

LA REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de *Master*

En : *Chimie*

Option : *Chimie Moléculaire Des Complexes Métalliques*

Par : *Rabeaa BERRICHE*

**ETUDE DES PROPRIÉTÉS DE
SORPTION DE RÉSIDUS DE
NOYAUX DE DATES
APPLICATION AU CADMIUM ET
AU PHÉNOL**

Mme. O. MOHAMMED

Professeur

Président

M. O. BOURAS

Maitre de conférences

Examineur

M. B. BOUZID

Maitre de conférences

Directeur Thèse

Laboratoire de Chimie-Physique Organique

Blida ,2010

A decorative border with a repeating floral motif in shades of green and grey surrounds the text.

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire de fin d'étude a été réalisé au Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences, Département de Chimie ; Université de Blida.

Je remercie tout d'abord Monsieur B. BOUZID, maître de conférences à l'université de Blida, pour m'avoir encadrée, pour m'avoir guidée et menée à développer un raisonnement et une rigueur scientifique.

Mes vifs remerciements vont en suite au membre du jury : Mme. O. MOHAMMEDI et Mr. O. BOURAS d'avoir accepté d'évaluer mon travail :

Je tiens à remercier, monsieur A. BOULAHOUACHE, maître de conférences à l'université de Blida, j'exprime ma sincère reconnaissance pour ses conseils précieux qui m'ont toujours orientée.

Je remercie tout particulièrement M. R. BELAL. Pour sa disponibilité et ses conseils durant mes années d'étude et au cours de la réalisation de ce projet

Je remercie aussi Mme. S. SHIBA ingénieur de l'laboratoire.

Mes sincères remerciements vont aux témoignages d'affection d'amour et de grande reconnaissance, aux êtres les plus chers dans la vie, qui se sont toujours sacrifiés et m'ont soutenue avec tous ce qu'ils ont : ma mère et mon père, et mes remerciements a toute ma famille.

Mes remerciements s'adressent aussi à mes amis, ainsi que tous ceux qui m'ont aidée d'une manière ou d'une autre.

Résumé

L'objet de ce travail est la préparation de charbons actifs à partir d'un précurseur disponible localement et particulièrement abondant dans notre pays « les noyaux de dattes ». Ces derniers ont été d'une part activés chimiquement en présence de l'acide sulfurique H_2SO_4 à la température ambiante suivi d'une neutralisation avec une solution de NaOH à 0,1 N. L'activation par H_2SO_4 a généré un adsorbant avec une capacité d'adsorption très intéressante avec une acidité de surface très élevée et vérifiée par le dosage de Boehm (118 meq/100g d'adsorbant) ainsi qu'un point de la charge nulle.

L'adsorbant est caractérisé par les différentes techniques disponibles, le dosage de Boehm, le titrage de masse (PZC), la spectroscopie infra-rouge (IRTF), la diffraction aux rayons X et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Enfin, des tests d'adsorption (effet la concentration initiale, effet de pH, effet de temps de contact) ont été effectués sur un métal lourd : le cadmium et les effets de la masse et la concentration de phénol ont été étudiés sur l'adsorption de phénol.

ABSTRACT

The object of this work is the preparation of activated carbon from a precursor produced locally and particularly abundant in our country “the date stone waste”. This material was activated chemically with sulphuric acid at room temperature followed by neutralization with a 0,1N NaOH solution. The activation resulted in an adsorbent with interesting adsorption properties in terms of acidity, Boehm titration and point of zero charge

Characterization was done with various techniques such as infra-red spectrometry (FTIR), Boehm titration, mass titration (PZC), Xray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM). Tests adsorptions for cadmium and phenol were carried out under various parameters (contact time, pH, initial concentration and adsorbent mass).

المخلص

في هذا العمل قمنا بتثمين المواد الطبيعية وعلى وجه الخصوص نوى التمر بهدف دراسة قدرته الإمتزازية بالنسبة للكادميوم Cd هذه الأخيرة قمنا بتنشيطها كيميائيا بواسطة حمض مركز H_2SO_4 درجة حرارة معتدلة وتعديله بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم. ساهمت عملية التنشيط الكيميائي في الحصول على ممتاز ذو قدرة عالية المتمثلة في عدد المواقع الحمضية المرتفعة التي تحققنا منها بواسطة معيار بوم (118م مكافئ غ/100غ) و pH عند الشحنة المعتدلة (2،86). والتحليل بالمجهر الإلكتروني، التحليل بالأشعة ما فوق الحمراء بالإضافة إلى الأشعة اكس.

وفي الأخير اختبارات الامتزازية الكادميوم تحت تأثير عدة عوامل(الوقت- pH و درجة الحرارة و التركيز الأساسي) ودراسة امتزازه للفينول.

Table des matières

1-Résumé.

2-Remerciements.

3-Table des matières.

4-Introduction générale.....1

5-Chapitre I : Adsorption.....2

- Définition de l'Adsorption.....2
- Les types d'adsorption spécifique et non spécifique.....2
- Généralités sur le phénomène d'adsorption.....2
 - Adsorption chimique (chimisorption).....3
 - Adsorption physique (ou physisorption).....3
- Lois générales de l'adsorption physique.....4
- Mécanisme d'adsorption.....4
- Paramètres influençant l'adsorption.....5
- Utilisation de l'adsorption.....5

6-chapitre II : Adsorbant

- Introduction.....7
- Définition et fabrication.....7
 - Carbonisation.....7
 - activation.....8
- les différentes formes du charbon actif.....10
- Les principaux matériaux adsorbants.....10
- Les propriétés physiques des adsorbants.....11
- La surface spécifique des adsorbants.....11
- Utilisation du charbon actif.....12
- Facteurs qui influencent l'exécution du charbon actif dans l'eau.....13

Chapitre III : matériau adsorbant et adsorbats.....	14
III-1) les métaux lourds.....	14
➤ Introduction.....	14
➤ Définition.....	14
➤ Le cadmium.....	15
➤ Utilisation.....	15
➤ Toxicité du cadmium.....	15
III-2) noyaux de datte.....	16
➤ Introduction.....	16
➤ Aspect botanique du noyau de datte.....	16
➤ Composition biochimique de la partie non comestible "Noyaux ".....	17
III-3) les phénols.....	18
➤ Introduction.....	18
➤ Définition.....	18
➤ Utilisation.....	18
7-Chapitre IV : matériels et méthode.....	19
• La préparation du l'adsorbant.....	19
➤ Préparation des matériaux durs (noyaux de datte)	19
➤ L'activation chimique.....	19
• METHODES ET CARACTERISATION.....	19
➤ microscope électronique à balayage (MEB)	19
➤ spectrométrie d'adsorption atomique de flamme (SAAF).....	20
➤ spectrométrie UV- visible.....	21
➤ spectrométrie IRTF.....	21
➤ Diffraction des Rayons X (DRX).....	21
• Méthode de caractérisation de l'adsorbant	22
➤ Détermination de la charge du point nulle par titrage de masse.....	22
➤ Dosage de Boehm.....	22
➤ Teste d'adsorption.....	23
✓ Effet de pH.....	23

✓ Effet de temps de contact.....	24
✓ Effet de la concentration initiale.....	24
➤ L'adsorption de phénol.....	24
✓ Effet de temps	25
✓ Effet de la masse de NDT.....	25
✓ Effet de la concentration initiale.....	25
8- chapitre V : résultats et discussion.....	26
9- conclusion.....	35
10-RéférencesBibliographiques.....	36
11- Annexes.....	39

Liste des abréviations

ND : noyaux de dattes.

NDB : noyaux de dattes brutes.

NDT : noyaux de dattes traités.

PCN : point de charge nulle.

h : heure.

% : pourcentage.

t : tempes (h, min).

H₂SO₄ : acide sulfurique.

NaOH : hydroxyde de sodium ou la soude.

HCl : acide chlorhydrique.

Cd : cadmium.

SAAF : spectrométrie d'adsorption atomique de flamme.

MEB : Microscope électronique à balayage.

IRTF : spectrométrie infra rouge à transformée de Fourier.

CA : charbon actif.

UV : Ultraviolet.

phé : phénol.

Introduction

Introduction

La pollution des eaux et sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Le charbon, classiquement utilisé comme combustible, est dernièrement utilisé pour son haut contenu en carbone et ses propriétés spécifiques, notamment dans la fabrication des électrodes, des fibres de carbone, des catalyseurs et comme matière première pour l'élaboration des adsorbants sous la forme de charbon activé.

L'intérêt mondial croissant porté à la préservation de l'environnement des déchets solides induits par les différentes activités et transformations humaines, a suscité l'attention des industriels à trouver les moyens techniques pour réduire sinon valoriser ces déchets. Pour le cas des résidus ligno-cellulosiques 'noyaux de datte, de pêche, d'abricot, coques d'amandes, etc.', les fabricants ont trouvé des applications dans la production de charbons actifs [1, 2]. Ces charbons sont utilisés à leurs tours dans les filières de traitement des eaux, purification de produits, adsorption de gaz etc. [3, 4].

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 cendres, 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 du charbon utilisé [5, 6].

