

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA



Faculté des sciences

Département de chimie

## MEMOIRE DE MASTER

Option : chimie moléculaire des complexes métalliques

ADSORPTION DU CADMIUM SUR UN ADSORBANT  
PRÉPARÉ A PARTIR D'UN RÉSIDU LIGNO-CELLULOSIQUE  
-NOYAUX DE DATTES-

Par

**Yamna BOUAZZA**

Devant le jury composé de :

Y. BAL	Professeur, U. de Médéa	Président
D. GHERNAOUT	Maître de conférence, U. de Blida	Examineur
B. BOUZID	Maître de conférence, U. de Blida	Rapporteur

Blida, juin 2009

MA-540-05-1

## RESUMÉ

Avec l'essor et le développement du secteur industriel, le problème de la pollution reste le sujet d'intérêt de nombreux scientifiques, puisqu'il touche plusieurs secteurs vitaux. Dans ce travail, nous nous intéressons aux ressources en eau polluées par les substances chimiques qui peuvent causer divers problèmes de santé. Dans ce contexte, les adsorbants sont très utilisés industriellement pour l'élimination des composés indésirables et des gaz.

Notre travail présente un double aspect environnemental, d'une part une valorisation de sous produits naturels en l'occurrence les noyaux de dattes, et d'autre part, préparation de l'adsorbant issu de ces noyaux par activation chimique par l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) concentré, ainsi l'étude de ses caractéristiques différentes telles que le microscope électronique à balayage (MEB), le point de la charge nulle (PCN) (2.81), l'indice d'iode (558.38 mg/g), l'indice de bleu de méthylène (85.75%), le titrage de Boehm (148 meqg/100g), la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la diffraction aux rayons X (DRX) et la mesure de la densité.

Enfin, un test d'adsorption (effet de temps de contact, effet de pH) est effectué sur un métal lourd toxique: le cadmium.

## ABSTRACT

With the rise and the development of the industrial sector, the problem of pollution remains the subject of interest of many scientists, since it touches several vital sectors. In this work, we are interested in the water resources polluted by the chemical substances, which can cause various problems of health. In this context, the adsorbents are very much used industrially for the elimination of the undesirable compounds and gases.

Our work presents a double environmental aspect, on the one hand, a valorization of under-natural products in fact the cores of dates, and on the other hand, the preparation of the sorbent resulting from these cores by chemical activation with concentrated sulfuric acid  $H_2SO_4$ , and the study of its different characterizations such as MEB, point of zero charge (PZC) (2.81), iodine number (558.38mg/g), methyl blue number (85.75%), Boehm titration (148meqg/100g), FTIR characterization, DRX and the effect of density.

Finally, the prepared sorbent was tested in terms of contact time effect and pH effect with one of the most toxic heavy metals: cadmium.

## ملخص

مع انطلاق التقدم الصناعي يعتبر مشكل التلوث الهاجس الأكبر الذي يحضى باهتمام كثير من الباحثين لأنه يمس العديد من القطاعات الحية.

نهتم في هذا البحث بالمياه الملوثة ببعض المواد الكيميائية و التي من شأنها أن تتسبب في العديد من المشاكل الصحية. تعتبر المواد المازة المصنعة الأكثر استعمالا من أجل إزالة المواد غير المرغوب فيها وكذا الغازات.

نتناول في هذا البحث محورين أساسيين بيئين :

يهدف الجانب الأول إلى تثمين المواد الطبيعية و على وجه الخصوص نوى بعض التمور ، ومن الجانب الثاني ، دراسة كيفية تحضير المواد المازة المستخلصة من هذه النوى عن طريق تفعيل كيميائي بواسطة حمض الكبريت المركز  $H_2SO_4$  و كذا دراسة خصائصها المتعددة و على رأسها التحليل بالمجهر الالكتروني، نقطة الشحن المعدومة (2.81) ، عامل اليود (558.83مغ /غ) ، عامل أزرق الميثيلان (85.75%)، تعديل بوم (148 م مكافئ غ /100غ)، التحليل بالأشعة ما فوق الحمراء ؛ الأشعة أكس بالإضافة إلى دراسة الكثافة التجريبية.

تتطرق المادة الممتزة المحضرة إلى عوامل مؤثرة على الامتزازية (عامل الوقت، عامل pH) بالنسبة للمعدن الثقيل الكاديوم Cd .

## REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur A. BELAHOUACHE maître de conférences de l'université de Blida pour m'avoir accueillie au sein de Laboratoire au Département de Chimie dont ce travail est réalisé.

Je tiens également à exprimer tous mes sincères remerciements à mon rapporteur Monsieur B. BOUZID, Maître de Conférences à l'université de Blida pour avoir dirigé ce mémoire de master. Ses compétences scientifiques, ses encouragements dans mes moments de doute et la confiance qu'il m'a accordée m'ont permis de mener à bien ce travail. Je tiens encore à lui exprimer ma profonde gratitude pour son aide et tous ses précieux conseils.

Je suis très honorée de la présence au titre de président Monsieur Y. BAL professeur à l'Université de Médéa et Monsieur D. GHERNAOUT Maître de Conférences à l'Université de Blida comme examinateur.

Un grand merci à Monsieur R. BELAL Professeur à l'Université de Blida, Monsieur R. AIAD et Monsieur K. BAL Professeur à l'Université de Blida.

Je tiens aussi à remercier Madame H. ALIOUAT et Madame S. CHIBI sans oublier Monsieur S. ABBAS.

Un merci tout particulier à mes ami(e)s.

Je tiens enfin à exprimer toute ma gratitude à ma famille dont le soutien a été essentiel tout au long de mes études, et tout particulièrement au cours de ce travail. A mes parents et surtout à ma mère que Dieu la bénisse, à ma chère sœur Souhila ainsi que son mari, à mes neveux : Ahmed, Boualem, Billel et surtout pour mon cher Abdelraouf pour leur aide et leurs encouragements de tous les jours.

# TABLE DES MATIERES



RESUME  
REMERCIEMENTS  
TABLE DES MATIERES  
LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION .....8

## CHAPITRE 1 : ADSORPTION

1.1 Introduction .....9  
1.2 Types d'adsorption .....9  
1.3 Principe .....10  
1.4 Facteurs influençant .....11  
1.5 Avantages et inconvénients .....12

## CHAPITRE 2 : MATERIAUX ADSORBANTS

2.1 Introduction .....13  
2.2 Structure d'un adsorbant .....13  
2.3 Caractéristiques .....14  
    2.3.1 Propriétés physiques .....14  
    2.3.2 Propriétés chimiques .....15  
2.4 Préparation des adsorbants .....16  
2.5 Propriétés de l'adsorbât .....17  
2.6 Types d'adsorbant .....17  
    2.6.1 Adsorbants carbonés (charbon actif) .....17  
    2.6.2 Autres adsorbants .....19  
2.7 Précurseur utilisé .....19

## CHAPITRE 3 : POLLUTION PAR METAUX

### LOURDS

3.1 Introduction	.....22
3.2 Métaux lourds	.....22
3.3 Cadmium	.....23

## CHAPITRE 4 : MATERIELS ET METHODES

4.1 Introduction	.....27
4.2 Préparation de l'adsorbant	.....27
4.2.1 Echantillonnage	.....27
4.2.2 Activation chimique	.....27
4.2.3 Reflux	.....28
4.3 Techniques de caractérisation	.....29
4.3.1 Types d'analyse utilisés	.....29
➤ Spectrométrie UV-visible	.....29
➤ Spectrométrie IRTF	.....30
➤ Diffraction des rayons X (DRX)	.....30
➤ Spectrométrie d'absorption atomique de flamme (SAAF)	.....31
➤ Microscope électronique à balayage (MEB)	.....31
4.3.2 Indice d'iode	.....32
4.3.3 Indice de bleu de méthylène (BM)	.....32
4.3.4 Dosage de Boehm	.....33
4.3.5 Titrage de masse (PCN)	.....34
4.3.6 Densité apparente	.....35
4.3.7 Test d'adsorption (effet de temps de contact, effet de pH)	.....37

CHAPITRE 5 : RESULTATS ET DISCUSSIONS	.....38
---------------------------------------	---------

CONCLUSION	.....46
------------	---------

REFERENCES	
------------	--

APPENDICES	
------------	--

## LISTE DES ABREVIATIONS

- MEB : microscope électronique à balayage
- BM : bleu de méthylène
- ND : noyaux de dattes
- NDT : noyaux de dattes traités
- NDB : noyaux de dattes brutes
- PCN : point de charge nulle ou (PZC) : point of zero charge
- T : température (C°)
- t : temps (h,min)
- h : heure
- % : Pourcentage
- Cd : cadmium
- HCl : acide chlorhydrique
- NaOH : la soude
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : acide sulfurique
- CCl<sub>4</sub> : tétrachlorure de carbone
- CO<sub>2</sub> : dioxyde de carbone
- SAAF : spectrométrie d'absorption atomique de flamme
- IRTF : spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier
- DRX : diffraction aux rayons X



## INTRODUCTION

De nos jours la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des adsorbants à partir de matières non classiques, concrètement à partir des déchets végétaux qui sont des dérivés ligno-cellulosiques tels que les noyaux de fruits.

Elaborer des adsorbants à partir des déchets végétaux est intéressant du point de vue économique car c'est à partir de transformations simples qu'est effectuée une application directe de ces matériaux de base [1].

Ces adsorbants sont utilisés à leurs tours dans les filières de traitement des eaux, purification de produits, adsorption de gaz etc. L'emploi de ces supports filtrants ou adsorbants dans les domaines cités, nécessite cependant une connaissance de structure et de texture du matériau fabriqué à savoir son humidité, taux de cendre, pH, surface spécifique, volume poreux etc. La connaissance de ces paramètres de caractérisation aide à l'explication des phénomènes qui régissent l'efficacité et la durabilité de l'adsorbant utilisé [2].

Ce présent travail porte sur la caractérisation et l'étude de l'efficacité adsorbante d'un adsorbant issu de noyaux de dattes provenant du sud Algérien. L'adsorbant visé par cette fabrication est traité chimiquement à l'acide sulfurique.

L'adsorbant obtenu est caractérisé par différentes analyses telles que : microscope électronique à balayage (MEB), spectrométrie IRTF, diffraction aux rayons X (DRX), mesure de la densité, titrage de Boehm, titrage de masse PCN, indice d'iode et celui de bleu de méthylène (BM).

Enfin, un test d'adsorption (effet de pH, effet de temps de contact) est réalisé sur l'un des métaux lourds qui est le Cadmium.

Le mémoire se scinde en trois parties :

- Préparation d'un adsorbant par activation chimique
- Caractérisations de l'adsorbant obtenu
- Test d'adsorption sur métaux lourds (Cadmium)

## CHAPITRE 1

---

### ADSORPTION

#### 1.1 Introduction:

L'adsorption est un phénomène exothermique qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide). Il a son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées, liquides ou solides. Une molécule attirée inégalement par les autres molécules des deux phases trouvera une position énergétiquement favorable à la surface de la phase qui l'attire le plus ; celle-ci sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbante, il y a absorption. Les cristaux constituent des édifices suffisamment rigides et stables pour que, le plus souvent, les molécules adsorbées ne modifient pas leur structure en surface : on s'intéressera alors surtout aux propriétés des molécules à l'état adsorbé. Par contre, la manifestation essentielle de l'adsorption à la surface des liquides est de modifier leur tension superficielle. Bien que les phénomènes fondamentaux soient les mêmes, l'adsorption se manifeste différemment sur les solides et sur les liquides [3].

#### 1.2 Les types d'adsorption :

L'adsorption peut être positive ou négative [4] :

- Adsorption positive : les molécules vont de la solution vers la surface adsorbante.
- Adsorption négative : les molécules vont de la surface adsorbante vers la solution.

##### 1.2.1 Adsorption chimique (ou chimisorption) :

Ce phénomène est appelé aussi adsorption spécifique parce qu'il est dû à des sites chargés sur la surface de l'adsorbant. Les sites exercent des forces

importantes sur les molécules. La capacité d'adsorption est directement liée au nombre de sites par unité de surface.

