



HAL
open science

Étude des surfaces et calcul théorique des sites actifs de charbons actifs par adsorption de l'acide tartrique

Joseph Ketcha Mbadcam, Horace Manga Ngomo, Jérôme Avom, David Daniel Dina Joh

► To cite this version:

Joseph Ketcha Mbadcam, Horace Manga Ngomo, Jérôme Avom, David Daniel Dina Joh. Étude des surfaces et calcul théorique des sites actifs de charbons actifs par adsorption de l'acide tartrique. Environnement, Ingénierie & Développement, 2004, N°36 - 4ème Trimestre 2004, pp.38-48. 10.4267/dechets-sciences-techniques.2156 . hal-03176920

HAL Id: hal-03176920

<https://hal.science/hal-03176920v1>

Submitted on 22 Mar 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

ÉTUDE DES SURFACES ET CALCUL THÉORIQUE DES SITES ACTIFS DE CHARBONS ACTIFS PAR ADSORPTION DE L'ACIDE TARTRIQUE

Joseph Ketcha MBadcam*, Horace Manga NGomo*, Jérôme Avom**, David Daniel Dina Joh*.

*Laboratoire de thermodynamique et cinétique chimiques – Cameroun

**Laboratoire de physico - chimie du bois – Cameroun

Le calcul théorique du nombre de sites actifs lors de l'adsorption de l'acide tartrique en solution par quatre échantillons de charbons actifs commerciaux (2SAP/C, COM3, NC 35 et NCF 0.5/2) révèle que le nombre de sites actifs accessibles à la surface de ces charbons croît avec le pH. Il apparaît également que vis-à-vis de l'adsorption de l'acide tartrique, les charbons actifs basiques (NC 35 et NCF 0.5/2) ont plus de sites actifs que les charbons actifs acides (2SAP/C et COM 3). Les résultats obtenus, en accord avec ceux obtenus par exploitation des modèles de Freundlich et de Langmuir, montrent que le pouvoir adsorbant varie dans l'ordre $2\text{ SAP/C} < \text{COM 3} < \text{NC 35} < \text{NCF 0.5/2}$. On démontre également que la dispersion à la surface des charbons actifs augmente avec le nombre de sites actifs et diminue avec la grosseur des particules de charbon.

The theoretical calculation of the number of active sites of four activated carbon samples (2SAP/C, COM3, NC 35 et NCF 0.5/2) during the adsorption of tartaric acid from solution has revealed that the number of accessible active sites on the surface increases with increased pH. It also appears that the number of active sites for the basic activated carbon (NC 35 and NCF 0.5/2) is greater than that of the acidic activated carbon (2 SAP/C and COM 3). The results obtained are in agreement with those obtained by Freundlich and Langmuir models such that the classification for the four samples is as follows: $2\text{ SAP/C} < \text{COM 3} < \text{NC 35} < \text{NCF 0.5/2}$. It is also observed that the dispersion on the surface of the activated carbon increases with the total number of accessible activated sites and decreases with the total number of sites in the sample.

INTRODUCTION

Par sa relative facilité, l'adsorption en phase liquide est un important moyen d'élimination des polluants organiques en solution en particulier dans les eaux destinées à la consommation. Ce phénomène dépend de plusieurs paramètres, en particulier des propriétés de l'adsorbant

et de celles de la solution. Parmi les adsorbants utilisés à cet effet, les charbons actifs, à cause de leur capacité d'adsorption élevée généralement attribuée à la présence des micropores, peuvent retenir des substances généralement considérées comme toxiques. Ils trouvent ainsi leur application dans la purification des effluents, la décoloration et la désodorisation de solvants aqueux et la récupération des métaux précieux.

Le phénomène d'adsorption a été considéré depuis longtemps comme étant régi tant par les atomes internes que par les atomes de surface [1, 2]. Mais les études assez récentes ont montré que c'est un phénomène essentiellement de surface n'impliquant uniquement que des atomes et groupes de surface [3, 4]. Ceci explique l'importance des sites actifs lors de l'adsorption. L'utilisation d'un charbon actif dans l'industrie dépend non seulement de ses propriétés de surface (groupes de surfaces), mais également du nombre de sites actifs. Plus le nombre de sites actifs est grand, plus l'adsorption est élevée et forte.

Dans le cadre des études menées dans notre laboratoire, nous nous sommes intéressés à l'adsorption de l'acide tartrique en solution par quatre échantillons de charbons actifs commerciaux 2SAP/C, COM3, NC 35 et NCF 0.5/2 utilisés par les Brasseries du Cameroun. La détermination, par une méthode théorique du nombre de sites actifs a permis l'étude des surfaces de ces charbons actifs et la présentation en fonction des valeurs de dispersions, des microcristaux probables correspondant à chaque échantillon de charbon actif. Le travail s'achève par une comparaison des résultats théoriques et expérimentaux.