L'objectif de cette étude est la valorisation d'un déchet végétal abondant en Algérie le noyau de datte, en vue de préparer un matériau efficace pour l'adsorption de phénol et les métaux lourds. Les caractéristiques de cet adsorbant ont été mises en évidence par différentes techniques d'analyse (MEB, DRX, IRTF, point de la charge nulle, dosage de Bøehm) ainsi que l'influence de certains paramètres tels que le pH, le temps de contact, la concentration initiale.

Adsorption

I.1 Définition:

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses : on distingue souvent la chimisorption et la physisorption. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide. On appelle généralement « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule.

I-2 Les types d'adsorption spécifique ou non spécifique :

- L'adsorption spécifique est due 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.
- L'adsorption non spécifique est plus générale. Les liaisons sont moins fortes. Cette adsorption est reliée à la surface [7].

L'adsorption peut être positive ou négative :

I-3 Généralités sur le phénomène d'adsorption :

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [8]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [9]. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide et de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

I-3-1 Adsorption chimique (ou chimisorption) :

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [10]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 kcal/mol [8, 9, 11,12]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

I-3-2 Adsorption physique (ou physisorption) :

Contrairement à la chimisorption, la physisorption se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mole [8, 9, 11,12]. Les interactions entre les molécules de l'adsorbât et la surface de l'adsorbant sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou de Van der Waal [13,14]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

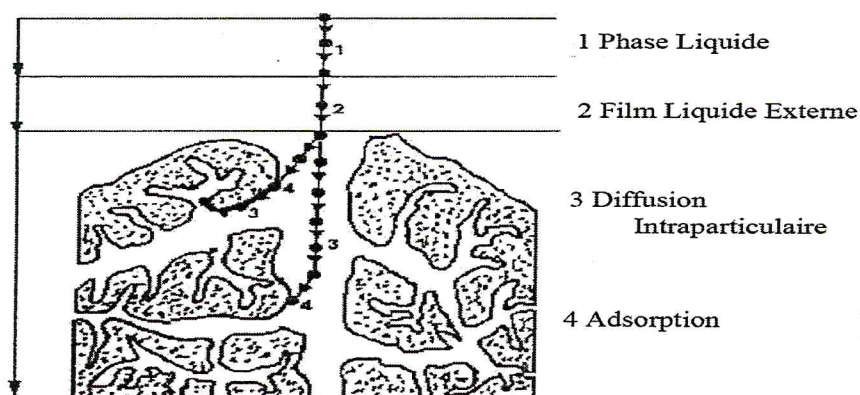


Figure I.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [15].

Chapitre I

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes comme l'indique la figure I.1.

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I-4 Lois générales de l'adsorption physique :

On peut déjà dégager quelques lois simples concernant l'adsorption physique :

- les gaz facilement condensables s'adsorbent en grande quantité (l'adsorption augmente avec le point d'ébullition de l'adsorbat).
- l'adsorption augmente avec la surface spécifique de l'adsorbant.
- l'adsorption croît avec la pression opératoire et décroît avec la température.
- l'adsorption croît avec la température critique de l'adsorbat.
- un gaz ou une vapeur adsorbé(e) préférentiellement déplace les autres gaz qui ont été adsorbés auparavant (élution).
- les molécules polaires s'adsorbent préférentiellement sur les adsorbants polaires. [16]

I-5. Le mécanisme d'adsorption :

L'adsorption est la fixation d'un ion ou d'une molécule de grosseur variable, dit adsorbé ou adsorbat, à la surface d'un corps appelé adsorbant. Elle se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale :

Chapitre I

-diffusion extra granulaire de la matière : transfert de la solution à travers le film liquide vers la surface des grains.

-transfert intra granulaire de la matière : transfert de la matière dans structure poreuse de la surface extérieur des grains vers les sites actifs.

-réaction d'adsorption au contact des sites actifs : une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile, [17].

I-6.Paramètres influençant l'adsorption :

L'efficacité d'un adsorbant vis-à vis d'un adsorbat dépend d'un certain nombre de paramètres dont les principaux sont

- le temps de contact

-les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, concentration solubilité, poids et structure moléculaire.....,

-les propriétés physico-chimiques de l'adsorbant : surface spécifique, porosité, granulométrie, fonctions de surface,

-les propriétés physico-chimiques du milieu telles que : la force ionique la température, le pH..., [17]

I-7. Utilisation de l'adsorption :

L'adsorption est un traitement efficace pour enlever la matière organique, particulièrement quand la charge moléculaire est importante et la polarité est faible. Le charbon actif peut donc être utilisé pour enlever les phénols, les pesticides, les métaux lourds, les agents tensio-actifs, les hydrocarbures saturés qui sont des molécules insolubles difficilement attaquables par l'ozone, etc....

L'adsorption est un processus où un solide est employé pour enlever une substance soluble de l'eau. Dans ce processus, le charbon actif est le solide. Le charbon actif est produit spécifiquement pour couvrir une surface interne très grande (entre 500 et 1500 m²/g). Cette grande surface rend le charbon actif idéal pour l'adsorption. Il existe deux formes de charbons actifs: le charbon actif en poudre (CAP) et le charbon actif granulaire (CAG). Le CAG est, la

Chapitre I

plupart du temps, employé dans le traitement de l'eau, il peut adsorber les substances solubles suivantes :

- Adsorption des substances organiques et non polaires comme les huiles minérales, les poly-hydrocarbures aromatiques, les phénols
- Adsorption de substances halogénées : I, Br., Cl, et F
- Odeur
- Goût
- Levures
- Divers produits de fermentation

Substances non polaires (non solubles dans l'eau)

Adsorbant

II-1 Introduction :

C'est en allumant son premier feu que l'Homme a fabriqué son premier produit chimique : le charbon [18]. L'exploitation des propriétés filtrantes du charbon de bois pour la purification et en médecine débute avec les égyptiens en l'an 1500 avant Jésus Christ. Quant aux anciens hindous, ils filtraient déjà leur eau avec des charbons pour la rendre potable.

L'industrialisation du charbon actif proprement dit commence du début du XXème pour répondre aux besoins des raffineries de sucre.

II-2 Définition de charbon actif :

Les charbons actifs sont issus de la carbonisation et de l'activation de matériaux carbonés.

Les matériaux précurseurs, d'une grande diversité sont classés en trois catégories : les matériaux fossiles (houille, lignite, bois), les matériaux d'origine végétale (noyaux de fruit, coque de noix, huile de palme) et les matériaux synthétiques (cellulose, viscosse, rayonne, chlorure de polyvinylidène : polymère de formule $(C_2H_2Cl_2)_n$ [19]. La revalorisation en charbons actifs de déchets de résidu de coke de l'industrie pétrolière, de boues de stations d'épuration ou de résidu cellulosique de l'industrie papetière. [20] constituent à l'heure actuelle des sources attrayantes pour la production de charbons actifs et suscitent l'intérêt des chercheurs.

II-2-1 La pyrolyse ou la carbonisation:

La pyrolyse est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 1000 °C. Les hétéro-atomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux.

Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé. Les différents paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du pyrolisat sont :

- La vitesse du chauffage du four.

Chapitre II

- La température finale de pyrolyse.
- Le temps de résidence dans le four.
- La nature du matériau du départ.

Le produit obtenu par la pyrolyse ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut pas être employé comme adsorbant sans une activation supplémentaire.

II-2-2 L'activation :

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux agents d'activation. La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de « cristallites » de type graphitique, appelés par la suite Unités Structurales de Base (USB). L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon.

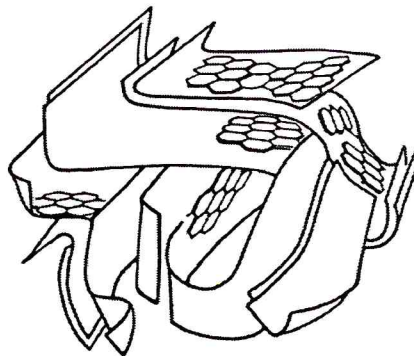


Figure 2.1: Représentation de la microstructure d'un charbon actif [21]

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

- L'activation physique :

Consiste en une oxydation à haute température (750- 1000 °C) du carbonisât par un agent oxydant gazeux. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, dans ce procédé sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de taille de pore homogène

Chapitre II

dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité.

- L'activation chimique :

C'est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique tel que H_2SO_4 favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé ci-dessus. La pyrolyse et l'activation sont concentrées en une seule étape. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation. Plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [17].

