



Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement
International Institute for Water and Environmental Engineering
Fondation ZIE

**CHARBONS ACTIFS A PROPRIETES FERROMAGNETIQUES:
SYNTHESE, CARACTERISATION ET ANALYSE DES PROCEDES SEPARATIFS POUR
LEUR RECYCLAGE**

Mémoire pour l'obtention du master en ingénierie de l'eau et de l'environnement

Option: Energie et Génie des procédés industriels

Présenté et soutenu publiquement le 15 Juin 2010 par :

M. Kibsa Issaka NONG-NOGO

Travaux dirigés par :

Dr. Joël BLIN

Dr. Mariam SIDO - PABYAM

UTER / Génie Energétique et Industriel

Jury d'évaluation du stage :

Président :

Pr. Yézouma COULIBALY

Membres et correcteurs :

Dr. Joël BLIN

Dr. Mariam SIDO-PABYAM

M. Justin BASSOLE

Promotion [2008/2010]

REMERCIEMENTS

Ce travail de mémoire a été réalisé au Laboratoire de Biomasse Energie et Biocarburant (LBEB) et a constitué une expérience intense, passionnante et marquante.

Je remercie Dr Joël BLIN, chef du laboratoire LBEB, de m'avoir accueilli et permis d'effectuer ce travail dans de bonnes conditions. De par sa générosité et la pleine confiance qu'il m'a accordée, il m'a prodigué des conseils pertinents me facilitant grandement la tâche et me permettant d'aboutir à la production de ce manuscrit.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame le Directeur de Mémoire, Dr Mariam SIDO PABYAM. Il me faudrait bien plus que ces quelques lignes pour lui exprimer toute ma reconnaissance et toute mon admiration. Je lui suis également très reconnaissant pour sa grande disponibilité qui m'a permis d'effectuer mon mémoire dans les meilleures conditions possibles et le temps qu'elle m'a consacré à redonner un peu de rigueur à ma plume qui a tendance quelques fois à déraiser. J'ai appris énormément durant ces quatre mois, scientifiquement et humainement.

Ce travail est le fruit de beaucoup de collaborations sans lesquelles il n'aurait pas pu avoir lieu. Ainsi, je tiens à remercier sincèrement toutes les personnes avec qui j'ai eu le plaisir de travailler, en particulier tous les docteurs, ingénieurs de recherches, et étudiants en thèse au Laboratoire LBEB pour m'avoir accueilli dans le groupe du laboratoire et pour la sympathie dont ils ont fait preuve à mon égard durant ces quatre mois de stages, et également à Mr Boukary SAWADOGO pour sa bonne humeur et ses compétences uniques sur le spectromètre d'adsorption atomique.

Enfin, une pensée émue pour toute ma famille et pour tous les étudiants du 2iE et de l'UO en particulier les étudiants en Master II Energie et du DEA de Physique Appliquée.

DEDICACE

A

La mémoire de mon père ;
Ma mère pour sa combativité ;
Mes frères et sœurs pour leurs soutiens ;
Mes proches pour leurs encouragements.

RESUME

L'eau est source de vie, mais plus d'un milliard de personnes n'ont pas accès à l'eau potable dans le monde, particulièrement en Afrique subsaharienne où la situation est davantage plus préoccupante. A cette pénurie d'eau, s'ajoute l'insuffisance de procédés efficaces et appropriés de dépollution des eaux usées. Pour contribuer et tenter de pallier au problème de dépollution des eaux en Afrique, la piste des CA largement utilisée en chimie de l'environnement comme adsorbants des polluants organiques et inorganiques, en catalyse comme support de catalyseurs de métaux nobles, etc. est explorée au LBEB. Cependant, les problèmes liés aux CA simples restent le fait que leurs régénérations/recyclages après utilisation sont lourds et onéreux ; et leur efficacité par rapport à la dépollution des eaux usées chargées de métaux reste limitée. D'où l'intérêt de prospecter l'alternative des charbons ferromagnétiques.

Ce mémoire a pour objet d'une part, de synthétiser, caractériser et analyser des CA à propriétés ferromagnétiques obtenus par pyrolyse/activation de biomasses imprégnées. D'autre part, de concevoir, modéliser, puis tester un pilote de séparation magnétique. Celui-ci étant un dispositif technique utilisé pour extraire des particules ferromagnétiques d'un milieu fluide ou poudreux. Le principe de base du séparateur est la création d'une force magnétique suffisante dans une matrice d'extraction, devant assurer la capture des particules magnétiques sur ses collecteurs. La disponibilité des résidus agricoles et forestiers et l'accessibilité aux sels de métaux ferromagnétiques, permettraient de vulgariser non seulement la synthèse et l'utilisation des charbons actifs au Burkina Faso.

Mots clés : charbons actifs, séparateurs magnétiques, biomasse, oxydes de fer, eaux usées

ABSTRACT

Water is life, but more than one billion people lack access to safe drinking water in the world, particularly sub-Saharan Africa where the situation is more worrying more. This water shortage is coupled with the lack of efficient and appropriate wastewater treatment technologies. To try and help alleviate the problem of clean water in Africa, the track of activated chars (AC) widely used in environmental chemistry as adsorbents of organic pollutants and inorganic catalysis as a support for noble metal catalysts, etc. is explored in LBEB. However, problems remain single activated chars that their regeneration / recycling after use are heavy and expensive, and their effectiveness in relation to the remediation of metal-laden wastewater is limited. Hence the interest of exploring alternative ferromagnetic activated chars. This memory is designed first, to synthesize, characterize and analyze AC magnetic properties obtained by pyrolysis / activation of biomass treated. On the other hand, design, modeling, and test a pilot magnetic separation. This is a technical device used to remove ferromagnetic particles from a fluid or powder. The basic principle of the separator is the creation of a magnetic force sufficient in a matrix extraction, to ensure capture of magnetic particles on its collectors. The availability of agricultural residues and forest and accessibility of ferromagnetic metal salts would popularize not only the synthesis and use of activated chars in Burkina Faso.

Keys-words: activated carbons, magnetic separator, biomass, wastewater, iron oxides

SIGLES ET ABREVIATIONS

2iE :	Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement
BM :	Bleu de méthylène
CA :	Charbon actif
CIRAD :	Centre de coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement
DEA :	Diplôme d'Etude Approfondi
ICP-AEP :	Spectrométrie d'Emission, Plasma à Couplage Inductif
LBEB :	Laboratoire Biomasse Energie et Biocarburant
SMBI :	Séparateur Magnétique Basse Intensité
SMHG :	Séparateur Magnétique Haut Gradient
SMHI :	Séparateur Magnétique Haute Intensité
UO :	Université de Ouagadougou

NOMENCLATURE

- μ : Perméabilité magnétique
B : Induction magnétique
C : Constante de Curie
D : Diamètre d'une particule magnétique
 D_d : Facteur de démagnétisation
 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$: Nitrate de fer
H : Champ magnétique
 H_0 : Champ magnétique initial
 H_m : Champ magnétique généré par la matrice d'extraction
I : Intensité de courant traversant une spire
K : Densité surfacique de courant
 k_b : Coefficient de Boltzmann
M : Aimantation magnétique
m : Moment magnétique
 M_s : Aimantation à saturation
 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$: Nitrate de nickel
 R_p : Rayon des particules magnétiques
S : Section entourée par une spire
T : Température
 T_c : Température de Curie
 v_f : Vitesse du fluide
 V_p : Volume des particules magnétiques
 v_p : Vitesse des particules magnétiques
 η : Viscosité dynamique
 ρ : Densité volumique
 χ : Susceptibilité magnétique
 λ : Longueur d'onde

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS.....	II
DEDICACE	III
RESUME	IV
ABSTRACT.....	V
SIGLES ET ABREVIATIONS	VI
NOMENCLATURE	VII
LISTE DES TABLEAUX	X
LISTE DES FIGURES	X
INTRODUCTION	1
1. ETAT DE L'ART	4
1.1. Pollution des eaux.....	5
1.2. Charbons actifs à propriétés ferromagnétiques	6
1.2.1. <i>Les matières premières</i>	6
1.2.2. <i>Les sels de métaux de transition à propriétés ferromagnétiques</i>	7
1.2.3. <i>L'imprégnation</i>	7
1.2.4. <i>La pyrolyse</i>	8
1.2.5. <i>Caractérisation du charbon actif et recyclage</i>	10
1.3. Modélisation d'un séparateur magnétique.....	11
1.3.1. <i>Caractérisation des particules magnétiques</i>	11
1.3.2. <i>Taille des particules</i>	13
1.3.3. <i>Susceptibilité magnétique</i>	15
1.3.3. <i>Séparateurs magnétiques</i>	17
1.3.4. <i>Matrice d'extraction</i>	18
2. MATERIELS ET METHODES.....	21
2.1. Méthodologie adoptée.....	22
2.2. Travaux préliminaires effectués	22
2.2.1 <i>Choix de la biomasse</i>	22
2.2.2. <i>Analyse immédiate</i>	23
2.3. Travaux liés à la synthèse de charbons actifs à propriétés ferromagnétiques	24
2.2.1. <i>Préparation des matières premières</i>	24
2.2.2. <i>Préparation de la solution aqueuse de sels de métaux de transition</i>	24
2.2.3. <i>Imprégnation à la pression atmosphérique</i>	24
2.2.4. <i>Pyrolyse</i>	24

2.2.5.	<i>Minéralisation</i>	25
2.3.	Caractérisation et test d'efficacité des charbons actifs	26
2.4.	Spéciation des ions Fe(II) et Fe(III)	27
2.4.1.	<i>Test élémentaire d'identification des ions Fe(II) et Fe(III)</i>	27
2.4.2.	<i>Dosage au spectrophotomètre DR 2000</i>	27
3.	RESULTATS ET DISCUSSIONS	30
3.1.	Synthèse des charbons actifs à propriétés ferromagnétiques permanentes	31
3.1.1.	<i>Analyse immédiate</i>	31
3.1.2.	<i>Imprégnation</i>	32
3.1.3.	<i>Pyrolyse</i>	33
3.2.	Porosité et test d'efficacité des charbons actifs	33
3.2.1.	<i>Test au bleu de méthylène</i>	Erreur ! Signet non défini.
3.2.2.	<i>Test à l'indice d'iode</i>	Erreur ! Signet non défini.
3.3.	Spéciation de Fe(II) et Fe(III)	35
4.	Etude théorique de la séparation magnétique	39
4.1.	Modélisation du séparateur magnétique	40
4.1.1.	<i>Force magnétique</i>	40
4.1.2.	<i>Force gravitationnelle</i>	41
4.1.3.	<i>Force d'entraînement des particules</i>	41
4.1.4.	<i>Principe fondamentale de la dynamique</i>	42
4.1.5.	<i>Vitesse d'écoulement du fluide dans la conduite de matrice de type Jones et Lenoir</i> 42	
4.1.5.	<i>Matrice d'extraction</i>	43
4.2.	Simulation numérique	46
4.1.1.	<i>Distribution du champ magnétique dans la matrice d'extraction</i>	46
4.1.2.	<i>Profil de vitesse du fluide dans la matrice d'extraction</i>	47
4.3.	Test expérimental	49
4.3.1.	<i>Proposition et conception du prototype utilisé</i>	49
4.3.2.	<i>Protocole d'essai du pilote de séparation magnétique</i>	50
4.4.	Tests effectués sur le poste de séparation magnétique	50
	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	53
	ANNEXES	56
	BIBLIOGRAPHIE	62

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I: Propriétés physiques et magnétiques des oxydes de fer [26].....	12
Tableau II: Susceptibilité magnétique des principaux types de matériaux magnétiques	17
Tableau III: Concentration de métaux fixés dans les échantillons de biomasse	25
Tableau IV: Préparation de solution de dosage au spectrophotomètre DR 2000.....	29
Tableau V: Concentration et masse en fer total, en fer ferreux et en fer ferrique.....	36
Tableau VI: Masse de fer inséré dans les échantillons suivant deux appareils.....	37

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Sources de pollution des eaux [3]	5
Figure 2: Oxydes de fer insérés dans le charbon actif de sciure (a) et oxydes de fer/nickel dans le charbon actif de sciure (b) observés au microscope électronique à balayage pour 2000nm	12
Figure 3: Matrice à mousse de fer (a) et à plaques dentées (b).....	19
Figure 5: Formation de précipité vert (a) et formation de précipité rouille (b).....	27
Figure 6: Analyse immédiate des échantillons de biomasse	31
Figure 7: Fraction de métaux insérés (mg/g de biomasse).....	32
Figure 8: Effet de la température sur les coques d'arachide (a) et de noix de coco (b).....	33
Figure 9: Quantité d'iode adsorbée en mg/g pour les trois biomasses utilisées pour la synthèse de charbons actifs à la température de 500°C	34
Figure 10: Influence du catalyseur sur la porosité des charbons actifs	35
Figure 11: Courbe d'étalonnage.....	36
Figure 12: Taux en Fe ²⁺ et Fe ³⁺ dans les échantillons de dosage	38
Figure 13: Paramètres géométriques des collecteurs	45
Figure 14: Distribution de H ² à travers la matrice de séparation magnétique.....	46
Figure 15: Forme du module de $\overrightarrow{grad}(H^2)$ à travers la matrice du séparateur.....	47
Figure 16: Profil de vitesse dans la conduite de type Jones dans lae plan (o,x,y) et (o,x,z)	48
Figure 17: Détermination du courant de saturation.....	51

INTRODUCTION

L'eau est source de vie et d'énergie, mais seulement 2‰ de l'eau sur la planète terre est de l'eau douce directement accessible par l'homme. En effet, plus d'un sixième de la population mondiale n'a pas accès à l'eau potable et plus du tiers n'a pas accès à un réseau d'assainissement [1]. La diversification des sources de contamination et l'accroissement des activités génératrices de pollution augmentent considérablement la pression s'exerçant sur les milieux aquatiques et la qualité générale de l'eau. Joseph Alcamo et al prévoient ainsi une pénurie d'eau d'ici 2025 et que la consommation annuelle d'eau douce en Afrique de l'Ouest serait de 39m³/habitant [1]. Conjointement à l'accroissement constant des besoins en eau pour des raisons démographiques et d'urbanisation, nous assistons à une raréfaction des ressources en eau de qualité due aux changements climatiques et à la dégradation du milieu récepteur. En effet, Yang Mu et al [2] rapportent que plus de 1.3 millions de personnes meurent chaque année de cancer après avoir consommé de l'eau polluée. Il ressort donc d'une insuffisance voire d'absence de traitements appropriés et adaptés dans chaque localité du monde des eaux usées. A cet effet, l'accès à l'eau constitue un des plus grands défis futurs planétaires et le problème d'accessibilité à l'eau potable a été identifié comme un des huit Objectifs du Millénaire pour le Développement.

Par ailleurs, le processus de traitement des eaux usées est une tâche complexe qui implique la considération de nombreux facteurs. L'objectif est de rendre les eaux usées convenables pour une utilisation ultérieure, en utilisant des technologies de dépollution basées sur des procédés physiques, chimiques et/ou biologiques.

Le 2iE en collaboration avec le CIRAD compte apporter sa collaboration à la problématique de dépollution des eaux usées en Afrique, notamment en Afrique subsaharienne. D'où la mise en place d'un volet charbons actifs au LBEB. Ceux-ci étant des composés carbonés issus d'une transformation thermochimique de biomasses locales, qui leur confère un fort pouvoir d'adsorption. D'où leur application dans de nombreux procédés de dépollution.

Cependant, les problèmes liés aux CA simples restent le fait que leur régénération et recyclage après utilisation sont lourds, complexes et onéreux. En plus, leur efficacité par rapport à la dépollution des eaux usées chargées de métaux reste limitée. D'où l'intérêt de prospecter l'alternative des charbons actifs ferromagnétiques. Ceux-ci étant des charbons issus d'une pyrolyse/activation de biomasses imprégnées de sels de métaux ferromagnétiques. Ce mémoire a pour objet d'une part, de synthétiser, caractériser et analyser des CA à propriétés ferromagnétiques obtenus par pyrolyse/activation de biomasses imprégnées.

D'autre part, de concevoir, modéliser, puis tester un pilote de séparation magnétique. Celui-ci étant un dispositif technique utilisé pour extraire des particules ferromagnétiques d'un milieu fluide ou poudreux. Le principe de base du séparateur est la création d'une force magnétique suffisante dans une matrice d'extraction, devant assurer la capture des particules magnétiques sur ses collecteurs.

La disponibilité des résidus agricoles et forestiers et l'accessibilité aux sels de métaux ferromagnétiques, permettraient de vulgariser non seulement la synthèse et l'utilisation des charbons actifs au Burkina Faso, mais aussi de développer de petites unités de régénération/recyclage facilement adaptables dans les régions décentralisées.

1. ETAT DE L'ART

Introduction

L'eau est vitale pour l'homme, mais moins de 0,2‰ de l'eau sur Terre est de l'eau douce de surface, directement accessible. L'ensemble des facteurs tels que l'essor démographique, l'exploitation accrue des ressources naturelles, l'urbanisation, le développement industriel, la pluviométrie déficitaire et l'absence de traitement approprié des eaux usées en Afrique subsaharienne est à l'origine d'une pression toujours plus accrue sur le milieu aquatique et sur les aires naturelles et par conséquent, affecte la qualité des eaux douces et des sols.

1.1. Pollution des eaux

La pollution est la dégradation d'un milieu par introduction d'un polluant qui peut être de l'énergie ou une substance chimique. L'origine naturelle de la pollution de l'eau implique un phénomène tel que la pluie. En fait, l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds et les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol. Aussi, les ressources en eau sont généralement soumises à un risque accru de pollution lié aux activités humaines comme l'indique la figure n°1 ci-dessous.

