



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

**ADSORPTION DE METAUX LOURDS DANS DES EAUX USEES PAR DES  
CHARBONS ACTIFS PREPARES A PARTIR DE BIOMASSES LOCALES**

**MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR DE  
L'EQUIPEMENT RURAL**

---

présenté et soutenu publiquement le [Date] par

**Mr. Mouhamed Lamine BA**

Travaux dirigés par :      **Dr Joël BLIN**                      **Mr Kokou DENIYGBA**  
   Chercheur                                      Enseignant  
   UTER GEI                                      UTER GVEA

Jury d'évaluation du stage :

Président :                      **Pr Yézouma Coulibaly**

Membres et correcteurs :      **Dr Joël BLIN**  
   **Mr Kokou DENIYGBA**

**Promotion 2007/2008**



## DEDICACES/ REMERCIEMENTS

---

Je dédie ce mémoire de fin d'études à :

- 🌸 Allah, le tout-puissant pour avoir guidé mes pas depuis ma naissance
- 🌸 Mon père **Bougouma Ba** et ma mère **Lika Mboup** qui n'ont ménagé aucun effort pour nous mettre sur le droit chemin et pour nous avoir toujours soutenu dans nos études
- 🌸 A ma défunte tante, **Mame Dior Mboup** pour m'avoir donné son appui durant mes études universitaires
- 🌸 Egalemeent à toute ma famille notamment mes frères **Mouhamadou Bamba, Youssoupha** et mes sœurs, **Aminata** et **Salimata**
- 🌸 A mes enseignants du primaire et du secondaire pour toute l'attention qu'ils ont bien voulu nous prêter

Mes pensées vont aussi à l'endroit de tous mes anciens camarades qui n'ont pas eu la chance de continuer leurs études.

Mes remerciements s'adressent à tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à l'élaboration de ce mémoire de fin d'études, en particulier :

- 🌸 mes encadreurs **Mr Joël Blin** et **Mr Kokou Dényigba** pour nous avoir accordé leur temps et leurs recommandations
- 🌸 Mr Yao Azoumah pour sa disponibilité et ses conseils durant le stage
- 🌸 tout le corps professoral du 2iE pour la qualité de la formation reçue au cours de ces dernières années

Je ne saurais terminer sans remercier mes camarades étudiants pour les rapports socio-éducatifs existant entre nous.

## **LISTE DES ABREVIATIONS**

---

**ADEME** : Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie

**AGRICE** : Agriculture pour la Chimie et l'Energie

**BET (Brunauer-Emmett-Teller)** : Méthode de mesure de la surface spécifique

**CEFIC** : Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique

**CA** : Charbon actif

**CAG** : Charbon actif en grain

**CAP** : Charbon actif en poudre

**CAT** : Charbon actif en tissu

**CECA** : Entreprise française de fabrication de charbons actifs, CECA/ATO

**LBEB** : Laboratoire Biomasse Energie Biocarburant

**PED** : Pays En Développement

# SOMMAIRE

<b>I/. INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>3</b>
<b>I-1/. CONTEXTE GENERAL : .....</b>	<b>4</b>
<b>I-2/. MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE : .....</b>	<b>5</b>
<b>I-3/. PHASES D'ELABORATION DU CHARBON ACTIF : .....</b>	<b>7</b>
<b>II/. OBJECTIFS ET HYPOTHESES .....</b>	<b>13</b>
<b>II-1/. OBJECTIFS : .....</b>	<b>14</b>
<b>II-2/. HYPOTHESES :.....</b>	<b>14</b>
II-2.1/. IDENTIFICATION DES MATIERES PREMIERES : .....	15
II-2.2/. CHOIX DU MODE D'ACTIVATION : .....	16
II-2.3/. EFFLUENTS A TRAITER : .....	16
<b>III/. MATERIELS ET METHODES.....</b>	<b>17</b>
<b>III-1/. FABRICATION DES CHARBONS ACTIFS :.....</b>	<b>19</b>
III-1-1/. CHARBON SANS ACTIVATION : .....	20
III-1-2/. PREPARATION PAR ACTIVATION :.....	20
III-1-2-1/. PREPARATION PAR ACTIVATION CHIMIQUE : .....	20
III-1-2-2/. PREPARATION PAR ACTIVATION PHYSIQUE : .....	21
III-1-2-3/. PREPARATION UTILISANT LES DEUX MODES D'ACTIVATION : .....	22
<b>III-2/. METHODES DE CARACTERISATION DES PROPRIETES ADSORBANTES :.....</b>	<b>23</b>
III-2-1/. THEORIES BRUNAUER-EMMETT-TELLER (BET) ET PROTOCOLE DE MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE DES CHARBONS : .....	24
1/. MODELE THEORIQUE : .....	24
2/. VALIDITE DE LA THEORIE DE BET EN FONCTION DE LA STRUCTURE DU SOLIDE : .....	25
3/. PROTOCOLE DE MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE PAR LA METHODE BET : .....	26
III-2-2/. INDICE D'IODE.....	26
1/. APPAREILLAGE ET REACTIFS.....	27
2/. PROCEDURE .....	27
III-2-3/. INDICE DE BLEU DE METHYLENE : .....	28
1/. APPAREILLAGE ET REACTIFS.....	28
2/. PREPARATION DE LA SOLUTION TEST : .....	28

3/. PROCEDURE : .....	29
III-2-4/. ISOTHERMES STANDARDS D'ADSORPTION : .....	29
1/. ISOTHERME D'ADSORPTION EN PHASE VAPEUR : .....	29
2/. METHODE D'EVALUATION DES PERFORMANCES DES CA PAR ABSORPTION LIQUIDE DE POLLUANTS TYPES.....	30
<b>III-3/. ETUDE DE L'EFFICACITE DES CHARBONS ACTIFS DANS LE TRAITEMENT DES METAUX LOURDS .....</b>	<b>30</b>
NOTION D'ADSORPTION : .....	30
III-3-1/. PHASE D'ECHANTILLONNAGE : .....	31
III-3-2/. PHASE DE PRETRAITEMENT DES ECHANTILLONS AVANT ANALYSE :.....	32
III-3-3/. ANALYSE DES ECHANTILLONS APRES MISE EN CONTACT AVEC LE CHARBON ACTIF : .....	33
<b>IV/. RESULTATS, ANALYSES ET DISCUSSIONS .....</b>	<b>34</b>
<b>V/. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>36</b>
<b>VI/. BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>39</b>
<b>VII/.ANNEXES.....</b>	<b>44</b>
<b>RESUME / ABSTRACT .....</b>	<b>49</b>

## **I/. INTRODUCTION GENERALE**

## **I-1/. CONTEXTE GENERAL :**

---

Dans un contexte de pollution sans cesse croissante, la situation environnementale est plus que préoccupante. A cette situation s'ajoute la vulnérabilité énergétique compte tenu d'une part, de la prédominance du pétrole dans les approvisionnements et d'autre part, de la limitation des gisements en combustibles fossiles. L'alternative à cette situation semble être le recours aux énergies renouvelables face à l'utilisation des énergies fossiles. Les incertitudes qui planent sur la demande et les approvisionnements constituent un argument de taille quant à la diversification de ces approvisionnements notamment vers des ressources locales dont l'utilisation rationnelle se base sur le développement technologique. Cette solution n'est pas cependant unique mais présente néanmoins des avantages liés notamment à la disponibilité, la neutralité en termes de pollution et une certaine indépendance énergétique vis-à-vis des combustibles classiques.

Ces problèmes environnementaux comparés aux possibilités qu'offre l'exploitation des énergies renouvelables justifient aisément l'usage actuel de la biomasse et plus particulièrement les produits issus de sa conversion énergétique.

La valorisation énergétique de la biomasse trouve son importance dans les multiples co-applications dont elle peut faire l'objet. On peut citer entre autres : le traitement des eaux polluées, la purification du gaz naturel, la récupération de solvants,...Le domaine de prédilection de nos travaux est le traitement des eaux usées et plus particulièrement l'adsorption des métaux lourds qui s'y trouvent.

Le but de cette recherche est d'arriver à mettre au point un mécanisme de fabrication de charbon actif utilisant les ressources végétales locales comme matières premières.

Les charbons actifs sont définis comme étant des matériaux carbonés solides ayant une très grande surface interne par unité de masse et par conséquent une importante capacité à adsorber les molécules chimiques en milieux aqueux ou gazeux. L'application en milieux aqueux représente l'une des plus grosses utilisations des charbons actifs qui sont particulièrement exploités pour la décoloration, la désodorisation, l'amélioration du goût, l'extraction de bon nombre de composants chimiques indésirables.

Notre travail consiste ainsi à fabriquer un charbon actif à partir de produits végétaux disponibles localement et d'étudier son efficacité (c'est-à-dire sa capacité d'adsorption) par rapport au traitement des métaux lourds présents dans des eaux usées.

## **I-2/. MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE :**

---

La première étape de nos activités a consisté à mener des recherches bibliographiques pour rassembler tous les outils nécessaires à la compréhension du thème proposé avant d'adopter à partir de cette phase de recherche une méthodologie à suivre pour bien mener la phase de manipulation. Cette phase de recherche est surtout relative à la fabrication du charbon actif mais aussi son utilisation dans le traitement des eaux usées. Ces investigations ont permis de distinguer les différentes phases de la synthèse des charbons actifs ainsi que leurs caractéristiques. Cette phase bibliographique relate les travaux effectués par plusieurs auteurs notamment en ce qui concerne la synthèse et les caractéristiques des charbons actifs mais aussi le concept d'adsorption et les propriétés qui s'y rattachent :

**En 1936, J.C Morell** posait le concept de l'adsorption comme un phénomène par lequel un solide (adsorbant) fixe des molécules d'un corps (adsorbat) de phase liquide ou gazeuse. Les molécules sont retenues sur les parois internes et externes de l'adsorbant du fait des forces de Van-Der-Waals, de l'attraction électrostatique ou de façon occasionnelle, des liaisons chimiques.

Pour le traitement d'effluents aqueux par du charbon actif, l'adsorption des polluants en présence est sélective. Cette sélectivité est fonction de l'interaction adsorbant-adsorbat laquelle caractérise l'énergie de liaison entre les deux.