MÉTHODES

Études des surfaces

Les charbons actifs sont des produits adsorbants [5, 6, 7] non toxiques, ayant une structure poreuse. Ils sont généralement obtenus en 2 étapes: la carbonisation et l'activation. La structure du charbon actif n'est pas for-

mée uniquement d'atomes de carbone. En effet dans la plupart des charbons actifs, on retrouve généralement au niveau des surfaces des hétéroatomes (oxygène, hydrogène, chlore, azote etc.) qui forment sur ces dernières des fonctions (figure 1)

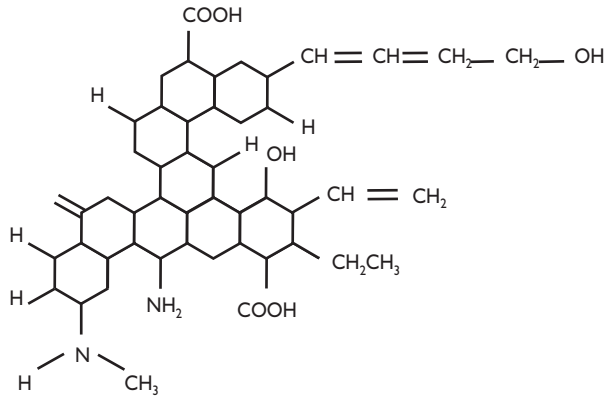
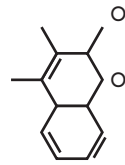


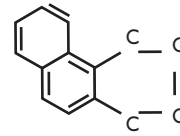
Figure 1 : Représentation de quelques fonctions de surface sur un microcristal de charbon actif.

Ces diverses fonctions jouent un rôle très important lors de l'adsorption, particulièrement pendant la chimisorption car selon leur nature et leur nombre, elles déterminent les aspects qualitatif et quantitatif de l'adsorption [8]. Elles peuvent être de quatre types: acides, basiques, neutres ou polaires. Les méthodes de caractérisation des charbons actifs sont diverses; on peut citer entre autres: la titration directe, les méthodes polarographiques, la méthylation, les analyses élémentaires, l'infrarouge (IR) les réactions acido-basiques, les décompositions thermiques, les rayons X, la colorimétrie, etc. [9, 10, 11].

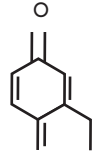
Les surfaces acides donnent les charbons actifs dits de type-L ayant en majorité les fonctions phénolique, n-lactone, f-lactone et groupements acides carboxyliques [12] (figure 2). Les surfaces basiques donnent les charbons actifs de type - H. Elles sont la plupart du temps obtenues en gazéifiant les surfaces acides à des températures comprises entre 800 et 1 000 °C, puis en les refroidissant sous atmosphère inerte et en les exposant à l'oxygène à la température ambiante d'où l'apparition des groupements basiques tels que NH ou NH₂ [12, 13]. La polarité des charbons actifs s'explique par la présence à leurs surfaces des complexes carbone-oxygène très polaires [14], des carbones ayant des valences libres (car-



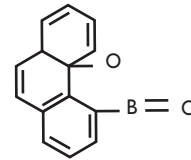
(c) groupement lactone normal



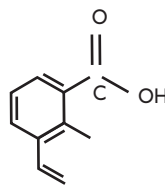
(d) groupement peroxyde cyclique



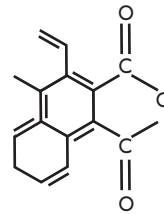
(e) groupement cumone type carbonyle



(f) groupement fluorescène type lactone



(a) groupement carboxylique



(b) groupement hydroxy phénolique

Figure 2 : Représentation de quelques groupes de surface des charbons actifs.

bones non tétravalents) [14] comme l'indique la figure 2 mais aussi à cause des éléments tels que le chlore et le soufre.

C'est ainsi que suivant l'usage que l'on veut faire des charbons actifs, on peut s'arranger à avoir à la surface de ceux-ci des fonctions appropriées donnant de meilleurs rendements avec des solutions ou des gaz. Il apparaît donc ici que ce n'est pas seulement la porosité et la surface spécifique qui sont importantes dans les charbons actifs, mais il faut aussi tenir compte des propriétés de surface.

Technique expérimentale

I- Charbons actifs utilisés et leurs caractéristiques

Tableau 1 : Caractéristiques des charbons actifs étudiés			
Echantillons	Indice d'iode (mg/g)	Surface spécifique (N ₂ -BET) (m ² /g)	Variation du pH: ΔpH (eau + charbon actif et eau distillée): litre d'eau/g de charbon
NCFO, 5/2	103 ± 3	1 300	1,3
NC 35	109 ± 3	1 100	0,6
COM3	-	-	- 0,7
2 SAP/C	71 ± 3	-	- 0,7

Les quatre échantillons de charbons actifs commerciaux utilisés au cours de cette étude sont les suivants [15]:

NCF 0.5/2: charbon granulé de noix de coco activé à la vapeur d'eau et imprégné par des sels

de fer, utilisé par les Brasseries du Cameroun pour la purification du CO₂;

NC 35: charbon granulé de noix de coco activé à la vapeur d'eau à 950 °C, utilisé par les Brasseries du Cameroun pour déchlorer l'eau;

2SAP/C: charbon de pin en poudre activé à la vapeur d'eau utilisé par les Brasseries du Cameroun pour la décoloration du sucre;

COM 3: charbon en poudre fourni par la société Riedel-de Hæn.

Les caractéristiques de ces acides charbons sont récapitulées dans le tableau 1.

2- Structure et caractéristique de l'acide tartrique

L'acide tartrique de masse molaire 150,09 g/mol de formule chimique brute C₄H₆O₆ est un acide diprotique qu'on rencontre généralement dans les fruits. C'est un composé optiquement actif et dont les propriétés dépendent de la forme isométrique en présence.

La forme lévogyre (L) est appelée L-acide 2,3 -dihydroxybutanediorique et a une température d'ébullition estimée à 203 °C. La forme dextrogyre (d) appelée d -acide dityroxy succinique et a une température d'ébullition de l'ordre de 206 °C.