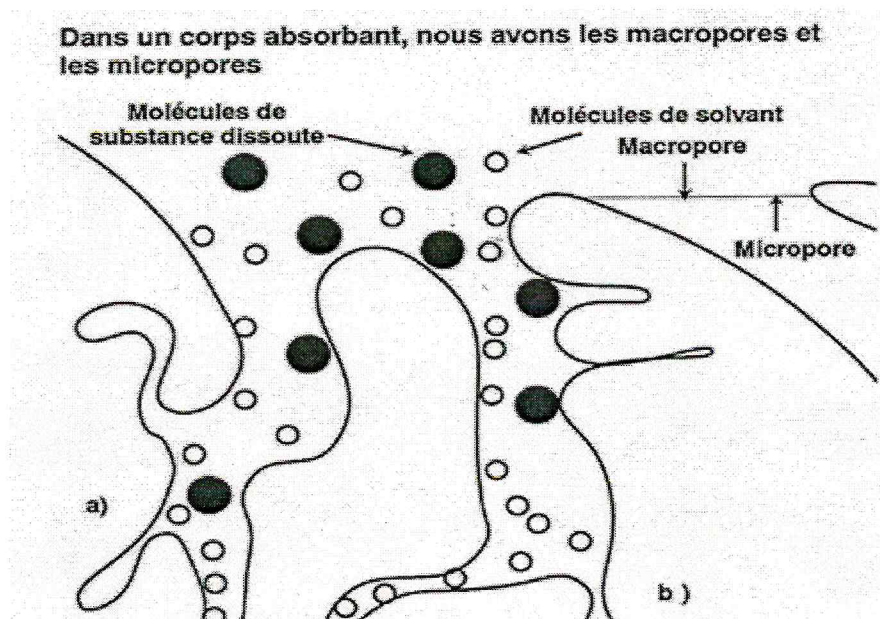


Figure2.2 : Structure d'un adsorbant idéal [7].

a) Zone accessible aux molécules de solvant et aux molécules dissoutes.

b) Zone accessible seulement aux molécules de solvant.

Chapitre II

II-3 Les différentes formes du charbon actif :

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit en grains, soit sous forme de fibres.

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 μm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide. De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques.

La forme granulaire du charbon actif est caractérisée par une taille de particule supérieure à 1 mm, un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ces charbons sont préférentiellement utilisés en lit fixe pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Ils sont couramment utilisés pour le traitement de l'eau.

Depuis quelques années, les fibres de charbon suscitent un intérêt grandissant car elles présentent des cinétiques et des capacités d'adsorption supérieures aux charbons en grains et en poudre [22].

Dans des applications plus spécifiques, les charbons actifs peuvent subir des traitements supplémentaires : imprégnation de substituant variés à des fins catalytiques [23]. Recouvrement par un polymère biocompatible pour donner un revêtement lisse et perméable sans bloquer les pores [24] ou mise en œuvre sous forme de tissus [25].

II-4 Les principaux matériaux adsorbants :

Les principaux matériaux adsorbants que l'on trouve sur le marché sont : les charbons actifs à base de bois ou de noix de coco, qui sont les adsorbants les plus couramment utilisés et depuis très longtemps pour le traitement des COV (composés organiques volatiles), en raison de leur affinité particulière pour les molécules organiques,

- les zéolithes.
- le gel de silice.
- les adsorbants synthétiques (résines, macromolécules), ...

Chapitre II

II-5 Les propriétés physiques des adsorbants :

Tous les adsorbants précédents sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques :

- porosité interne ;
- fraction de vide externe ε correspondant à un garnissage en vrac
- masse volumique apparente de la couche en vrac ;
- masse volumique de la particule
- masse volumique vraie.
- surface spécifique des pores.
- rayon moyen des pores.
- capacité théorique d'adsorption correspondant à la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbée dans les conditions opératoires par unité de masse d'adsorbant frais.

II-6 La surface spécifique des adsorbants :

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m^2/g . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption N_m de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbant donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption.

Il est nécessaire de distinguer la surface externe et la surface interne d'un adsorbant

(Figure 2.3). La première est la surface microporeuse S_{mi} représentée par les parois des micropores ; elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme et est reliée au volume W_0 et à la largeur L par une simple relation géométrique [16].

$$S_{mi} (\text{m}^2/\text{g}) = 2.103 W_0 (\text{Cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}) \square L (\text{nm}).$$

S_{mi} : surface microporeuse en m^2/g .

W_0 : volume en cm^3 .

Chapitre II

L : largeur en nm.

La deuxième est la surface non-microporeuse ou la surface externe S_e qui comprend les parois des mesopores et des macropores, ainsi que la surface des feuillets aromatiques. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200 m²/g environ.

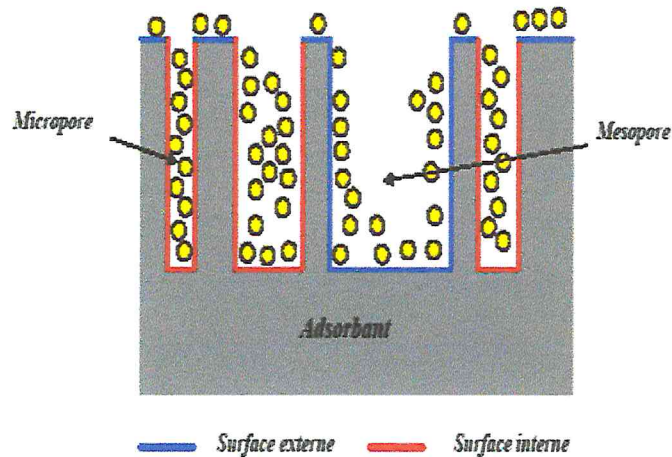


Figure 2.3 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif

II-7 Utilisation du charbon actif :

Les CA sont utilisés dans la plupart des procédés industriels. Ils interviennent dans les industries chimiques, pharmaceutiques et agro-alimentaires pour purifier les produits.

Les CA destinés à l'adsorption des gaz, comme ceux qui sont utilisés dans les cartouches de masque à gaz, comportent un réseau très développé de micropores. Pour la récupération des solvants, les charbons utilisés sont ceux qui ont des micropores plus larges. En effet, l'adsorption a lieu en phase vapeur et les micropores doivent être assez gros pour que la rétention soit faible et la désorption soit aisée. La matière première utilisée est souvent le bois.

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide qui permet par exemple de décolorer certaines solutions se sont les mésopores les plus gros qui jouent le rôle le plus important.

Chapitre II

La nature de la surface est également un facteur déterminant du pouvoir adsorbant, principalement vis-à-vis des électrolytes, [26]

II-8 Facteurs qui influencent l'exécution du charbon actif dans l'eau:

- Le type de composé à éliminer (les composés qui ont un poids moléculaire élevé et une faible solubilité sont mieux adsorbés)
- La concentration du composé à éliminer (plus la concentration est élevée, plus la consommation de charbon est grande)
- La présence d'autres composés organiques qui vont être en concurrence avec les sites d'adsorption disponibles

Le pH du flot d'eau (par exemple, les composés acides sont mieux détruits à pH faible)

Matériaux adsorbants et adsorbats

III-1 Les métaux lourds :

III-1-1 introduction :

De nos jours, le problème des métaux lourds est devenu de plus en plus préoccupant. Une caractéristique commune des effluents industriels est liée au fait qu'ils contiennent presque toujours des métaux toxiques.

La protection de l'environnement impose de limiter les teneurs de ces métaux au maximum admis. Plusieurs procédés de traitement ont été essayés pour éliminer ces polluants. On peut citer l'utilisation le charbon actif comme adsorbant.

III-1-2 Définition :

Les métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser. D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme :

- Tout métal ayant une densité supérieure à 5.
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ($Z=11$).
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques. Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques encore. Le biologiste, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C_6H_5N).

Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se) et le zinc (Zn).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont en plus des éléments pré cités: le cuivre (Cu), le manganèse (Mn), l'étain (Sn).

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et pour l'homme, [27].

Chapitre III

III-1-3 Le cadmium :

Le cadmium (Cd) est un élément naturellement présent à l'état de traces dans l'écorce terrestre et a également été émis dans l'environnement par des activités humaines : métallurgie du zinc et du plomb, automobiles, rejets ou incinérations de batteries et accumulateurs, emplois de peintures ou pigments, combustions de combustibles fossiles, épandages d'engrais phosphatés et de boues de stations d'épuration.

Dans l'eau, le cadmium existe sous forme dissoute ou sous forme particulaire, absorbée sur les matières organiques et les sédiments. Chez le poisson, le cadmium s'accumule principalement dans les viscères (intestin, foie et rein) et très peu dans le muscle.

III-1-4 Utilisation:

Le cadmium métallique est utilisé comme anticorrosif pour le fer et comme alliage dans l'industrie automobile. Ses dérivés sont utilisés comme pigments (surtout sulfure de Cd), comme stabilisants pour les plastiques, dans la fabrication de batteries alcalines, de fongicides, d'accumulateurs Ni-Cd et de photopiles pour réacteurs nucléaires.

La consommation de cadmium dans le monde occidental se répartit entre les usages suivants

- Production d'oxydes de cadmium.
- Piles et accumulateurs.
- Pigments.
- Stabilisants.
- Traitement de surface.
- Alliages contenant du cadmium.
- Divers (composants électroniques,... etc.).

III-1-5 Toxicité du cadmium :

Les principaux risques d'intoxication par le Cd sont liés aux expositions prolongées, à de faibles doses. En France, la quantité moyenne annuelle de cadmium ingérée par personne et par an est évaluée à 12 mg.

Le cadmium est principalement absorbé par inhalation et se fixe à 30-40% dans les reins ou il entraîne une perte anormale de protéines par les urines. Chez l'homme le cadmium est surtout toxique par inhalation, rarement par voie digestive (de l'ordre de 5% des quantités ingérées). En particulier, l'ingestion accidentelle des sels minéraux de cadmium est

Chapitre III

rapidement suivie de troubles digestifs intenses. En revanche aucun effet significatif n'a été mis en évidence par voie cutanée.

