

ETUDE COMPARATIVE DE LA CAPACITE ADSORBANTE D'UN CHARBON ACTIF ISSU DE NOYAUX DE DATTES ET UN CHARBON ACTIF COMMERCIAL

Reçu le 14/08/2004 – Accepté le 16/03/2005

Résumé

Avec l'essor et le développement du secteur industriel, le problème de la pollution reste le sujet d'intérêt de nombreux scientifiques, puisqu'il touche plusieurs secteurs vitaux. Dans ce travail, nous nous intéressons aux ressources en eau polluées par les substances chimiques qui peuvent causer divers problèmes de santé. A titre d'exemple, les phénols constituent une importante source de pollution, et sont essentiellement le résultat de rejets industriels tel que les plastiques, les polymères, les insecticides, etc. Dans ce contexte, les charbons actifs sont des adsorbants très utilisés industriellement pour l'élimination des composés indésirables et des gaz.

Notre travail présente un double aspect environnemental, d'une part une valorisation de sous produits naturels en l'occurrence les noyaux de dattes, et d'autre part, l'étude de l'efficacité adsorbante du charbon actif issu de ces noyaux. La variété locale qui a fait l'objet de cette étude est « Itime » de la région de Ouargla. L'efficacité est évaluée à travers des paramètres : DBO (Demande Biologique en Oxygène), DCO (Demande Chimique en Oxygène) ainsi que l'adsorption du phénol en milieu aqueux. Une étude comparative avec un charbon actif commercial a été effectuée. Les résultats obtenus s'avèrent intéressants et des applications sur d'autres polluants dans les eaux de rejets sont en cours.

Mots clés: Charbon actif, adsorption, noyaux de dattes, demande biologique en oxygène, phénol, demande chimique en oxygène.

Abstract

With the rise and the development of the industrial sector, the problem of pollution remains the subject of interest of many scientists, since it touches several vital sectors. In this work, we are interested in the water resources polluted by the chemical substances, which can cause various problems of health. As an example, the phenols constitute an important source of pollution, and are primarily the result of industrial discharges such as the plastics, polymers, insecticides, etc. In this context, the activated carbons are adsorbents very much used industrially for the elimination of the undesirable compounds and gases. Our work presents a double environmental aspect, on the one hand, a valorization of under-natural products in fact the cores of dates, and on the other hand, the study of the adsorbent effectiveness of the activated carbon resulting from these cores. The local variety which was the subject of this study is "Itime" of Ouargla. The effectiveness is evaluated through parameters: DBO (Biological Demand for Oxygen), DCO (Chemical Demand for Oxygen) as well as the adsorption of phenol in aqueous medium. A comparative study with a commercial activated carbon at summer carried out. The results obtained are interesting, and applications on other pollutants, in waste water are in hand.

Keywords: Head losses, Frictional head losses, Minor head losses, Singular head losses, Water distribution network.

ملخص

مع انطلاق التقدم الصناعي يعتبر مشكل التلوث، الهاجس الأكبر الذي يحضى باهتمام كثير من الباحثين، لأنه يمس العديد من القطاعات الحية. نهتم في هذا البحث بالمياه الملوثة ببعض المواد الكيميائية والتي من شأنها أن تسبب العديد من المشاكل الصحية. فعلى سبيل المثال، تمثل الفينولات منبع هام للتلوث، وهي، في الحقيقة، نتيجة للنفايات الصناعية مثل البلاستيك، البوليمرات و المبيدات وغيرها. تعتبر الفحوم المنشطة من بين أهم المواد المازة المصنعة والمستعملة لأجل إزالة المواد غير المرغوب فيها وكذا الغازات. نتناول في هذا البحث محورين أساسيين بيئيين: يهدف الجانب الأول إلى تقييم المواد الطبيعية وعلى وجه الخصوص نوى بعض التمور و من الجانب الثاني، دراسة سعة الإمتزاز للفحم المنشط والمحضر أساسا من هذه النوى (النوعية المعنية هي ' إتيم' من منطقة ورقلة). يتمثل تقييم الفاعلية و سعة الإمتزاز على أساس دراسة بعض عوامل التلوث وهي: الطلب البيولوجي للأوكسجين، الطلب الكيميائي للأوكسجين وكذا تركيز الفينول في وسط مائي. أجريت في نفس الدراسة، مقارنة مع فحم منشط صناعي. النتائج المحصل عليها كانت مهمة و مشجعة، وهناك تطبيقات أخرى لبعض عوامل التلوث قيد الدراسة.