La forme méso quant à elle a une masse volumique de 1,666 g/l. Le mélange racémique (dl) utilisé dans cette étude a une masse volumique de 1,788 g/l. Les deux formes l et d ont ici les mêmes propriétés. Bien qu'ayant les constantes d'acidité différentes (K₁ = 10⁻³ pour d et K₂ = 9x10⁻⁵ pour l), les deux formes sont équivalentes et ont la même constante d'acidité pKa = 3,4. La structure semi-développée de l'acide tartrique est: HOOC - CHO - CHO - COOH. [15, 16]

Mode opératoire

Chaque échantillon de charbon actif a été écrasé puis tamisé afin d'obtenir des particules de diamètre inférieur à 80 µm. Les matériaux ont ensuite été séchés à l'étuve entre 100 et 160 °C pendant 24 heures puis placés dans un dessiccateur à la température ambiante.

Par la suite, 2 grammes de matériaux ont été prélevés et mélangés à l'acide tartrique. Après agitation pendant 30 minutes avec l'agitateur magnétique, on laisse reposer pendant 120 minutes et on titre la concentration résiduelle en solution aqueuse avec une solution basique de concentration 0,2 mol/l, la phénolphaléine étant ici l'indicateur de fin de dosage. La concentration d'acide tartrique adsorbée est obtenue en faisant la différence entre la concentration initiale et la concentration résiduelle.

Cette étude a été faite pour chaque échantillon à diverses concentrations initiales et à diverses valeurs de pH. Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux 2, 3, 4, 5.

CALCUL THÉORIQUE DES SITES ACTIFS

Modèle idéal d'adsorption sur les charbons actifs.

On suppose ici que tous les pores de même type dans les charbons ont le même volume (volume moyen), même diamètre effectif (diamètre moyen) même profondeur et même forme (forme cylindrique). De plus, dans ce modèle, nous stipulons que les micropores sont les seuls responsables de l'adsorption. En effet, dans une certaine mesure, les macropores et les mésopores, servent de voie de communication et d'accès aux micropores. Ceci tient de ce que la surface spécifique des charbons actifs est très grande [17], celle des micropores représente environ 95 % de cette surface. Ces grandes surfaces expliquent d'ailleurs le grand pouvoir adsorbant des charbons actifs [18, 19].

Le phénomène d'adsorption s'effectue alors en 2 étapes principales:

- l'introduction de l'absorbant dans les pores de charbons actifs (physisorption)
- l'introduction chimique entre les molécules d'absorbant et les groupements fonctionnels de surface des charbons actifs. Il s'agit ici de véritables réactions chimiques (chimisorption).

Il apparaît donc ici que les sites actifs correspondent aux pores à la surface desquels se trouvent des groupements fonctionnels. Autrement dit, le calcul théorique de micropores (pores adsorbants) nous donne directement le nombre de sites actifs du charbon actif dans la mesure où l'adsorption n'est effectuée que si les deux étapes ci-dessus énumérées ont lieu.

Calcul théorique du nombre de micropores

Les micropores ont un rayon effectif compris entre 18 et 20 Å. Dans cette étude nous avons considéré comme rayon moyen, $r_{\text{moyen}} = 19 \text{ \AA}$. Par ailleurs, d'après le modèle idéal conçu plus haut, les micropores ont tous la forme cylindrique. La profondeur des micropores oscille entre 0,3 et 2 nm. Nous avons pris comme profondeur la moyenne arithmétique au 10^e de toutes les profondeurs comprises entre 0,3 et 2 nm., soit une moyenne estimée à $\sigma_{\text{moyen}} = 1,15 \text{ nm}$. Le volume est obtenu en utilisant la relation $V_{\text{moyen}} = \sigma_{\text{moyen}} \cdot \Pi \cdot r_{\text{moyen}}^2$. Ce qui, compte tenu des considérations précédentes, nous donne $V_{\text{moyen}} = 1,3 \times 10^{-26} \text{ m}^3$.

Les résultats expérimentaux obtenus par adsorption nous permettent de calculer la quantité Q d'acide tartrique adsorbée par gramme de charbon actif à l'équilibre.

Connaissant la masse volumique du mélange racémique ($\rho = 1,788 \text{ g/l}$), il devient possible de déduire le volume d'adsorbant fixé. Sachant par ailleurs que seuls les micropores adsorbent, on estime le nombre total de micropores représentant le nombre de sites actifs. En considérant qu'au niveau de chaque micropore il y a effectivement adsorption, on déduit qu'à ce niveau se trouve également un groupement fonctionnel (site actif) qui amorce la réaction chimique.

Contrairement aux métaux dans lesquels les atomes sont mobiles à cause de multiples influences (température, pression, degré d'oxydation etc.), les sites actifs des charbons actifs sont fixes. Ce qui nous permet de calculer le nombre de sites actifs accessibles correspondant à chaque concentration d'acide tartrique à des pH donnés.