Cette dernière résulte des liaisons chimiques de nature :

- Liaison hydrogène
- Liaison  $\pi$
- Liaison de valence
- Liaison de covalence
- Echange d'ions [4].

### 1.2.2 Adsorption physique (ou physisorption) :

Elle est plus générale, appelée aussi adsorption non spécifique. Les liaisons sont moins fortes. Cette adsorption est reliée à la surface. Elle met en jeu des forces du type Van Der Waals : Ce sont des forces électrostatiques entre les atomes, molécules qui produisent des dipôles. Ces énergies sont faibles (1 à 2 cal/mole) et diminuent rapidement en fonction de la distance molécule / surface. Ces forces sont d'autant plus importantes que la molécule est grosse. Ces forces sont additives c'est le phénomène primaire d'adsorption [4].

### 1.3 Principe :

Le principe de l'adsorption repose sur l'intervention d'un grand nombre de facteurs qui rendent l'étude d'un tel phénomène plus difficile à interpréter.

L'adsorption des mélanges liquides est similaire à l'adsorption des mélanges gazeux. Elle se distingue cependant par les caractéristiques suivantes :

- ❖ La pression n'est pas un paramètre important en phase liquide alors qu'elle est essentielle en phase gazeuse.
- ❖ Le recouvrement de la surface de l'adsorbant par les molécules d'adsorbat est total au contact d'une phase liquide, ce qui n'est jamais le cas en phase gazeuse [5].

Les interactions entre adsorbant et adsorbat sont plus souvent de nature électrostatique, donc faible et réversible. On parle alors de la physisorption, par opposition à la chimisorption, phénomène généralement irréversible qui fixe par liaison covalente l'adsorbat à l'adsorbant.

Le transfert des polluants est régi par trois phénomènes physico-chimiques : l'équilibre thermodynamique entre les deux phases qui exprime la limite du procédé, la cinétique de l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats. Plusieurs facteurs vont donc influencer sur ces phénomènes [6].

#### 1.4 Facteurs influençant sont :

Les facteurs influençant sont :

##### 1.4.1 Concentration :

Plus la concentration en gaz dans l'air est élevée, plus la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse d'adsorbant) est importante [6].

##### 1.4.2 Température :

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue. De plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption. Comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée vers les basses températures [6].

##### 1.4.3 Charge d'adsorbant :

La vitesse, la capacité et la chaleur d'adsorption diminuent lorsque la charge (fraction adsorbée) de l'adsorbant augmente.

Lorsqu'un adsorbant atteint la saturation, on procède généralement à sa régénération. A l'inverse de l'adsorption, cette opération de désorption est favorisée par les hautes températures et les faibles concentrations.

Cependant, il reste toujours une charge résiduelle de composé adsorbé qui réduit d'autant la capacité d'adsorption [6].

##### 1.4.4 Nature de l'adsorbât :

La nature chimique de l'adsorbat (polarité, polarisabilité,...) influe sur la quantité adsorbée. Plus la molécule est polaire plus elle est fortement adsorbée sur une surface polaire. De même la géométrie ou isomérisation des molécules (molécule ramifiée ou linéaire) peut faire varier l'adsorption [5].

#### 1.4.5 Propriétés d'adsorbant :

Les caractéristiques propres (surface spécifique, volume des pores,...) de l'adsorbant jouent un grand rôle dans le processus d'adsorption [5].

#### 1.4.6 La nature de l'adsorbant :

En général, il existe des solides polaires tels l'alumine, et le gel de silice adsorbant préférentiellement les substances polaires et des solides non polaires tel que le carbone qui adsorbe de préférence des substances non polaires [5].

#### 1.5 Avantages et inconvénients :

- ✓ L'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement des sources à débit presque nul ainsi qu'aux concentrations très faibles.
- ✓ L'adsorption permet d'apporter des réponses aux exigences réglementaires tant pour l'environnement que pour l'hygiène du travail.
- ✓ La physisorption est une technique non destructive ; elle trouve donc tout son intérêt technique et économique dans les applications d'épuration avec récupération du produit.

On retiendra comme inconvénient principal, la difficulté de détecter simplement le fonctionnement d'un adsorbant du fait de sa saturation, notamment sur les systèmes passifs [6].

### MATERIAUX ADSORBANTS

#### 2.1 Introduction :

Un adsorbant est un matériau poreux, c'est-à-dire qu'il possède des cavités ou des canaux, appelés pores, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique (figure 2.1).

Un adsorbant a le pouvoir d'éliminer, par adsorption, les espèces organiques et inorganiques indésirables responsables de la pollution de l'environnement. Il est admis que la surface spécifique importante et la structure poreuse de ce dernier sont des paramètres qui influent sur l'adsorption des polluants. Le rôle de la nature chimique de la surface est moins important.

Les adsorbants peuvent être fabriqués à partir de dérivés ligno-cellulosiques, tels que la noix de coco, les noyaux de dattes, de pêches, et d'olives, etc. Le choix de la matière première et du procédé d'activation a pour but principal d'obtenir un matériau ayant une très grande surface spécifique et une large porosité [6].

#### 2.2 Structure d'un adsorbant :

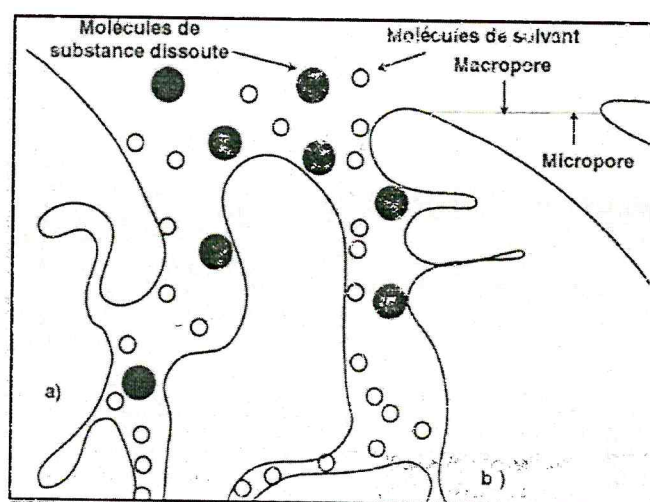


Figure 2.1 : Structure d'un bon adsorbant [4].

- a) Zone accessible aux molécules de solvant et aux molécules dissoutes.
- b) Zone accessible uniquement aux molécules de solvant.

## 2.3 Caractéristiques :

### 2.3.1 Propriétés physiques :

- Forme (granulés, poudres,...).
- Surface spécifique : Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse, généralement exprimée en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , représentant l'aire disponible pour adsorber une monocouche de molécules. Pour un charbon actif, cette aire spécifique est comprise entre 500 et 1500  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Ce sont essentiellement les micro- et mésopores qui créent de la surface (figure 2.2). Plus la surface d'adsorption est grande, plus la quantité de matière adsorbée est importante. Ce paramètre est obtenu en appliquant la théorie de Brunauer, Emmet et Teller, dite méthode BET, à partir des mesures effectuées par manométrie d'adsorption-désorption d'azote ou de  $\text{CO}_2$  [6].
- Le volume poreux : Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée, supposée liquide, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert débouche à la surface du grain et est donc accessible au fluide. Ce volume poreux est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte. Il est habituellement exprimé en centimètres cube par gramme d'adsorbant. Selon la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes : les macropores, les mésopores et les micropores [6].

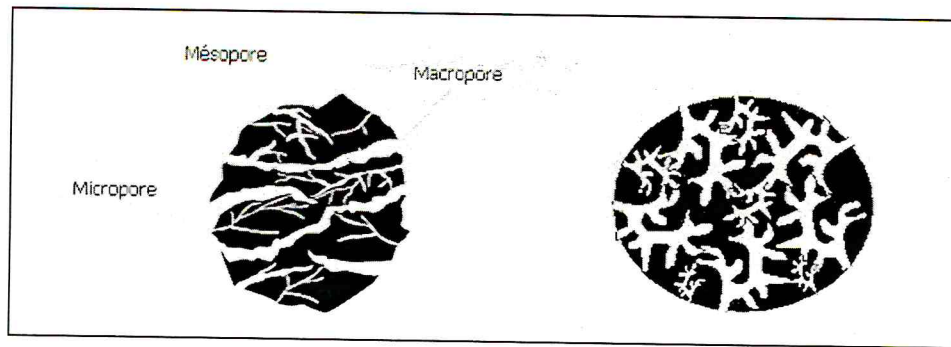


Figure 2.2 : Représentations schématisées d'un grain poreux.

Tableau 2.1 : Classification des différents types de pores [5].

Types de pores	Dimension des pores (Å°)
Ultramicropores	$\leq 7$
Supermicropores	$7 \text{ \AA}^\circ \leq \text{diam} \leq 20$
Micropores	$\leq 20 \text{ \AA}^\circ$
Mesopores	$20 \text{ \AA}^\circ \leq \text{diam} \leq 500$
Macropores	$> 500$

- Le degré d'activation (ou burn-off) : est un facteur important. Des burn-off inférieurs à 50 % sont synonymes de production de micro- et mésopores tandis qu'un degré d'activation supérieur conduit à la formation de macropores au détriment d'une microporosité [7].
- Densités (apparente et réelle) : La densité apparente est la masse de l'unité de volume du solide y compris le volume des pores. Elle est déterminée par la méthode de pycnomètre au benzène, tandis que la densité réelle, est déterminée par la méthode du pycnomètre à déplacement d'hélium [5].

### 2.3.2 Propriétés chimiques :

La majorité des caractéristiques chimiques d'un adsorbant est comme suit [6] :

- Affinités polaires (hydrophiles \ hydrophobes).
- Teneur en eau.
- Teneur en composés solubles.
- Teneur en gaz vecteur ( $O_2, \dots$ ).



## 2.4 Préparation des adsorbants:

L'adsorbant est capable d'adsorber une gamme variée de substances indésirables. La préparation consiste à créer des pores dans la matrice carbonée et à les rendre accessibles. En pratique on distingue deux méthodes [8] :

### ➤ Activation physique :

L'activation physique s'effectue entre 650°C et 900°C, sous atmosphère oxydante (Dioxyde de carbone, vapeur d'eau, ou un mélange des deux). En fonction du gaz oxydant utilisé, la structure poreuse de l'adsorbant obtenue peut différer. Par exemple, l'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges.

La température de gazéification influence le développement de la porosité. En effet, à basse température le développement de la microporosité sera favorisé au détriment de celui de la mésoporosité, tandis que pour de hautes températures on obtient une proportion plus grande de larges pores (mésopores). Plusieurs facteurs influencent cette étape de gazéification, et donc les caractéristiques finales des adsorbants, comme la présence d'impuretés inorganiques, la concentration en sites actifs de surface, la cristallinité et la structure du résidu carboné obtenu après pyrolyse.

### ➤ Activation chimique :

Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique s'effectue en même temps que la carbonisation sous atmosphère inerte entre 400°C et 600°C, après imprégnation du précurseur par un agent activant tel qu'un acide de Lewis ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ , ...), l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ou même des carbonates de métaux alcalins. Après réaction, le matériau est lavé abondamment à l'eau afin d'éliminer de la fibre toute trace d'agent chimique restant. Le traitement des précurseurs par cet agent activant améliore le développement de la structure poreuse.

En effet, avec l'acide  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , la microporosité du matériau sera prédominante, surtout pour de fortes concentrations en agent activant.

## 2.5 Propriétés de l'adsorbat :

Les propriétés physicochimiques de l'adsorbat sont [6]:

- Masse moléculaire : L'adsorption dans une même série de composés augmente avec le poids moléculaire. Cela s'explique par le fait que la molécule prend la place de plusieurs molécules d'eau. Il y a donc gain d'entropie.
- Structure moléculaire : Un paramètre important dans l'adsorption est la structure chimique de la molécule est la place des groupes fonctionnels. Quand une molécule n'est pas symétrique, l'adsorption n'est pas aussi bonne qu'avec une molécule symétrique.

Il existe d'autres propriétés telles que :

- Solubilité dans l'eau.
- Température.
- Point d'ébullition, etc.