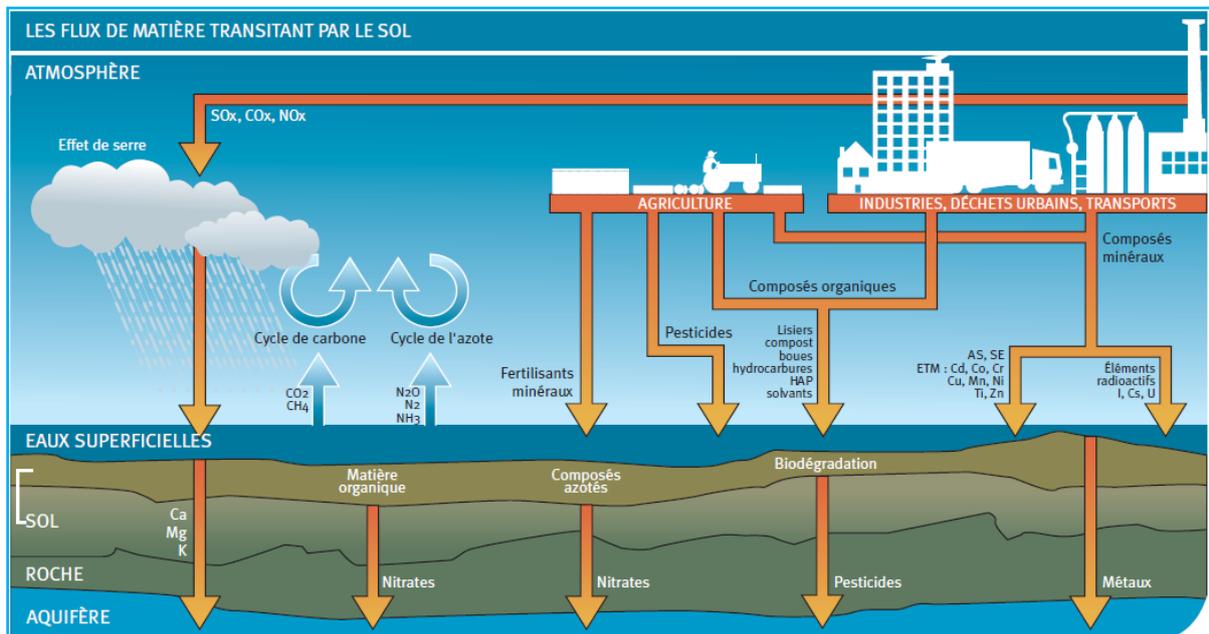


Figure 1: Sources de pollution des eaux [3]

Les substances chimiques utilisées dans diverses industries en particulier des tanneries, des teintures et des mines, et les lixiviats des décharges d'effluents aqueux ou de déchets industriels sont sources de pollution des eaux de surface ou souterraines et de dégradation des

sols. Les engrais et les pesticides lessivés annuellement par les premières pluies sont drainés par ruissellement ou par lixiviation vers les cours d'eau. Ils sont à l'origine de la contamination des eaux de drainage et des nappes. Les recherches effectuées par Bonzi-Coulibaly et al montrent que l'eau potable fournie aux habitants de Ouagadougou provient des barrages, mais la qualité de cette eau est menacée par des polluants provenant des activités urbaines et hospitalières [4]. Cet ensemble d'effluents déversés dans les cours d'eaux contribue à la réduction du pouvoir d'autoépuration des cours d'eaux et à terme modifie la qualité de l'eau et la productivité des sols. A cet effet, plusieurs techniques de dépollution d'effluents ont été mises en place en fonction des substances ciblées, du traitement continu et de la nature finale des déchets. L'adsorption qui est une des techniques de dépollution d'effluents peut assurer aisément la séparation des polluants des effluents.

Le charbon actif est néanmoins l'adsorbant qui présente le plus grand pouvoir d'adsorption de part la texture de ses pores. Il est mis en œuvre par un traitement physique ou chimique conçu pour éroder la surface de la matière première (bois, coque de noix de coco, d'arachides ou d'anacardier, bagasse, résidus agricoles, noyaux de datte,...) dans l'optique de libérer ou de créer les pores du charbon. Toutefois, les procédés existants de récupération des charbons actifs sur son site d'utilisation restent encore fastidieux. Dans ce cadre, nous mettrons en place un pilote de séparation magnétique pour l'extraction des charbons actifs présentant des propriétés ferromagnétiques permanentes sur leur site d'utilisation.

1.2. Charbons actifs à propriétés ferromagnétiques

Les charbons actifs à propriétés ferromagnétiques sont classiquement synthétisés par un procédé d'activation chimique au cours duquel la carbonisation et l'activation se déroulent simultanément. En effet, ils résultent de l'imprégnation de la biomasse dans une solution de sels de métaux ferromagnétiques suivi d'une filtration puis d'un lavage et séchage et enfin d'une pyrolyse des échantillons séchés, accompagnée du lavage à de l'eau distillée et du séchage des charbons à une température de 105°C.

1.2.1. Les matières premières

Le choix de la matière première [5] est surtout lié aux possibilités d'approvisionnement locales et à la non compétitivité à d'autres usages domestiques. Les matières premières utilisées permettront de déterminer la qualité finale du charbon actif. Les matières premières carbonées telles que les coques d'arachides ou de noix de coco et les copeaux de bois de Jatropha ou d'eucalyptus, les noix de fruits, la bagasse de riz ou de canne à sucre sont

broyées, tamisées afin d'être stockées en poudre ($< 200\mu m$) ou en granulé ($200\mu m - 5mm$). La granulométrie a un effet sur la surface d'adsorption [6] et conditionne la vitesse d'adsorption car plus le grain est petit plus le transfert vers le centre est rapide.

1.2.2. Les sels de métaux de transition à propriétés ferromagnétiques

Le caractère magnétique des charbons activés chimiquement est la résultante de l'incursion des cristaux d'oxydes métalliques dans la structure carbonée du charbon. Ces cristaux proviennent des sels de métaux tels que le Fer, le Nickel, le Cobalt ou de leurs alliages [7]. Parmi ces matériaux magnétiques, le Cobalt a la plus grande stabilité à l'oxydation par rapport au Fer et au Nickel, mais coûte cher. Le nickel est généralement utilisé pour la production de gaz par gazéification afin de contribuer à la décomposition du méthane en hydrogène et en monoxyde de carbone [8].

◆ Solutions aqueuses

Les solutions aqueuses utilisées pour la mise en œuvre de l'imprégnation sont le carbonate, le chlorure, le sulfate ou le nitrate de cobalt, de fer, de nickel ou de leur alliage. Les catalyseurs métalliques les plus étudiés et insérés dans la biomasse sont des sels de fer et de nickel avec comme précurseur du nitrate ou du chlorure. Compte tenu des sels de métaux disponibles au LBEB, les échantillons de biomasse séchée à l'étuve seront imprégnés dans des solutions aqueuses de nitrate de fer et de nitrate de nickel à molarité unitaire.

◆ Préparation des solutions aqueuses

La solution aqueuse de sels de métaux est obtenue par dissolution d'une quantité précise de masse de sels de métaux de transitions dans de l'eau distillée pour obtenir la concentration ou suivant le rapport massique de sels de métaux et matières premières carbonées désiré [9].

1.2.3. L'imprégnation

Les échantillons de biomasse broyée et tamisée sont préalablement séchés à $105^{\circ}C$ pendant 24h [10]. Les matières premières séchées peuvent être immergées dans les différentes solutions de sels de métaux ferromagnétiques dans un bécher ou dans un erlenmeyer suivant deux types d'imprégnation couramment pratiqués. Néanmoins, les échantillons restent totalement immergés dans la solution tout au long du temps de séjour.

◆ Imprégnation sous vide

Une masse de 11g de la biomasse séchée est utilisée pour être imprégnée avec un volume de 125ml d'une solution de nitrate de fer, de nickel ou d'alliage fer-nickel de concentration pouvant varier de 0.17 à 2 mol/L. A cet effet, les échantillons totalement immergés dans la solution sont agités sous vide pendant 15mn, puis laissés à la pression atmosphérique pendant 2h avec ou sans agitation. L'agitation facilite sans doute une pénétration plus profonde des cristaux de métaux dans la matière première carbonée utilisée [9, 11].

◆ Imprégnation à la pression atmosphérique

C'est le même procédé que le précédent à l'exception qu'on laisse les échantillons immergés dans la solution de sels de métaux à la pression normale pendant 72h, temps jugé optimum pour l'incursion maximale des sels de métaux dans la biomasse [11]. Afin de s'assurer d'une immersion totale des échantillons, une agitation est faite pendant 1 à 2h juste après le mélange entre la solution et les échantillons. En fait, l'augmentation du temps de trempage accroît la surface spécifique et le volume des pores en raison de l'évolution de la porosité surtout des micropores [12].

Une fois que le temps d'imprégnation est expiré, la solution est filtrée et les échantillons de biomasse sont lavés à de l'eau distillée et avant d'être séchés à $100 \pm 5^\circ\text{C}$ pendant 24h.. Le séchage de la biomasse imprégnée de sels de métaux à $100 \pm 5^\circ\text{C}$ déshydrate l'échantillon et fournit une réaction uniforme lors de l'étape de la pyrolyse [13].

1.2.4. La pyrolyse

La pyrolyse est définie comme un craquage thermique de la matière première carbonée en absence d'oxygène de l'air. Elle est une étape nécessaire pour transformer les échantillons séchés en charbons actifs. Le cycle de pyrolyse est défini par trois paramètres caractéristiques:

◆ Gradient de température

La pyrolyse lente de l'ordre de $5^\circ\text{C}/\text{mn}$ est généralement appliquée pour obtenir des charbons actifs par procédé chimique. Un faible gradient de température de pyrolyse est capital pour la synthèse des charbons actifs à propriétés ferromagnétiques permanentes. Le gradient de température est cependant compris entre 1 et $3^\circ\text{C}/\text{mn}$, mais l'augmentation de la vitesse de chauffage de 3 à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ influe légèrement sur la distribution des produits, la surface spécifique du charbon actif et la composition du gaz de pyrolyse [14]. En effet, l'apport énergétique lorsque la vitesse d'activation est inférieure à 3°C permet d'ouvrir de nouveaux

pores obstrués par les goudrons sans pour autant augmenter la taille des pores. Un développement conséquent de micropores est alors observé.

◆ **Température de consigne**

A partir d'une température initiale de $100 \pm 10^\circ\text{C}$, le gradient de température de 1 à $3^\circ\text{C}/\text{mn}$ est appliqué jusqu'à la température de consigne [11, 15] de l'ordre de 450 à 600°C pour laquelle les produits de pyrolyse (matières volatiles, condensats) sont détruits. Ce qui occasionne ainsi un développement de la surface d'adsorption et du volume des micropores de même que des cristaux d'oxydes de métaux ferromagnétiques. Toutefois, l'augmentation de la température de 600 à 800°C peut entraîner le retrait de la structure de carbone, conduisant à une réduction de la surface spécifique et du volume poreux [12, 16]. Pour les coques d'arachides, la température de consigne est de 450°C [5], quant aux copeaux de bois de Jatropha et aux coques de noix de coco, la température de consigne est de 600°C [17].

◆ **Durée d'activation**

L'activation des charbons actifs consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées.

Lorsque l'ambiance du four atteint la température de consigne, elle est maintenue constante pendant une durée d'environ 2 à 3h [11, 15] dans l'optique de libérer les pores obstrués par les goudrons et condensats des matières volatiles, et par conséquent, d'augmenter la surface spécifique et le volume d'adsorption du charbon actif.

Pour les fours à lit fixe, un creuset semi-fermé ou une marmite dans laquelle on introduit des creusets en porcelaine de petites dimensions est utilisé lors de la pyrolyse afin de limiter les phénomènes de combustion à l'ouverture du four. Le taux de remplissage du creuset est généralement compris entre 30 et 50% dans l'optique de minimiser les ré-condensations des produits de pyrolyse. Pour les autres types de four, un balayage d'azote de $1\text{l}/\text{mn}$ par exemple est utilisé pendant la pyrolyse pour protéger l'échantillon de l'oxydation pendant le chauffage [18] et entraîner les matières volatiles émises par les réactions de pyrolyse.

NB: Les contraintes économiques et environnementales imposent de diminuer au mieux les quantités d'agent activant, d'eaux de rinçage, et d'énergie utilisées de même que le balayage d'azote lors de la pyrolyse des échantillons de matières premières carbonées.

1.2.5. Caractérisation du charbon actif et recyclage

◆ Analyse préliminaire

Les échantillons de biomasse renferment une humidité interne relativement stable et une humidité superficielle due au milieu aéré. Il est possible de débarrasser les échantillons de leur humidité surtout interne par passage à l'étuve ($105 \pm 2^\circ\text{C}$). Les matières volatiles représentent la quantité de matières organiques qui passent de l'état solide à l'état gazeux par décomposition thermique à 900°C pendant 7mn. Le taux de matière volatiles traduit un ensemble de propriétés comme l'inflammabilité de la matière première carbonée et la réactivité des charbons actifs. Le taux de cendres est le rapport entre la masse de cendres laissées par la combustion à 550°C et la masse initiale des échantillons de biomasse.

◆ Minéralisation

Les échantillons de biomasse imprégnés peuvent être carbonisés à 500°C pendant 16h ou de 815 à 850°C pendant 1h à 2h [19-20]. La composition des cendres peut être déterminée après lixiviation des éléments du charbon brut (la cristallographie, la spectroscopie Mössbauer, les mesures de susceptibilité magnétique) ou dissolution du résidu de combustion, par analyse chimique de la solution correspondante (torche à plasma couplée à la spectrométrie de masse ou spectrométrie d'émission optique, spectrométrie d'absorption atomique...) [21].

◆ Surface spécifique et porosité

La texture (surface spécifique, volume et taille) des pores du charbon actif est déterminée par manométrie d'adsorption-désorption d'azote à 77 K (-196°C) ou par mesures de densité de mouvement du mercure et d'hélium [16]. En effet, les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif, les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. La présence de macropores crée une résistance au transfert de matière, facteur limitant dans le cas des adsorbants en grain.

◆ Recyclage ou réactivité du charbon actif

Une fois que le charbon actif est saturé ou bien que l'objectif de traitement est atteint, le charbon actif peut être recyclé pour être à nouveau réutilisé. Il existe un certain nombre de techniques de régénération du charbon actif : thermique, à la vapeur d'eau, chimique (extraction par solvant, par fluide supercritique ou décomposition des adsorbats par des agents oxydants ou réducteurs), électrochimique ou encore biologique. Néanmoins, le charbon actif saturé peut être traité dans un four de réactivation à une haute température ($>800^\circ\text{C}$) pour

laquelle les composés organiques présents sur le charbon actif seront oxydés et désorbés dans l'atmosphère. Le recyclage du charbon actif saturé par réactivation thermique permet de minimiser le volume de déchets, de réduire les émissions de CO₂ et contribue à réduire l'utilisation des ressources naturelles.

La valorisation des résidus agricoles et forestiers en charbons actifs simples, à propriétés ferromagnétiques ou à propriétés antiseptiques en Afrique subsaharienne est une piste innovante à explorer. L'extraction de ces charbons sur le site d'utilisation requiert des procédés séparatifs peu onéreux et techniquement maîtrisable.

1.3. Modélisation d'un séparateur magnétique

La séparation magnétique est un procédé physique complexe basé sur les phénomènes et propriétés magnétiques des substances. Elle permet de séparer les particules magnétiques grâce aux forces magnétiques et mécaniques développées par un séparateur magnétique qui produit dans la matrice d'extraction une distribution de champ agissant sélectivement sur les particules réagissant à l'aimantation. En d'autres termes, la séparation magnétique est un procédé qui utilise la force engendrée par un système magnétique pour séparer des particules de propriétés magnétiques différentes.

1.3.1. Caractérisation des particules magnétiques

◆ Instruments d'identification et de caractérisation des particules magnétiques

La quantité de fer ou de nickel obstruée dans les échantillons de biomasse imprégnée peut être déterminée par ICP-AEP ou au spectrophotomètre d'absorption atomique [20] et la structure cristalline des oxydes de fer ou de nickel peut être étudiée par la diffraction des rayons X [7]. La microstructure, la forme et la taille des oxydes de fer ou d'alliages fer-nickel sont analysées par le microscope électronique à balayage ou à transmission [22]. L'identification des oxydes de fer, de nickel ou fer/nickel parfaitement fixés dans la structure carbonée des charbons actifs de sciures se fait généralement à partir de la spectroscopie Mössbauer ou du microscope électronique à balayage : voir figure illustrative tirée des travaux de thèse de Tarek M. Trad [23].

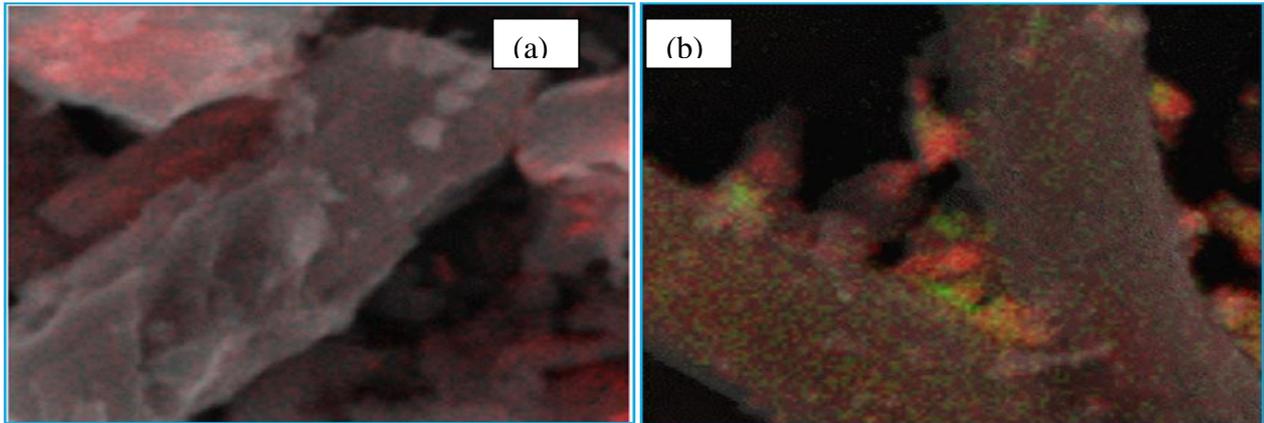


Figure 2: Oxydes de fer insérés dans le charbon actif de sciure (a) et oxydes de fer/nickel dans le charbon actif de sciure (b) observés au microscope électronique à balayage pour 2000nm

Les cristaux d'oxydes de fer ou de nickel sont des produits de réaction des sels de métaux de transition obtenus thermiquement entre 300 et 700°C. Ils sont intimement incrustés dans le charbon actif. Ils procurent cependant au charbon ses propriétés ferromagnétiques permanentes. Ces cristaux d'oxydes sont des cristaux de magnétite (Fe_3O_4), d'hématite ($\alpha - Fe_2O_3$), de maghémite ($\gamma - Fe_2O_3$), et d'oxyde de nickel (NiO). L'oxyde de nickel présente un caractère ferromagnétique à la température de pyrolyse de 600°C pour une durée d'activation du charbon de 3h [15]. L'hématite est l'un des oxydes de fer extrêmement stable et peut résulter de la magnétite à des températures élevées ($T > 700^\circ C$) de la réaction de pyrolyse [24]. Le maghémite est une combinaison de magnétite et d'hématite. En effet, le maghémite contient la structure de la magnétite et la composition de l'hématite et il peut, par conséquent, être considéré comme une magnétite totalement oxydé. La magnétite a la structure d'un spinelle inverse et diffère de la plupart des autres oxydes de fer en ce qu'elle contient à la fois Fe (II) et Fe (III). Le traitement thermique des composés de Fe (III) dans des conditions fortement réductrices en présence de matières organiques peut conduire à la formation de la magnétite au lieu de l'hématite [25].