RÉSULTATS

Les résultats obtenus, à 25 °C et pour différentes concentrations C_0 sont consignés dans les tableaux 2, 3, 4, 5 où :

Q = quantité d'acide tartrique adsorbée à l'équilibre par 1 gramme de charbon actif

V = volume d'acide tartrique utilisé

C_0 = concentration initiale d'acide tartrique

C = concentration d'acide tartrique à l'équilibre

N = nombre de sites actifs

La figure 3 représente les courbes d'adsorption des dif-

pH	12,5	12,8	13,2	13,4	13,5	13,6	13,7
Q (mg/g)	33,78	59,88	90,09	105,26	112,36	119,05	135,4
$C_0 \times 10^{-2}$ (mol/l)	2,5	5,1	10,1	14,9	19,7	24,7	30,3
$V \times 10^4$ (l)	188,90	334,90	503,86	588,72	628,41	665,81	55,79
$C \times 10^{-2}$ (mol/l)	1,6	3,5	7,7	12,1	15,1	16,1	18,1
$N \times 10^{-24}$ (sites)	1,45	2,58	3,88	4,53	4,83	5,12	5,58

pH	12,1	12,8	13,2	13,4	13,5	13,6	13,7
Q (mg/g)	68,03	90,91	28,20	151,51	166,67	172,41	172,41
$C_0 \times 10^{-2}$ (mol/l)	2,5	5,1	10,6	15,4	20,5	25,9	29,2
$V \times 10^4$ (l)	380,46	504,44	717,03	847,40	932,14	964,28	964,28
$C \times 10^{-2}$ (mol/l)	0,7	2,7	7,1	11,4	16,0	21,3	24,5
$N \times 10^{-24}$ (sites)	2,83	3,91	5,52	6,52	7,17	7,42	7,42

pH	12,0	12,5	13,0	13,3	13,5	13,6	13,7
Q (mg/g)	69,93	125,00	174,55	196,08	204,04	212,77	277,27
$C_0 \times 10^{-2}$ (mol/l)	2,4	5, à	10,1	15,0	20,1	25,0	30,1
$V \times 10^4$ (l)	391,11	699,10	981,20	1096,64	1141,10	1189,97	1271,10
$C \times 10^{-2}$ (mol/l)	0,5	1,6	5,4	9,7	14,6	19,3	24,0
$N \times 10^{-24}$ (sites)	3,01	5,38	7,55	8,44	8,78	9,15	9,78

Tableau 5: Adsorption d'acide tartrique par l'échantillon NCF 0.5/2

pH	12,0	12,5	13,0	13,3	13,5	13,6	13,7
Q (mg/g)	93,46	126,58	178,57	200,00	208,33	222,22	222,22
$C_0 \times 10^{-2}$ (mol/l)	3,1	5,1	10,3	15,7	20,3	26,0	30,8
$V \times 10^4$ (l)	522,69	707,95	998,72	118,57	1165,17	1242,85	1242,85
$C \times 10^{-2}$ (mol/l)	0,6	1,7	5,3	10,3	14,7	19,9	24,8
$N \times 10^{-24}$ (sites)	4,02	5,45	7,68	8,60	8,96	9,56	9,56

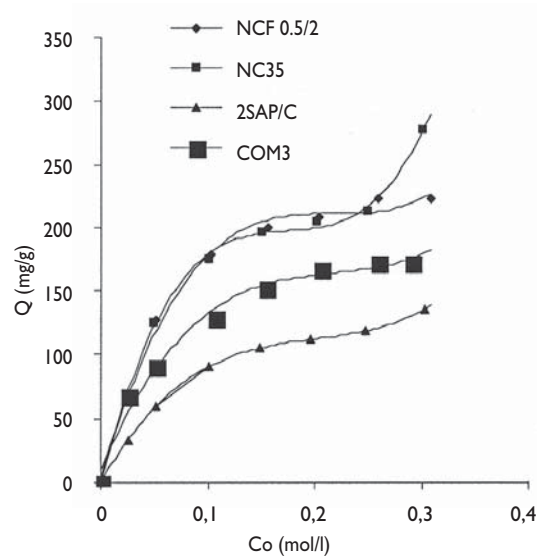


Figure 3: Isothermes d'adsorption

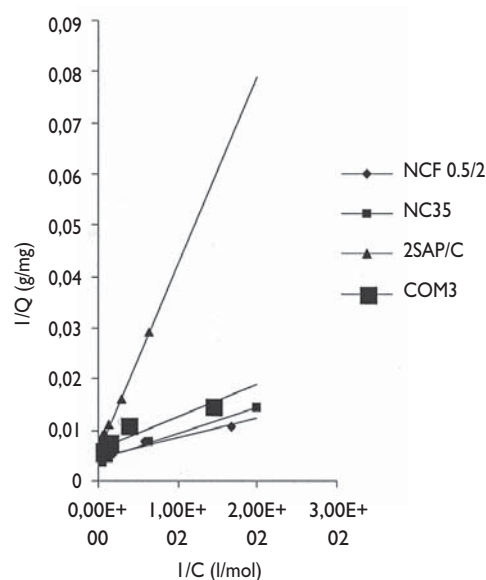


Figure 4: Isothermes de Langmuir

férents charbons actifs (quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction de la concentration ini-

tiale d'adsorbat).

L'exploitation de la transformée linéaire de l'équation de Langmuir $1/Q = (1/Q_0 K_L) \times (1/C) + 1/Q_0$, (figure 4) a permis de déterminer la limite supérieure d'adsorption de chacun des échantillons pour des solutions très concentrées.

L'adsorption ayant lieu en solution, la transformée linéaire de l'équation de Freundlich $\ln Q = \ln K_f + (1/n) \ln C_e$ (figure 5) décrit mieux le phénomène observé.