فحم منشط صناعي، إمتزاز، نوى بعض التمور، الطلب البيولوجي للأوكسجين، الفينول، الطلب الكيميائي للأوكسجين.

**M.L.SEKIRIFA,
M.HADJ-MAHAMMED.**

Laboratoire d'analyses physico-chimiques, Faculté des sciences de l'ingénieur. Université de Ouargla, Algérie.

De nos jours la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons activés à partir de matières non classiques, concrètement à partir des déchets végétaux. Elaborer des charbons activés à partir des déchets végétaux est intéressant du point de vue économique car c'est à partir de transformations simples qu'est effectuée une application directe de ces matériaux de base [1].

Différentes études ont été consacrées à la production et la caractérisation de charbons activés provenant de matériaux de différentes sources végétales [2, 3, 4].

Les charbons actifs sont les premiers matériaux adsorbants utilisés à l'échelle industrielle notamment pour la décoloration de sirop de sucre en Angleterre dès 1794. Suite à la première guerre mondiale (usage du masque à gaz) et à l'évolution industrielle du XX^{ème} siècle, ils ont fait l'objet de nombreuses recherches leurs permettant de devenir un produit industriel conventionnel, mais aussi de haute technologie [5]. Ils sont actuellement utilisés dans un grand nombre de procédés de traitement de l'eau.

La production mondiale en 1992, produite principalement en Europe et en Amérique du Nord, se situent à 500000 tonnes environ [6]. Ils peuvent être préparés à partir d'une variété des pierres de matières premières dures, telles que le charbon à coke, charbons de bois, noix de coco, abricot et de pêche coquilles, lignine, en bois, olive et prune, ou de quelques polymères [7]. Parmi les paramètres les plus importants pour évaluer la capacité adsorbante d'un matériau dans le domaine du traitement des eaux, on peut citer la teneur des composés organiques et la rétention des métaux.

Ce présent travail porte sur la caractérisation et l'étude de l'efficacité adsorbante d'un charbon activé issu de noyaux de dattes de la variété « Itime » de la région de Ouargla comparée à celle d'un matériau commercial, dans des échantillons d'eaux usées.

PARTIE EXPERIMENTALE

Le poids moyen d'un noyau de datte oscille autour d'un gramme. Il représente 7 à 30% du poids de la datte. Il est constitué d'un albumen corné, de consistance dure et protégé par une enveloppe cellulosique.

Tableau 1 : Caractéristiques physiques des charbons actifs étudiés

Charbon actif	La densité apparente ρ (g/cm ³)	La taille effective TE (mm)	Le coefficient d'uniformité CU	La surface spécifique (BET) (m ² /g)
Issu de Noyaux de dattes	0.769	0.097	2.95	197.41
Commercial	0.540	0.0098	3.74	674

Après séparation des noyaux de dattes de la pulpe, ils sont lavés, puis mis à l'étuve à 120°C pendant 15 heures puis broyés. Le broyat retenu et conservé à l'abri de l'air dans des flacons fermés hermétiquement [8]. La carbonisation est réalisée dans un four électrique (Four HERAEUS ELECTRIC). Le charbon obtenu est mis dans des capsules en porcelaine fermées. La carbonisation s'est faite entre 600 et 900 °C avec un palier d'une heure. Les échantillons sont traités chimiquement avec de l'acide nitrique 10N, pendant une journée. Ils sont ensuite lavés avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention de pH neutre, et enfin séchés à 105 °C pendant 48 heures [9].

Le tableau 1 regroupe quelques caractéristiques des charbons actifs étudiés (le charbon actif commercial est fourni sans caractéristiques). Les figures 1 et 2 représentent la granulométrie en fonction du pourcentage cumulatif.

