



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



SYNTHESE ET ETUDE DES CHARBONS ACTIFS POUR LE TRAITEMENT DES EAUX USEES D'UNE TANNERIE

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER EN ENERGIE ET PROCEDES INDUSTRIELS

Présenté et soutenu publiquement le [Date] par

Mr Mbaye GUEYE

Travaux dirigés par : Dr. Joël Blin

Chercheur

GEI

Dr. Mariam Sido

Chercheur

GEI

Jury d'évaluation du stage :

Président :

Membres et correcteurs :

Prénom NOM

Prénom NOM

Prénom NOM

Promotion 2008/2009

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire Biomasse Energie Biocarburant (LBEB), dirigé par les enseignants et les chercheurs Joël Blin, Mariam Sido, François Xavier dans le cadre d'un mémoire de fin d'année.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le docteur Joël Blin, Responsable du Laboratoire Biomasse Energie Biocarburant pour la confiance qu'il m'a donnée en m'accueillant au sein de son laboratoire. Je voudrais également lui exprimer mes remerciements pour avoir dirigé ce travail et les moyens mis à ma disposition tout au long de mon stage.

Je remercie profondément mon encadreur principal Mariam Sido, docteur au sein du 2IE pour l'intérêt constant qu'elle a porté à ce travail en acceptant de codiriger cette étude, pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses. Qu'elle trouve ici ma profonde gratitude.

Je n'oublie pas dans mes remerciements tout le personnel du Laboratoire Biomasse Energie Biocarburant (Enseignants, Chercheurs, Techniciens) que j'ai côtoyé et qui m'ont facilité mon intégration au sein du groupe.

Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y associer mes collègues stagiaires. A toutes et à tous je leur dis merci.

DEDICACES

Je dédie ce travail :

A mon feu père Ibrahima GUEYE ;

Que son âme repose en paix.

A ma mère Fatou FALL ;

A mes frères et sœurs ;

A tous ceux qui me sont chers ;

LISTE DES ABREVIATIONS

2iE	: Institut international d'ingénierie de l'eau et de l'environnement
CIRAD	: Centre de coopération Internationale en Recherche agronomique pour le Développement
LBEB	: Laboratoire Biomasse Energie Biocarburant
CA	: Charbon Actif
CAP	: Charbon Actif en Poudre
CAG	: Charbon Actif en Grain
CAT	: Charbon Actif en Tissu
BET	: (Brunauer-Emmett-Teller) : Méthode de mesure de la surface spécifique
BM	: Bleu de Méthylène
OMD	: Objectifs du Millénaire pour le Développement

SOMMAIRE

I-1. INTRODUCTION	1
II-1. GENERALITES	4
II-1-1. Charbon actif.....	4
II-1-2. Elaboration de charbon actif	4
II-1-2.1. Matières premières	4
II-1-2-2. La Pyrolyse.....	5
II-1-2-3. L'Activation.....	5
II-1-2-4. Description et Propriété des charbons actifs	8
II-1-2-5. Techniques expérimentales de caractérisation de charbon actif	9
II-1-3. Traitement des eaux usées sur charbon actif	10
III MATERIELS ET METHODES	13
III-1. PREPARATION DES CHARBONS ACTIFS	14
III-2. PROCEDURE EXPERIMENTALE DE FABRICATION DE CA.....	14
III-3. CARACTERISATION DES CHARBONS ACTIFS	15
III-4. METHODE DE DETERMINATION DE LA SURFACE SPECIFIQUE : SBM 18	
III-5. EFFLUENTS DE TANNERIE.....	19
IV RESULTATS	21
V ANALYSE ET DISCUSSIONS	29
CONCLUSION GENERALE.....	34
VII BIBLIOGRAPHIE	36
VIII ANNEXES.....	40
RESUME & SUMMARY	51

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Source: <i>Schema selon Stoeckli, « Microporous carbons and their characterization: the present state of the art », Carbon 28-1, 1990, p 1-6.</i>	8
Figure 2 : Schéma de procédé de traitement des eaux usées sur Charbons actifs en grain	11
Figure 3 : Matières premières de fabrication de nos charbons actifs	14
Figure 4 : indice d'iode des différents CA réalisés à 450°C	22
Figure 5 : indice d'iode des différents CA réalisés à 600°C	22
Figure 6 : cinétique d'adsorption du BM de concentration initiale 0,76 mmol/l sur charbons actifs (Noix de coco) de masse =100mg	24
Figure 7 : cinétique d'adsorption du BM de concentration initiale 0,76m mmol/l sur charbons actifs (bois d'eucalyptus) de masse =100mg	24
Figure 8 : capacité d'adsorption des différents CA après 30mn dans une solution de BM 0,76mmol/l	24
Figure 9 : cinétique d'adsorption du BM de concentration initiale 0,76 mol/l sur charbons actifs (Noix de coque d'arachide) de masse =100mg	24
Figure 10 : cinétique d'adsorption du BM de concentration initiale 0,51 mmol/l sur charbons actifs (Noix de coco) de masse =100mg	25
Figure 11 : cinétique d'adsorption du BM de concentration initiale 0,51 mmol/l sur charbons actifs (Bois eucalyptus) de masse =100mg.....	25
Figure 12: comparaison du taux d'élimination des différents CA après 30mn dans une solution de BM de 0,51mmol/l.....	25
Figure 13 cinétique d'adsorption du BM de concentration initiale 0,51mmol/l sur charbons actifs (Noix de coque d'arachide) de masse =100mg.....	25
Figure 14 : comparaison de la surface spécifique de différents charbons actifs.....	27

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : Classification de la taille des différents pores selon l'IUPAC	9
Tableau II : Paramètres de carbonisation.....	14
Tableau III: Analyse immédiate: noix de coco, coque d'arachide, bois eucalyptus.....	22
Tableau IV : Capacité d'adsorption des charbons actifs en fonction de la concentration initiale de BM ; mC : 100 mg ; 450°C	23
Tableau V : Capacité d'adsorption des charbons actifs en fonction de la concentration initiale de BM ; mC : 100 mg ; 600°C	23
Tableau VI : Résultats de la linéarisation obtenue à l'aide de l'équation Langmuir pour les CA réalisés à 450°C	26
Tableau VII : Résultats de la linéarisation obtenue à l'aide de l'équation Langmuir pour les CA réalisés à 600°C.....	26
Tableau VIII : mesure de la concentration de chrome des effluents de tannerie (TAN-ALIZ), volume 50ml, concentration 0,1186g/l, masse 250 mg.	28
Tableau IX : Mesure de la concentration de chrome des effluents de tannerie (TAN-Aliz) volume 50 ml ; concentration 4,650 mg/l.....	28
Tableau X : Mesure de la concentration de chrome dans une solution chromée, volume 50ml.	28

I INTRODUCTION

I-1.INTRODUCTION

La croissance démographique rapide, l'augmentation de la consommation d'eau par l'agriculture, l'industrie et les municipalités, ont mis à rude épreuve les ressources mondiales en eau douce. Aujourd'hui l'accès à l'eau potable fait défaut à plus d'un milliard de personnes ; trois milliards d'être humains n'ont pas accès à un réseau d'assainissement. Et au cours des 25 prochaines années, le tiers de la population mondiale manquera d'eau. Ce qui place le problème d'accès à l'eau parmi les huit objectifs du millénaire pour le développement (OMD). La dépollution des eaux usées est donc, entre autres, l'un des grands défis planétaire à relever, pour éviter la dégradation des équilibres écologiques et répondre aux besoins humains en eau douce. C'est dans ce contexte que le 2iE, en collaboration avec le CIRAD, ont développé un programme de recherche devant permettre la dépollution des eaux usées.

Dans les processus de tannage, des séries de produits chimiques sont utilisés comme les surfactants, les acides, les colorants, les huiles sulfonées, les sels et surtout des agents tannants tels que le chrome qui est un corps cancérigène[1], pour transformer la peau animale en produits inaltérables et imputrescibles. Considérant l'utilisation de grandes quantités de produits chimiques non biodégradables et dangereux pour l'homme, le traitement des eaux usées des tanneries représente un sérieux problème environnemental.

Certaines techniques sont utilisées comme la précipitation ou de neutralisation de certains composés, qui nécessite l'utilisation de produits chimiques et génère encore des déchets chimiques, ou la méthode électrochimique de récupération du chrome qui est une méthode demandant une grande quantité d'électricité donc coûteuse.

De toutes les possibilités, le processus d'absorption avec les charbons actifs peut constituer une alternative simple, sélective et économiquement acceptable pour le traitement physico-chimique conventionnel. L'utilisation des charbons actifs comme adsorbants, présente un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels. Ceci est justifié par l'importance de la surface d'échange développée par ce matériau qui leur confère un haut pouvoir adsorbant.

Cette présente étude qui s'intitule : synthèse et étude de charbons actifs pour le traitement des eaux usées d'une tannerie a pour objectifs de:

✓ ***Synthétiser et de caractériser, des charbons actifs issus de biomasses locales ;***

✓ ***Dépolluer les eaux usées de tannerie à l'aide de ces charbons actifs ;***

Cette étude débutera par tout d'abords une présentation bibliographique des charbons actifs et des différentes méthodes de fabrications existantes pour déterminer celles que nous emploierons.

Nous chercherons ensuite à caractériser les charbons actifs que nous aurons fabriqués en déterminant leurs surfaces spécifiques.

Nous déterminerons enfin le taux d'élimination de chrome présent dans les effluents de tannerie à l'aide de nos charbons actifs.

II ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

II-1.GENERALITES

II-1-1.Charbon actif

Le charbon actif est un produit adsorbant [2, 3] obtenu à partir de matières premières riches en carbone (le bois la tourbe, le charbon, le lignite, l'écorce de coco...). Toutes matières premières organique qui contient du carbone, est a priori susceptible de convenir pour l'obtention de charbon actif. Le choix de la matière première sera essentiellement dépendant des possibilités d'approvisionnement locales permettant des prix de revient compétitifs. Néanmoins, les matières premières utilisées conditionneront en grande partie la qualité finale du charbon actif[4]. Une fois ces matières premières sélectionnées, elles sont activée physiquement ou chimiquement dans des fours d'activation. Par cette activation on obtient, une structure de carbone hautement poreuse et très active.

II-1-2. Elaboration de charbon actif

II-1-2.1. Matières premières

La fabrication du charbon actif passe nécessairement par l'identification et le choix de la matière première. Les matières premières peuvent être obtenues à partir d'un grand nombre de matériaux contenant le carbone d'origine végétale, animale ou minérale.

Origine végétale

Il existe une multitude de produits d'origine végétale qui peuvent intervenir dans la synthèse des charbons actifs et sous différentes formes variées :

- ◆ Déchets agricoles non utilisables exemple : Noyaux de fruit, coque de noix de coco[5, 6], bagasse de canne à sucre [7, 8]
- ◆ Paille et enveloppes de céréales exemple : blé et riz[9]
- ◆ Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois exemple : Bouleau, chêne, eucalyptus [8, 10], lignite[11].

Origine animale

Les charbons activés sont essentiellement obtenus à partir d'ossements d'animaux, mais aussi à partir de leur sang voire de leur chair.

Origine minérale

Les charbons actifs sont obtenus en grandes majorité à partir de matériaux combustibles comme le charbon minéral (houille, coke) ou la tourbe.

II-1-2-2. La Pyrolyse

La pyrolyse ou la carbonisation est un craquage thermique sans produits oxydants. Sous l'action de la chaleur, elle décompose la biomasse en en trois principales phases dont l'importance relative varie suivant les conditions opératoires.

Une fraction de gaz non condensable ;(CO, CO₂, CH₄, CnHm.)

Une fraction de gaz condensable, elle même séparée deux phases : une phase aqueuse et organique, les goudrons ;

Une fraction de résidu solide : le char composé majoritairement carboné.

La quantité, la composition et les propriétés des produits de la pyrolyse diffèrent en fonction des paramètres opératoires, en particulier de la température et de la vitesse de chauffage. D'après les études d'Elena Fernandez[12].

Selon la littérature [13] nous distinguons généralement deux types de pyrolyse.

- ✓ La pyrolyse conventionnelle (ou lente), généralement réalisée à des vitesses températures comprises entre 550 et 950 K avec des vitesses de chauffages comprises entre 0,1 et 1k/s.
- ✓ La pyrolyse rapide (ou flash), généralement réalisée à des températures comprises entre 1050 et 1250 K avec des vitesses de chauffages supérieures à 1000K/s.

