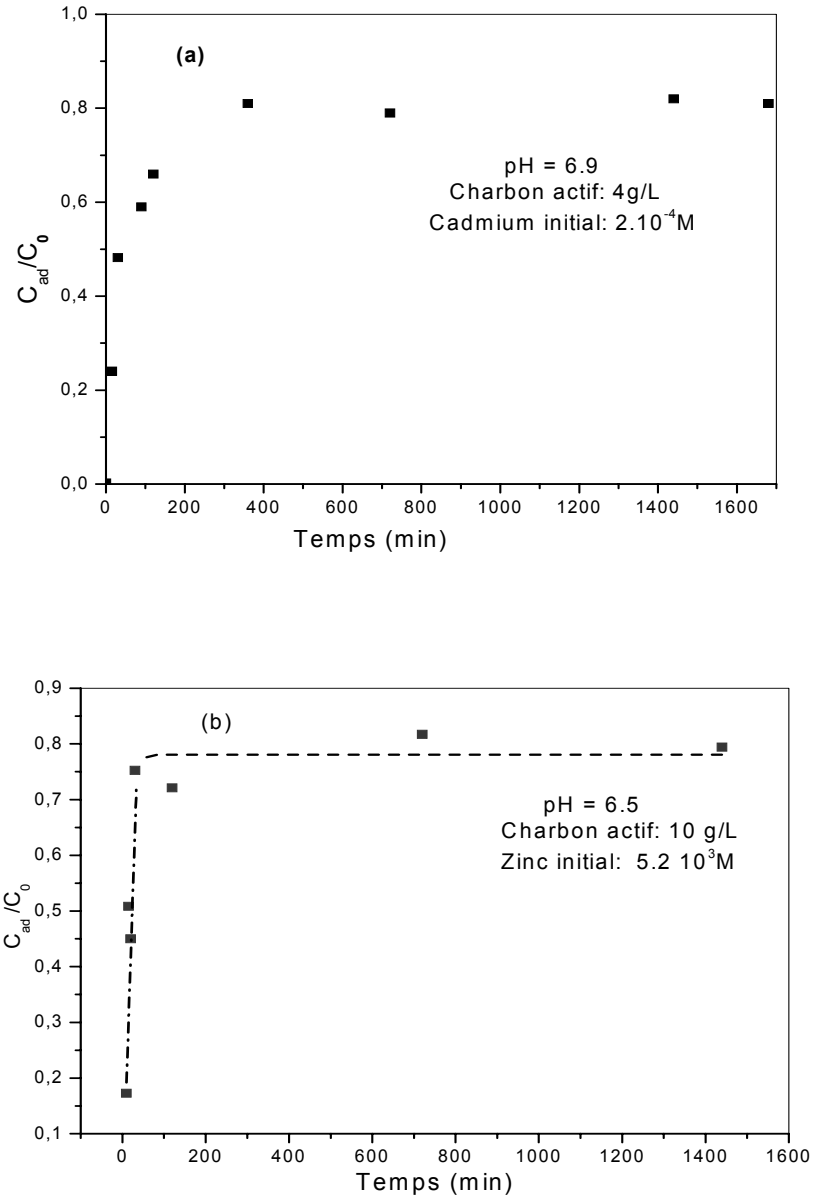
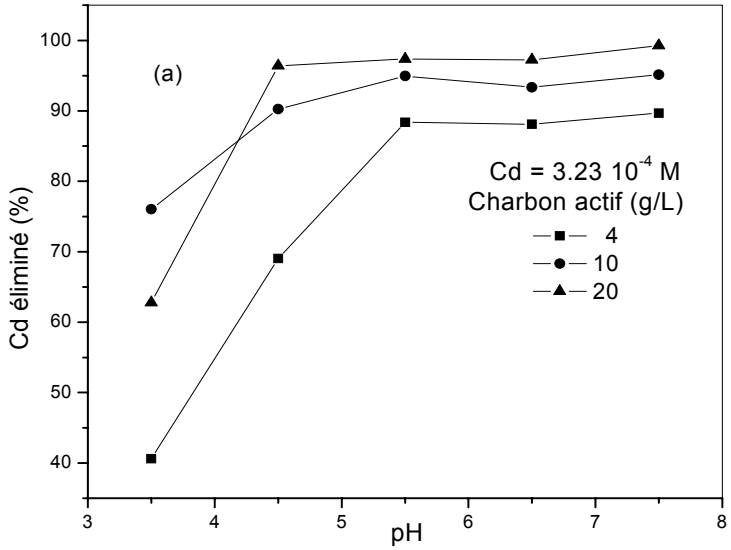
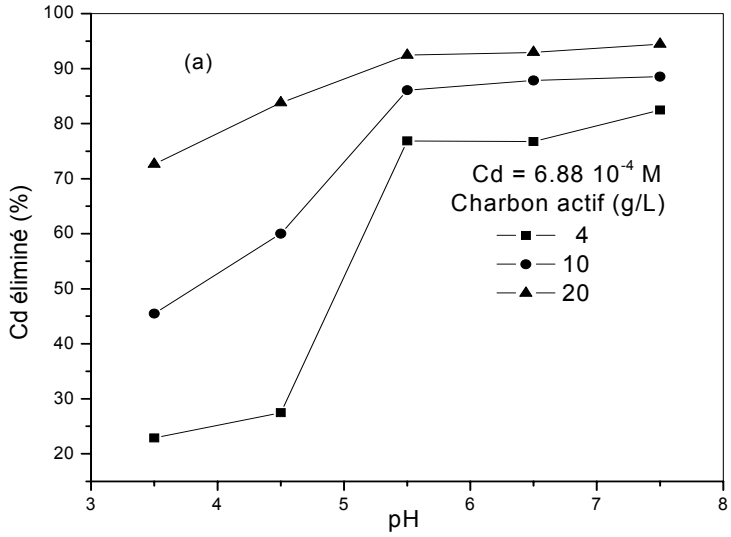
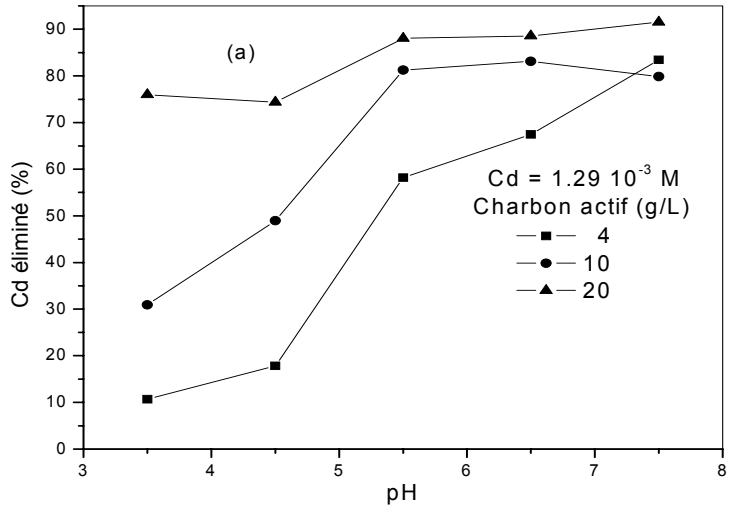


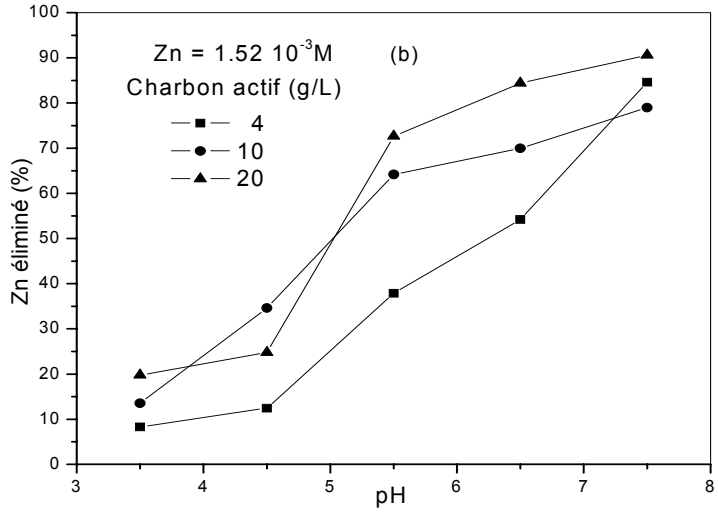
Figure 22 : Cinétiques d'adsorption du cadmium (a) et du zinc (b)

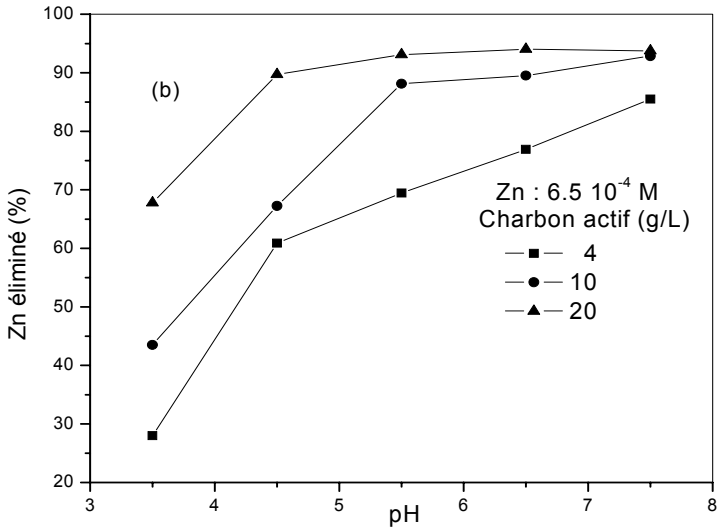
III.2. Adsorption du cadmium et du zinc en fonction du pH (Figures 23(a) et (b))