Tableau I: Propriétés physiques et magnétiques des oxydes de fer [26]

	Hématite	Magnétite	Maghémite
--	----------	-----------	-----------

Formule moléculaire	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_4$
Densité (g/cm³)	5.26	5.18	4.87
Susceptibilité	0.00263-0.020	1-6	0.6-1.8
T. de fusion (°C)	1350	1583-1597	–
Dureté	6.5	5.5	5
Type de magnétisme	faiblement ferromagnétique ou antiferromagnétique	ferromagnétique	ferrimagnétique
T. de Curie (K)	956	850	820-986
Ms à 300K	0.3	92-100	60-80
ΔG°_f (kJ/mol)	-742.7	-1012.6	-711.1

La détermination de Fe(II) peut être faite par la méthode de spéciation des ions ferreux et ferriques dans une solution composée de ces deux éléments.

◆ Spéciation des Fe(II) et Fe(III)

Pour s'assurer du type d'oxyde de fer formé après pyrolyse de la biomasse imprégnée de nitrate de fer, une analyse chimique peut être explorée pour spécifier le Fe(II) et le Fe(III). Une première méthode consiste à faire précipiter la solution de cendre de biomasse imprégnée de nitrate de fer. L'apparition d'un précipité vert (respectivement précipité rouille) dans la solution est caractéristique de la présence de Fe(II) (respectivement Fe(III)). Aussi, la spéciation de Fe(II) et Fe(III) peut-elle se faire à l'aide du spectrophotomètre d'absorption atomique suivant un protocole établi par Y. Mehmet et al [27], voir annexe. En effet, la méthode par spectrophotométrie d'absorption moléculaire 1,10-phénanthroline permet de déterminer la concentration en fer ferreux et fer total dans les échantillons de dosage. La concentration en fer total s'obtient par lecture directe, et celle en fer ferreux s'obtient sur la courbe d'étalonnage faite à partir du tracé de l'absorbance en fonction de la concentration connue des étalons de fer ferreux.

1.3.2. *Taille des particules*

L'analyse des fluctuations de l'intensité en fonction du temps qui apparaissent lorsque les particules sont soumises au mouvement brownien réalisé à partir de la spectroscopie de corrélation de photon, permet de déterminer la distribution du coefficient de diffusion (D_0) des particules converties en distribution de taille à l'aide de l'équation de Stokes- Einstein :

$$D_0 = \frac{k_B T}{3\pi\eta D} \quad (1)$$

Avec : k_B la constante de Boltzmann, T la température de la suspension, η la viscosité dynamique et D le diamètre de la particule.

Par ailleurs, la taille des nanoparticules est un paramètre qui influence l'évolution de l'aimantation M en fonction d'un champ magnétique appliqué H . La loi de Langevin s'écrit :

$$\frac{M}{M_s} = \coth\left(\frac{\mu_0 m H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu_0 m H} \quad (2)$$

Où M_s l'aimantation à saturation ; μ_0 la perméabilité magnétique du vide et le moment

$$\vec{m} = IS\vec{n} \quad (3)$$

Avec S l'aire entourée par la spire, \vec{n} vecteur unitaire, normal, de même sens que l'intensité I traversant la spire. Pour des champs magnétiques élevés, l'aimantation saturante vaut:

$$M_s = Nm \quad (4)$$

Où N désigne le nombre de particules magnétiques.

Pour $\mu_0 m H \gg k_B T$ on a: $M = M_s \left(1 - \frac{k_B T}{\mu_0 m H}\right)$ et la taille des particules vaut:

$$D = \left[\frac{6k_B T}{\pi\rho\mu_0 (M_s - M)H} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (5)$$

Pour $\mu_0 m H \ll k_B T$ on a: $M = M_s \frac{\mu_0 m H}{3k_B T}$ et la taille des particules vaut:

$$D = \left[\left(\frac{M}{\mu_0 H} \right) \left(\frac{18k_B T}{\pi\rho M_s^2} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (6)$$

La diffraction des rayons X permet de déterminer la nature cristalline et la dimension du domaine cristallin (ou domaine cohérent) des nanoparticules étudiées. La largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction est ainsi reliée au diamètre cristallin des particules par la relation de Scherrer [22] définie ci-dessous:

$$D_{RX} = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta_{\max}} \quad (7)$$

Avec: λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé; θ_{\max} l'angle de Bragg du pic (en rad.); $\Delta(2\theta)$ l'élargissement du pic (en rad.).

1.3.3. Susceptibilité magnétique

◆ Définitions

La susceptibilité magnétique (χ) qui est une propriété physique des solides, représente la capacité des matériaux d'être aimantés par application d'un champ magnétique externe [28]. Les matériaux sont classés sur la base de leur comportement en présence d'un champ magnétique d'excitation dont l'équation reliant l'induction (B) au champ magnétique s'écrit:

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{M} + \vec{H}) = \mu_0 \mu_r \vec{H} \quad (8)$$

Où

μ_r est la perméabilité relative du matériau

μ_0 est la perméabilité du vide

$$\mu_0 = 4\pi 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$$

◆ Classification des matériaux magnétiques

➤ Diamagnétisme

Les matériaux diamagnétiques sont très faiblement repoussés par les champs magnétiques appliqués et leurs atomes ou molécules ne contiennent pas de spins non appariés. En effet, ils ont une perméabilité relative inférieure à l'unité et une susceptibilité magnétique faible et négative due aux changements dans le mouvement orbital des électrons dans les atomes de la substance. La substance est magnétisée dans une direction opposée à celle du champ magnétique appliqué. La susceptibilité magnétique est indépendante de la température mais dépend de la répartition de charge électronique dans un atome et sur les niveaux d'énergie.

➤ Paramagnétisme

Les matériaux paramagnétiques sont faiblement attirés par un aimant puissant. Le paramagnétisme est causé par la présence d'au moins un spin non apparié dans les atomes, molécules, ou des ions du matériau paramagnétique.

A la température ambiante, les matériaux paramagnétiques ont une susceptibilité magnétique obéissant à la loi de Debye-Langevin :

$$M = M_s \left[\coth\left(\frac{\mu_0 m H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu_0 m H} \right] = N m L\left(\frac{\mu_0 m H}{k_B T}\right) \quad (9)$$

Où $L\left(\frac{\mu_0 m H}{k_B T}\right)$ désigne la fonction de Langevin. Le développement limité de cette fonction

Langevin pour $\frac{\mu_0 m H}{k_B T} \rightarrow 0$ donne une expression simplifiée de l'aimantation :

$$\vec{M} = \mu_0 N m^2 \frac{\vec{H}}{k_B T} = C \frac{\vec{H}}{T} \quad (10)$$

Où $C = \frac{\mu_0 N m^2}{k_B}$ est la constante de Curie.

Lorsqu'on applique un champ magnétique externe \vec{H} , la particule magnétique acquiert une aimantation \vec{M} décrite par l'équation (10) :

$$\vec{M} = \frac{\chi}{1 + D_d \chi} \vec{H} \quad (11)$$

Où D_d est le facteur de démagnétisation dépendant de la forme de la particule ($D_d = 1/3$ pour une sphère, $D_d = 1$ pour un pavé, $D_d = 0$ longue barre) et χ est la susceptibilité magnétique.

Pour les matériaux paramagnétiques $1 \gg D_d \chi$ et l'expression de l'aimantation est de :

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (12)$$

Il en résulte que la susceptibilité magnétique vaut :

$$\chi = \mu_0 N \frac{m^2}{k_B T} \quad (13)$$

La saturation magnétique se produit lorsqu'une nouvelle augmentation du champ magnétique appliqué ne parvient pas à faire hausser l'aimantation car pratiquement tous les dipôles magnétiques sont déjà orientés parallèlement au champ magnétique externe appliqué.

➤ Ferromagnétisme

L'aimantation globale s'oriente dans la même direction que le champ magnétique externe appliqué. Lorsque ce dernier croît suffisamment, l'ensemble des moments devient parallèle. Le matériau est dit ainsi saturé, et son aimantation reste constante, quelle que soit la valeur du champ magnétique externe appliqué. Pour une température inférieure à celle de Curie, les matériaux ferromagnétiques perdent leur aimantation lorsque l'application du champ magnétique externe est supprimée. Ils sont caractérisés par une susceptibilité magnétique

positive et élevée. Par ailleurs, ils présentent un comportement paramagnétique au dessus de la température de Curie [29]. Par conséquent, le comportement général de la susceptibilité magnétique des matériaux ferromagnétiques obéit à la loi de Weiss-Curie :

$$\chi = \frac{\mu_0 N m^2}{k_B (T - T_C)} \quad (14)$$

En général, la susceptibilité magnétique spécifique (m^3 / kg) utilisée en séparation magnétique est définie par :

$$\chi_s = \chi / \rho \quad (15)$$

Tableau II: Susceptibilité magnétique des principaux types de matériaux magnétiques

Types matériaux	Susceptibilité magnétique	exemples
Diamagnétique	$\sim -1 \cdot 10^{-5}$	Cu, Au
Paramagnétique	10^{-5} à 10^{-3}	Al, Pt
Ferrimagnétique	~ 3000	FeO, MnO
Ferromagnétique	50 à 10^4	Fe, Ni, Co

1.3.3. Séparateurs magnétiques

Le principe de la séparation magnétique consiste à l'application d'une force magnétique variable pour retenir ou dévier des particules magnétiques dans un mélange donné en concurrence avec d'autres forces, comme la force de résistance, de pesanteur ou de frottement. Ainsi, toute particule magnétique plongée dans un gradient d'énergie est soumise à une force l'entraînant vers les régions de l'espace où le champ magnétique est le plus élevé si elle est paramagnétique, et le plus faible si elle est diamagnétique [30]. La granulométrie, le milieu de traitement et la susceptibilité magnétique des particules peuvent imposer l'intensité de la force magnétique à appliquer, par conséquent, permettre le choix de la source de champ correspondante (séparateur magnétique basse intensité, haute intensité ou à haut gradient de champ).

◆ Séparateur magnétique haut gradient de champ

La séparation magnétique à haut gradient (SMHG) est une technique permettant l'extraction des particules fines et ultrafines et faiblement magnétiques. Ces séparateurs utilisent une matrice d'extraction ferromagnétique placée dans le champ intense produit par un bobinage en cuivre ou supraconducteur. Les matériaux à traiter sont alors soumis, dans la matrice, à des

gradients d'énergie magnétique suffisants pour séparer des particules de faible susceptibilité magnétique, et de très faible granulométrie. La séparation s'effectue généralement en voie humide et le liquide vecteur des particules solides est très généralement l'eau. Les SMHG à bobinage en cuivre exigent un système de réfrigération par eau désionisée à la température ambiante, alors que ceux à bobinage supraconducteur requièrent l'emploi d'un système cryostatique pour le refroidissement de la bobine à la température de l'hélium liquide.

◆ Séparateur magnétique haute intensité

La séparation des particules paramagnétiques de susceptibilité magnétique variable et de granulométrie allant à $10\mu m$ est effectuée à l'aide d'une technique de séparation magnétique haute intensité (SMHI). L'alimentation des SMHI en voie humide circule au travers de matériels ferromagnétiques aimantés par un champ magnétique extérieur, et placés dans un carrousel, tournant entre les pièces polaires d'un circuit magnétique à entrefer.

◆ Séparateur magnétique basse intensité

Les séparateurs magnétiques basses intensités sont quant à eux utilisés chaque fois que les particules à traiter présentent des propriétés ferromagnétiques, la magnétite par exemple. L'application d'un faible gradient de champ magnétique permet de dévier ou d'attirer les particules. Peu onéreux et de structure simple, les séparateurs magnétiques basses intensités utilisent comme source de champ des aimants permanents ou des électroaimants et peuvent fonctionner en voie sèche ou en voie humide.

1.3.4. Matrice d'extraction

Les matrices généralement utilisées se présentent sous la forme de plaques dentées, de billes, de mousse ou de laine de fer. La détermination des différents écoulements et forces magnétiques mis en jeu est complexe dans ces types de matrices.

La matrice à plaque dentée est utilisée pour la séparation des particules fines ($<10\mu m$) et à susceptibilité moyenne, l'hématite ou la magnétite à titre d'exemples. Les particules nécessitent néanmoins des faibles champs magnétiques, par conséquent des forces magnétiques moyennes, pour leur rétention ou déviation. La matrice à plaque dentée est montée sur les SMHI et SMBI. Quant à la matrice à mousse de fer montée sur les SMHG et SMHI, elle est utilisée pour séparer les particules ultrafines (de l'ordre de nanomètre) et de faible susceptibilité magnétique. La séparation des telles particules requiert un haut gradient de champ donc une grande force magnétique.

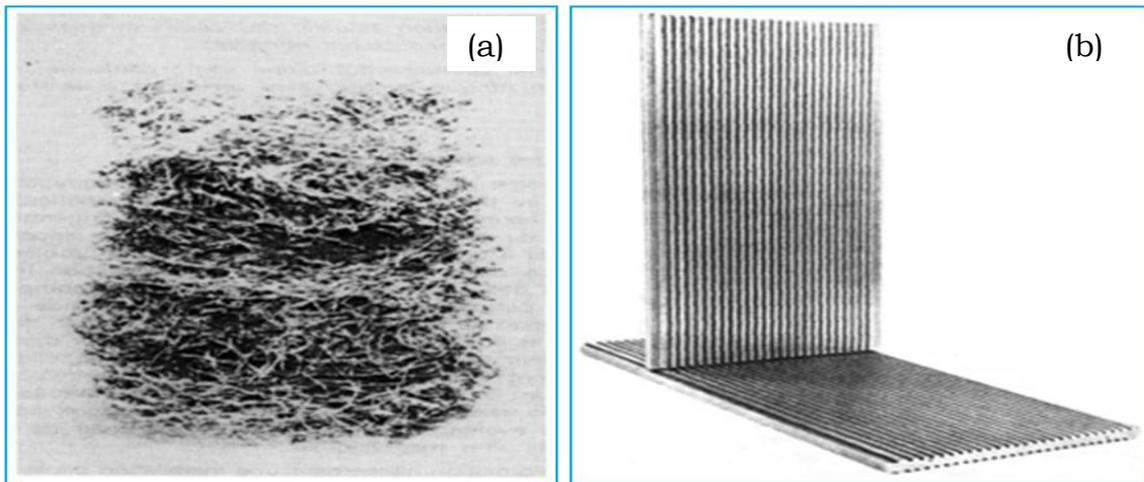


Figure 3: Matrice à mousse de fer (a) et à plaques dentées (b)

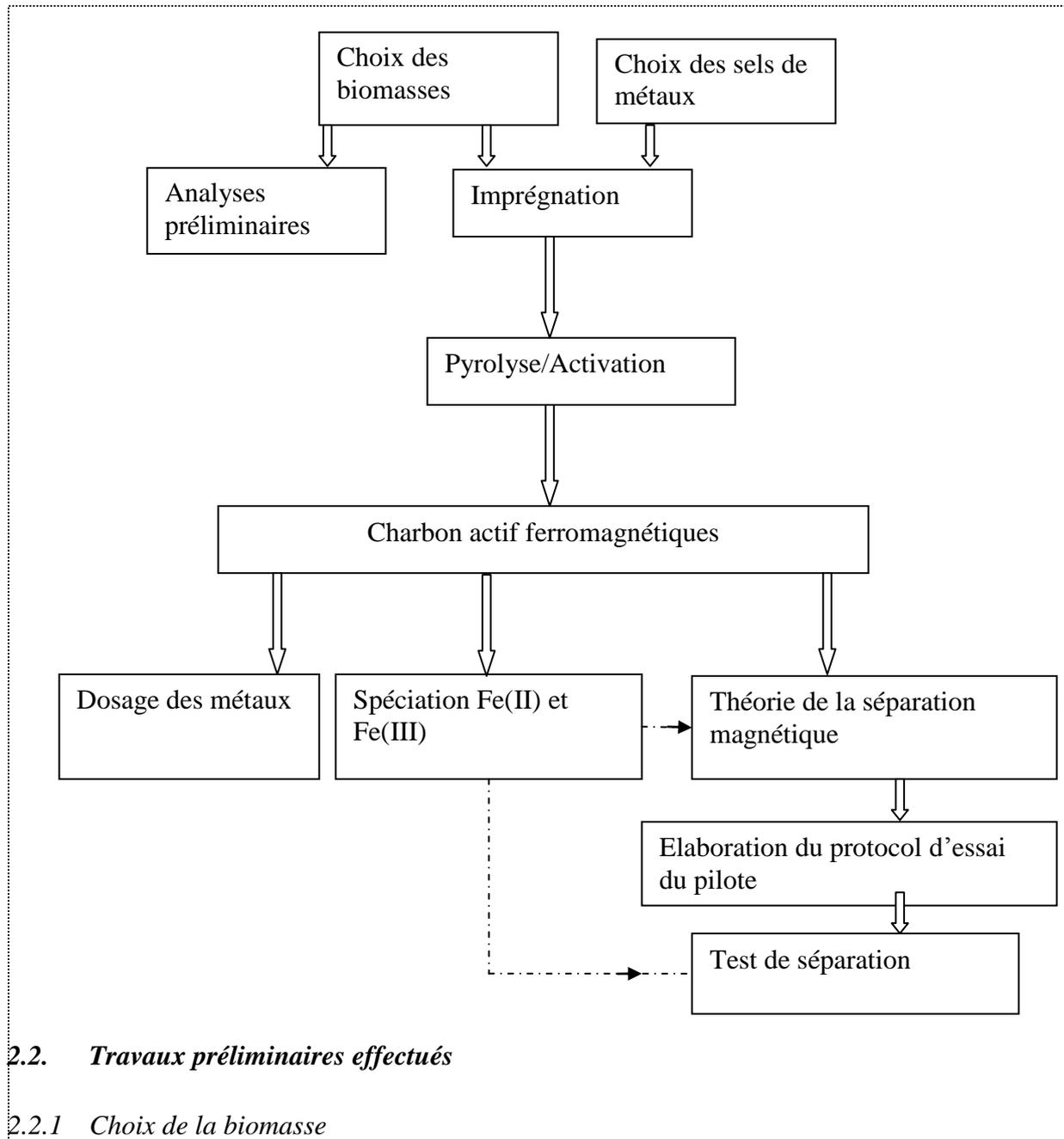
La complexité géométrique des interstices entre collecteurs de la matrice à mousse de fer des séparateurs SMHG ne permet pas une résolution complète de la force magnétique dans tous les cas de figure. A cet effet, les matrices composées d'éléments ferromagnétiques identiques, repartis suivant un réseau régulier, sont utilisées. Pour déterminer la force magnétique qui en résulte, les lois de la magnétostatique sont appliquées sur les éléments ferromagnétiques de la matrice. Par ailleurs, les phénomènes se produisant au sein de la matrice d'extraction des SMHI et SMHG, conduisent dans une première phase à la rétention d'une partie au moins des particules transportées par le liquide introduit dans le système. Au cours du temps, la matrice se sature progressivement et perd plus ou moins vite son efficacité, limitant ainsi les performances du séparateur. La matrice est constituée de collecteurs identiques et repartis en réseau régulier dans l'espace de traitement. Ces derniers présentent des interactions hydrodynamiques et magnétiques lors de la traversée des particules magnétiques à séparer et sont souvent soumis à l'action d'un champ magnétique suffisant pour les saturer. Cet ensemble de paramètres limite l'utilisation de la matrice à mousse de fer dans cette présente étude du pilote de séparation. Par conséquent, le choix est porté sur la matrice à plaques dentées. Chacune des deux plaques dentées est munie de part et d'autre de collecteurs en forme de barreaux à section triangulaire. L'analyse de l'influence des différents paramètres sur la capacité de séparation des particules nécessite de supposer que les collecteurs sont suffisamment éloignés les uns des autres. Ainsi, l'étude du comportement d'une particule par rapport au champ appliqué se fait dans une structure composée d'un seul collecteur.

