



**UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA**

**Faculté des Sciences Appliquées**

**Département de Génie des Procédés**



**MÉMOIRE**

**MASTER ACADEMIQUE**

**Domaine : Sciences et Technologies**

**Filière : Génie des Procédés**

**Spécialité : Génie Chimique**

**Présenté par :**

**DEBBAZ Abdelkader**

**RAACHE Mohmed Nasreddine**

**Thème**

**Préparation et caractérisation d'un charbon  
actif à partir d'un déchet agricole  
"Les tiges de palmiers dattier"**

Soutenu publiquement le : 07/06/2017

**Devant le jury :**

|                         |        |             |             |
|-------------------------|--------|-------------|-------------|
| CHAOUKI Mourad          | MC (A) | Président   | UKM-Ouargla |
| BAAMEUR Lotfi           | MC (B) | Examinateur | UKM-Ouargla |
| SEKIRIFA Mohamed Lamine | MC (A) | Encadreur   | UKM-Ouargla |

**Année Universitaire : 2016 / 2017**

# Remerciement

*Avant tout, nous remercions Dieu le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au sein de laboratoire Biogéochimie des milieux désertiques à l'Université Kasdi Merbah Ouargla, dirigé par le Monsieur SEKIRIFA Mohamed Lamine Maître de conférence (A) au département de génie des procédés. Nous exprimons toutes nos reconnaissances pour avoir assuré la direction de ce travail.*

*Tout d'abord, mes respectueux remerciements à tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de notre travail.*

*Nos remerciements s'adressent également à Monsieur HADJ-MAHAMMED Mahfoud, Directeur de laboratoire Biogéochimie des milieux désertiques à l'Université Kasdi Merbah Ouargla. Nous remercions également l'ensemble du personnel du laboratoire Biogéochimie des milieux désertiques (Mr Touil, Houria, Fatiha, ...), pour leurs accueils chaleureux, pour leurs aides et leurs conseils.*

*Nous remercierons également l'ensemble du personnel du laboratoire génie des procédés et laboratoire génie civil et particulièrement Messieurs : Djamel Ghilani et Ali Kchired, pour leurs accueils chaleureux, pour leurs aides et leurs conseils.*

*Nous remercierons également à Monsieur Elaiche Beggari responsable de laboratoire de la faculté des sciences de la nature et de la vie pour leur aide.*

*Un grand merci à mes amis qui ont eu confiance en moi et qui, par leur présence et leur soutien, m'ont aidée à surmonter certains moments difficiles et m'ont permis de relativiser les obstacles de la vie et m'ont encouragée à toujours aller de l'avant.*

*Une attention toute particulière va aux membres du Département de Génie des procédés pour l'aide technique, le travail administratif et le soutien moral qu'ils m'ont apportés.*

*Merci à tous.*

# *Dédicace*

*Nous dédions ce travail*

*À nos très chers parents*

*À nos frères et sœurs*

*À tout nos familles et nos amis*

*Raache , Debbaz*

## Liste de tableaux

| <b>Partie Bibliographie</b> |   |                |
|-----------------------------|---|----------------|
| <b>Tableau I-1</b>          | <i>Caractéristiques des principaux adsorbants industriels</i>   | <b>Page 12</b> |
| <b>Tableau I-2</b>          | <i>Répartition des pores d'un adsorbant (DUBININ)</i>   | <b>Page 16</b> |
| <b>Partie Expérimentale</b> |   |                |
| <b>Tableau II-1</b>         | <i>Perte de masse « Burn-off » des charbons actifs</i>  | <b>Page 22</b> |
| <b>Tableau II-2</b>         | <i>Paramètres de Langmuir et Freundlich des isothermes d'adsorption du phénol sur les charbons actifs et la surface spécifique apparente.</i> | <b>Page 28</b> |
| <b>Tableau II-3</b>         | <i>les constants de modèle de second ordre</i>  | <b>Page 32</b> |

## Liste de figures

| Partie Bibliographie |   |                |
|----------------------|---|----------------|
| <b>Figure I-1</b>    | <i>Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain</i>  | <b>Page 5</b>  |
| <b>Figure I-2</b>    | <i>Représentation des différentes isothermes d'adsorption (d'après Giles et al, 1960)</i>                           | <b>Page 8</b>  |
| <b>Figure I-3</b>    | <i>Isotherme et Modélisation de l'adsorption selon Langmuir</i>   | <b>Page 10</b> |
| <b>Figure I-4</b>    | <i>Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich</i>  | <b>Page 11</b> |
| <b>Figure I-5</b>    | <i>diagramme schématique de processus de la production du charbon actif</i>   | <b>Page 15</b> |
| <b>Figure I-6</b>    | <i>CA en Grain</i>  | <b>Page 15</b> |
| <b>Figure I-7</b>    | <i>les fibres de CA</i>   | <b>Page 15</b> |
| <b>Figure I-8</b>    | <i>CA en poudre</i>   | <b>Page 15</b> |
| <b>Figure I-9</b>    | <i>Représentation de Stoeckli de la microstructure d'un CA</i>  | <b>Page 16</b> |
| <b>Figure I-10</b>   | <i>Les groupes fonctionnels de surface de charbon actif</i>   | <b>Page 17</b> |
| Partie Expérimentale |   |                |
| <b>Figure II-1</b>   | <i>Matière première TPD</i>   | <b>Page 21</b> |
| <b>Figure II-2</b>   | <i>TPD a près le broyage</i>  | <b>Page 21</b> |
| <b>Figure II-3</b>   | <i>charbon actif</i>  | <b>Page 21</b> |
| <b>Figure II-4</b>   | <i>Courbe d'étalonnage du phénol dans une solution aqueuse à 270 nm</i>   | <b>Page 23</b> |
| <b>Figure II-5</b>   | <i>Isothermes expérimentales d'adsorption du phénol sur les charbons actifs TD et TG</i>                            | <b>Page 24</b> |
| <b>Figure II-6</b>   | <i>Isothermes expérimentales d'adsorption du phénol sur les charbons actifs simulée par le modèle de Langmuir 2</i> | <b>Page 26</b> |
| <b>Figure II-7</b>   | <i>Isothermes expérimentales d'adsorption du phénol sur les charbons actifs simulée par le modèle de Freundlich</i> | <b>Page 28</b> |
| <b>Figure II-8</b>   | <i>Spectre FTIR du charbon actif TD2</i>  | <b>Page 29</b> |
| <b>Figure II-9</b>   | <i>Spectre FTIR du charbon actif TG1</i>  | <b>Page 30</b> |
| <b>Figure II-10</b>  | <i>Cinétique d'adsorption du phénol sur les charbons activés TD2 et TG1</i>   | <b>Page 31</b> |

|                     |   |                |
|---------------------|---|----------------|
| <b>Figure II-11</b> | <i>Modélisation de cinétique d'adsorption de pseudo- second ordre du phénol</i> | <b>Page 32</b> |
| <b>Figure II-12</b> | <i>Effet du pH de la solution sur l'adsorption de phénol</i>                    | <b>Page 33</b> |
| <b>Figure II-13</b> | <i>Effet de la masse de charbon actif sur l'adsorption du phénol</i>            | <b>Page 34</b> |

## Table de matière

|  |           |
|--|-----------|
| Remerciement.....  | I         |
| Dédicace .....   | II        |
| Liste de tableaux.....   | III       |
| Liste de figures .....   | V         |
| Table de matière .....   | VI        |
| Abréviation.....   | VIII      |
| Introduction générale.....   | 1         |
| Partie I : adsorption et adsorbant.....                              | 3         |
| I-1 Introduction .....   | 3         |
| I-2 Les types d'adsorption.....                                      | 3         |
| 1-2-1 Adsorption physique.....                                       | 3         |
| 1-2-2 Adsorption chimique .....                                      | 3         |
| I-3 Cinétique d'adsorption .....                                     | 4         |
| I-4 Mécanisme d'adsorption .....                                     | 5         |
| I-5 Principaux facteurs influençant sur l'adsorption.....            | 6         |
| I-6 Capacité d'adsorption.....                                       | 6         |
| I-7 Isothermes d'adsorption.....                                     | 6         |
| 1-7-1 Classification des isothermes d'adsorption. ....               | 7         |
| 1-7-2 Modèle d'isotherme d'adsorption.....                           | 9         |
| I-8 Généralité sur les adsorbants :.....                             | 12        |
| 1-8-1 Introduction .....   | 12        |
| 1-8-2 Principaux types d'adsorbants.....                             | 12        |
| 1-8-3 Critère de choix d'adsorbant.....                              | <b>12</b> |
| 1-8-4 Préparation de charbon actif :.....                            | 13        |
| 1-8-5 différentes formes du charbon actif.....                       | 15        |
| 1-8-6 Propriétés d'un charbon actif.....                             | 16        |
| 1-8-7 Régénération du charbon actif.....                             | 18        |
| I-9 les applications et utilisations de l'adsorption.....            | 19        |
| I-10 Conclusion.....   | 19        |
| Partie II- Partie expérimentale.....                                 | 21        |
| II-1 Préparation de charbon actif.....                               | 21        |
| 2-1-1 Introduction .....   | 21        |
| 2-1-2 préparation de l' échantillon de tige de palmier dattier ..... | 21        |
| 2-1-3 La perte de masse (Burn off) .....                             | 22        |

|  |    |
|--|----|
| II-2 Caractérisation de charbon actif : .....                        | 22 |
| 2-2-1 Préparation des solutions du phénol .....                      | 23 |
| 2-2-2 La courbe d'étalonnage .....                                   | 23 |
| 2-2-3 Protocole expérimental d'adsorption.....                       | 23 |
| 2-2-4 Type d'adsorption.....   | 24 |
| 2-2-5 Modélisation des isothermes d'adsorption .....                 | 25 |
| 2-2-6 Calcul de la surface spécifique .....                          | 29 |
| II-3 Études par spectroscopie infrarouge (FT-IR).....                | 29 |
| II-4 Effet de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption ..... | 30 |
| 2-4-1 L'effet de temps de contact .....                              | 30 |
| 2-4-2 Étude de l'effet du pH sur La capacité d'adsorption .....      | 32 |
| 2-4-3 Effet de la masse d'adsorbant .....                            | 33 |
| II-5 L'étude comparative entre Degla et Ghars.....                   | 34 |
| Conclusion générale .....  | 36 |
| Références bibliographiques : .....                                  | 38 |
| Annexe .....   | 42 |



**Les abréviations**

|                |  |  |
|----------------|--|--|
| Am             | aire moléculaire   | Å <sup>2</sup> , m <sup>2</sup>                      |
| As             | vibration asymétrique  |  |
| C <sub>0</sub> | concentration initiale en soluté   | mg.l <sup>-1</sup> (ppm)                             |
| CA             | charbon actif  |  |
| CAS            | charbon actifs   |  |
| C <sub>e</sub> | concentration de soluté en à l'équilibre<br>dans la phase aqueuse          | mg.l <sup>-1</sup> (ppm)                             |
| DO             | densité optique  |  |
| FTIR           | la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier                        |  |
| UICPA          | union international de chimie pure et applique                             |  |
| K              | Kelvin   | °K   |
| K <sub>F</sub> | constante de Freundlich  | mg <sup>(1-n)</sup> .l <sup>n</sup> .g <sup>-1</sup> |
| K <sub>L</sub> | constante d'équilibre de Langmuir  | l.mg <sup>-1</sup>                                   |
| m              | masse de charbon actif   | g  |
| n              | constante de Freundlich  |  |
| N <sub>A</sub> | nombre d'Avogadro 6.023×10 <sup>23</sup>                                   | mol <sup>-1</sup>                                    |
| q <sub>e</sub> | quantité de soluté à l'équilibre   | mg.g <sup>-1</sup>                                   |
| q <sub>m</sub> | quantité maximum de soluté mg.g <sup>-1</sup>                              |  |
| q <sub>t</sub> | quantité de soluté adsorbée par unité de<br>masse d'adsorbant a un temps t | mg.g <sup>-1</sup>                                   |
| R <sup>2</sup> | coefficients de corrélation des régressions linéaires                      |  |
| R <sub>L</sub> | facteur de séparation  |  |
| SSA            | surface spécifique apparente   | m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>                      |
| TD             | tige de Degla  |  |
| TG             | tige de Ghars  |  |
| TPD            | tige palmier dattier   |  |
| V              | volume de solution   | ml   |
| X              | masse d'adsorbat   | mg   |

# **Introduction générale**

## **Introduction générale**

De nos jours, l'industrie occupe un grand espace dans notre vie quotidienne, elle présente des avantages certains dans le développement de l'économie.

Cependant elle est l'une des causes principales de plusieurs problèmes environnementaux à partir des résidus et les sous-produits organiques [1] .