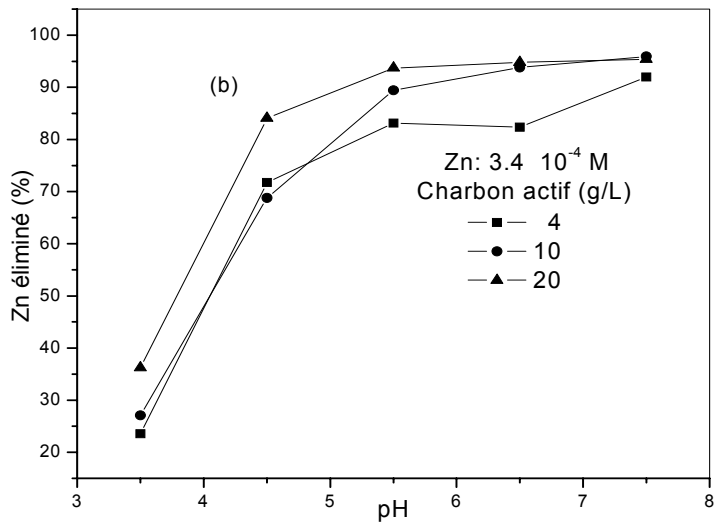


Figure 23 : Adsorption du cadmium (a) et du zinc (b), en fonction du pH

Pour une gamme de pH de 3.5- 7.5 et un temps de réaction de 6 heures, l'étude de l'adsorption du cadmium et du zinc sur le charbon que nous avons préparé au laboratoire révèle les taux d'élimination présentés dans les graphes de la figure 23 :

1. La bonne prédisposition du charbon à l'adsorption des métaux lourds. En effet, des taux d'adsorption approchant la totalité sont observés. Par exemple, pour une concentration initiale $C_0 = 1.41\ 10^{-4}$ M et une dose de charbon = 20 g/L à pH = 7.5, 99.25 du cadmium ont été éliminés.
2. L'adsorption de ces métaux dépend fortement du pH. Nous remarquons de grands écarts des taux d'élimination pour des valeurs de pH assez proches. En effet, pour la même concentration $C_0 = 1.41\ 10^{-4}$ M et une doses de charbon actif de 4 g/L, le taux d'élimination passe de 40.63 pour un pH= 3.5 à 69.03 pour un pH =4.5.
   Pour une dose de charbon de 20 g/L, le taux d'élimination passe de 62.72 à 96.4 pour les pH 3.5 et 4.5 respectivement.
3. L'adsorption se fait d'autant mieux que le milieu est alcalin.

L'augmentation de l'adsorption avec le pH, trouve son explication dans la théorie de formation de complexe de surface SCF, par :

- une diminution de la compétition entre les protons et espèces métalliques pour l'occupation des sites de surface ;
- une diminution de la charge positive de surface qui entraîne une faible répulsion coulombienne du métal sorbé [39].

La dépendance du pH, pour le processus d'adsorption de métaux sur charbon, peut également s'expliquer en termes chimique et électrostatique [40] :

- Pour des pH bas, il y a répulsion électrostatique entre l'ion métallique Me et la surface du charbon chargé positivement. Quand le pH augmente, les ions métalliques deviennent capables de remplacer les ions hydrogène en surface, occasionnant ainsi une hausse de l'adsorption [41].

Un des nombreux mécanismes de sorption du métal sur charbon actif peut être décrit par le schéma réactionnel suivant :

$$Me^{Z+} + nR\text{-}H \longrightarrow R_nMe^{(z-n)} + nH^+$$

Où R-H est un groupement fonctionnel acide, n est le nombre de groupements fonctionnels (ou ligands) réagissant avec l'ion métallique et z est la charge de l'ion [42].

1. Nous remarquons que l'élimination du métal de zéro à 99 %, a lieu dans une gamme de pH relativement étroite (3 à 4 unités).
2. Enfin, l'efficacité de l'adsorption est influencée par la concentration initiale du métal et par la dose de charbon actif. Pour une même valeur du pH, l'élimination du métal est d'autant plus élevée que la dose de charbon est élevée et que la concentration en métal est plus basse.

Par ailleurs, dans des conditions opératoires similaires aux nôtres, des résultats très proches ont été obtenus pour l'adsorption des mêmes métaux sur des charbons actifs par Darco HDB et Nuchar SN, par Brian et al. [23].

III.3. Etude des Isothermes d'adsorption du cadmium et du zinc

III.3.1. Etude des Isothermes selon le modèle de Freundlich

La linéarisation de l'équation de Freundlich :

$$Q_e = KC_e^{\frac{1}{n}}$$

donne :

$$\ln Q_e = \ln K + \frac{1}{n}\ln C_e$$

La courbe $\ln Q_e = f(\ln C_e)$ est une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine ln K.

A partir des droites de regression obtenues par la méthode des moindres carrés, on calcule K et n pour chaque valeur de pH.

- Cas du cadmium

Tableau IX : Isothermes de Freundlich pour le cadmium sur le charbon actif C6.

pH	K (L/g)	n	r
3.5	$1.077.10^{-4}$	6.399	0.885
4.5	$3.843.10^{-4}$	3.863	0.880
5.5	$1.234.10^{-2}$	1.799	0.927
6.5	$3.023.10^{-2}$	1.524	0.976
7.5	$3.180.10^{-3}$	2.438	0.864

- Cas du zinc

Tableau X : Isothermes de Freundlich pour le zinc sur le charbon actif C6.

pH	K (L/g)	n	r
3.5	$1.101.10^{-4}$	5.852	0.855
4.5	$4.135.10^{-1}$	0.98	0.915
5.5	$5.095.10^{-3}$	2.007	0.888
6.5	$6.748.10^{-3}$	1.923	0.914
7.5	$3.021.10^{-2}$	1.581	0.796

Le modèle de Freundlich est assez représentatif pour l'adsorption du cadmium et du zinc dans une gamme de pH comprise entre 5.5 et 6.5. En dehors de cet intervalle, ce modèle semble insuffisant pour prédire les quantités adsorbées. Il faut noter que, dans cette gamme même, l'adsorption est maximum.

Ces résultats s'accordent bien avec ceux obtenus par A. Seco [43, 44] lors de l'étude de l'adsorption des ions Cd^{++} et Zn^{++} sur les charbons d'origine végétale *Ca 346* et *Scharlau*.

Présentation graphique

Cas du cadmium

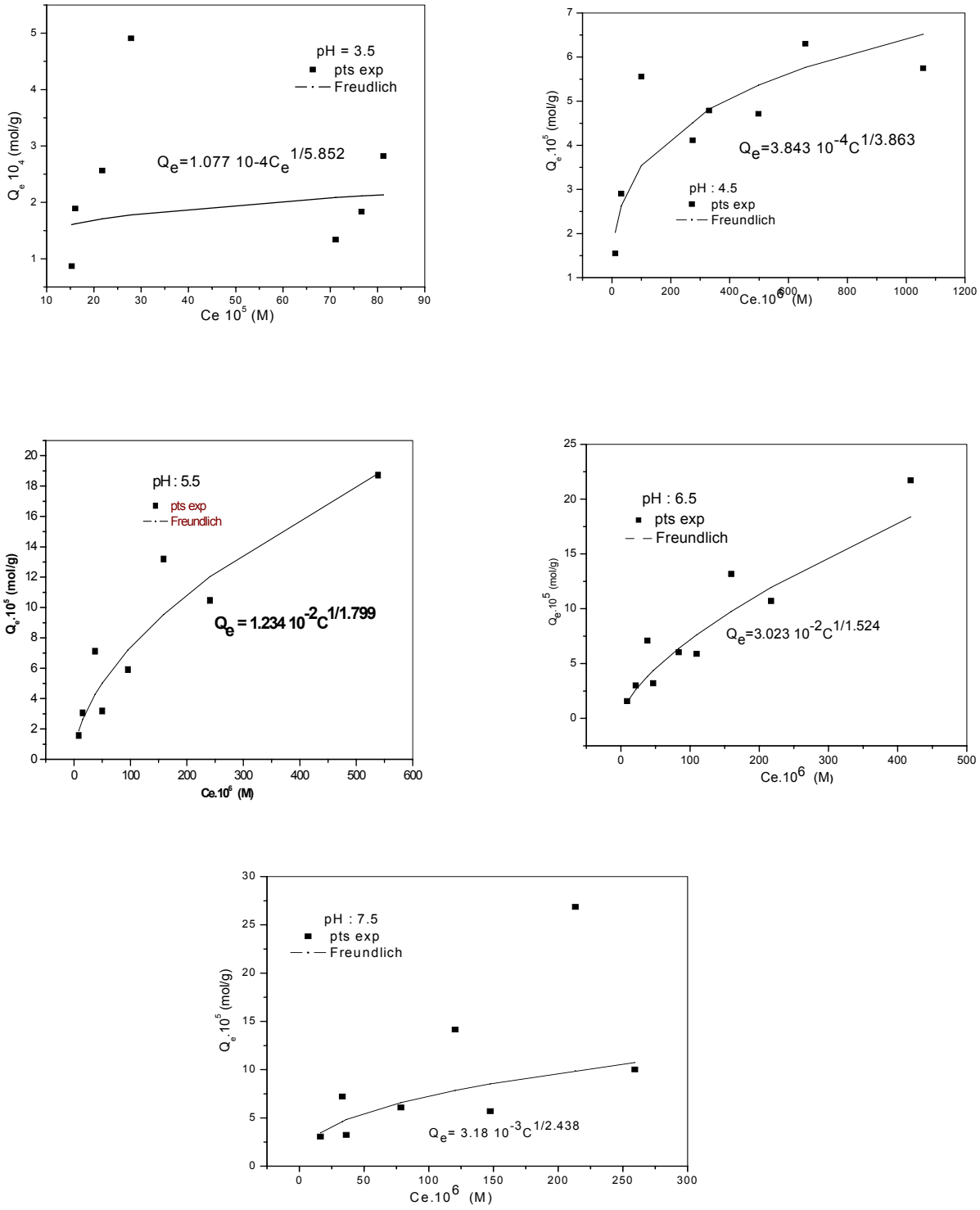
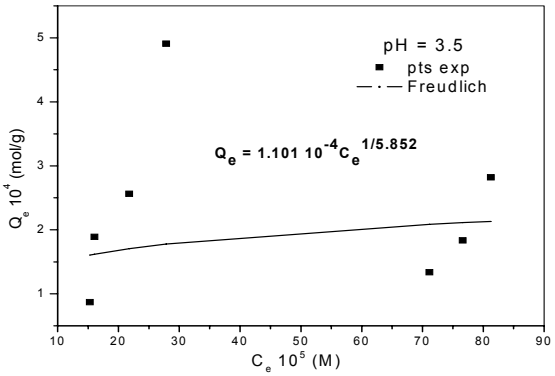
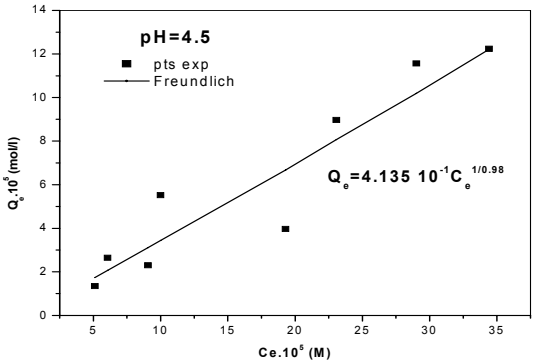
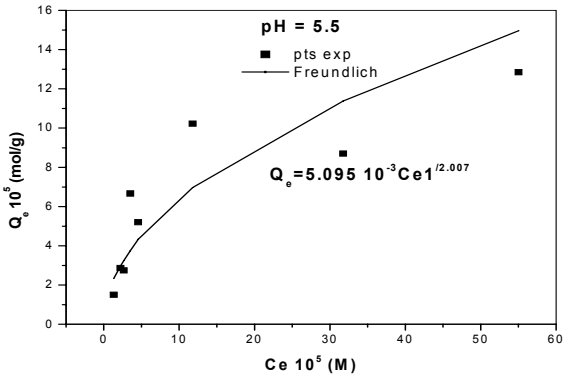