Pour l'adsorption en terme de la demande biologique en oxygène (DBO), différentes masses de charbon actif issu de noyaux de dattes sont introduites dans 250 ml d'eau usée d'origine domestique à concentration initiale de 280 mg/l à une température de 20 °C. Les résultats sont regroupés dans les tableaux 2 et 3 et illustrés par les figures 3 et 4.

Pour l'adsorption du phénol en milieu aqueux, nous avons pris des volumes de 25 ml, avec une agitation de 50 tours/min à 18 °C et un temps de contact de trois heures. Les résultats obtenus et les paramètres des isothermes de

Freundlich et de Langmuir sont consignés dans les tableaux 4 et 5. et illustrés par les figures 5 et 6.

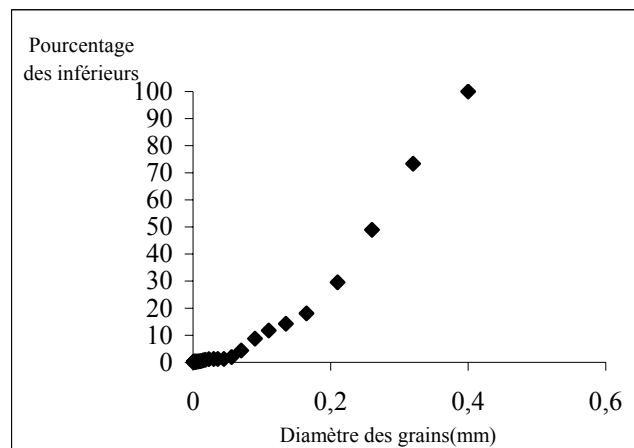


Figure 1 : Courbe granulométrique du charbon activé issu de noyaux de dattes.

Pour étudier la cinétique d'adsorption sur charbon actif commercial (Laboratory chemicals. Riedel- de Haën), un volume de 50 ml d'eau usée est mélangé avec une masse de 0.1g du charbon actif à différentes concentrations initiales en terme de la demande chimique en oxygène à une température de 27 °C. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure 7.

Pour la mesure de la demande chimique en oxygène la méthode ISO [10] est utilisée dans des conditions bien définies. Certaines matières organiques contenues dans l'eau sont oxydées par un excès de bichromate de potassium, en milieu acide et en présence de sulfate de mercure. L'excès de bichromate de potassium est dosé par le sulfate de fer et d'ammonium.

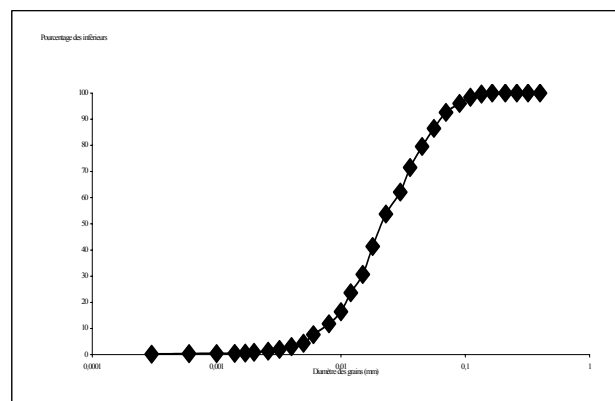


Figure 2 : La courbe granulométrique du charbon actif commercial

Pour l'optimisation de la masse du charbon actif utilisée, on introduit différentes masses de charbon actif dans 25 ml d'eau usée dont la concentration initiale (DCO) est 615.4 mg/l à une température de 27 °C. L'agitation est assurée durant 60 minutes (temps d'équilibre). Les résultats obtenus ainsi que les paramètres équationnels des deux modèles sont regroupés dans les tableaux 6 et 7 respectivement.

RESULTATS ET DISCUSSION

L'adsorption de nature physique ou chimique, peut être définie comme un phénomène de concentration de molécules d'une phase fluide à la surface d'un solide, la cinétique d'adsorption peut être modélisée par des relations mathématiques [9].