L'exploitation de ces figures conduit aux résultats du tableau 6 où nous avons également

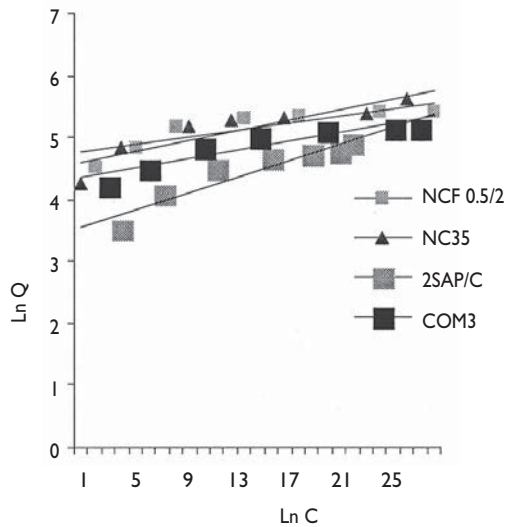


Figure 5: Isothermes de Freundlich

porté les résultats relatifs à l'adsorption de l'iode à 25 °C et du diazote à la température de - 196 °C.

De ces résultats, il ressort d'une part que plus le pH des surfaces de charbons actifs est élevé, plus le nombre de sites actifs vis-à-vis de l'adsorption de l'acide tartrique

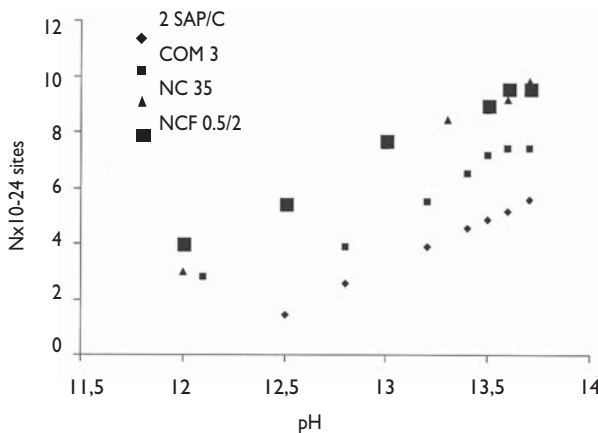


Figure 6: Variation du nombre de sites actifs de charbon actif avec le pH.

Tableau 6 : Résultats comparatifs de l'adsorption de l'acide tartrique, de l'iode et du diazote.

Echantillons	Adsorption de l'acide tartrique		Adsorption de l'iode		Adsorption de N ₂	
	Théorie de Freundlich		Théorie de Langmuir			
	1/n	K _f (ml/g)	K _L (ml/g)	Q ₀ (mg/g)	Q ₀ (mg/g)	S _{BET} (m ² /g)
NCF 0.5/2	0,230	2,205	986,98	213,75	1 090	1 500
NC 35	0,287	2,446	620,83	221,10	980	110
COM 3	0,2720	1,767	1 194,94	156,59		
2SAP/C	0,459	1,747	125,78	153,17	870	

est élevé. La figure 6 présente la variation des sites actifs avec le pH. Il en ressort également qu'en tenant compte du nombre de sites actifs, les échantillons NC 35 et NCF 0.5/2 présentent des caractéristiques plus intéressantes que les charbons 2 SAP/C et COM 3 respectivement.

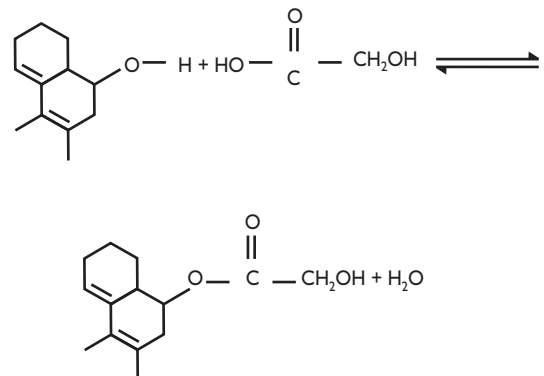
Mécanismes des réactions et surfaces probables des charbons actifs.

L'adsorption d'un acide organique ne consiste pas seulement en l'introduction de l'adsorbant dans les pores : ces pores sont aussi le lieu d'une réaction chimique entre l'acide et les groupes de surface du charbon actif. Le mécanisme réactionnel peut donc être investigué au travers des interactions électroniques et de la formation des liaisons chimiques entre l'acide tartrique et les groupes de surface du charbon actif.

D'après la littérature [15], l'adsorption des acides organiques augmente avec la présence des groupements OH et NH₂ présents à la surface des charbons. Ainsi, nous aurons deux types de réaction selon que la surface est basique (NH₂) ou acide (OH).

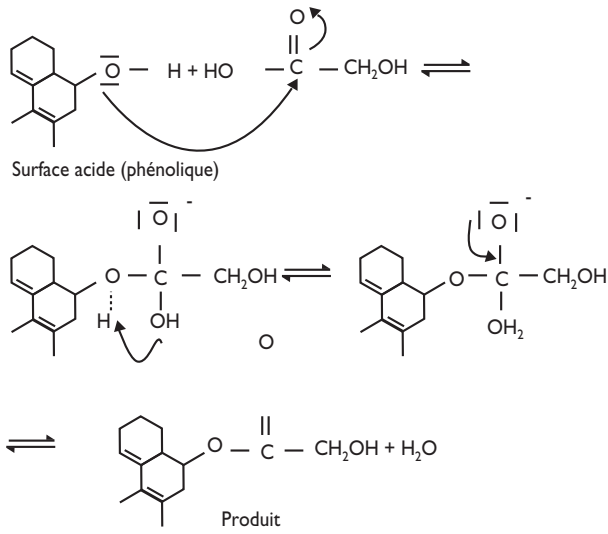
Réaction entre le groupement OH du charbon actif sur le groupement COOH de l'acide tartrique (acide diprotique).