La pyrolyse est une étape nécessaire pour transformer la matière en carbone. Le charbon issu de la matière organique d'origine végétale est très caractéristique : c'est une matière fibreuse qui présente une infinité de pores (quelques Angströms) obstrués par la matière organique. Pour être transformée en charbon activé, la matière organique d'origine végétale doit être débarrassée de tous ces pores. Pour cela, on chauffe à de très haute température entre 400 et 1000°C. La matière organique est détruite et on obtient un squelette carboné qui lui possède des propriétés particulières.

II-1-2-3. L'Activation

Deux procédés d'activation peuvent être rencontrés pour la fabrication des charbons actifs.

➤Activation physique

Au cours de ce procédé la matière carbonisée est activée à des températures de l'ordre de 850 -1100 °C dans des fours rotatifs ou des fours à cuve, sous atmosphère oxydante. Les gaz oxydants généralement utilisés sont le dioxyde de carbone, le dioxygène, la vapeur d'eau ou le mélange de ces deux. yang et al [14] ont comparé l'activation du noyau de pêche et du bois d'eucalyptus, à la vapeur d'eau et du CO₂. Ils concluent que la vapeur d'eau favorise à la fois le développement des micros et des mésopores tandis que le CO₂ favorise sélectivement le développement des micropores. Un mélange de CO₂ et de vapeur d'eau est souvent utilisé pour l'activation à l'échelle industrielle. Les charbons activés physiquement ne présentent pas

d'impuretés liées à l'agent d'activation utilisé. Leurs propriétés texturales dépendent fortement de la réactivité de l'atmosphère oxydante.

➤ **Activation chimique**

L'activation chimique est une activation en phase liquide : le matériau traité préalablement est imprégné dans l'agent activant puis pyrolysé sous atmosphère inerte. Les agents utilisés sont : H_3PO_4 [9, 15], ZnCl_2 [16], KOH [17, 18], H_2SO_4 etc.

La carbonisation et l'activation proprement dite sont réunies en une seule étape. Elle ne nécessite qu'un seul traitement thermique à des températures comprises entre 400 et 800°C, valeurs inférieures aux températures usuelles d'activation physique.

L'agent activant, le taux d'imprégnation, la température et la durée de l'activation sont les principaux paramètres de l'activation chimique ; ils conditionnent les propriétés des charbons obtenus en terme de volume poreux, de répartition de taille de pore et de composition chimique de la surface. Le contrôle de tous ces paramètres et la détermination de leur impact respectif sur les propriétés finales du produit activé ne sont pas aisés ; les caractéristiques chimiques et texturales des charbons activés chimiquement sont en réalité difficilement prévisibles.

L'acide phosphorique, le chlorure de zinc et l'acide sulfurique [19] comptent parmi les agents d'activation chimiques les plus utilisés.

Le choix de l'agent activant est bien souvent dicté par la nature des matériaux précurseurs (pour un précurseur donné certains agents activants sont mieux adaptés) et par les propriétés requises par le produit final. Tseng et al.[17] ont montré que l'activation par KOH est plus efficace que par les agents classiques H_3PO_4 et ZnCl_2 .

➤ **Comparaison des deux procédés d'activation**

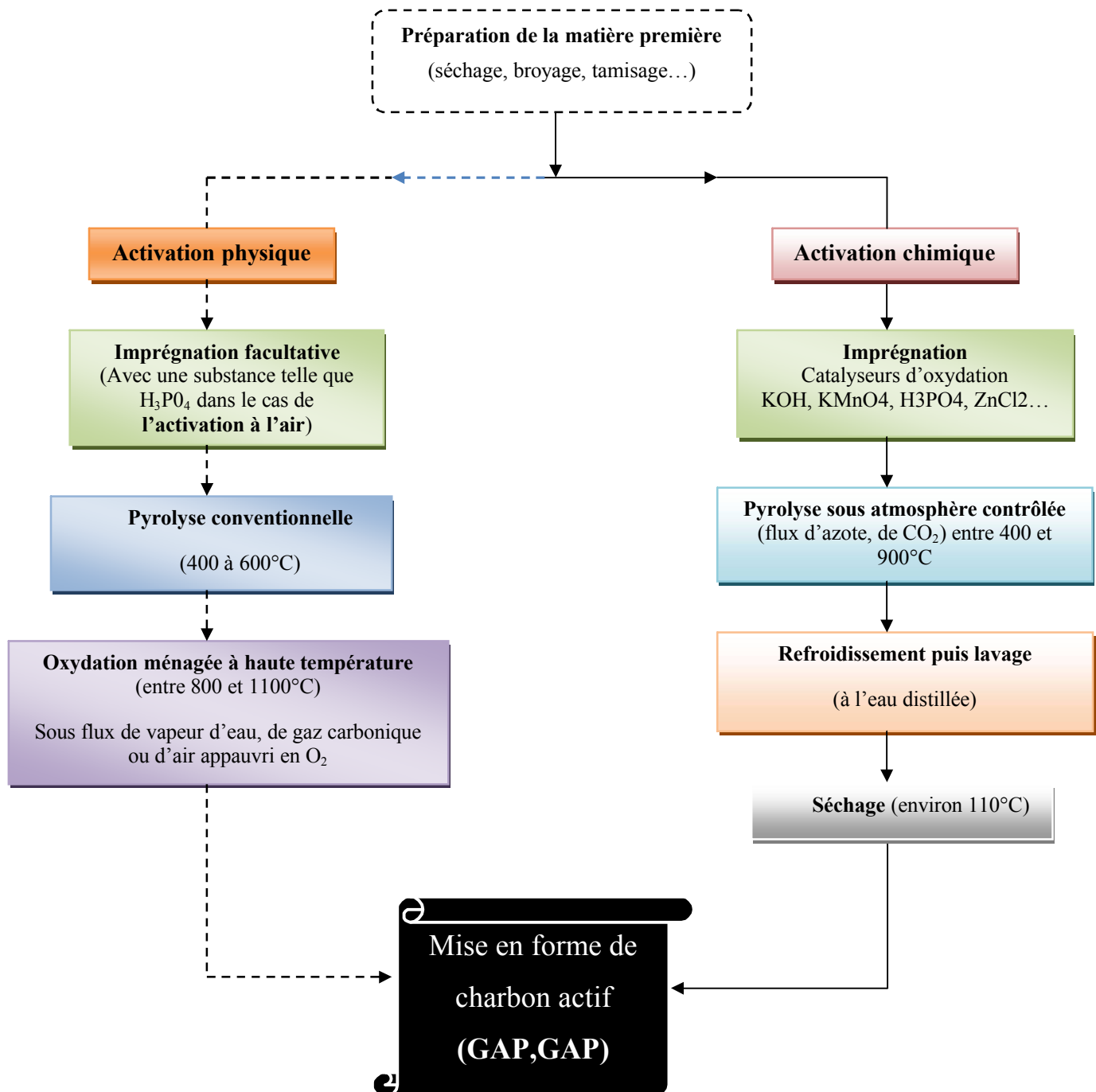
L'activation chimique apparaît être plus une méthode plus avantageuse que l'activation physique pour les raisons suivantes :

La synthèse de charbons actifs par activation chimique est réalisée en une seule étape alors que l'activation physique nécessite deux étapes distinctes de carbonisation et d'activation.

Vu leurs températures d'activation, l'activation physique occasionne un coût énergétique plus important. Par compte, avec l'activation chimique le rendement de charbon actif est meilleur puisque la carbonisation à très haute température est évitée. L'inconvénient majeur de cette technique réside dans les traitements de lavage, Indispensables pour l'élimination de l'agent activant, qui constituent des étapes supplémentaires dans le procédé d'élaboration des

charbons actifs. A partir de ce qui a été détaillé précédemment, nous optons pour la fabrication de nos charbons actifs le procédé d'activation chimique.

Les différentes étapes de fabrication de charbon actif se résument dans le tableau qui suit :



SCHEMA GENERAL DE FABRICATION DES CHARBONS ACTIFS

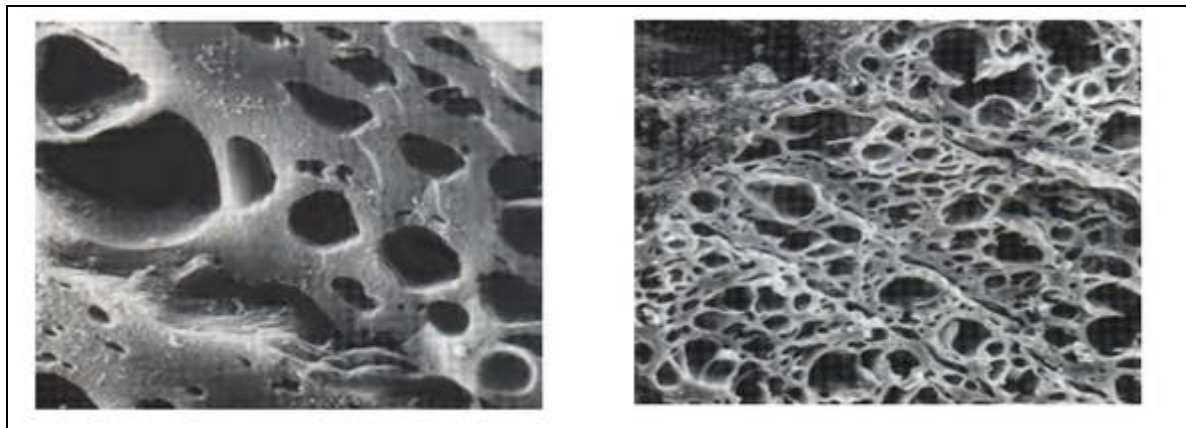
II-1-2-4. Description et Propriété des charbons actifs

Ils se présentent sous plusieurs formes selon les applications :

Charbon actif en poudre (CAP) : Le charbon actif est pulvérisé en fines particules de taille comprise entre 1 et 100 μm . Il est généralement issu du procédé de fabrication chimique et est fréquemment utilisé pour le traitement d'effluents liquides.

Charbon actif en grain (CAG) : Le charbon actif en grain ou en granulé CAG est formé de particules de 0,5 à 10 mm. Les caractéristiques physiques des granulés de charbon actifs varient considérablement selon les produits. Les granulés utilisés pour le traitement des gaz proviennent essentiellement d'une activation physique.

Charbon actif texture : Il est fabriqué différemment des charbons actifs en grain ou en poudre, c'est-à-dire que la matière première carbonée est finement broyée puis soumise à une oxydation partielle sous air. Un liant est ajouté à cette poudre afin d'obtenir une pâte qui par un dispositif d'extrusion produit des extrudés cylindriques de diamètre et longueur déterminés (0,8 à 5 mm de diamètre jusqu'à 10 mm de longueur). Ces extrudés sont ensuite carbonisés à 900°C dans un four rotatif puis activés sous flux gazeux. Ces matériaux sont surtout employés pour les applications en phase gazeuse.



Clichés de microscopie électronique à balayage de la structure d'un charbon actif.

Figure 1 : Source: *Schema selon Stoeckli, « Microporous carbons and their characterization: the present state of the art », Carbon 28-1, 1990, p 1-6.*

Selon la classification de [20] l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) les tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

Tableau I : Classification de la taille des différents pores selon l'IUPAC

Pores	Diamètre (nm)	Volume poreux (cm ³ /g)
<i>macropores</i>	Supérieur à 50	0,2 - 0,8
<i>mésopores</i>	Comprise entre 2-50	0,02 - 0,1
<i>micropores</i>	Inférieur à 2	0,2 - 0,6

Les macropores agissent comme un agent de transport permettant aux molécules adsorbées d'atteindre les pores de plus petite taille situés à l'intérieur de la particule carbonée. Si les macropores ne sont pas importants quant à leur capacité à adsorber en grande quantité, ils interviennent de façon très importante sur la vitesse de diffusion vers les mésopores et les micropores.

Les micropores constituent la plus grande part de la surface intérieure et, de ce fait, la plupart de l'adsorption y est réalisée. On considère qu'au moins 90% de la surface active d'un charbon est microporeuse.

Les mésopores, qui découlent des macropores, agissent comme intermédiaire entre ceux-ci et les pores de petite taille.