Les dangers principaux du Cd résident dans son effet cumulatif. L'élimination très lente du produit implique l'évaluation progressive des manifestations pathologiques, même après l'arrêt de l'exposition. Les principaux organes atteints sont les reins, les poumons, et les tissus osseux.

III-2 Noyaux de dattes :

III-2-1 Introduction :

Le palmier dattier (*Phoenix dactylifera L.*) est une plante vitale pour les régions désertiques du Moyen Orient et du nord africain où il constitue une base de survie à leurs populations. On compte actuellement de par le monde, plus de 2000 variétés ou cultivars différents, mais, seul un nombre limité est valorisé pour la qualité de leurs fruits [28].

III-2-2 Aspect botanique du noyau de datte :

Le noyau 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.

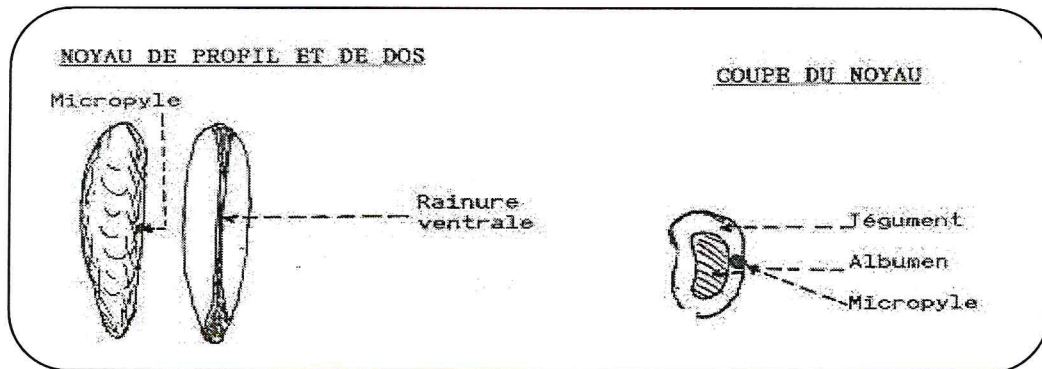


Figure 3.1 : Schéma montrant noyau de datte [29]

III-2. 3 Composition biochimique de la partie non comestible "Noyau " :

Le noyau présente 7 à 30 % du poids de la datte. Il est composé d'un albumen blanc, dur et corné protégé par une enveloppe cellulosique [30].

Chapitre III

Le tableau ci-dessous montre la composition biochimique des noyaux de dattes Irakiennes et tunisiennes en %.

Tableau I.12 : Composition biochimique des noyaux des dattes Irakiennes et tunisiennes

Constituants	[31]	[32]
Eau	6,46	9.4
Glucide	62,51	83.1
Protides	5,22	5.56
Lipides	8,49	12.67
Cellulose	16,20	/
Cendres	1,12	1,15

Tableau : composition biochimique des noyaux de dattes algérien :

Elément A doser	BEGLET-NOUR		GHARS	
	% de MF	% de MS	% 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 totale	11,75	14,06	8,88	9,74
Sucre réducteurs	6,50	-	4,70	-
Cellulose brute	37,00	43,92	33,00	36,26

MF : matière fraîche.

MS : matière sèche.

Chapitre III

III-3 Les phénols :

III-3-1 Introduction :

Les composés phénoliques sont connus comme étant fort toxiques, beaucoup d'entre eux ayant un caractère cancéreux. Ces polluants sont présents dans les eaux résiduelles produits par des industries pétrochimiques, pharmaceutiques, des matières plastiques, de l'acier, des désinfectants, de l'usinage du charbon etc.

III-3-2 Définition :

On appelle phénols les dérivés hydroxylés du benzène et des hydrocarbures aromatiques, dans lesquels le groupe OH est lié à un atome de carbone du cycle benzénique. Les dérivés poly hydroxylés sont appelés poly phénols. Rappelons que chez les alcools le groupe OH est lié à un atome de carbone saturé.

III-3-3 Utilisation des phénols :

- Intermédiaires important pour de nombreuses synthèses de produits pharmaceutiques.
- En parfumerie : thymol, eugénol, vanilline,...etc.
- En médecine, il est surtout utilisé comme antiseptique puissant.
- En biologie moléculaire, le phénol est utilisé pour éliminer les protéines dans les protocoles d'extraction d'acides nucléiques.
- Préparation de la phénolphtaléine, un indicateur de pH bien connu des chimistes.
- Par action du chlore gazeux sur le phénol, on obtient des chlorophénols, tels le 2,4, 6-trichlorophénol.
- Utilisé en entomologie pour la conservation des planches d'insectes contre les moisissures.

En alimentation, pour la conservation de la viande

IV Partie Expérimentale

IV-1 Introduction :

Dans le but de valoriser les matériaux locaux en charbon actif, nous avons utilisé comme précurseur les noyaux de dattes provenant d'une usine de pâtes à dattes du sud Algérie.

IV-2 La préparation de l'adsorbant :

IV-2-1 Échantillonnage (noyaux de datte) :

Les noyaux de dattes ont été abondamment lavés avec de l'eau distillée puis séchés à l'étuve à 105°C pendant 24 heures. Ils sont ensuite broyés et tamisés pour ne retenir que la fraction comprise entre 200µm et 500 µm. Les noyaux retenus sont prétraités chimiquement avant carbonisation. Cette activation chimique peut se faire aussi après carbonisation [33].

IV-2-1 L'activation chimique :

Pour l'activation chimique on utilise l'acide sulfurique concentré comme agent d'activation. La technique consiste à imprégner une masse de 200 g de NDB dans un oxydant H₂SO₄ concentré dans un rapport massique acide/NDB de 8/1 à température ambiante pendant 24h.

Le solide noir est filtré puis lavé avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre pour éliminer l'excès d'agent d'activation.

Le solide obtenu est mis en suspension dans une solution d'hydroxyde de sodium (0.1M) sous reflux, pendant une heure.

Refroidissement puis il est filtré encore et lavé avec de l'eau distillée jusqu'à PH neutre. L'adsorbant est ensuite séché à l'étuve à 105°C durant toute la nuit.

IV-3 METHODES DE CARACTERISATION :

IV-3-1 Analyse au Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'image 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

Chapitre IV

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 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.

IV-3-2 Spectrométrie d'absorption atomique (SAA) :

IV-3-2-1 Absorption atomique :

L'absorption atomique permet de doser environ 70 éléments à des concentrations faibles. Son champ d'application est donc considérable et son utilité est d'autant plus grande que cette méthode accepte des échantillons se présentant sous des formes très variées, elle s'applique de manière courante à l'analyse élémentaire des solutions aqueuses ou organiques.

La simplicité de la méthode conduit surtout pour des analyses de séries, à des prix de revient particulièrement intéressants.

IV-3-2-2 Principe de la méthode :

La spectroscopie d'absorption atomique consiste à créer un plasma contenant des atomes libres d'éléments à doser, à l'état excité et à l'état fondamental, et à balayer ce plasma par un faisceau lumineux de même longueur d'onde que celle émise par les atomes excités. L'intensité du faisceau est mesurée avant et après passage à travers les atomes à l'état fondamental et la quantité d'énergie absorbée est directement proportionnelle au nombre d'atomes présents.

Chapitre IV

IV-3-3 Analyse des composés organiques par spectrophotométrie UV/Visible :

La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une technique dont l'évolution a été très importante au cours de ces dernières années en vue d'une mise en œuvre nettement plus aisée, plus rapide et plus performante. La spectrophotométrie UV/Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR),

Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible.

IV-3-4 Spectrométrie à transformée des 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 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, rapide en IRTF car l'information à toutes les fréquences est collectée simultanément (une mesure au moyen d'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 infrarouge modernes avec sont des instruments IRTF.

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 cm^{-1} .

IV-3-5 Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est

Chapitre IV

faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

IV-4 Méthode de caractérisation de l'adsorbant :

IV-4-1 Détermination de la charge du point nulle par titrage de masse :

Introduction :

Le point de charge nulle (ou Point of Zero Charge, PZC, en anglais) se définit comme le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Cela permet de déterminer le caractère plutôt acide ou basique d'un charbon et de connaître selon le pH de la solution quelle charge de surface nette il va présenter. Si à la fois le charbon et la molécule de polluant sont chargés, des interactions de type électrostatique peuvent exister et expliquer (en partie) une adsorption préférentielle ou au contraire défavorisée.

Mise en œuvre :

Une quantité d'un adsorbant préparé, a été ajoutée soigneusement et successivement à 50ml de chlorure de sodium NaCl de 0,1N. Ce mélange a été effectué d'une façon progressive, c'est-à-dire qu'à chaque fois, nous avons ajouté une masse de 0,1g de l'adsorbant jusqu'à pH reste constant.