Les corps généralement adsorbés sont des composés de nature organique (en particulier les composés halogénés très toxiques), inorganiques (mercure, iode, argent,...) ainsi que les métaux lourds.

**En 2004, Mukan et al** ont, dans leurs travaux, déterminé les paramètres d'adsorption des charbons actifs en étudiant l'adsorption sur ces charbons de bleu de méthylène en fonction du temps ou de la concentration initiale ; le bleu de méthylène est souvent utilisé pour évaluer la capacité d'un charbon à traiter l'eau. Cette technique présente l'avantage de permettre la connaissance du temps de contact adsorbant-adsorbat nécessaire à l'établissement d'un équilibre d'adsorption.

Dans **la convention ADEME n°9901034 (mai 2000)**, les charbons actifs sont définis comme provenant de matières carbonisées d'origine végétale ayant subi un traitement thermique appelé « activation » qui leur confère une grande porosité, particulièrement propice à la mise en œuvre du processus de l'adsorption. Du fait de cette porosité, les charbons actifs sont dotés d'un haut pouvoir adsorbant de gaz, de vapeur et de certains liquides.

**En 2000, Abdel-Nasser A. El-Hendawy et al** ont montré qu'une simple carbonisation fournit

un charbon ayant de faibles capacités d'adsorption. Dans leurs travaux, ils ont aussi constaté qu'une activation chimique à environ 700°C donne une forte mésoporité et une grande capacité d'adsorption au bleu de méthylène.

Les travaux de **Elloe Martin Boisi** ont montré que le charbon actif peut être réactivé c'est-à-dire retrouver toute ses capacités d'adsorption et donc le débarrasser des polluants adsorbés. Cette régénération pourra se faire soit par traitement dans un four spécial entre 800°C et 1000°C sous un flux de vapeur d'eau soit par lavage acide ou alcalin suivi de rinçage à l'eau ou solvant. Ces techniques de régénération demandent parfois un investissement important.

Dans ces travaux, l'auteur présente aussi les différents types de charbon actif qui se distinguent comme suit :

◆ **Charbon actif en poudre (CAP) :**

Dans ce cas, la granulométrie maximale est fixée en pratique à 0,2 mm. Ce type de charbon actif est surtout destiné aux traitements des composés en phase gazeuse.[3] Les traitements en phase aqueuse s'opèrent en incorporant continuellement le CAP et des agents flocculants au liquide à traiter puis les maintenir en contact sous une bonne agitation pendant 15 à 60 minutes. La dose à employer est variable et doit être déterminée par des essais en laboratoire.

◆ **Charbon actif en grain (CAG) :**

Pour ce type de charbon, la taille des particules dépasse 0,4 mm. Le CAG convient aussi bien pour la récupération de vapeur de solvant qu'en phase liquide. Les traitements en phase liquide se font sous le principe d'un lit filtrant d'épaisseur normalement supérieure à 0,6 mm et de vitesse spatiale comprise entre 4 et 20 v/v/h (pour un liquide de viscosité analogue à celle de l'eau).

◆ **Charbon actif en tissu (CAT) :**

C'est la forme textile des charbons actifs. Il convient principalement pour les phases gazeuses. Du fait de sa structure en tissu, ce type de charbon actif nous permet lors des traitements, d'aboutir à une meilleure cinétique d'adsorption par rapport aux précédents. Cependant, le CAT présente des limites quant à son utilisation en raison des risques de déchirement pour des débits de fluide élevés.

### **I-3/. PHASES D'ELABORATION DU CHARBON ACTIF :**

---

La synthèse des charbons actifs obéit à une suite de phases bien développées dans les divers articles consultés. Ces phases se déclinent comme suit :

- ◆ la préparation de la matière première ;
- ◆ l'activation faisant intervenir une pyrolyse et/ou une imprégnation
- ◆ les traitements supplémentaires.

#### **❖ La préparation :**

Dans cette première phase, il sera question de traiter la biomasse de manière à avoir de bonnes conditions de pyrolyse.

Plusieurs auteurs (**Devarly Prahas et al (2007)**, **Dimitrios Kalderis et al (2008)**,..) stipulent que cette phase consiste le plus souvent en :

- une collecte de la matière première ;
- un séchage jusqu'à une masse constante de l'échantillon ;
- un broyage de manière à optimiser la surface de contact du charbon ultérieurement produit ;
- un tamisage du broyat.

#### **❖ L'activation :**

L'activation consiste à accroître la surface d'adsorption du charbon produit par élimination des goudrons qui obstruent les pores obtenus lors de la pyrolyse. Ce traitement supplémentaire lui permet de préserver ou d'améliorer ses capacités d'adsorption.

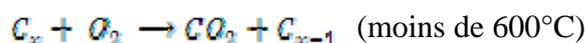
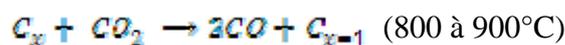
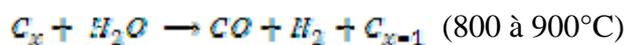
Selon **Carlos Moreno-Castilla et al (2001)**, les charbons actifs peuvent être synthétisés sous deux modes d'activation : l'activation physique et l'activation chimique.

#### **◆ l'activation physique ou activation en phase gazeuse**

L'activation physique consiste dans une première étape en une phase de pyrolyse suivie de l'activation proprement dite. Ce procédé consiste surtout en une nouvelle combustion

effectuée par injection sous pression de vapeur d'eau, de gaz carbonique ou d'air appauvri en O<sub>2</sub> entre 800 et 1100°C (J.C Morell, 1936).

Les réactions mises en jeu sont globalement endothermiques (thèse Elloe Martin Boizi, 1999) :



Cependant, l'activation à l'air mène quelques fois à des réactions exothermiques ; ce qui demande une attention particulière sur la température. Pour parer à ces inconvénients, la matière initiale est imprégnée d'une solution d'acide phosphorique pour réduire de manière significative la combustibilité.

En raison de la faible conductivité des charbons, ce mode d'activation exige une dimension de particules variant entre 2,5 et 5 mm. Cela s'explique par le fait qu'une granulométrie trop faible entraîne des pertes de charges au niveau du flux de gaz activant.

L'activation physique permet donc l'obtention d'un grand nombre d'alvéoles microscopiques sur la surface du charbon augmentant ainsi de façon très importante son pouvoir d'adsorption. Ce traitement laisse apparaître des pores étroits pour l'adsorption de nombreux composés présents dans les gaz et les liquides (J.C Morell, 1936).

Le procédé le plus courant est l'activation à la vapeur à de très hautes températures, quoiqu'il puisse être aussi fabriqué avec des produits chimiques. Tout comme la matière première, le processus d'activation a une grande influence sur les caractéristiques et la performance du charbon actif ([www.chemvironcarbon.com](http://www.chemvironcarbon.com)).

#### ◆ l'activation chimique

Ce procédé d'activation se réalise en une seule étape. Elle est réalisée après la phase de préparation par imprégnation avec un composé déshydratant. Ce traitement de la biomasse est effectué afin de permettre la formation de la porosité lors de l'activation thermique. Les charbons actifs utilisés à l'état brut sont plus ou moins sélectifs : ils adsorbent les molécules présentes à l'état de traces dans le liquide ou le gaz à purifier, tout en acceptant une compétition liée à l'encombrement stérique des molécules à adsorber ou au degré de

ramification (nombre d'éléments et d'électrons périphériques). La seule sélectivité envisageable est liée à la taille des pores et à la surface spécifique. Le phénomène est réversible. Afin d'obtenir une forte sélectivité, l'imprégnation des charbons actifs se fera avec des sels métalliques (chlorure de zinc  $ZnCl_2$ ), des composés organiques et/ou inorganiques tels que l'acide phosphorique (**Mukan et al (2004)**).

Cette phase de prétraitement est suivie d'une carbonisation sous atmosphère contrôlée (flux d'azote ou de gaz carbonique) appelée pyrolyse.

L'activation se base essentiellement sur les paramètres à savoir (**M.K.B. Gratuito (2007)**) :

- le taux d'imprégnation chimique ;
- la durée d'activation ;
- la température d'activation.

- **le taux d'imprégnation chimique:**

Dans le processus d'activation chimique, le taux d'imprégnation c'est-à-dire le rapport de la masse de l'agent activant sur celle de la matière première sèche est l'une des variables ayant un effet majeur sur les caractéristiques du charbon actif produit. Les produits chimiques utilisés sont des agents déshydratants qui pénètrent dans la structure du charbon pour engendrer de minuscules pores. Parallèlement à leur influence sur le développement de la porosité, ces agents activants permettent d'accroître la surface spécifique du charbon.

- **la durée d'activation :**

La durée d'activation joue un rôle important dans le développement des réseaux de pores du carbone. Elle doit être suffisante de manière à éliminer l'humidité et les matières volatiles présentes dans l'échantillon afin de permettre la formation des pores. Le processus d'activation sera achevé dès la neutralisation des matières volatiles. Les longues durées d'activation entraînent un élargissement des pores alors que les courts temps d'activation mènent à une combustion incomplète et donc à un rendement élevé. Le contrôle de la durée d'activation a un intérêt économique en ce sens qu'un court temps d'activation permet une réduction de la consommation d'énergie.

- **la température d'activation :**

La matière préalablement imprégnée d'agents chimiques va subir un traitement thermique. Cette étape va consister en une dégradation thermique de la matière accompagnée d'un rejet des matières volatiles ; cela va mener à un développement des pores, un accroissement de la surface des pores et finalement à une perte de masse de la matière utilisée. Le choix de la température d'activation dépend de plusieurs facteurs parmi lesquels l'espèce utilisée et les agents activants. Pour différentes gammes de biomasses, la température d'activation se situe entre 400 et 800°C à l'exception des matières telles que le charbon ou la houille.

- ❖ **la pyrolyse**

La pyrolyse est l'une des principales voies de conversion énergétique de la biomasse. Elle constitue la partie thermique du processus de fabrication du charbon actif.