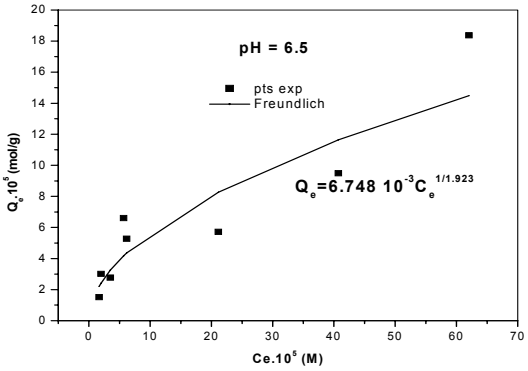
Figure 24 : Isothermes d'adsorption du cadmium pour différents pH

Cas du zinc









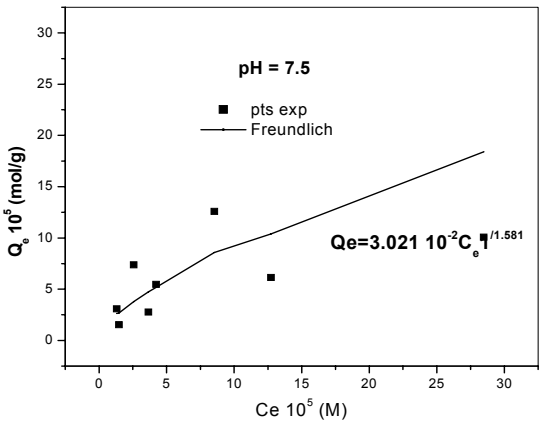


Figure 25: Isothermes d'adsorption du zinc pour différents pH

III.3.2. Etude des isothermes selon le modèle de Langmuir

On considère la forme linéarisée de l'équation de Langmuir : $\frac{M}{x} = \frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 b C_e}$

La détermination de Q_0 et b se déduit en exploitant la droite $\frac{1}{Q} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$. A partir des droites de régression obtenues par la méthode des moindres carrés, on calcule Q_o et b pour chaque pH.

- **Cas du cadmium**

Tableau XI : Paramètres de Langmuir pour le cadmium sur le charbon actif C6.

pH	Q_0 (mol/g)	B (L/mol)	r
3.5	$3.74\ 10^{-5}$	21053	0.856
4.5	$5.63\ 10^{-5}$	33228	0.982
5.5	$1.45\ 10^{-4}$	14960	0.971
6.5	$2.02\ 10^{-4}$	9519	0.980
7.5	$7.38\ 10^{-5}$	1128	0.946

- **Cas du zinc**

Tableau XII : Paramètres de Langmuir pour le zinc sur le charbon actif C6.

pH	Q_0 (mol/g)	b (L/mol)	r
3.5	$3.132\ 10^{-5}$	2217	0.830
4.5	$2.650\ 10^{-4}$	989	0.943
5.5	$5.747\ 10^{-4}$	1402	0.969
6.5	$2.771\ 10^{-4}$	3496	0.972
7.5	$1.420\ 10^{-5}$	22540	0.870

Les valeurs du coefficient de corrélation montrent que le modèle de Langmuir décrit convenablement le phénomène d'adsorption sur charbon actif d'origine lignocellulosique (dénommé C6) dans la gamme de pH 4.5-6.5 (figures 26 et 27)

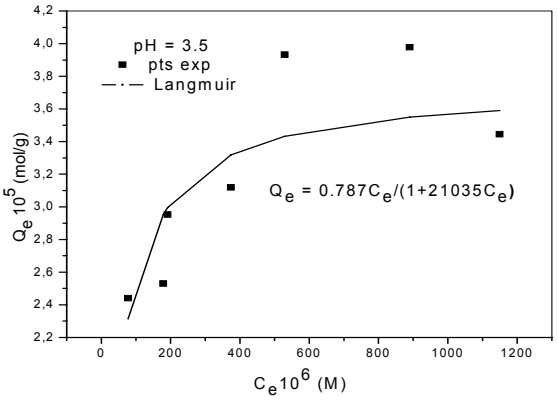
Ce modèle permet de déduire les capacités d'adsorption, qui varient de :

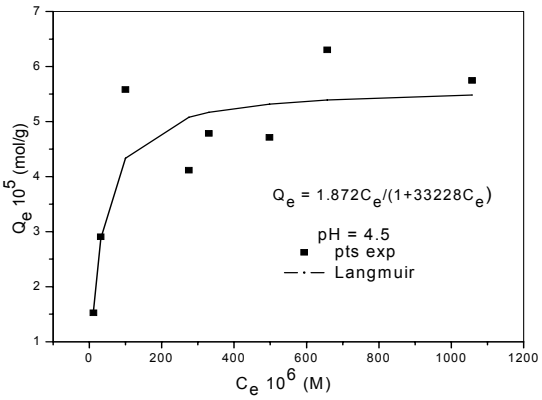
- 0.506 à 2.02 10^{-4} mol/g pour le cadmium,
- 2.65 à 2.77 10^{-4} mol/g pour le zinc.

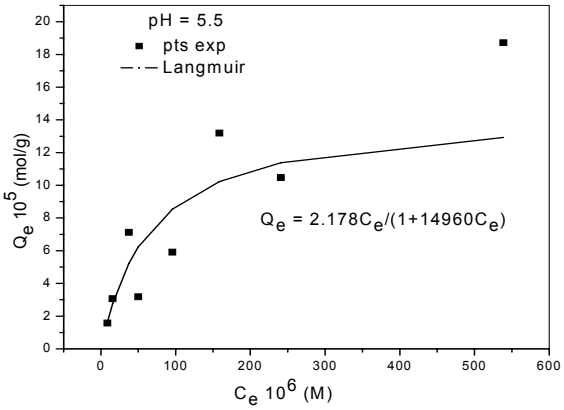
Les valeurs de la capacité d'adsorption Q_0 sont importantes et comparables, sinon supérieures, à celles de la plupart des charbons actifs utilisés dans le traitement des eaux. Il semble que le charbon actif utilisé présente une meilleure performance pour l'adsorption du zinc par rapport au cadmium.