La valorisation des sous-produits (organiques ou végétale) dans l'industrie par des moyens chimiques a attiré l'intérêt de plusieurs chercheurs pour deux buts principaux : la protection de l'environnement et l'exploitation économique [2] .

Plusieurs techniques ont été employées pour valoriser les déchets agricoles pour l'élimination des polluants des effluents industriels par plusieurs méthodes telles que la filtration membranaire, l'absorption, l'extraction et l'adsorption.

L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. Cela limite son utilisation dans les pays en voie de développement. Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux, concrètement à partir des déchets agricoles[3].

Dans le cadre de la valorisation, nous nous sommes intéressés à la préparation et la caractérisation du charbon actif à partir de déchet agricole (tiges de palmier dattier) par voie chimique [4] et étudiée l'influence des plusieurs paramètres sur la phénomène d'adsorption et déterminer les conditions optimal qui assure l'augmentation de la capacité d'adsorption.

Cette étude se décompose en deux parties organisées comme suit :

Dans la première partie de ce travail nous présentons le cadre théorique de notre étude. Nous commençons par introduire le phénomène de l'adsorption avec ces différents aspects, après nous présentons le mode de préparation de charbon actif.

Dans la deuxième partie, qui constitue la partie expérimentale, nous présentons le mode de préparation et caractérisation des charbons actifs avec une discussion des résultats obtenus.

On terminera par une conclusion générale.

# **Partie I**

## **Etude**

### **Bibliographique**

## **Partie I : adsorption et adsorbant**

### **I-1 Introduction**

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, les plus usuels parmi celles-ci sont:

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles: (liquide/solide) ou (gaz/solide), on parlera donc du couples (adsorbat/adsorbant) [5].

L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, celle-ci permet une élimination d'une substance par une autre de la phase gazeuse ou liquide, dans laquelle elle se trouve[6] .

Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat qui est appelée plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant.

### **I-2 Les types d'adsorption**

On distingue deux types différents d'adsorption : adsorption physique(physisorption) et adsorption chimique (chimisorption).

#### **1-2-1 Adsorption physique**

L'adsorption physique ou physisorption est un phénomène physique met en jeu de faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Ces forces attractives sont de nature physique.

Ce phénomène est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption physique qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol<sup>-1</sup> est considérée comme faible. L'adsorption physique est donc favorisée par une baisse de la température et peut se faire en monocouche ou multicouches[7].

#### **1-2-2 Adsorption chimique**

L'adsorption chimique ou chimisorption est l'adsorption met en jeu des énergies de liaison importantes. Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques.

Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et lente. L'adsorption chimique est uniquement monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et

l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. L'énergie d'adsorption chimique est supérieure à  $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [7]

### I-3 Cinétique d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée  $q$  à l'instant  $t$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$ .

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où plus courants sont comme suit:

#### ➤ Modèle du cinétique pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

##### Lagergren (1898)

a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \dots \dots \dots I - 1$$

Avec  $k_1$  la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre

[ $\text{min}^{-1}$ ],  $q_t$  et  $q_e$  les capacités d'adsorption à l'instant  $t$  (mg d'adsorbat / g d'adsorbant) et à l'équilibre [mg d'adsorbat / g d'adsorbant], respectivement.

L'intégration de l'équation donne :

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \dots \dots \dots I-2$$

#### ➤ Modèle du cinétique pseudo deuxième ordre

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \dots \dots \dots I-3$$

Avec  $k_2$  la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre [ $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ],  $q_t$  et  $q_e$  les capacités d'adsorption à l'instant  $t$  [ $\text{mg}$  d'adsorbat /  $\text{g}$  d'adsorbant]) et à l'équilibre [ $\text{mg}$  d'adsorbat /  $\text{g}$  d'adsorbant], respectivement [8].

L'intégration de l'équation donne :

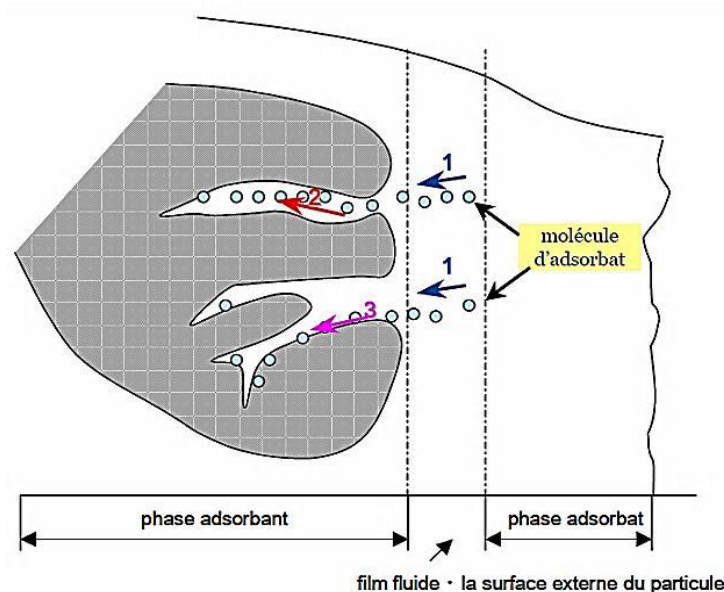
$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q^2} + \frac{1}{q_e} t \dots \dots \dots I-4$$

### I-4 Mécanisme d'adsorption

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Ce processus se déroule en trois étapes :

- ❖ **Diffusion externe** : elle correspond au transfert du soluté (molécule de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.
- ❖ **Diffusion interne** : les particules de fluide pénètrent dans les pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.
- ❖ **Diffusion de surface** : elle correspond à la fixation des molécules à la surface des pores[9].

Le mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide est donné par la figure ci-dessous :



**Figure I-1** : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain

## I-5 Principaux facteurs influençant sur l'adsorption

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbé dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [10] :

- les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique, fonctions superficielles.... ;
- les caractéristiques de l'adsorbé : polarité, solubilité, poids et saturation moléculaire... ;
- les paramètres physiques : température, pH.

## I-6 Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,...), de l'adsorbé (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...) [11].

## I-7 Isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant  $Q_e$  ou  $X/m$  et la concentration de soluté en solution  $C_e$ .

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution [12].

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation:

$$Q_e = \frac{X}{m} = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \dots \dots \dots I-5$$

Où :  $C_0$  : concentration initiale de soluté (mg/L)

$C_e$  : concentration de soluté à l'équilibre (mg/L)

$q_e$  : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g)

$X$  : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg);  $X = (C_0 - C_e) \cdot V$



m : masse d'adsorbant (g)

V : volume de la solution (L)

Certains auteurs ont compilé de nombreuses isothermes de Langmuir et ont constaté qu'elles présentaient 4 types, qui ont été reliés assez précisément à divers modes de fixation[12].

### **1-7-1 Classification des isothermes d'adsorption.**

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure (2) présente cette classification.

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes. Nous commençons par la plus fréquente : l'isotherme de Langmuir.

#### **a - Classe L**

Les isothermes de classe **L** présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales[13].

#### **b- Classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

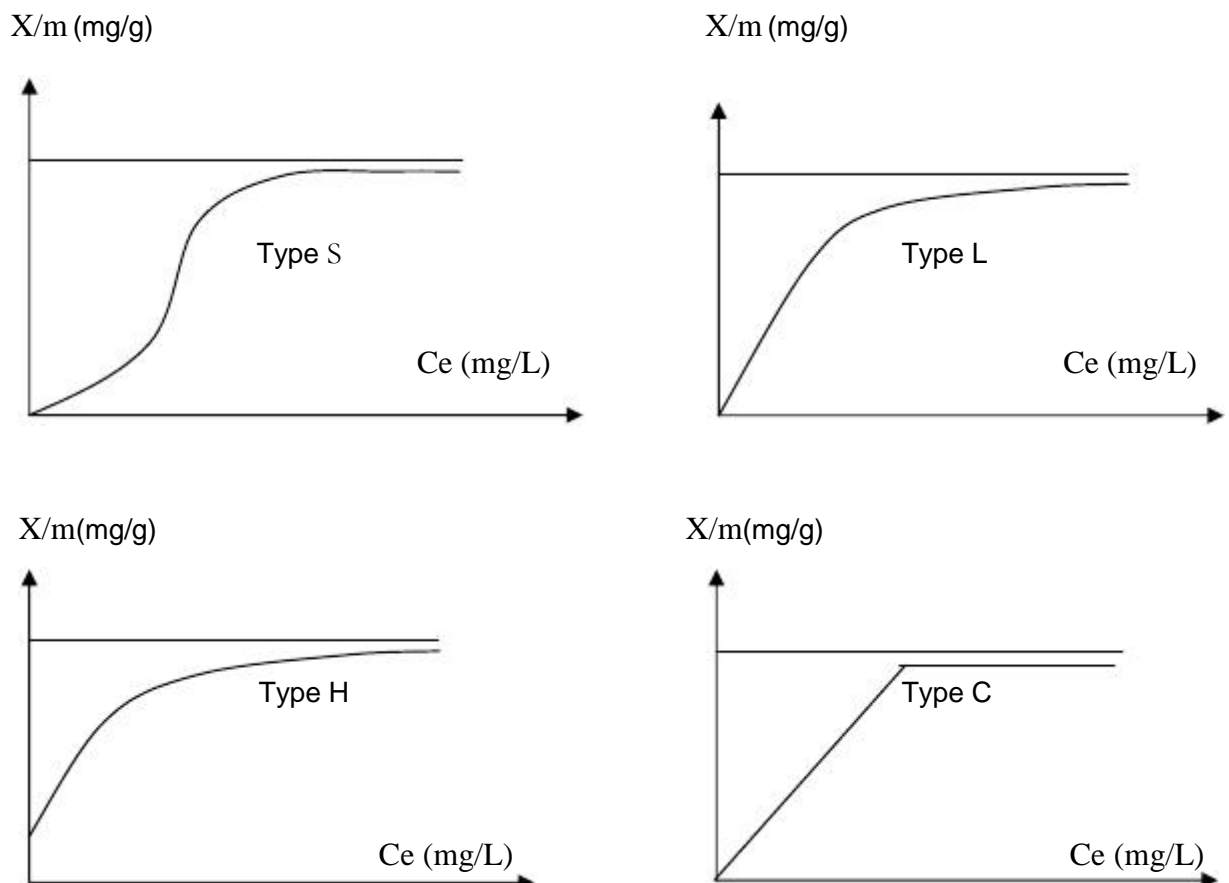
Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [13].

**c- Classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [13].

**d- Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant[13].



**Figure I-2 :** Représentation des différentes isothermes d'adsorption (d'après Giles et al,1960)

### 1-7-2 Modèle d'isotherme d'adsorption

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour d'écrire la relation entre la masse d'adsorbant fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle a lieu. Il s'agit de relation non cinétique que l'on nomme isotherme. En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance, elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus utilisées.

#### Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir [14] est donnée par la relation :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \dots \dots \dots I-6$$

$q_e$ : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

$q_m$ : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g)

$C_e$ : concentration à l'équilibre (mg/L)

$K_L$ : constante de Langmuir (1/mg)

La relation précédente est de la forme suivante :

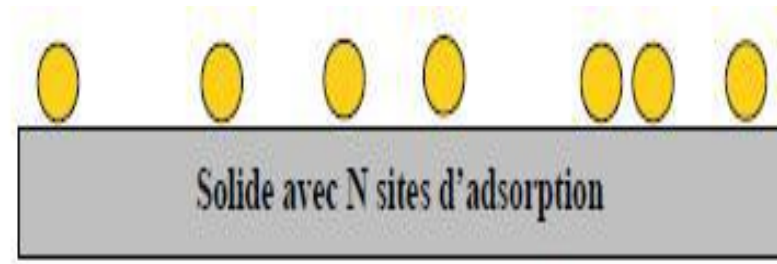
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \dots \dots \dots I-7$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux en coordonnées  $1/q_e = f(1/C_e)$  (forme I) ou  $C_e/q_e = f(C_e)$  (forme II), une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer  $q_m$  et  $K_L$ .

La théorie de Langmuir implique en fait :

- L'existence de sites définis d'adsorption;
- Une et une seule entité adsorbée par site;
- Une énergie d'adsorption constante;
- L'absence d'interaction entre molécules adsorbées.

Ce modèle est compatible avec la saturation. Son point faible est de supposer une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai (figure I-3).



**Figure I-3:** Isotherme et Modélisation de l'adsorption selon Langmuir

La " favorabilité " de l'isotherme est vérifiée par le paramètre adimensionnel  $R_L$  de Hall[15] et qui se présente sous la forme suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \dots \dots \dots I-8$$

$K_L$  : constante de Langmuir (1/mg)

$C_0$  : concentration initiale (mg/L)

Lorsque  $R_L$  est compris entre 0 et 1, l'isotherme est favorable, elle est linéaire lorsque

$R_L = 1$ , défavorable pour  $R_L > 1$  et irréversible si  $R_L = 0$ .