II-1-2-5. Techniques expérimentales de caractérisation de charbon actif

Il existe différentes techniques expérimentales pour caractériser les charbons actifs [www.Carbon.com]. Ces techniques sont les suivantes :

- Méthode de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T.) qui va nous permettre de déterminer la surface spécifique et le volume microporeux des charbons actifs.
- Spectroscopie infrarouge qui permet de déterminer les groupements fonctionnels qui existent à la surface des charbons actifs.
- Adsorption en solution aqueuse des composés organiques volatils (C.O.V) sous atmosphère saturée puis désorption statique pour étudier les capacités des charbons actifs à adsorber des solvants organiques volatils et à les retenir dans la structure poreuse.
- Adsorption en solution aqueuse afin de tracer les isothermes d'adsorption de deux molécules organique et minérale : le bleu de méthylène et l'iode.

Mais en fonction des moyens dont dispose le Laboratoire Biomasse Energie Biocarburant (LBEB), nous optons à caractériser nos charbons actifs par la méthode d'adsorption en solution aqueuse par l'indice de bleu de méthylène (BM) car il est souvent utilisé pour évaluer la capacité d'un charbon actif à traiter l'eau [8, 21] et l'indice d'iode.

Le principe de cette caractérisation est la détermination de la quantité de soluté adsorbée par mesure de la différence entre les concentrations initiales et finales. Pour cela, nous introduisons une quantité de charbon préalablement dégazé dans un volume connu de solution contenant l'adsorbat à une concentration donnée.

Cette technique de détermination des isothermes d'adsorption possède l'avantage d'être simple et commode à l'utilisation car elle permet en un peu de temps d'analyser un nombre important d'échantillon [21].

II-1-3. Traitement des eaux usées sur charbon actif

II-1-3-1. Application : effluents de tannerie

La tannerie est l'établissement où les peaux sont traitées et transformées en cuir. Le cuir, produit dérivé des activités des abattoirs, peut être transformé en produits finis très variés. Aussi, tanner le cuir sans produire d'effluents toxiques a toujours été le souci de cette industrie réputée polluante. Les produits chimiques traditionnellement utilisés pour le tannage sont des dérivés de plantes, tandis que le procédé le plus utilisé de nos jours est le tannage au chrome. Les fortes concentrations de sels et de sulfures affectent la qualité de l'eau et peuvent lui donner un mauvais goût et une odeur désagréable. Les eaux usées des tanneries déversées sur le sol auront des effets néfastes sur la productivité du sol, sa fertilité et sur la qualité des eaux souterraines. Les décharges d'effluent de la tannerie non traitées dans les réseaux d'égout provoquent un dépôt de calcaire et leur encrassement. Bien connaître l'effluent permet d'opter pour des traitements spécifiques avant rejet dans la station de dépollution.

La tannerie qui est l'objectif de notre étude est la tannerie de TAN-ALIZ. Elle se trouve à Ouagadougou, capitale de Burkina Faso et se situe sur la route de KOSSODO.

Un des objectifs de ce travail est de mettre en place un procédé de traitement des eaux usées de tannerie à l'aide des charbons actifs. Le traitement consiste à éliminer les polluants existants dans ces eaux tels les métaux lourds et certaines matières organiques qui sont à l'origine de la mauvaise odeur dégagée. Pour ce faire, nous distinguons deux procédés de traitement différents.

•Lits de charbon actifs

Le premier procédé est réalisé avec du charbon actif en Grain(CAG). Dans cette méthode le CAG est étalé sous forme de couche d'épaisseur bien déterminée. Le principe de cette méthode consiste à faire passer de l'eau chargée de polluants sur le lit de charbon. Par phénomène d'infiltration, certains composés (organiques, inorganiques) seront piégés par les pores. Autrement dit les lits de charbon actif peuvent être fluidisés sous des vitesses ascensionnelles de $\pm 30 \text{ cm/mn}$, s'ils ont constitués de grains fins ($\pm 0,18 \text{ mm}$ de diamètre) [22]. Ce procédé ne nous permettra pas d'avoir une idée sur la variation de la capacité d'adsorption en fonction du temps ni une information sur l'évolution de la concentration initiale de la solution en fonction du temps. C'est ce qui fait ses inconvénients, donc on a recours à un autre type de procédé qui se présente comme suit.

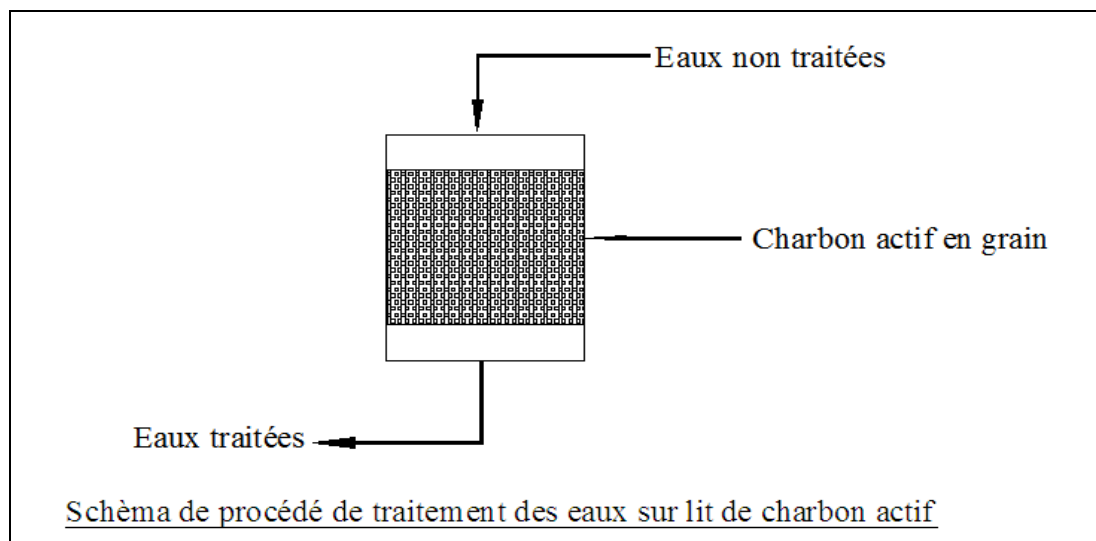


Figure 2 : Schéma de procédé de traitement des eaux usées sur Charbons actifs en grain

•Adsorption en milieu aqueux

Le deuxième procédé est réalisé en milieu aqueux avec du charbon actif en poudre (CAP). Le principe consiste à introduire une quantité (m) de C.A P dans un volume d'effluent de concentration en soluté. Après une bonne agitation et après décantation on récupère la phase liquide pour déterminer la nouvelle concentration de solutés. L'avantage cette technique par rapport au premier c'est que, ici nous pouvons réaliser plusieurs échantillons identiques et que à chaque instant de déterminer les concentrations en soluté et puis les capacités

d'adsorptions des charbons actifs. Les charbons actifs en poudre offrent une excellente cinétique et un niveau d'activation élevé propre à éliminer de nombreux polluants

A la suite de cette étape, nous procédons à une nouvelle analyse des métaux lourds présents dans les échantillons incorporés au charbon actif. C'est seulement à ce niveau qu'on pourra évaluer le rendement d'élimination et dégager une conclusion sur la capacité d'adsorption des métaux lourds (exemple le Chrome,) par les charbons actifs préparés à partir des biomasses locales préalablement retenues (coque d'arachide, noix de coco et bois d'eucalyptus).

III MATERIELS ET METHODES

III-1.PREPARATION DES CHARBONS ACTIFS

Les biomasses locales utilisées lors de la synthèse de nos CA se présentent sur la figure 1 ci-dessous.



Figure 3 : Matières premières de fabrication de nos charbons actifs

III-2.PROCEDURE EXPERIMENTALE DE FABRICATION DE CA

Les charbons actifs ont été préparés selon le protocole expérimental mis au point par (Diao et al et al) [15]. La noix de coco, la coque d'arachide et le bois d'eucalyptus ont été séchés au soleil pendant 3 jours et ensuite moulus et tamisés pour obtenir une dimension finale entre 1 et 1.6mm.

Le processus expérimental de carbonisation de nos CA est détaillé au tableau III ci dessous.

Tableau II : Paramètres de carbonisation

Echantillons	T° de carbonisation (°C)	Taux d'imprégnation	Agent activant	Vitesse de chauffe (°C/nm)	Durée du palier de carbonisation
Echantillon1	450	3,5g /20ml	H ₃ PO ₄ 25et 35%	2	1H 30 mn
Echantillon2	600	3,5g /20ml	H ₃ PO ₄ 25et 35%	2	1H 30 mn

III-2-1. Principe de la méthode de réalisation

Pour la réaliser nos CA, nous avons ajouté 3,5g d'échantillon broyé dans 20 ml de la solution d'acide ortho phosphorique (35%,25%) et nous avons laissé l'imprégnation s'effectuer pendant 24 heures. La pâte obtenue est filtrée afin de récupérer le filtrat et la matière obtenue est placée dans une étuve à 105°C pendant 24 heures. Nous plaçons ensuite la matière dans des récipients (creusets en porcelaine) de telle manière que le milieu soit fermé mais non hermétique pour que les gaz de combustion en surpression puissent s'échapper. Les récipients (creusets en porcelaines) sont placés dans un four à moufles **VECSTAR FURNACES** qui peut atteindre jusqu'à 1000°C. Les conditions de pyrolyse sont énumérées dans le tableau III. A la sortie du four, leur refroidissement est effectué dans un dessiccateur pendant 15 minutes. Les charbons actifs obtenus sont lavés avec de l'eau distillée, filtrés sur un Büchner, puis sécher à l'étuve à 105° pendant 24 heures.

III-3. CARACTERISATION DES CHARBONS ACTIFS

III-3-1. Indice d'iode

L'indice d'iode (en mg/g) est la quantité en milligramme d'iode adsorbé par gramme de charbon dans une solution aqueuse dont la normalité en iode est 0,02 N. Il caractérise les zones accessibles à toute particule de taille supérieure ou égale à celle de la molécule d'iode, en particulier les mini - micropores accessibles aux petites particules responsables des goûts et odeurs. La procédure utilisée est celle du Centre d'Etude de Duchet, qui est une adaptation de la méthode CEFIC 1989 et de la norme AWWA B 600 - 78.

Appareillage et réactifs

- 1 balance (au 1/10000 près)
- 1 bêcher en verre de 1000ml
- 1 entonnoir
- Papier filtre
- 1 fiole Erlenmeyer en verre de 100ml
- 1 burette de 25 ml (au 1/20 de ml)
- 2 pipettes : une de 10 ml et une de 20 ml
- 1 chronomètre
- 1 solution titrée d'iode 0,02 N

- 1 solution titrée de thiosulfate de sodium 0,10 N
- 1 agitateur magnétique et des barreaux aimantés

Procédure expérimentale

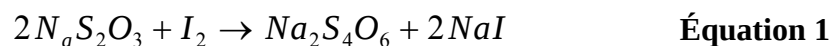
Dans un bêcher de 100 ml, on pèse environ $m = 0,2$ g de charbon préalablement étuvé à 110°C pendant 24 h.

On ajoute à la pipette 20 ml de la solution d'iode à 0,02 N et on agite pendant 4 à 5 min.

On filtre le mélange sur papier filtre et on prélève 10 ml du filtrat que l'on met dans un Erlenmeyer.

A partir de la burette, on verse du thiosulfate de sodium dans l'Erlenmeyer contenant le filtrat jusqu'à la décoloration totale de la solution ; soit V_n le volume en ml de thiosulfate juste nécessaire.

A partir de l'équation de la réaction de l'iode sur le thiosulfate de sodium, on a déduit l'expression de la quantité d'iode adsorbée par le CA.