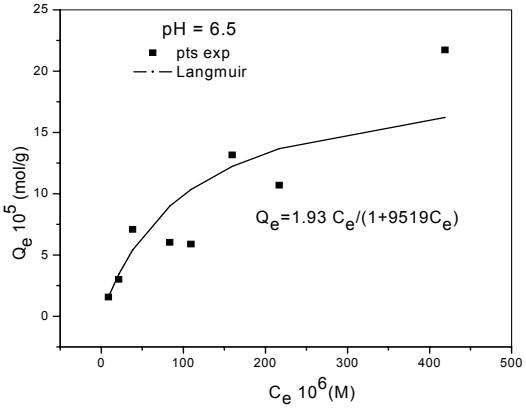
Présentation graphique

Cas du cadmium









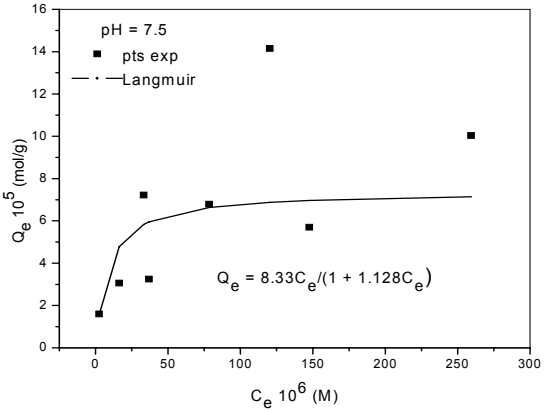
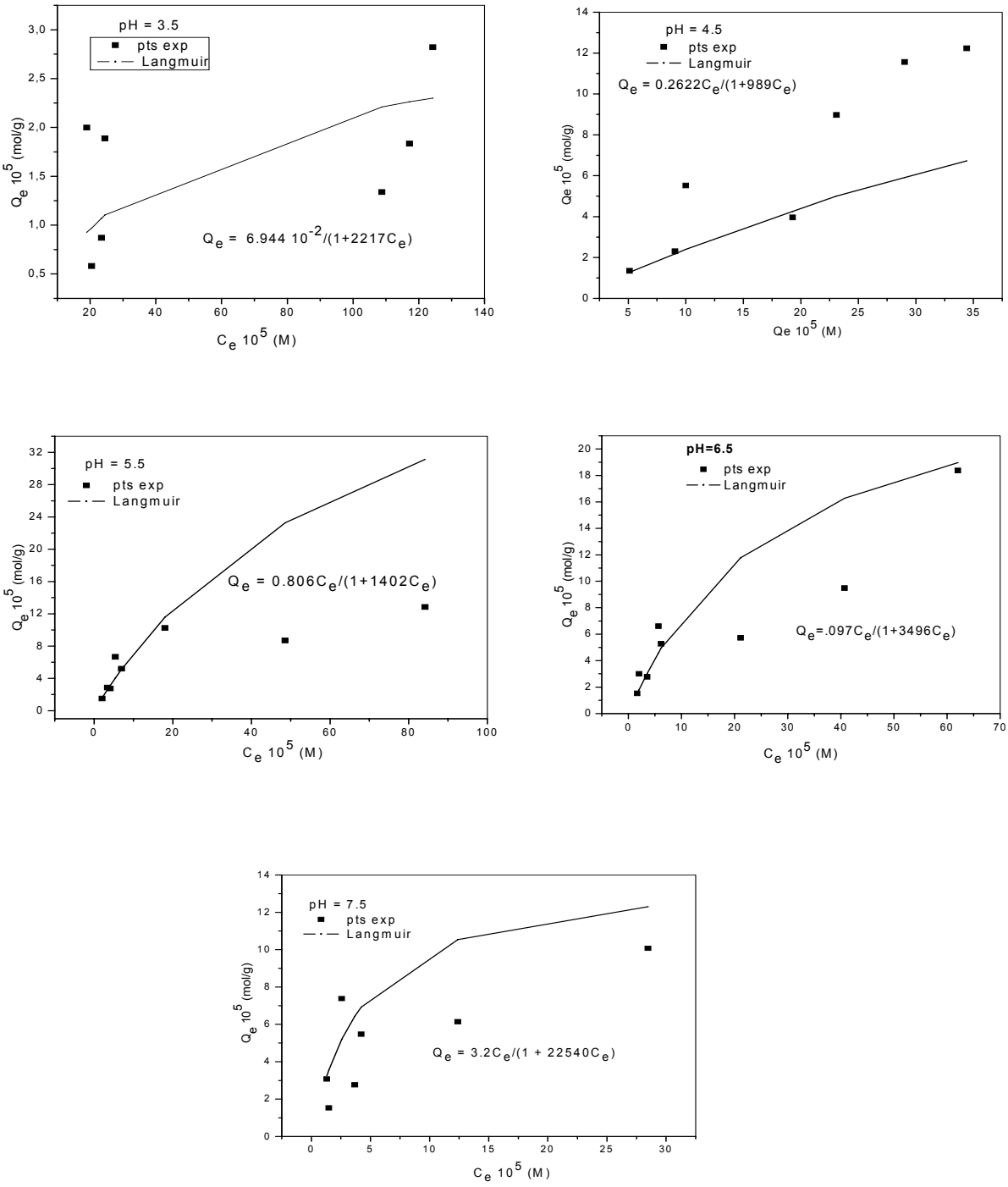


Figure 26 : Isothermes d'adsorption du cadmium pour différents pH

Cas du zinc



Figures 27: Isothermes d'adsorption du zinc pour différents pH

CONCLUSION

Le but de notre étude était de préparer un charbon actif à partir des grignons d'olive épuisés à l'hexane en vue de l'appliquer à l'adsorption de métaux lourds.

A cet effet, nous avons préparé différents charbons par voie chimique utilisant l'acide orthophosphorique à des concentrations décroissantes et à une température d'activation relativement basse et ceci, dans le but d'utiliser celui qui développe la meilleure porosité.

Nous avons obtenu des rendements massiques élevés, mais qui décroissent avec la concentration d'acide.

Différentes méthodes d'analyse ont été employées pour la caractérisation des charbons préparés.

L'étude du développement de la porosité par la technique d'adsorption de gaz (B.E.T) a permis de conclure que:

- l'acide H_3PO_4 a un effet très positif sur le développement de la texture poreuse,
- la surface spécifique ainsi que le volume microporeux augmentent avec la concentration de la solution d'imprégnation. En effet, les plus grandes valeurs ont été obtenues pour la concentration de 85% (S_{bet} = 1874.63 m^2/g et V_{mic} = 1.75 cm^3/g).

La diffraction des rayons X a permis de conclure les charbons obtenus sont amorphes et que leur structure est différente de celle du graphite.

L'analyse Infrarouge a mis en évidence les groupements fonctionnels de surfaces, développés au cours de l'activation.

Les essais en batch confirment la performance du charbon de grignon d'olive dans l'élimination du cadmium et du zinc. Des taux de 99% ont été atteints pour un temps d'agitation de 6 h et une température de 20°C et une dose de charbon de 20 g/L.

Dans cette partie du travail, nous avons également examiné l'influence de quelques paramètres influençant l'adsorption.

Il ressort de cette étude que l'adsorption des métaux dépend du pH de la solution, de la concentration initiale du métal et de la dose de charbon. Ainsi, une augmentation à la fois du pH et du dosage de charbon augmente l'efficacité de l'adsorption, alors qu'une augmentation de la concentration initiale en métal la diminue.

Enfin, nous avons testé les modèles de Freundlich et de Langmuir sur les isothermes d'adsorption des deux métaux étudiés. Ces isothermes sont acceptables, dans une gamme de pH allant de 5.5 à 6.5, où les coefficients de corrélations calculés sont acceptables.

En dehors de ces valeurs, il serait intéressant de penser à une modélisation qui prenne en compte le pH.

Le modèle de Langmuir montre que les valeurs de la capacité d'adsorption sont faibles pour des pH inférieurs à 4.5, élevées dans la gamme de pH 5.5 – 6.5 et basses au-delà

d’un pH de 7.5. Ce qui était prévisible, étant donné que c’est dans la zone de pH où l’adsorption est maximum qu’on a obtenu des capacités d’adsorption élevées.

De ce qui précède, le charbon actif de grignons d'olive peut constituer un adsorbant bon marché et efficace dans le traitement des eaux polluées par les métaux lourds.

Bibliographie

[1]. Kaouah F., *Adsorption de quelques composés organiques sur charbon local. Etude comparative et modélisation du phénomène. Application au traitement des eaux*, Thèse de Doctorat d'état, USTHB (2001).

[2]. Couderc C., *Contribution à l'adsorption binaire par les carbones poreux et non poreux,* Thèse de Doctorat, Neuchâtel, (2002).

[3]. Motoyuki S., *Adsorption engineering,* Elsevier, Tokyo, (1990).

[4]. Claude L., *Contribution à l'étude des mécanismes de floculation d'une suspension argileuse par des macromolécules non ioniques,* Thèse de Doctorat, Institut Nat. des sciences appliquées de Toulouse, (1982).

[5]. Darnell J., Lodish H., Baltimore D., *Molecular cell biology,* Scientific American books, 2° Edition , (1990).

[6]. Nefzaoui A., *Valorisation des résidus lignocellulosiques dans l'alimentation des ruminants par les traitements aux alcalis : Application aux grignons d'olive,* Thèse de Doctorat d'état, ENP, (1985).

[7]. Fernandez E., *Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs durs et mous,* Thèse de Doctorat, université de Neuchâtel, (1992).

[8]. Tang M. et Bacon M., Carbon 2, 211-20, (1964).

[9]. Satich M. Manocha, *Porous Carbon*, Sadhana, Vol. 28, Parts 1 and 2, pp. 335-348, (2003).

[10]. Henning K. D., Schafer S., *Test methods for activated carbon,* Europeen Council of chemical manufacturers' federation/ CEFIC, Bruxelles 7 (1986).

[11]. Rouquevol F., *Techniques de l'ingénieur*, P 3645-1, (1985).

[12]. Anundo P.L., Thèse de Docteur de l'université de haute Alsace, (1986).

[13]. Spahis N., *Etude comparée de l'activation chimique d'un composé lignocellulosique (noyaux d'olive) avec le chlorure de zinc et l'hydroxyde de potassium,* Thèse de magister, USTHB , (1997).