#### **Modèle de Freundlich :**

Ce modèle établit une relation entre la quantité d'impureté adsorbée et la quantité restante en phase liquide, cette équation est basée sur une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption, elle s'exprime par la relation suivante :

$$q_e = \frac{X}{m} = K_F \cdot C_e^{1/n} \dots \dots \dots I-9$$

$X$  : quantité d'impureté adsorbée (mg ou mmole)

$m$  : masse de l'adsorbant (g)

$X/m$  : quantité d'impureté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

$C_e$  : concentration résiduelle de l'adsorbât à l'équilibre (mg/l ou mmole/l)

$K_F, n$  : constantes de Freundlich

La linéarisation de cette équation donne :

$$\ln q_e = \ln \frac{X}{m} = \ln(K_F \cdot C_e^{1/n}) = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \dots \dots \dots I-10$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de  $n$  et pourra donner des informations importantes quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de  $1/n$ , on observe différentes allures d'isothermes comme définies auparavant. Ainsi on distingue :

$\frac{1}{n} = 1$ : l'isotherme linéaire de type C,

$\frac{1}{n} > 1$ : l'isotherme concave de type S,

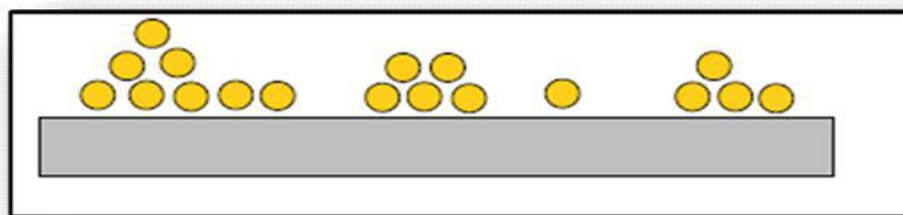
$\frac{1}{n} < 1$ : l'isotherme convexe de type L,

$\frac{1}{n} \ll 1$ : l'isotherme de type H.

Plus la valeur de  $\frac{1}{n}$  est faible, plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant .

C'est une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_F$ . Des valeurs élevées de  $K_F$  et  $1/n$  traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour les faibles concentrations en soluté. Cette équation se différencie de la précédente par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interaction entre particules adsorbées.

Les paramètres  $K_F$  et  $1/n$  spécifiques de couples adsorbat-adsorbant ont une importance dans la comparaison des performances des adsorbants. L'équation de Freundlich implique une distribution d'énergie justifiable par l'hétérogénéité de la surface. Selon cette équation, la quantité adsorbée s'accroît à l'infini avec l'augmentation de la concentration ou de la pression. En général, même si elle est peu satisfaisante pour des concentrations élevées, elle représente bien l'adsorption des composés dilués dans le solvant, ce qui est le cas des pesticides dans l'eau. Contrairement à la modélisation de Langmuir, l'adsorption selon Freundlich est en multicouches[16].



**Figure I-4 :** Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich

## I-8 Généralité sur les adsorbants :

### 1-8-1 Introduction

Les adsorbants sont des solides poreux se présentant sous forme de granulés, de poudre. Les premiers adsorbants utilisés il y a plusieurs siècles, furent les argiles et terres colorantes, puis à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle furent développés les charbons actifs.

La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis dans les années 1939-1940, les alumines activées.

Ils sont caractérisés essentiellement par leur surface spécifique plus ou moins grande, celle-ci détermine la capacité d'adsorption qui n'est autre que la quantité de substance fixée par unité de masse du solide. Elle est liée à sa granulométrie et à sa porosité. Ainsi, les distributions de taille des grains et des pores sont des propriétés importantes.

On divise les adsorbants en deux groupes : polaires comme le gel de silice, l'alumine... etc, et les adsorbants non polaires comme le charbon actif [17].

### 1-8-2 Principaux types d'adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices et les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau I-1[10].

**Tableau I-1.**Caractéristiques des principaux adsorbants industriels .

| Adsorbants        | Surface spécifique ( $m^2.g^{-1}$ ) | Tailles des pores (nm) | porosité interne |
|-------------------|-------------------------------------|------------------------|------------------|
| Charbonactif      | 400 à 2000                          | 1.0 à 4.0              | 0.4 à 0.8        |
| Zéolites          | 500 à 800                           | 0.3 à 0.8              | 0.3 à 0.4        |
| Gels de silice    | 600 à 800                           | 2.0 à 5.0              | 0.4 à 0.5        |
| Alumines activées | 200 à 400                           | 1.0 à 6.0              | 0.3 à 0.6        |

### 1-8-3 Critère de choix d'adsorbant

Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivantes:

- Haute capacité d'adsorption .
- Grande efficacité pour adsorber des substances de faible concentration .
- Sélectivité élevée .
- Aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau .
- Prix peu élevé .
- Longue durée de cycle .
- Longue durée de vie .

#### **1-8-4 Préparation de charbon actif :**

Les besoins technologiques actuels nécessitent des matériaux adsorbants, communément appelés charbon actif. Ce sont des composés carbonés que l'on a traités (activés), afin d'accroître leur pouvoir adsorbant.

Il est fabriqué à partir d'un grand nombre de matières organiques d'origine (végétal, animale ou minérale), les matières plus employées : bois, les noyaux de différents matériaux, résidus de pétrole, huile ou toute matière végétale pouvant se carboniser. La préparation de ce produit se décompose en deux étapes : la carbonisation (ou Pyrolyse) et l'activation [7].

##### **1-8-4-1 Carbonisation ( pyrolyse)**

C'est un processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte, sert à dégager l'humidité et les matières volatiles telles que le monoxyde de carbone, l'hydrogène, le méthane et d'autres hydrocarbures, dont le résultat est un résidu solide à haute teneur en carbone, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation. La pyrolyse mène aussi à une ouverture initiale de la structure carbonée du précurseur.

Les principaux paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du pyrolysat sont :

- La vitesse du chauffage du four (°C/min).
- La température finale de pyrolyse (°C).
- Le temps de résidence dans le four (h ou min).
- La nature du matériau de départ.

La vitesse de chauffage influe sur le processus de pyrolyse, pour une vitesse assez douce on obtient peu de composés volatils et on retient, dans une certaine mesure, la structure originale[18].

La température finale détermine la perte de masse [19] et l'aspect de la surface du charbon. Le volume du produit présente alors une microporosité maximale à une température fixe, mais différente pour chaque matériau [20].

En conclusion, le temps de résidence minimum nécessaire correspond à la durée d'égalisation de la température entre l'intérieur et l'extérieur de la particule en question. Le but d'un traitement préalable du matériau est d'obtenir un carbone avec des caractéristiques thermiques différentes, des groupes fonctionnels différents à la surface, ou un contenu en cendres plus faible.

### **1-8-4-2 Activation**

La réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à produire un produit poreux de masse inférieure.

Cette perte de masse indique le degré d'activation (ou taux d'activation) habituellement appelé « Burn-off ».

$$\text{Burn-off (\%)} = ((\text{masse initiale}) - (\text{masse finale})) \times 100 / (\text{masse initiale})$$

Le taux de « Burn-off » augmente avec la durée de la réaction d'activation. Ce traitement sert à améliorer la porosité du matériau en augmentant son volume poreux et en élargissant le diamètre des pores formés lors de la carbonisation, mais également en créant de nouveaux pores. Ces pores sont créés par élimination sélective d'atome de carbone ce qui permet ainsi d'accéder à la structure interne de la CA .

Il existe deux types différents d'activation, activation physique et un autre chimique[7].

#### **A) Activation physique**

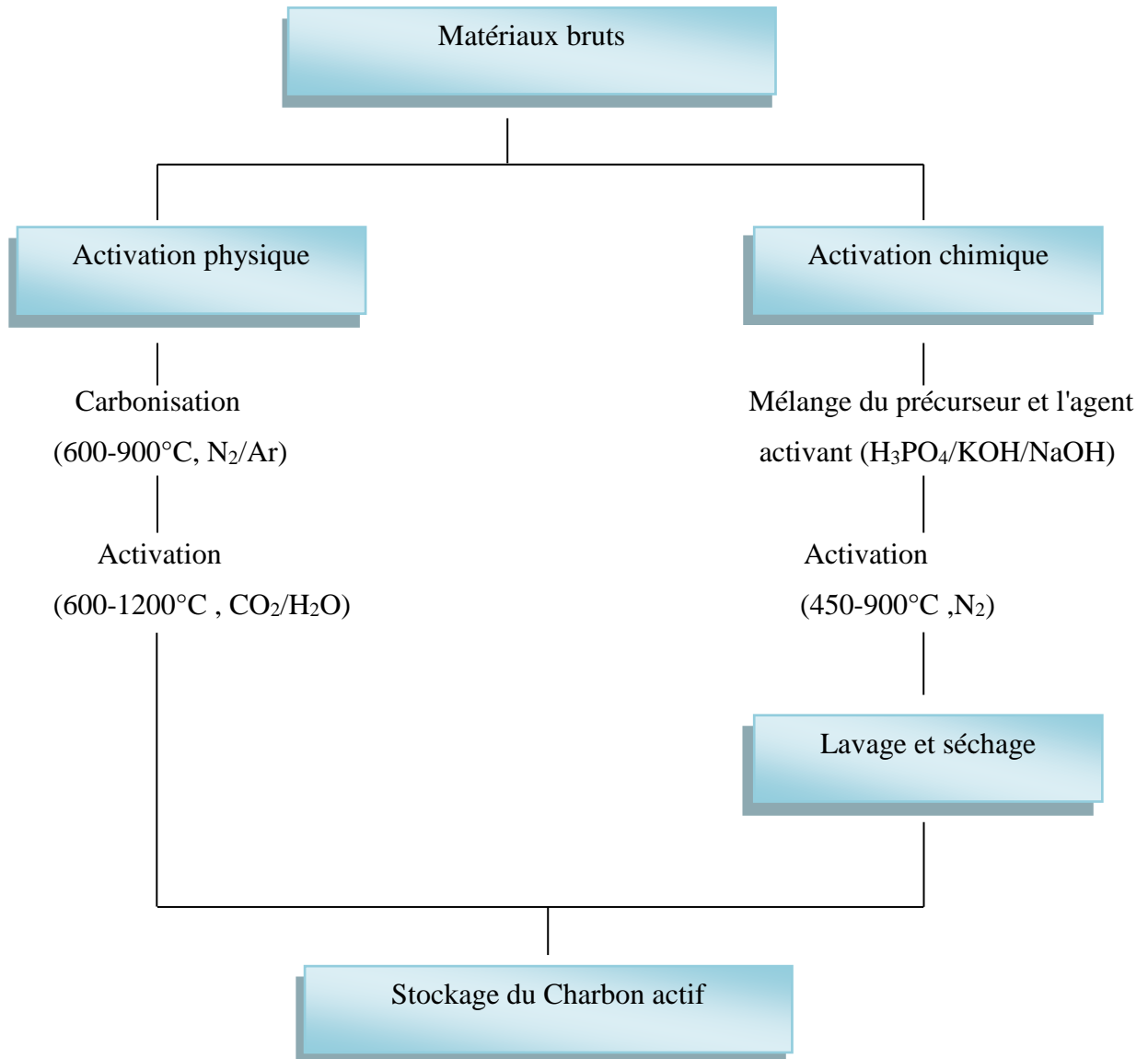
L'activation physique consiste en une oxydation à haute température (750-1000 °C) du carbonisât par un agent oxydant gazeux. Les gaz utilisés, seuls ou en mélange, faiblement oxydant, sont la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de la taille de pore homogène dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croit 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[7].

#### **B) Activation chimique**

La carbonisation et l'activation peuvent se faire simultanément, et sont réalisées à des températures inférieures à 700 °C, à travers la décomposition thermique de la matière première imprégnée d'agents chimiques activant comme H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> , ZnCl<sub>2</sub> et KOH ..., ces agents chimiques favorisent, de façon catalytique, la déshydratation.

Ces traitements d'activation ont pour but de développer et de moduler la structure poreuse du charbon et conduisent à une très forte augmentation de sa surface spécifique [7].





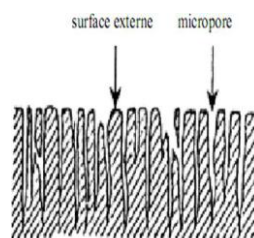
**Figure I-5:** diagramme schématique de processus de la production du charbon actif

### 1-8-5 différentes formes du charbon actif

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit sous forme de Fibres, soit en Grains, soit en Poudre.