La quantité d'iode adsorbée (mg/g) est donné par la relation suivante:

$$Q_{\text{I}_2} = \frac{\left[C_o - \frac{C_n V_n}{2V_{\text{I}_2}} \right] * M_{\text{I}_2} * V_{\text{abs}}}{m_{\text{CA}}} \quad \text{Équation 2}$$

V_n le volume de thiosulfate de sodium (en ml)

C_n la concentration de thiosulfate de sodium (0,1mol /l)

C_o la concentration de la solution initiale d'iode (0,02mol/l)

V_{I_2} le volume d'iode dosé (10ml)

M_{I_2} la masse molaire de l'iode (253,81 g/mol)

V_{abs} le volume d'adsorption (20ml)

m_{CA} masse de charbon actif (en g)

III-3-2. Indice de bleu de méthylène

L'indice de bleu de méthylène (en mg.g^{-1}) peut aussi être mesuré pour chiffrer les mésopores et les macropores. Il est synonyme d'une capacité d'adsorption forte pour de grosses molécules. L'indice de bleu est défini comme étant le volume, en millilitre, de solution standard de bleu de méthylène décoloré par 0,1 g de charbon anhydre. C'est un indicateur de pouvoir adsorbant vis à vis de pigment (décoloration). Il s'agit ici de caractériser les micropores moyens. La procédure utilisée est celle de la méthode CEFIC.

Appareillage et réactifs

- 1 balance (au 1/1 0000 près)
- 1 bêcher en verre de 1000ml
- 1 fiole Erlenmeyer en verre de 250 ml, avec bouchon
- 1 colorimètre à filtre (longueur d'onde = 620 nm)
- 1 burette de 25 ml (au 1/20 de ml)
- 2 pipettes : une de 0,5 ml et une de 25 ml
- Du bleu de méthylène
- Une solution d'acide acétique à 0,25 % .

Préparation de la solution test

- Dissoudre l'équivalent de 1,2 g de bleu de méthylène pur dans 1 l d'eau distillée.
- Laisser la solution reposer pendant une nuit environ.
- Tester la solution en y ajoutant de l'acide acétique à 0,25 % (5,0 ml pour 1 l de solution) et en effectuant une colorimétrie à 620 nm sur couche d'1 cm (spectrophotométrie).

Le résultat doit être de $0,840 \pm 0,01$.

Si l'absorption est trop élevée, corriger avec une quantité requise (par calcul) d'eau distillée

Si elle est trop faible, jeter la solution et reprendre la préparation.

Principe de la méthode

Cette méthode de caractérisation consiste à étudier la décoloration d'un composé en solution par adsorption sur charbon actif du soluté.

Le soluté étudié est le bleu de méthylène qui existe en solution sous forme de micelles dont la micelle élémentaire occupe une surface d'encombrement de $175\text{\AA}^2$.

La méthode utilisée pour mesurer la concentration de bleu de méthylène est la spectroscopie UV-Visible. En effet, la molécule de bleu de méthylène possède un maximum d'adsorption dans le domaine visible à la longueur d'onde de 665 nm. Les mesures sont effectuées sur un spectromètre **MILTONROY COMPANY SPECTRONIC 20D**.

L'indice de bleu de méthylène ou la capacité d'adsorption du charbon actif est calculée à l'aide de la relation ci-après.

$$Q_{BM} = \frac{(C_i - C_e).V.M_{BM}}{m_{CA}}$$

Équation 3

Où Q = capacité apparente d'adsorption (mg/g) du charbon actif vis-à-vis de l'adsorbat.

C_i = concentration initiale (mol/l) de la solution de bleu de méthylène (BM).

C_r = concentration résiduelle (mol/l) de la solution de BM

V = volume de la solution de BM (= 100 ml)

m_{CA} = masse (g) du charbon actif utilisée.

III-4.METHODE DE DETERMINATION DE LA SURFACE SPECIFIQUE : S_{BM}

L'estimation de la surface spécifique d'un adsorbant est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de cet adsorbant pour un soluté donné, la molécule de ce soluté devant avoir une surface acceptable. Il suffit à cet effet de déterminer la valeur de la capacité d'adsorption de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption. Pour détermination des surfaces spécifiques S_{BM} (en m²/g), on écrit l'équation de Langmuir[4] (Équation 4) sous la forme linéaire :

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q^{\infty}} + \frac{K^{-1}}{Q^{\infty}C_e}$$

Équation 5

On peut alors déduire Q^{∞} à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des courbes $1/Q = f(1/C_e)$. La connaissance de Q^{∞} conduit à la détermination de la surface S_{BM} par la relation:

$$S_{BM} = \frac{Q^{\infty} \cdot s \cdot N_A}{M_{BM}}$$

Équation 6

Q^{∞} = capacité ultime d'adsorption (mg/g)

s = l'aire occupée par une molécule de BM ($175 \text{ \AA}^2$)

N_A = nombre d'Avogadro

M_{BM} = masse molaire du bleu de méthylène ($319,853 \text{ g/mol}$)

III-5. EFFLUENTS DE TANNERIE

III-5-1. Prélèvement et conservation des échantillons

a) Prélèvement

Deux types d'échantillons ont été prélevés sur la ligne de tannage fin Mai 2009:

☛ *Echantillon d'Eau avant traitement*

☛ *Echantillon d'Eau après traitement*

Les échantillons destinés à la caractérisation des métaux ont été stockés dans des récipients en polyéthylène. Tous les récipients ont été préalablement nettoyés selon le protocole suivant : lavage avec un détergeant, rinçage à l'eau distillée.

b) Conservation

Dès leur arrivée au labo, les échantillons sont conservés dans un réfrigérateur. La méthode de conservation n'a pu être validée par manque de temps.

III-5-2. Préparation des échantillons et traitement des effluents

III-5-2-1. Préparation des échantillons

Les échantillons bruts sont traités spécifiquement pour aboutir aux échantillons d'analyse. Le traitement dépend des solutés recherchés et de la technique analytique utilisée. Toutefois une étape préalable de filtration est commune. Elle est réalisée sur des papiers filtres.

Afin d'éliminer les interférences liées à la matière organique, celle-ci est détruite selon le protocole suivant : 100 ml de l'échantillon sont mélangés par 5ml d'acide nitrique concentrée à 65% ; puis amener à ébullition sur plaque chauffante jusqu'à une évaporation de 80-90% (il doit y rester un volume de 10 à 20ml) ; ne pas laisser complètement s'évaporer.

Si la digestion est suffisante, l'échantillon doit devenir clair.

Si la digestion n'est pas suffisante (échantillon encore foncé), rincer les parois de l'ermeneyer avec de l'eau déminéralisée et ajouter encore de l'acide et continuer la digestion. Après refroidissement, transférer l'échantillon dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

III-5-2-2. Traitement des effluents sur CA

Après les opérations préliminaires, nous passerons au traitement des effluents et le polluant étudié est le chrome. Le procédé des expériences selon un protocole scientifique rigoureux afin de juger de l'intérêt réel de l'utilisation du C.A. en traitement des eaux de tanneries est la suivante :

Parmi les conditions expérimentales retenues:

- Les quantités de C.A. (**E-25%-600°C** et **A-25%-600°C**) utilisées étaient de 0,5 g, 1 g et 1,5 g par 50ml (soit 1 kg pour 100 L), ce qui constitue, a priori, une bonne proportion ;
- Le temps de contact a été de 1 Heure;
- Les essais ont été réalisés sur une eau avant traitement et les concentrations sont mesurées par un **spectromètre d'absorption atomique**.

IV RESULTATS

Tableau III: Analyse immédiate: noix de coco, coque d'arachide, bois eucalyptus

Biomasses	Humidité (%)	Taux matières volatiles	Taux de cendres	Taux de carbone fixe
Noix de coco	4,01	77,17	0,37	22,45
Bois d'eucalyptus	7,94	82,85	0,45	16,69
Coque d'arachide	5,55	3,71	73,65	22,62

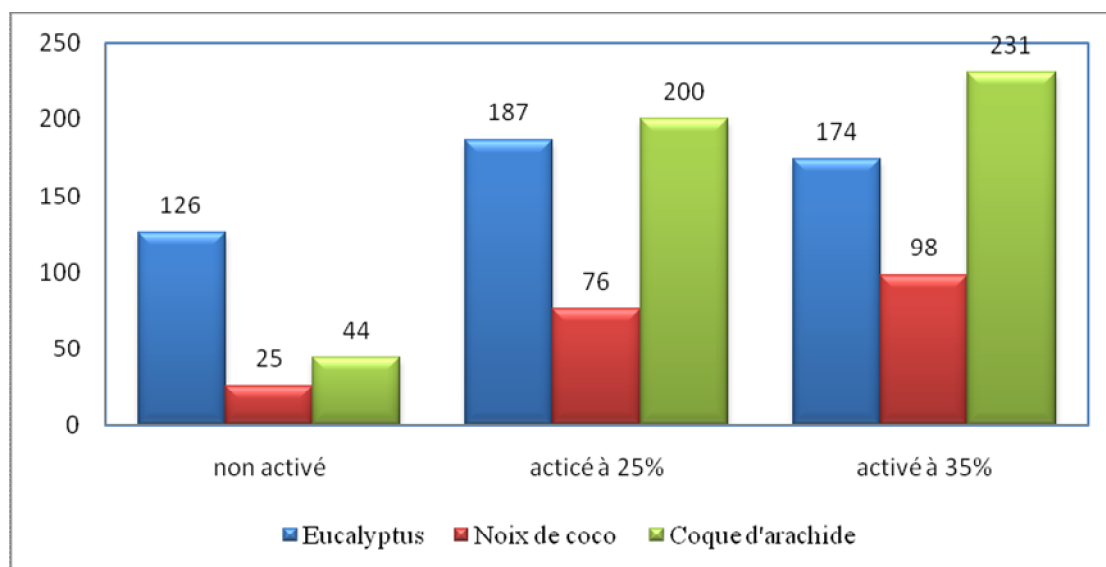


Figure 4 : indice d'iode des différents CA réalisés à 450°C

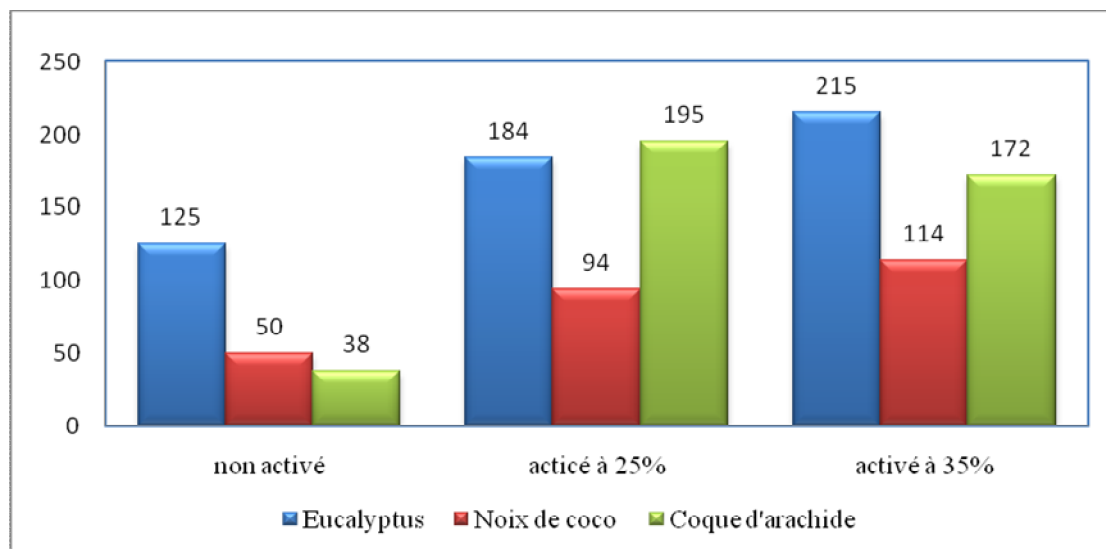


Figure 5 : indice d'iode des différents CA réalisés à 600°C

Tableau IV : Capacité d'adsorption des charbons actifs en fonction de la concentration initiale de BM ; mC : 100 mg ; 450°C

Bois d'eucalyptus					Coque d'arachide				
Concentration initiale	imprégnation à 25%		imprégnation à 35%		Concentration initiale	imprégnation à 25%		imprégnation à 35%	
$Ci.10^{-3}$ (mol/l)	$Ci.10^{-3}$ (mol/l)	Q (mg/g)	$Ce.10^{-3}$ (mol/l)	Q (mg/g)	$Ci.10^{-3}$ (mol/l)	$Ce.10^{-3}$ (mol/l)	Q (mg/g)	$Ce.10^{-3}$ (mol/l)	Q (mg/g)
0,86	0,07	245,3241	0,22	194,958	0,86	0,06	243,6975	0,05	246,7437
0,80	0,06	236,6912	0,19	193,0155	0,80	0,05	239,8898	0,04	223,0168
0,76	0,05	227,0956	0,16	190,0117	0,76	0,02	217,1479	0,03	214,2135
0,71	0,03	211,1651	0,13	176,6807	0,71	0,02	210,189	0,02	210,1891
0,69	0,02	191,9118	0,12	159,9265	0,69	0,02	191,9118	0,02	191,9118