Le mécanisme réactionnel correspondant est :

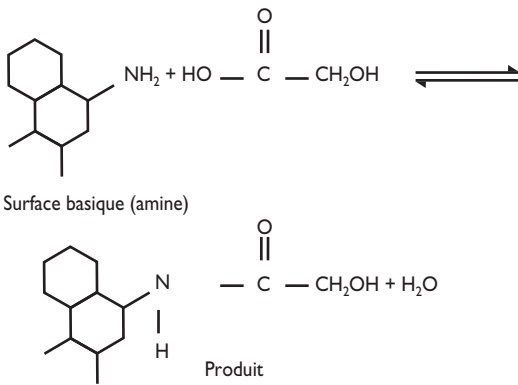


Réaction 1 : Action des surfaces phénoliques du charbon actif sur l'acide tartrique.

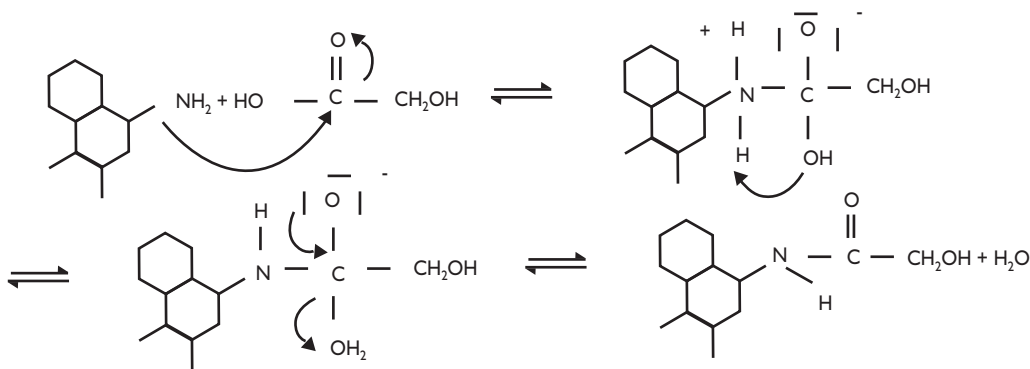
Réaction entre les groupements NH₂ du charbon actif et



Mécanisme I : Mécanisme d'adsorption de l'acide tartrique sur les surfaces du charbon actif



Réaction 2 : Action des surfaces basiques du charbon actif sur l'acide tartrique.



Mécanisme 2: Adsorption de l'acide tartrique sur les surfaces basiques de charbon actif.

COOH de l'acide tartrique:

Dans la pratique, un charbon actif peut avoir beaucoup de sites actifs non efficaces si ces derniers ne sont pas bien dispersés au niveau de la surface. La dispersion apparaît comme un facteur déterminant dont il faut tenir compte pour avoir de bons rendements.

L'aspect des surfaces des charbons dépendra de la dispersion. Les deux réactions que nous avons présentées ci-dessus ne sont pas les seules à avoir lieu en réalité. En effet ces surfaces peuvent avoir d'autres groupements tels que COOH, CO, H, CH₃ etc. qui pourront non seulement avoir avec l'acide tartrique des réactions complètes, mais également diverses interactions.

Ainsi à partir de la valeur pH = 13,6 nous constatons que la quantité d'acide tartrique adsorbée (tableaux 2 à 5) et par conséquent le nombre de sites actifs deviennent constants; ce qui signifie qu'à pH = 13,6 (pH élevé), tous les sites de charbon sont actifs et participent tous à la physisorption (sites neutres) et à la chimisorption (sites acides et basiques). Nous stipulons alors que les valeurs d'adsorption à pH élevé nous donnent exactement le nombre de sites OH ou NH₂ (sites accessibles) se trouvant à la surface de chaque particule d'échantillons (microcristal). Ces nombres varient selon que la surface est acide ou basique, les autres sites restants peuvent être NH, COOH, CO, H, CH₃ etc. et ces derniers ne pouvant s'activer qu'à pH élevé. Ce qui nous conduit à la relation (1) ci-dessous donnant l'expression de la dispersion:

$$d = \frac{N_x}{N_t} \times 100 \quad (1)$$

où
 N_x = nombre de sites accessibles de type x (x = OH ou NH₂)
 N_t = nombre total de sites

Les valeurs de dispersions correspondant à chaque échantillon sont récapitulées dans le tableau 7 page suivante.

Tableau 7: Dispersions des charbons actifs				
Échantillon	2SAP/C	COM3	NC35	NCF0,5/2
Dispersion d (%)	25,00	39,50	30,80	42,05

La figure 7 représente la variation du nombre total de sites actifs avec le nombre de sites actifs accessibles. Elle est obtenue à partir de la relation (2) ci-dessous connaissant les valeurs d de dispersions correspondant à chaque échantillon :

$$N_x = d (\%) \times N_t \quad (2)$$

Il apparaît ici que plus la dispersion est élevée, plus le nombre de sites actifs accessibles est élevé.

D'après les travaux de Ketcha *et al*^[15], il apparaît que les échantillons 2SAP/C et COM 3 sont acides, ce qui signifie que les sites actifs seraient OH (x = OH); ces sites devraient logiquement être majoritaires par rapport aux autres.

- pour l'échantillon 2 SAP/C; d = 25 %. En prenant un microcristal ayant 20 sites, 5 au moins seraient du type OH d'où la figure 8.