## 2.6 Types d'adsorbant :

### 2.6.1 Adsorbants carbonés (charbon actif):

- ❖ Cette appellation regroupe les charbons actifs [6] qui se présentent sous forme de poudre, granulés ou extrudés. Le charbon actif est un composé complexe et hétérogène. La partie Combustible est constituée de molécules organiques à base de carbone, d'hydrogène et d'oxygène aux quelles s'ajoutent en proportion moindre du soufre et de l'azote ; Le charbon actif est caractérisé par sa surface spécifique, son volume de pores,.....
- ❖ La structure du charbon actif et du noir de carbone se rapproche de celle du graphite et plus exactement, de celle du charbon microcristallin (figure 2.3) [9].

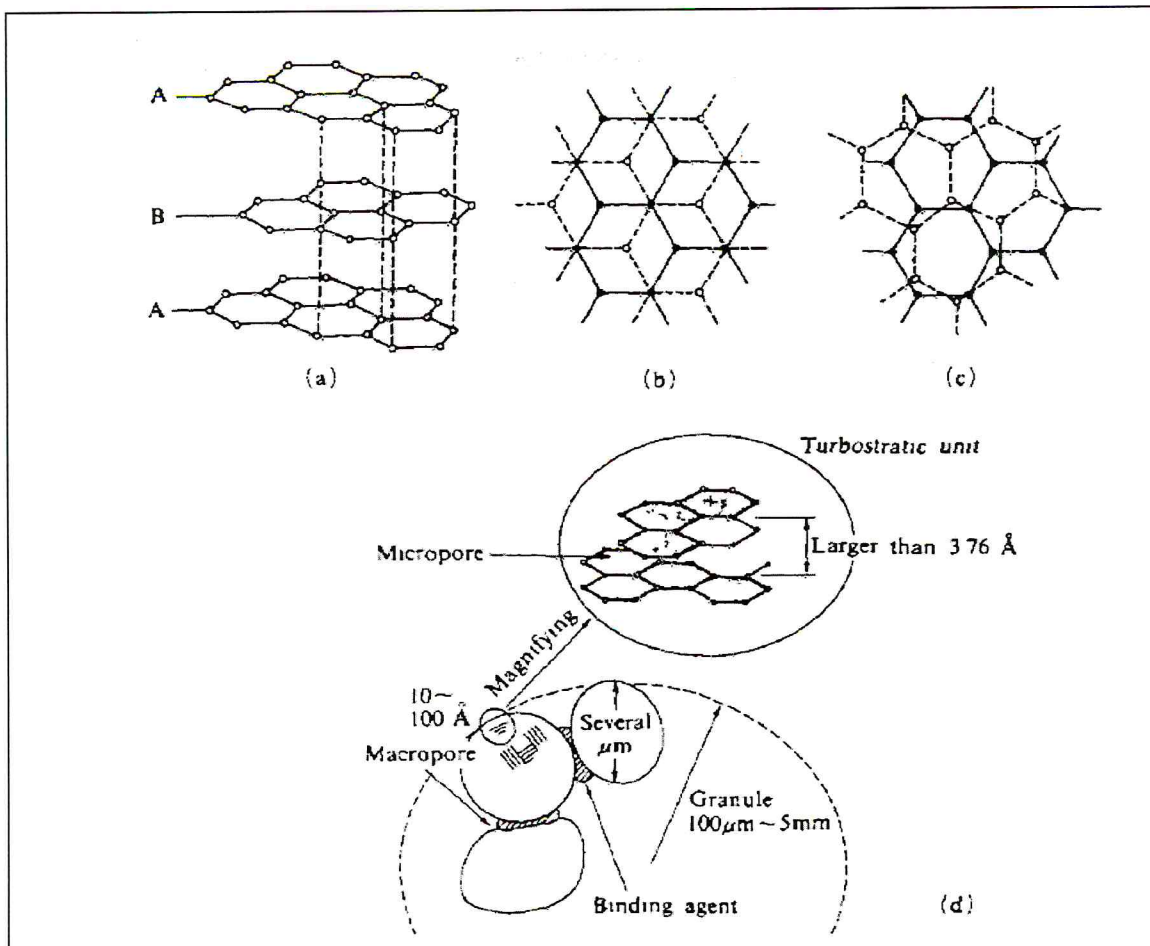


Figure 2.3 : Représentation schématique de la structure cristalline du graphite (a, b), structure turbostratique (c) et illustration du charbon actif en grain (d) [9].

- ❖ Des études en microscopie électronique ont établie un modèle pour la microstructure du charbon actif. Celle-ci se présente sous forme de paquets de feuilles de papiers froissés (figure 2.4) [5].

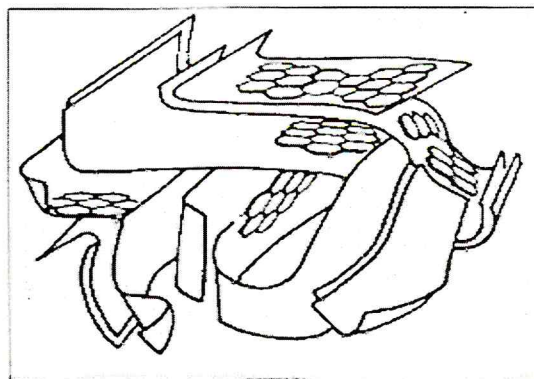


Figure 2.4 : Représentation de la microstructure du charbon actif [5].

❖ La fabrication du charbon actif se décompose en deux étapes:

Une première étape de calcination ou carbonisation (ou pyrolyse), à forte température, des produits constituant et une deuxième étape d'activation consiste à augmenter le pouvoir adsorbant, notamment en éliminant les goudrons qui obstruent les pores et ce selon deux procédés distincts : l'activation physique et chimique.

### 2.6.2 Autres adsorbants :

Il existe d'autres adsorbants tels que : les zéolithes, gel de silice, alumine active [6], etc.

### 2.7 Précurseur utilisé :

#### 2.7.1 Introduction :

Le palmier dattier constitue l'élément fondamental de l'écosystème oasien. Il joue un rôle primordial sur le plan économique grâce à la production de la datte et des sous-produits (pâtes, farine, sirop, vinaigre, levure, alcool, confiserie,...). Ces derniers représentent la base de l'alimentation humaine et animale des régions sahariennes. Le palmier dattier assure aussi la stabilité de la population saharienne et qui est estimée à 2.8 millions habitants. L'Algérie occupe le cinquième rang mondial avec une production annuelle de 430 000 tonnes [10].

#### 2.7.2 Aspect botanique du noyau de datte :

Le noyau ou le grain de datte, plus ou moins volumineux, entouré d'un endocarpe, est de forme allongée lisse ou pourvu de protubérances latérales en arêtes ou ailettes, avec un sillon ventral ; l'embryon est dorsal. La consistance est dure et cornée. Son poids moyen oscille autour du gramme ; il représente 7 à 30 % du poids de la datte (figure 2.5) [5].

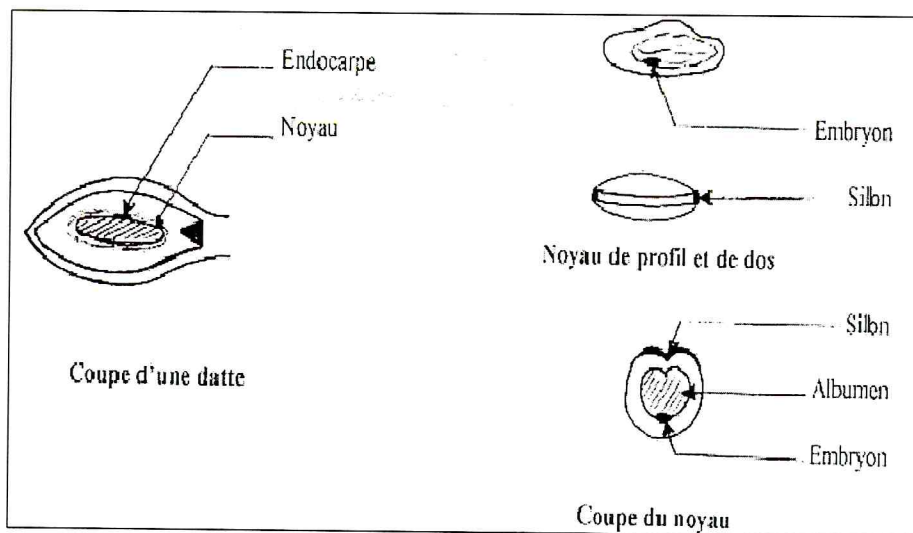


Figure 2.5 : Le noyau de datte [5].

### 2.7.3 Composition biochimique des noyaux de dattes :

La composition biochimique du noyau de datte est variable selon les variétés. Les résultats d'analyses effectuées sur deux variétés Algériennes sont résumés au tableau suivant [5]:

(a): matière fraîche.

(b): matière sèche.

Tableau 2.3: Composition biochimique des noyaux de dattes

Eléments	DEGLET-NOUR		GHARS	
	% de MF (a)	% de MS (b)	% de MF	% de MS
Humidité	15,76	-	9,00	-
Lipide	4,39	5,21	5,15	5,66
Protéines	10,71	12,71	13,65	14,90
Sucre totaux	11,75	14,06	8,88	9,74
Sucre réducteurs	6,50	-	4,70	-
Cellulose brute	37,00	43,92	33,00	36,26

Cendre	1,74	-	2,14	-
Sodium	0,20	-	0,26	-
Potassium	0,67	-	0,77	-
Calcium	0,23	-	0,32	-
Phosphore	0,32	-	0,45	-
Magnésium	0,06	-	0,07	-

Le tableau (2.3) montre que la cellulose est le principale constituant du noyau de datte, le taux de cendre est négligeable devant celui des substances organiques.

#### 2.7.4 La composition élémentaire (cendre, humidité) :

La composition en éléments principaux, le taux de cendres et l'humidité de noyau de datte sont donnés dans le tableau suivant [5]:

Tableau 2.4 : Composition élémentaire des noyaux de dattes.

Noyau de datte	Analyse élémentaire (%)					Cendres (%)	Eau (%)
	C	H	N	S	O		
						1,70	12,00
	12,31	6,73	0,98	0,25	45,54		

Il ressort du tableau (2.4) que la composition élémentaire de noyau de datte contient du carbone et de l'hydrogène en proportion appréciable, du soufre, et de l'azote en moindre quantité par contre, l'oxygène présent le plus grand pourcentage dans cette composition.

### POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS

#### 3.1 Introduction:

L'industrie a souvent privilégié les sites à proximité des fleuves pour trois raisons : pour le transport de matières premières, pour l'alimentation en eau, qui permet de refroidir les installations, et pour les possibilités de rejets des effluents industriels. Pendant des dizaines d'années, les fleuves ont hérité des rejets industriels et des eaux résiduaires industrielles, déchets liquides résultant de l'extraction ou de la transformation de matières premières, et de toutes les formes d'activité de production. Même si les principaux établissements industriels se sont dotés de stations d'épuration spécifiques, l'essentiel des rejets sont des rejets directs parfois appelés « rejets naturels » [11].

#### 3.2 Métaux lourds :

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, dotée d'un éclat particulier. Le métal est un bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie, l'orfèvrerie.... On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 grammes par cm<sup>3</sup>.

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles. On dit que les métaux sont présents « en traces ». Ils sont aussi « la trace » du passé géologique et de l'activité de l'homme.

Les métaux lourds (Cd, Pb, Ni,...) sont des micros-polluants de nature à entraîner les nuisances même quand ils sont rejetés en quantités très faibles (leur toxicité se développe par bioaccumulation). D'ailleurs, de petites quantités en proportion (mesurées en microgrammes par litre) sont souvent compensées par un effet volume compte tenu de l'importance des débits d'eau [11].

Dans notre étude, nous nous intéressons à l'un de ces métaux qui est le Cadmium.

### 3.3 Cadmium :

Le cadmium est un élément chimique de symbole «Cd» et de numéro atomique 48, anciennement appelé Carbonate de Zinc.

#### 3.3.1 Historique :

Le cadmium fut découvert en 1808 par Magnus Martin af Pontin, mais c'est en 1817 que l'Allemand Friedrich Stromeyer le prépara pour la première fois.

Le nom de Cadmium vient du latin *cadmia*, « calamine », ancien nom donné au carbonate de zinc – le cadmium était extrait de ce minerai aux environs de la ville de Thèbes, qui fut fondée par Cadmos, et dont la citadelle porte le nom de *kadmeia*, en français Cadmée [11].