**Figure I-6 :** CA en Grain



**Figure I-7 :** les fibres de CA



**Figure I-8 :** CA en poudre

### 1-8-6 Propriétés d'un charbon actif

- **Structure d'un charbon actif**

La structure des charbons actifs consiste en une association aléatoire de plans de carbone formant une structure poreuse pouvant contenir encore quelques hétéroéléments (hydrogène, oxygène, soufre...). La Figure I-6 présente le modèle proposé par

**Stoeckli** avec les plans de carbone formant les structures microporeuse.



**Figure I-9** : Représentation de Stoeckli de la microstructure d'un CA

- **Surface spécifique d'un charbon actif**

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  $q_m$  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 [7].

- **Les tailles des pores et le volume poreux d'un charbon actif**

La classification des pores proposée par DUBININ et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies dans le Tableau I-2 [7].

**Tableau I-2** Répartition des pores d'un adsorbant

| Désignation | Rayon moyen<br>des pores (nm) | Volume poreux<br>( $cm^3.g^{-1}$ ) | Surface<br>spécifique<br>( $m^2.g^{-1}$ ) |
|-------------|-------------------------------|------------------------------------|---|
| Micropores  | < 2                           | 0,2 – 0,6                          | 400 – 900                                 |
| Mésopores   | 2 – 50                        | 0,02 – 0,1                         | 20 – 70                                   |
| Macropores  | > 50                          | 0,2 – 0,8                          | 0,5 - 2                                   |

- **La capacité d'adsorption d'un charbon actif**

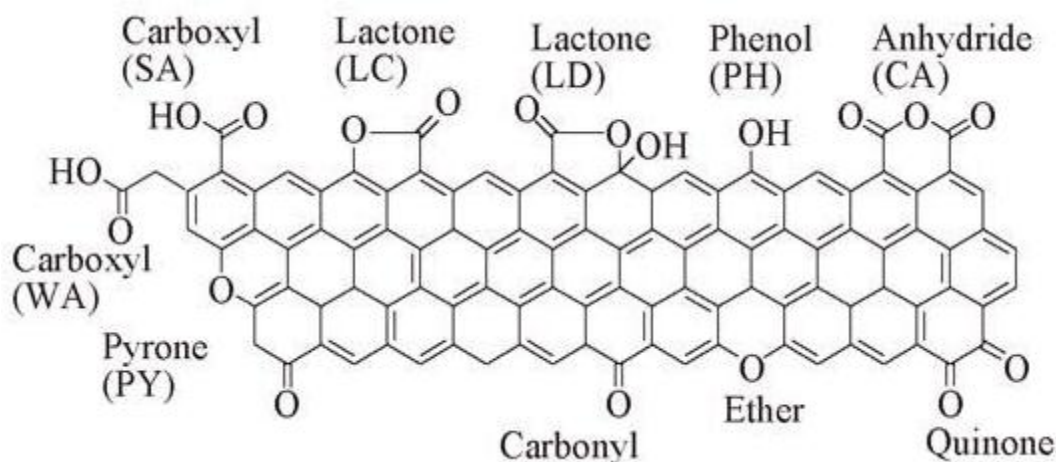
Plusieurs essais standardisés ont été définis pour caractériser la capacité d'adsorption d'un charbon actif notamment :

- L'indice de phénol déterminant l'efficacité d'un charbon actif pour l'élimination des goûts et odeurs.
- L'indice d'iode caractérise les performances du charbon actif pour l'élimination des composés à faible poids moléculaire (diamètre effectif de la micro pores inférieure à 40 Å) [7].

- **Propriétés chimiques**

**Composition globale du charbon actif :** Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres composés (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, ...) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption du charbon actif.

**Fonctions de surface du charbon actif :** L'hétérogénéité chimique du charbon actif est donc principalement associée aux différentes fonctions de surface, surtout les groupements oxygénés, qui lui confèrent son caractère acido-basique et déterminent, selon l'environnement (pH de la solution) sa charge électrique [22].



**Figure I-10 :** Les groupes fonctionnelles de surface de charbon actif

### **1-8-7 Régénération du charbon actif**

Comme la saturation de la surface d'un charbon actif par adsorption d'un soluté raccourcit sa durée d'utilisation, il est possible alors soit de le remplacer ou de le traiter par un procédé de régénération, pour lui redonner tout ou une partie de sa capacité d'adsorption. La régénération constitue une partie importante des coûts d'exploitation des procédés d'épuration par charbon actif. Pour cela plusieurs procédés de régénération sont proposés dans la littérature les plus importants sont [23] :

#### **A) Régénération physique**

##### **A-1 Régénération thermique**

Ce processus s'effectue en deux étapes consécutives, à savoir la carbonisation puis l'activation. Le charbon ainsi régénéré présente des propriétés légèrement différentes de celles du charbon neuf et la taille des grains, la microporosité et la densité apparente subissent une légère diminution tandis que la teneur en cendres augmente. Ce type de régénération demeure le procédé le plus couramment utilisé.

La régénération thermique, est certainement le procédé qui donne un charbon de bonne qualité, consomme néanmoins beaucoup d'énergie c'est pourquoi, d'autres procédés plus économiques ont été développés [23].

##### **A-2 Régénération électrochimique**

C'est une technique qui consiste à éliminer les substances polluantes ayant saturé le charbon actif par électrolyse à potentiel ou à courant imposé en présence d'un électrolyte approprié. Les paramètres qui contrôlent le bon fonctionnement de ce procédé sont la nature de l'électrolyte, le pH, l'amplitude et la durée d'application du courant ou du potentiel [23].

#### **B) Régénération chimique**

L'efficacité de ce traitement, basé sur l'emploi d'un solvant spécifique de la substance polluante adsorbée, est liée au choix du réactif d'extraction. Les solvants organiques utilisés sont l'acétone, l'éthanol, le méthanol, l'acide formique et le dichlorométhane.

On peut aussi citer des oxydants tels que le chlore, le permanganate de potassium et l'eau oxygénée [23].

## **I-9 les applications et utilisations de l'adsorption**

Les principales utilisations de l'adsorption sont:

- Séparations gazeuses: Cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.
- Séparations liquides: Cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre.
- Traitement des eaux issues des différentes industries (agroalimentaires, textiles...etc).

## **I-10 Conclusion**

Les propriétés de charbon actif obtenu dépend de :

- Le choix de matière première de départ.
- Les conditions de pyrolyse et d'activation de la matière première.

**Partie II**

**Etude**

**expérimentale**

## **Partie II- Partie expérimentale**

### **II-1 Préparation de charbon actif**

#### **2-1-1 Introduction**

Le palmier dattier (nom scientifique : *Phoenix dactylifera*) joue un rôle économique, social et écologique très important pour les peuples des régions arides et semi-arides. Il est directement ou indirectement source de vie, par la production des dattes et par les divers usages de ses sous-produits au profit des oasis et de leurs cheptels. En effet, les palmiers apportent de la nourriture (fruits, sucres, boissons), certains matériaux de construction (stipe, feuilles) et des fibres à utilisation diverses (habillement, objets de décors,...) [24].

#### **2-1-2 préparation de l'échantillon de tige de palmier dattier**

Les tiges de palmiers dattiers (variété Degla et Ghars) collectées et coupées en petits morceaux puis lavées avec de l'eau distillée pour enlever le sable et les poussières.

L'échantillon a été broyé et tamisé pour que ne retienne la fraction comprise entre 0,25 et 0.5 mm, puis séché à 85°C pendant 38 h avant de subir une activation.

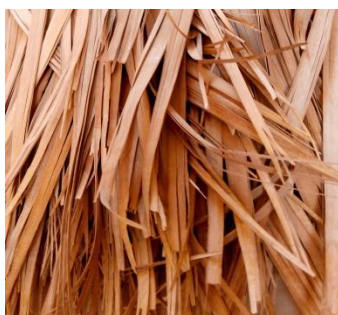
L'échantillon séché (200g) a été imprégné pendant 48 h avec des solutions d'hydroxyde de potassium en différentes concentrations et de (750 ml) en volume pour former une barbotine. Puis séché à 85°C pendant 4 h.

Les échantillons imprégnés ont été lavés avec l'eau distillée chauffée à 70°C jusqu'à l'obtention de  $\text{pH} = 7 \pm 0,5$ . Ils sont posés dans une étuve à 85 °C pendant 24 h.

Le rapport de l'imprégnation ( $X_p$ , % en poids) est défini comme étant le rapport de la masse de KOH (g) sur la masse de tige sec ayant servi comme précurseur (g). Les rapports utilisés dans cette étude sont  $X_p = 0\%$ , 0.0757%, 0.1528%, 0.2286% en poids.

Les matériaux sont préparés dans des creusets et ensuite carbonisés dans un four modèle PROTHERM-FURNACES à de températures 600°C à 1 h avec une vitesse de chauffage  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Les étapes de préparation de charbon actif sont représentées dans les figures ci-dessous:



**Figure II-1:** Matière première TPD **Figure II-2:** TPD après le broyage **Figure II-3:** charbon actif

### 2-1-3 La perte de masse (Burn off)

La perte de masse « Burn-off » des charbons actifs est défini comme le rapport du poids du charbon actif obtenu ( $m_1$ ) à celui de la masse initiale de tige ( $m_0$ ) :

$$\text{Burn-off (\%)} = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100$$

**Tableau II-1:** Perte de masse « Burn-off » des charbon actifs

| Échantillon | La masse initial $m_0$ (g) | La masse finale $m_1$ (g) | Burn-off (%) |
|-------------|----------------------------|---------------------------|--------------|
| <b>TD0</b>  | 200                        | 71.84                     | 64.08        |
| <b>TD1</b>  | 200                        | 30.25                     | 84.87        |
| <b>TD2</b>  | 200                        | 43.02                     | 78.49        |
| <b>TD3</b>  | 200                        | 44.18                     | 77.91        |
| <b>TG0</b>  | 200                        | 28.9                      | 85.55        |
| <b>TG1</b>  | 200                        | 25.65                     | 87.17        |
| <b>TG2</b>  | 200                        | 20                        | 90           |
| <b>TG3</b>  | 200                        | 18.77                     | 90.61        |

D'après le tableau ci-dessus on observe que la résultat de perte de masse de préparation de charbon actif situé dans la gamme 64.08 - 90.61 %.

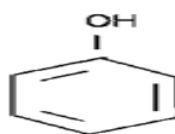
Les pertes obtenus par l'étape de carbonisation et très élevé par rapport les pertes obtenus par les la carbonisation et l'activation chimique.

Et par la comparaison entre les deux variétés on remarque le rendement de TG est faible par rapport le rendement de variété TD dans les mêmes conditions opératoires.

## II-2 Caractérisation de charbon actif :

Pour déterminé la surface spécifique de nos charbons on utilise le phénol comme adsorbat, Le phénol est un alcool anionique (acide faible), qui possède les propriétés suivantes :

- Masse molaire égale  $94.11 \text{ g.mol}^{-1}$
- Solubilité  $87 \text{ g.l}^{-1}$
- Formule chimique  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
- pKa égale 9.9
- Longure d'onde 270 nm
- structure chimique





### 2-2-1 Préparation des solutions du phénol

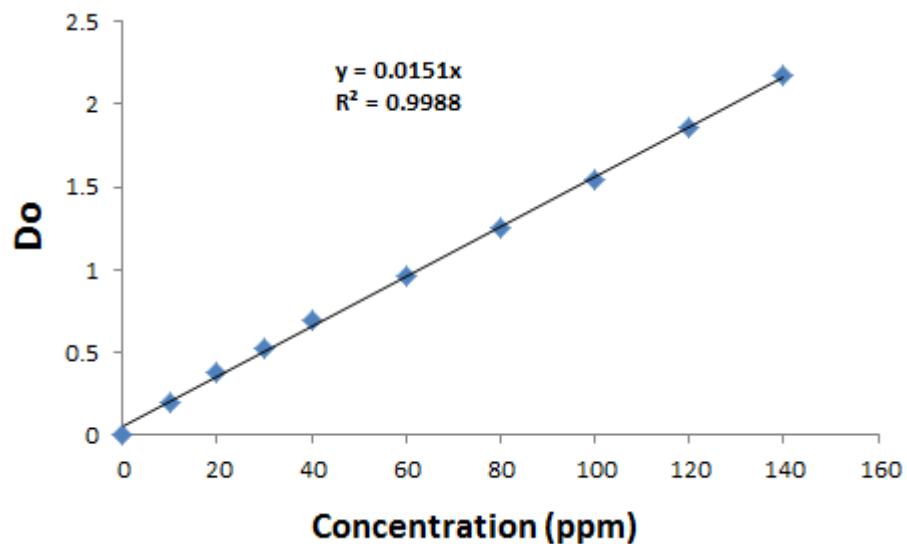
Une solution mère du phénol avec une concentration de 1500 ppm ont été préparée en mélangeant une quantité de phénol avec de l'eau distillée. La solution mère a été convenablement diluée par l'eau distillée à la concentration initiale désirée.