En définitive, la synthèse des charbons actifs se fait par voie physique et par voie chimique nécessitant l'imprégnation des échantillons de matières premières dans une solution d'agent activant. Chaque matière première utilisée est fonction de la localité de production et du non utilisation en l'occurrence à d'autres secteurs d'activités humaines. Peu d'auteurs ont travaillé sur la synthèse des charbons actifs à propriétés ferromagnétiques permanentes, mais certains ont dopé des charbons actifs simples commerciaux pour des applications particulières. Par ailleurs, les sels de métaux étant beaucoup utilisés dans des réactions de gazéification et que la récupération des charbons actifs saturés étant fastidieuse, il est primordial de mettre en place un pilote de séparation magnétique des oxydes de métaux formés et intimement intégrés dans la structure carbonée des charbons actifs.

2. MATERIELS ET METHODES

2.1. Méthodologie adoptée

La méthodologie de travail que nous avons adopté est illustrée ci-dessous :



2.2. Travaux préliminaires effectués

2.2.1 Choix de la biomasse

L'objectif est de synthétiser du charbon actif à propriétés ferromagnétiques permanentes avec de la biomasse locale. Sous cet angle, les copeaux de bois de Jatropha, les coques d'arachide et de noix de coco ont été sélectionnées comme biomasse pour leur abondance dans la sous région ouest africaine et leurs propriétés physicochimiques.



Coques de noix de coco



Coques d'arachides



Bois de jatropha

Le choix particulier du bois de Jatropha est consisté en partie à la valorisation des coproduits du Jatropha, surtout en tant que charbon actif dans le cadre de la dépollution des eaux usées. Mais qu'en est-il de la toxicité après pyrolyse et activation ?

Le broyage et tamisage nous donnent des échantillons de biomasse en granulométrie de 0.4 à 0.8 ; de 0.8 à 1mm et de 1 à 1.6mm.

2.2.2. Analyse immédiate

◆ Taux d'humidité

On introduit dans un cristalliseur de 5cm de diamètre, une masse de 2g de chaque échantillon de coques de coco, d'arachide et copaux de bois de Jatropha broyés. On place le cristalliseur à l'étuve à 105°C. Après chaque deux heures, les échantillons sont retirés de l'étuve pour des pesées jusqu'à l'obtention d'une variation de masse de 0.2%.

◆ Taux de matières volatiles

Dans un creuset en porcelaine de 5cm de diamètre muni d'un couvercle, on met une masse de 1g de chaque échantillon. L'ensemble des échantillons dans les creusets est déposé sur un support résistant à des hautes températures. Ce dernier est introduit dans le four à $900 \pm 5^\circ\text{C}$ pendant $7\text{min} \pm 10\text{s}$, puis retiré et placé après 5mn dans un dessiccateur pendant au moins un quart d'heure. Après refroidissement, on pèse les échantillons et la perte de masse est équivalente à la quantité de matières volatiles dégagée lors de la carbonisation.

◆ Taux de centre

Une masse de 1g de chaque échantillon est également mise dans un creuset en porcelaine de 5cm de diamètre, puis déposée sur un support résistant à haute température. Ce support est introduit dans un four programmable en palier de température. La vitesse de montée est de $5^\circ\text{C}/\text{mn}$ en moyenne. En effet, la température est stabilisée à 250°C pendant 48mn, puis à 550°C elle est maintenue pendant 4h. Le creuset est retiré du four et placé dans un

dessiccateur pour le refroidissement. La quantité de matière inorganique restante dans le creuset correspond à la masse de cendre donnée par la balance PRECISA XT 220.

2.3. Travaux liés à la synthèse de charbons actifs à propriétés ferromagnétiques

La fabrication des charbons actifs est mise en œuvre par un procédé chimique avec comme catalyseurs des sels de fer ou de nickel. Le charbon actif résultant de ce procédé renferme une structure carbonée composée évidemment de micropores, mésopores et de macropores. Les particules d'oxydes de fer ou de nickel sont intimement fixées dans le charbon de façon indépendante de la porosité du charbon synthétisé.

2.2.1. Préparation des matières premières

Les biomasses sont retirées des bocaux et placées dans des cristallisoirs en quantité de masse de 225g. Les cristallisoirs sont mis à l'étuve à 105°C pendant au moins 2h. On prélève une masse de 100g de biomasse pour imprégnée avec une solution aqueuse de 1mol/L de sels de métaux de transition tels que le nitrate de fer ou le nitrate de nickel.

2.2.2. Préparation de la solution aqueuse de sels de métaux de transition

On pèse une masse de 404g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (respectivement 290.81g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sur la balance de précision pour dissoudre avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge d'une fiole de 1000mL. L'ensemble est alors agité sur l'agitateur magnétique pendant un quart d'heure pour la dissolution totale des cristaux de sels de métaux ferromagnétiques.

2.2.3. Imprégnation à la pression atmosphérique

On immerge dans une solution de 500mL, une masse de 100g de matières premières préalablement séchées à l'étuve. L'ensemble est laissé à la pression atmosphérique sans agitation pendant 72h. Au bout des 72h, la biomasse imprégnée est retirée de la solution par filtration à partir d'un papier filtre et d'un Büchner puis pour la débarrasser des cristaux de métaux non fixés dans la biomasse. Les filtrats d'échantillons de biomasse sont mis dans les cristallisoirs pour être sécher à l'étuve à 105°C pendant 24h au bout desquelles le séchage des échantillons est jugé satisfaisant.

2.2.4. Pyrolyse

On utilise des creusets de 4cm de diamètre et une marmite inox pour effectuer la pyrolyse des échantillons de biomasse. On applique les conditions de pyrolyse suivantes :

 Gradient de température 2°C/mn

- 🔥 Température de départ du four 105 ± 5 °C
- 🔥 Température de consigne
 - ⊕ Pour les coques de noix de coco : 500°C ; 600°C ; 700°C.
 - ⊕ Pour les coques d'arachide : 400°C ; 500°C ; 600°C ;
 - ⊕ Pour les copeaux de jatropha : 500°C.
- 🔥 Durée de maintien en température de consigne : 1h.

Les échantillons sont refroidis dans un dessiccateur, puis lavés et séchés à l'étuve pendant 24h. Le charbon actif comporte dans sa structure carbonée des oxydes de fer ou de nickel intimement fixés dans sa structure carbonée. Il présente des propriétés ferromagnétiques favorisant sa récupération sur son site d'utilisation par application d'un champ magnétique adéquat généré par un séparateur magnétique.

2.2.5. Minéralisation

Une quantité de 1.5 à 5g d'échantillons de biomasse imprégnée, filtrée, lavée et séchée est introduite dans des creusets de 5cm de diamètre. Ces derniers sont placés dans le four à 500°C pendant 16h, puis refroidis dans un dessiccateur pendant un quart d'heure. On pèse 20mg de cendre que l'on dissout dans une solution de 40mL d'acide chlorhydrique à 20% contenue dans un erlenmeyer. La solution contenue dans l'erlenmeyer est chauffée sur l'agitateur thermique de 70 à 105°C jusqu'à l'obtention d'une dissolution totale des cendres. La solution est filtrée dans une fiole jaugée de 50mL y compris l'ajout d'eau de rinçage de l'erlenmeyer jusqu'au trait de jauge. Dans cette solution de 50mL, seuls 4mL contenant du fer (respectivement 1.25mL contenant du nickel) sont prélevés et dilués avec de l'acide nitrite à 1% jusqu'au trait de jauge des fioles de 100mL. Les mesures de la concentration (mg/L) des éléments de fer ou de nickel ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre à absorption atomique de marque Perkin Elmer AAnalyst 200 composé de quatre lampes à cathode creuse servant de source lumineuse, d'un brûleur associé à un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un photo-détecteur relié à un dispositif d'acquisition des données.

Tableau III: Concentration de métaux fixés dans les échantillons de biomasse

	Concentration en fer (mg/L)				Concentration en nickel (mg/L)		
	C1	C2	C3	C _{moyen}	C1	C2	C _{moyen}
Coques de noix de coco	9.302	9.407	9.366	9.359	2.863	2.725	2.794

Coques d'arachide	9.187	9.227	9.226	9.213	3.085	3.013	3.049
Copeaux de bois de Jatropha1	10.636	10.823	10.739	10.733	2.795	2.689	2.742
Copeaux de bois de Jatropha2	11.053	10.985	10.937	10.992	3.060	2.930	2.995

Pour les deux métaux dosés (fer, nickel) un mélange air/acétylène est utilisé pour former une flamme et la pression de l'acétylène est réglée à une valeur comprise entre 0.8 et 0.9 bar.

La solution à analyser est aspirée par un capillaire jusqu'au nébuliseur où elle est transformée en un aérosol qui pénètre dans le brûleur, puis dans la flamme. Les sels et particules solides sont alors fondus, atomisés, puis ionisés sous l'effet de la température. Les ions sont alors excités dans des états de plus haute énergie en absorbant la lumière émise par la source. Le photo-détecteur disposé face à la lampe émettrice mesure l'intensité lumineuse en sortie de flamme et un traitement électronique permet la lecture de l'absorbance et le calcul de la concentration. Un étalonnage spécifique à l'élément choisi est effectué avant chaque série de mesures de concentration de façon à déterminer la gamme de dosage pour laquelle la courbe de l'absorbance en fonction de la concentration est une droite. Les étalons utilisés pour le fer sont de l'ordre de 1, 5 et 10mg/L et ceux utilisés pour le nickel de l'ordre de 1, 2 et 3 mg/L.

2.3. Caractérisation et test d'efficacité des charbons actifs

Dans cette partie de l'étude, nous avons testé nos charbons actifs sur des solutions d'iode. On dilue une solution mère d'iode de 0.5mol/L à une solution de concentration $C_0=0,01\text{mol/L}$ dans une fiole de 100ml. Dans cette solution, on pipette 20ml pour tester sur une quantité de 200mg de charbons actifs. On mélange dans un bécher la solution pipetée et la quantité de charbons pesés, puis on agite pendant 5mn. Après filtration, 10ml du filtrat de solution d'iode sont utilisés pour être titrés avec une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_n=0.1\text{N}$. La couleur de la solution d'iode vire au clair et on relève le volume de thiosulfate de sodium versé. Ce dernier permet de déterminer la quantité de solution d'iode adsorbée par les charbons actifs. Cette quantité est décrite par l'équation suivante :

$$Q_{\text{iode}} = \frac{C_0 - C_n V_{\text{lu}} / 2V_{\text{titré}}}{m_{\text{charb}}} M_{\text{iode}} V_{\text{adsorbe}} \quad (17)$$

Où V_{lu} : volume de thiosulfate de sodium relevé au virage de coloration de la solution d'iode titrée ; M_{iode} : masse molaire de l'iode et $V_{\text{titré}}$: volume de solution d'iode titrée

2.4. Spéciation des ions Fe(II) et Fe(III)

La spéciation des ions Fe(II) et Fe(III) peut être réalisée suivant trois méthodes dont deux ont été explorées dans le cadre de ce mémoire pour des raisons de disponibilité des réactifs.

2.4.1. Test élémentaire d'identification des ions Fe(II) et Fe(III)

Le test consiste à faire précipiter la solution brute de sulfate de fer (essai (a)), de nitrate de fer (essai (b)), et les échantillons de solution préparée par dissolution des cendres de biomasse imprégnée avec l'acide chlorhydrique à 20% par ajout de solution d'hydroxyde de sodium. Il y a eu formation de précipité rouille dans la solution aqueuse de nitrate de fer et de précipité vert dans la solution de sulfate de fer. Par contre, il n'y a pas eu de formation de précipité dans les échantillons de dosage des métaux. Ceci peut s'expliquer par la faible concentration de fer ferreux et ferrique dans la solution.

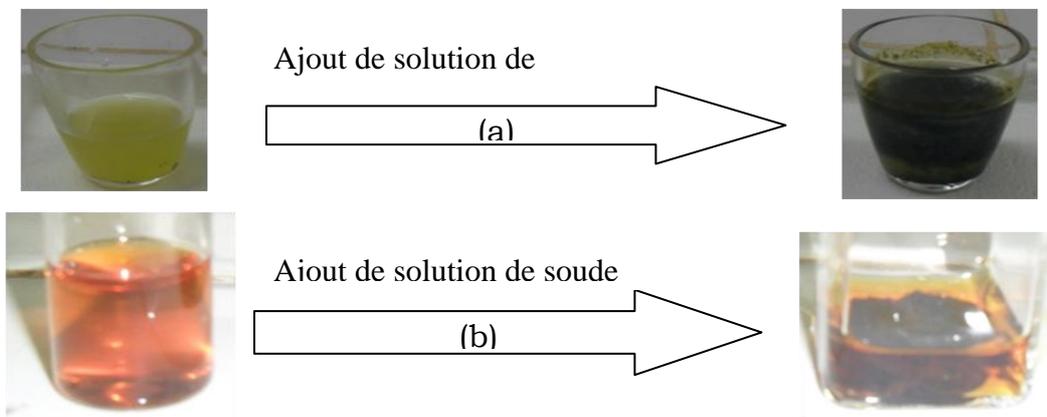


Figure 4: Formation de précipité vert (a) et formation de précipité rouille (b)

2.4.2. Dosage au spectrophotomètre DR 2000

Le spectrophotomètre DR 2000 permet de déterminer la concentration en métaux des solutions ou leur absorbance. Pour le fer, la lecture se fait à la longueur d'onde $\lambda = 510\text{nm}$ avec une cuve de mesure de 25cm^3 . La solution de cendre de biomasse imprégnée de nitrate de fer est dissoute dans de l'acide chlorhydrique à 20%. On dispose de deux échantillons de

dosage pour chaque biomasse utilisée dans l'optique d'étudier la répétitivité, dont l'un de chaque type d'échantillons a été étudié au dosage des métaux au spectrophotomètre d'absorption atomique.

◆ Dosage du fer total

Le spectrophotomètre DR 2000 donne des concentrations variant de 0.01 à 3.3 mg/L. Ainsi, on dilue 500 fois chaque échantillon dans des fioles de 50ml. Le pH de la solution est ramené à la valeur comprise entre 6 et 7 avec de la solution de soude. On agite la solution contenue dans la fiole, puis on renverse dans la cuve de 25cm³. On ajoute dans la cuve de la gélule d'ortho phénanthroline qui donne un complexe rouge orangé avec le fer ferreux contenu dans la solution. Les mesures de concentrations relevées au spectrophotomètre DR 2000 permettent de déterminer la quantité de fer totale dans les échantillons de dosage.

◆ Dosage du fer ferreux

Afin de disposer des concentrations en fer ferreux des échantillons de dosage, on recherche l'absorbance des étalons de concentrations connues et des échantillons de dosage. Un étalonnage spécifique au Fe(II) est effectué avant chaque série de mesures de l'absorbance de façon à déterminer la gamme de dosage pour laquelle la courbe de l'absorbance en fonction de la concentration est une droite. Cependant, une solution mère de sulfate de fer dont la concentration en fer est de 1g/L est obtenue à partir de la dilution de 0,2482g de cristaux de sulfate de fer. On prélève à l'aide d'une pipette 1ml de solution mère que l'on dilue dans une fiole de 100ml avec de l'eau distillée, ce qui donne une solution fille de 10mg/L de concentration en fer. A partir de la solution fille, on peut réaliser les étalons qui vont servir à tracer la courbe d'étalonnage. On dispose d'une série de fioles de 50ml pour la mesure de l'absorbance. On prélève avec une pipette un certain volume allant 1 à 5mL de la solution fille que l'on dilue jusqu'au trait de jauge de chaque fiole de 50ml avec de l'eau distillée.

On ajoute ensuite 5ml de peroxydisulfate de potassium dans les solutions d'étalon, de témoin et des échantillons de dosage. On renverse chaque solution contenue dans les fioles dans des béchers que l'on dépose sur des plaques chauffantes. On porte chaque solution à ébullition pendant 40mn puis on la laisse refroidir. On réintroduit les solutions dans chaque fiole, puis on complète à l'eau distillée utilisée pour le rinçage des erlenmeyer. On ajoute à chaque solution des réactifs nécessaires en respectant le protocole suivant :

Tableau IV: Préparation de solution de dosage au spectrophotomètre DR 2000

N° des fioles	T	1	2	3	5	Arachide	Coco	Jatropha
Acétate d'ammonium	2ml							
Ortho phénanthroline	2ml							
	Boucher et mélanger soigneusement							
	Laisser reposer 15mn à l'abri de la lumière							

On emballe chaque bécher contenant les solutions d'échantillons de dosage avec du papier aluminium, pour mettre ces dernières à l'obscurité. Après avoir laissé le contenu du bécher dans l'obscurité pendant un quart d'heure, on renverse chaque solution dans une cuve de 25 cm³ pour la lecture de l'absorbance au spectrophotomètre DR 2000. En effet, on applique la méthode zéro pour effectuer les mesures des absorbances à la longueur d'onde de 510nm. On passe en premier lieu le témoin dont on fixe la valeur à zéro, puis on passe la série des étalons suivie des échantillons de dosage. Connaissant les concentrations et les absorbances des étalons, on trace la courbe d'étalonnage qui permet de déterminer les concentrations des échantillons dosés. La concentration des solutions d'échantillons de dosage est particulièrement déduite de la droite d'équation linéaire de la courbe d'étalonnage.