Le principe de la pyrolyse consiste à décomposer thermiquement la biomasse, sous atmosphère appauvrie en oxygène jusqu'à la libération de la matière volatile. Sous l'action de la chaleur, les constituants organiques de la biomasse sont dégradés et donnent essentiellement trois produits :

- un solide appelé charbon ou coke (430 kg par tonne de déchets traités)
- un gaz combustible (typiquement 570 kg par tonne de déchets traités sur sec), composé d'un mélange complexe d'incondensables tels que hydrogène (H<sub>2</sub>), monoxyde de carbone (CO), dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), méthane (CH<sub>4</sub>) etc. (380 kg par tonne), et d'hydrocarbures lourds ou goudrons (190 kg par tonne de déchets traités)

La composition, les propriétés ainsi que les rendements massiques et énergétiques vers les produits souhaités de la pyrolyse dépendront de la nature de la biomasse utilisée et des conditions opératoires en particulier la température, la vitesse de chauffage, le temps de séjour et la pression. C'est ainsi que nous distinguons les modes de pyrolyse suivants : la pyrolyse lente ou conventionnelle et la pyrolyse rapide.

Dans le cadre de cette étude, l'intérêt est porté sur la pyrolyse conventionnelle du fait de notre objectif qui est de produire du charbon (solide).

- **la pyrolyse lente ou conventionnelle**

Ce mode de pyrolyse, aussi appelé carbonisation se réalise à des températures comprises entre

400 et 600°C avec des vitesses de montée en températures lentes ainsi que de longs temps de séjour du solide et des vapeurs.

Pour un meilleur déroulement de cette opération, il convient d'éviter (**P. Girard, A.Napoli (2005)**) :

- les fortes humidités ; en effet, celles-ci sont susceptibles de réduire le rendement en solide et affecter la qualité du charbon en augmentant sa friabilité ;
- les températures élevées, lesquelles limitent le rendement en charbon et augmentent le taux de carbone fixe et la friabilité ;
- les fortes vitesses de chauffage qui rendent le charbon friable et diminuent la production de charbon ;
- les temps de séjour des vapeurs élevés qui mènent à une augmentation du taux de carbone fixe du charbon.

La pyrolyse lente se particularise par le fait qu'elle fait intervenir des réactions secondaires, lesquelles permettent de neutraliser les gaz produits au cours de la réaction tout en favorisant la formation du solide.

**OUEDERNI et al (2006)** ont montré que le suivi de la surface spécifique par la méthode BET à l'azote atteste qu'une carbonisation durant 2 heures à 600°C conduit à un intermédiaire avec des caractéristiques optimales pour l'activation ultérieure soit une surface spécifique de 240 m<sup>2</sup>/g et un volume des micropores de 0,12 cm<sup>3</sup>/g.

#### ❖ **Traitements supplémentaires**

Cette phase constitue la dernière partie du processus de préparation du charbon actif. Après refroidissement de la matière carbonisée, un certain nombre d'opérations doivent être réalisées. Il s'agit principalement :

- du lavage du charbon dont le but est d'améliorer la pureté du produit, réduire les lixiviations possibles et ramener à la neutralité le pH de mise en contact du charbon actif avec l'eau (**www.picacarbon.com**);
- d'un séchage du produit à 110<sup>±10</sup> °C (**Devarly et al (2007)**) ;
- d'une conservation du charbon.

Une vue schématique d'un grain de charbon actif illustrant le réseau de pores et la surface interne développée est présentée ci-dessous :



**Figure 1 : Vue schématique d'un grain de charbon actif (lenntech.com)**

Après la phase de recherche d'informations, le travail consiste désormais en des manipulations basées sur les précédentes informations relatives à la synthèse des charbons actifs. Cette phase pratique se déroulera d'abord au laboratoire LBEB (Laboratoire Biomasse Energie Biocarburant) pour la fabrication du charbon actif.

La qualité adsorbante du charbon actif produit devra être ensuite étudiée au laboratoire de traitement des eaux pour connaître sa capacité à traiter les effluents collectés, et ce par analyse spectroscopique.

## **II/. OBJECTIFS ET HYPOTHESES**

## **II-1/. OBJECTIFS :**

---

Certaines techniques modernes utilisent, pour un besoin donné, un type particulier de végétal et un procédé d'activation qui aurait fait l'objet auparavant de recherches en laboratoire. Le charbon ainsi obtenu du fait de son coût élevé, reste hors de portée des PED et des petites entreprises confrontées aux problèmes de pollution des eaux. L'idée de cette recherche est d'élaborer un procédé thermochimique, le moins onéreux possible, qui permettrait de produire à partir de la biomasse énergétique, du charbon actif aux propriétés adsorbantes intéressantes pour une application en traitement des eaux.

Le charbon actif est un moyen efficace d'affinage lors du traitement de l'eau, principalement en ce qui concerne les caractéristiques organoleptiques de l'eau (goût, odeur, couleur), la purification et l'extraction de polluants généralement à l'état de trace et particulièrement réfractaires aux processus usuels d'élimination. Nos travaux visent ainsi à élaborer à partir de biomasses locales, un mécanisme de fabrication de charbons actifs dont la finalité serait de permettre le traitement des polluants et plus particulièrement les métaux lourds comme le chrome, le plomb ou le mercure présents dans les eaux usées.

Dans notre présente étude, nous présentons une alternative originale d'élaboration de charbons actifs utilisant comme matières premières des **coques de fruit du kapokier ou fromager** et des sous-produits agricoles tels que les **coques d'arachide**.

Cette étude suit un objectif double en ce sens qu'elle exprime à la fois un moyen de valorisation des produits locaux mais aussi une méthode de traitement des polluants présents dans les eaux usées et plus particulièrement les métaux lourds.

## **II-2/. HYPOTHESES :**

---

Plusieurs auteurs ont eu à effectuer des travaux relatifs à la fabrication du charbon avec des matières premières différentes mais aussi sous différents modes d'activation (physique, chimique, ou les deux). Pour chacun des modes d'activation, des chercheurs ont eu à étudier dans leurs travaux l'influence des différents paramètres opératoires. Certains de ces travaux sont énumérés ci-dessous et serviront de base à l'élaboration de notre méthodologie de synthèse des charbons actifs.

**Ting Yang et al (2003)** ont préparé des charbons actifs à partir de noix de pistache par activation physique sous un flux de CO<sub>2</sub> des matières premières. Ils ont dans leurs travaux, étudié les effets des variables de préparation (température, durée d'activation,..) sur la structure des pores du charbon actif produit mais aussi l'optimisation de ces paramètres

opératoires. A l'issue de ces travaux, il ressort que la température et la durée d'activation sont les paramètres importants qui influent sur le charbon obtenu. En effet, l'accroissement de la durée d'activation augmente d'une part le pourcentage de matières volatiles, donc diminue le rendement en charbon actif de l'échantillon considéré mais d'autre part rend plus importante la réaction entre le carbone et le CO<sub>2</sub>. La température d'activation entraîne les mêmes effets que la durée d'activation.

Pour mieux répondre aux objectifs attendus, une étude approfondie sur beaucoup d'articles a été menée sur la méthodologie de fabrication du charbon actif et son utilisation dans le traitement des eaux polluées. Ces différents travaux effectués à partir de diverses espèces constituent d'ailleurs la base fondamentale de notre procédure expérimentale de préparation des charbons actifs.

### **II-2.1/. IDENTIFICATION DES MATIERES PREMIERES :**

La première phase du travail consiste à identifier de manière originale les espèces susceptibles d'être exploitées comme matières premières dans notre processus de synthèse. A cet effet, le choix des espèces s'est porté sur la coque du fruit du kapokier ou fromager et la coque d'arachide.

Ce choix se justifie par le fait que les charbons seront produits de façon moins onéreuse et seront dotés d'une double particularité :

- pas de recyclage
- application énergétique



**Figure 2 : Coque de kapok**



**Figure 3 : Coque d'arachide**

### **II-2.2/. CHOIX DU MODE D'ACTIVATION :**

L'hypothèse de base est le choix du mode d'activation qui sera adopté dans la phase expérimentale. Du fait de la plus grande consommation d'énergie qu'exige l'activation physique mais aussi sa mise en œuvre difficile et chère, notre synthèse de charbon actif se réalisera par activation chimique. Les produits chimiques souvent utilisés dans ce cas sont : l'acide phosphorique, le chlorure de zinc, la soude.

### **II-2.3/. EFFLUENTS A TRAITER :**

Les échantillons d'eaux usées proviennent des rejets industriels de la société TAN ALIZ. L'étude concerne principalement le traitement des métaux lourds présents dans ces eaux polluées. Les métaux ciblés dans cette étude sont le chrome, le cuivre et le Nickel. Ce choix est fortuit et simplement guidé par l'objectif de produire des adsorbants moins onéreux que les charbons actifs industriels.

### **III/. MATERIELS ET METHODES**

## **METHODOLOGIE DE TRAVAIL**

---

Dans la perspective de fournir une méthode expérimentale efficace de traitement des métaux lourds dans les eaux usées, nous avons choisi de mener nos travaux en trois phases :

- la recherche documentaire sur les méthodes de préparation du charbon actif et son utilisation dans le traitement de l'eau. Cette partie a fait l'objet des précédentes hypothèses de travail ;
- la préparation du charbon actif au LBEB ;
- l'étude de la capacité d'adsorption des métaux lourds des charbons produits au laboratoire de contrôle des pollutions et procédés de traitement des eaux (LCP-EAU).

Le charbon actif produit par les industries n'étant pas toujours à la portée de nombreux usagers du secteur de traitement des eaux, il est plus intéressant de songer à parer à cette situation. L'idée de ces recherches est donc d'arriver à mettre au point un procédé de fabrication des charbons actifs avec des biomasses locales facilement accessibles et qui puissent aussi satisfaire nos besoins de traitement des eaux usées et particulièrement l'adsorption des métaux lourds.

A partir de la recherche bibliographique préalablement effectuée, il est question dans un premier temps, de présenter les méthodes de préparation des charbons actifs s'appuyant sur différents mécanismes d'activation notamment:

- le mode d'activation chimique ;
- le mode d'activation physique ;
- la combinaison des deux précédents modes.