[14]. Chitour C.E., *Chimie des surfaces : Introduction à la catalyse*, 2° Edition O.P.U, (1981).

[15]. www.Granuloshop.com/QC/Sorption.htm

[16]. Kiselev A. V., Yashim Y. I., *La chromatographie gaz-solide*, Edition Masson et CU, (1969).

[17]. Chitour C.E., *Physico-chimie des surfaces*, volume II, Edition O.P.U, (1992).

[18]. Delmon B., *Introduction à la cinétique hétérogène,* Edition Technip, Paris, QD501D359, (1969).

[19]. Roger Papin, *Techniques de l'ingénieur,* J 2730-3, (1965).

[20]. Anoup Krishnan K., Anirudhan T.S., *Removal of Cd (II) from aqueous solution by steam activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith : Kinetics and equilibrium studies,* Water S.A. Vol. 29, n° 2, avril (2003).

[21]. www.ac.uk/departments/cg/projects/2001/intoduction.htm

[22]. Abdlwahhab C., *Elimination d'ions métalliques sur quelques argiles bentoniques Algériennes,* Thèse de magister, USTHB, (1986).

[23]. Brian E. Reed et al. *Acid-basic characteristics of powdered activated carbon surfaces,* Journal of Environmental engineering, Vol. 119, n° 3, May/june, (1993).

[24]. Brian.E – Reed *Modeling Cd adsorption in single and binary adsorbant (PAC) systems, Journal* of Environmental engineering, vol. 119, n°2, mars/aril, 1993

[25]. AFNOR, *Recueil de normes Françaises des corps gras : graines oléagineuses produits derivés,* 2° Edition, (1981).

[26]. Rouquevol F., *Techniques de l'ingénieur*, p. 3645-1, (1968).

[27]. Elliot P. Barrett, Leslie G. Joyner, Paul P. Halenda, *The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computations from isotherms*, Jan (1951).

[28]. Cartula F., Molina-Sabio M.,Rodriguez-Reinozo F., *Preparation of activated carbon by chemical activation with* $ZnCl_2$, Carbon, Vol. 29, n° 7, pp. 999-1007, (1991).

[29]. Merzougui Z., *Préparation de matériaux à grand pouvoir adsorbant par activation de dérivés lignocellulosiques,* Thèse de magister, USTHB, 1996

[30]. Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F. Cartula F., Seltes M.J., *Porosity in granular carbon activated with phosphoric acid,* Carbon , vol. 33, n° 8, pp. 1105-1113, (1995).

[31]. Rodriguez-Reinoso F. Molina-Sabio M., *Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation : An over view,* Carbon , Vol. 30, n° 7, pp. 1111-1118, (1992).

[32]. Maciaz-Garcia A., M. A. Diaz-Diez, V. Gomez-Serrano, Fernandez-Gonzalez M.C., *Preparation and characterization of activated carbons made up from different woods by chemical activation with* H_3PO_4, Smart Materials and Structures, Vol. 12, n°16, pp. 24-25, 2003.

[33]. Haghsersht F., Lu G.Q. et al., *Effects of acid treatment on the pore and surface structural evolution during carbonization of coal-based material*, J. chem. Soc. Faraday Transactions, Submitted, (1997).

[34]. Peter I. Ravicovitch et Alexander V. Neimark, *Characterization of nanoporous materials from adsorption and desorption isotherms,* Colloids and Surfaces - A: Physical and engineering Aspects, pp. 187-188, 11-21, (2001).

[35]. David A. Rockstraw, *Characterization of pecan shell-based carbon,* Technical completion report, New Mexico Werc, A Consortium for Environmental Education and Technology Development, November (2000).

[36]. Soo-Jin Park and Woo-Young Jung, , *Influence of activation temperature T° on micro and mesoporosity of synthetic activated carbons*, Carbon Science, Vol. 2, n° 2, pp.105-108, (2001).

[37]. Guo J., Lua A. C. P*reparation and characterization of adsorbents from palm fruit solis wastes*, Journal of Oil Palm Reseach, Vol.12, n° 1, p. 64-70, June, (2000).

[38]. Toles C., Rimmer S., et Hower J. C., *Production of carbons from a Washington lignite using phosphoric acid activation*, Carbon Vol. 34, n° 11, pp. 1419-1426, (1996).

[39]. Seco A. Marzal M., Gabaldon C., Ferrer J. *Effect of pH, cation concentration and sorbent concentration on cadmium and copper removal by a granular activated carbon,* Journal of chemical technology and biotechnology, 74 : 911- 918, (1999).

[40]. Chen J. P., Lin H., *Comprehensive investigation of important factors governing metal-ion adsorption by an H-type activated carbon,* Separation science and technology, 35, 2063, 2000.

[41]. www./boko.ac.UK/depatments/cg/projects/2001/001/results.htm.

[42]. Strelko V. (jr), Street M., et Stelko V. V., *Sorptive properties of activated carbons with different degrees of surface oxidation*, Recueil de communications (2003).

[43]. Marzal P., Seco A., Gabaldon C., Ferrer J., *Study of the adsorption of Cd and Zn onto an activated carbon : influence of pH, cation concentration, and sorbent concentration,* Separation science and technology, 34, (8), pp. 1577-1593, (1999).

[44]. Seco A. Marzal M., Gabaldon C., Ferrer J *Adsorption of heavy metals from aqueous solution onto activated carbon in single Cu and Ni systems and in binary Cu-Ni, Cu-Cd and Cu-Zn systems* IBID, 68, pp. 23-30, 1997.

ANNEXES

METHODES D'ANALYSE

I. Détermination des paramètres de surface par la méthode de B.E.T.

Principe de la méthode

Une quantité connue d'azote est mise en contact de l'adsorbant, à une température définie, dans une enceinte dont on connaît exactement le volume. Une partie du gaz s'adsorbe sur la surface du solide. Dès que l'équilibre d'adsorption est atteint, la variation de pression est mesurée. La différence entre les quantités d'azote en phase gazeuse avant et après adsorption représente la quantité adsorbée par le solide.

Les différents procédés utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température sont fondés sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, plus connus généralement sous les initiales BET, et datant de 1938.

Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide.

L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide -dite équation BET- permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche : Vm. Une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation :

$$S_{BET} = \frac{6.022\,10^{23}}{22414} V_m \sigma_m$$

Où : $S_{B.E.T}$ est l'aire spécifique totale de l'échantillon en (m^2/g)

σ_m est l'aire occupée par une molécule adsorbée ($m^2.g^{-1}$)

La molécule d'azote est caractérisée par une surface de 16,2 A^2. Cette valeur est donnée pour une température de 77 K.

Principe de fonctionnement et appareillage [1 a]

L'appareil utilisé est un porosimètre de marque COULTER SA3100 disponible au laboratoire de catalyse de l'université de Strasbourg. Le schéma de fonctionnement est présenté sur la figure 1.

La réalisation d'une mesure s'effectue selon les opérations suivantes :

1. Préparation de l'échantillon

Le but est d'évacuer les molécules d'eau ou de CO2 qui se sont déposées dans la structure poreuse de l'échantillon.

Pour cela, on procède à un dégazage de l'échantillon sous vide et à température appropriée (en prenant soin de respecter les propriétés physiques de l'échantillon) ; puis, la masse de l'échantillon dégazé est notée afin de l'introduire dans le calcul final de la surface spécifique.

2. Réfrigération

Lorsque l'échantillon est préparé, le porte-échantillon est mis en place sur le poste d'analyse, et est immergé dans un bain réfrigérant (de l'azote liquide).

On détermine, à l'aide de l'hélium, le volume mort, c'est-à-dire le volume du porte-échantillon non occupé par l'échantillon lui-même (l'adsorption de l'hélium à la surface de l'échantillon à basse température est considérée comme négligeable).

3. Injection de l'adsorbat

La méthode classique utilise comme adsorbat l'azote, à la température d'ébullition de l'azote liquide sous pression atmosphérique ; elle emploie des mesures volumétriques pour déterminer les quantités de gaz adsorbées en fonction de la pression d'équilibre.

L'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de quantités connues d' azote dans le porte-échantillon.

A chaque étape, l'adsorption du gaz par l'échantillon se produit et la pression dans le volume isolé chute jusqu'à ce que l'adsorbat et le gaz restant soient en équilibre.

Ces mesures successives de quantités adsorbées et de pressions d'équilibre permettent de construire l'isotherme d'adsorption ainsi que l'équation BET correspondante ; ce qui donne enfin accès à la valeur de la surface spécifique de l'échantillon...

La préparation de l'échantillon s'effectue avec le four et la pompe à vide intégrés.

Un jeu complet de cellules de mesures est disponible, offrant la possibilité d'analyser des échantillons sous forme de poudres ou de fragments.