3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Synthèse des charbons actifs à propriétés ferromagnétiques permanentes

3.1.1. Analyse immédiate

Les échantillons de biomasse sélectionnés pour la synthèse des charbons actifs à propriétés ferromagnétiques ou antiseptiques ont un taux moyen d'humidité de l'ordre de 4%. Les échantillons de jatropha2 qui ont été broyés l'année dernière, comparativement à ceux broyés cette année (Jatropha1), ont relativement les mêmes caractéristiques. Il n'y a donc pas de dégradation des échantillons de biomasse lorsqu'ils sont conservés sous la forme broyée et tamisée pendant une année. Outre leur taux de cendre le plus bas, les coques de noix de coco renferment un taux de matières volatiles plus élevé que les autres biomasses utilisées. Par conséquent, ils sont de bons combustibles et surtout peuvent être utilisés pour la synthèse de charbons actifs (simples ou à propriétés ferromagnétiques ou antiseptiques). Les coques d'arachide ont un excellent taux de carbone fixe et peuvent aussi bien être utilisées pour la fabrication de charbons actifs. Néanmoins, la valorisation de coques de coco en briquettes en substitution des briquettes ou granulés de bois pour les chaudières ou des coques d'arachide en briquettes de charbon en substitution de charbon de bois, dans le cadre des stratégies de promotion des énergies de substitution aux énergies traditionnelles, contribuerait d'une part à l'amélioration de la qualité de vie des populations, et d'autre part à la protection et à une meilleure gestion des ressources naturelles.

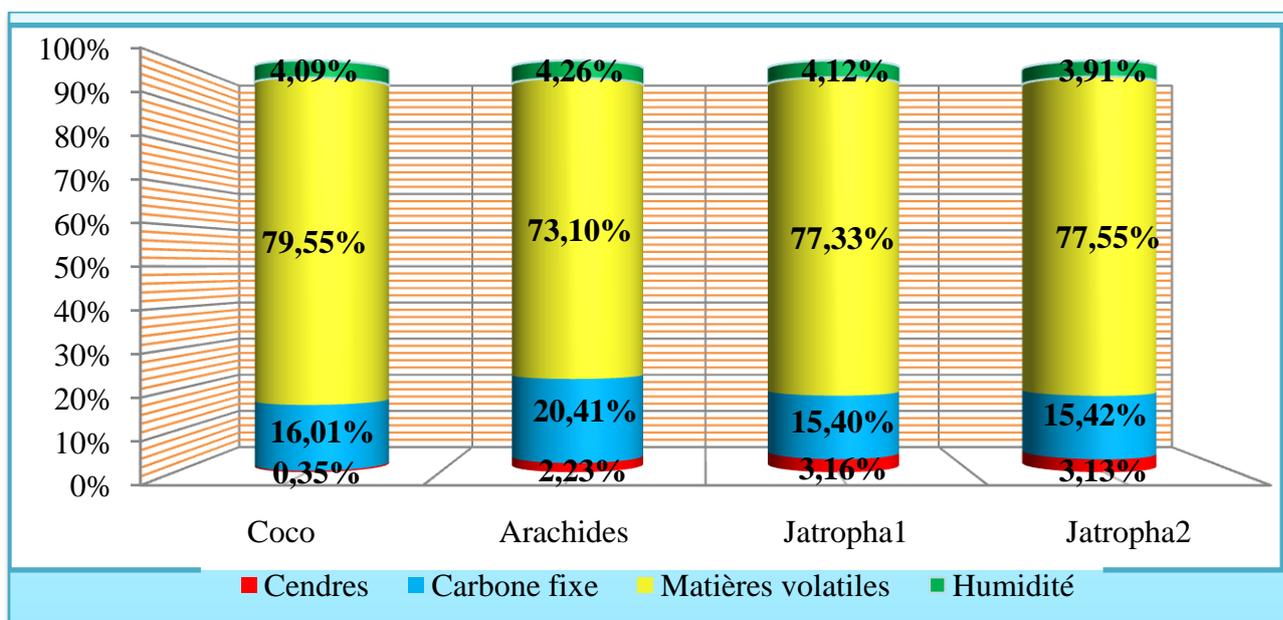


Figure 5: Analyse immédiate des échantillons de biomasse

3.1.2. Imprégnation

Les échantillons séchés de biomasse imprégnée ont été minéralisés. Cette minéralisation a permis de déterminer la quantité de métaux intimement incrustés dans la biomasse au spectrophotomètre à absorption atomique.

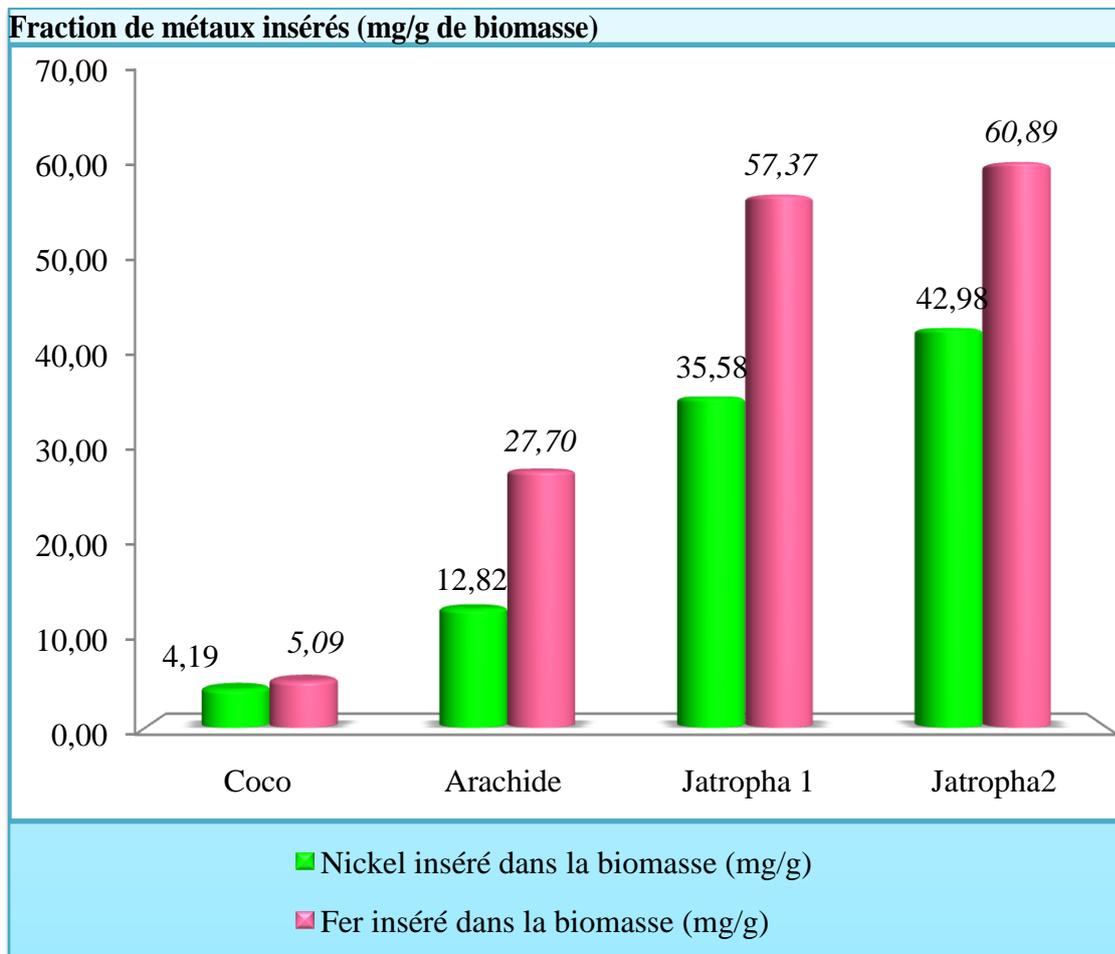


Figure 6: Fraction de métaux insérés (mg/g de biomasse)

Il ressort de la figure ci-dessus que pour un même type d'échantillons de biomasse le nickel s'incruste moins que le fer. Les échantillons de biomasse tels que les coques d'arachide et les copeaux de Jatropha s'imprègnent mieux que ceux de coques de noix de coco pour une même concentration de solution donnée. Par ailleurs, la différence constatée entre les échantillons de Jatropha s'explique par le fait que la solution de sels de métaux de transition a subi une dilution à de l'eau distillée diminuant ainsi sa concentration lors de l'imprégnation.

Comparativement aux résultats disponibles dans la littérature particulièrement au labo LBEB, les résultats ci-dessus sont approximativement inférieurs. Ceci peut être dû au fait que l'imprégnation s'est faite sans agitation sous pression atmosphérique.

3.1.3. Pyrolyse

La recherche d'une meilleure porosité du charbon actif nous amène à optimiser les paramètres de pyrolyse tels que la température de consigne, le degré d'activation et le gradient de température. Pour ce faire, on dispose de deux types de creusets dont de tous petits creusets en porcelaine de 4cm de diamètre sont utilisés dans une marmite inox et un petit creuset semi-fermé fabriqué localement dont le couvercle est fait en argile.

3.2. Test à l'indice d'iode des charbons actifs

Le test à l'indice d'iode permet de mettre en évidence la microporosité des charbons actifs.

◆ Effet de la température

La température de consigne a une influence sur la structure finale de la matière carbonée du charbon actif suivant la matière première utilisée. Plus la température de consigne est élevée, plus il y a un risque de formation de cendre à la surface des charbons actifs. Les cendres auraient un effet réducteur de la microporosité des charbons actifs. A cet effet, suivant le type de matière première choisi pour la synthèse de charbons actifs une température optimale est fixée, 450°C pour les coques d'arachide, 600°C pour le bois et 700°C pour les coques de noix de coco. La faible quantité d'iode adsorbée par les charbons actifs de coco obtenue à 700°C est sans doute liée au délestage qui a duré au moins une demi-heure.

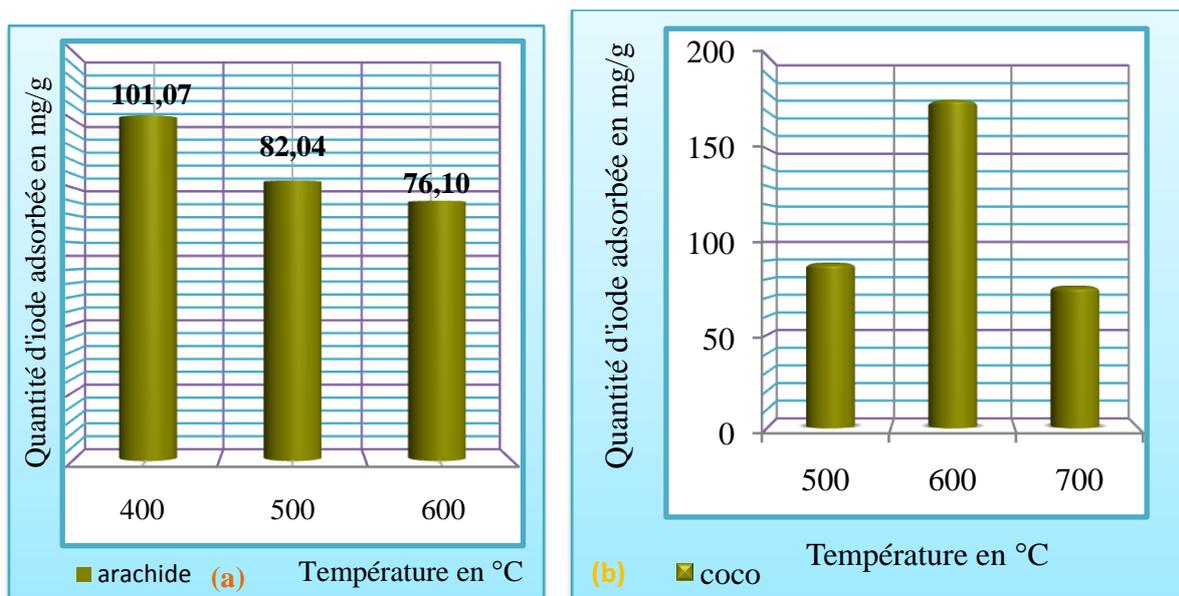


Figure 7: Effet de la température sur les coques d'arachide (a) et de noix de coco (b)

Plus la température de consigne est élevée (supérieure à 450°C), la texture du charbon actif des coques d'arachide se dégrade. Il est cependant intéressant de réaliser la pyrolyse des coques d'arachide imprégnées de sels de métaux ferromagnétiques à des températures comprises entre 350°C et 450°C.

La texture des charbons actifs de coques de noix de coco augmente avec la température jusqu'à la température de 650°C pour laquelle elle commence à se dégrader.

◆ Influence de la nature de biomasse utilisée

A la température de 500°C, les charbons actifs de coques de coco présentent une grande microporosité par rapport aux charbons actifs de copeaux de bois de Jatropha et de coques d'arachide. La microporosité de charbons actifs d'arachide diminue pour des températures de pyrolyse supérieures à 450°C. Une fois bien séchés à l'étuve, les charbons actifs de coques de coco imprégnés développent des microporosités pour des températures inférieures à 700°C. La microporosité du Jatropha est intéressante à cette température de consigne de 500°C pendant la pyrolyse. Pour un type d'effluents de taille ultra fine, on peut utiliser soit les charbons actifs de coco soit les charbons de Jatropha comme adsorbant. Les charbons actifs d'arachide seraient très intéressants pour l'adsorption des polluants organiques ou inorganiques de tailles fines.

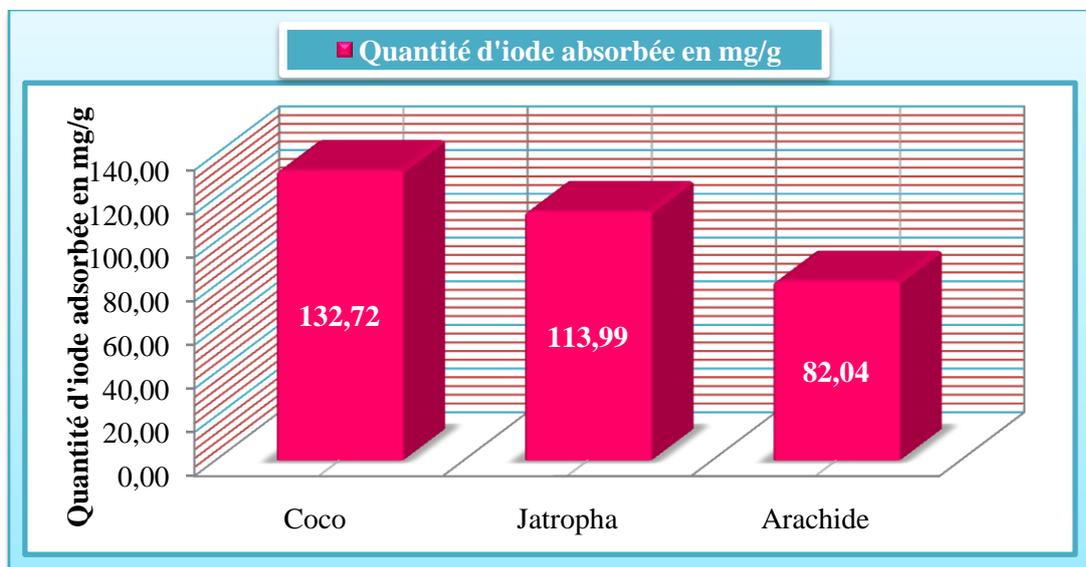


Figure 8: Quantité d'iode adsorbée en mg/g pour les trois biomasses utilisées pour la synthèse de charbons actifs à la température de 500°C

◆ Influence des sels de métaux ferromagnétiques

Pour une même biomasse et à une température de consigne de 500°C, la texture des charbons actifs est faible lorsqu'on utilise du nitrate de fer par rapport au nitrate de nickel. Mais, elle est plus sensible avec les charbons actifs de coques d'arachide. Les charbons actifs imprégnés de nitrate de nickel présentent un bon pouvoir d'adsorption d'iode à 0.01mol/L, par conséquent, une microporosité développée à la température de consigne de 500°C avec un maintien à cette température de 1h.

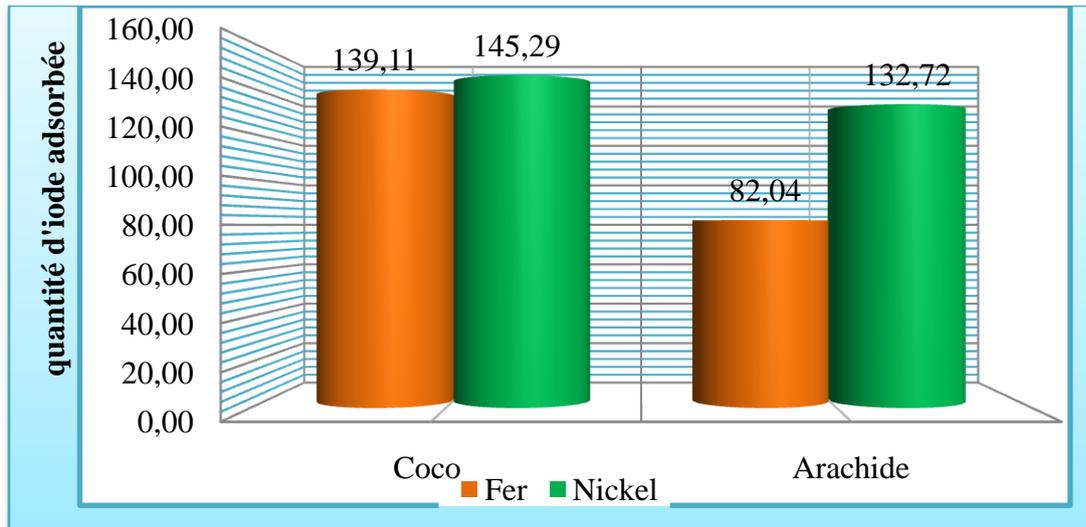


Figure 9: Influence du catalyseur sur la porosité des charbons actifs

3.3. Spéciation de Fe(II) et Fe(III)

Le spectrophotomètre a été utilisé pour mesurer de manière instantanée l'absorbance à une longueur d'onde de 510nm des solutions étalons de Fe(II) et des solutions des échantillons. Les absorbances des étalons obtenues au spectrophotomètre DR 2000 ont permis de tracer la courbe d'étalonnage ci-dessus pour laquelle le coefficient de détermination vaut 0.997. Ainsi, les analyses de résultats concernent les échantillons utilisés pour le dosage au spectrophotomètre d'absorption atomique et celui d'absorption moléculaire appelé DR 2000.