L'énumération de ces différentes méthodes est suivie d'une étape de caractérisation des charbons actifs. Cette phase de caractérisation a pour objectif de faire ressortir les propriétés adsorbantes des charbons devant être produits.

Dans la dernière étape du travail, il s'agit d'étudier l'efficacité des charbons actifs c'est-à-dire leur capacité d'adsorption des métaux lourds présents dans les eaux usées collectées et ce, par analyse spectroscopique au laboratoire de traitement des eaux.

### **III-1/. FABRICATION DES CHARBONS ACTIFS :**

---

#### **MATERIELS A UTILISER AU LBEB**

- une étuve
- un broyeur
- des tamis
- une balance
- un régulateur de température (four)
- des creusets
- des béchers

#### **METHODES A EMPLOYER.**

La préparation des charbons actifs nécessite la prise en compte d'un ensemble de paramètres importants, lesquelles permettent une meilleure caractérisation des produits obtenus (CA). Ces paramètres opératoires se résument aux suivants :

- les paramètres thermiques (vitesse de montée en température du four à pyrolyse, température finale du four)
- le temps de séjour de l'échantillon dans le four
- la nature et la concentration de l'activant chimique utilisé
- la nature de la matière première et sa granulométrie initiale
- la nature de l'atmosphère dans le four (inerte ou oxydante)
- la température finale de pyrolyse
- l'épaisseur de la matière première dans le récipient placé dans le four.

Nous ne pouvons étudier l'influence de tous ces paramètres, la durée d'un tel travail étant incompatible avec la durée du stage.

Dans cette partie, il s'agit de présenter les différentes méthodes de préparation des charbons actifs :

- ❖ un charbon produit sans activation ;
- ❖ des charbons synthétisés sous différents modes d'activation.

### **III-1-1/. CHARBON SANS ACTIVATION :**

La fabrication d'un tel charbon permet d'apprécier la différence entre un charbon non activé et un charbon activé.

Après les phases de prétraitement c'est-à-dire la collecte, le séchage, le broyage et le tamisage, la matière est recueillie dans des creusets puis introduit dans un four (régulateur de température). La température de pyrolyse est fixée à 500°C et le produit est maintenu à cette température pendant près d'une à trois heures pour permettre d'éliminer les impuretés relatives à la carbonisation (formation de goudrons,...).

### **III-1-2/. PREPARATION PAR ACTIVATION :**

Quelque soit le mode d'activation envisagé, la préparation des charbons actifs passe nécessairement par des étapes préliminaires (collecte, broyage, granulométrie,...). Ces opérations sont suivies d'une étape thermique (carbonisation de la matière) et enfin des traitements supplémentaires ou de purification du produit obtenu (lavage, séchage, stockage...).

### **III-1-2-1/. PREPARATION PAR ACTIVATION CHIMIQUE :**

La procédure expérimentale pour la fabrication du charbon actif par activation chimique commence par une étape de prétraitement des matières premières choisies. Ce prétraitement a pour but de mieux préparer la phase de pyrolyse. Il s'agit d'abord, après la phase de collecte de mener un séchage au soleil ou avec une étuve de manière à permettre un broyage efficace des précurseurs. Le but de ce broyage est d'optimiser la surface de contact du charbon ultérieurement produit avec les polluants. Il s'en suit une opération granulométrique (tamisage) pour retenir les particules de taille souhaitée. Les particules sélectionnées sont ensuite séchées de sorte à réduire l'humidité des échantillons et ce, jusqu'à l'obtention d'une masse constante pour chaque échantillon.

Ces opérations préliminaires sont suivies de la phase d'activation qui repose principalement

sur une imprégnation et une carbonisation de l'échantillon considéré. L'imprégnation permet de réduire au minimum la formation des goudrons pendant la pyrolyse. En d'autres termes, elle favorise la formation de la porosité lors de l'activation thermique. L'imprégnation est faite avec des agents chimiques dont les plus utilisés sont l'acide phosphorique, le chlorure de zinc, la potasse, ... L'agent chimique agit en tant que catalyseur acide entraînant les ruptures de liaisons des biopolymères (cellulose, lignine et hémicellulose) et permettant ainsi le départ de matières volatiles à de plus faibles températures ; l'hydrolyse partielle des constituants des matières premières facilite ainsi la décomposition thermique à plus basse température. Le procédé d'imprégnation consiste d'abord à préparer une solution sous différentes concentrations avec l'agent chimique considéré puis de faire un malaxage avec l'échantillon préalablement broyé. Le fait d'opérer avec différentes concentrations permet de savoir ultérieurement celle pour laquelle l'adsorption des métaux lourds est plus efficace. Ce mélange est ensuite séché pendant 2 heures à l'étuve avant la phase de pyrolyse. La deuxième partie de l'étape d'activation consiste en une carbonisation ou pyrolyse lente du produit imprégné. Elle est réalisée dans un four (régulateur de température) jusqu'à une température avoisinant 500-600°C. Le processus d'activation s'achève par un maintien de l'échantillon à la température finale pendant une durée d'1 à 3 heures pour permettre l'élimination complète des impuretés issues de la pyrolyse de l'échantillon. Pour rendre inerte l'atmosphère du four, l'opération de carbonisation est menée dès le début sous un flux d'azote pendant toute la durée de la carbonisation.

La procédure de fabrication du charbon actif se termine par des traitements supplémentaires effectués sur les produits de pyrolyse. Il s'agit d'abord de collecter et de refroidir l'échantillon obtenu après carbonisation puis de procéder au lavage. Selon que l'agent d'imprégnation est l'acide phosphorique, le chlorure de zinc ou la potasse, le lavage se fait respectivement avec la soude 0,1N, l'acide chlorhydrique 0,1N pour éliminer l'agent chimique résiduel et éventuellement les oxydes métalliques formés pendant le processus de carbonisation. Le lavage se poursuit répétitivement avec de l'eau distillée jusqu'à la neutralisation de la solution (pH de la solution entre 6 et 7). Le produit est ensuite séché à environ 110°C pendant 24 heures puis conservé pour des usages ultérieurs.

### **III-1-2-2/. PREPARATION PAR ACTIVATION PHYSIQUE :**

Les étapes préliminaires de la synthèse sont identiques à celles relatives à la préparation par activation chimique. Cependant à la différence de la méthode d'activation chimique, l'activation physique des précurseurs est essentiellement thermique.

Après la phase préliminaire, l'échantillon subit une carbonisation dans un four (régulateur de température) à une température de l'ordre de 400 à 600°C. Cette opération a pour but l'élimination de composés organiques dans la structure du charbon. Pour un meilleur développement des pores, on procède à l'activation de l'échantillon. Cette activation consiste en une nouvelle combustion de la matière première et se fait à de hautes températures (800 à 1100°C) dans un courant d'air ou de vapeur d'eau, injectés sous pression (oxydation contrôlée) ; ceci a l'avantage de permettre la formation d'un nombre important d'alvéoles microscopiques sur la surface du charbon augmentant ainsi de façon abondante son pouvoir d'adsorption. Cette seconde phase thermique conduit à l'ouverture des pores et à l'obtention d'une très grande surface spécifique (entre 500 et 3000 m<sup>2</sup>/g), alors que le composé original n'a, en général, qu'une surface spécifique faible (de 50 à 250 m<sup>2</sup>/g).

La phase d'activation thermique est suivie d'une phase de purification de la matière carbonisée concernant le lavage du charbon avec l'eau distillée, le séchage et la conservation.

### **III-1-2-3/. PREPARATION UTILISANT LES DEUX MODES D'ACTIVATION :**

#### **Carlos Moreno-Castilla et al (2001)**

Ce mode de préparation se distingue des précédents par le fait qu'il fait intervenir aussi bien une phase d'imprégnation que des phases thermiques.

La biomasse collectée subit les mêmes traitements préliminaires que dans les méthodes précédemment exposées ; ils sont d'abord séchés dans une étuve à 110°C puis broyés et tamisés avant la première phase thermique de ce procédé de fabrication du charbon actif.

Les matières séchées obtenues sont ensuite carbonisées pendant une heure à 350°C sous un flux d'air (près de 300 cm<sup>3</sup>/mn) avant l'étape d'activation chimique. La phase d'activation chimique est précédée d'un broyage et d'un tamisage des produits de la précédente carbonisation. L'activation chimique proprement dite dans cette méthode commence par une imprégnation chimique de l'échantillon de matières carbonées avec comme agents activants la potasse (KOH) ou l'acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). L'échantillon est mélangé avec une solution de potasse ou d'acide phosphorique à des proportions variables de manière à déterminer celle qui serait la plus optimale pour la préparation d'un charbon actif doté d'intéressantes propriétés d'adsorption. La phase d'imprégnation est suivie d'un séchage de l'échantillon en vue d'une nouvelle carbonisation. Celle-ci est réalisée dans le même four sous un flux d'azote de 300cm<sup>3</sup>/mn à 300°C et pendant 3 heures. L'étape thermique de ce procédé de préparation (mettant en jeu les deux modes d'activation) est finalement achevée par une dernière

carbonisation de l'échantillon à une température élevée de 800°C pendant 2 heures en atmosphère inerte.

Le processus de fabrication du charbon actif se termine par des opérations de purification des produits obtenus. Ces opérations consistent principalement en des lavages à l'acide et à l'eau distillée. Le lavage se fait d'abord à l'acide avec une solution d'acide chlorhydrique HCl 0,1N (1g de charbon/ 25 cm<sup>3</sup> de la solution) puis avec de l'eau distillée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'ions chlorures (neutralité du mélange).

**NB : Pour des raisons d'ordres matériels (broyeur, achat de gaz inerte), la préparation des charbons actifs n'a pas pu être réalisée durant ce stage.**

### **III-2/. METHODES DE CARACTERISATION DES PROPRIETES ADSORBANTES :**

---

La caractérisation des charbons actifs est réalisée en termes de surface spécifique (mesurée par la méthode BET), d'indice d'iode (indicateur de la capacité du charbon à adsorber les molécules de faibles poids moléculaires) et d'indice de bleu de méthylène (indicateur de la capacité du charbon à adsorber les moyennes et grosses molécules organiques). Cette caractérisation permet de mieux définir les propriétés adsorbantes des charbons actifs pour le traitement des eaux polluées.