IV-4-2 Dosage de Boehm :

Introduction :

Le dosage de Boehm est une technique classique de qualification et quantification des groupements de surface acides et basiques présents à la surface des charbons actifs quelle que soit leur mise en forme. Cette méthode consiste à neutraliser les groupements acides et basiques de la surface des charbons, par des solutions basiques et acides respectivement. La quantité de groupements présents à la surface est obtenue par différence entre les quantités d'acides ou de bases dosés en solution, avant et après immersion du tissu. Les groupements basiques sont dosés dans leur globalité, les groupements acides sont dosés séparément en utilisant différentes bases de forces différentes. Ainsi, la soude permet de doser tous les groupements acides excepté les groupements carbonyles, le carbonate de disodium neutralise les groupements carboxyles, l'hydrogénocarbonate de sodium neutralise les carboxyles uniquement. L'éthylate de sodium permet de doser les groupements carbonyles. L'acide

Chapitre IV

chlorhydrique neutralise quant à lui tous les groupements basiques. Les tissus sont imprégnés dans des solutions basiques, par conséquent, les groupements acides nous importent plus que les groupements basiques.

Mise en œuvre :

0,7g de NDT d'être mis en contact pendant 24 heures sous agitation avec 50 ml d'une solution (0,05N) de KOH. La suspension est filtrée et titrée ensuite en prélevant 5 ml du filtrat avec une solution de HCl (0,05N). Le point d'équivalence du titrage est déterminé au moyen d'un indicateur acido-basique (le phénol phtaléine). Cette procédure permet de donner le nombre total de milliéquivalents de sites acides par 100 g de charbon.

IV-4-3 Tests d'adsorption :

Le but de ce test est d'étudier l'influence de l'effet de temps de contact, l'effet de la concentration initiale, l'effet de la masse de l'adsorbant et l'effet de pH sur la capacité d'adsorption de deux polluants organiques : le cadmium et le phénol.

IV-4-3-1 Effet de PH :

Introduction :

Le pH du milieu représente un paramètre agissant grandement sur la capacité de fixation des adsorbants naturels et notamment du CA. Cet effet important du pH rend d'ailleurs particulièrement difficile la comparaison de la performance des adsorbants proposés dans la littérature, puisque les conditions de pH employées sont très variées. Quoiqu'il en soit, l'effet du pH sur l'adsorption des métaux sur le charbon actif a été étudié principalement pour le Cadmium et le chrome hexa valent [34].

Mise en œuvre :

1-La préparation d'une solution de 25mg/l de nitrate de cadmium

2-Placé dans un réacteur 25 mg de NDT et 50 ml de la solution de nitrate de Cd préparé. Le pH est ajusté dans les solutions initiales de cadmium entre 3 et 6 en utilisant une solution de HCl (0,1M). Les mélanges résultants, sont agités pendant une heure puis centrifugés.

Les concentrations en cadmium dans les surnageant sont déterminées par SAAF à 288,8nm.

Chapitre IV

IV-4-3-2 Effet du temps de contact :

Introduction :

Il est essentiel d'évaluer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre, cela aide à déterminer la nature de processus d'adsorption.

Dans ce but on a fait varier le temps de contact de 5 à 120min à la température ambiante.

Mise en œuvre :

Une masse de 25 mg de l'adsorbant NDT est mise en contact avec 50 ml d'une solution de nitrate de cadmium à 25mg/l. Le mélange est agité pendant différents intervalles de temps entre 5 et 120 mn. Après centrifugation, la concentration du Cd dans les surnageants est déterminée par SAAF à 228.8nm.

IV-4-3-3 Effet de la concentration initiale :

Le but d'étudier l'effet de la concentration initiale du polluant sur le phénomène de rétention, car elle aussi semble avoir une influence assez importante sur le processus d'adsorption de Cd.

Mise en œuvre :

25mg de l'adsorbant a été ajoutée a 50ml d'une solution de cadmium dans différentes concentrations 50 ; 100 ; 150 ; 200 et 300 mg/l, la solution est agitée pendant 1heure. Après centrifugé, la concentration du Cd dans les surnageant est déterminée par SAAF à 228.8nm.

IV-4-4 Adsorption du phénol :

IV-4-4 -1 Effet du temps contact :

Mise œuvre :

0.1g de l'adsorbant a été ajoutée à 10ml d'une solution de phénol (100mg/l). Le mélange est agité dans un intervalle de temps de 2 à 120mn.

La concentration a été mesurée par le spectrophotomètre d'UV-visible à la longueur d'onde 269nm.

Chapitre IV

IV-4-4 -2 Effet de masse de charbon actif :

Mise en œuvre :

La quantité du charbon actif a été variée de 20 à 140 g (20mg ; 70mg ; 100mg ; 140mg) nous avons ajouté 10ml de la solution du phénol à chaque masse. Ces solutions sont agitées pendant 10mn. Après filtration la concentration est déterminée par un spectrophotomètre UV-vis à 269nm.

IV-4-4 -3 Effet de la concentration initiale :

Mise en œuvre :

100mg de l'adsorbant sont ajoutés à 10ml dans une solution de phénol de différentes concentrations entre 0,1 et 0,7mg/l, la solution est agitée pendant 10mn. Après filtration la concentration est déterminée par un spectrophotomètre UV-vis à la longueur d'onde 269nm

V Résultats et discussions

Le tableau 5.1 ci-dessous représenté les caractéristiques les plus importantes des noyaux de datte traités comparé avec des noyaux de datte brutes

Tableau 5.1 caractérisation de l'adsorbant préparé

paramètres	Taille des particules (μm)	pH après lavage	Point de la charge zéro	Nombre des sites acides (meq/100g)
NDB	200	6,9	6,9	29[35]
NDT	200	6,9	2,86	118

V-1 Titrage de Boehm :

La valeur très élevé de nombre des sites acides (118meq/100g) indique que l'activation chimique permet d'augmenter l'acidité des adsorbants comparés aux noyaux de datte brutes qui sont pratiquement neutres. De plus, cette augmentation des sites acides, est directement liée à la création de nouveaux groupement oxygène à la surface de solide traitée (phénoliques, carboxyliques). Ces groupements se sont formés par des interactions entre l'oxydant H_2SO_4 et les atomes de carbone insaturés situés dans la structure du solide adsorbant.

V-2 Point de charge nulle :

La figure 5.1 donne la valeur de pH_{PZC} qui est de 2,86; cette valeur indique que la surface de solide adsorbant est chargée négativement puisque elle est inférieure à la valeur de pH de solide adsorbant après lavage 6,96 de plus, cette faible valeur indique la présence des groupements fonctionnels acides.

Les NDT présentent une point de charge nulle faible ce qui donne à l'adsorbant un caractère acide. En fait, le traitement chimique permet le déplacement des PZC vers le pH le plus acide. Il est d'autant plus important que la concentration est élevée. Ceci est du à la formation de groupement fonctionnels oxygénés qui améliorent l'acidité au niveau de la surface des adsorbants, ce qui montre une création d'un nombre important de sites acides à la surface lors de l'activation chimique au H_2SO_4 . Cela est bien vérifié par le dosage de Boehm,

Chapitre V

vous pouvons conclure que les résultats obtenus par dosage de Boehm sont en concordance avec ceux de titrage de masse.

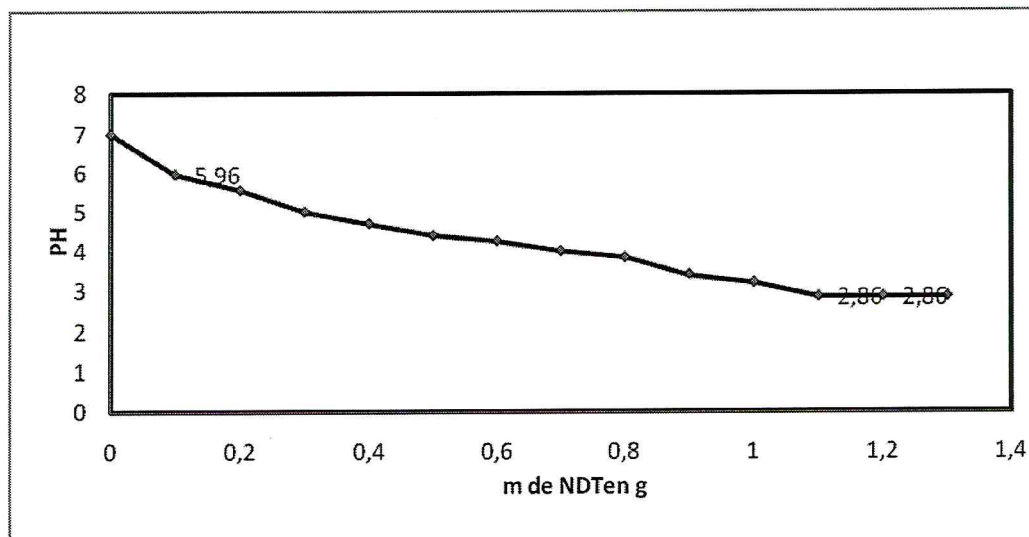


Figure 5.1 : Point de charge zéro (PZC).

V- 3 Spectrométrie IRTF

Le spectre IR de NDT représenté dans la figure 5.2 montre une large bande vers $3411,45\text{cm}^{-1}$ correspondant à la vibration de la liaison OH et la probabilité de présence des fonctions phénoliques. Une autre bande située vers $2922,67\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la bande de vibration de C-H.