#### 3.3.2 Origine du Cadmium :

On trouve principalement le cadmium dans la croûte terrestre. Il est toujours présent en combinaison avec du zinc. Une grande quantité de cadmium, environ 25 000 tonnes/an., est libérée dans l'environnement de façon naturelle. Environ la moitié de ce cadmium est libéré dans les rivières lors de l'usure de la roche et du cadmium est libéré dans les airs par les feux de forêts et les volcans. L'autre moitié vient d'activités humaines.

Des flux de déchets de cadmium provenant des industries finissent principalement dans les sols. Ces flux accompagnent par exemple la production de zinc (sous-produit inévitable de son extraction).

Une autre source importante d'émission de cadmium est la production de fertilisants non naturels à base de phosphate. Une partie du cadmium se retrouve dans le sol après que le fertilisant ait été appliqué sur les terres agricoles et le reste du cadmium se retrouve dans les eaux de surface quand les déchets provenant de la production des fertilisants sont rejetés par les entreprises de production. Le cadmium peut être transporté sur de longues distances lorsqu'il est absorbé par les



boues qui polluent alors les eaux de surface comme les sols [11].

### 3.3.3 Le cadmium : surtout apporté dans l'alimentation par les végétaux :

La spéciation du cadmium (Cd) est plus simple que celle du mercure ou du plomb car il ne possède qu'une seule forme ionique : le cation divalent :  $Cd^{++}$ , formé par la perte de deux électrons au niveau de la couche périphérique de l'atome neutre ( $Cd^0$ ).

Le cadmium à l'état élémentaire (atome) n'est pas toxique pour les organismes vivants mais il devient après transformation (chimique ou biochimique) à l'état d'entité ionisée (chargée positivement), le cation divalent  $Cd^{++}$ .

Le cadmium, à l'état de métal, sous forme divisée (poussières), peut pénétrer dans l'organisme par les voies respiratoires, déjà au niveau de la cavité nasale mais surtout dans le tractus pulmonaire (bronches, alvéoles pulmonaires). Dans l'appareil respiratoire, les particules de cadmium sont capturées par des cellules phagocytaires (macrophages) et oxydées à l'état de cation divalent ( $Cd^{++}$ ) qui peut ainsi passer dans le sang, se répartir dans l'organisme et entraîner des effets toxiques au niveau de différentes cibles (poumons, reins, os, prostate...).

De ce fait, le cadmium métallique et ses composés divalents présentent des propriétés toxiques très similaires, en particulier ces deux espèces sont classées cancérigènes chez l'Homme (groupe 1) par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC de Lyon, France).

La majorité du cadmium accumulé par l'Homme provient des activités agricoles (apport d'engrais phosphatés riches en cadmium, épandage de boues résiduelles dans les zones maraîchères) mais aussi des activités industrielles (métallurgie du zinc, du plomb...) dans certaines régions.

Le transfert du cadmium présent dans le sol vers les plantes peut être rapide. Ultérieurement, le cadmium (sous sa forme ionisée  $Cd^{++}$ ) passe facilement dans les animaux herbivores (bovins, chevaux...). C'est surtout l'apport d'origine alimentaire qui va contribuer majoritairement à l'augmentation du cadmium dans l'organisme. Cette charge pondérale en cadmium peut être augmentée par les habitudes tabagiques. Chez l'Homme, le cadmium s'accumule préférentiellement dans les reins (30 % de la charge corporelle) et secondairement dans le système osseux. L'essentiel de ce cadmium ingéré provient des végétaux à feuillage vert (salades, choux, épinards...) et, dans une moindre mesure, des céréales (riz...), des

champignons de Paris, ainsi que des abats animaux (rognons, foie...). L'apport du cadmium par le pain doit être très surveillé [12].

#### 3.3.4 Pollution par le Cadmium dans les écosystèmes aquatiques et chez l'homme:

Grâce à la mise en place de contrôles, peu de cadmium pénètre maintenant dans l'eau lors des rejets de déchets ou d'eaux usées provenant des particuliers ou des industries [11].

La sensibilité au cadmium varie entre les organismes aquatiques. Des concentrations supérieures à 3,3 mg/l sont en général mortelles. Au niveau subléta, des concentrations de 0,05 à 1,2 µg/l peuvent provoquer des effets physiologiques pour les larves de crustacés (respiration, stimulation enzymatique) et des inhibitions de croissance pour le phytoplancton.

Chez les crustacés exposés à des concentrations sublétales de 6,4 mg/l, la fertilité peut être affectée par une malformation de la carapace ; chez les poissons, le cadmium peut perturber l'équilibre ionique en altérant la perméabilité des membranes cellulaires. De manière générale, on peut dire que des taux de calcium élevés tendent à réduire l'effet toxique du cadmium sur les poissons.

Le taux d'absorption pulmonaire de Cadmium est de 25% chez l'homme. Il est plus faible, entre 5 et 8%, par voie orale. Le cadmium est d'abord transporté jusqu'au foie par le sang. Là, il se lie aux protéines pour former des complexes qui sont transportés jusqu'aux reins. Le cadmium s'accumule dans les reins, où il endommage les mécanismes de filtration. Une dose ingérée de Cd d'environ 2 g induit des altérations rénales.

Des autres effets peuvent survenir à des doses plus élevées : affections respiratoires, atteintes du squelette, augmentation de la pression artérielle. Il est probable que le cadmium soit également à l'origine de problèmes au niveau du système nerveux central. La demi-vie biologique du cadmium dans l'organisme humain se situe entre 15 et 25 ans [13].

Pour diminuer la pollution du cadmium, nous pouvons aussi utiliser les piles alcalines qui ne contiennent pas de cadmium.

### 3.3.5 Toxicité du Cadmium :

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge... [14].

Les divers composés du cadmium présentent des effets toxiques variables selon leur solubilité, et donc leur facilité d'assimilation par l'organisme. Ainsi, le chlorure de cadmium, soluble, apparaît plus toxique que le sulfure de cadmium très insoluble.

Une exposition de courte durée à de fortes concentrations de poussières ou de fumées, de composés de cadmium est irritante pour les cellules des systèmes respiratoires et gastro-intestinaux.

La principale préoccupation vis-à-vis du cadmium correspond aux possibilités d'expositions prolongées et à de faibles doses. Les principales causes d'exposition au cadmium sont l'alimentation et le tabagisme. 12 milligrammes de cadmium sont ingérés annuellement en moyenne par nos concitoyens. L'essentiel du cadmium ingéré provient de végétaux à feuillage vert, salades, choux, épinards et dans une moindre mesure des céréales.

La principale voie d'élimination du cadmium est l'urine, mais cette élimination est très lente.

L'accumulation du cadmium s'effectuant principalement dans les reins, cet organe est considéré, de ce fait, comme un organe « cible » [15].

### MATERIELS ET METHODES

#### 4.1 Introduction:

Toute matière organique à base de carbone peut produire des adsorbants. La disponibilité et le coût de ces matières premières ainsi que les propriétés recherchées sur le produit final orientent le choix. Ainsi les adsorbants sont produits à partir de différents déchets agricoles qui sont des dérivés ligno-cellulosiques tels que les noyaux de fruits [6].

Dans le but de valoriser les matériaux locaux en adsorbant, nous avons utilisé comme précurseur le noyau de datte (ND) qui est activé chimiquement par  $H_2SO_4$ .

#### 4.2 Préparation de l'adsorbant :

##### 4.2.1 Echantillonnage :

Les ND ont été abondamment lavés plusieurs fois à l'eau distillée puis séchés à l'étuve à  $105^{\circ}C$  pendant 24 heures. Ils sont ensuite broyés et tamisés pour ne retenir que la fraction comprise entre 0,5 et 2 mm [2]. Enfin ils sont retenus et stockés à l'abri de l'air.

##### 4.2.2 Activation chimique par $H_2SO_4$ :

200g de grains retenus sont traités chimiquement par  $H_2SO_4$  concentré.

La technique consiste à introduire dans un réacteur, un mélange contenant une masse déterminée de la fraction choisie de noyaux de dattes avec l'oxydant  $H_2SO_4$  concentré dans un rapport acide/noyaux de dattes de 8/1[16] ; laisser à température ambiante pendant 24h.

En suite, le solide noir obtenu est filtré et lavé avec de l'eau distillée jusqu'à la neutralisation afin d'éliminer l'excès d'agent d'activation.

### 4.2.3 Le reflux :

Après le lavage, le produit obtenu est mis en suspension dans une solution de NaOH 0.1M, et sous mis à reflux pendant 1h, Puis il est filtré encore une fois et lavé avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre et finalement le séché à 105°C durant la nuit.

Enfin, l'obtention de l'adsorbant voulu ou appelé noyaux de dattes traités (NDT).

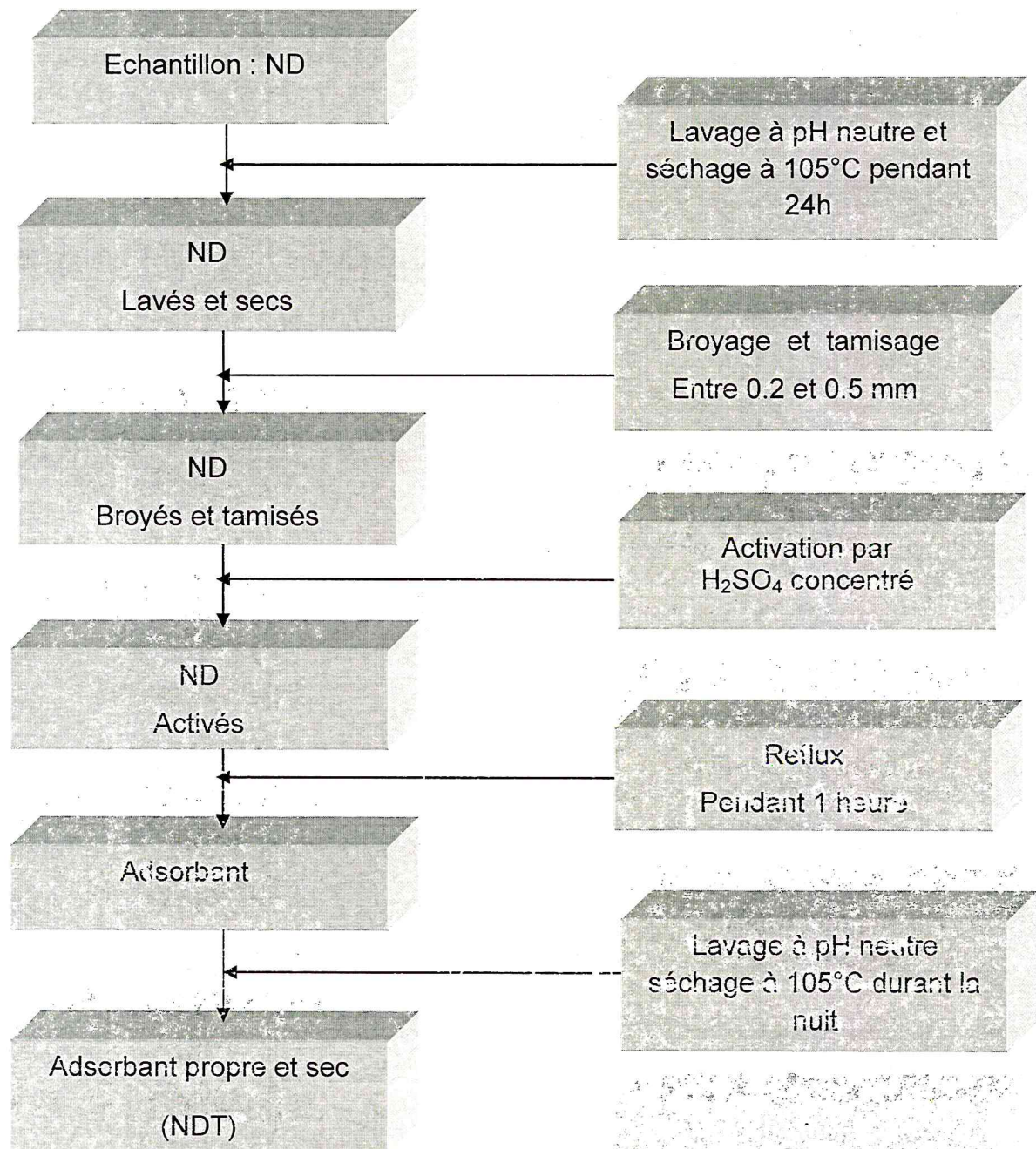


Figure 4.3 : Protocole de préparation de NDT

#### 4.3 Techniques de caractérisations :

##### 4.3.1 Types d'analyse utilisés :

###### ➤ Spectrométrie UV-Visible :

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine des UV-A (400 nm – 315 nm) jusqu'au proche infrarouge (750 nm -1400 nm).