- Pour l'échantillon COM3; d = 39,5 %, sur 20 sites présents à la surface d'un microcristal, 8 au moins seraient de type OH (figure 9).

D'autre part, les échantillons NC 35 et NCF 0.5/2 sont basiques, donc les sites majoritaires sont NH₂ ou NH.

- Pour l'échantillon NC 35; d = 30,08 %, sur 20 sites que compterait un microcristal de charbon, 6 au moins seraient du type NH₂ ou NH d'où la structure de la figure 10.

- Pour l'échantillon NCF0,5/2; d = 42,05 %, sur 20 sites actifs, 9 seraient du type NH₂ ou OH (figure 11).

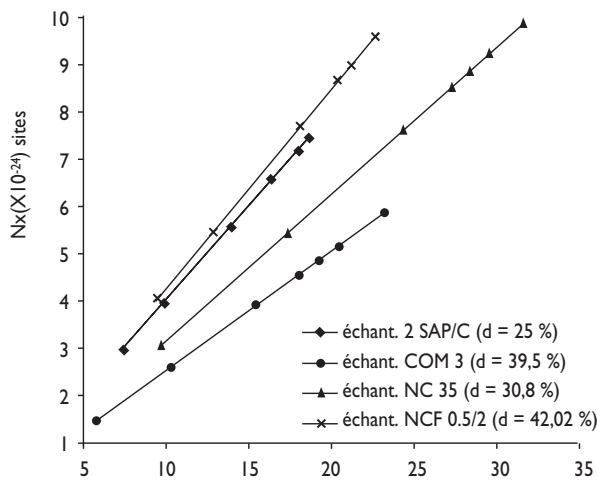


Figure 7: Variation du nombre total de sites actifs avec le nombre de sites actifs accessibles.

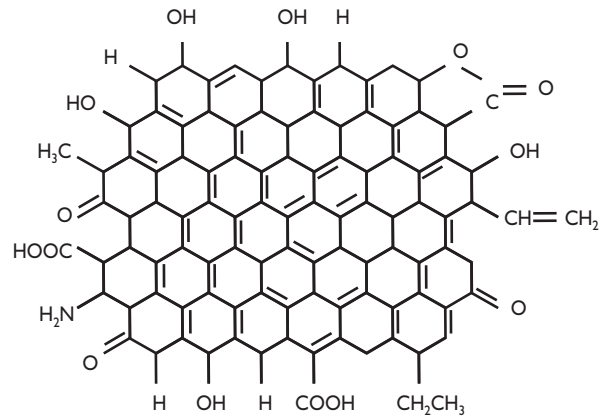


Figure 8: Structure probable d'un microcristal de l'échantillon 2SAP/C.

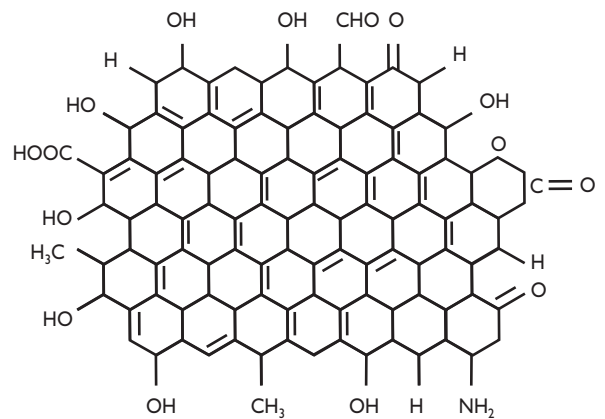


Figure 9: Structure probable d'un microcristal de l'échantillon COM3.

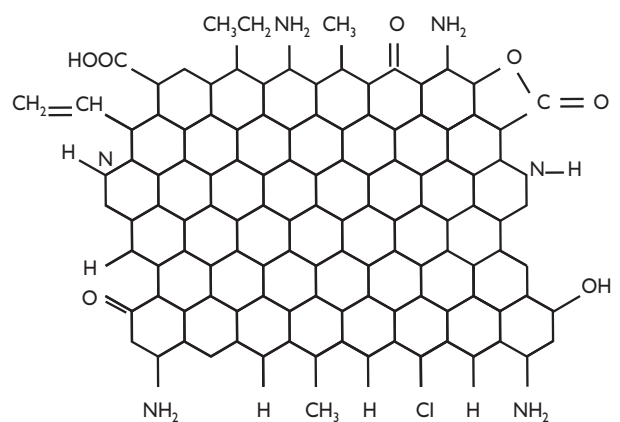


Figure 10: Structure probable d'un microcristal de l'échantillon NC35.

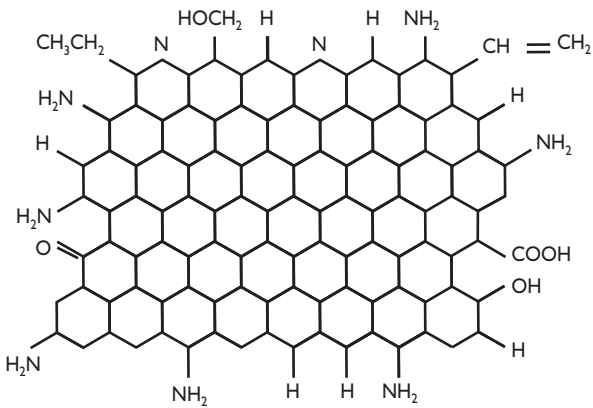


Figure 11 : Structure probable d'un microcristal de l'échantillon NCF 0.5/2.