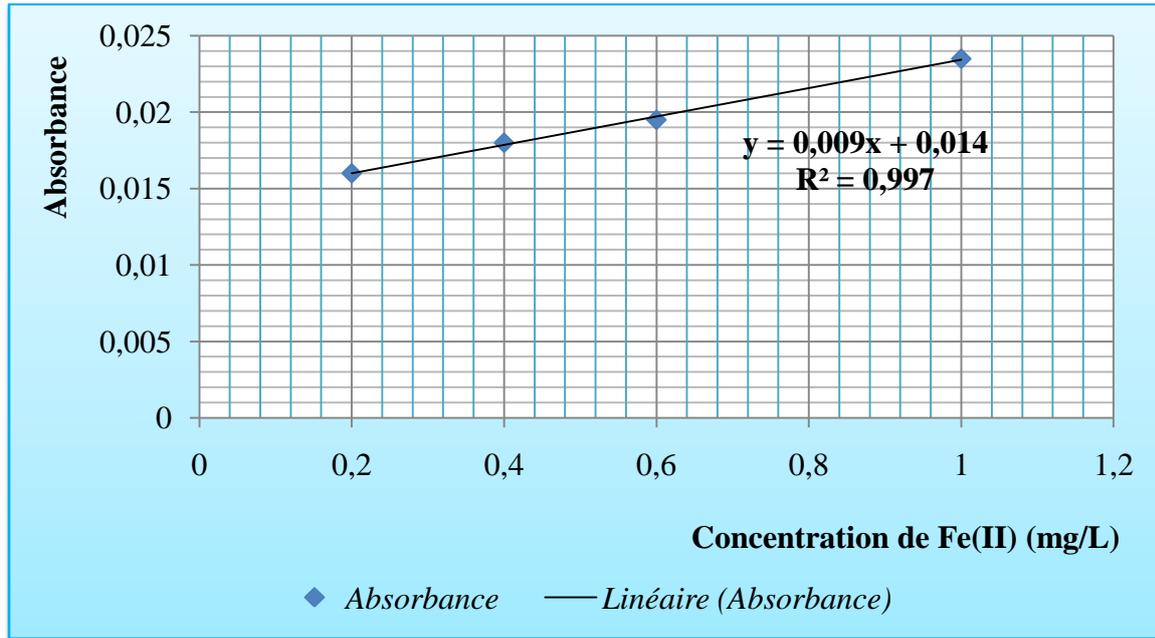


Figure 10: Courbe d'étalonnage

La concentration en fer ferreux Fe(II) des échantillons de dosage a été déduite de la courbe d'étalonnage. Dans le graphe, l'axe des ordonnées représente les absorbances des étalons et l'axe des abscisses leur concentration en mg/L de fer Fe(II). Disposant des absorbances (Y) des échantillons de dosage, on tire la concentration (X) à partir de l'équation de la fonction linéaire. Par contre, la concentration en fer total est obtenue par lecture directe au spectrophotomètre DR. Connaissant ainsi la concentration en fer total et en Fe(II), on détermine la masse en fer total et en fer ferreux, puis on déduit la masse en fer ferrique en faisant la différence entre la masse en fer total et la masse en Fe(II).

Tableau V: Concentration et masse en fer total, en fer ferreux et en fer ferrique

Echantillons	Concentration		Masse		
	Fe(II)	Fer total	Fer total	Fe(II)	Fe(III)
Coco	0.56	0.51	12.75	4.44	8.31
Jatropha	0.72	0.58	14.50	7.22	14.5
Arachide	0.44	0.48	12.0	5.56	6.44

Les valeurs trouvées pour la masse de fer total dans les deux essais pour la répétitivité de la méthode de spéciation des ions Fe(II) et Fe(III) sont conformes à celles trouvées lors de l'étude de la minéralisation de la biomasse imprégnée de nitrate de fer.

Tableau VI: Masse de fer inséré dans les échantillons suivant deux appareils

	Masse en fer dans les échantillons de Coco (mg)	Masse en fer dans les échantillons d'Arachide (mg)	Masse en fer dans les échantillons de Jatropha (mg)
Spectrophotomètre d'absorption atomique	12.385	11.52	13.42
Spectrophotomètre DR 2000 (Essai1)	12.75	12	14.5
Spectrophotomètre DR 2000 (Essai2)	12.125	11.75	13.875

L'analyse chimique des échantillons de cendre de biomasse imprégnée de nitrate de fer au spectrophotomètre DR 2000, révèle la présence de Fe(II) et de Fe(III). Les échantillons de biomasse imprégnée ont été réduits en cendre à 500°C pendant 16h, puis ionisés à l'acide chlorhydrique à 20%.

Suivant les conditions de pyrolyse appliquées pour la synthèse du charbon, on déduit de part les résultats de l'analyse chimique au spectrophotomètre DR 2000, la formation de magnétites en lieu et place des hématites. Ainsi, la pyrolyse de matières organiques imprégnées de nitrate de fer conduit à la formation majoritaire de magnétites. La figure10 montre le taux de Fe(II) formé lors de la réduction en cendre des matières organiques imprégnées de nitrate de fer.

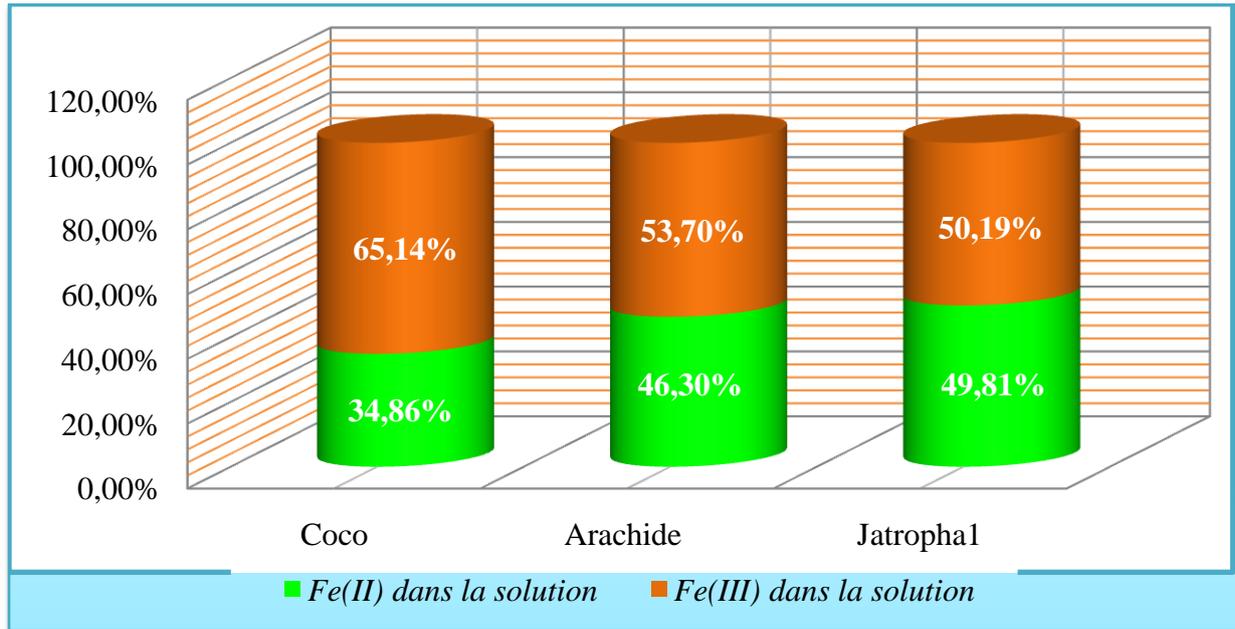


Figure 11: Taux en Fe²⁺ et Fe³⁺ dans les échantillons de dosage

Dans les échantillons de coques de coco, 34,86% de fer inséré dans la biomasse se transforment en ions ferreux. Il en résulte que 65 % des oxydes de fer incrustés dans la structure carbonée du charbon seraient de la magnétite et 35% de l'hématite.

Dans les échantillons de coques d'arachide, 46,30% de fer fixé dans la biomasse se transforment en ions ferreux. Cependant, 70% des oxydes de fer fixés dans la structure carbonée du charbon actif sont des magnétites et 30% des hématites.

Dans les échantillons de copeaux de bois de Jatropha, ce sont des magnétites qui sont intimement fixés dans la structure carbonée du charbon.

4. Etude théorique de la séparation magnétique

4.1. Modélisation du séparateur magnétique

Le pilote de séparation magnétique est un dispositif qui génère une force magnétique suffisante pour la séparation des particules ferromagnétiques. L'expression complète de cette force magnétique permet de rendre compte de l'influence du champ magnétique et de son gradient. La compréhension du comportement des particules magnétiques soumises au champ magnétique dans un système fluide ou poudreux, nécessite d'évaluer chacune des forces et d'en examiner l'influence sur la rétention ou la déviation des particules magnétiques. Ainsi, la distribution du champ magnétique est faite sur le logiciel MATLAB et le profil de vitesse est donné par le logiciel FLUENT.

4.1.1. Force magnétique

Dans un milieu susceptible et en présence d'un champ magnétique, l'énergie magnétique acquise par une particule s'exprime par :

$$\Delta U_m = \frac{1}{2} \mu_0 \int (\vec{M}_p - \vec{M}_f) \vec{H} dv \quad (18)$$

Dans le cas d'une particule de très petite dimension, l'expression de l'équation 15 devient :

$$\Delta U_m = \frac{1}{2} \mu_0 V_p (\vec{M}_p - \vec{M}_f) \vec{H} \quad (19)$$

Où V_p est le volume de la particule, M_p l'aimantation de la particule et M_f celle du fluide.

La force exercée par le champ magnétique sur une particule est donnée par le gradient de l'énergie magnétique d'interaction de la particule immergée dans le champ magnétique :

$$\vec{F}_m = -\nabla(\Delta U) \quad (20)$$

$$\vec{F}_m = \frac{1}{2} \mu_0 V_p \left[\frac{\chi_p - \chi_f}{(1 + D_d \chi_p)(1 + D_d \chi_f)} \right] \nabla H^2 \quad (21)$$

Où χ_p est la susceptibilité volumique de la particule et χ_f celle du fluide.

Lorsque les particules sont faiblement magnétiques ($\frac{\chi_p}{1+D_d\chi_p} \approx \chi_p$; $\frac{\chi_f}{1+D_d\chi_f} \approx \chi_f$), la force est proportionnelle à la différence de susceptibilité $\nabla \overline{H}^2$.

$$\overrightarrow{F}_m = \frac{1}{2} \mu_0 V_p (\chi_p - \chi_f) \nabla \overline{H}^2 \quad (22)$$

Lorsque les particules sont ferromagnétiques, \overline{M}_p devient saturée à une intensité de champ magnétique relativement faible.

4.1.2. Force gravitationnelle

Dans le système fluide, les particules immergées et soumises à la gravité, subissent une force d'Archimède appliquée au centre de celles-ci. La force gravitationnelle s'écrit :

$$\overrightarrow{F}_g = V_p (\rho_p - \rho_f) \overrightarrow{g} \quad (23)$$

Pour une particule sphérique de rayon R_p la force gravitationnelle est de :

$$\overrightarrow{F}_g = \frac{4}{3} \pi R_p^3 (\rho_p - \rho_f) \overrightarrow{g} \quad (24)$$

4.1.3. Force d'entrainement des particules

La viscosité (η) du milieu agit comme un frein à cause des frottements occasionnés par le déplacement de la particule considérée comme sphérique de rayon (R_p). En se plaçant dans le cas où la concentration de particules ne modifie pas cette vitesse, dans un fluide s'écoulant à une vitesse uniforme, la force d'entrainement qui en résulte s'exprime comme suit :

$$\overrightarrow{F}_d = -6\pi\eta R_p (\overrightarrow{v}_p - \overrightarrow{v}_f) \quad (25)$$

Où $\overrightarrow{v}_p = \frac{d\vec{r}}{dt}$ est la vitesse de la particule dans le repère fixe, \overrightarrow{v}_f la vitesse du fluide.

4.1.4. Principe fondamentale de la dynamique

Le comportement d'une particule magnétique de masse (m) et d'accélération (a_p) portée par un fluide, dans un système magnétique où règne un gradient d'énergie, peut être décrit par une équation de la forme :

$$m\vec{a}_p = \vec{F}_m + \vec{F}_d + \vec{F}_g \quad ()$$

Le principe fondamental de la dynamique permet de déterminer les trajectoires théoriques des particules et d'en déduire l'efficacité théorique de la séparation pour la matrice d'extraction à plaques dentées utilisée.

4.1.5. Vitesse d'écoulement du fluide dans la conduite de matrice de type Jones et Lenoir

Dans toute canalisation, l'écoulement d'un fluide dans la couche limite est fortement influencé par sa viscosité et la forme de la paroi de la conduite. La vitesse est ainsi faible dans la couche limite, puis croît jusqu'à la région centrale de la canalisation où elle devient maximale. La couche limite se définit comme une zone de faible épaisseur au voisinage des parois. Les termes de viscosité et de convection ne peuvent être négligés car les forces visqueuses mises en jeu y sont considérables. On suppose que :

- ✿ la conduite de la matrice du pilote de séparation magnétique a une section polygonale
- ✿ le fluide est incompressible et OZ est l'axe de section des conduites
- ✿ les forces d'inertie sont négligeables par rapport aux forces de viscosité
- ✿ l'écoulement du fluide est laminaire et la vitesse est nulle sur la paroi des conduites
- ✿ la pression est supposée constante suivant la section de la conduite considérée

L'équation du mouvement du fluide est alors donnée par l'équation suivante :

$$\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} = \frac{1}{\eta} \frac{dp}{dz} \quad (26)$$

Où : v est la vitesse, p la pression et η la viscosité dynamique

On considère que la section de la conduite dans la canalisation de type Jones est elliptique. Par conséquent, l'expression de la vitesse dans la canalisation s'écrit :

$$v = Ax^2 + By^2 + C \quad (27)$$

Ceci revient donc à déterminer les constantes A, B et C. Pour ce faire, $v = 0$ doit correspondre à l'équation du contour de la conduite de forme elliptique

$$\frac{x^2}{(d \tan \beta)^2} + \frac{y^2}{(d+h)^2} = 1 \quad (28)$$

La résolution analytique donne les valeurs des constantes A, B et C

$$A = -\frac{\Delta p}{2\eta L} \left[\frac{(d+h)^2}{(d \tan \beta)^2 + (d+h)^2} \right];$$

$$B = -\frac{\Delta p}{2\eta L} \left[\frac{(d \tan \beta)^2}{(d \tan \beta)^2 + (d+h)^2} \right]; \quad C = \frac{\Delta p}{2\eta L} \left[\frac{(d \tan \beta)^2 * (d+h)^2}{(d \tan \beta)^2 + (d+h)^2} \right]$$

Finalement, la vitesse du fluide a pour expression :

$$\vec{v}_f = \frac{\Delta p}{2L\eta} \left[\frac{(d \tan \beta)^2 * (d+h)^2}{(d \tan \beta)^2 + (d+h)^2} \right] * \left[1 - \frac{x^2}{(d \tan \beta)^2} - \frac{y^2}{(d+h)^2} \right] \vec{e}_z \quad (29)$$

La variation de pression de l'entrée à la sortie de la conduite se déduit de l'expression du débit du fluide : $dQ = v_f ds$

Après intégration, l'expression de la pression vaut :

$$\Delta p = \frac{4\eta L Q}{\pi} \left[\frac{(d \tan \beta)^2 + (d+h)^2}{(d \tan \beta)^3 (d+h)^3} \right] \quad (30)$$

Avec d, h et β des paramètres de la figure 6.

4.1.5. Matrice d'extraction

Conformément à la granulométrie des oxydes de fer ou de nickel à séparer, les plaques dentées introduites dans l'entrefer du séparateur où règne un champ homogène, induisent des perturbations dans la distribution du champ magnétique, et par conséquent, des gradients de densité d'énergie. Les modèles de séparation magnétiques montrent que la probabilité de capturer des particules sur un élément de matrice, est fonction de la saturation magnétique du matériau constituant la matrice d'extraction.

La géométrie de la matrice nous conduit à adopter en première approximation, un modèle bidimensionnel en considérant que la matrice est formée d'un réseau de collecteurs infiniment longs. On pourrait penser appliquer la théorie des transformations conformes pour déterminer le potentiel, puis le champ magnétique.

Considérons un champ magnétique externe \vec{H}_0 , de valeur et de direction constantes, suffisant pour saturer magnétiquement les plaques dentées. De ce fait, on suppose que chaque plaque dentée de la matrice est saturée dans sa totalité et présente du fait de sa forte saturation une densité volumique de courant fictif nulle et une densité superficielle de courant \vec{K} qui vaut :

$$\vec{K} = \vec{M}_s \wedge \vec{n} \quad (31)$$

Ainsi, le champ magnétique au voisinage d'un élément de matrice est donné par la superposition du champ extérieur appliqué \vec{H}_0 , et du champ résultant de la modification de \vec{H}_0 par les éléments de matrice, noté \vec{H}_m :

$$\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{H}_m \quad (32)$$

Les collecteurs de la matrice à plaques dentées étant des rainures usinées de façon identique et régulière, permettent ainsi d'observer une certaine périodicité. La valeur de \vec{H}_m se détermine par l'application de la loi de Biot et Savart.

\vec{M}_s étant un champ de vecteur uniforme, alors son rotationnel est nul, par conséquent, le champ \vec{H}_i créé en un point P d'un mini-entrefer (Figure 5), par la face (i) d'un collecteur de la matrice, vaut donc :

$$\vec{H}_i = \int_{l_1}^{l_2} \frac{\vec{K}_i \wedge \vec{r}_i}{2\pi r_i^2} dl_i \quad (33)$$

Où dl_i est un élément de longueur de la face i dans le plan Oxy.

$$\vec{K}_i = \vec{M}_s \wedge \vec{n}_i$$

Avec \vec{n}_i la normale sortante de la face i.