La spectroscopie ultraviolet-visible est une méthode utilisée en routine pour l'étude quantitative des solutions de métaux de transition et des composés organiques fortement conjugués.

La technique d'analyse est souvent utilisée dans un mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution, en utilisant la Loi de Beer-Lambert [17]:

$$A_{\lambda} = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \epsilon_{\lambda} \cdot \ell \cdot C. \quad (4.1)$$

Où :

$I/I_0$  : est la transmittance de la solution et est habituellement exprimé comme un pourcentage (%T) (sans unité).

$A$  : est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde  $\lambda$  (sans unité), elle peut être exprimée à partir de la transmittance :  $A = -\lg (\%T)$ .

$\epsilon_{\lambda}$  : est le coefficient d'extinction molaire (en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ).

$\ell$  : est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (en cm).

$C$  : est la concentration molaire de la solution (en  $mol \cdot L^{-1}$ ).

➤ Spectrométrie à transformée de Fourier (IRTF):

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique de mesure pour l'acquisition de spectres infrarouges. Au lieu d'enregistrer la quantité d'énergie absorbée lorsque la fréquence de lumière infrarouge varie (monochromateur), la lumière infrarouge passe au travers d'un interféromètre. Après avoir traversé l'échantillon, le signal mesuré est un interférogramme. Après que le signal a subi une transformée de Fourier, on obtient un spectre identique à celui obtenu par une spectroscopie infrarouge conventionnelle (dispersive).

Les spectromètres IRTF sont moins chers que les spectromètres conventionnels, la construction d'interféromètres étant plus facile que celle de monochromateurs. De plus, la mesure d'un spectre est plus rapide en IRTF car l'information à toutes les fréquences est collectée simultanément (une mesure au moyen d'un appareil dispersif dure par exemple une demi-heure ; elle dure deux minutes avec un appareil IRTF). Cela permet à de nombreux échantillons d'être analysés et moyennés ensemble, ce qui améliore la sensibilité. En raison de ces nombreux avantages, la très grande majorité des spectromètres infrarouges modernes sont des instruments IRTF [18].

Dans notre étude, le spectre IR a été réalisé sur un appareil JASCOB sur des échantillons conditionnés en pastilles de KBr. Les nombres d'ondes sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ .

➤ Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X nous renseigne sur la structure cristalline et la cristallinité des matériaux. Elle consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur un échantillon de poudre déposé uniformément sur un porte-échantillon en verre. Le faisceau de rayons X, émis par une source fixe, atteint l'échantillon mobile autour de son axe support. Par réflexion, le rayon diffracté est détecté par un compteur à scintillations et vérifie la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (4.2)$$

Tel que :

$d_{hkl}$  : représente la distance interréticulaire d'un faisceau en (°A),

$2\theta$  : en (°) représente l'angle formé par les faisceaux incidents et diffractés,

$\lambda$ : représente la longueur d'onde  $K\alpha$  du cuivre (1,5406 Å),

$n$  : représente un nombre entier, l'ordre de diffraction de Bragg

A un angle de diffraction  $\theta$  correspond un déplacement  $2\theta$  du compteur sur le cercle du diffractomètre. Chaque phase cristalline possède des valeurs caractéristiques de  $2\theta$  permettant son identification en les comparant avec les diffractogrammes de composés de références.

Cette technique permet donc de déterminer les phases cristallisées des composés analysés, de calculer les paramètres de maille et la taille des cristaux [19].

Le diffractomètre utilisé dans notre étude est de type XPERT.

➤ Spectrométrie d'absorption atomique de flamme (SAAF) :

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution. Cela consiste en analyse mono-élémentaire par nébulisation des échantillons liquides dans une flamme (air/acétylène) qui atomisent les éléments à doser. Le rayonnement lumineux spécifique des particules est émis vers la flamme permettant aux atomes d'absorber l'énergie nécessaire pour se trouver à un état excité et émettre une longueur d'onde ( $\lambda$ ) d'absorption spécifique. C'est la différence du signal électrique transmis entre les deux faisceaux lumineux qui donnera l'absorbance de l'élément mesuré. Cette absorbance est, selon la loi de Beer-Lambert, fonction de la concentration de l'élément dans la solution [20].

➤ Microscope électronique à balayage (MEB) :

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Il est constitué d'une enceinte où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier. Les électrons étant très fortement absorbés par l'air, l'intérieur du microscope, et par conséquent l'échantillon lui-même, sont sous un vide secondaire poussé. L'observation se fait sur des échantillons massifs qui doivent être rendus conducteurs (génération d'électrons secondaires). Ce traitement s'effectue par évaporation ou pulvérisation cathodique (« sputtering ») sous vide, d'un métal lourd (or, platine...) formant un film de quelques dizaines de nanomètres épousant la surface de l'échantillon. L'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons issu d'un filament en



tungstène parcouru par un courant électrique. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire. Le wehnelt, plaque percée d'un orifice et portée à une tension positive de quelques centaines de Volts, est placée à proximité de la pointe du filament. L'accélération des électrons est réalisée par une deuxième plaque percée également d'un orifice, et portée à un potentiel ajustable. Le flux d'électrons est ensuite limité par les diaphragmes et focalisé sur l'échantillon à l'aide de différentes bobines électromagnétiques [9].

#### 4.3.2 Indice d'iode :

##### ➤ Principe :

L'indice d'iode permet de mesurer la microporosité d'un adsorbant (en  $\text{mg.g}^{-1}$ ) grâce à une solution d'iode. Cette valeur est à corrélérer avec la surface spécifique BET. Elle traduit l'affinité d'adsorption du matériau pour de petites molécules.

Le nombre d'iode de NDT a été déterminé selon le procédé suivant [16] :

##### ➤ Mise en oeuvre :

Dans un flacon erlenmeyer sec de 250ml, 0.1 g de NDT a été placé et entièrement mouillé de 10 ml de HCl dilué (5% en poids). Puis, une solution d'iode de 0.1 M (100 ml) a été versée dans le flacon et le mélange a été vigoureusement agité durant 30s, après filtration, 50 ml ont été titrés avec la solution de thiosulfate de sodium de 0.01 M.

#### 4.3.3 Indice de bleu de méthylène (BM):

##### ➤ Principe :

L'indice de bleu de méthylène (BM) peut aussi être mesuré pour chiffrer les mésopores et les macropores (en  $\text{mg.g}^{-1}$  ou en %). Il est synonyme d'une capacité d'adsorption forte pour de grosses molécules.

Le pourcentage de l'indice de BM est exprimé par :

$$BM\% = [(C_i - C_e) / C_i] \times 100 \quad (4.3)$$

Ou' :

BM% : le pourcentage de BM.

$C_i$  : concentration initiale (à  $t=0$ ) de la solution de BM.

$C_e$  : concentration à  $t$  équilibres de la solution de BM.

➤ Mise en oeuvre :

Dans un flacon erlenmeyer sec, 1g de NDT a été introduit puis 0.5g/l de BM a été ajouté. A l'aide d'un agitateur, agiter le contenu pendant 5 jours, filtrer et relever la solution ayant subi une décoloration [21].

La solution est passée au spectrophotomètre UV-Visible à 663nm.

#### 4.3.4 Dosage de Boehm :

➤ Principe :

Le dosage des fonctions de surfaces acides des adsorbants peut être effectué selon la méthode de Boehm qui repose sur la force acido-basique des fonctions de surface.

L'échantillon à étudier est mis en contact avec une solution de l'une des trois bases de forces différentes : la soude (NaOH), carbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ), bicarbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

La soude neutralise toutes les fonctions acides de surface répertoriées par Bandoz et coll [5]. Sites carboxyliques, sites lactoniques et sites phénoliques.

Le carbonate de sodium et le bicarbonate de sodium ne neutralisent que les sites carboxyliques (acides forts) [9].

➤ Mise en oeuvre :

1g de NDT est introduite dans un erlenmeyer, en ajoutant 20 ml de NaOH 0.1M.

Le mélange est maintenu sous agitation pendant 24h ; filtrer et titrer en suite en retour 5ml du filtrat avec une solution de HCl 0.1M. Le point d'équivalent du titrage est déterminé au moyen d'un indicateur acide-base (la phénolphthaléine). Cette procédure permet de donner le nombre total de milliéquivalents de sites acides par 100 g d'adsorbant [22].

#### 4.3.5 Détermination de la charge du point nulle (PCN) par titrage de masse:

##### ➤ Principe :

Un adsorbant actif présente des propriétés d'échange d'ions à sa surface. Une corrélation existe entre la capacité d'échange et la surface nette portée par le solide.

Lorsque l'adsorbant est placé en suspension dans un environnement qui provoque la désorption des cations, il présente une charge de surface nette négative. Sa charge sera évidemment positive quand il y aura migration d'anions du support vers la solution.

Quand un adsorbant est placé en suspension, le pH de la solution varie en fonction de la quantité d'adsorbant ajoutée. Dans le cas d'une solution où le pH est supérieur au PCN, la surface du solide va être chargée négativement, soit par désorption d'ions  $H^+$  soit par adsorption d'ions  $OH^-$ .

Ceci entraîne évidemment une baisse du pH, et la valeur de celui-ci se rapproche donc de celle du PCN. Cela se marque d'autant plus que la quantité d'adsorbant en suspension augmenté [5].

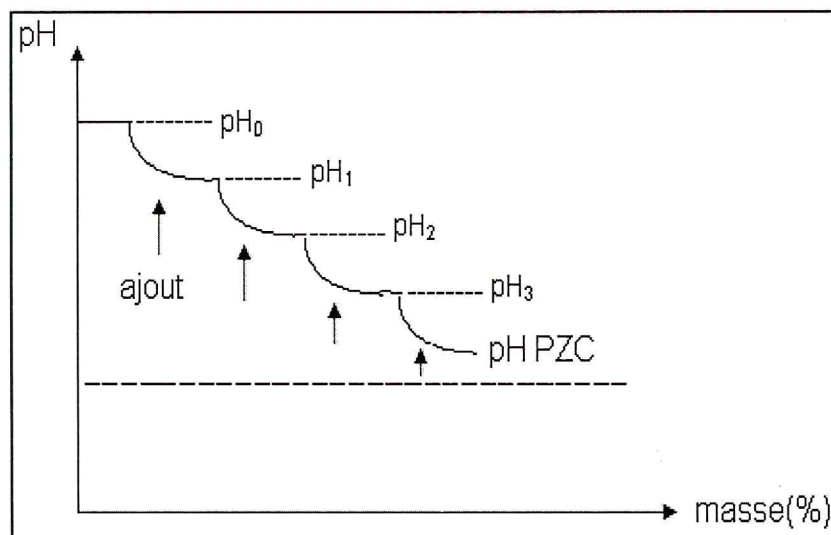


Figure 4.5 : Concept de titrage de masse [5].

Comme on peut le voir à la figure (4.5) le pH de la solution est égal au PCN pour une « masse de l'adsorbant ajoutée infinie ».

➤ Mise en œuvre :

En accord avec la littérature [23], une quantité de chaque échantillon préparé, a été ajoutée soigneusement et successivement a 50 ml de chlorure de sodium (NaCl) 0,1 N. Cette addition a été effectuée d'une façon progressive, c'est-à-dire qu'à chaque fois, nous avons ajouté une masse égale à 0,1g de l'échantillon jusqu'à la stabilité du pH du surnageant.

Les suspensions ainsi réalisées ont été mis sous agitation pendant 24 heures, et les pH ont été mesurés après décantation du solide, par un pH mètre.