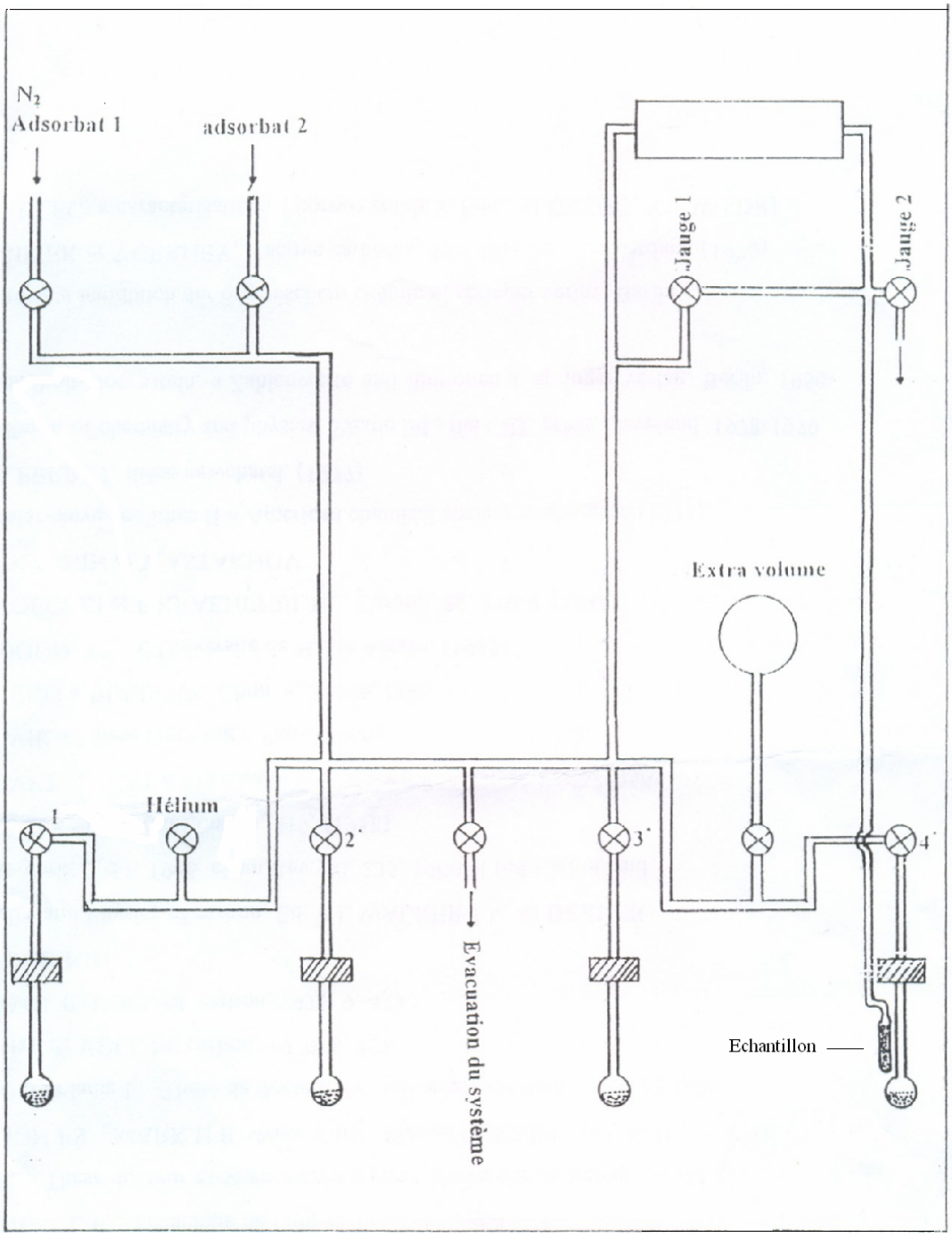


Figure 1 : Schéma d'un appareil B. E. T.

II. Microscopie électronique à balayage (MEB) [2 a]

Principe de la méthode

Le microscope électronique à balayage (MEB) fournit des informations sous forme d'image résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec le volume de l'échantillon étudié.

Le principe consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives (balayage). Les électrons réémis permettent de former l'image de la surface, tandis que les rayons X donnent des indications sur la composition chimique de celle-ci.

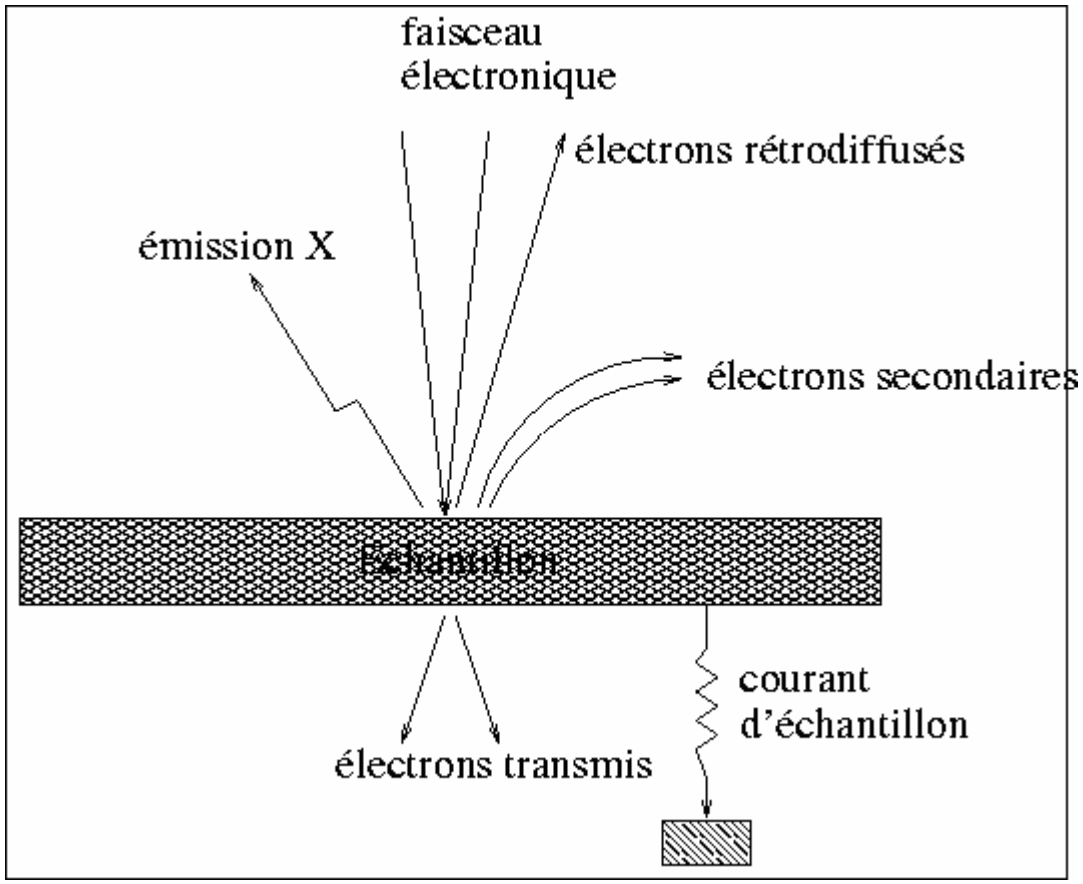


Figure 2 : Interaction entre l'échantillon et le faisceau d'électrons

Le microscope électronique à balayage est constitué d'une enceinte sous vide où un faisceau d'électron est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier.

Le faisceau d'électrons focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot), est déplacé ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire.

La source des électrons incidents est un filament de tungstène parcouru par un courant de chauffage. Une plaque percée est portée à une tension de quelques centaines de volts (Wehnelt) est placé à proximité de la pointe du filament. Les électrons sont accélérés par une par une deuxième plaque percée et portée à un potentiel ajustable (de 05 à 30 kV). Le flux d'électrons est ensuite limité par les diaphragmes et focalisé sur l'échantillon à l'aide de différentes bobines électromagnétiques. Des bobines déflectrices en x et en y permettent de déplacer le pinceau électronique à la surface de l'échantillon.

Principe de fonctionnement

Le microscope que nous avons utilisé est de marque Philips (disponible au niveau de la faculté de GMGP de l'USTHB). Il possède trois détecteurs :

- un détecteur d'électrons secondaires
- un pour les électrons réémis
- un pour les photons X.