Tableau V : Capacité d'adsorption des charbons actifs en fonction de la concentration initiale de BM ; mC : 100 mg ; 600°C

Bois d'eucalyptus					Coque d'arachide				
Concentration initiale	imprégnation à 25%		imprégnation à 35%		Concentration initiale	imprégnation à 25%		imprégnation à 35%	
$Ci.10^{-3}$ (mol/l)	$Ci.10^{-3}$ (mol/l)	Q (mg/g)	$Ce.10^{-3}$ (mol/l)	Q (mg/g)	$Ci.10^{-3}$ (mol/l)	$Ce.10^{-3}$ (mol/l)	Q (mg/g)	$Ce.10^{-3}$ (mol/l)	Q (mg/g)
0,51	0,09	131,704	0,06	141,112	0,51	0,04	147,383	0,05	144,247
0,42	0,08	107,673	0,05	117,174	0,42	0,03	123,508	0,04	120,341
0,38	0,06	100,346	0,03	109,753	0,38	0,03	109,753	0,03	109,753
0,21	0,03	56,4446	0,03	57,0035	0,21	0,02	63,3372	0,02	60,1704
0,15	0,02	41,5809	0,01	44,7794	0,15	0,01	184,466	0,01	44,7794

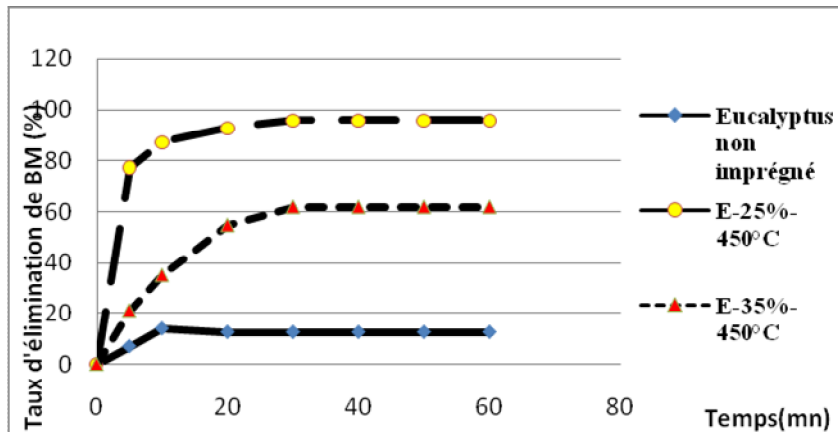


Figure 6 : cinétique d'adsorption du BM de concentration initiale 0,76 mmol/l sur charbons actifs (bois d'eucalyptus) de masse =100mg

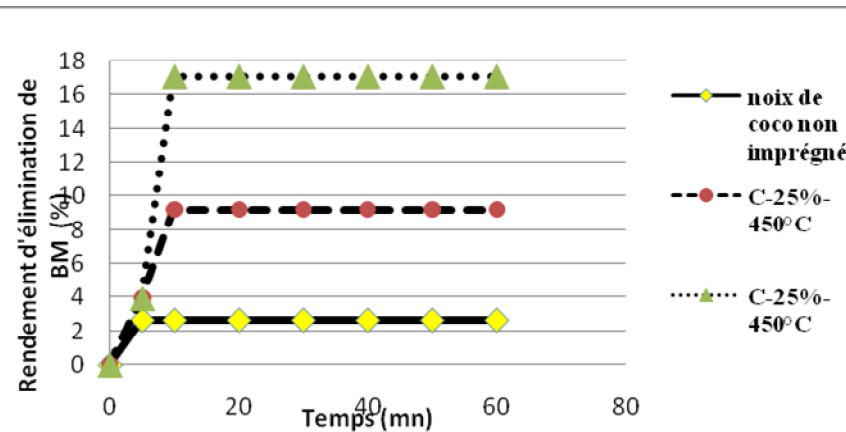


Figure 7 : cinétique d'adsorption du BM de concentration initiale 0,76 mmol/l sur charbons actifs (Noix de coco) de masse =100mg

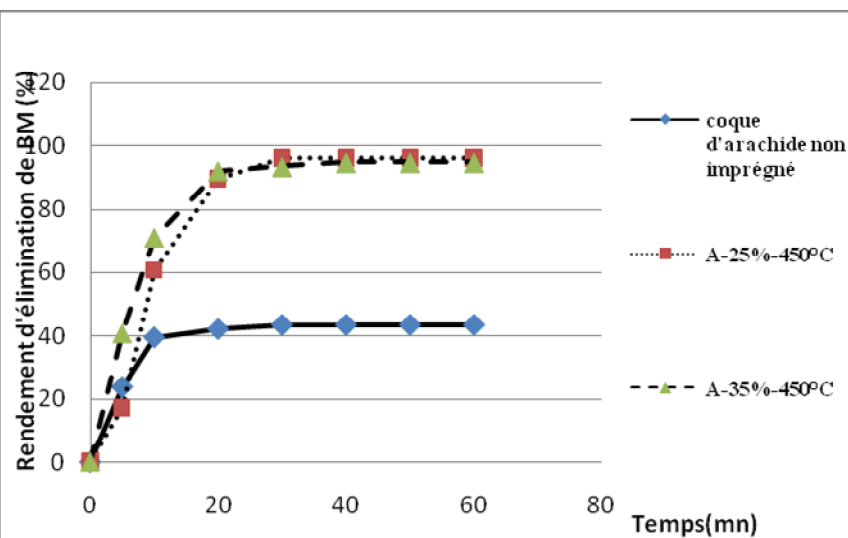


Figure 9 : cinétique d'adsorption du BM de concentration initiale 0,76 mol/l sur charbons actifs (Noix de coque d'arachide) de masse =100mg

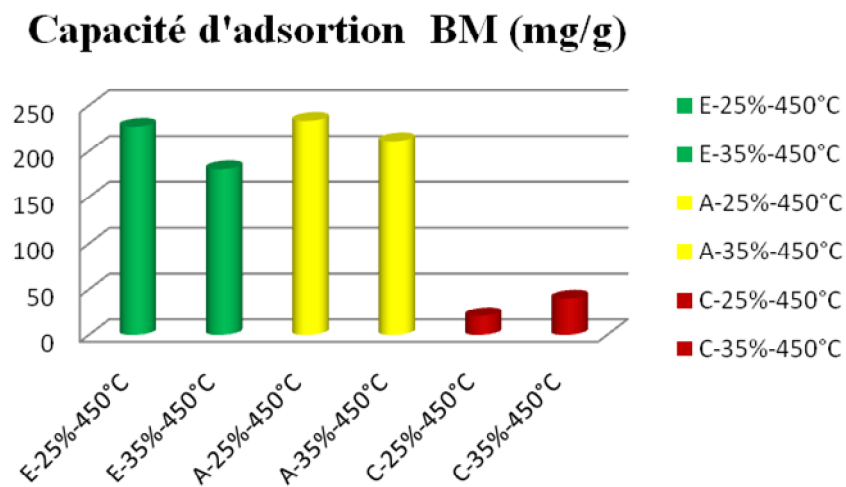


Figure 8 : capacité d'adsorption des différents CA après 30mn dans une solution de BM 0,76mmol/l

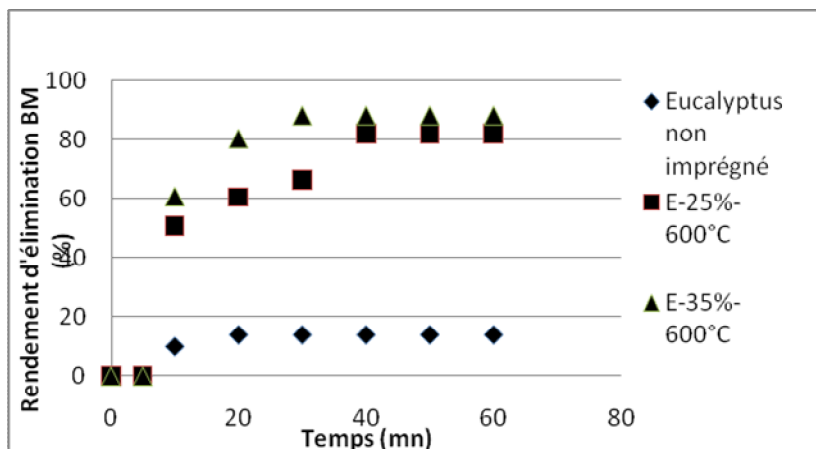


Figure 11 : cinétique d'adsorption du BM de concentration initiale 0,51 mmol/l sur charbons actifs (Bois eucalyptus) de masse =100mg

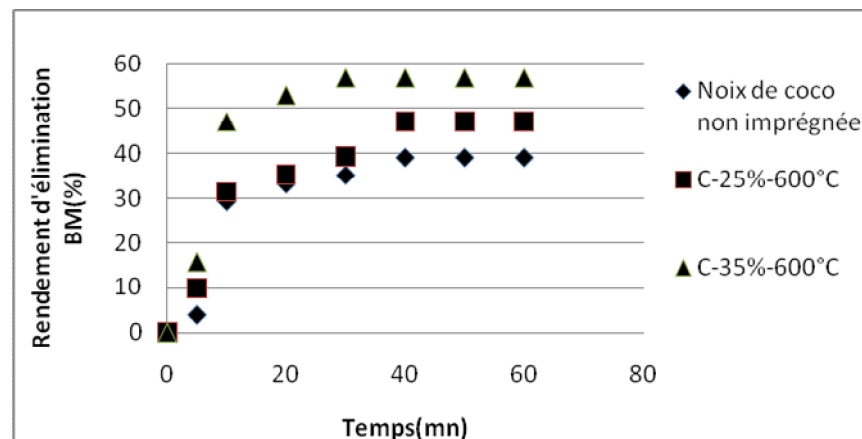


Figure 10 : cinétique d'adsorption du BM de concentration initiale 0,51 mmol/l sur charbons actifs (Noix de coco) de masse =100mg

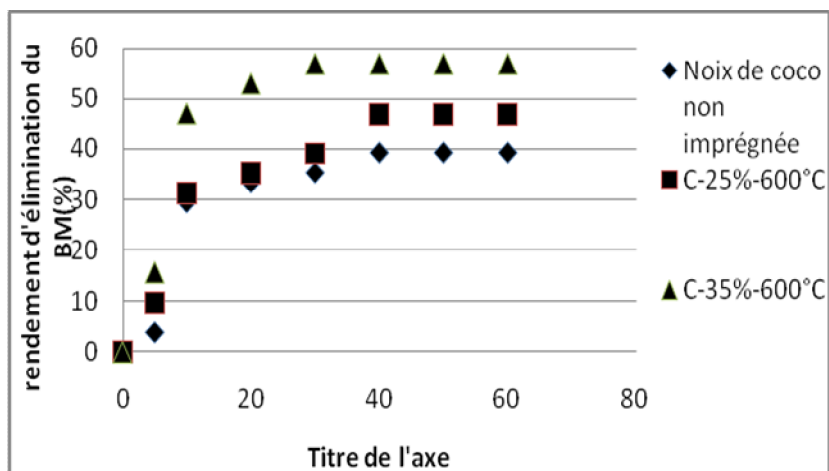


Figure 12 cinétique d'adsorption du BM de concentration initiale 0,51mmol/l sur charbons actifs (Noix de coque d'arachide) de masse =100mg

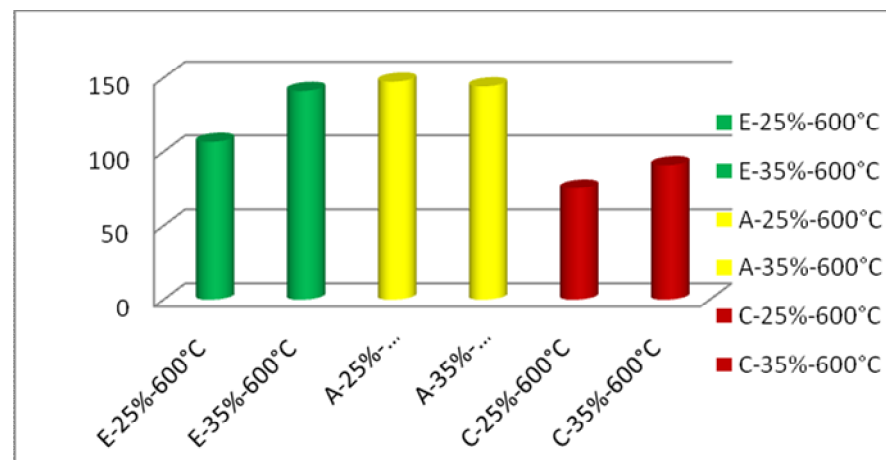


Figure 13: comparaison du taux d'élimination des différents CA après 30mn dans une solution de BM de 0,51mmol/l

Tableau VI : Résultats de la linéarisation obtenue à l'aide de l'équation Langmuir pour les CA réalisés à 450°C

Charbon actif	Q^{∞} (mg/g)	K (l.mol ⁻¹)	R	S_{BM} (m ² /g)
Eucalyptus activé à 25% (H ₃ PO ₄)	268,817	1,23. 10 ⁵	0,99	885
Eucalyptus activé à 35% (H ₃ PO ₄)	265,957	1,39.10 ⁴	0,92	875
Arachide activé à 25% (H ₃ PO ₄)	268,817	1,85.10 ⁵	0,87	885
Arachide activé à 35% (H ₃ PO ₄)	271,739	1,23.10 ⁵	0,88	895

R : Coefficient de corrélation

Tableau VII : Résultats de la linéarisation obtenue à l'aide de l'équation Langmuir pour les CA réalisés à 600°C.