#### 4.3.6 La densité apparente :

Est déterminée par la méthode du pycnomètre.

➤ Principe :

Pour réaliser cette manipulation on a besoin d'un solvant approprié, l'échantillon considéré, un pycnomètre et pour but de contrôler la température on a besoin d'un thermomètre aussi.

Le protocole est comme suit :

- A l'aide d'une balance électrique peser le pycnomètre à vide.
- Introduire le solvant dans le pycnomètre jusqu'au trait de jauge, ce dernier est sous mis dans un bain équipé d'un thermomètre à fin d'avoir  $T=25^{\circ}\text{C}$
- Noter  $m_1(t)$  la masse du pycnomètre + solvant mesurée à chaque 30s et pendant 5min.
- Noter  $m_{\text{ech}}$  la masse de l'échantillon.
- Introduire la masse voulue de l'échantillon et le solvant dans le pycnomètre et stabiliser la température encore une fois à  $25^{\circ}\text{C}$ .
- Noter  $m_2(t)$  la masse du pycnomètre contenant le solvant et l'échantillon mesurée à chaque 30s et pendant 5min.
- Noter  $m_1(t_0)$  l'extrapolation du tracé ( $m_1 = f(t)$ ) à  $t=0$  du pycnomètre contenant le solvant.

- Et noter  $m_2(t_0)$  l'extrapolation du tracé ( $m_2 = f(t)$ ) à  $t=0$  du pycnomètre contenant le solvant + l'échantillon.

La relation qui permet de calculer la  $d_{\text{exp}}$  est comme suit :

$$d_{\text{exp}} = \frac{m_{\text{ech}} d'}{m_1(t_0) - m_2(t_0) + m_{\text{ech}}} \quad (4.4)$$

Avec:

$d_{\text{exp}}$  : la densité expérimentale ou apparente.

$d'$  : la densité du solvant, dans notre étude on a utilisé le  $\text{CCl}_4$  comme solvant

Avec  $d'_{\text{CCl}_4} = 1.59$ .

$m_{\text{ech}}$  : la masse de l'échantillon.

$m_1(t_0)$  : la masse du pycnomètre + solvant à  $t=0$ .

$m_2(t_0)$  : la masse du pycnomètre + solvant + l'échantillon à  $t=0$ .

#### 4.3.7 Test d'adsorption :

Ce test d'adsorption a pour but d'étudier l'influence de temps de contact et celle de pH sur la capacité d'adsorption d'un polluant inorganique : le cadmium.

##### ➤ Effet de temps de contact :

- Dans l'objectif de déterminer le phénomène d'adsorption, on fait varier le temps de contact de 10min à 120min à pH initiale de la solution et à T ambiante.

- Mise en oeuvre :

25mg de l'adsorbant NDT est introduite dans 50ml d'une solution de cadmium (25mg/l) préparé à partir d'une solution de nitrate de cadmium.

Agiter le tout durant différemment de temps entre 10 et 120min, puis centrifuger. La concentration en Cd dans les supernageants est déterminée

par spectroscopie d'absorption atomique de flamme (SAAF) (air/acétylène) à 228.8nm [16].

➤ Effet de pH :

- Le pH joue un rôle très important sur le phénomène d'adsorption et a un effet remarquable.

- Mise en oeuvre :

25mg de NDT est introduite dans 50ml d'une solution de Cd (25mg/l).

A l'aide des deux solutions de HCl (0.1M) et de NaOH (0.1M), le PH des solutions de Cd est entre 3 et 6. Le mélange est agité pendant 1h puis centrifugé ; la concentration en Cd dans les supernageants est déterminée par SAAF à 228.8nm [16].

RESULTATS ET DISCUSSIONS

5.1 Analyse par le MEB :

Les figures ci dessous présentent les photographies de NDT par le MEB. Les observations au MEB montrent que l'adsorbant préparé par activation chimique par  $H_2SO_4$  présente des cavités et plus profondément présente une porosité assez homogène et plus ou moins uniforme avec une certaine hétérogénéité de surface.

Il est clair qu'aux grossissements pratiqués, les pores sont de différents types tels que les micropores dont les diamètres sont inférieurs à 20 Å et les mésopores dont les diamètres sont compris entre 20 et quelques centaines de Å.

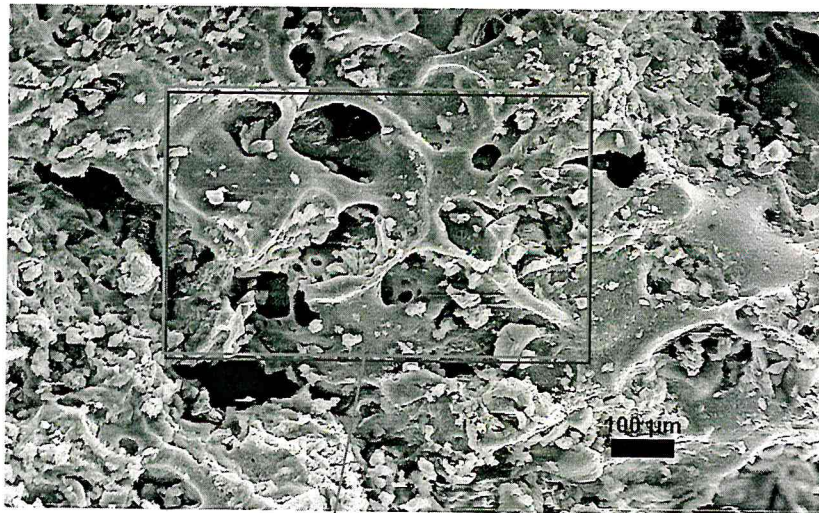


Figure 5.1

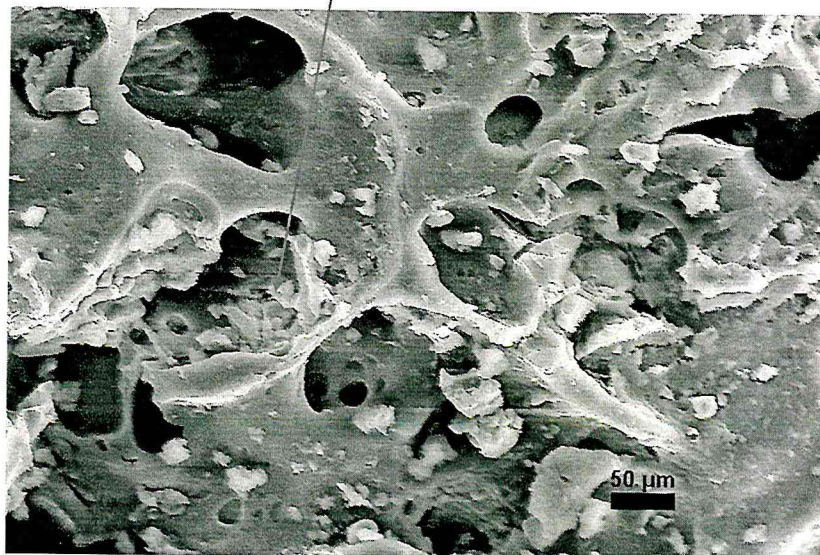


Figure 5.2

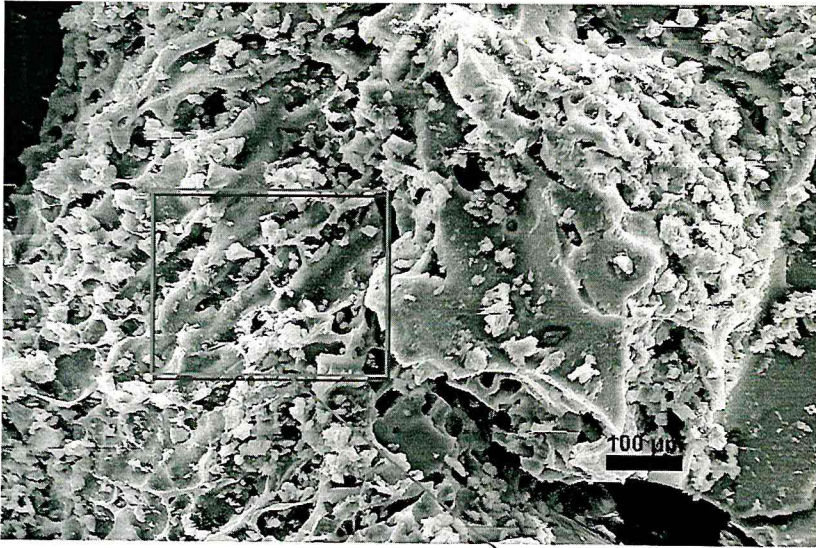


Figure 5.3

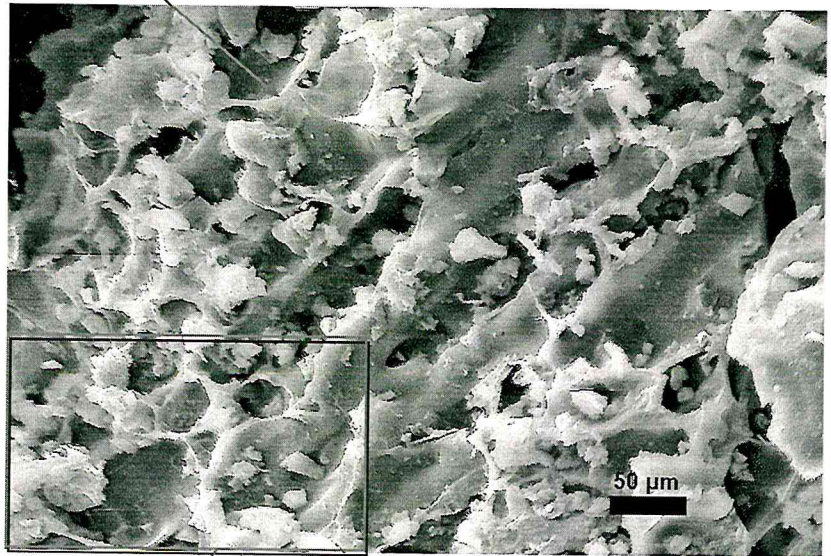


Figure 5.4

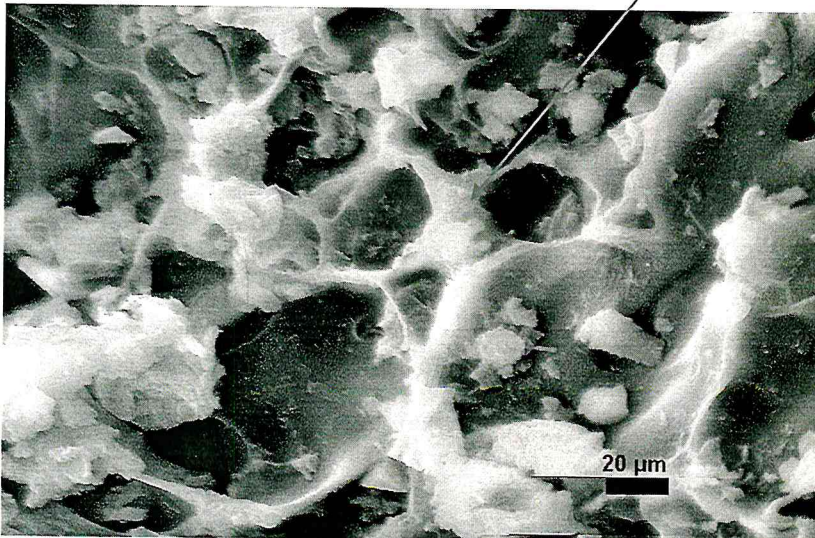


Figure 5.5



Figure 5.1 : photo de MEB de NDT sur 100µm 200X

Figure 5.2 : photo de MEB de NDT sur 50µm 400X

Figure 5.3 : photo de MEB de NDT sur 100µm 250X

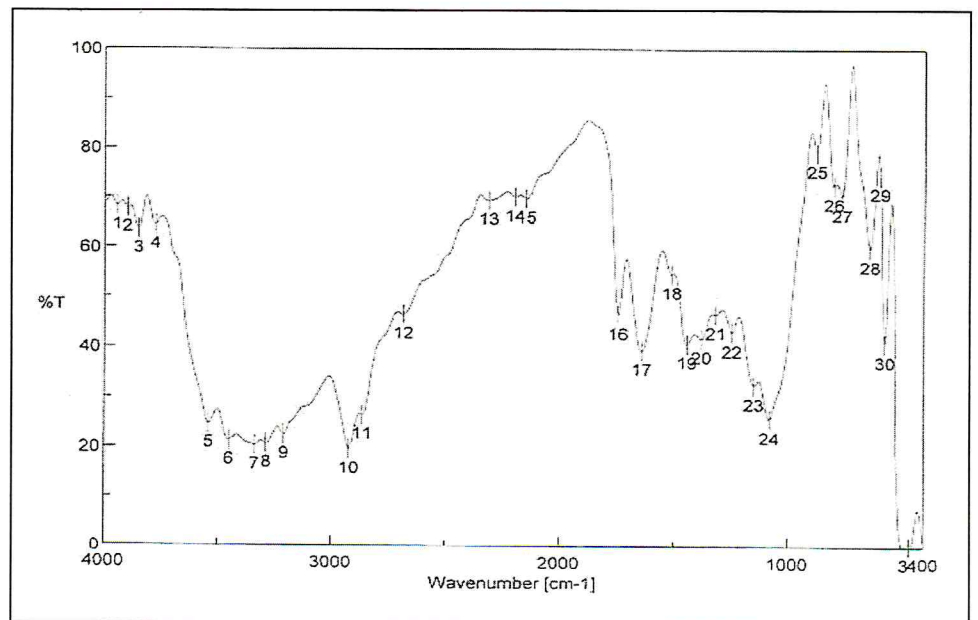
Figure 5.4 : photo de MEB de NDT sur 50µm 500X