### 2-2-2 La courbe d'étalonnage

Pour déterminer la concentration de phénol dans notre expérience on trace la courbe d'étalonnage de densité optique en fonction de concentrations utilisées entre 0 et 140 ppm.

La densité optique correspondante à ces concentration a été mesuré par le spectrophotomètre UV-visible à 270 nm, ((UV-120-02), UNICAM. HeλISO (γ), Type : Helios Gamma).

La concentration en phénol déterminée à partir de l'équation de la droite  $y = 0.0151x$  représenter dans la courbe ci-dessous :



**FigII-4** : Courbe d'étalonnage du phénol dans une solution aqueuse à 270 nm.

### 2-2-3 Protocole expérimentale d'adsorption

Une quantité de 0,5 g de CA est introduit dans un tube à essai avec 10 ml de solution de phénol avec différentes concentrations initiales dans la gamme 100 - 1500 ppm.

Le filtrat a été analysé pour déterminer la concentration résiduelle à l'aide d'une spectrophotométrie UV-Visible.

La quantité de soluté adsorbée est donnée par l'équation suivant :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \dots \dots \dots II-1$$

$q_e$  : La quantité de soluté adsorbée ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$C_0$  : Concentration massique initiale de soluté ( $\text{mg.l}^{-1}$ )

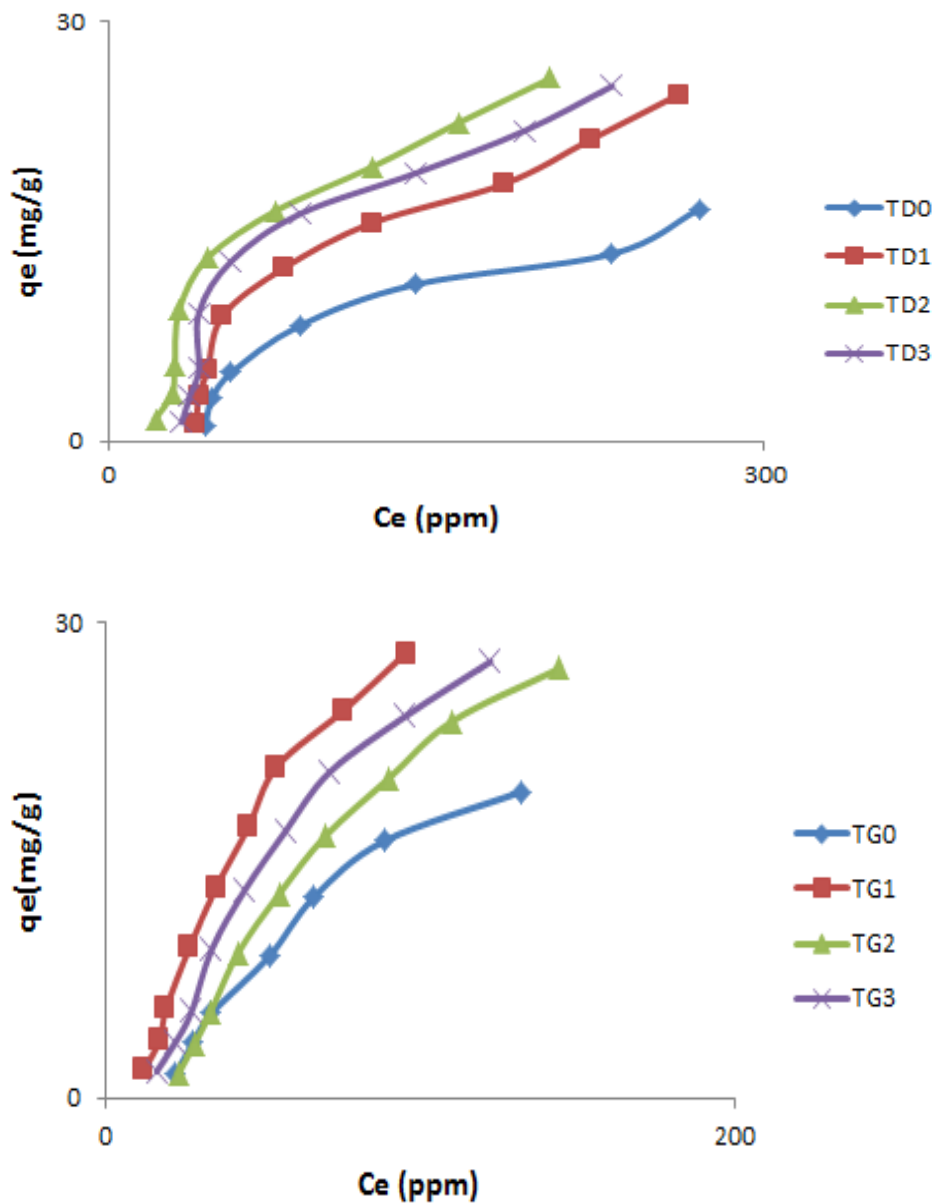
$C_e$  : Concentration massique de soluté ( $\text{mg.l}^{-1}$ )

$V$  : Volume de solution (L)

$m$  : Masse d'adsorbant utilisé (g).

#### 2-2-4 Type d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du phénol mesurées à température ambiante montre une forme **L** (Langmuir) selon la classification de Giles. Elles sont représentées sur **la Figure II-5**.

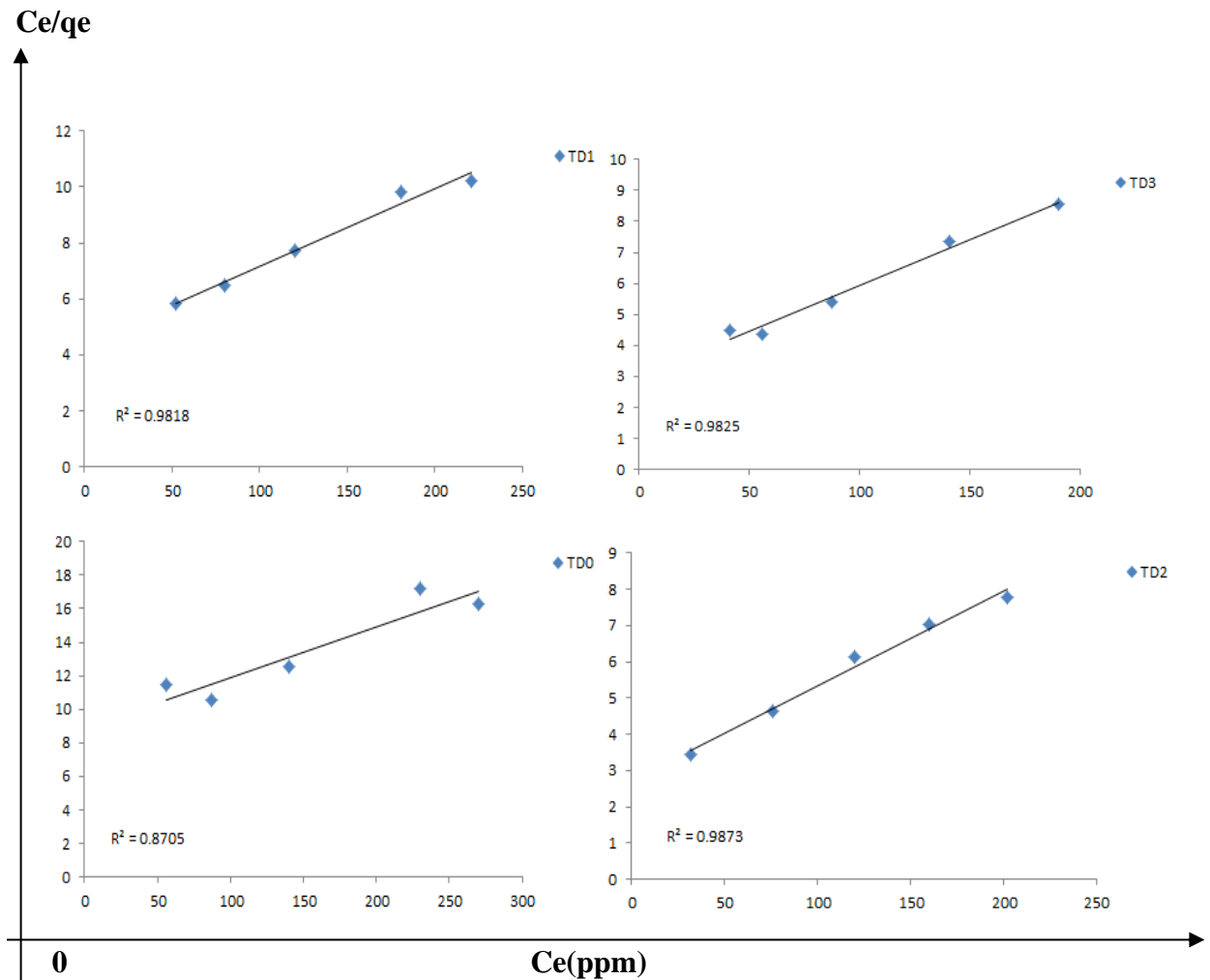


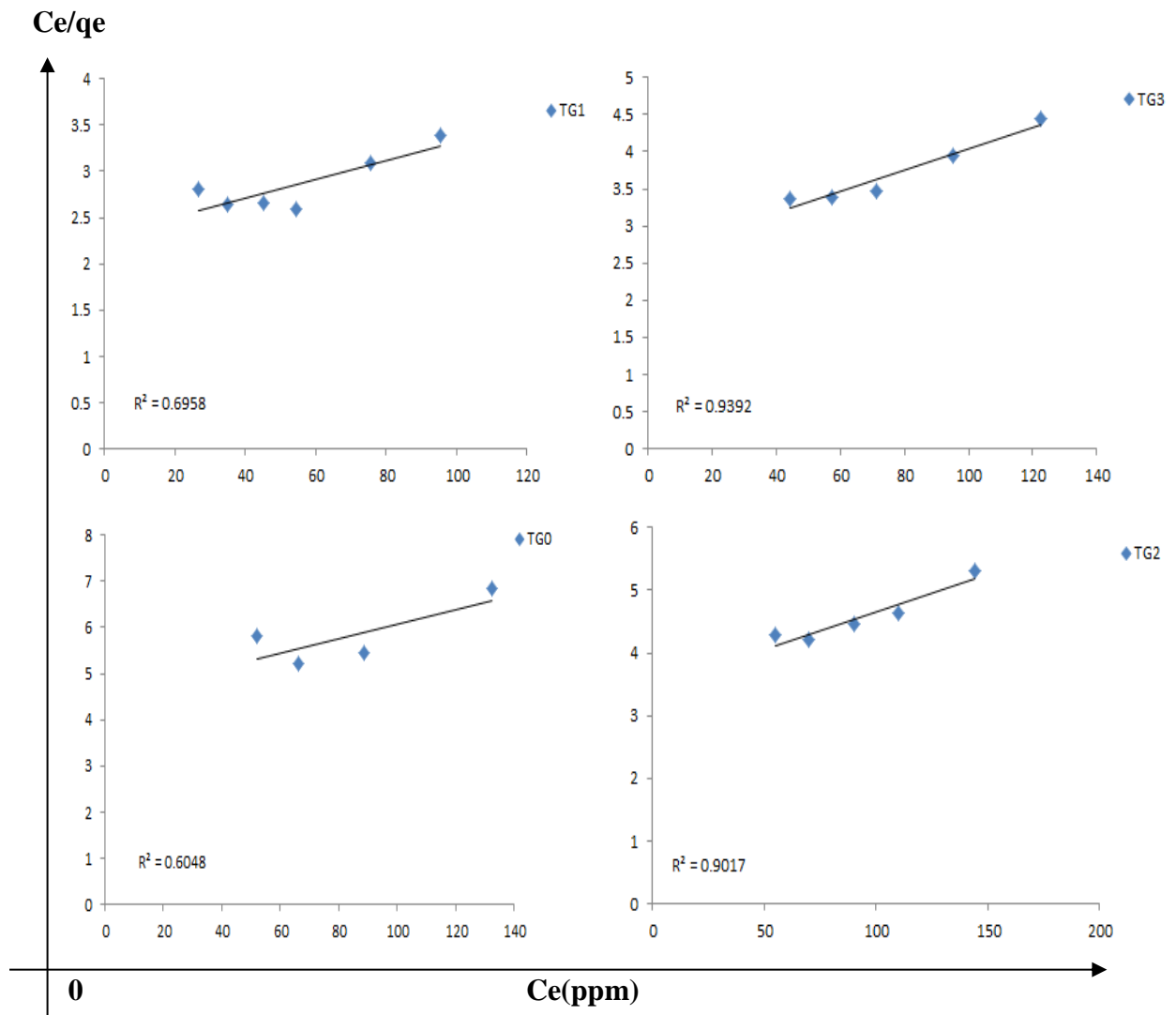
**Figure II-5:** Isothermes expérimentales d'adsorption du phénol sur les charbons actifs TD et TG.