Les propriétés adsorbantes des charbons actifs vis à vis de molécules en solution sont souvent fonction de la solubilité de ces dernières. La présence de groupements fonctionnels (carboxyle, carbonyle, hydroxyle, amine, amide, ..) influe également sur la polarité des molécules et donc sur les capacités d'adsorption. La configuration et la taille des molécules susceptibles d'être adsorbées peuvent également intervenir au niveau des capacités d'adsorption et de la cinétique.

L'évaluation des performances d'un charbon actif pour l'adsorption d'un polluant est effectuée à partir de sa caractérisation en termes de surface BET et d'indice d'iode.

Les performances potentielles d'un charbon actif sont indiquées par sa surface spécifique, c'est-à-dire l'étendue de la surface (externe et interne) accessible par unité de masse du solide, exprimée en m<sup>2</sup>/g. Pour apprécier la bonne qualité d'un charbon actif, ce dernier doit disposer d'une importante surface mais surtout d'un volume spécifique élevé et une répartition adéquate de ce volume par taille de pore compatible avec l'adsorbat considéré.

Pour qualifier l'aptitude d'un charbon à une application donnée, différents tests standards d'adsorption sont définis. Pour le cas du traitement des eaux, des tests d'adsorption en milieu aqueux sont réalisés avec des polluants modèles.

Il est d'usage, pour la détermination de la surface totale, du volume effectif et de la répartition de la porosité par taille de pore, d'utiliser l'adsorption en phase vapeur. Les théories associées à ce mode sont celles complémentaires de BET et de DR.

Nous débuterons ce paragraphe par une présentation rapide des modèles BET et DR avant de passer à la présentation des différents tests utilisés le plus souvent pour caractériser les charbons actifs.

### **III-2-1/. THEORIES BRUNAUER-EMMETT-TELLER (BET) ET PROTOCOLE DE MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE DES CHARBONS :**

#### **1/. MODELE THEORIQUE :**

Depuis la publication, en 1938, par Brunauer, Emmett et Teller de leur extraordinaire modèle d'adsorption de vapeur sur des solides, la théorie de BET a fait l'objet de bien des publications, d'utilisations mais aussi de critiques. Dans le développement qui suit, nous avons supposé le cas général qui est celui de l'adsorption par couche multimoléculaire (adsorption multicouche).

La connaissance des limites de la théorie de BET et sa bonne utilisation pour l'analyse de la structure des solides poreux nécessite une bonne définition de l'ensemble des hypothèses régissant cette théorie.

La surface spécifique ou surface BET (en  $\text{m}^2/\text{g}$ ) est la surface totale (accessible à la molécule d'azote) par unité de masse de charbon. Elle est généralement obtenue par la méthode BET qui est basée sur la capacité d'adsorption (en phase vapeur) d'azote à 77 K et l'encombrement stérique de la molécule d' $\text{N}_2$ . On considère ici que l' $\text{N}_2$  est suffisamment petit pour accéder à la quasi-totalité du réseau poreux. L'aire d'encombrement d'une molécule d'azote est de  $16,2 \text{ \AA}^2$ . Le modèle de BET est basé sur l'étude cinétique du mécanisme d'adsorption/désorption à température constante. Lorsque l'adsorption se déroule à la pression partielle P d'adsorbat, le nombre de molécules,  $N_0$ , équivalent à l'état de saturation de la vapeur ( $P_0$  ou  $P_S$  étant la pression de saturation à la température d'essai) est lié à celui, N, contenu dans le mélange gazeux par :  $N/N_0 = P/P_0$ .

Les limites de la théorie de BET viennent des hypothèses sur lesquelles elle est basée :

- le modèle ne prend pas en compte l'hétérogénéité des surfaces du solide, ce qui affecte principalement les interprétations dans les cas de faibles pressions ;
- le modèle ne prend pas en compte les interactions entre particules d'une même couche (interactions latérales), alors que celles-ci sont d'autant plus importantes que la pression est élevée.

## **2/. VALIDITE DE LA THEORIE DE BET EN FONCTION DE LA STRUCTURE DU SOLIDE :**

La théorie de BET permet de déterminer la surface spécifique d'une matière solide avec une précision plus ou moins bonne selon le type de porosité en présence. Trois cas sont à distinguer :

### **- Solides mésoporeux ou macroporeux**

Pour ce cas dont les isothermes correspondant sont de type II ou IV (cf. § 1.1.5), la théorie de BET est, dans l'état actuel de nos connaissances, la plus précise en détermination de surface spécifique. Cette précision jugée très bonne par la plupart des utilisateurs du modèle est également atteinte avec des solides non poreux.

### **- Solides mésoporeux ou macroporeux, avec faibles interactions**

Pour les solides mésoporeux ou macroporeux ayant une faible affinité avec l'adsorbat, il est impossible de donner avec une bonne précision la valeur de surface spécifique à partir du modèle BET. Deux raisons principales, à effets cumulés, sont à mentionner :

- la proportion d'azote adsorbée est généralement trop faible, si bien que le choix d'un bon domaine de validité pour le modèle reste incertain ;
- les interactions de faibles énergies sont caractérisées par de faibles valeurs de  $K_{BET}$  (voisines de 1). Dans ces conditions, on montre que les variations de  $K_{BET}$ , aussi petites soient-elles, se traduisent de façon sensible par des variations du volume monocouche  $V_m$  obtenu à partir du modèle.

La façon la plus simple de contourner cette difficulté est de changer d'adsorbat, de manière à accroître les interactions adsorbant-adsorbat.

### **- Solides microporeux**

La signification physique des résultats obtenus, par application du modèle sur des solides microporeux, peut être fortement affectée. En effet, le diamètre moyen des micropores (« 1 nanomètre) est du même ordre de grandeur que celle de la molécule d'azote. Il apparaît donc impossible d'obtenir, pour une bonne partie du volume poreux, la multicouche indispensable à l'application de la théorie [10].

Des études menées par Brunauer et Dubinin ont montré qu'à ce stade, il est indispensable de distinguer deux catégories de solides microporeux :

- les solides de diamètre de pores supérieur à 1 nm pour lesquels le modèle BET serait

parfaitement applicable

- les solides pour lesquels une proportion représentative de pores a un diamètre inférieur à 1 nm et, qui ne se prédisposeraient pas au modèle BET. Pour ces solides, il est recommandé d'utiliser le modèle de Dubinin et Radushkevich développé plus loin.

### **3/. PROTOCOLE DE MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE PAR LA METHODE BET :**

La surface spécifique ou surface BET (en  $m^2/g$ ) est la surface totale (accessible à la molécule d'azote) par unité de masse de charbon. Elle est généralement obtenue par la méthode BET qui est basée sur la capacité d'adsorption (en phase vapeur) d'azote à 77 K et l'encombrement stérique de la molécule d' $N_2$ . On considère ici que l' $N_2$  est suffisamment petit pour accéder à la quasi-totalité du réseau poreux. L'aire d'encombrement d'une molécule d'azote est de  $16,2 \text{ \AA}^2$ . L'appareil utilisé est le Quantasorb. Ce protocole est une application de la norme NF X 11-621.

Le test est effectué sur un lit d'environ 0,1 g de particules solides (adsorbant) à pression atmosphérique. Le corps adsorbé (adsorbat) est de l'azote mis en mélange avec de l'hélium (gaz vecteur), avec un rapport volumique azote/hélium égal à 3/7. Le lit subit auparavant un balayage à l'azote pur, à température moyenne (120 - 300°C) pendant 0,5 à 2 h. Cette étape dite de « dégazage » permet de débarrasser le solide des impuretés qui occuperaient les pores.

Le principe de la mesure consiste à remplir le vide interne du lit avec de l'azote liquide provenant du mélange gazeux azote-hélium et à mesurer la composition finale de ce mélange. On procède en pratique par immersion du lit fluidisé (sous flux du mélange azote/hélium) dans de l'azote liquide, afin de provoquer la condensation, à 77° K, de l'azote contenu dans le mélange.

Deux détecteurs thermoélectriques, un en entrée et un en sortie, permettent de comparer les compositions du mélange avant et après passage dans le lit de particules durant l'adsorption (ou désorption). L'évolution du phénomène dans le temps se schématise par des courbes en cloche. L'aire de chaque courbe en cloche est proportionnelle à la quantité d'azote adsorbée (ou désorbée). Pour le calcul, on utilise la courbe de désorption car elle est moins perturbée par le changement d'état. L'étape de calibrage est la reproduction d'une courbe de désorption, par injection (à partir d'une seringue) d'un volume donné d'azote pur en sortie du mélange gazeux. Elle permet de connaître le coefficient de proportionnalité entre le volume d'azote désorbé et le signal mesuré.

#### **III-2-2/. 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.

## **1/. APPAREILLAGE ET REACTIFS**

- 1 balance (au 1/10000 près)
- 1 bécher en verre de 1000 ml
- 1 entonnoir
- papier filtre sans cendre n° 1 11 (Sté DURIEUX)
- 1 fiole erlenmeyer en verre de 100ml
- 1 burette de 25 ml (au 1/20 de ml)
- 2 pipettes : une de 10 ml et un de 20 ml
- 1 chronomètre
- 1 solution titrée d'iode 0,2 N (Tritisol)
- 1 solution titrée de thiosulphate de sodium (NaiSiOs) 0,10 N
- 1 agitateur magnétique et des barreaux aimantés

## **2/. PROCEDURE**

Dans un bêche de 100 ml, on pèse environ  $m = 0,2$  g de charbon préalablement séché à l'étuve 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 mn.

On filtre le mélange sur papier filtre sans cendre 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  $V_{thio}$  le volume en ml de thiosulphate juste nécessaire.

L'indice d'iode exprimé en mg/g est donné par la relation suivante :

$$\text{Indice d'iode (mg/g)} = \frac{25,4 \times (20 - V_{thio})}{m}$$

On admet que les molécules d'iode sont adsorbées au sein des pores du charbon sous forme d'une

couche mono-moléculaire et que les pores de taille inférieure à 1 nm ne sont accessibles par l'iode en solution.