- ❖ La située à 1688.25cm^{-1} correspondre la vibration de la liaison C=O attribuable au groupement fonctionnels carboxylates RCOO^- .

❖

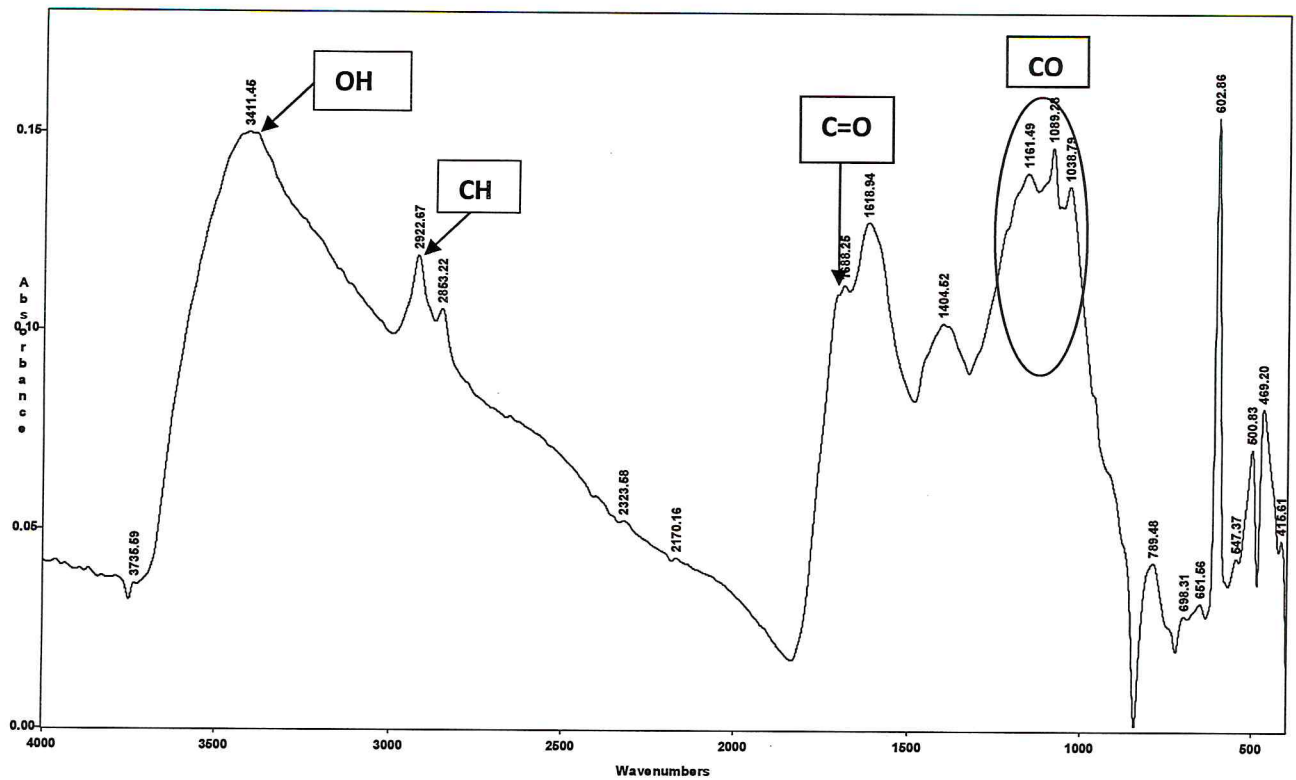
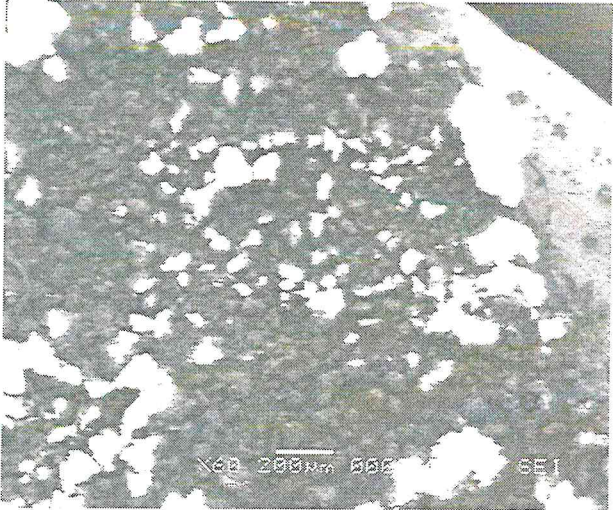


Figure 5.2 : spectre IRTF de l'adsorbant (NDT)

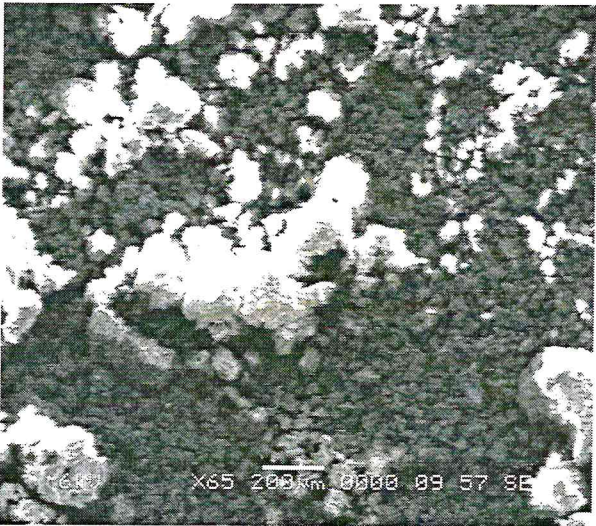
V-4 Analyse par le Microscope électronique à balayages MEB :

Grâce à la microscopie à balayage (MEB), nous avons pu observer la surface externe et évaluer la composition chimique majoritaire de CA.

La figure suivante présente les photographies de NDT par MEB. Les observations au MEB montrent que l'adsorbant préparé par l'activation chimique avec l'oxydant H_2SO_4 présente des cavités. Les images montrent une morphologie assez poreuse du matériau traité avec des pores de différentes tailles et formes. Les images révèlent aussi que la surface extérieure présente des cavités et une porosité assez hétérogène.



A : photo de MEB de NDT sur 200µm 60X



B : photo de MEB de NDT sur 200µm 65X



C : photo de MEB de NDT sur 100µm 160X

V-5 Diffraction des rayons X :

A l'aide de DRX on a pu avoir une idée sur l'organisation structurale des NDT.

Le spectre montre l'absence des raies de diffraction, Mis à part la bosse large située à 2θ globalement qui est tu au phénomène de diffusion par lequel les rayons X sont déviés dans de multiples directions par interaction avec les particules qui font obstacle au trajet rectiligne des photons.

La diffusion produite en DRX (illustré par larges bosses), est du à la structure amorphe du solide (contrairement aux cristaux qui donnent des pic étroits et intenses). Cette structure amorphe nous renseigne donc que la distribution des atomes de carbone est aléatoire probablement du a une structure atomique désordonnée.

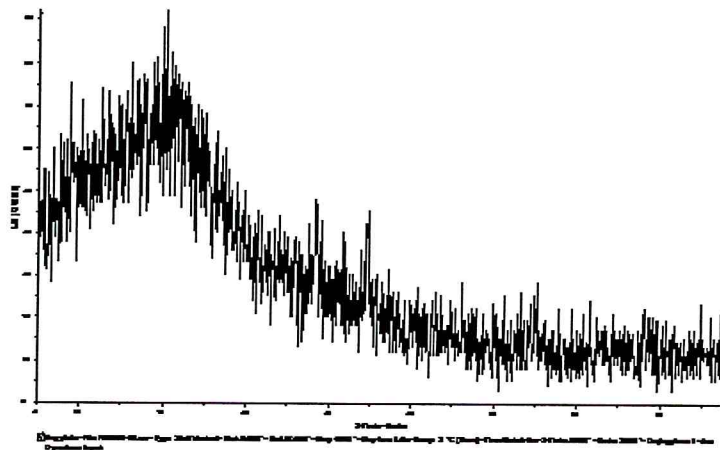


Figure 5.3 : diffractogramme de NDT

V-6 Paramètres influençant les noyaux de datte traités :

V-6-1 Effet de pH :

La figure 5.4 montre que l'adsorption de Cd augmente avec l'augmentation du pH, allant de 56 pour $\text{pH} = 3$ jusqu'à 98 % pour $\text{pH} = 6$, Cela peut être expliqué par le fait qu'à des pH faibles il y a une protonation excessive dans la surface de l'adsorbant qui provoque une diminution de Cd^{2+} . Autrement dit, l'augmentation du pH engendre une diminution de

Chapitre V

compétition entre les protons H^+ et les ions Cd^{+2} chargés positivement sur la surface du solide et plus particulièrement dans les sites acides de l'adsorbant. De plus, au fur et à mesure que le pH augmente à des valeurs supérieures à 3 les ions OH^- entrent en compétition à la surface du solide adsorbant par rétention des espèces $Cd(OH)_n$ dans les pores de l'adsorbant.