Tableau 2 : Paramètres équationnels du modèle de Langmuir (cas de la DBO) sur charbon activé issu de noyaux de dattes

Masse de charbon activé (g)	DBO initiale C ₀ (mg/l)	DBO finale C _e (mg/l)	X Masse d'impureté adsorbée (mg)	X/m (mg/g)	1/C _e (l/mg)	1/X/m (g/mg)
0.3	280	255	6.25	20.83	0.0039	0.048
0.5	280	240	9.80	19.60	0.0041	0.051
1	280	208	18.18	18.18	0.0047	0.055
1.5	280	178	25.42	16.94	0.0055	0.059
2	280	160	32.80	16.40	0.0062	0.066

La quantité d'impuretés adsorbée est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$X = (C_0 - C_e) \cdot V \quad (1)$$

Les équations de Freundlich (2) et de Langmuir (3) sont utilisées sous leur forme linéarisée pour l'exploitation des isothermes d'adsorption [11] :

$$X/m = K \cdot C_e^{1/n} \quad (2)$$

$$X/m = a \cdot b \cdot C_e / (1 + a \cdot C_e) \quad (3)$$

K et n sont des constantes caractéristiques de l'efficacité d'un charbon actif donné vis à d'un soluté donné utilisé et X/m la capacité d'adsorption par unité de masse de charbon (mg/g).

a est une constante d'équilibre thermodynamique (l/mg) et b la capacité maximale d'adsorption (mg/g). al

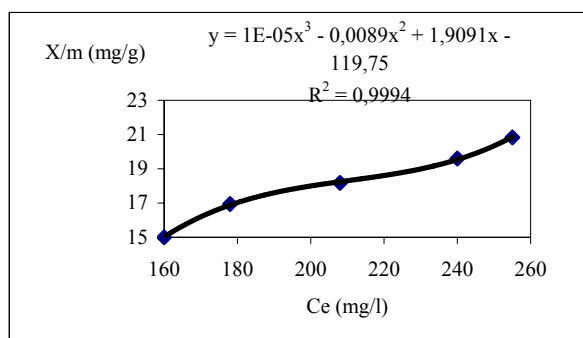


Figure 3 : Isotherme d'adsorption (en terme de la DBO) sur charbon activé issu de noyaux de dattes

Le mode d'activation physique par calcination et chimique par l'attaque de l'acide nitrique 10N, joue un rôle très important sur l'élargissement des pores par élimination des matières goudronnées à l'intérieur des pores justifiée par les pertes de masse qui atteignent 79.30%. Les courbes granulométriques (figures 1 et 2) montrent que les charbons actifs étudiés (issus de noyaux de dattes et commercial) sont en poudre (CAP), dont le diamètre moyen des grains est 0.07 et 0.0143 mm respectivement.

La demande biologique en oxygène mesure la capacité ordinaire de digérer les matières organiques pendant une période d'incubation de cinq jours à 20 °C, en analysant la consommation d'oxygène. Ceci mesure les matières organiques biodégradables, exprimées en oxygène [12].

La modélisation des résultats obtenus (dans le cas de l'adsorption en terme de la DBO) montre que la figure 3 est compatible avec l'isotherme type L (Langmuir normal), à une capacité maximale d'adsorption (tableau 3) de 51.546 mg/g ainsi qu'un taux d'adsorption de 25.64% .

L'adsorption en phase liquide d'un polluant sur la surface des carbones a fait l'objet de nombreux travaux [12]. D'une manière générale, l'adsorption est non spécifique et l'on peut considérer que les surfaces de carbones ne présentent pas d'interactions spécifiques avec les polluants [12,13].