### **III-2-3/. INDICE DE BLEU DE METHYLENE :**

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. En pratique, on l'exprime en mg/100 g de charbon. La procédure utilisée est celle de la méthode CEFIC.

#### **1/. APPAREILLAGE ET REACTIFS**

- 1 balance (au 1/1 0000 près) ;
- 1 bécher 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 (solide divisé) ;
- une solution d'acide acétique à 0,25 % (v/v) max.

#### **2/. PREPARATION DE LA SOLUTION TEST :**

Dissoudre l'équivalent de 1,2 g de bleu de méthylène pur dans 1 dm<sup>3</sup> 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 11 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.

### **3/. PROCEDURE :**

Mettre la poudre de charbon (granulométrie inférieure 0,1 mm) à sécher à 105°C jusqu'à la stabilisation de la niasse.

Mettre en contact exactement 0,1 g de charbon échantillonné avec 25 ml de la solution de bleu de méthylène dans un erlenmeyer, fermer le flacon et agiter le mélange jusqu'à la décoloration.

Ajouter à la burette 5 ml de la solution de bleu de méthylène et agiter jusqu'à décoloration.

Reprendre l'étape précédente jusqu'à ce qu'on n'observe pas de décoloration après 5 minutes d'agitation puis relever le volume total de solution test qui y a été ajouté.

Reprendre le test pour confirmer le résultat obtenu.

Le volume, en ml, de la solution de bleu de méthylène qui vient d'être décoloré est l'indice de bleu de méthylène. L'expression en mg/g est donnée par calcul.

Certaines méthodes utilisent pour la mesure de la concentration de bleu de méthylène la spectroscopie UV- visible. La molécule de bleu de méthylène réalise une absorption maximale, dans le domaine visible, à la longueur d'onde de 664 nm. En solution, cette molécule se présente sous forme de micelles dont chaque élément occupe une surface d'encombrement de 120 Å<sup>2</sup>.

### **III-2-4/. ISOTHERMES STANDARDS D'ADSORPTION :**

C'est une étude cinétique qui relie la quantité maximale de soluté retenu à la quantité d'adsorbant et à la concentration initiale de soluté. C'est une bonne base pour développer les procédés d'évaluation d'un charbon actif. Sur un charbon destiné au traitement des eaux, on étudie aussi bien des isothermes en phase vapeur que des isothermes en phase liquide.

#### **1/. ISOTHERME D'ADSORPTION EN PHASE VAPEUR :**

La détermination de la surface totale, du volume spécifique ou de la répartition porosimétrique par taille de pore, se fait à partir de tests d'adsorption d'azote en phase vapeur. Les différentes isothermes d'adsorption d'une phase vapeur ont été classées, selon leur forme. Cette classification nous permet de déterminer, pour le charbon testé, le type des pores majoritairement présents (micro, méso ou macropores) et l'intensité des interactions entre l'adsorbant et la molécule d'azote.

## **2/. METHODE D'EVALUATION DES PERFORMANCES DES CA PAR ABSORPTION LIQUIDE DE POLLUANTS TYPES**

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, le traitement des données cinétiques issues de l'expérimentation est basé sur un mode monocouche de soluté.

Tenant compte de la nature des charges polluantes visées, il suffit de réaliser des isothermes d'adsorption à partir de différentes solutions types. Les polluants pouvant être utilisés sont de l'ammoniaque dissout, des acides gras lourds, des acides gras volatiles, et des amines.

La procédure expérimentale employée est celle de la méthode CEFIC. Les particules de charbon sont mises en contact sous agitation pendant un certain temps avec la solution à tester. Pour chaque, il est choisit un temps de contact suffisamment long pour que l'équilibre ou un état de référence bien défini soit atteint. Ensuite, le résidu carboné est filtré et l'on détermine la concentration résiduelle par la méthode d'analyse appropriée (dosage acido-basique, chromatographie, spectrophotométrie). Une isotherme reliant cette concentration et la quantité de solide est ensuite tracée.

## **III-3/. ETUDE DE L'EFFICACITE DES CHARBONS ACTIFS DANS LE TRAITEMENT DES METAUX LOURDS**

---

L'efficacité des charbons actifs est évaluée par rapport à la capacité de ces derniers à adsorber les impuretés présents dans les effluents. Cette capacité d'adsorption se définit comme étant la quantité maximale de solutés que l'adsorbant peut fixer dans des conditions déterminées (température, pression, concentration, ...). Le principal facteur déterminant de cette capacité est la porosité.

### **NOTION D'ADSORPTION :**

L'adsorption est un phénomène physique par lequel un solide (adsorbant) fixe des molécules d'un corps (adsorbat) de phase liquide ou gazeuse. Les molécules sont attirées et retenues plus ou moins fortement sur les parois internes et externes de l'adsorbant du fait de l'un ou l'autre des phénomènes suivants :

- leur hydrophobicité ;
- des forces de Van-Der-Waals ;

- l'attraction électrostatique à des sites chargés (en pratique, les charbons actifs sont chargés négativement) ;
- de façon occasionnelle, des liaisons chimiques ;
- leur taille.

Le traitement d'effluents aqueux par des charbons actifs est basé sur une adsorption sélective des polluants en présence. Cette sélectivité est fonction de l'interaction adsorbant-adsorbat qui elle, caractérise l'énergie de liaison entre l'adsorbant et l'adsorbat. Les corps prioritairement adsorbés présentent vis-à-vis du solide, une interaction plus forte.

En pratique, les tests d'adsorption ont lieu à température constante et les données expérimentales résultant sont présentées sous la forme d'un graphique désigné par isothermes d'adsorption.

### **MATERIELS A UTILISER AU LCP-EAU**

- des béchers
- des pipettes
- des fioles erlenmeyer
- un réfrigérateur
- une plaque chauffante
- un spectromètre d'absorption atomique

### **METHODE A EMPLOYER**

Les opérations préliminaires ayant trait à l'étude de la capacité d'adsorption des charbons actifs par rapport aux métaux lourds requièrent une phase d'échantillonnage, de prétraitement des échantillons ainsi que d'analyse des métaux lourds. Les métaux lourds étudiés à cet effet sont le Cuivre, Chrome et le Nickel. Les échantillons utilisés ont été collectés à TAN ALIZ et concernent les eaux usées issues de leurs diverses activités.

### **III-3-1/. PHASE D'ECHANTILLONNAGE :**

Parmi toutes les formes de métal (métal total, métal dissout, métal en suspension, métal

extractible en milieu acide, voir **Annexe III pour les définitions**), celle généralement recherchée est le métal total. Pour cela, les échantillons sont prélevés dans des flacons contenant de l'acide nitrique très pur (exempt de traces de métaux). Pour des échantillons alcalins comme dans le cas échéant (pH=7,7), on utilise 5 ml d'acide dilué avant la conservation au frais (+4°C).

### **III-3-2/. PHASE DE PRETRAITEMENT DES ECHANTILLONS AVANT ANALYSE :**

Tout échantillon contenant des particules organiques ou inorganiques doit faire l'objet d'un traitement préalable par attaque acide (digestion) avant dosage. La digestion des échantillons se fait avec l'acide nitrique concentré (HNO<sub>3</sub>) et la procédure est présentée ci-dessous :

- Prise d'essai de 100 ml
- Transvaser dans un erlenmeyer de capacité 150 ml, muni de bouchon à vis
- Ajouter quelques billes de verre
  
- Sous une hotte, ajouter 5ml HNO<sub>3</sub> concentré
- 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'erlenmeyer avec de l'eau déminéralisée et ajouter encore de l'acide et continuer la digestion
- Faire un bilan avec de l'eau déminéralisée dans les mêmes conditions
- Après refroidissement, transférer l'échantillon dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée
- Bien mélanger et prendre une portion de cet échantillon pour l'analyse

Des solutions étalons de 1 mg/l, 3 mg/l et 6 mg/l ont été préparées à partir de solutions étalons de 1g/l pour les trois métaux lourds choisis (Cu, Cr, Ni) afin d'étudier l'absorbance des différentes solutions. Cette opération a l'avantage de permettre d'étudier la fiabilité de l'appareil ; d'où l'usage de solutions aux concentrations connues. Ensuite, le travail consiste à étudier la concentration des différents métaux dans les échantillons d'eaux usées que nous avons collectés. Les résultats de ces tests ainsi que l'analyse par rapport aux normes sur les eaux usées sont présentés dans le chapitre suivant.

### **III-3-3/. ANALYSE DES ECHANTILLONS APRES MISE EN CONTACT AVEC LE CHARBON ACTIF :**

Une fois connues les concentrations des différents métaux lourds dans les eaux usées collectées, la suite du travail consistera à mélanger les effluents avec les charbons actifs produits puis d'étudier à nouveau les concentrations des différents métaux lourds sélectionnés. Pour ce faire, il convient de distinguer en fonction du type de charbon actif produit les méthodes de traitement suivantes :

- ◆ le CAP est incorporé dans les échantillons sous forme de barbotine à l'état de suspension concentrée se dispersant bien dans le liquide et laissé en contact pendant 15 à 60 minutes sous bonne agitation. Les charbons actifs en poudre offrent une excellente cinétique et un niveau d'activation élevé propre à éliminer de nombreux polluants ;
- ◆ L'utilisation d'un CAG, installé sous forme de lit filtrant au sein du bassin biologique, consistera à faire percoler l'effluent à travers ce lit filtrant et à mettre ainsi à profit la macroporosité naturelle du matériau. Cette caractéristique des charbons actifs en grain favorise en effet la sédentarisation bactérienne et donc la dégradation des matières organiques contenues dans l'eau, même lorsque la température de celle-ci est basse (inférieure à 10°C pendant plusieurs mois). La réduction de la quantité de carbone organique induite réduit à son tour les risques de croissance de biofilm dans les réseaux, offrant une meilleure stabilité organique de l'eau traitée.

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 (Cuivre, Chrome, Nickel) par les charbons actifs préparés à partir des biomasses locales préalablement retenues (coque d'arachide, coque de kapok).