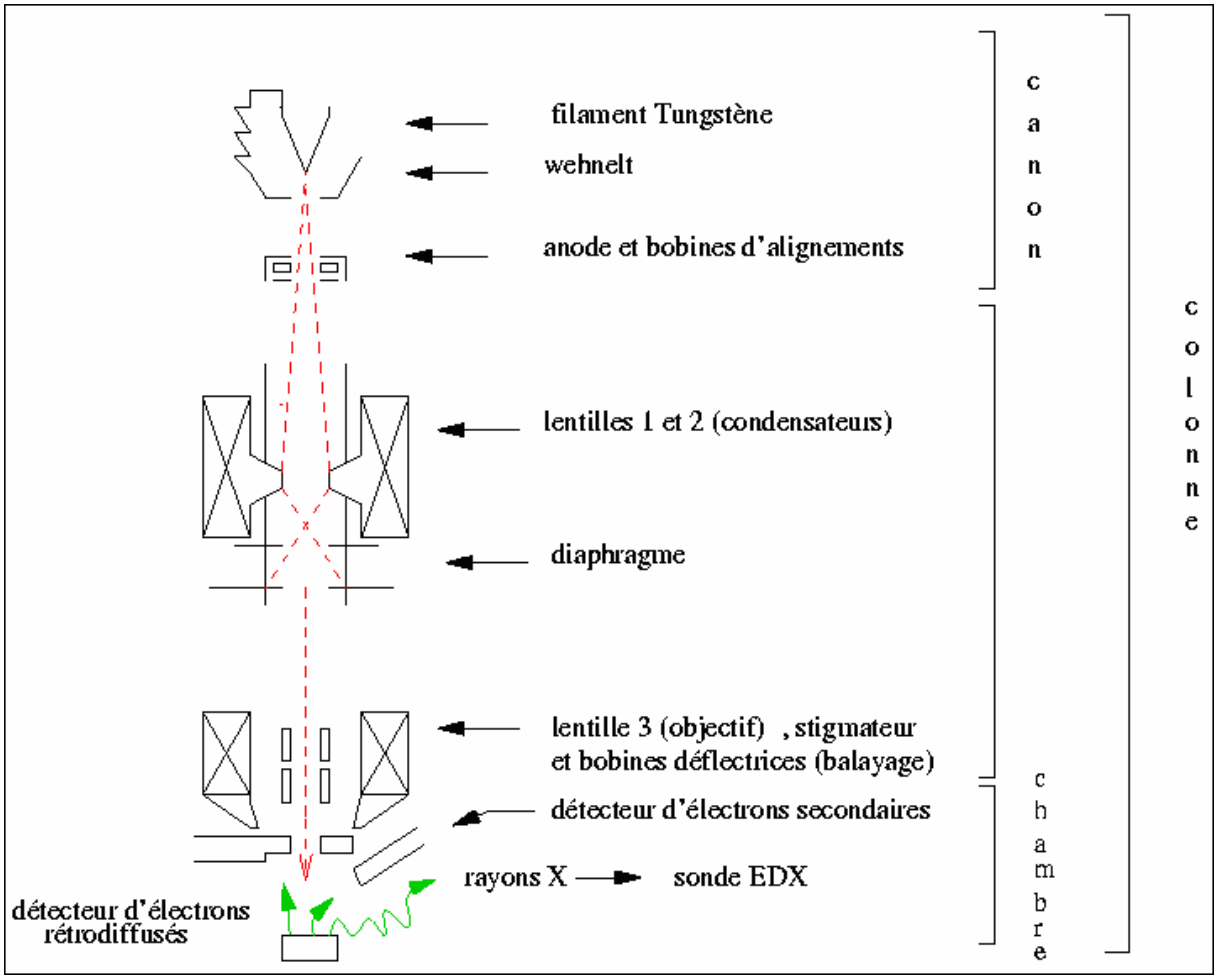


Figure 3: Schéma de principe du MEB

Les électrons réémis, d'énergie cinétique élevée et issus d'une profondeur d'émission de l'ordre de 10 à 100 nm, fournissent des renseignements sur la composition chimique de l'échantillon et des images en contraste de numéro atomique (la quantité d'électrons réémis croit avec le numéro atomique des atomes cibles.

Lorsque un électron incident éjecte un électron d'une couche interne d'un atome, celui-ci devient excité. L'atome revient à son état fondamental par des transitions électroniques, libérant l'énergie correspondante notamment sous forme de *rayons X*. L'ensemble de ces transitions définit un spectre discret de raies X, dont les longueurs d'onde et les énergies sont caractéristiques de l'élément excité ce qui conduit à la composition élémentaire dans le volume de l'échantillon considéré.

La détection des rayons X se fait en fonction de l'énergie (spectrométrie à dispersion, EDS) des rayons X.

III. DIFFRACTION DES RAYONS X [3 a]

Principe de la diffraction des rayons X

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses, certains contiennent plus d'atomes que d'autres selon la formule chimique du minéral.

Ces plans sont séparés par des distances réticulaires caractéristiques (*d*) selon la nature du cristal ou du
minéral considéré. Trois ou quatre distances réticulaires ainsi que la connaissance du groupe d'espace déterminant les symétries dans la maille permettent une reconstitution du réseau cristallin du minéral considéré.
Avec un rayonnement de longueur d'onde λ suffisamment petit (quelques Angströms, domaine des rayons X), on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires. Cette diffraction est d'autant plus intense que le plan est « dense » c'est-à-dire riche en électrons.

Dispositif expérimental

Les diagrammes de poudre ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre MP-SIEMENS (université Essania d'Oran. Ce diffractomètre se compose d'un goniomètre monté verticalement sur un générateur de rayons X et des suprastructures nécessaires à la mesure (figure 5). Le goniomètre positionne l'échantillon qui subit une rotation à vitesse angulaire constante. Le rayonnement issu du tube à rayons X est diffracté par l'échantillon puis capté par un détecteur (compteur à scintillations de type NIM avec lequel les rayonnements de longueur d'onde de 0,01 à 0,27 nm peuvent être mesurés). Ce détecteur raccordé à l'électronique de mesure tourne autour de l'échantillon à une vitesse angulaire double de celle de l'échantillon. Nous avons utilisé la radiation Kα1 du cuivre (λ = 1,5405 Å) sélectionnée à l'aide d'un monochromateur à lame de graphite.

Le diffractomètre, piloté par un calculateur, permet l'acquisition des résultats et leur représentation graphique (position angulaire et intensité des pics) à l'aide d'un enregistreur à tracé continu.

L'intensité du rayonnement diffracté est mesurée par un détecteur couplé à une électronique de mesure. Un goniomètre indique la position angulaire 2θ. Toutes les références des structures cristallines sont disponibles dans les fiches ASTM (*American Society for Testing Materials*).

L'échantillon à analyser se présente sous forme de poudre fine formée de cristaux que l'on a obtenue après broyage dans un mortier en agate. Cette poudre est déposée sur une lame de verre et étalée uniformément en une couche mince, pour obtenir une épaisseur inférieure à 0,1 mm.

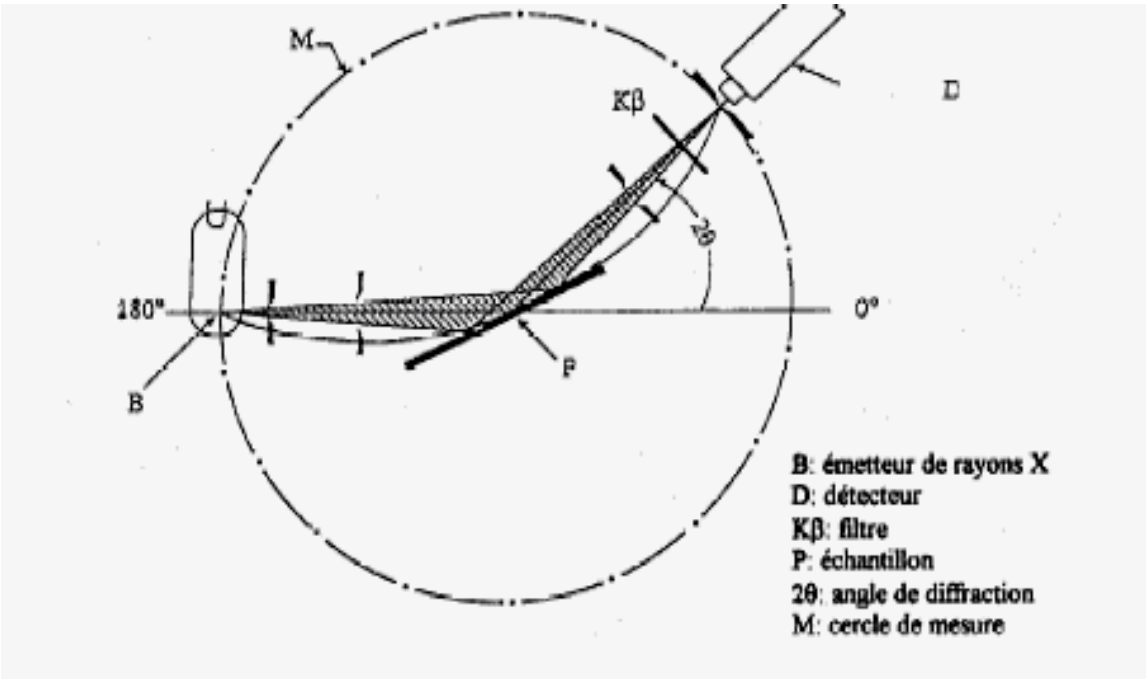


Figure 4 : Dispositif expérimental de l'analyse par diffraction de rayons X.

IV. Spectroscopie infra-rouge [4 a et 5 a]

Principe de la méthode

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation conformationnelle et structurale des matériaux analysés.

Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire.

Cette méthode d'analyse vibrationnelle est qualitative. Les spectromètres mesurent les nombres d'onde (en cm^{-1}) et l'atténuation de l'énergie de
la radiation que l'échantillon absorbe, permettant une identification des groupements chimiques.

Le phénomène de l'adsorption dans le domaine de l'infra-rouge est lié aux vibrations de l'énergie de vibration moléculaire. Ces vibrations, qui impliquent une variation du moment dipolaire, créent un champ électromagnétique périodique qui absorbe la radiation électromagnétique de même fréquence.

Appareillage

Un spectroscope infra-rouge comprend cinq parties :

- la source : on utilise un solide incandescent chauffé électriquement de 1200 à 1500 °C ;
- le photomètre avec son aire d'échantillonnage ;
- le monochromateur qui, grâce à son système dispersif, permet de ne sélectionner qu'une bande étroite du spectre traversant la fente de sortie jusqu'au détecteur. L'élément dispersif peut être un prisme ou un réseau ;
- Le détecteur : c'est un thermocouple qui transforme la radiation électromagnétique en énergie électrique. La radiation incidente élève la température de la soudure chaude, ce qui entraîne une augmentation de la différence de potentiel aux bornes ;
- L'enregistreur est intégré à l'appareil, fournit la transmission en ordonnée et la largeur en abscisse.