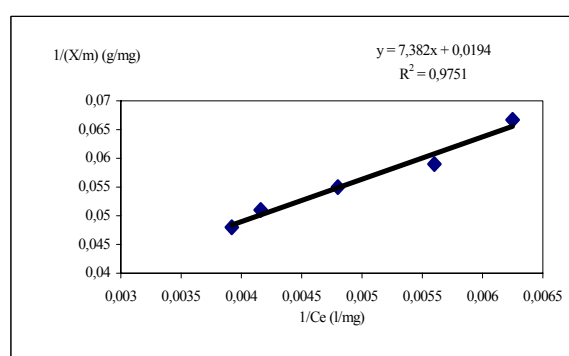


Figure 4 : Isotherme d'adsorption de Langmuir (en terme de la DBO) sur charbon activé issu de noyaux de dattes

Dans notre cas, nous avons choisi comme polluants le phénol. Il est soluble dans l'eau à raison de 8.7 % en poids à 25 °C et en toutes proportions à 66 °C [14,15,16]. Les isothermes d'adsorption ont été caractérisées au moyen des modèles de Freundlich et de Langmuir. Ces modèles prévoient une adsorption en mono-couche sans interaction entre les molécules adsorbées. Dans le cas de Langmuir, ces sites sont énergétiquement équivalents, dans le cas de Freundlich il y a coexistence de sites d'énergies différentes, distribués exponentiellement en fonction de la chaleur d'adsorption. Ils sont respectivement décrits par les relations précédentes (2 et 3).

Les résultats obtenus et les paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir sont regroupés dans les tableaux 4 et 5 illustrés par les figures 5 et 6.

Tableau 3 : Paramètres équationnels du modèle de Langmuir (Cas de l'adsorption en terme de la DBO) sur charbon activé issu de noyaux de dattes

Modèle de LANGMUIR		
a (l/mg)	b (mg/g)	R ²
0.0026	51.546	0.9751

Lors de la modélisation des isothermes, nous avons tenté d'appliquer les équations de Freundlich et de Langmuir, (figures 5 et 6). Les paramètres équationnels des deux modèles ainsi que le coefficient de corrélation R² sont rassemblés dans le tableau 5.

Tableau 4 : Paramètres équationnels des modèles de Reundlich et de Langmuir appliqués au charbon activé issu de noyaux de dattes (cas d'adsorption du phénol)

Masse de Charbon activé (g)	Concentration du phénol initiale C_0 (mg/l)	Concentration du phénol Finale C_e (mg/l)	X Masse d'impureté Adsorbée (mg)	X/m (mg/g)	$\log C_e$	$\log X/m$	$1/C_e$ (l/mg)	$1/X/m$ (g/mg)
0.2	941.1	538.169	10.073	50.3662	2.730	1.702	0.0018	0.019
0.3	941.1	475.429	11.641	38.8058	2.677	1.588	0.0021	0.025
0.4	941.1	426.632	12.861	32.1542	2.630	1.507	0.0023	0.031
0.5	941.1	342.978	14.953	29.9060	2.535	1.475	0.0029	0.033
0.6	941.1	238.412	17.567	29.2786	2.377	1.466	0.0041	0.034
1	941.1	189.614	18.787	18.7871	2.277	1.273	0.0052	0.053

La comparaison des paramètres équationnels apparaissant dans les figures représentant les modèles de Langmuir et de Freundlich, nous donne une estimation de la compatibilité des isothermes d'adsorption du phénol de notre échantillon avec ces modèles, la capacité de fixation maximale d'adsorption est importante avec le modèle de Langmuir (112.359 mg/g). Le taux d'adsorption du phénol de notre échantillon est 79.85 %.

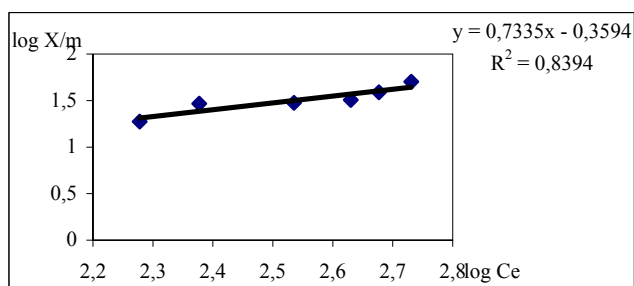


Figure 5 : Isotherme d'adsorption de Freundlich (phénol dans solution aqueuse) sur charbon activé issu de noyaux de dattes

La quantité X/m étant le rapport de la différence des concentrations aux temps t et t + Δ t au poids de l'adsorbant. Cette dernière dépend de la concentration initiale de l'adsorbant. Elle varie entre 70 et 135 mg/g.