Charbon actif	Q^{∞} (mg/g)	K (l.mol ⁻¹)	R	S_{BM} (m ² /g)
Eucalyptus activé à 25% (H ₃ PO ₄)	294,118	1,3 .10 ³	0,99	969
Eucalyptus activé à 35% (H ₃ PO ₄)	266,667	0,6 .10 ³	0,86	878
Arachide activé à 25% (H ₃ PO ₄)	273,224	10 ³	0,83	900
Arachide activé à 35% (H ₃ PO ₄)	268,097	1,01.10 ³	0,96	883

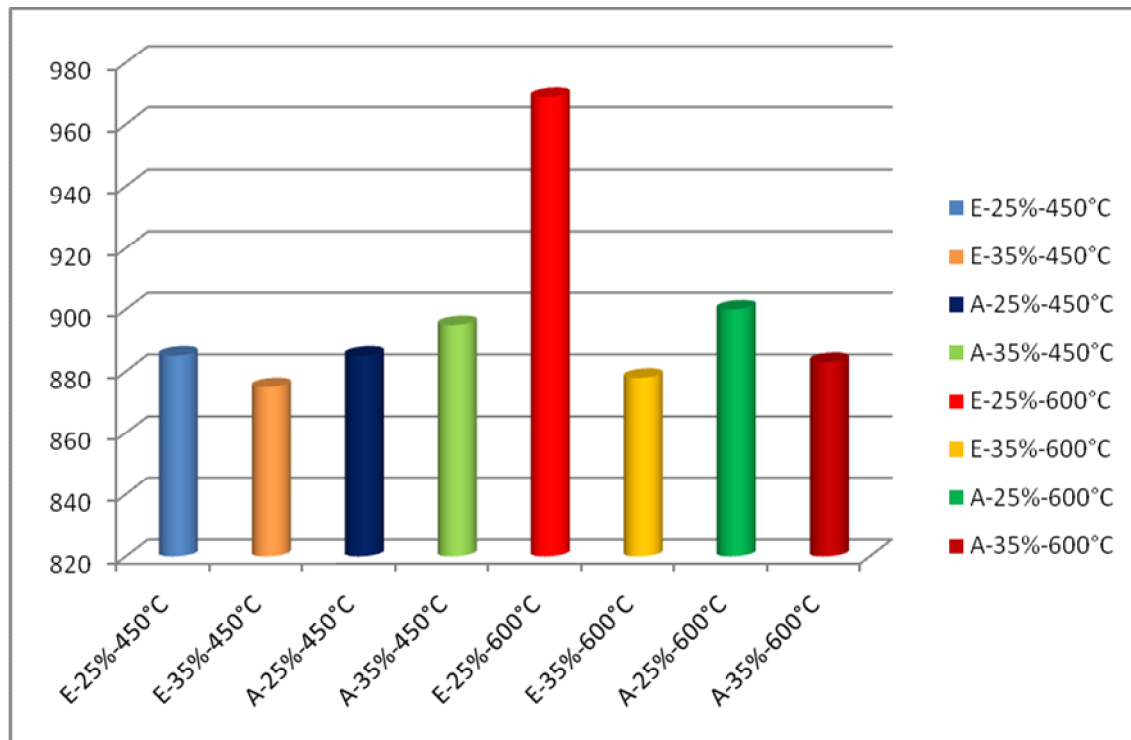


Figure 14 : comparaison de la surface spécifique de différents charbons actifs

Légende :

E-25%-450°C :	Bois d'eucalyptus activé avec l'agent activant (H3PO4 à 25%)	450°C
E-35%-450°C :	Bois d'eucalyptus activé avec l'agent activant (H3PO4 à 35%)	-
A-25%-450°C :	Coque d'arachide activée avec l'agent activant (H3PO4 à 25%)	-
A-35%-450°C :	Coque d'arachide activée avec l'agent activant (H3PO4 à 35%)	-
E-25%-600°C :	Bois d'eucalyptus activé avec l'agent activant (H3PO4 à 25%)	600°C
E-35%-600°C :	Bois d'eucalyptus activé avec l'agent activant (H3PO4 à 35%)	-
A-25%-600°C :	Coque d'arachide activée avec l'agent activant (H3PO4 à 25%)	-
A-35%-600°C :	Coque d'arachide activée avec l'agent activant (H3PO4 à 35%)	-

Tableau VIII : mesure de la concentration de chrome des effluents de tannerie (TAN-ALIZ), volume 50ml, concentration 0,1186g/l, masse 250 mg.

CA	E- 25%- 450°C	E- 35%- 450°C	A-25%- 450°C	A- 35%- 450°C	E- 25%- 600°C	E- 35%- 600°C	A- 25%- 600°C	A- 35%- 600°C
Concentration de Cr avant (g/l)	0,1186	0,1186	0,1186	0,1186	0,1186	0,1186	0,1186	0,1186
Concentration de Cr après (g/l)	0,1069	0,1006	0,1098	0,1177	0,0976	0,1048	0,1043	0,1076
Rendement d'élimination de Cr en (%)	10,94	17,89	7,42	7,14	21,52	13,17	13,71	10,22

Tableau IX : Mesure de la concentration de chrome des effluents de tannerie (TAN-Aliz) volume 50 ml ; concentration 4,650 mg/l

	Coque d'arachide activée 25% de H ₃ PO ₄ (600°C)			Bois d'eucalyptus activé 25% de H ₃ PO ₄ (600°C)		
Masses de charbons actifs(g)	0,5	1	1,5	0,5	1	1,5
Concentration avant traitement (mg/l)	4,640	4,640	4,640	4,640	4,640	4,640
Concentration après traitement (mg/l)	3,880	3,775	3,544	4,176	3,885	3,629
Rendement d'élimination(%)	16,38	18,64	23,62	10,19	16,27	21,79

Tableau X : Mesure de la concentration de chrome dans une solution chromée, volume 50ml.

	Coque d'arachide activée 25% de H ₃ PO ₄ (600°C)	Bois d'eucalyptus activé 25% de H ₃ PO ₄ (600°C)
Masses de charbons actifs(g)	1	1
Concentration avant traitement (mg/l)	5,752	5,752
Concentration après traitement (mg/l)	3,808	4,438
Rendement d'élimination(%)	33,79	22,84

V ANALYSE ET DISCUSSIONS

V.1. ANALYSE DES MATIERES PREMIERES

Nous constatons sur le (Tableau XI) des taux de cendres très inférieurs à l'unité pour le bois d'eucalyptus et la noix de coco. Contrairement pour la coque d'arachide ou nous avons trouvé un taux de cendre égale à 3,71 supérieur à l'unité. En effet, ces résultats sont significatifs car comparés avec ceux trouvés dans la littérature, nous apercevons les mêmes ordres de grandeurs (voir annexe 10).

V.2. ETUDE DE LA POROSITE DES CHARBONS ACTIFS

V.2-1. MICROPOROSITE

Les résultats de l'indice d'iode obtenus sont regroupés dans les figures 4 et 5. Nous constatons parmi les trois biomasses étudiées, les résultats de la noix de coco apparaît les plus faibles. En changeant les paramètres de pyrolyse (température 600°C), nous observons une modification de propriétés de nos charbons actifs:

Pour la noix de coco et le bois d'eucalyptus nous constatons que l'augmentation de la température de pyrolyse a entraîné une élévation de la capacité d'adsorption. Ceci est dû par le fait que, la noix de coco et le bois d'eucalyptus, matériaux trop denses, donc il leur faut apporter une grande quantité de chaleur pour déboucher ces pores. Contrairement la coque d'arachide, matériau moins dense que les autres, diminue de ces capacités d'adsorption. En synthèse de cette partie, nous dirons que les conditions de pyrolyses et la concentration de l'agent activant, ont joués sur la microporosité des CA. DIANA[6] a affirmé par son étude que la formation de cendre entraîne une réduction de la microporosité des CA.

V-2-2. MACROPOROSITE

Pour étudier la macroporosité nous avons réalisé des tests sur le bleu de méthylène à de différentes concentrations afin de déterminer la cinétique de d'adsorption et aussi déduire la surface d'échange des CA.

Les figures (fig4, 5,7, 9,11) donnent l'évolution du taux d'élimination de bleu de méthylène (BM) en fonction du temps d'adsorption pour une masse de charbon actif de 100mg. Les capacités d'adsorption des charbons actifs déterminées après 30mn sont reprises dans les figures (fig10 et fig6).

Nous constatons la forte adsorption de BM sur nos CA à base de bois d'eucalyptus et de coque d'arachide est due probablement à la présence d'un grand nombre de macropores.

D'après Fissinger[23], ces pores sont de dimensions comprises entre 15Å et 25Å. Chitour [24]rapporte que ces types de pores sont caractérisés par leur pouvoir décolorant vis-à-vis des pigments colorés tels que le bleu de méthylène

V-3. Etude de la cinétique d'adsorption

Les essais d'adsorption effectués montrent que les charbons actifs en poudre préparés à partir de la coque d'arachide et du bois d'eucalyptus imprégnées dans l'acide ortho phosphorique (25% et 35%) sont des excellents adsorbants pour le BM.

Les capacités ultimes (Q^{∞}) d'adsorption déterminées par l'étude de l'adsorption de BM sur ces charbons actifs sont de l'ordre 260 mg/g et 270 mg/g respectivement pour les charbons actifs réalisés à (450°C) et (600°C). Ces valeurs sont suffisamment élevées et peuvent justifier l'utilisation de ces charbons actifs dans le traitement des eaux notamment en qui concerne l'élimination de micropolluants (pesticides et métaux lourds) de l'eau[25]. Les constantes d'équilibre d'adsorption déterminées par la linéarisation de Langmuir sont de l'ordre 10^3 l.mol⁻¹ et 10^5 l.mol⁻¹. Ces valeurs traduisent une forte affinité de ces charbons actifs pour le bleu de méthylène.

Dans cette partie d'étude nous avons tracé les courbes de tendances voir annexe N°3 afin de déduire les coefficients de corrélation. Ces valeurs sont proches à l'unité. Ce qui justifie la faiblesse des erreurs commises sur les manipulations.

L'équilibre d'adsorption entre le CAP et le BM est atteint entre 30 et 40 minutes. Cela montre une adsorption rapide de l'adsorbat sur l'adsorbant. Au-delà de 40 minutes on observe une adsorption du soluté pratiquement constante et maximale.

V-4. SURFACE SPECIFIQUE

En portant $\frac{1}{Q}$ En fonction de $\frac{1}{C_e}$ (tableau V et IV), on obtient un nuage de point permettant de déterminer deux importants paramètres d'adsorption : K et Q^{∞} .