## 2-2-5 Modélisation des isothermes d'adsorption

### A- Modèle d'adsorption de Langmuir

La représentation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir sont récapitulés dans les graphes ci-dessous :

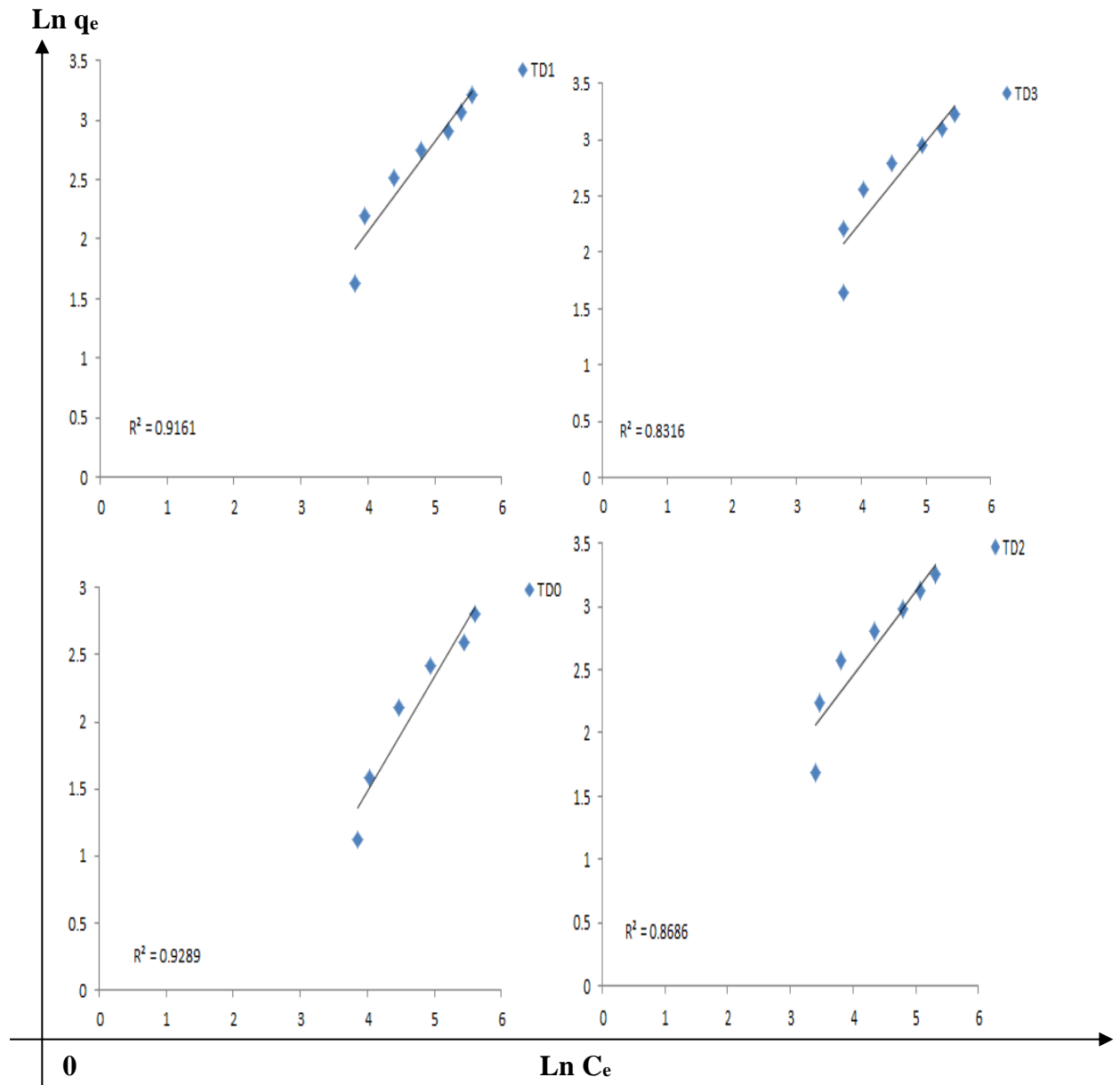


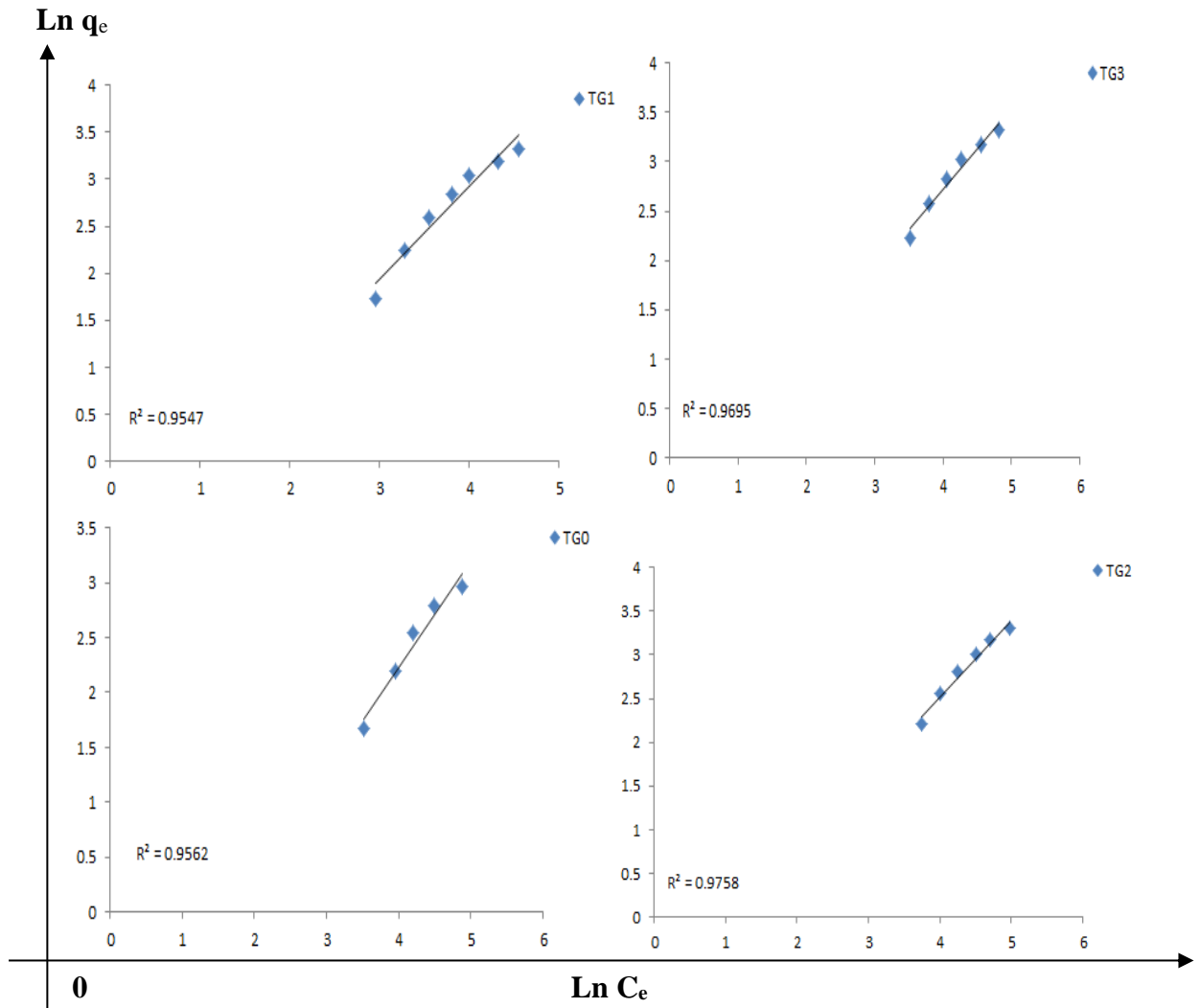


**Figure II-6:** Isothermes expérimentales d'adsorption du phénol sur les charbons actifs simulées par le modèle de Langmuir 2

### B- Isotherme de Freundlich

La représentation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich sont récapitulés dans les graphes ci-dessous :





**Figure II-7:** Isothermes expérimentales d'adsorption du phénol sur les charbons actifs simulée par le modèle de Freundlich

**Tableau II-2 :** Paramètres de Langmuir et Freundlich des isothermes d'adsorption du phénol sur les charbons actifs et la surface spécifique apparente.

| Échantillon | Langmuir     |               |              |              | Freundlich   |              |              | SSA            |
|-------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------|
|             | $q_m$        | $K_L$         | $R_L$        | $R^2$        | $n$          | $K_F$        | $R^2$        |                |
| <b>TD0</b>  | 33.33        | 0.0033        | 0.168        | 0.87         | 0.856        | 0.143        | 0.928        | <b>103.668</b> |
| <b>TD1</b>  | 35.71        | 0.0064        | 0.094        | 0.981        | 0.757        | 0.379        | 0.916        | <b>111.071</b> |
| <b>TD2</b>  | <b>38.46</b> | <b>0.0096</b> | <b>0.064</b> | <b>0.987</b> | <b>0.666</b> | <b>0.811</b> | <b>0.868</b> | <b>119.625</b> |
| <b>TD3</b>  | 34.48        | 0.0097        | 0.064        | 0.982        | 0.709        | 0.573        | 0.831        | <b>107.245</b> |
| <b>TG0</b>  | 66.66        | 0.0033        | 0.168        | 0.604        | 0.965        | 0.195        | 0.956        | <b>207.33</b>  |
| <b>TG1</b>  | <b>100</b>   | <b>0.0043</b> | <b>0.134</b> | <b>0.695</b> | <b>0.981</b> | <b>0.366</b> | <b>0.954</b> | <b>311.037</b> |
| <b>TG2</b>  | 83.33        | 0.0034        | 0.163        | 0.901        | 0.882        | 0.365        | 0.975        | <b>259.187</b> |
| <b>TG3</b>  | 71.42        | 0.0053        | 0.111        | 0.939        | 0.828        | 0.554        | 0.969        | <b>222.143</b> |

A partir des résultats des graphes et le tableau ci-dessus on remarque que la capacité d'adsorption maximale dans tous les échantillons est obtenue à TD2 pour la variété Degla avec une capacité de 38.46 mg/g, et TG1 pour la variété Ghars avec une capacité d'adsorption de 100 mg/g. toute l'étude des effets de facteur qui influence sur la capacité d'adsorption sera faire à ces deux échantillons.

### 2-2-6 Calcule de la surface spécifique

Afin de déterminer la capacité maximale de l'adsorption du phénol sur les charbons actifs, on calcule la surface spécifique correspondante à la quantité maximale d'adsorption par la relation suivante :

$$SSA = q_m N_A A_m \dots \dots \dots II-2$$

**SSA:** surface spécifique apparente ( $m^2.g^{-1}$ )

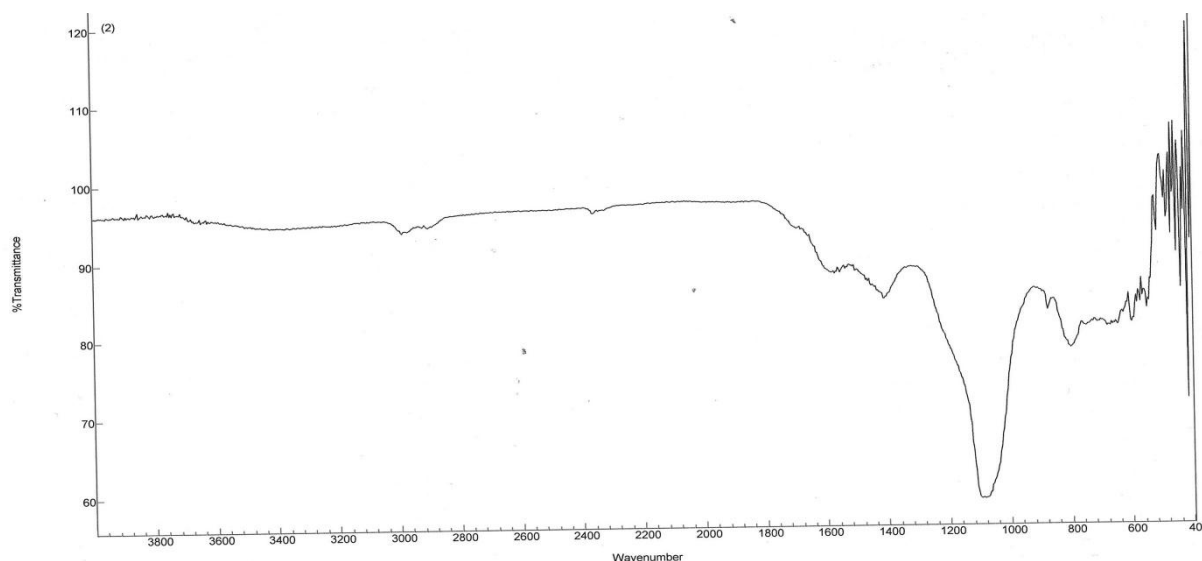
**$q_m$ :** Capacité d'adsorption maximum ( $mg.g^{-1}$ )