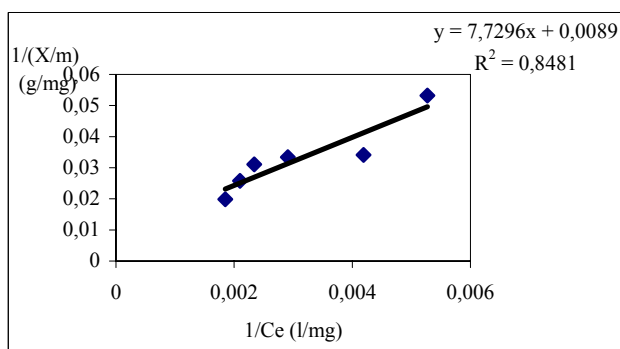


Figure 6 : Isotherme d'adsorption de Langmuir (phénol dans solution aqueuse) sur charbon activé issu de noyaux de dattes

Les courbes cinétiques obtenues (figure7) pour différentes concentrations initiales C_0 ont la même forme hyperbolique du type courbe de saturation, caractérisées par une forte adsorption dès les premières minutes de contact charbon actif- adsorbant (DCO). Après 60 minutes, la variation de la concentration devient constante.

On remarque aussi que la capacité d'adsorption augmente linéairement avec la masse de l'adsorbant (tableau 6), bien que le charbon actif atteigne la saturation à une masse optimale d'un gramme avec une capacité maximale d'adsorption de 50 mg/g (tableau 7).

Tableau 5 : Paramètres équationnels des modèles de Freundlich et de Langmuir (Cas d'adsorption du phénol).

Modèle de FREUNDLICH			Modèle de LANGMUIR		
K	1/n	R ²	a (l/mg)	b (mg/g)	R ²
0.4371	0.7335	0.8394	0.001151	112.359	0.8481

CONCLUSION

En utilisant les modèles classiques de l'adsorption (Freundlich et Langmuir), Nous avons caractérisé la capacité adsorbante de nos échantillons. En application dans le traitement des eaux, nous avons constaté que ces types d'adsorbants pourraient éliminer un grand nombre de polluants.

Les charbons actifs utilisés sont capables de retenir les matières organiques (DBO, DCO) et le phénol en milieu aqueux.

Le charbon actif en poudre à base de noyaux de dattes avec une capacité maximale d'adsorption 112.359 mg/g (pour l'adsorption du phénol en solution aqueuse), et 51.546 mg/g (dans le cas de l'adsorption en terme de la DBO) apparaît comme un adsorbant peu efficace.

La quantité maximale de fixation est 50 mg/g dans le cas de l'adsorption en terme de la demande chimique en oxygène (DCO) pour le charbon actif commercial.

Il ressort de cette étude que ces charbons actifs sont des bons adsorbants et ces résultats sont intéressants et nous incitent à tester d'autres éléments chimiques susceptibles de contaminer les eaux souterraines à travers les rejets domestiques ou industriels.

Il ressort de cette étude que ces charbons actifs sont des bons adsorbants et ces résultats sont intéressants et nous incitent à tester d'autres éléments chimiques susceptibles de contaminer les eaux souterraines à travers les rejets domestiques ou industriels.

Tableau 6: Les paramètres physico-chimiques après l'expérience

m (g)	DCO finale (mg/l)	X (g)	X/m (mg/g)	log (X/m)	log (C _e)	1/(X/m)	(1/C _e) * 10 ⁻³
0.1	403.2	5.28	52.8	1.72	2.60	0.018	2.4
0.2	384	5.76	28.8	1.45	2.58	0.034	2.6
0.3	338.6	6.89	22.98	1.36	2.52	0.043	2.9
0.4	308.2	7.65	19.19	1.28	2.48	0.052	3.2
0.5	288	8.16	10.32	1.21	2.45	0.061	3.4
0.6	268.8	8.64	14.40	1.15	2.42	0.069	3.7
0.8	211.2	10.08	12.60	1.10	2.32	0.079	4.7
1	192	10.56	10.56	1.01	2.28	0.094	5.2
1.25	192	10.56	8.44	0.92	2.28	0.118	5.2
1.5	192	10.56	7.04	0.84	2.28	0.142	5.2
2	192	10.56	5.28	0.72	2.28	0.189	5.2