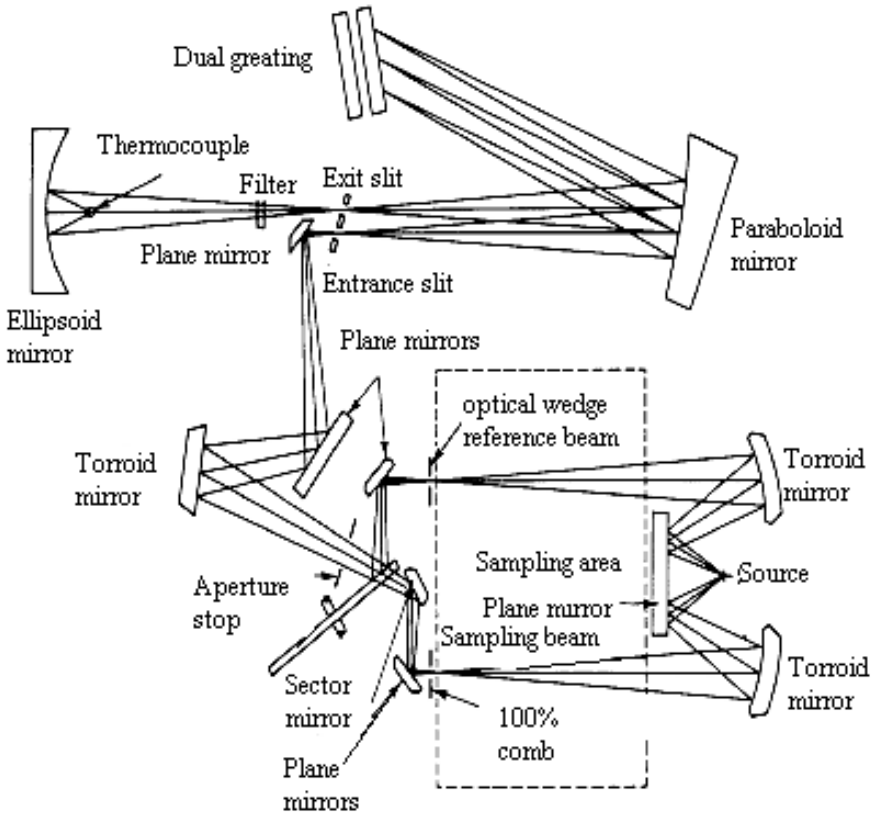


Figure 5 : Spectromètre infra-rouge

V. Spectroscopie à plasma (ICP MS) [4 et 6bis]

Principe de la méthode

La concentration résiduelle en métaux lourds est déterminée par spectroscopie d'émission à plasma.
La méthode est basée sur la décomposition de rayonnements électromagnétiques émis selon différentes longueurs d'onde (on obtient les graphiques de l'intensité du rayonnement en fonction de la longueur d'onde).

La spectroscopie à plasma induit par couplage inductif (ICP) est une méthode spectroscopique dans laquelle l'atomisation se fait par plasma d'argon.
Un plasma est un mélange gazeux conducteur contenant une quantité appréciable de cations d'argon et d'électrons.

La source de puissance utilisée pour la génération du plasma est un ensemble de puissants générateurs de fréquences radio.

Les ions d'argon, une fois formés, sont capables d'absorber ce qu'il faut de puissance pour maintenir la température à une valeur telle que toute ionisation ultérieure entretienne indéfiniment le plasma.

Les atomes de l'échantillon passet dans une zone du plasma où la température est comprise entre 6000 et 10000 K. il en résulte une atomisation complète de l'échantillon.

Ces atomes sont excités par énergie thermique ou électrique. La relaxation de l'échantillon vers l'état fondamental libère de l'énergie sous forme de photons de rayonnement électromagnétique dont on enregistre le spectre.

Principe de fonctionnement

L'analyse des échantillons par la méthode ICP-MS se déroule en quatre étapes :

- introduction-nébulisation ;
- ionisation ;
- séparation en masse et charge ;
- détection.

Un passeur automatique d'échantillons (type AS 90) couplé à une pompe péristaltique introduit la solution dans une chambre de vaporisation où le nébuliseur la transforme en un aérosol liquide composé de micro-goutelettes à l'aide d'argon gazeux. L'aérosol ainsi formé est envoyé dans une torche à plasma d'argon (15 l/.min) à très haute température suffisante pour vaporiser, dissocier, atomiser et ioniser complètement la plupart des éléments.

Une partie de ce plasma (10%) est échantillonnée par un premier orifice de 1 mm de diamètre environ au sommet d'un cône en nickel ou en platine (" le sampler "), puis se détend sous l'effet du vide modéré (1-2 mbar) qui règne dans une chambre de pompage différentiel (qui permet de passer de la pression atmosphérique au vide secondaire du spectromètre de masse) et passe ensuite dans un deuxième orifice (" le skimmer "). Un système de vide différentiel accélère les ions du plasma vers un ensemble de lentilles électrostatiques qui extrait les ions chargés positivement et les transporte vers un filtre de masse quadripôlaire.

Ce filtre de masse transmet seulement les ions présentant un rapport masse sur charge particulier, déterminé en fonction de la fréquence appliquée au quadripôle. Le principe du spectromètre est basé sur la séparation des éléments en fonction de leur charge et de leur masse. Les quatre barres cylindriques qui composent le spectromètre sont séparées en deux paires opposées et soumises à un courant continu (DC) et alternatif (RF). Les deux paires ont des tensions continues opposées et des tensions alternatives de même amplitude et de

signe opposé. Dans le plan formé par la paire positive les ions légers sont trop déviés et heurtent les barres L'ion à analyser et ceux ayant une masse supérieure restent entre les deux barres. Dans ce plan le quadripôle joue le rôle de filtre passe-haut. Dans le plan de la paire négative, ce sont les ions lourds qui sont déviés, ce qui équivaut à un filtre passe-bas. En combinant ces deux filtres, seuls les ions ayant le rapport m/z (masse/charge) désiré seront transmis au détecteur.

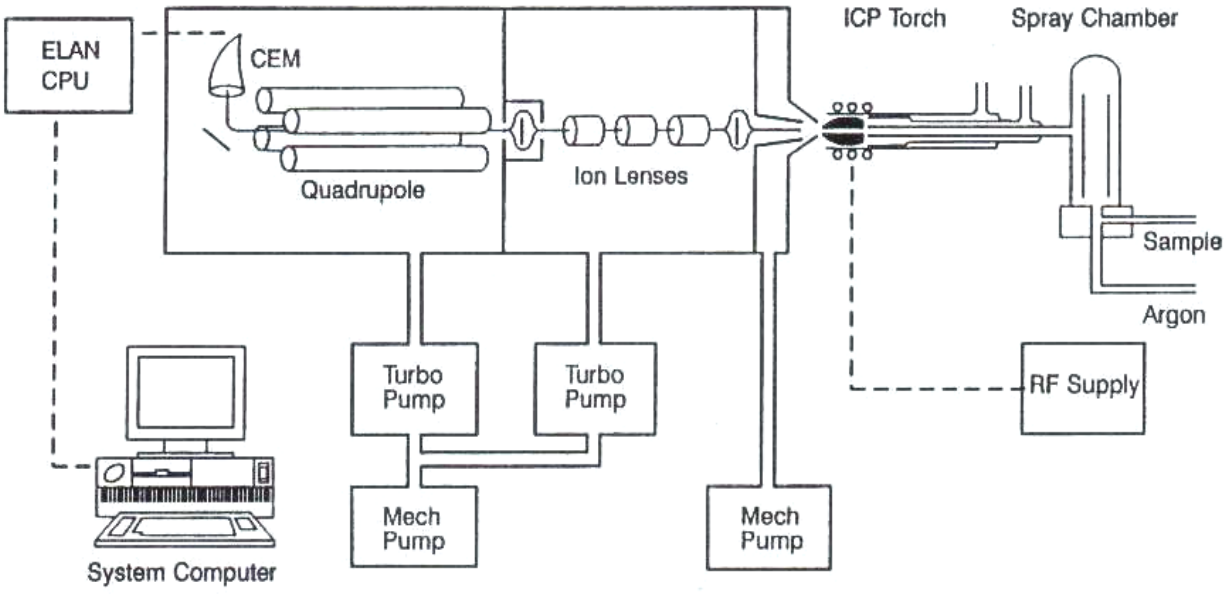


Figure 6 : Schéma de principe de l'appareil Perkin Elmer

La partie détection s'effectue grâce à un multiplicateur d'électron à dynodes discrètes. Pour la détection des ions positifs, une série de dynodes est soumise à une tension négative de quelques milliers de volts. A la sortie du quadripôle, un ion positif, attiré par la tension négative, heurte la surface semi-conductrice de la première dynode. Cet ion positif provoque l'émission d'un ou de plusieurs électrons secondaires qui heurtent à nouveau la paroi de la deuxième dynode : un effet " boule de neige " se produit. A l'extrémité de la série de dynodes, pour un ion qui heurte le détecteur, environ 108 électrons atteignent un collecteur équipé d'un préamplificateur. Le signal se traduit en nombre de coups, une interface informatique assure le transfert des données afin qu'elles soient traitées. Pour un isotope donné, le nombre d'ions mesuré permet de calculer directement la concentration de l'élément analysé grâce à un logiciel permettant le traitement quantitatif et qualitatif de l'enregistrement. Les nombres de coups sont convertis en concentrations.

BIBLIOGRAPHIE

[1 a]. www.BECKMANCOULTER.COM
[2 a]. www.enpc.fr/cergrene/HomePages/tassin/mesenv/terrain8.com
[3 a]. J.-P. Eberhart, Analyse Structurale et Chimique des Matériaux, Dunod Bordas, Paris 1989
[4 a]. Skoog, West et Holler, Chimie analytique, Editionde Boeck Université, Italie, 1997.
[5 a]. D. R. Browning, Edition Masson CTE, Paris, 1994.
[6 a]. www.Sdt.univ.brest.fr/ICPMS/ICPfr.html.