Les résultats de la surface spécifique (figure8) obtenus pour les CA à base d'eucalyptus et de coque d'arachide montrent que ces charbons actifs ont des surfaces d'échange importantes atteignant 969m² /g. En comparant ces valeurs avec celles trouvées dans la littérature (300 à 1500 m²) nous pouvons dire que nos charbons sont conformes aux normes de la surface spécifique des CA et ceci justifie leur bon pouvoir adsorbant.

V.5. ETUDE DE LA QUANTITE DE CHROME ELIMINEE SUR CA

A la lumière des résultats obtenus par la détermination de la surface spécifique, il ressort que nos meilleurs charbons actifs **E-25%-600°C** et **A-25%-600°C** seront utilisés pour le traitement des eaux de tannerie.

Dans le tableau IX sont regroupés les résultats du rendement d'élimination des charbons actifs en fonction des différentes masses de CA étudiées. Ces résultats montrent que la quantité de chrome éliminée dépend pratiquement de la masse de CA mis en jeu. Plus la masse augmente plus l'élimination de chrome par ces CA devient importante. Le plus grand taux d'élimination obtenu est 23,62% suivi de 21,19%. Ces valeurs ne sont pas trop significatives pour juger l'efficacité de nos charbons. Ces résultats pourraient se justifier comme suit :

Les eaux de tannerie que nous avons recueilli contenaient d'autres polluants à par le chrome. Parmi ces polluants on y trouve le nitrite, le nitrate, le phosphate, le sulfate, et certaines matières organiques. Le prétraitement a simplement un effet d'élimination de matières organiques. Lorsqu'on introduit une quantité de CA en solution, il apparaît un phénomène de compétition et comme ces derniers sont des ions oxydants très puissants ils seront adsorbés en premiers. Pour justifier cette hypothèse nous avons pris une solution contenant que du chrome et quelques traces de nitrites et les résultats (tableau X) obtenus sont plus importants avec un taux d'élimination atteignant 33%. Tous ces paramètres fond que nos charbons actifs n'ont pas adsorbé une grande partie pour le traitement des eaux usée.

Au vu des résultats de **BOUCHEMAL F., ACHOUR S.[26]**, nous pouvons également dire que peut être les masses de charbons actifs étudiées et le temps de contact entre en adsorbant(CA) et adsorbat (Chrome) sont insuffisants pour éliminer la totalité de chrome. Alors pour adsorber la tyrosine sur des charbons actifs en poudre de 90% **BOUCHEMAL F et al** ont choisi une masse de 2g et un temps de contact 6 heures ceci peut justifier que notre temps est aussi faible.

VI CONCLUSION ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE

D'après les études que nous avons réalisées, nous pouvons affirmer que les charbons actifs obtenus à partir de coque d'arachide et du bois d'eucalyptus que nous avons synthétisés sont actifs.

Les procédés, de pyrolyse, d'activation, et de l'utilisation de l'acide phosphorique comme agent activant sont efficaces car nos charbons actifs ont une structure poreuse développée avec des surfaces d'échanges allant de 800 m²/g à 969 m²/g. Cette structure poreuse confère à nos charbons une aptitude importante à l'adsorption de métaux lourds et leur rétention en vue de leur élimination.

Les essais d'adsorption effectués ont montrés que les charbons actifs en poudre préparés à partir de la coque d'arachide et du bois d'eucalyptus imprégnés dans l'acide phosphorique (25% et 35%) sont des excellents adsorbants pour le bleu de méthylène. L'équilibre d'adsorption entre nos charbons actifs et le bleu de méthylène est atteint entre 30 et 40 minutes. Cela montre une adsorption rapide de l'adsorbat sur l'adsorbant. Au-delà de 40 minutes on a observé un taux d'élimination de 90%.

L'élimination faible de la teneur en chrome (23%), est due à la présence de produits ioniques inhibiteurs des propriétés d'adsorption de charbon actif, mais aussi à la masse de charbons actifs mis en jeu.

Dans ce travail nous avons synthétisé des charbons actifs à partir de biomasses locales et nous avons mis en évidence un traitement qui élimine le chrome contenu dans des effluents de tannerie sur nos charbons actifs; dans la perspective de prolonger cette étude nous nous proposons de:

- ✚ Voir un processus efficace de lavage des charbons actifs à la sortie du four afin d'éviter une dégradation des propriétés de la surface d'échange.
- ✚ Etudier la masse et temps de contact nécessaire pour l'élimination totale de chrome contenu dans les effluents de tannerie.
- ✚ Voir les méthodes de réduction des teneurs en produits ioniques inhibiteurs des propriétés d'adsorption de nos charbons contenus dans les effluents de tannerie ;
- ✚ Élargir le procédé de traitement, en utilisant du charbon actif commercial afin de comparer et de juger l'efficacité de nos charbons actifs.
- ✚ Voir qu'elles sont les conditions de conservation, et de voir la durée de vie du charbon actif ?

VII BIBLIOGRAPHIE

Liste des références bibliographiques

1. SAMAKE, D., *Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile*. 2008, Bamako. p. 34-36.
2. J.A.Macia, A., et al., *activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation*,. carbon, 2004. **42**(7): p. 1367-1370.
3. Zhang, K., W.H. Cheung, and M. Valix, *Roles of physical and chemical properties of activated carbon in the adsorption of lead ions*. Chemosphere, 2005. **60**(8): p. 1129-40.
4. Valix, M., W.H. Cheung, and G. McKay, *Roles of the textural and surface chemical properties of activated carbon in the adsorption of acid blue dye*. Langmuir, 2006. **22**(10): p. 4574-82.
5. Bosh.H, *the production and characterization of activated carbon of from coonut shell catalized by potassium carbon*. 1994. **29**: p. 949-953.
6. DIANA C.S.Azevedo, et al., *Microporous activated carbon prepared from coconut shell using chemical activation with zinc chlorie*. Microporous and Mesoporous Materiels,, 23 March 2007. **100**(1-3,).
7. VALIX, M., W.H. Cheung, and G. Mckay, *Preparation of activated carbon using low temperature carbonizationand physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption*. August 2004. **56**(5): p. 493-501.
8. Mukana.al, *Préparation des charbons actifs à partir des sciures de Bagasse de canne à sucre, des bois de Ntola et Lifaki imprégnées dans des solutions de soude caustique*. Rev. Cong.Sci.Nul, 2000. **16**(1): p. 84-92.

9. SATONAKA, S., T. ISOBE, and T. KAYAMA, *Preparation of activated carbon with phosphoric acid from waste liquors, waste sludges and waste from deinking Research Bulletins of the college Experiments Forests. . 2, 2000. 41: p. 551-560.*
10. Rodriguez, J., *preparation and caracactérization of actived carbon from eucalyptus fraft lignin. carbon, 1993. 31(1): p. 87-95.*
11. Reinoso, F.R. and M.M. SABIO, *Activated carbons from lignocellosic materials by chemical and physical activation: an overview. carbon, 1992. 30(7): p. 1111-1118.*
12. FERNANDEZ, E., *Etude de la Carbonisation et de l'activation de précurseurs végétaux dures et mous* thèse université NEUCHATEL, 2002.
13. Trabucco, A. and F. Marquez, *Structure of the glomerular tuft. J Urol, 1952. 67(3): p. 235-55.*
14. Yang, T. and A.C. Lua, *Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation. J Colloid Interface Sci, 2003. 267(2): p. 408-17.*
15. Diao, Y., W.P. Walawender, and L.T. Fan, *Activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum. Bioresour Technol, 2002. 81(1): p. 45-52.*
16. Onal, Y., et al., *Textural development of sugar beet bagasse activated with ZnCl₂. J Hazard Mater, 2007. 142(1-2): p. 138-43.*
17. TSENG, R.L. and S.K. Tsng, *Pore structure performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob. 428-437, 15 july 2005. 287(2).*
18. Lua, A.C. and T. Yang, *Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell. J Colloid Interface Sci, 2004. 274(2): p. 594-601.*

19. Valix, M., W.H. Cheung, and G. McKay, *Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption*. Chemosphere, 2004. **56**(5): p. 493-501.
20. *Internation, Union of Pure and applied Chemistry, Pure. chem*, 1987. **57**: p. 603.
21. BOUABANE, E.H., *Adsorption sur charbons actifs de molécules organiques comparaison des paramètres de l'adsorption obtenu à l'aide de différents paramètres*. . thèse de doctorat (université de Limoges), 1993(57-61).
22. DELINE.F, *l'épuration physico-chimique des eaux*. éditions Cebedoc, 1988.
23. Fissinger, F., *Progrés de l'utilisation de charbons actifs pour le traitement des eaux potables*. 1981: p. 23-53.
24. Chitour, S.E., *Chimie des surfaces: Introduction à la Catalyse*. deuxième édition Alger 1981.
25. KIFUANI KIA MAYEKO and N. MUKANA WA MUANDA, *Adsorption de bleu de méthylène en solution aqueuse sur charbon actif obtenu à partir des sciures végétales* Rev. Cong.Sci.Nucl, 2004. **20**.
26. BOUCHEMAL F., A.S., *Essais d'adsorption de la tyrosine sur en grain grains et en poudre*. ISSN 1112-3680, n° 06, Décembre 2007: p. 81-89.

VIII ANNEXES

ANNEXE N°1

Sortie des charbons actifs contenus dans des creusets au four VECSTAR FURNACES.

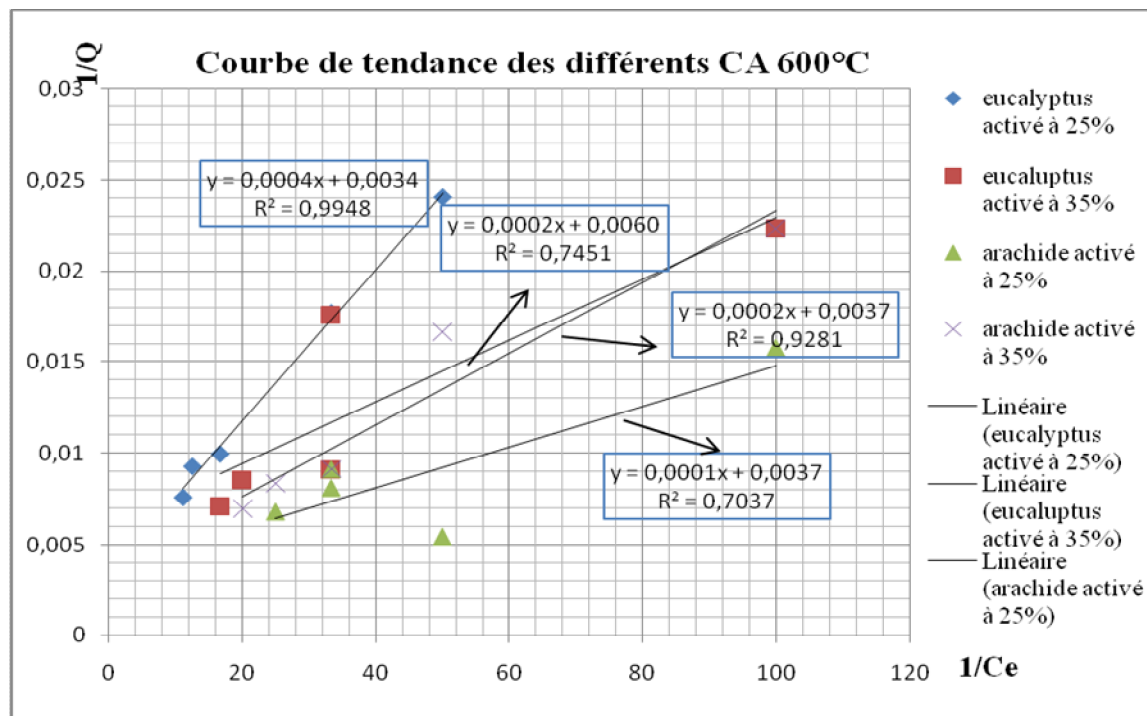
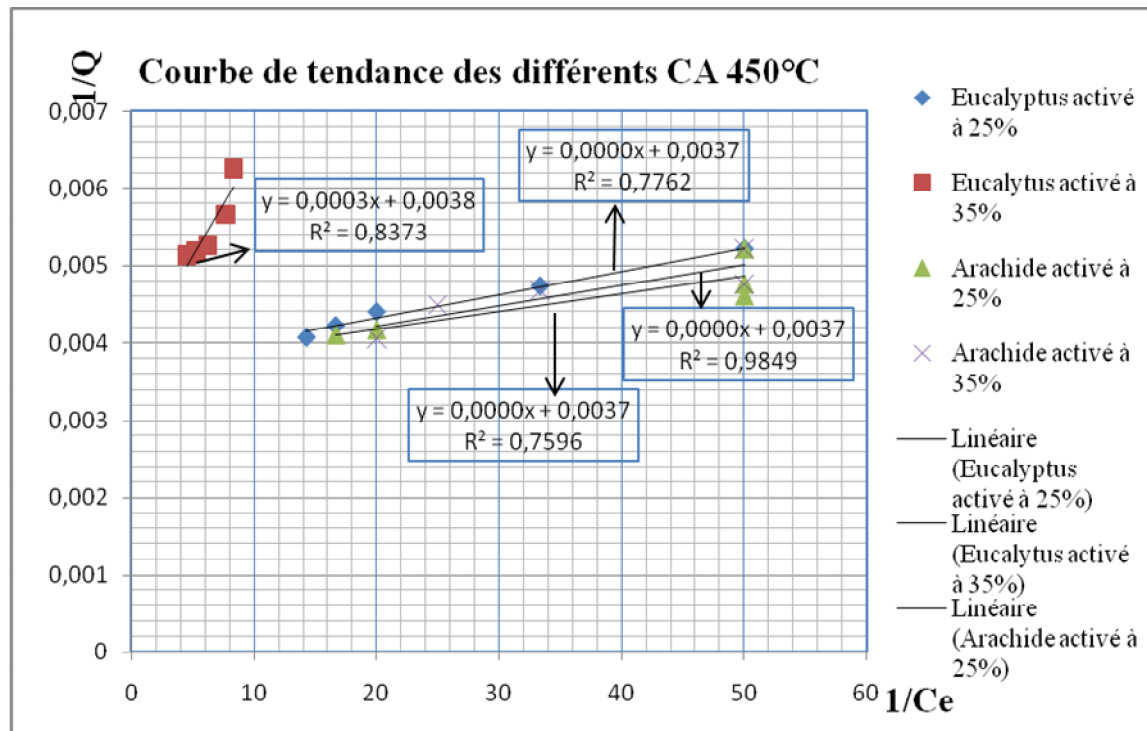