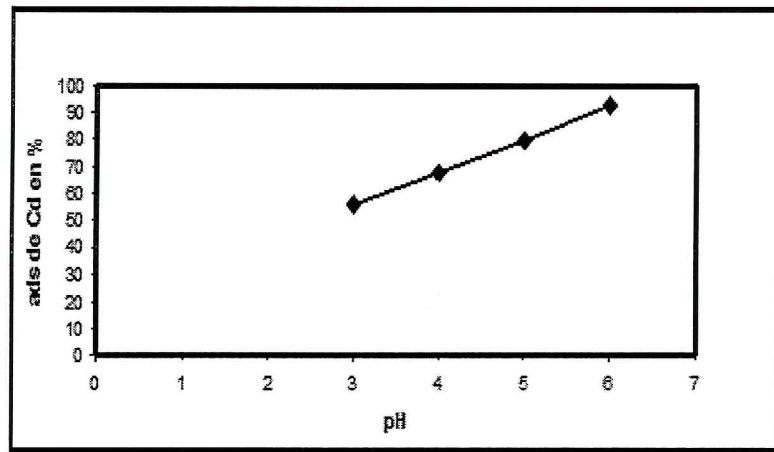


Figure 5.4 : Effet du pH sur l'adsorption de Cd.

$C_0=25\text{mg/l}$, pH entre (3-6), $m_{NDT}=25\text{mg}$.

V-6-2 Effet de temps de contact :

La figure 5.5 montre que le pourcentage de l'adsorption de cadmium augmente avec l'augmentation de temps de contact. D'après la figure représentée ci-dessous on remarque que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 2 heures avec un rendement d'adsorption $R=96\%$. Les résultats obtenus montrent l'existence de deux phases ; la première rapide et la deuxième lente. Ceci est dû à la grande disponibilité des sites actifs libres du support au début de l'expérience et qui devient faible au fur et à mesure qu'on avance dans le temps.

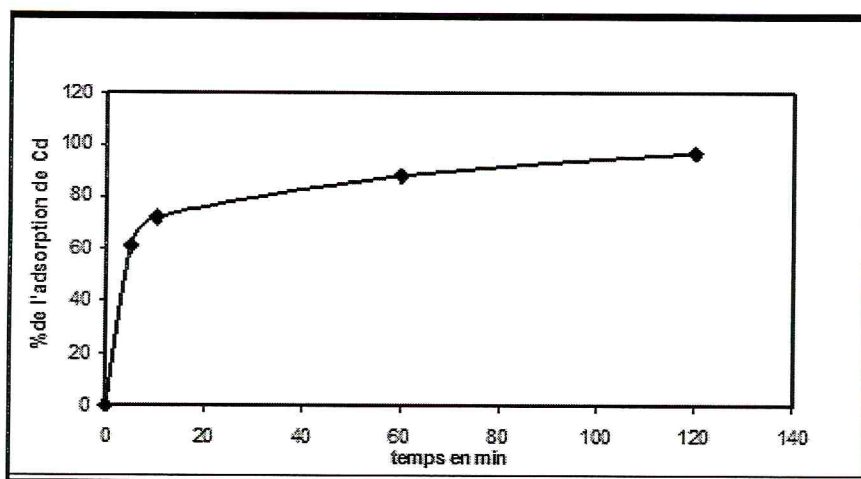


Figure 5.5 : Effet du temps de contact sur l'adsorption de Cd.

Conditions : $C_0=25$ mg/l, temps entre 5-120 min, température ambiante, $m_{\text{NDT}}=25$ mg.

V-6-3 Effet de la concentration initiale :

D'après la figure 5.6 nous remarquons que le pourcentage d'adsorption diminue rapidement avec la variation de la concentration initiale de Cd impliquant une capacité de rétention dans la zone des concentrations inférieures (de 25 à 100 mg/L). La capacité de fixation continue à augmenter avec la variation de la concentration initiale jusqu'à 150 mg/L pour ensuite diminuer, indiquant probablement une saturation à la surface de l'adsorbant.

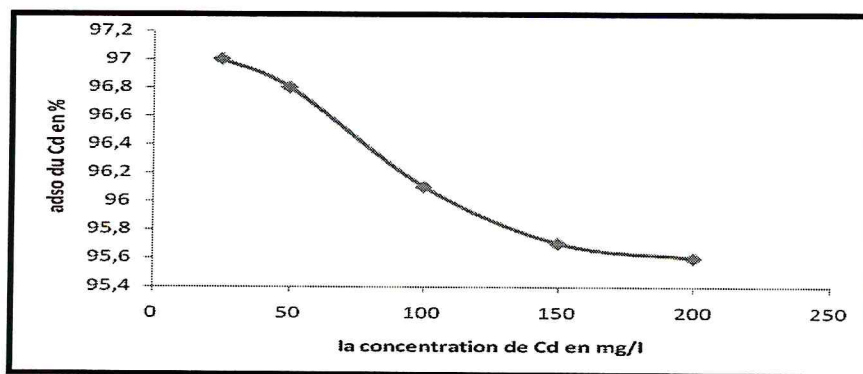


Figure 5.6 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de Cd.

Conditions : $C_0= [25-200$ mg/l], $t= 60$ min, température ambiante.

V-7 Adsorption du phénol :

V-7-1 Effet du temps sur l'adsorption de phénol :

L'évolution des rendements d'élimination du phénol en fonction du temps de contact est suivie pour une concentration initiale de phénol de 10 mg/l, une masse de charbon actif en poudre de 100 mg, à température ambiante. Les résultats obtenus dans la figure 5.7 montrent que le rendement d'élimination de phénol augmente avec le temps d'agitation des solutions aqueuses et atteint une valeur maximale de l'ordre de 99 % pour un temps avoisinant 15 minutes.

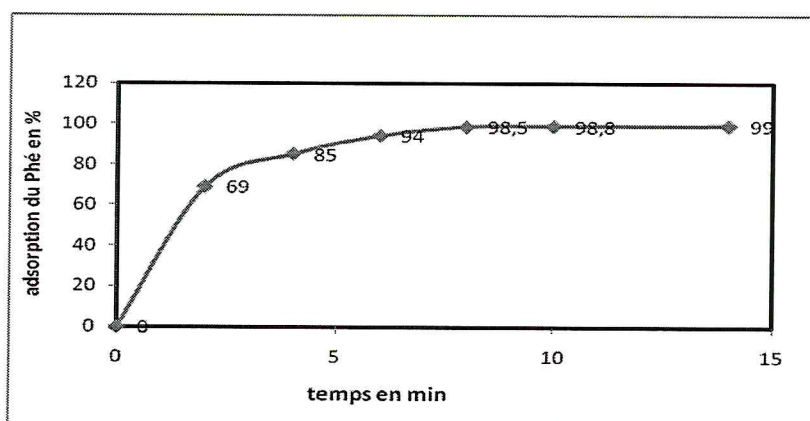


Figure 5.7 : Effet du temps sur l'adsorption de phénol

Conditions : $C_{\text{Phé}} = 100 \text{ mg/l}$, temps entre 0-120 min, température ambiante

Au vu de ces résultats, nous pouvons également constater que les cinétiques présentent deux étapes distinctes. La première étape est rapide et correspond au transfert de masse externe tandis que la seconde lente probablement liée à un phénomène de diffusion (transfert de masse interne).

V-7-2 Effet de la masse de noyaux de datte traités sur l'adsorption de phénol

L'essai a été réalisé sur une solution de phénol de 10 mg/l, une masse du charbon actif en poudre varie de 20 mg à 140 mg. Les résultats obtenus à l'équilibre apparaissent sur la figure 5.8.

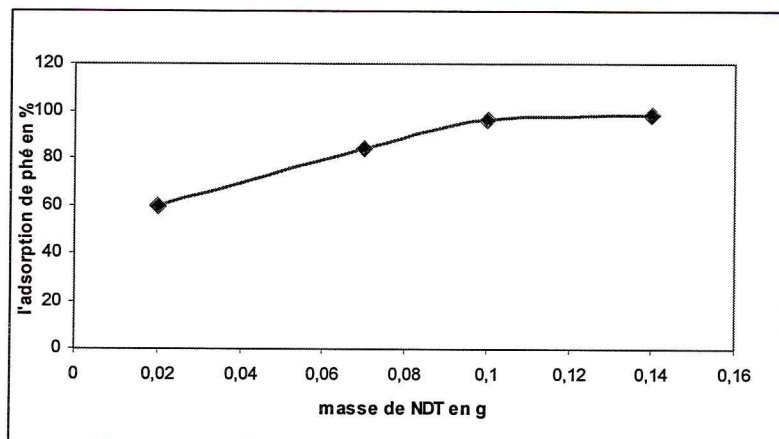


Figure 5.8 : effet de la masse de charbon actif sur l'adsorption de Phénol.

Conditions : $C_{\text{phé}}=100\text{mg/l}$, $t=10\text{min}$, température ambiante, m_{NDT} 20 à 140 mg

On observe ainsi une augmentation de l'efficacité lorsque la masse d'adsorbant introduite augmente. Pour une masse de 100 mg de charbon actif en poudre le rendement maximal atteint est approximativement 95 % pour n'augmenter que légèrement à des masses plus élevées. Cette amélioration de rendement peut être justifiée par l'augmentation des sites d'adsorption avec l'augmentation de la masse.