Figure 5.5 : photo de MEB de NDT sur 20µm 1000X

## 5.2 Spectrométrie IRTF :

En comparant les deux spectres infrarouges de NDB et NDT montrés dans les figures (5.6) et (5.7) respectivement, on remarque que celui de NDT porte des larges bandes qui correspondent à des vibrations importantes.

Figure 5.6 : Spectre IRTF de NDB



Les signaux majoritaires qui sont mis en évidence dans le spectre infrarouge (figure 5.7) de NDT sont :

- A  $3400.85 \text{ cm}^{-1}$ , une large bande correspondant à la vibration de valence des bandes OH.
- A  $2919.7 \text{ cm}^{-1}$ , bande de faible intensité correspondante aux liaisons C-H,
- A  $1704.0 \text{ cm}^{-1}$ , les liaisons C=O des fonctions acides carboxyliques,
- A  $1608.34 \text{ cm}^{-1}$ , vibration aromatique des groupements fonctionnels carboxylates.

- Autour de 1300 et 900  $\text{cm}^{-1}$ , probablement des bandes correspondant à la vibration aromatique C-O associées à des groupes hydroxyliques et à des structures de type éther.

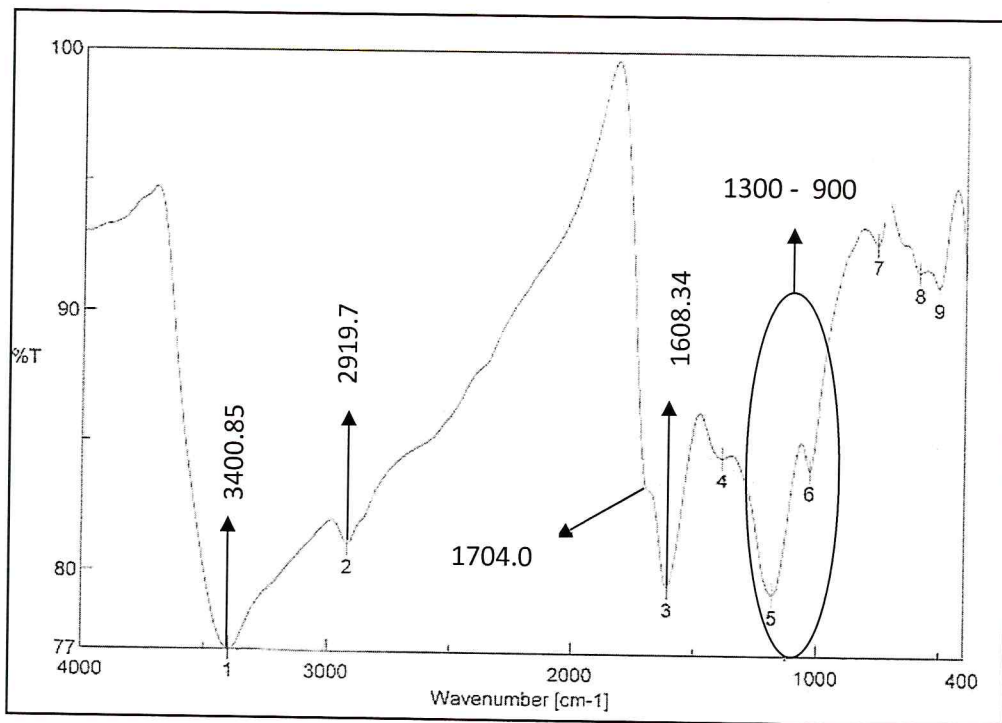


Figure 5.7 : spectre IRTF de NDT.

### 5.3 Titrage de Boehm:

Cette analyse nous permet de quantifier soit l'acidité soit la basicité de surface de l'adsorbant. Dans notre travail seule l'acidité est considérée.

Le tableau (5.1) ci dessous montre le nombre de sites acides de NDB et NDT lors de titrage.

Tableau 5.1: nombre de sites acides de NDB et NDT.

Echantillons	NDB	NDT
Nombre de sites acides en meqg/100g	29	148

D'une manière générale, le résultat montre que l'effet produit par les traitements acides sur l'adsorbant NDT est remarquable. Il se traduit par une augmentation considérable de l'acidité de surface (148 meqg/100g de NDT).

Le nombre des sites acides, est directement lié à la création de nouveaux groupements oxygénés à la surface des adsorbants traités. Ces groupements se sont formés par des interactions entre l'adjuvant chimique et les atomes de carbone insaturés situés dans la structure de l'adsorbant.

#### 5.4 Détermination de PCN par titrage de masse :

La figure (5.8) montre que le PCN de l'adsorbant NDT préparé par activation chimique est de l'ordre de 2.81, il est inférieur au pH après le lavage ( $\text{pH}_{\text{après le lavage}}=6.8$ ) donc la surface est négative. Le traitement chimique permet le déplacement des PCN vers le pH le plus acide ce qui montre une création d'un nombre important de sites acides à la surface lors de cette activation au  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ceci est dû à la formation de groupements fonctionnels oxygénés qui améliorent l'acidité au niveau de la surface de l'adsorbant traité.

On peut conclure que le résultat obtenu par dosage de BOEHM est en concordance avec ceux des titrages de masse. Ainsi le nombre important de sites acides implantés particulièrement par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est comparé au PC Nmesuré.

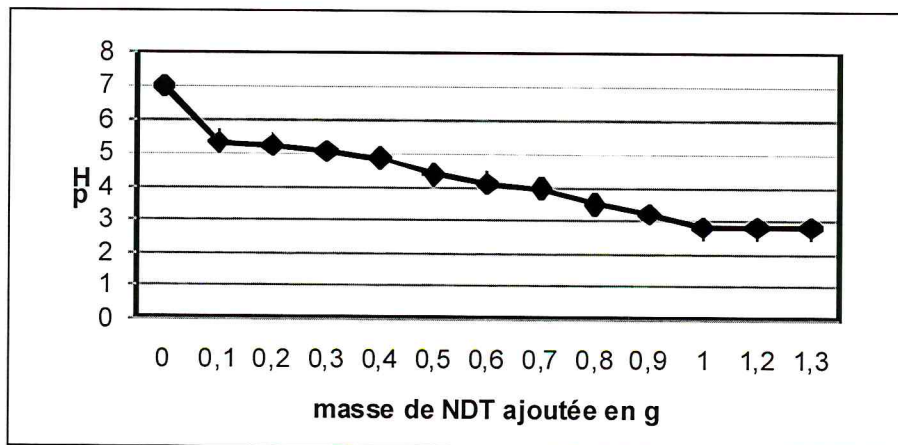


Figure 5.8: Détermination du point de charge nulle par titrage de masse de NDT

#### 5.5 Indice d'iode :

Le résultat d'indice d'iode obtenu dans notre étude est de  $558.38 \text{ mg.g}^{-1}$  pour NDT et  $319.72 \text{ mg.g}^{-1}$  pour NDB, ceci indique que la microporosité de l'adsorbant NDT est assez grande autrement dit les micropores facilitent la fixation des matériaux de petites dimensions.

### 5.6 Indice de BM :

Le pourcentage d'indice de bleu de méthylène (BM%) obtenu est de 85.75% pour NDT et 23% pour NDB, ceci indique que l'activation chimique par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré a conduit à un adsorbant (NDT) possédant une capacité d'adsorption forte pour de grosses molécules (mésoporosité).

### 5.7 DRX :

D'après le résultat obtenu (figure 5.9) par DRX, on remarque que notre adsorbant possède une structure amorphe dans lequel les atomes ne respectent aucun ordre à moyenne et grande distance.

De larges bosses visibles sont créés par distribution des raies liées au désordre dans le solide, La première bosse correspond aux corrélations entre un atome donné et ses plus proches voisins, la deuxième correspond aux corrélations entre cet atome et ses seconds plus proches voisins. La largeur des bosses augmente avec l'ordre des voisins, ce qui signifie que les corrélations deviennent de plus en plus faibles : l'ordre local pour un atome donné ne dépasse pas les 5<sup>e</sup> ou 6<sup>e</sup> voisins.

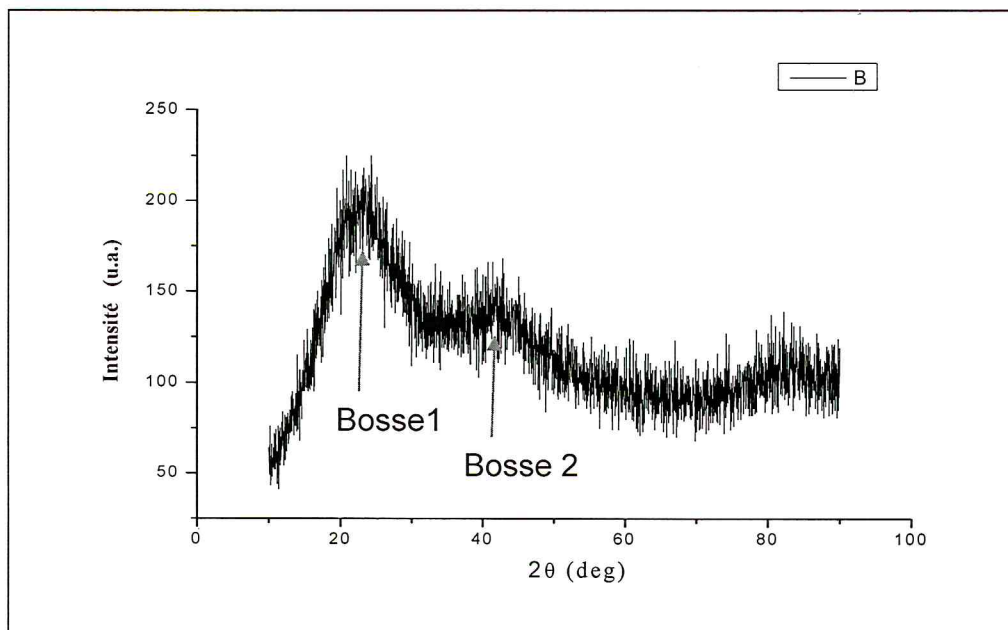


Figure 5.9 : Analyse de NDT par DRX

## 5.8 Test d'adsorption :

### ➤ Effet de temps de contact :

La figure (5.10) montre que le pourcentage d'adsorption de Cd augmente petit à petit avec l'augmentation de temps de contact. A  $t= 120$  min le% d'adsorption atteint sa valeur maximale (96.52%).