**$N_A$  :** Nombre d'Avogadro  $6.023 \times 10^{23}$  ( $mol^{-1}$ )

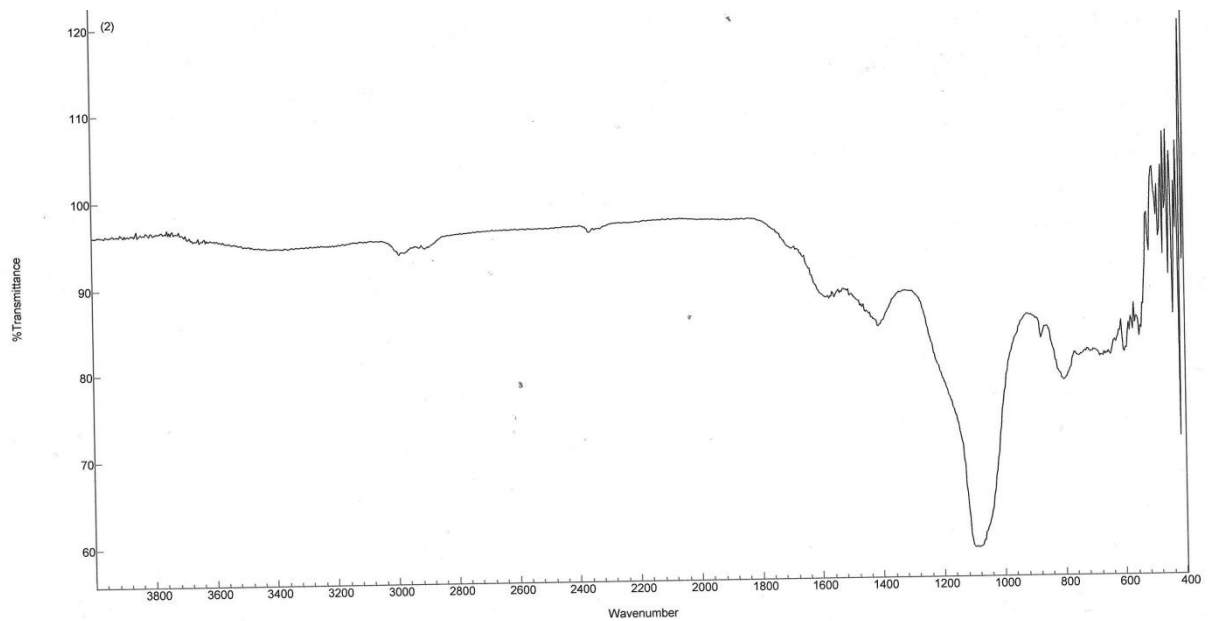
**$A_m$  :** L'aire moléculaire, phénol ( $48,6 \cdot 10^{-20} m^2.mol^{-1}$ ) [25] .

### II-3 Études par spectroscopie infrarouge (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge a pour but essentiel la mise on évidence des groupements fonctionnels. Des études par spectroscopie-infrarouge (en transmission) des charbons actifs ont été effectuées sur un spectromètre FT-IR **cary 600 Séries FTIR Spectromètre** à la température ambiante (nombre d'onde compris entre 450 et 4000  $cm^{-1}$ ).la résultats d'analyse représenté dans les spectres ci-dessous :



**Figure II-8:** Spectre FTIR du charbon actif variété TD2



**Figure II-9** : Spectre FTIR du charbon actif variété TG1

D'après les spectres illustrés dans les figures ci-dessus on remarque les bandes caractéristiques d'élongation à  $1100\text{ cm}^{-1}$  correspondant à des groupements fonctionnels de C – C carbone.

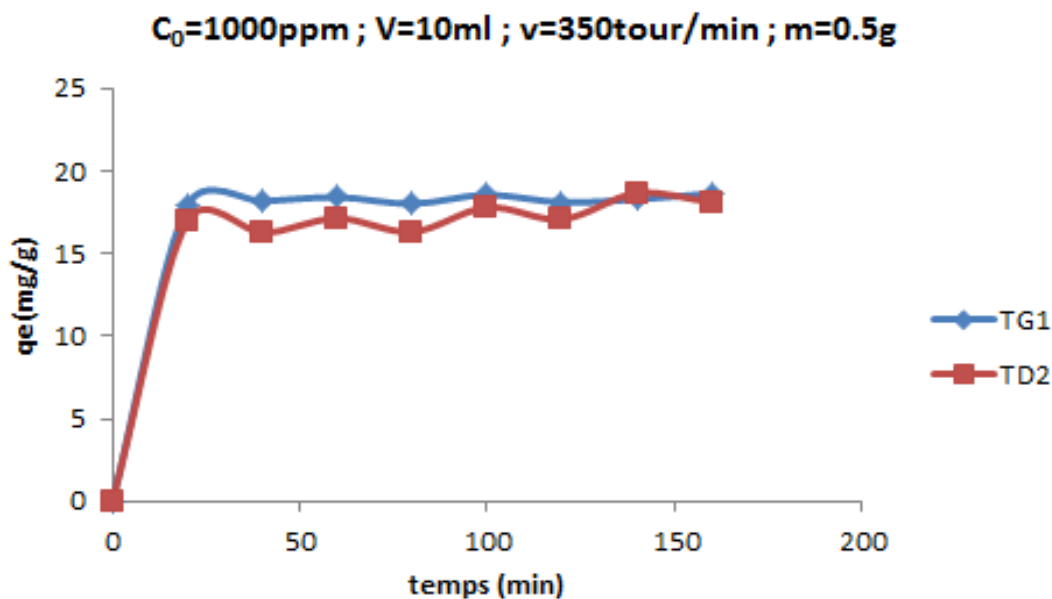
Ces résultats montrent bien que la teneur en carbone dans nos charbon actif est très élevée cela confirme l'effet de la carbonisation dans l'étape de synthèse de charbon

## **II-4 Effet de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption**

### **2-4-1 L'effet de temps de contact**

L'étude de l'influence du temps de contact est réalisée sous les conditions expérimentales suivantes : volume = 10 ml, vitesse d'agitation = 350 tour / min, masse de charbon  $m = 0.5\text{ g}$  et  $C_0 = 1000\text{ ppm}$ . Les résultats obtenus présenter graphiquement comme suit :





**Figure II-10** : Cinétique d'adsorption du phénol sur les charbons activés  
TD2 et TG1

D'après la **figure II-10**, on remarque une augmentation de la quantité adsorbée de phénol en fonction de temps puis l'évolution de processus d'adsorption reste constante à partir de  $t = 50$  min.

Les résultats montrent que l'équilibre est atteint à 20 – 40 min.

#### 2-4-1-1 Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbant en phase liquide et l'adsorbant fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbant. L'étude en fonction du temps de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Dans cette optique, le mécanisme de la cinétique d'adsorption a été modélisé par le modèle suivant: Modèle de pseudo-second ordre Ho Et Mckay .

#### Modèle de pseudo-second ordre Ho Et Mckay

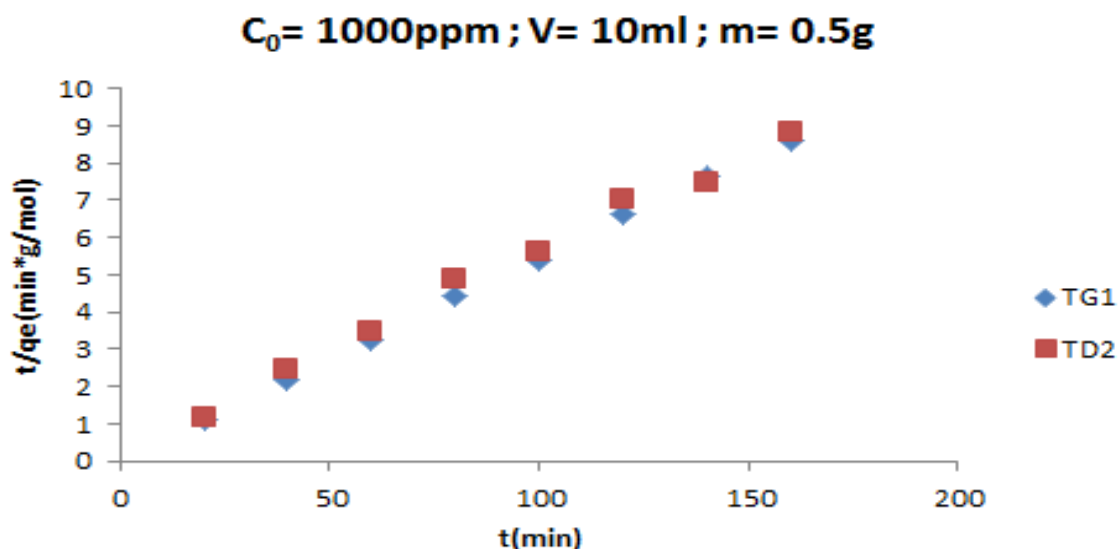
Mckay et Ho (1998) ont présenté un modèle permettant de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. Est donné par l'équation suivante [21]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots \dots \dots II-3$$

$k_2$ : constante cinétique de pseudo second ordre en  $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}$  ou  $\text{g.mol}^{-1}.\text{min}$  ;

$q_t$ : quantité de solutés adsorbée au temps ( $\text{mg/g}$ ) ;

$q_e$ : quantité de solutés adsorbée à l'état d'équilibre ( $\text{mg/g}$ ).



**Figure II-11** : Modélisation de cinétique d'adsorption de pseudo- second ordre du phénol

Les résultats de l'étude cinétique l'adsorption de phénol, montrent que le processus d'adsorption est très rapide. Les régressions linéaires ont montré que les cinétiques sont contrôlées par le modèle du pseudo deuxième ordre. Cela est clairement confirmé par les valeurs des facteurs de corrélation correspondants à ce modèle.

**Tableau II-3** : les constants de modèle de second ordre

| Paramètre<br>Échantillon | $q_e$   | $k_2(\text{min}^{-1})$ | $R^2$ | $k_2q_e^2$ |
|--------------------------|---------|------------------------|-------|------------|
| TD2                      | 18.8679 | 0.0492                 | 0.993 | 17.5438    |
| TG1                      | 18.8679 | 0.0093                 | 0.999 | 3.3112     |

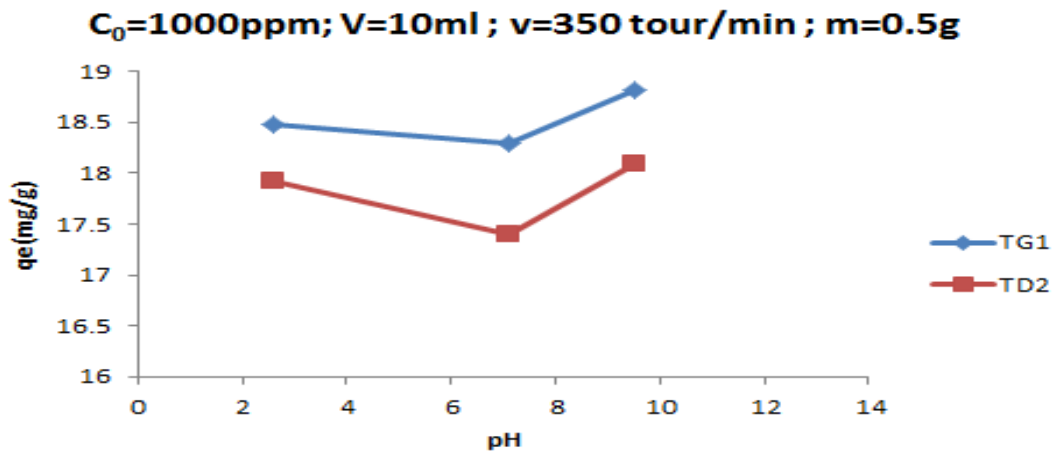
#### 2-4-2 Etude de l'effet du pH sur La capacité d'adsorption

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus de l'adsorption.

Ce paramètre agit à la fois sur la solubilité et sur l'état d'ionisation de l'adsorbant.

Les pH acides et basique son obtenus, par addition une goutte d'une solution d'acide HCl et même pour la solution d'hydroxyde .Le, temps de contact =2 h, masse de l'adsorbant =0.5 g, vitesse d'agitation =350 tour / min et la température ambiante .le volume = 10 ml.

Les résultats d'adsorption sont présentés graphiquement dans la **figure II-12**.