**Cependant, du fait des manquements énumérés pour la phase de préparation des charbons actifs, cette phase d'étude d'adsorption des métaux lourds par des charbons actifs n'a pas pu être menée puisqu'elle est relative à la synthèse de ces derniers.**

## **IV/. RESULTATS, ANALYSES ET DISCUSSIONS**

Les difficultés matérielles rencontrées lors de la phase de préparation des charbons actifs font que les résultats présentés dans ce chapitre ne tiennent compte que de la première phase d'analyse des métaux lourds (Chrome, Cuivre, Nickel). Cette phase d'analyse suit l'étape préalablement effectuée de prétraitement des échantillons d'eaux usées collectées.

Après vérification de la fiabilité des résultats que pourraient fournir le spectromètre d'absorption (avec des solutions étalons de concentrations 1 mg/l, 3 mg/l et 6 mg/l), les échantillons d'eaux polluées sont analysés au moyen de l'appareil. Les résultats de cette première étape d'analyse des métaux lourds se présentent comme suit :

Métaux lourds	Chrome (Cr)	Cuivre (Cu)	Nickel (Ni)
Concentration (mg/l)	3,25	0,04	0,13

**Tableau 1 : Analyse des métaux lourds**

Le tableau qui suit donne les normes permises pour les différents métaux lourds présents dans les eaux usées notamment dans le domaine d'utilisation de l'agriculture.

Métaux lourds	Chrome (Cr)	Cuivre (Cu)	Nickel (Ni)
Concentration (mg/l)	0,1	0,2	0,2

**Tableau 2 : Normes sur les rejets de métaux lourds**

L'analyse des différents résultats laisse voir que les quantités de cuivre et de nickel présents dans les eaux usées brutes (avant le prétraitement) sont conformes aux normes exigées contrairement à la quantité de chrome qui dépasse de loin la valeur permise.

Les échantillons prélevés présentent ainsi une forte teneur en chrome. C'est à ce niveau d'usage des charbons actifs peut intervenir de manière à ramener cette teneur en chrome à une valeur satisfaisant aux normes indiquées.

## **V/. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES**

Le but de ce travail était d'arriver à mettre au point un mécanisme efficace de traitement des eaux polluées utilisant des charbons actifs fabriqués avec des moyens facilement accessibles. Du fait de l'indisponibilité du matériel initialement prévu pour le déroulement des activités durant ce stage, les travaux ont surtout consisté en des recherches documentaires, lesquelles ont permis de faire ressortir les principales étapes mais aussi l'influence de certains paramètres intervenant dans la synthèse des charbons actifs.

Les recherches effectuées ont montré diverses méthodes de synthèse des charbons actifs mises en évidence par les différents procédés d'activation :

- une méthode de fabrication par activation chimique caractérisée par une première phase d'imprégnation des matières premières avec des produits déshydratants (acide phosphorique, chlorure de zinc, potasse) et une seconde phase de carbonisation sous un flux de gaz inerte à des températures de l'ordre de 400 à 600°C ;
- une méthode de fabrication par activation physique, essentiellement thermique, caractérisée par une double phase de carbonisation sous flux de gaz inerte ; la première étape s'effectue à des températures modérées (environ 500 à 600°C) et la deuxième est menée avec de fortes températures (environ 900 à 1100°C).

Il ressort aussi des recherches bibliographiques l'influence notable de certains paramètres de préparation des charbons actifs (température d'activation, la durée d'activation, l'imprégnation chimique éventuelle) sur le développement de la structure des pores. En effet :

- la température d'activation agit sur l'accroissement de la surface des pores ;
- la durée d'activation doit être juste suffisante (entre 1 et 3 heures) ; les longues durées entraînent un élargissement des pores alors que les courts temps d'activation mènent à une combustion incomplète ;
- l'imprégnation chimique éventuelle des précurseurs permet un accroissement de la surface spécifique du charbon.

Il est aussi apparu au cours des recherches effectuées que les capacités d'adsorption des charbons actifs sont fonction de l'espèce végétale d'origine et d'autre part, de l'encombrement stérique des molécules à adsorber. La caractérisation des principales

propriétés adsorbantes des charbons actifs se fait en termes de surface spécifique, de volume effectif et de répartition porosimétrique par taille de pores. Pour ce faire, la méthode BET, l'indice d'iode et le bleu de méthylène sont les différents tests qui sont d'usage dans de nombreux procédés de détermination de capacités adsorbantes des charbons actifs.

L'analyse faite après prétraitement des eaux usées collectées a montré une présence excessive de chrome. Cette quantité de chrome pourrait être ramenée à une valeur répondant aux normes relatives aux eaux usées et ce, par adsorption sur du charbon actif préalablement synthétisé.

Cependant, pour une appréhension plus évidente des conditions de préparation mais aussi de détermination des capacités adsorbantes des charbons actifs, il serait plus intéressant d'étudier aussi l'influence d'autres paramètres notamment :

- le flux de gaz activant lors de la pyrolyse ;
- les propriétés physico-chimiques des matières premières utilisées ;
- l'encombrement stérique des molécules à adsorber.

## **VI/. BIBLIOGRAPHIE**

## OUVRAGES ET ARTICLES

---

- ✿ AHMADPOUR and D. D. Do, *The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation*, Department of Chemical Engineering, University of Queensland, Brisbane, Qld 4072, Australia, 12 June 1997
  
- ✿ Abdel-Nasser A. El-Hendawy , S.E. Samra , B.S. Girgis , *Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs*, *Colloids and Surfaces, Chemistry Department, Faculty of Science, Mansoura University, Mansoura, Egypt, June 2000*
  
- ✿ André Fontana, *Les Techniques Thermiques : Pyrolyse-Thermolyse et Gazéification*, 2007
  
- ✿ Badie S. Girgis, Samya S. Yunis, Ashraf M. Soliman, *Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation*, *Materials Letters, Faculty of Engineering, Cairo University, Egypt, 15 February 2002*
  
- ✿ Carlos Moreno-Castilla, Francisco Carrasco-Marin, M. Victoria Lopez-Ramon, Miguel A. Alvarez-Merino, *Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons*, *Carbon 39, 2001*
  
- ✿ Carole Couhert, *Pyrolyse flash à haute température de la biomasse ligno-cellulosique et de ses composés - production de gaz de synthèse*, *Thèse soutenue le 30 novembre 2007, Ecole des mines de Paris, France*
  
- ✿ C.K. Singh , J.N. Sahu , K.K. Mahalik , C.R. Mohanty, B. Raj Mohan, B.C. Meikap, *Studies on the removal of Pb (II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with sulphuric acid*, *Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology (IIT), Kharagpur, West Bengal, India, 22 August 2007*
  
- ✿ Devarly Prahas, Y. Kartika, N. Indraswati, S. Ismadji, *Activated carbon from jackfruit peel waste by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation: Pore structure and surface chemistry*

*characterization, Chemical Engineering Journal, Department of Chemical Engineering, Widya Mandala Surabaya Catholic University, Kalijudan 37, Surabaya 60114, Indonesia, 28 August 2007*

✿ Dinesh Mohan, Kunwar P. Singh, Vinod K. Singh, *Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts, Journal of Hazardous Materials, Environmental Chemistry Division, Industrial Toxicology Research Centre, Mahatma Gandhi Marg, Lucknow 226001, U.P., India, 28 July 2007*

✿ Dimitrios Kalderis, Sophia Bethanis, Panagiota Paraskeva, Evan Diamadopoulos, *Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention time, Bioresource Technology, 27 January 2008*

✿ E. Gonzalez-Serrano, T. Cordero, J. Rodriguez-Mirasol, L. Cotoruelo, J.J. Rodriguez, *Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation of lignin from kraft black liquors, Department of Chemical Engineering, University of Malaga, Spain, 19 April 2004*

✿ Elloe Martin Boizi, *Co-valorisation des déchets lignocellulosiques en tant qu'adsorbants appliqués en dépollution aqueuse et production de chaleur par combustion, Thèse soutenue le 15 décembre 1999, université de technologie de Compiègne, France*

✿ F. Suarez-Garcia, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, *Pyrolysis of apple pulp: effect of operation conditions and chemical additives, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Instituto Nacional del Carbon, CSIC, Spain, December 2000*

✿ Frédéric Navez, *Caractérisation de la biomasse, Energies renouvelables et Cogénération pour le développement durable en Afrique, Université catholique de Louvain, Unité de thermodynamique, Groupe Energie Biomasse, 2002*

✿ Gérard Antonini, Mourad Hazi, *Etude ADEME / PROCEDIS, Pyrolyse – Gazéification de déchets solides, Partie 1 : Etat de l'art des procédés existants, Faisabilité de traitement d'un déchet par Pyrolyse ou Gazéification, Version V.0. Juin 2004*

✿ Joana M. Dias, Maria C.M. Alvim-Ferraz, Manuel F. Almeida, José Rivera-Utrilla, Manuel Sanchez-Polo, LEPAE, *Waste materials for activated carbon preparation and*

*its use in aqueous-phase treatment, Journal of Environmental Management, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Portugal, 19 September 2007*

- ✿ J.C.Morell, Brevet GB445342, *Structural activated carbon and process for the production there of, 1936*
- ✿ Kifuani Kia Mayeko, Mukana Wa Muanda, Noki Vesituluta, Musibono Eyul'Anki, Nzuzi Panzu, Pungi Panzu et Kunyima Badibanga, *Adsorption de bleu de methylene en solution aqueuse sur charbon actif obtenu à partir des sciures végétales, preparation et caractérisation du charbon actif, Revue congolaise des sciences nucléaires, Vol.20 N°1/2, Juin-Décembre 2004*
- ✿ M.K.B. Gratuito, T. Panyathanmaporn, R.-A. Chumnanklang, N. Sirinuntawittaya, A. Dutta *Production of activated carbon from coconut shell: Optimization using response surface methodology, 15, September, 2007*
- ✿ M.C. Baquero, L. Geraldo, J.C. Moreno, F. Suarez-Garcia, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, *Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid, Journal Anal. Appl. Pyrolysis ,Departamento de Quimica, Universidad Nacional de Colombia, Bogota , Colombia ,30 October 2002*
- ✿ M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, *Role of chemical activation in the development of carbon porosity, Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Eng. Aspects, Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Quimica Inorganica. Universidad de Alicante, , Spain 19 May 2004*
- ✿ N. Spahisa, A. Addounb, H. Mahmoudia, N. Ghaffourc, *Purification of water by activated carbon prepared from olive stones, a Faculty of Sciences and Engineering Sciences, Hassiba Ben Bouali University, Chlef, Algeria,13 February 2007*
- ✿ Ouederni Abdelmottaleb, Souissi-Najar Souad, Ratel Abdelhamid, *Activated carbon from olive stones by a two step process, Influence of production parameters on textural characteristics, vol. 31, 2006*
- ✿ P. Girard, A.Napoli, *Guide Biomasse Energie-La pyrolyse, Les publications de l'Institut de l'énergie et de l'environnement de la Francophonie (IEPF), 2005*
- ✿ Projet AGRICE, Convention ADEME n° 9901034, *Valorisation de coproduits*