V-7-3 Effet de la concentration de phénol :

En fixant la masse du charbon actif introduit à 100 mg, nous avons fait varier la concentration de phénol dans la gamme de 100 à 700 mg/l. A l'équilibre, les pourcentages d'élimination obtenus apparaissent sur la figure 5.9.

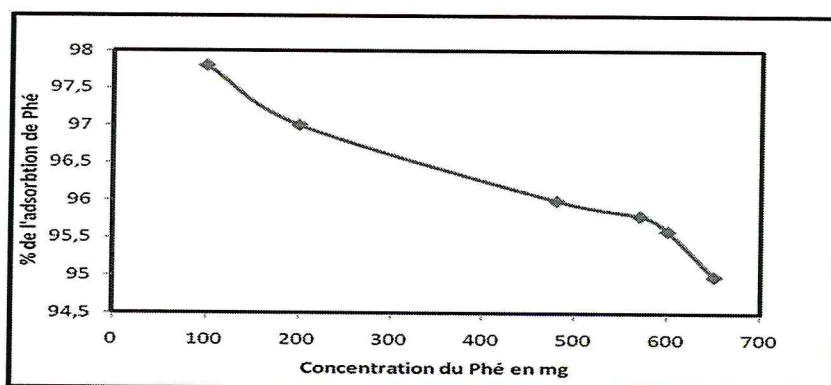


Figure 5.9 : Effet de la concentration sur l'adsorption de phénol.

Conditions : $C_{\text{phé}}=100\text{-}700\text{ mg/l}$, $t=10\text{min}$, température ambiante, $m_{\text{NDT}}=0,1\text{g}$

Chapitre V

Il ressort de ces résultats que le phénol est plus fortement adsorbé à des concentrations moyennes, et l'on obtient un maximum de rétention (97 %) pour une teneur initiale de 100 mg/l du charbon actif en poudre. En termes de pourcentage, le maximum d'adsorption est obtenu avec 100 mg de phénol. Par la suite, le pourcentage d'adsorption diminue. Ceci est dû probablement à la saturation de l'adsorbant par le phénol.

Conclusion

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 des noyaux de dattes, la seconde étape est de caractériser l'adsorbant obtenu.

L'activation par H_2SO_4 permet d'augmenter le nombre de sites acides comme il a été montré dans le titrage de Boehm, ceci conduit au déplacement de la valeur du PZC vers les valeurs de pH plus basses.

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

Les résultats obtenus sur DRX montre que l'adsorbant NDT ne possède pas de structure cristalline et probablement une structure amorphe avec un caractère désordonné, et en obtenu les différents pores de l'adsorbant NDT sur les photos du MEB.

L'effet de temps de contact indique que l'adsorption de Cd et du phénol s'est déroulée en deux étapes La première étape est rapide et la deuxième étape est lente.

L'effet de pH joue un rôle très important car dans la sorption des cations métalliques.

Ce charbon actif, d'origine naturelle au l'on peut trouver en abondance dans notre pays s'est avéré être d'une très grande utilité du fait de sa capacité adsorptrice qui lui est conférée. Chargé négativement, ce matériau attire et adsorbe les cations métalliques de façon très efficace. Grace à de telles propriétés, ce charbon actif peut être utilisé, dans différents domaines, allant du traitement des eaux à la rétention des huiles et grasses en passant la pharmacie, la désintoxication alimentaire et l'agro-alimentaire.

Références Bibliographiques

- [1] M. Kobya, E. Demirbas, E. Senturk and M. Ince, *Bioresource Technology*, 96 (2005) 1518 - 1521.
- [2] B. Harshavardhan, E .Stanley. Manahan and D.W. Larsen, *Chemosphere*, 39 (1999) 23–32.
- [3] J. Avom, J.K. Mbadcam, M.R.L Matip and P. Germain, , *African Journal of Science and Technology* , 2 (2001) 1 - 7.
- [4] F. Derbyshire, M. Jagtoyen, R. Andrews, A. Rao, I. Martin Gullon and E. Grulke, *Chemistry and Physics of Carbon*, Radovic Editor, New York, Marcel Dekker, N°1, 2001.
- [5] J. M Cases, F. Villiéras et L. Michot, *Sciences de la Terre et des Planètes*, 331 (2000) 763 - 773.
- [6] S. Rengaraj, B. Arabindoo and V. Murugesan, *Indian Journal of Chemical Technology*, 6 (1999) 1 - 4.
- [7] Traitement de potabilisation des eaux de surface sur charbon actif, Eau de Paris, *Société Anonyme de Gestion des Eaux de Paris*, conf2006/62
- [8] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: *Water treatment principles and designs*, Ed. J. Wiley Sons, New York(1985).
- [9] W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, *Water Res.* 25 (1991) 499-528.
- [10R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron* 31 (1980) 385-427.
- [11] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, *Langmuir* 14 (1998) 1880-1886
- [12] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron.* 31 (1980) 33-62.
- [13] S.U. Khan, *Fundamental aspects of pollution control and Environment science* 5 (1980), Elsevier, New York
- [14] N. Senesi, Y. Chen. (1989) N. Senesi and Y. Chen, In: Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin and B. Yaron, Springer-Verlag Editors, Berlin (1989) 37–90.

- [15] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: *Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase*, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire.
- [16] Proceedings of the International Symposium on Surface Area Determination, School of Chemistry, University of Bristol, U.K, (1969).
- [17] F.Harrlekas; Thèse de Doctorat de l'Université Cadi Ayyad de Marrakech et de l'Institut national polytechnique de lorraine, (2008).
- [18] A. Pacault, *Les carbones* Masson et Cie, Paris (1965)
- [19] P. Pascal, *Traité de chimie générale* Masson et Cie, Paris (1956)
- [20] M. Dubinin, M. Sabety Dzvonič, M. J. Carbone 19, (1981) 402-403.
- [21] R. C. Bansal, J. B. Donnet, F. Stoeckli, *Active Carbon* Marcel Dekker, New York). (1988)
- [22] Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon Materials, *Carbon*, 42(2004) 83-94
- [23] S. Piccione, J.E Urbanic, Impregnation of carbon with silver, U.S. Patent, 3, 294, 572. (1966).
- [24] J. Fennimore, G Ruder, D. Simmonite, U.S. Patent, 4, 076, 892 (1978)
- [25] M. Suzuki, *Adsorption engineering*, Elsevier Science Publishing Company, New York, (1991)
- [26] N. BARKA, Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micro-polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif (2004) mémoire de fin d'étude.
- [27] M. Di Benedetto, dossier, les métaux lourds (Ecole nationale supérieure de Saint-Etienne, (1997).
- [28] M. Djerbi, Précis de phoeniciculture. FAO, (1994) 192
- [29] M. Belguedj, Caractéristiques des cultivars de dattes dans les palmeraies du Sud -Est Algérien, N°11, INRAA. El-Harrach, Alger (2001) .

[30] E. Espiard, Introduction à la transformation industrielle des fruits. Ed. Tech et Doc Lavoisier, Paris (2002)

[31] P. Munier, Le palmier dattier. Ed. Maisonneuve, Paris, (1973)

[32] S. Besbes, C. Blecker, C. Deroanne , N.E. Drira, H. Attia ,. Date seeds: chemical Composition and characteristic profiles of the lipid fraction. *Food Chemistry*, 84, (2004) 577–584,

[33] C. Manole Creanga, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) Transferts, Dynamique des Fluides, Energétique et Procédés, TOULOUSE, N° 2479 (2007)

[34] G. Blasquez, F. Henaimz, A. Calero, M.A Masriellara, G. Tenosis. *Chem. Eng. J.*,148 (2009) 473.

[35] Y.BOUAZZA, adsorption du cadmium sur un adsorbant préparé a partir d'un résidu ligno-cellulosique, Université de Blida, mémoire de master, 2009.

ANNEXES

Point de charge zéro :

Masse de NDT en g	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,2	1,3	1,4
PH	6,98	5,96	5,55	5	4,7	4,4	4,25	4	3,84	3,4	3,2	2,86	2,86	2,86

Les résultats obtenus par spectrométrie d'adsorption atomique de flamme (SAAF)

Effet de temps de contact :

Temps en min	5	10	60	120
La concentration de Cd%	60,8	71,8	87,67	96,8

$$R\% = (C_0 - C_f) * 100 / C_0.$$

C₀ : la concentration initiale de Cd mg/l.

C_f : la concentration finale de Cd en mg/l

Effet de la concentration initial :

Concentration initiale	25	50	100	150	200
% Ads de Cd	97	96,8	96,1	95,7	96,6

Effet de PH :

PH	3	4	5	6
% de Cd qu'il adsorbe	56,16	67,8	79,9	92,84

Résultats obtenus spectrométrie par UV-visible :

Effet de masse de charbon actif sur l'adsorption de phénol :

Masse de charbon actif	0,02	0,07	0,1	0,14
%de L'adsorption de Cd	60	84	96	98

Effet de la concentration de phénol :

La concentration de phé en mg	% de l'adsorption de phé
100	97,8
200	97
480	96
570	95,8
600	95,6
650	95