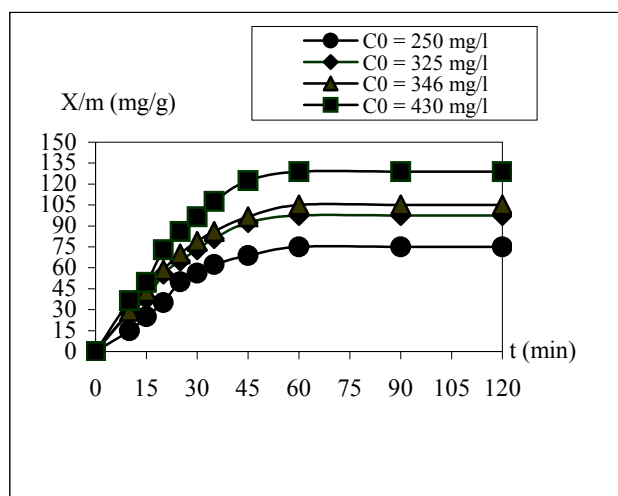


Figure 7: La cinétique d'adsorption sur charbon actif commercial (cas de la DCO)

Tableau 7: Les paramètres équationnels des modèles de Freundlich et de Langmuir.

Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
K	1/n	R ²	a (l/mg)	b(mg/g)	R ²
0.177	0.413	0.944	0.125	50	0.907

REFERENCES

[1]- Elena Fernandez J, Thèse pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences; Université de Granada; Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, (2002), p3.
 [2]- Laila B. Khalil. Adsorption Sci. And Technol; Vol 17, No9, (1999).
 [3]- K.Gergova, N.Petrov, S.Eser. Carbon 32,4 (1994), 693-702.
 [4]- F.Rodriguez-Reinoso, J.M. Molina-Sabio, Perz-Lledo, C.Prado-Burguete. Carbon 23, 1, (1985), 19-24.
 [5]- N.K.Chaney, AB. Ray and A. St John, Industrial and engineering chemistry, 15, (1923),1244-1255.
 [6]- H.Jankowska, A.Swiatkowski, J. Choma, Active carbon, military technical academy, Warsaw Poland TETJ Kemp, (1991).
 [7]- RODRIGUEZ-REINOSO F. In Carbon and Coal Gasification; Figureiro, J.L.Moulijn, J.A., Eds.; NATO ASI Series E 105; Martinus Nijhoff Publishers: Dordrech, Boston, Lancaster, (1986), p 601.
 [8]- MERZOUGUI.Z. Préparation de matériaux à grand pouvoir adsorbant par activation de dérivés lignocellulosiques. Thèse de Magister à l'U.S.T.H.B (1996), Alger, p 8-9.
 [9]- SAMANNIL-Vaute, J.L.FANLO et al. Elimination de l'ammoniac sur divers adsorbants (charbons actifs, tourbe et boues de station d'épuration). J, Pollution atmosphérique, (1993).
 [10]- Compendium de Normes ISO. Qualité de l'eau, Tome 2; Méthode chimique première édition; ISO 6060 (1989).
 [11]- AYELE. J, FABRE. B, MAZET. M., Revue des Sciences de l'eau, 6, (1993),381-394.
 [12]- FRANK. N. KEMMER. Manuel de l'eau, Technique & Documentation-Lavoiser, (1984), p71.
 [13]- PURI.B.R, Chemistry and Physis of Carbon. Walker,P.L.,Jr.,Ed.Vol.6,P.191. Marcel Dekker, NEW YORK (1970).
 [14]- KIRK-OTHMER. Encyclopedia of chemical technology. New York, John Wiley and sons,(1982), Vol 17, pp 373-384.
 [15]- NIOSH/OSHA, Occupational health guideline for Phenol. Cincinnati, (1978).
 [16]- Data sheet 405. Phenol. Chicago, National Safety Council, (1970).