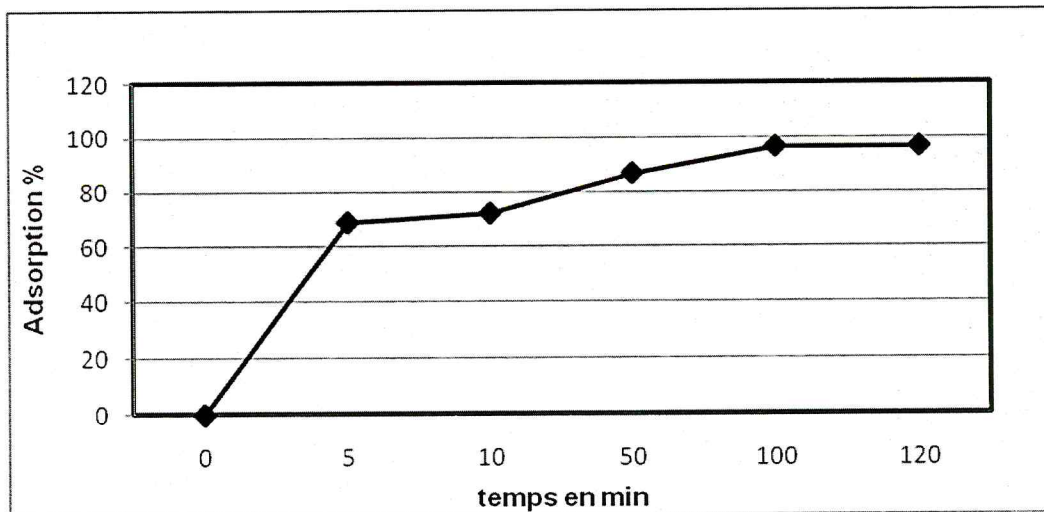


Figure 5.10 : Effet de temps de contact en fonction du pourcentage d'adsorption.

On conclut que le phénomène d'adsorption est réalisé rapidement dès le début de temps de contact et par conséquent l'adsorption se fait directement dans la surface de l'adsorbant avant la pénétration de Cd à l'intérieur de cette dernière.

### ➤ Effet de pH :

La figure (5.11) montre que l'adsorption de Cd augmente avec l'augmentation de la valeur de pH autrement dit la quantité d'adsorption de Cd est minimale (55.16%) à  $\text{pH}= 3$  et atteint sa valeur maximale (91.84%) à  $\text{pH}=6$ . On peut dire qu'il y'a une relation proportionnelle entre l'adsorption du métal et le pH.

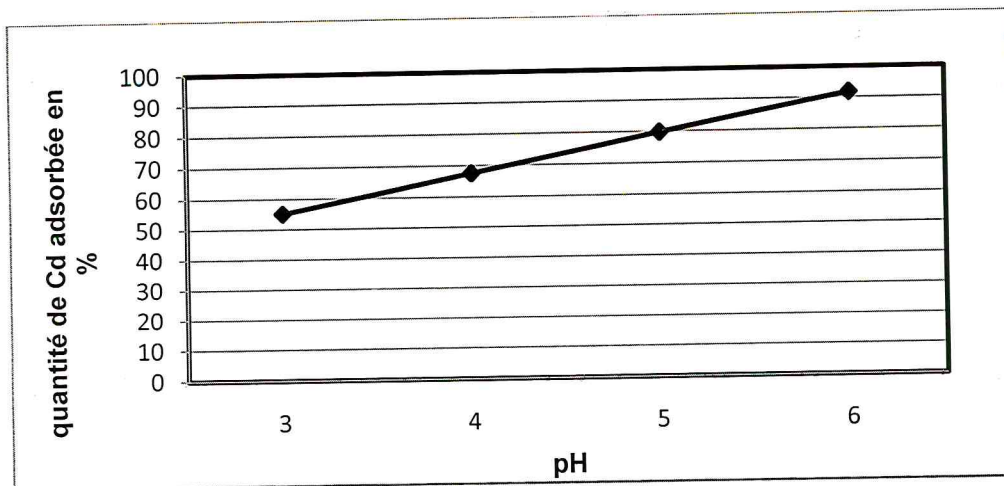


Figure 5.11: Effet de pH en fonction de la quantité de Cd adsorbée.

Il est bien établi que la sorption de la solution dépend en grande partie du pH de cette solution ; dans la sorption des cations métalliques, le pH de la solution est le facteur primordial particulièrement lors d'un échange cationique.

A  $\text{pH} \leq 3$ , la concentration des ions  $\text{H}^+$  est élevée et ces derniers entrent en concurrence avec les ions  $\text{Cd}^{2+}$  aux emplacements de sorption.

## CONCLUSION

Cette étude a été réalisée en deux étapes, la première est de préparer un adsorbant à partir d'un déchet naturel ligno-cellulosique, autrement dit de noyaux de dattes, la seconde étape est de caractériser l'adsorbant obtenu.

La préparation de l'adsorbant NDT est faite par activation chimique par  $H_2SO_4$  concentré afin d'obtenir une surface homogène.

Cette activation a permis d'augmenter le nombre de sites acides (148 meqg/100g) comme il a été montré dans le titrage de Boehm, Ceci conduit au déplacement de la valeur du PCN vers les valeurs de pH plus basses (2.81).

Il est bien établi que la surface de NDT présente une porosité assez développée dont le diamètre des pores varie entre 20 jusqu'à quelques centaines d'Å.

La valeur de l'indice d'iode de NDT (558.38mg/g) traduit que l'adsorption favorise la fixation dans les micropores des polluants de petites dimensions. Tandis que le pourcentage de bleu de méthylène (85.75%) indique que la mésoporosité favorise la fixation des polluants de plus grande taille.

Grâce à l'activation chimique, de larges bandes qui correspondent aux vibrations importantes de NDT sont visibles sur le spectre IRTF.

Le résultat obtenu sur DRX montre que l'adsorbant NDT ne possède pas de structure cristalline et probablement une structure amorphe avec un caractère désordonné,

L'effet de temps de contact indique que le phénomène d'adsorption se produit dès le début de temps de contact.

L'effet de pH joue un rôle très important car dans la sorption des cations métalliques le pH de la solution est un facteur déterminant dans un échange cationique prévu.

Comme suite à ce travail d'autres paramètres importants influençant l'adsorption tels que la température, la surface BET, la préparation d'un adsorbant par activation mixte (chimique et physique), utiliser plusieurs variétés de dattes peuvent être considérés pour une recherche approfondie.



## REFERENCES

1. M.L. Sekerifa, M. Hadj-Mahamme, Etude comparative de la capacité d'adsorption d'un charbon actif issu de noyaux de dattes et un charbon actif commercial, *Mémoire de fin d'étude, Université d'Ouargla, 2004-2005.*
2. S. Hazourli, M. Ziati, A. Hazourli et M. Cherifi, Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif ; exemple des noyaux de dattes, *Revue des Energies Renouvelables* 07 (2007) 187.
3. X. Duval, physique et chimie des surfaces et des interfaces. [www.universalis.fr/encyclopedie/A910921/ADSORPTION.htm](http://www.universalis.fr/encyclopedie/A910921/ADSORPTION.htm)
4. Adsorption sur charbon actif, Société de gestion des eaux de Paris, *Paris, conf. 2006.*
5. H. Aloui, « adsorption du toluène et du xylène sur xarbon actif modifié et non modifié », mémoire de magistère, *Université de Blida, 2008.*
6. S. Marsteau, département ingénierie des procédés, traitement des gaz dangereux, *INRS, 2005.*
7. A. Slasli, « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux approches théoriques et expérimentales », *mémoire de magistère, Université de Namur, Belgique, 2002.*
8. S. Lautrette, « utilisation des fibres de carbones activé comme catalyseur de O-N-glycosylation, application à la synthèse d'analogue de saponines et de nucléosides », *thèse de doctorat, Université de Limoges, 2004.*

9. M. Suzuki, adsorption engineering, *Kodansha and Elsevier, Amsterdam 1990.*
10. M.A.A. Matallah, Contribution à l'étude de la conservation des dattes de la variété Deglet-Nour : isotherme d'adsorption et de désorption, *mémoire de fin d'étude, Institut National d'Agronomie (I.N.A), 2003-2004.*
11. B.L. Medina et Y. Michel, Pollution de l'eau par les métaux lourds, [www.premiumwanadoo.com/renard/travaux/Sciences/eau/cadmium.htm](http://www.premiumwanadoo.com/renard/travaux/Sciences/eau/cadmium.htm)
12. A. Picot, Intoxication de l'organisme par les métaux lourds et autres toxiques « Le trio mercure, plomb, cadmium : les métaux lourds : de grands toxiques », *Conférence ADNO 2003 Paris, Nov. 2003.*
13. M. Cazau et A. Valencia, Pôle relais lagunes méditerranéennes, la micropollution, une pollution dite « masquée » qui représente un enjeu majeur pour les lagunes méditerranéenne, *Université de Montpellier II, Lettre des Lagunes – Mars 2009, Hors Série n°2.*
14. MATE (Ministère de l'Aménagement du territoire et de l'environnement) - Principaux rejets industriels en France - Bilan de l'année 1998, *février 2000.*
15. Synthèse « Le cadmium en question » - CECAD Cadmium - *collectif pour l'étude du cadmium, 1998.*

16. A. Aziz, M. Said Ouali, E. Elandaloussi, L. C. De Menorval et M. Lindheimer ,  
Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic  
dyes removal from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, volume  
163,2009, 441.
17. D.A. Skoog, D.M. West et F.J. Holler, Principles of Instrumental Analysis. 6<sup>th</sup> ed.  
Thomson Brooks/Cole. 2007,169.
18. W.S. Lau, Infrared characterization for microelectronics, World Scientific, 1999.  
[http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie\\_infrarouge](http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_infrarouge)
19. F. Hamidi, « préparation et modification post-synthèse de matériaux mésoporeux  
de type SBA-15, application en oxydation du cyclohexane », *mémoire de  
magister, Université de Tlemcen, 2005.*
20. J. Vandegans, M. Hoenig, A.M. de Kersabiec, « Spectrométrie d'absorption  
atomique ». [www.techniques\\_ingenieur.fr/.../spectrometrie-d-absorption-atomique.html](http://www.techniques_ingenieur.fr/.../spectrometrie-d-absorption-atomique.html) –
21. A. Namane, N. Belhaneche-Bensemra, A. Hellal, A. Mekarzia, K. Benrachedi:  
Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee  
grounds by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, *Journal of Hazardous  
Materials B119 (2005)189.*
22. R. Baccar , J. Bouzid, M. Feki et A. Montiel: Preparation of activated carbon from  
Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions,  
*Journal of Hazardous Materials*, volume 162,2009, 1522.
23. Boehm, H.B, Voll, M., carbon, 8, 1970, p.227.

## APPENDICE A

### A.1 Titrage de masse PCN :

Tableau A.1 : Détermination du point de la charge nulle PCN.

M <sub>NDT</sub> (g)	pH
0	7
0.1	5.33
0.2	5.24
0.3	5.07
0.4	4.87
0.5	4.4
0.6	4.12
0.7	3.98
0.8	3.51
0.9	3.22
1	2.81
1.2	2.81
1.3	2.81-2.80

### A.2 Indice de bleu de méthylène :

Tableau A.2 : résultat sur spectrophotométrie UV-Visible à 663 nm.

NDT	Abs
Echantillon 1	0.399
Echantillon 2	1.026

## APPENDICE B

### B.1 Différente caractérisation de NDT :

Tableau B.1 : les différentes caractérisations de NDT.

Caractérisations	Résultats pour NDT
Indice d'iode	558,38 mg/g
Indice de BM	85,75%
Titration de Boehm	148 meqg/100g
pH après le lavage	6,9
La densité	1,22

### B.2 Résultat de test d'adsorption par spectrométrie d'adsorption atomique de flamme

à 228.8 nm:

- Effet de temps de contact :

Tableau B.2.1 : Effet de temps de contact en fonction du % d'adsorption du métal.

Temps en min	% d'adsorption de Cd
5	68,8
10	72,16
50	86,64
100	96,44
120	96,52

- Effet de pH :

Tableau B.2.2 : Effet de pH en fonction de la quantité du métal adsorbée en %.

pH	Quantité de Cd adsorbée en %
3	55,16
4	67,56
5	79,84
6	91,84