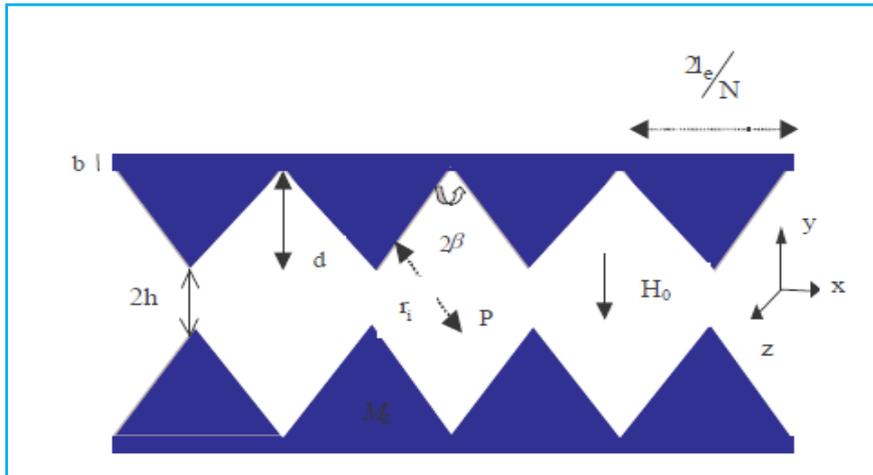


Figure 12: Paramètres géométriques des collecteurs

La plaque comporte N collecteurs, par conséquent, il faut en plus des 2N faces affectées de densités superficielles de courant, considérer les deux faces d'épaisseur 2b, de part et d'autre de l'extrémité de la plaque afin de déterminer le champ résultant qui s'écrit :

$$\vec{H}_N = \sum_{i=1}^{2(N+1)l_2} \int_{l_1} \frac{\vec{K} \wedge \vec{r}}{2\pi r_i^2} dl_i \quad (34)$$

Par suite, le champ créé en tout point d'un mini-entrefer, formé par deux plaques comportant chacune N collecteurs sera :

$$\vec{H}_m = \sum_{i=1}^{4(N+1)l_2} \int_{l_1} \frac{\vec{K}_i \wedge \vec{r}_i}{2\pi r_i^2} dl_i \quad (35)$$

L'expression du champ magnétique total est de :

$$\vec{H} = \vec{H}_0 + \sum_{i=1}^{4(N+1)l_2} \int_{l_1} \frac{\vec{K}_i \wedge \vec{r}_i}{2\pi r_i^2} dl_i \quad (36)$$

La connaissance des différents paramètres tels que la susceptibilité et la taille des particules des oxydes de fer et de nickel et du champ défini par la matrice d'extraction nous permet de connaître l'intensité de la force à appliquer pour séparer les particules magnétiques de celles non magnétiques. En l'occurrence, cette force magnétique devrait vaincre les forces de gravité et d'entraînement des particules des oxydes de métaux, selon le principe de la séparation magnétique. La force magnétique a finalement pour expression :

$$\vec{F}_m = \frac{1}{2} \mu_0 V_p \left[\frac{\chi_p - \chi_f}{(1 + D_d \chi_p)(1 + D_d \chi_f)} \right] \text{grad} \left[\vec{H}_0 + \sum_{i=1}^{4(N+1)} \int_{l_1}^{l_2} \frac{\vec{K}_i \wedge \vec{r}_i}{2\pi r_i^2} dl_i \right]^2 \quad (37)$$

Les particules étant considérées sphériques $D_d = \frac{1}{3}$ et pour de faibles valeurs de la susceptibilité pour les particules paramagnétiques, la force s'écrit :

$$\vec{F}_m = \frac{1}{2} \mu_0 V_p (\chi_p - \chi_f) \text{grad} \left[\vec{H}_0 + \sum_{i=1}^{4(N+1)} \int_{l_1}^{l_2} \frac{\vec{K}_i \wedge \vec{r}_i}{2\pi r_i^2} dl_i \right]^2 \quad (38)$$

4.2. Simulation numérique

4.1.1. Distribution du champ magnétique dans la matrice d'extraction

La matrice d'extraction ne possède pas d'aimantation en l'absence de champ extérieur. Sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, elle acquiert une aimantation appelée aimantation induite. Les milieux ainsi aimantés modifient de façon plus ou moins importante la valeur du champ initial (\vec{H}_0), par le champ magnétique (\vec{H}_m) qu'ils créent à leur tour. Le champ magnétique total dans l'espace de traitement est la somme des deux champs magnétiques. La résolution numérique sur Matlab du carré du champ magnétique donne la distribution du champ magnétique dans la matrice d'extraction. Le champ est plus amplifié au niveau des parois des collecteurs particulièrement sur les pics des rainures.

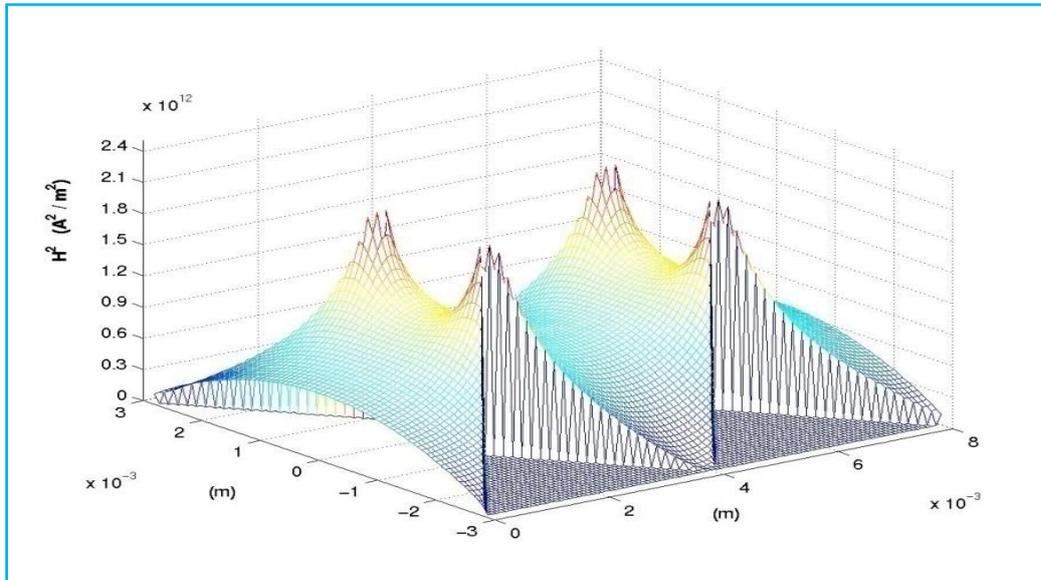


Figure 13: Distribution de H^2 à travers la matrice de séparation magnétique

Les matrices étant composées de collecteurs en forme de rainures usinées de façon identique et régulière, permettent ainsi d'observer une certaine périodicité de la distribution du champ. L'introduction de la matrice d'extraction crée une forte hétérogénéité du champ magnétique initialement homogène, ce qui induit des perturbations dans la distribution du champ initial. Il en résulte alors des gradients de densité d'énergie, à l'origine de la force magnétique utilisée pour la séparation. La force magnétique étant proportionnelle au gradient du carré du champ magnétique, le module de la force est donc variable. Les forces magnétiques sont plus importantes sur les pics des collecteurs. Toutefois, ceci permet d'obtenir des centres de forces de faibles portées, sur lesquels seront piégées les particules magnétiques. Les séparateurs à matrice d'extraction permettent ainsi de capturer et de retenir les particules magnétiques sur les collecteurs. Les particules magnétiques retenues sont récupérées lorsqu'on cesse d'appliquer une force magnétique.

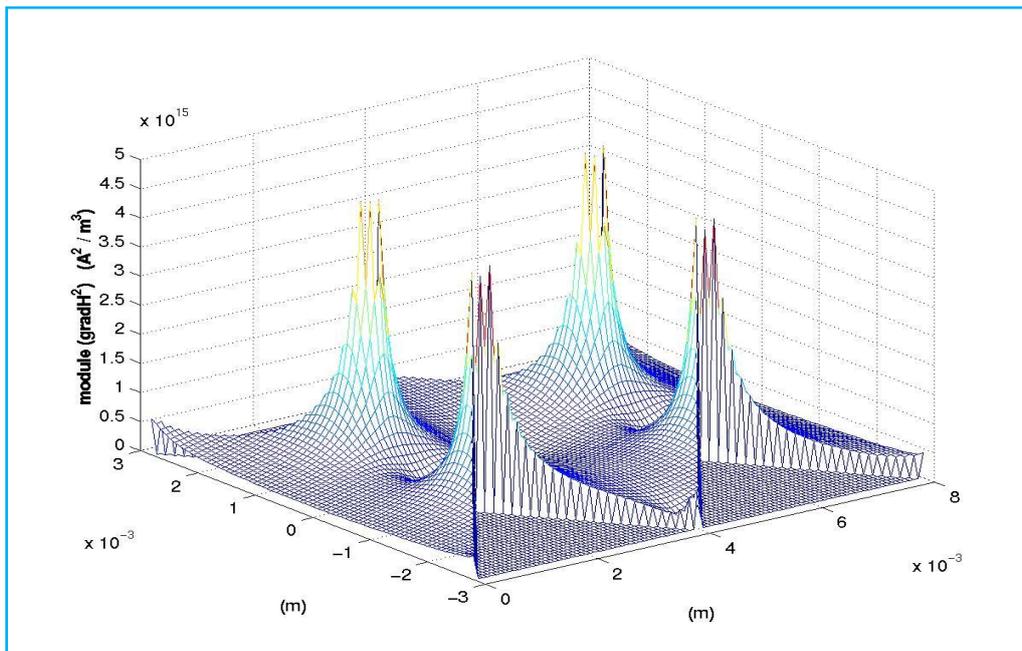


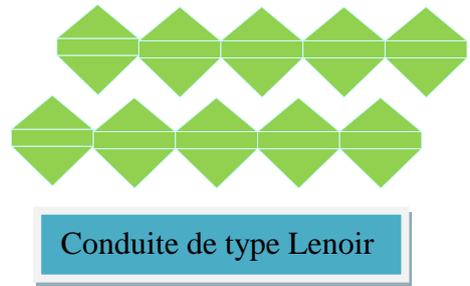
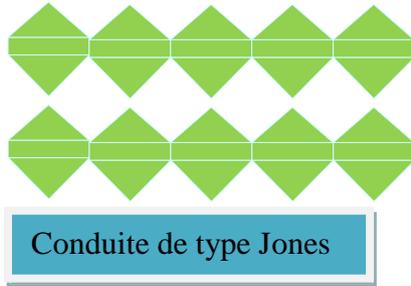
Figure 14: Forme du module de $\overrightarrow{\text{grad}}(H^2)$ à travers la matrice du séparateur

4.1.2. Profil de vitesse du fluide dans la matrice d'extraction

FLUENT est un logiciel de modélisation en mécanique des fluides et en thermique par la méthode des éléments finis. Ce logiciel est juste le solveur, il ne maille pas le système. Le maillage doit être réalisé avec un mailleur, Gambit par exemple qui est réalisé par le même éditeur. Le paramétrage se fait par une interface graphique. Ainsi, le profil de vitesse du fluide (eau) dans la matrice du pilote de séparation magnétique est tracé par ce logiciel.

L'écoulement du fluide s'effectue généralement à des vitesses peu faibles. Ce qui donne des valeurs de Reynold $\left(R_e = \frac{\rho V_f D_c}{\eta} \right)$ inférieures à 2300, donc on a des écoulements permanents.

◆ Disposition des plaques dans la matrice d'extraction



◆ Profil de vitesse du fluide dans les conduites

La vitesse initiale du fluide est de 20mm/s. Le profil de vitesse du fluide dans la conduite de type Jones est parabolique. Le maximum de vitesse obtenu au centre de cette canalisation est de 31.6mm/s. La vitesse est faible dans la couche limite des conduites et croît lorsqu'elle s'éloigne vers le centre de la conduite. Les particules d'oxydes de fer ou de nickel seront beaucoup plus retenues sur les pics des collecteurs.

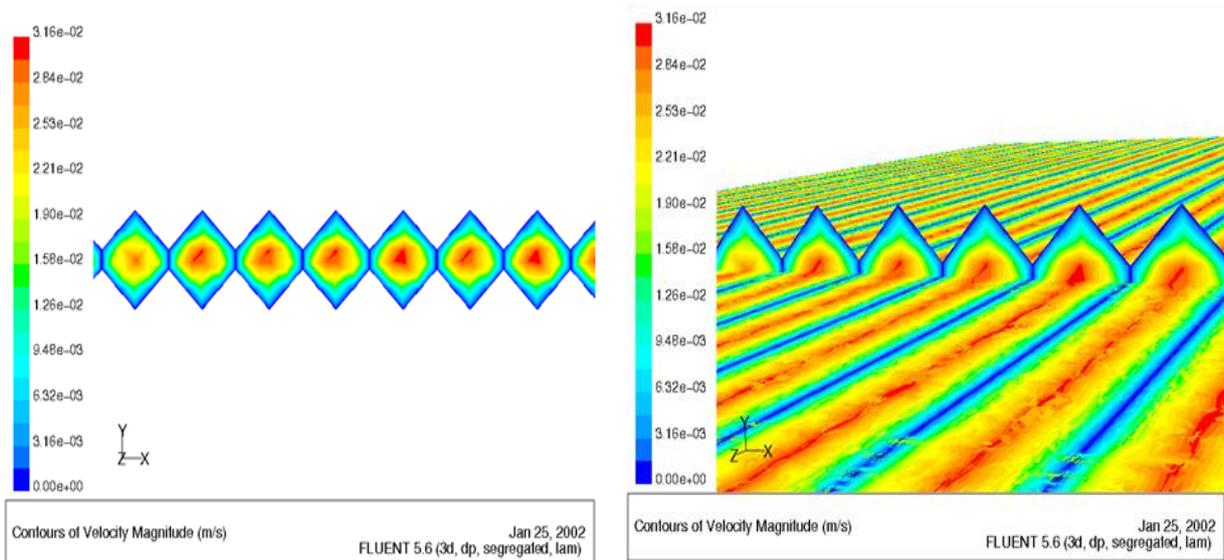


Figure 15: Profil de vitesse dans la conduite de type Jones dans lae plan (0,x,y) et (0,x,z)

dirigées vers l'axe OZ où elles seront rapidement soumises à des forces magnétiques de plus

en plus intenses sur les parois des collecteurs. Ces particules seront ainsi retenues sur les collecteurs de la matrice.

Dans les matrices de Jones, les mécanismes de capture des particules et de percolation magnétique découlent de l'action conjuguée des zones de forces magnétiques intenses/faibles vitesses de fluide et faible force magnétique/fortes vitesses de fluide.

4.3. Test expérimental

4.3.1. Proposition et conception du prototype utilisé

Nous utilisons de l'électroaimant pour générer un champ magnétique. Partant d'un transformateur du laboratoire d'électrotechnique, nous avons procédé à un découpage du noyau en fer pur. On crée ainsi un entrefer qui va servir d'espace de traitement et donc par la suite de matrice d'extraction.



Prototype de séparation magnétique

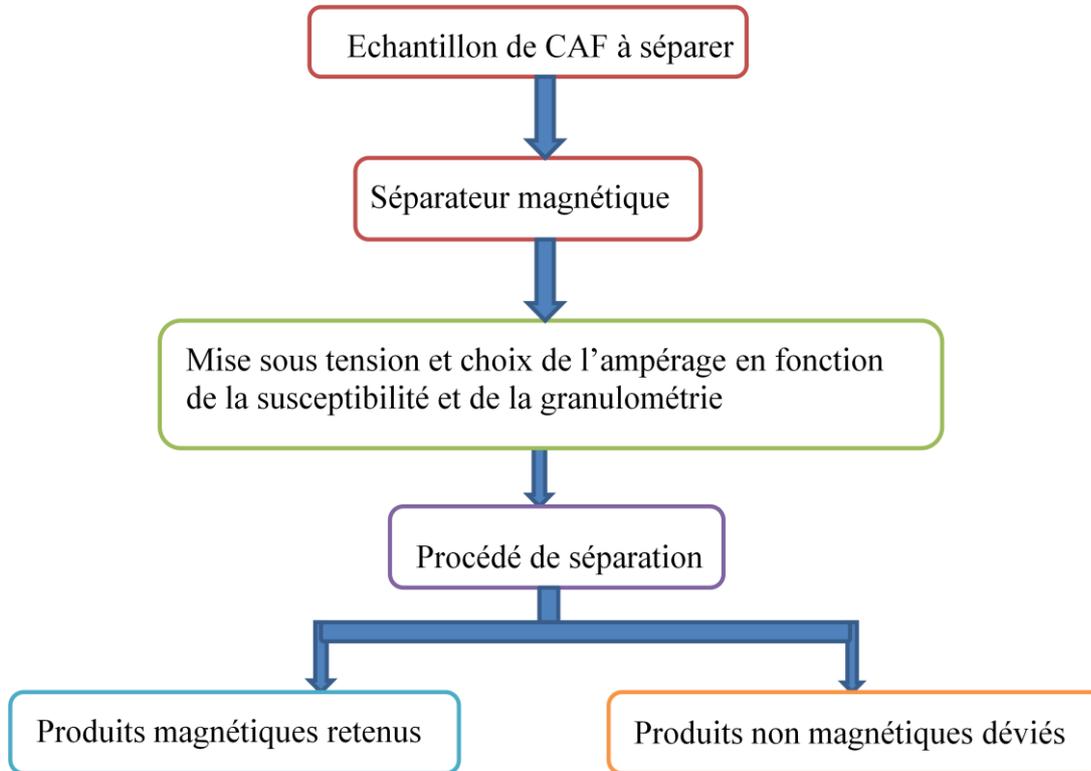


Plaques dentées

Comme le modèle théorique de la matrice d'extraction est basé sur les plaques dentées, nous avons voulu en fabriquer localement. Ainsi, les plaques dentées ont été conçues au lycée technique de Ouagadougou.

4.3.2. Protocole d'essai du pilote de séparation magnétique

Le test d'efficacité du séparateur s'est déroulé en fonction de ce protocole. Le problème rencontré est l'ignorance de la susceptibilité et de la taille des oxydes de fer formés.



4.4. Tests effectués sur le poste de séparation magnétique

◆ Test lié à l'intensité du courant magnétique

Les sources de champ ou d'induction magnétique se font généralement avec une sonde magnétique appelée gaussmètre. Mais, ni le laboratoire électrotechnique du LESE ni le LBEB n'en dispose. Ceci nous a amené à tracer les valeurs de la tension appliquée (V) en fonction du nombre d'ampère tour (Ni).

Dans le souci de ne pas claquer le dispositif, nous nous sommes limités à une tension de 130V. Nous remarquons que le courant varie très peu lorsqu'on atteint une tension d'alimentation de 110V. On pourrait supposer que les plaques semblent être saturées lorsqu'on atteint une tension d'alimentation de 130V.

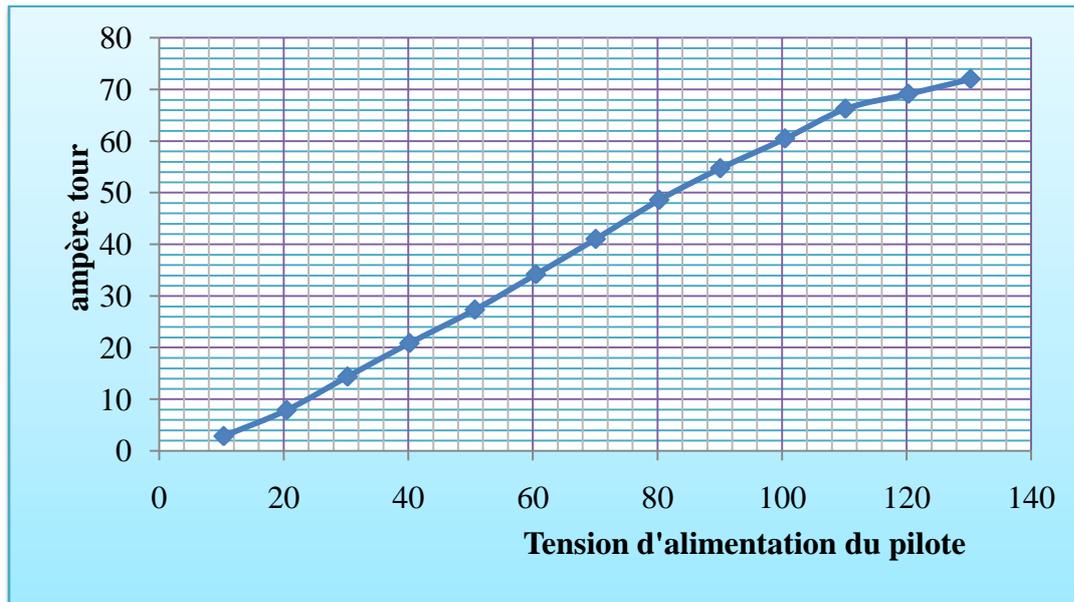


Figure 16: Détermination du courant de saturation

D'après le théorème d'Ampère, on a : $\int Hdl = Ni$

Pour une petite épaisseur (e) d'un mini entrefer parfait, on pourrait supposer que le champ est inversement proportionnel à l'épaisseur en tout point du mini entrefer.