*agricoles et agro-industriels pour la production de charbons actifs végétaux pour des applications dans le traitement de l'eau et de l'industrie agro-alimentaire, 04 mai 2000*

✿ R. Azargohar, A.K. Dalai, *Steam and KOH activation of biochar: Experimental and modeling studies, Catalysis and Chemical Reaction Engineering Laboratories, Department of Chemical Engineering, University of Saskatchewan, Saskatoon* 14 July 2007

✿ Ting Yang and Aik Chong Lua, *Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation, Journal of Colloid and Interface Science* 267, 17 June 2003

#### **SITES INTERNET**

---

[www.lenntech.com](http://www.lenntech.com)

[www.chemvironcarbon.com](http://www.chemvironcarbon.com)

[www.picacarbon.com](http://www.picacarbon.com)

[www.scirus.com](http://www.scirus.com)

[www.cefic.com](http://www.cefic.com)

## **VII.ANNEXES**

**Annexe I :** Description de la texture des charbons actifs

**Annexe II :** Types de charbon actif

**Annexe III :** Types de métaux

## **ANNEXE I : DESCRIPTION DE LA TEXTURE DES CHARBONS ACTIFS**

---

La texture des charbons actifs se caractérise à partir d'un certain nombre de propriétés notamment la surface spécifique, le volume spécifique, la distribution des tailles de pores, la taille effective des particules et la forme des pores.

### **◆ Surface spécifique :**

Elle représente l'étendue de la surface (externe et interne) accessible par unité de masse du solide. La surface spécifique des charbons actifs peut atteindre entre 400 et 2000 m<sup>2</sup>/g. [3] La surface spécifique est la caractéristique essentielle pour permettre l'adsorption des solutés. La taille des bactéries ne leur permettent pas de pénétrer à l'intérieur du charbon. Elles se développent en surface et forment un biofilm. (**lenntech.com**)

### **◆ le volume spécifique :**

Il s'agit de l'espace vide (espace inter-granulaire et vide des pores au sein de la particule) accessible au sein d'un lit de particules. Le volume spécifique des charbons actifs est généralement supérieur à 0,2 cm<sup>3</sup>/g de charbon anhydre.

### **◆ la distribution des tailles de pores :**

C'est la répartition du volume spécifique ou de la surface spécifique par taille de pore. Les pores d'un charbon actif se classent selon leurs diamètres moyens en trois catégories : les macropores (supérieurs à 50 nm), les mésopores (entre 2 et 50 nm) et les micropores (inférieurs à 2nm).

### **◆ la taille effective des particules :**

C'est la répartition massique d'un lit de particules par taille de grain. Elle s'exprime soit par intervalle [min ; max] soit en pourcentage de refus à une maille de tamis donnée.

### **◆ la forme des pores :**

On distingue principalement les types à savoir : tubulaire, «fentes », bouteilles, conique,

pyramidal.

## **ANNEXE II : TYPES DE CHARBON ACTIF**

---

**La taille des particules adsorbantes est fixée par la nature gazeuse ou liquide du fluide traité et le mode d'application du produit. Ainsi, différents types de charbons actifs sont à distinguer :**

### **◆ Charbon actif en poudre (CAP) :**

Dans ce cas, la granulométrie maximale est fixée en pratique à 0,2 mm. Ce type de charbon actif est surtout destiné aux traitements des composés en phase gazeuse.[3] Les traitements en phase aqueuse s'opèrent en incorporant continuellement le CAP et des agents flocculants au liquide à traiter et les maintenir en contact sous une bonne agitation pendant 15 à 60 minutes .

Il est cependant recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. L'adsorption des composés s'en trouve rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible. La dose à employer est variable et doit être déterminée par des essais en laboratoire. Cependant, le traitement exige une quantité importante de CAP afin de parer aux dernières traces d'impuretés (**lenntech.com**). Un procédé de filtration nous permettra, après utilisation de récupérer ou d'éliminer le CAP.

### **◆ Charbon actif en grain (CAG) :**

Pour ce type de charbon, la taille des particules dépasse 0,4 mm. Le CAG convient aussi bien pour la récupération de vapeur de solvant qu'en phase liquide. Les traitements en phase liquide se font sous le principe d'un lit filtrant d'épaisseur normalement supérieure à 0,6 mm et de vitesse spatiale comprise entre 4 et 20 v/v/h (pour un liquide de viscosité analogue à celle de l'eau).

Pour un meilleur fonctionnement du filtre, il faudrait périodiquement (tous les 2 à 15 jours) procéder à un détassage du CAG pendant 5 à 10 minutes avec une faible vitesse de fluide (entre 0,0033 et 0,0133 m/s).

### **◆ Charbon actif en tissu (CAT) :**

C'est la forme textile des charbons actifs. Il convient principalement pour les phases gazeuses. Du fait de sa structure en tissu, ce type de charbon actif nous permet lors des traitements, d'aboutir à une meilleure cinétique d'adsorption par rapport aux précédents. Cependant, le CAT présente des limites quant à son utilisation en raison des risques de déchirement pour des débits de fluide élevés.

### **ANNEXE III : TYPE DE METAUX EN SOLUTION**

---

◆ **Métal total :**

C'est la concentration du métal déterminée dans un échantillon non filtré après une digestion vigoureuse (attaque acide) ou la somme des concentrations du métal dans les fractions dissoute et en suspension.

◆ **Métal dissout :**

Il s'agit de la fraction dissoute ; c'est la partie du métal obtenue dans un échantillon non acidifié après passage sur un filtre à 0,45  $\mu$ .

◆ **Métal en suspension :**

C'est la fraction du métal retenu sur un filtre de 0,45  $\mu$  (échantillon non acidifié).

◆ **Métal extractible en milieu acide :**

C'est la concentration du métal dans une solution après traitement à chaud d'un échantillon non filtré par un acide fort dilué.

**NB : Pour déterminer la concentration d'un métal dissout ou en suspension, filtrer l'échantillon immédiatement après prélèvement et ne conserver avec l'acide qu'après filtration.**

**RESUME / ABSTRACT**

## **RESUME**

---

Les charbons actifs sont des matériaux carbonés solides obtenus par pyrolyse de biomasses, qui subissent une oxydation contrôlée appelée activation qui leur confère une structure poreuse interne très développée. Cette porosité leur confère un haut pouvoir adsorbant de gaz, de vapeur, et de certains liquides. Ils sont couramment utilisés pour la dépollution des eaux usées. Les charbons actifs sont synthétisés sous deux modes d'activation, une activation physique et une activation chimique.

L'activation physique est un procédé entièrement thermique et consiste en une double carbonisation alors que l'activation chimique comporte une première phase d'imprégnation chimique avec des agents déshydratants et une seconde phase de carbonisation.

L'étude consiste à utiliser des matières premières accessibles au moindre coût pour la production de charbons actifs ayant des propriétés adsorbantes requises pour une application au traitement des eaux usées et particulièrement des métaux lourds.

Les charbons sont produits par pyrolyse conventionnelle ou carbonisation. L'influence de la température, de la durée d'activation et éventuellement de l'imprégnation des matières premières sur le développement de la porosité dans l'étape de préparation des charbons actifs ont été abordées. Le pouvoir adsorbant des charbons actifs est caractérisé par la surface spécifique, l'indice iode et l'indice de bleu de méthylène.

Le phénomène d'adsorption consiste en une rétention des molécules à la surface du solide adsorbant. L'analyse concerne les métaux lourds à savoir le Nickel, le Chrome et le Cuivre présents dans des échantillons d'eaux usées. L'analyse des échantillons a montré la présence d'une quantité importante de Chrome. Cette teneur en Chrome devra être réduite par adsorption sur du charbon actif synthétisé pour la circonstance.

### **Mots Clés:**

- 1 - Adsorption**
- 2 - Métaux lourds**
- 3 - Charbon actif**
- 4 - Activation**

## 5 - Pyrolyse

### **ABSTRACT:**

---

Activated charcoals are solid carbon materials obtained by pyrolysis of biomasses, which undergo a checked (controlled) oxidation called activation which confers them a very developed internal porous structure. This porosity confers them a high power adsorbing of gas, vapor, and certain liquids. They are usually used for the clean up of waste water. Activated charcoals are synthesized under two processes of activation, a physical activation and a chemical activation.

The physical activation is a completely thermal process and consists of a double carbonization while the chemical activation contains a first phase of chemical impregnation with dehydrating agents and a second phase of carbonization.

The study consists in using raw materials accessible to the slightest cost for the production of activated charcoals having properties required for an application in the waste water treatment and particularly the heavy metals. Coals are produced by conventional pyrolysis or carbonization. The influence of the temperature, the duration of activation and possibly the impregnation of raw materials on the development of the porosity in the stage of preparation of activated charcoals were approached. The power adsorbing activated charcoals is characterized by the specific surface, the indication iodizes and the indication of blue of methyl alcohol.

The phenomenon of adsorption consists of a keeping back of molecules on the surface of the adsorbing solid. The analysis concerns heavy metals to know the present Nickel, the Chromium and the Copper in samples of waste water. The analysis of samples showed the presence of an important quantity of Chromium. This content in Chromium must be reduced by adsorption on some activated charcoal synthesized for the occasion.

### **Key words:**

- 1 - Adsorption
- 2 - Heavy metals
- 3 - Activated charcoal
- 4 - Activation
- 5 - Pyrolysis