**Figure II-12** : Effet du pH de la solution sur l'adsorption de phénol

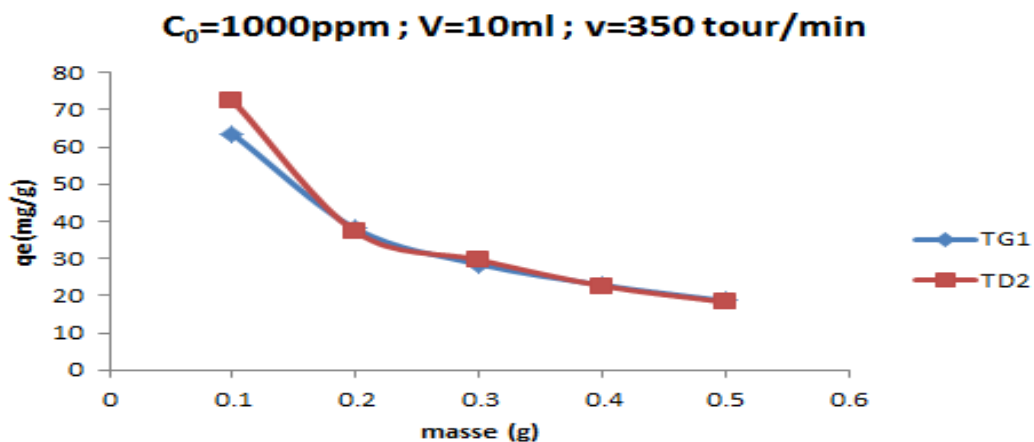
A partir de **Figure II-12**, on remarque que la quantité de phénol adsorbée dans les deux milieux acide et basique est importante par rapport au pH neutre on remarque une diminution de la quantité adsorbée.

Ces résultats montrent que l'adsorption se fait de façon efficace dans les milieux acide et basique et doit être faible dans le pH neutre

#### 2-4-3 Effet de la masse d'adsorbant

Afin d'étudier l'influence de la masse des charbons sur le phénomène d'adsorption, on utilise différentes masses de différents charbons actifs 0.1 à 0.5 g dans un volume de 10 mL de phénol.

La solution est maintenue sous l'agitation à raison de 350 tour / min, pendant 2 h. La concentration initial de solution  $C_0 = 1000$  ppm.



**Figure II-13** : Effet de la masse de charbon actif sur l'adsorption du phénol

D'après **Figure II-13**, on observe que la quantité de phénol adsorbée est diminuée avec l'augmentation de la masse de charbon actif jusqu'à  $m = 0.3\text{g}$ , cette diminution reste constant quel que soit l'augmentation de la masse de charbon .

### **II-5 L'étude comparative entre Degla et Ghars**

La réalisation d'une étude comparative basée sur l'adsorption de phénol et quelques paramètres influencés sur la capacité d'adsorption.

Les tests effectués sur les différentes variétés on conduit à l'obtention des capacités d'adsorption de TG1 : $100\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  et TD2 : $38.46\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , par comparaison entre les deux variétés on conclure que la variété Ghars est toujours supérieur par rapport à la variété Degla quel que soit les conditions de préparation.

# **Conclusion générale**

## **Conclusion générale**

L'objectif de ce travail est la valorisation de des déchets agricole (tige de palmier dattier) et la préparation d'un charbon actif à partir de ces déchets. Cette étude se décompose en trois parties organisées comme suit :

- La préparation de charbon actif est effectuée par le broyage et le tamisage de la matière première puis activés chimiquement en présence de l'hydroxyde de potassium comme agent activant.

- La caractérisation de nos charbon actif illustré par l'étude de l'effet de quelques paramètres qui influencés sur la capacité d'adsorption. L'ensemble des résultats obtenues, sont évident que :

- ✓ Les isothermes d'adsorption sur le charbon actif préparé sont de "type L" et sont compatible avec les modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich.
- ✓ D'après les spectres IR la bonde caractéristiques d'élongation à  $1100\text{ cm}^{-1}$  correspondant à des groupements fonctionnels de C – C carbone. Cela confirme l'effet de la carbonisation dans l'étape de synthèse de charbon.
- ✓ Le temps de contact nécessaire pour obtenir un équilibre d'adsorption est atteint au bout de 20 – 40 min.
- ✓ La modélisation de la cinétique l'adsorption est montrée que la cinétique est contrôlée par le modèle du pseudo deuxième ordre. Cela est clairement confirmé par la valeur de facteur de corrélation correspondants à ce modèle  $R^2 = 0.99$ .
- ✓ L'étude de l'effet de pH montre que l'adsorption se fait de façon efficace dans les milieux acide et basique et doit être faible dans le pH neutre.
- ✓ La capacité d'adsorption diminuée respectivement avec l'augmentation de la masse de charbon actif.

- La réalisation d'une étude comparative basée sur les résultats obtenus des paramètres ci-dessus aux deux variétés Degla et Ghars.

Les tests effectués sur les différentes variétés on conduit à l'obtention des capacités d'adsorption de TG1 :  $100\text{ mg.g}^{-1}$  et TD2 :  $38.46\text{ mg.g}^{-1}$ , par comparaison la variété Ghars est toujours supérieur par rapport à la variété Degla quel que soit les conditions de préparation.

Cette étude ouvre la voie à des investigations futures pour la valorisation des déchets végétaux en les exploitants dans le domaine d'épuration par le procédé d'adsorption de protection de l'environnement d'une manière générale.

# **Références bibliographiques**

**Références bibliographiques :**

- [1] A . M.Seghier , Synthèse d'un charbon actif à base de grignons d'abricot pour la dépollution des eaux usées , thèse Magister , université Mohamed Boudiaf d'Oran 2010, p.1 .
- [2] F. Lecheb, extraction et caractérisation physico-chimique et biologique de la matière grasse du noyau des dattes : essai d'incorporation dans une crème cosmétique de soin, mémoire Magister, université M'hamed Bougara Boumerdès 2010 ,p.1.
- [3] T. Djidel, Etude de la preparation d'un charbon actif à partir des grain d'olives et application sur des rejets industriels, Mémoire Magister, université Mohamed Boudiaf d'Oran , 21 Avril 2011,p.2.
- [4] F. Boudrahem, A. Soualah, F. Aissani-Benissad, Pb(II) and Cd(II) Removal from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Developed from Coffee Residue Activated with Phosphoric Acid and Zinc Chloride, Chem. Eng. Data vol. 56, pp.1946-1955 (2011).
- [5] L.Robel,1989, Opération unitaire (Adsorption), Technique d'ingénieur,J2,J2730.
- [6] F.Edeline, 1992, L'épuration physico-chimique des eaux: théorie et technologie, Edition Cebedoc,Lavoisier.
- [7] M. Chenine, Préparation et caractérisation d'un charbon actif issu d'un déchet de café par voie chimique (effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master, université Kasdi Merbah Ouargla, 2012, p.9-10.
- [8] S. Messeaouda, Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par des adsorbants naturels, thèse de Doctorat, 2015, p.55.
- [9] N. Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composes phenolique des margines d'olive sur carbonate de calcium,hydroxyapatite et charbon actif ,thèse Magister , université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou 2/7/2012, p.34 .
- [10] A. Boucif (2009), Etude de la co-adsorption de deux pesticides (Diuronet Metribuzine) sur un charbon actif en poudre, Mémoire de magister, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, p. 10.
- [11] A.ABOUZAIID, (2001). Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, p52-62.



- [12] R. Desjardins, Le traitement des eaux. 2<sup>ème</sup> Edition revue et améliorée, Édition de l'École Polytechnique de Montréal. (1990).
- [13] N. Bouziane, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister En Chimie, Université Mentouri de Constantine. (2007).
- [14] F. Edeline, L'épuration physico-chimique de l'eau. 4<sup>ème</sup> Edition, CEBDOC Tec & Doc, Paris. (1998).
- [15] J. Jr. Weber, Adsorption in physicochemical process for water quality control, Ed. By Metcalf R L. et Pitts J N, Wiley interscience, N Y. Chap. 5 (1972) 199-259.
- [16] H. Freundlich, (1906). An adsorption in solutions, Physic-Chem, Vol 56, p385-471.
- [17] M.O. Ben Abderrahmane (2006), Biosorption du plomb sur une biomasse (*Pleurotus Mutilus*), Ingénieur d'état, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, p.2 .
- [18] E. Soltes and T. Elder. *Pyrolysis, in Organic Chemicals from Biomass*. CRC press, Boca Raton, FL, 1981.
- [19] Molecular Cell Biology, Second Edition. J Darnell, H. Lodish, D. Baltimore, 1990, Scientific American Books, Distributed by W.H. Freeman and Company.
- [20] C.E. Byrne and D.C. Nagle. Carbon 35, N°2 (1997) 267-273.
- [21] M. Chenine, Préparation et caractérisation d'un charbon actif issu d'un déchet de café par voie chimique (effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master, université Kasdi Merbah Ouargla, 2012, p.15-17,27.
- [21] Blanco Castro, J., Bonelli, P.R., Cerella, E.G. and Cukierman, A.I. 2000. Phosphoric Acid Activation of Agricultural Residues and Bagasse From Sugar Cane : Influence of the Experimental Conditions on Adsorption Characteristics of Activated Carbons, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39, 4166-4172.
- [22] E. Fernandez Ibañez (2002), Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, p.12-16.

- [23] A. M.Seghier, Synthèse d'un charbon actif à base de grignons d'abricot pour la dépollution des eaux usées , thèse Magister , université Mohamed Boudiaf d'Oran 2010, p.18-19 .
- [24] S,Besbes, B,Hentati, C,Blecker, C,Deroanne, H,Attia, (2005), Microbiol, Hyg, Alim (17) (50) 3-11.
- [25] P. Soo-Jin, J. Woo-Young , Effect of KOH Activation on the Formation of Oxygen Structure in Activated Carbons Synthesized from Polymeric Precursor, Journal of Colloid and Interface Science vol. 250, p.93–98 (2002).

# **Annexe**

Annexe : Les materiales experimentale



Figure A-1: broyeur Mill-2B  
MATEST



Figure A-2: Tamiseuse électrique



Figure A-3 :Etuve de séchage



Figure A-4: le four à moufle ProTherm  
FURNACES



**Figure A-5:** Verreries utilisées



**Figure A-6 :** Balance électrique



**Figure A-7:** Spectromètre infrarouge FTIR  
Agilent Technologies  
Cary 600 Series FTIR Spectrometer



**Figure A-8 :** un spectrophotomètre UV-120-02,  
UNICAM. HelISO ( $\gamma$ ), Type : Helios Gamma

## Résumé

La demande croissante des adsorbants utilisés dans les procédés de protection de l'environnement a fait que leur prix coûte de plus en plus cher ce qui suscite une recherche complémentaire pour la fabrication de nouveaux matériaux adsorbant moins coûteux à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir de déchet agricole.

Dans le présent travail nous avons préparé le charbon actif, à partir des tiges de palmier dattier qui ont été activés chimiquement par KOH comme agent activant. Et caractérisé par spectroscopie IR. Et l'influence des différents paramètres tels que le pH, la masse et le temps de contact.

La modélisation de la cinétique obéit au modèle de pseudo seconde ordre et les isothermes d'adsorption sont compatibles avec le modèle de Langmuir et Freundlich.

**Mots clés :** charbon actif, tige de palmier dattier ,agent activant, Adsorption .

## Abstract

The increasing demand for adsorbents used in environmental protection processes has made their price more and more expensive, which leads to further research for the manufacture of new, less expensive adsorbent materials from materials that are not conventional , Specifically from agricultural waste.

In the present work we have prepared activated carbon from date palm stems which have been chemically activated by KOH as an activating agent. And characterized by IR spectroscopy. And the influence of different parameters such as pH, mass and contact time.

The modeling of the kinetics obeys the pseudo second order model and the adsorption isotherms are compatible with the Langmuir and Freundlich model.

**Key words:** activated charcoal, date palm ,activating agent, Adsorption .

## ملخص

الطلب المتزايد للمنتجات المستخدمة في عمليات حماية البيئة التي اسعارها أصبحت أكثر وأكثر تكلفة مما يثير المزيد من البحث لتصنيع المواد الجديدة مكثف أرخص من المواد التي ليست تقليدية بشكل ملموس من المخلفات الزراعية. في هذا العمل قمنا بإعداد الكربون المنشط من سيقان النخيل التي تم تفعيلها كيميائيا مع هيدروكسيد البوتاسيوم و يتم تشخيصها باستعمال التحليل الطيف IR وتأثير العوامل المختلفة مثل درجة الحموضة، ووقت التلامس النمذجة الحركية و تخضع لنمذجة من الدرجة الثانية المطابقة لنماذج Freundlich و Langmuir

**الكلمات المفتاحية :** الكربون المنشط , سيقان النخيل , عامل تفعيل الامتزاز.