$H = \frac{Ni}{e}$. Il en résulte que plus l'épaisseur du mini entrefer est petite, plus grand sera le champ magnétique dans la matrice.

◆ Test d'efficacité du pilote de séparation magnétique

L'appareil fonctionne sous une tension d'alimentation de 120V. Les particules de charbons actifs ont été réduites en poudre. Sous l'effet du champ magnétique (H_m) dans la matrice d'extraction, très peu de particules magnétiques sont retenues sur les collecteurs des plaques dentées. En effet, la structure du support ne permet pas d'avoir un encastrement des plaques dentées. Donc lorsqu'on élève la tension de 90 à 120V, le mini-entrefer d'épaisseur ($2h$) entre les plaques devient important. Ceci induit de faible champ magnétique dans la matrice, puisque le champ est inversement proportionnel à l'épaisseur ($2h$).

◆ Problème rencontrés lors du test d'efficacité du pilote de séparation magnétique

🔪 Structure de la matrice contenant les plaques dentées :

- Existence d'importants flux de fuite
- Existence de multiples entrefers parasites
- Matrice d'extraction ouverte

- *Les plaques sont non encastrées dans le support*
- *Absence d'ouverture sur le support des plaques pour la récupération des particules non capturées*
- ✿ Le pilote de séparation est de petite puissance pour la capture des oxydes de fer (hématites) ;
- ✿ Le pilote vibre dès lors que la tension d'alimentation atteint 90Volts ;
 - *Les pôles ont ainsi tendance à s'attirer les plaques dentées ;*
 - *Augmentation de l'épaisseur du mini entrefer ;*
 - *Baisse du champ donc de la force magnétique qui s'exerce sur les particules ;*
- ✿ Manque de gaussmètre pour la mesure du champ magnétique dans l'espace de traitement ;
- ✿ Hétérogénéité du champ magnétique: H n'a pas la même valeur en tout point du mini entrefer;

On applique à toutes les particules de charbons actifs en grains une force magnétique qui agit de façon sélective sur toutes les particules présentant une plus grande aptitude à l'aimantation. C'est ainsi que s'effectue le tri magnétique. Les particules capturées par les collecteurs des plaques dentées de la matrice d'extraction tombent lorsqu'on coupe l'alimentation en courant électrique. L'observation montre que les particules retenues lors de l'opération du tri magnétiques sont en faible quantité. Ainsi, nous avons soit des hématites de susceptibilité magnétique inférieure à l'unité nécessitant donc des champs magnétiques plus élevés pour leurs captures, soit de faibles quantités de charbons contenant des oxydes de fer dans leurs structures carbonées. Toutefois, certaines particules perdent leur aimantation et tombent dès qu'on coupe le champ magnétique. Ces particules seraient des magnétites.

$H = \frac{Ni}{e}$. Il en résulte que plus l'épaisseur du mini entrefer est petite, plus grand sera le champ magnétique dans la matrice.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

◆ CONCLUSION

Il ressort de cette étude que les coques de noix de coco, d'arachide et les copeaux de bois de *Jatropha* ont des caractéristiques (taux d'humidité, de matières volatiles et de cendres) adaptées à la synthèse de charbons actifs simples ou ferromagnétiques permanentes.

Le test à l'indice d'iode montre que le charbon actif de coques de noix de coco est plus microporeux que ceux de copeaux de bois de *Jatropha* et de coques d'arachide. La quantité d'iode adsorbée est maximum pour les charbons actifs de coques de noix de coco carbonisés à 600°C et à 400°C pour les charbons actifs de coques d'arachide. Il ressort des analyses effectuées au dosage des métaux que le fer s'incruste mieux que le nickel dans la biomasse.

Par ailleurs, nous avons spécifié les composés ferreux et ferriques par une méthode approchée de spéciation. La spéciation de Fe(II) et Fe(III) donne une proportion de 35 à 49% de Fe(II) dans les échantillons de dosage. En supposant que les cendres sont composées d'oxydes de fer et de matière inorganiques, ceci nous laisse prévoir de la formation des magnétites en lieu et place des hématites lors de la pyrolyse des échantillons de biomasse imprégnée de sels de fer. Mais, ces résultats sont à valider et à compléter avec des appareils plus précis et spécifiés à la détermination de la susceptibilité magnétique et des oxydes de fer insérés dans le charbon.

La simulation numérique de la matrice d'extraction montre que le champ magnétique est plus intense sur les pointes des plaques dentées. Ainsi, les particules circulant proches des parois des collecteurs seraient soumises à champ magnétique plus intense. Toute particule magnétique située au centre du mini entrefer sera capturée plus loin sous l'effet du champ magnétique de plus en plus intense s'exerçant sur la particule. En effet, on a une action conjuguée des zones de faibles champs magnétiques/forte vitesse d'écoulement et de forts champs magnétiques/faible vitesse d'écoulement des particules dans de l'eau en général dans la canalisation de type Jones pour laquelle les dents des plaques sont en regard dans le mini entrefer de très faible écart.

Cependant, le test d'efficacité du pilote donne la capture de quelques particules ferromagnétique pour un faible champ magnétique. Les particules retenues sont fixés près des dents des collecteurs de la matrice d'extraction. Mais la structure de la matrice d'extraction est inadaptée pour la récupération des particules non retenues sur les collecteurs des plaques dentée. En plus, la structure ouverte du support des plaques et la présence de plusieurs entrefers parasites ont généré de flux de champ magnétiques important.

◆ PERSPECTIVES

Dans le souci de pouvoir optimiser l'efficacité du pilote de séparation magnétique, nous aurons à :

- Améliorer la structure de la matrice d'extraction ;
- Eliminer les entrefers parasites ;
- Acheter une sonde de mesure du champ magnétique ;
- Acheter une sonde de mesure de susceptibilité magnétique ;
- Acheter un appareil de diffraction des rayons X pour la caractérisation et la détermination de la taille des oxydes de fer ;
- Acheter du carbonate de fer

Pour que les charbons actifs soient économiquement viables dans la chaîne de traitement des eaux usées en Afrique subsaharienne, leurs coûts de réalisation devraient être maîtrisés compte tenu du coût de production du kilowattheure électrique et de ceux sels de métaux utilisés. On utilisera du carbonate de fer ou de nickel en substitution du nitrate de fer ou de nickel pour des applications de dépollutions des eaux usées.

ANNEXES

ANNEXE n°1 : Données des analyses préliminaires des échantillons de biomasse utilisée

Humidité							
Echantillon	m0	m1	m2	m3	masse ech	taux	taux moyen
Coco	30,0445	29,9667	29,9641	29,9622	2,0088	4,0970	4,0861
	24,6898	24,613	24,6098	24,608	2,0072	4,0753	
Arachide	25,258	25,1773	25,1742	25,1724	2,0079	4,2632	4,2567
	25,2584	25,1778	25,1746	25,1733	2,0022	4,2503	
Jatropha1	25,4966	25,42	25,4162	25,4142	2,0012	4,1175	4,1195
	21,6795	21,6023	21,5985	21,5969	2,0041	4,1216	
Jatropha2	21,0394	20,9635	20,9627	20,9611	2,0042	3,9068	3,9080
	21,6009	21,5263	21,525	21,5226	2,003	3,9091	
Matières Volatiles							
Echantillon	masse echa	m0 initiale	m1 finale	Taux d'humidité	Taux en %	Taux moyen	
Coco	1,0004	23,7946	22,9945	0,791250	79,1250	79,5515	
	1,0004	25,5205	24,7204	0,799780	79,9780		
Arachide	1,0003	26,3075	25,5711	0,724450	72,4450	73,0990	
	1,0005	23,9646	23,2267	0,737531	73,7531		
Jatropha1	1,0003	23,0977	22,3214	0,766446	76,6446	77,3267	
	1,0004	22,6666	21,8862	0,780088	78,0088		
Jatropha2	1,0007	25,4102	24,6317	0,768925	76,8925	77,5478	
	1,0006	25,2807	24,4982	0,7820308	78,20308		
Cendre							
Echantillon	masse echa	m0 initiale	m1 finale	Taux de cendre	Taux en %	Taux moyen	
Coco	1,0008	24,2897	23,2924	0,003497	0,3497	0,3498	
	1,0005	26,4456	25,4486	0,003498	0,3498		
Arachide	1,0009	23,8425	22,8635	0,021880	2,1880	2,2333	

	1,0006	22,7516	21,7738	0,022786	2,2786	
Jatropha1	1,0009	24,3976	23,4253	0,028574	2,8574	3,1573
	1,0008	25,7021	24,7359	0,034572	3,4572	
Jatropha2	1,0005	22,3731	21,4037	0,031084	3,1084	3,1286
	1,0004	23,4915	22,5226	0,031487	3,1487	

ANNEXE n°2 : Dosage des métaux au spectromètre d'absorption atomique

Précurseurs métalliques	Echantillon de biomasse	Concentration en mg/l (lue au SAA)	Masse de métaux dans le HCl en mg	Masse de biomasse imprégnée en g	Taux de métaux dans la biomasse en mg/g
Fer	Coco à 0.5M	9,359	11,6988	2,6020	4,4960
	Coco 01M	9,908	12,385	2,4344	5,0874
	Arachide 01M	9,213	11,5163	0,4157	27,7039
	Jatropha 01M	10,733	13,4163	0,2339	57,3686
	Jatropha2 01M	10,992	13,74	0,2257	60,8879
Nickel	Coco	2,794	11,176	2,6657	4,1925
	Arachide	3,049	7,6225	0,5945	12,8214
	Jatropha1	2,742	10,968	0,3082	35,5832
	Jatropha2	2,995	11,98	0,2787	42,9823

ANNEXE N°3 : Protocole de spéciation de Fe(II) et de Fe(III)

A. Spectrophotomètre à absorption atomique

Matériels utilisés

- ♣ Spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA)
- ♣ Agitateur magnétique
- ♣ Ph mètre Schott
- ♣ Verrerie (bêcher, fiole jaugé, pipette, erlens Meyer, ...)

Réactifs et solutions

- ♣ Acide nitrite (1mol/L)
- ♣ Acide nitrite concentré (65%)
- ♣ Acide chlorhydrique (0.1mol/L)
- ♣ Chloroforme
- ♣ Thiosulfate de sodium (0.0081mol/L) comme réactif redox
- ♣ 1 - (2-pyridylazo)-2-naphtol (PAN) 0.05g dissout dans 50mL d'Ethanol
- ♣ Hydroxyde de sodium

Méthode d'extraction de Fe(II)

- ♣ Dissoudre les minéraux dans de l'acide chlorhydrique (0.1mol/l)
- ♣ Mesurer de 25mL de cette solution
- ♣ Ajouter 0.5mL de solution de PAN (0.1%)
- ♣ Attendre 15mn en secouant de temps en temps pour la formation des complexes
- ♣ Ajuster le pH (~1) et ajouter 8mL de chloroforme
- ♣ Agiter pendant 20mn sur l'agitateur magnétique
- ♣ Après une attente de dépôt, séparer la solution décanté;
- ♣ Après avoir éliminé la phase aqueuse, évaporer la phase de chloroforme;
- ♣ Ajouter 4 ml de HNO₃ concentré (65%) et évaporer;
- ♣ Ajouter 2 ml de HNO₃ à 1 mol L⁻¹;
- ♣ Mesurer l'absorbance par SAA.

B. Spectrophotomètre DR 2000

Matériels

- ♣ Spectrophotomètre DR 2000;
- ♣ Plaques chauffantes;
- ♣ pH mètre;
- ♣ Verrerie

Réactifs

- ♣ Solution d'acétate d'ammonium:
- ♣ Acétate d'ammonium 40g;
- ♣ Acide acétique cristallisable 50ml;
- ♣ Eau distillée à compléter pour obtenir 100ml de solution.
- ♣ Solution de peroxydisulfate de potassium à 40g/L;
- ♣ Solution de 1,10-phénanthroline à 0,5%;
- ♣ Solution étalon mère de fer Fe(II) à 1g/L;
- ♣ Solution fille étalon de fer Fe(II) à 10mg/L.

Mode opératoire

- ♣ Introduire 50ml d'échantillon à doser;
- ♣ Ajouter 5ml de peroxydisulfate de potassium;
- ♣ Chauffer pendant 40mn;
- ♣ Laisser refroidir puis ajuster le volume à 50ml;
- ♣ Ajouter 2ml de solution d'acétate d'ammonium;
- ♣ Ajouter 2ml de solution de 1,10-phénanthroline;
- ♣ Préparer 50ml d'eau distillée et d'étalons traités dans les mêmes conditions;
- ♣ Effectuer les mesures de l'absorbance au spectrophotomètre DR 2000;
- ♣ Tracer la courbe de l'absorbance en fonction de la concentration des étalons;
- ♣ Déduire de la courbe d'étalonnage, les concentrations des échantillons à doser.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

1. Alcamo, J., T. Henrichs, and T. Rösch, world water in 2025: global modeling and scenario analysis for the world commission on water for the 21st century. center for environmental systems research, 2000. 49.
2. Mu, Y. and T.S. Song, China's looming water crises. EAI Background Brief No. 386, 2008. 17.
3. Gasquet, D., Le sol : un capital vivant à entretenir. galiléo, 2005. 23.
4. Öman, C., M. Ståhl, and E. Rostig, Strengthening capacity for water resources research in developing countries. International seminar in conjunction with the Stockholm Water Symposium, 2003. 96: p. 30-34.
5. Toles, C.A., W.E. Marshall, and M.M. Johns, Activated nutshell carbons from agricultural waste. U.S. Patent Documents, 2000. 5(6,033,573).
6. Gilbert, P., et al., Tar reduction in pyrolysis vapours from biomass over a hot char bed. Bioresource Technology 2009. 7(100 (2009) 6045–6051): p. 6.
7. Bala, T., et al., A facile liquid foam based synthesis of nickel nanoparticles and their subsequent conversion to Ni core-shell particles: structural characterization and investigation of magnetic properties. Journal of Materials Chemistry, 2004. 5.
8. Baia, Z., et al., Methane decomposition over Ni loaded activated carbon for hydrogen production and the formation of filamentous carbon. Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 32 – 37, 2007. 6.
9. Xu, C. and A.S. Teja, Supercritical water synthesis and deposition of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles in activated carbon. J. of Supercritical Fluids 39 (2006) 135–141, 2006. 7.
10. Oliveiraa, L.C.A., et al., Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents. Journal of Hazardous Materials 165 (2009) 87–94, 2008. 8.
11. Xu, C. and A.S. Teja, Characteristics of iron oxide/activated carbon nanocomposites prepared using supercritical water. Applied Catalysis A: General 348 (2008) 251–256, 2008. 6.
12. Ioannidou, O. and A. Zabaniotou, Agricultural residues as precursors for activated carbon production. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2007. 40(11 (2007) 1966–2005): p. 34.

13. AHMADPOUR, A. and D.D. Do, The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon* Vol. 34, No. 4, pp. 471-479, 1996. 9(0008-6223(95)00204-9).
14. David, E., Production of eco-materials from organic wastes by pyrolysis process. *Alloys and Compounds* 452 (2008) 188–193, 2008. 6(4).
15. Gorria, P., et al., Synthesis of magnetically separable adsorbents through the incorporation of protected nickel nanoparticles in an activated carbon. *Carbon* 44 (2006) 1954–1957, 2006. 4: p. 2-3.
16. Pastor-Villegas, J. and C.J. Duran-Valle, Pore structure of chars and activated carbons prepared using carbon dioxide at different temperatures from extracted rockrose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001. 57 (2001) 1–13: p. 4.
17. H., Y. and T. A., Mössbauer study on local structural change of iron species during pyrolysis of iron-loaded brown coal. *Cyric annual report*, 1989. 5.
18. Cagnon, B., X. Py, and A. Guillot, Etude de la cinétique de carbonisation de la noix de coco. *Rambla de la thermodynamique technosud*, 2002. 5.
19. Vassileva, S.V., et al., Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization.
3. Characterization of magnetic and char concentrates. 2004. 21(*Fuel* 83 (2004) 1563–1583).
20. Zhao, Z., W. Li, and B. Li, Catalytic reduction of NO by coal loaded with Ca and Fe in various atmospheres. *Fuel* 81 (2002) 1559-1564, 2001. 6: p. 2.
21. Majestic, B.J., J.J. Schauer, and M.M. Shafer, Application of synchrotron radiation for measurement of iron red-ox speciation in atmospherically processed aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2007. 34(7, 1357–1390, 2007).
22. Dutz, S., et al., Hysteresis losses of magnetic nanoparticle powders in the single domain size range. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 308 (2007) 305–312, 2007.
23. TRAD, T.M., Novel magnetic extractants for removal of pollutants from water. 1999, Beirut Arab University: Beirut, Lebanon. p. 135.
24. PetrovskyH, E., et al., Magnetic properties of magnetite prepared by ball-milling of hematite with iron. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 210 (2000) 257}273.
25. Sørensen, M.A., Iron Oxides as a Stabilizing Agent for Heavy Metals: In the Context of Treating Residues from Waste Incineration, in Department of Environmental

- Science and Engineering. May 2001, Technical University of Denmark: Bygningstorvet. p. 87.
26. Teja, A.S. and P.-Y. Koh, Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2009. 22(55 (2009) 22-45).
 27. Yaman, M. and G.e. Kaya, Speciation of iron (II) and (III) by using solvent extraction and flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 2005. 5(540 (2005) 77–81).
 28. Oliva-Urcia, B., et al., Correlation between the anisotropy of the magnetic susceptibility, strain and X-ray: Texture Goniometry in phyllites from Crete, Greece. TECTO-124859; No of Pages 12, 2010.
 29. Hatch, G.P. and R.E. Stelter, Magnetic design considerations for devices and particles used for biological high-gradient magnetic separation (HGMS) systems. *Magnetism and Magnetic Materials* 2001. 15(225 (2001) 262-276).
 30. Sido, M.N., Conception d'un modèle de séparateur magnétique, analyse des mécanismes de séparation, in. Juillet 2002, Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL-France).