ANNEXE N°2

Charbons actifs obtenus après refroidissement au dessiccateur



ANNEXE N°3



ANNEXE N°4

Résultat de de la cinétique d'adsorption du BM sur CA à base d'eucalyptus réalisé à 450°C

	Eucalyptus								
	Non imprégné			25%			35%		
M(g)	0,1			0,1			0,1		
t(mn)	C (mmol /l)	Q (mg/g)	R	C (mmol/l)	Q (mg/g)	R(%)	C (mmol/l)	Q (mg/g)	R(%)
0	0,76	0	0	0,76	0	0	0,76	0	0
5	0,72	12,54325	5,263158	0,56	63,9706	26,31579	0,58	57,0035	23,68421
10	0,68	25,08651	10,52632	0,42	108,75	44,73684	0,49	85,50526	35,52632
20	0,67	28,22232	11,84211	0,18	185,5147	76,31579	0,22	171,0105	71,05263
30	0,67	28,22232	11,84211	0,1	211,103	86,84211	0,17	186,8448	77,63158
40	0,67	28,22232	11,84211	0,05	227,0956	93,42105	0,19	180,5111	75
50	0,67	28,22232	11,84211	0,05	227,0956	93,42105	0,16	190,0117	78,94737
60	0,67	28,22232	11,84211	0,05	227,0956	93,42105	0,16	190,0117	78,94737

ANNEXE N°5

Résultat de de la cinétique d'adsorption du BM sur CA à base de noix de coco réalisé à 450°C.

	Noix de coco								
	Non imprégné			25%			35%		
Masse (g)	0,1			0,10			0,1		
temps (mn)	C	Q (mg/g)	R(%)	C	Q (mg/g)	R(%)	C	Q (mg/g)	R(%)
0	0,76	0	0	0,76	0	0	0,76	0	0
5	0,74	6,271627	2,631579	0,73	8,884806	3,947368	0,73	9,226529	3,947368
10	0,74	6,271627	2,631579	0,69	20,73121	9,210526	0,63	39,98163	17,10526
20	0,74	6,271627	2,631579	0,69	20,73121	9,210526	0,63	39,98163	17,10526
30	0,74	6,271627	2,631579	0,69	20,73121	9,210526	0,63	39,98163	17,10526
40	0,74	6,271627	2,631579	0,69	20,73121	9,210526	0,63	39,98163	17,10526
50	0,74	6,271627	2,631579	0,69	20,73121	9,210526	0,63	39,98163	17,10526
60	0,74	6,271627	2,631579	0,69	20,73121	9,210526	0,63	39,98163	17,10526

ANNEXE N°6

Résultat de de la cinétique d'adsorption du BM sur CA à base de la coque d'arachide réalisé à 450°C.

	Arachide								
	Non imprégné			25%			35%		
Masse (g)	0,103			0,1			0,109		
temps (mn)	C	Q(mg/g)	R	C	Q(mg/g)	R	C	Q(mg/g)	R
0	0,76	0	0	0,76	0	0	0,76	0	0
5	0,58	55,89664	23,68421	0,63	41,58089	17,10526	0,45	90,96737	40,78947
10	0,46	93,16107	39,47368	0,3	147,1324	60,52632	0,22	158,4593	71,05263
20	0,44	99,37181	42,10526	0,08	217,5	89,47368	0,06	205,4102	92,10526
30	0,43	102,4772	43,42105	0,03	233,4927	96,05263	0,05	208,3446	93,42105
40	0,43	102,4772	43,42105	0,03	233,4927	96,05263	0,04	211,279	94,73684
50	0,43	102,4772	43,42105	0,03	233,4927	96,05263	0,04	211,279	94,73684
60	0,43	102,4772	43,42105	0,03	233,4927	96,05263	0,04	211,279	94,73684

ANNEXE N°7

Résultat de de la cinétique d'adsorption du BM sur CA à base d'eucalyptus réalisé à 600°C

	Eucalyptus								
	Non imprégné			25%			35%		
Masse(g)	0,1			0,1			0,1		
temps(mn)	C	Q(mg/g)	R	C	Q(mg/g)	R	C	Q(mg/g)	R
0	0,51	0	0	0,51	0	0	0,51	0	0
5	0,51	0	0	0,51	0	0	0,51	0	0
10	0,46	15,6791	9,80392	0,25	81,5312	50,9804	0,2	97,2102	60,7843
20	0,44	21,9507	13,7255	0,2	97,2102	60,7843	0,1	128,568	80,3922
30	0,44	21,9507	13,7255	0,17	106,618	66,6667	0,06	141,112	88,2353
40	0,44	21,9507	13,7255	0,09	131,704	82,3529	0,06	141,112	88,2353
50	0,44	21,9507	13,7255	0,09	131,704	82,3529	0,06	141,112	88,2353
60	0,44	21,9507	13,7255	0,09	131,704	82,3529	0,06	141,112	88,2353

ANNEXE N°8

Résultat de de la cinétique d'adsorption du BM sur CA à base de noix de coco réalisé à 600°C.

	Noix de coco								
	Non imprégné			25%			35%		
	0,102			0,108			0,104		
Masse (g)									
temps (mn)	C	Q (mg/g)	R	C	Q(mg/g)	R	C	Q(mg/g)	R
0	0,51	0	0	0,51	0	0	0,51	0	0
5	0,49	6,27163	3,92157	0,46	15,6791	9,80392	0,43	25,0865	15,6863
10	0,36	47,0372	29,4118	0,35	50,173	31,3725	0,27	75,2595	47,0588
20	0,34	53,3088	33,3333	0,33	56,4446	35,2941	0,24	84,667	52,9412
30	0,33	56,4446	35,2941	0,31	62,7163	39,2157	0,22	90,9386	56,8627
40	0,31	62,7163	39,2157	0,27	75,2595	47,0588	0,22	90,9386	56,8627
50	0,31	62,7163	39,2157	0,27	75,2595	47,0588	0,22	90,9386	56,8627
60	0,31	62,7163	39,2157	0,27	75,2595	47,0588	0,22	89,1898	56,8627

ANNEXE N°9

Résultat de de la cinétique d'adsorption du BM sur CA à base de la coque d'arachide réalisé à 600°C.

	Arachide								
	Non imprégné			25%			35%		
Masse (g)	0,103			0,1			0,109		
temps (mn)	C	Q(mg/g)	R	C	Q(mg/g)	R	C	Q (mg/g)	R
0	0,51	0	0	0,51	0	0	0,51	0	0
5	0,51	0	0	0,51	0	0	0,51	0	0
10	0,3	65,8521	41,1765	0,13	119,161	74,5098	0,11	125,433	78,4314
20	0,29	68,9879	43,1373	0,09	131,704	82,3529	0,05	144,247	90,1961
30	0,27	75,2595	47,0588	0,04	147,383	92,1569	0,05	144,247	90,1961
40	0,27	75,2595	47,0588	0,04	147,383	92,1569	0,05	144,247	90,1961
50	0,27	75,2595	47,0588	0,04	147,383	92,1569	0,05	144,247	90,1961
60	0,27	75,2595	47,0588	0,04	147,383	92,1569	0,05	144,247	90,1961

ANNEXE N°10

ANNALYSE IMMEDIATE DES DIFFERENTES TYPES DE BIOMASSE (LBEB)

Biomasse	Moyenne Matières volatiles en (%)	Moyenne humidité (%)	Moyenne cendre (%)
Sciure de bois (%)	84.58	11.72	0.34
Balle de riz (%)	69.49	9.04	14.47
Paille (%)	86.32	10.94	6.36
Tourteau de Colza (%)	1.39	12.83	6.35
Tourteau de Tournesol (%)	89.57	11.12	5.26
Sciure de bois de Tauari (%)	85.14	7.09	0.95
Sciure de bois de Okoumé (%)	91.69	8.36	0.53
Sciure de bois de Fraké (%)	88.85	7.81	1.82

RESUME & SUMMARY

RESUME

La synthèse et la caractérisation de nos charbons actifs à partir de biomasses locales on été réalisées afin de mettre en valeur un procédé de dépollution des eaux usées de tannerie. Pour cela, une série de charbons actifs à base de (coque d'arachide, noix de coco et bois d'eucalyptus) ont été fabriqués par activation chimique de l'acide ortho phosphorique à de différentes concentrations (**25% et 35%**) et à des températures de 450°C et 600°C. les propriétés sur la porosité ont été déterminées par adsorption en solution aqueuse en utilisant bleu de méthylène et l'iode. Différents tests ont été on été réalisés sur le BM afin de déterminer la surface spécifique. Les résultats expérimentaux montrent que les charbons actifs fabriqués les plus performants ont une surface spécifiques atteignant 969 m²/g qui leur confère une bonne aptitude à l'adsorption et à la rétention des métaux lourds. De plus, il est constaté que la faible adsorption de chrome contenant dans les eaux de tannerie est liée à la la présence d'autres adsorbats complémentifs. Avec nos meilleurs charbons nous avons un taux d'élimination de chrome atteignant 23%.

Mots clé : biomasses locales, Charbons actifs, chrome, tannerie.

SUMMARY

The synthesis and characterization of activated carbons from local biomass were carried out to develop a process for cleaning up wastewater from tannery. For this, a series of activated carbons based (unshelled peanut, coconut and eucalyptus) have been manufactured by chemical activation of ortho-phosphoric acid at different concentrations (25% and 35%) and at temperatures of 450 ° C and 600 ° C. the properties on the porosity were determined by adsorption in aqueous solution using methylene blue and iodine. Different tests were made were on the BM to determine the specific surface. The experimental results show that activated carbons produced the best performers have a specific surface up to 969 m² / g, which gives them a good ability to adsorption and retention of heavy metals. Moreover, it is found that the low adsorption of chromium containing tannery waters is linked to the presence of other adsorbates complements. With our best coal we have a removal rate reaching 23% chromium.

Keywords: local biomass, activated carbon, chromium, tannery.