Il apparaît de ce calcul de dispersion et de ces structures que le meilleur charbon actif acide vis-à-vis de l'adsorption de l'acide tartrique est COM3 et le meilleur basique est NCF0.5/2.

Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux

De façon générale, les sites des charbons actifs qui fixent les acides organiques sont du type OH (surfaces acides) et NH_2 ou NH (surfaces basiques) [15].

D'autre part, pour que les sites OH puissent fixer aisément les groupements COOH de l'acide tartrique, il faudrait qu'ils se libèrent de l'hydrogène de la liaison O-H d'où l'apport d'une base et la nécessité d'opérer en milieu fortement basique. Il en ressort donc que plus le charbon actif est basique, plus l'adsorption est facile et forte vis-à-vis des acides organiques et en plus le nombre de sites actifs accessibles un niveau des surfaces est élevé (figure 7).

On note aussi que les capacités d'adsorption dans les charbons actifs basiques sont supérieures à celles des charbons acides, ce qui confirme non seulement le classement précédemment obtenu, mais également les résultats de calcul théorique du nombre de sites actifs de chaque échantillon: plus le charbon actif est basique, plus le nombre de sites actifs est élevé et plus l'adsorption est forte.

Ainsi à $\text{pH} = 13,5$ commun à tous les échantillons des charbons, nous avons les nombres de sites suivants: $4,83 \times 10^{24}$ (2SAP/C); $7,14 \times 10^{24}$ (COM3); $8,78 \times 10^{24}$ (NC35) et $8,92 \times 10^{24}$ (NCF 0.5/2).

Ces résultats confirment ainsi que plus le nombre de sites actifs est élevé, plus l'acide tartrique est « fortement » adsorbé et mettent en valeur l'applicabilité de cette méthode de calcul dans la préparation des adsorbants.

Au contraire à $\text{pH} = 13,7$ les échantillons NC35 et NCF 0.5/2 admettent comme nombre de sites respectifs $9,78 \times 10^{24}$ et $9,56 \times 10^{24}$, ce qui n'est pas compatible avec le classement. Ce résultat est lié à la concentration

d'acide tartrique à ce pH : 3×10^{-4} mol/l pour NC35 et $3,2 \times 10^{-4}$ mol/l pour NCF 0.5/2. En effet, expérimentalement on montre que lorsque la concentration d'acide tartrique est élevée, le matériau NC35 a tendance à adsorber plus que le charbon NCF 0.5/2, résultat qui est confirmé au travers des données pour les échantillons ayant le même nombre de sites total (figure 7).

Le tableau 7 confirme d'une part le fait que les charbons actifs à surfaces basiques (grandes valeurs de d) adsorbent plus que les charbons actifs acides (petites valeurs de d). Cette différence s'explique par les concentrations en acide tartrique car comme nous l'avons montré, l'échantillon NC35 adsorbe très faiblement à faible concentration. D'autre part, il montre que l'augmentation de la dispersion avec le nombre de sites actifs est en accord avec la littérature, à savoir: plus les sites des charbons sont dispersés, plus il est actif [20, 21, 22]. Par ailleurs, la dispersion augmente aussi avec la diminution du nombre total de sites des particules de charbon actif. Autrement dit, plus le matériau ou les particules sont petites, plus les sites sont dispersés et plus le charbon adsorbe. Ce résultat a déjà été observé dans le cas des catalyseurs métalliques supportés par NGomo et Makon [20, 21] et est en parfait accord avec la littérature [20, 23].

DISCUSSION

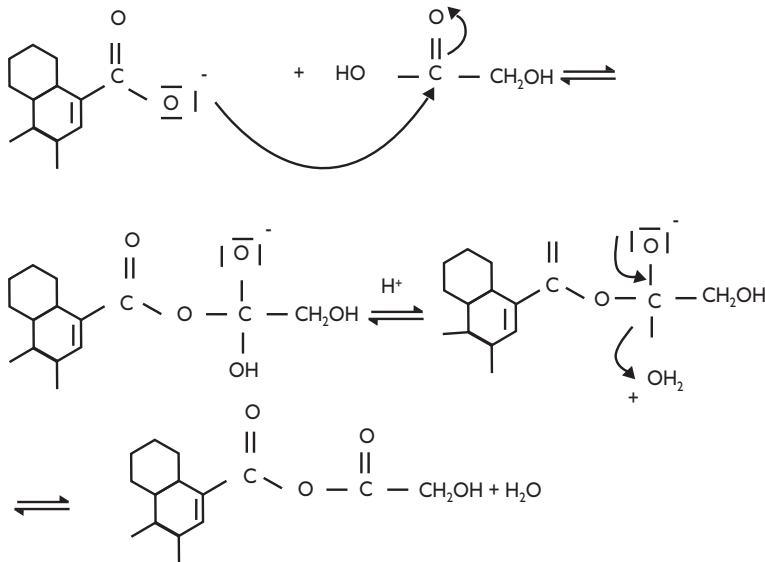
Les isothermes obtenues montrent que le pourcentage relatif ou efficacité de chaque échantillon de charbon actif varie en fonction de la concentration résiduelle de l'acide tartrique en solution. Ceci est en accord avec les hypothèses de la théorie de Langmuir et celle de Freundlich. Notre étude montre d'autre part que le charbon NCF 0.5/2 est plus adsorbant que le charbon NC 35 pour des solutions peu concentrées ($C_0 = 0,0183$ mol/l). Pour ces charbons également, les capacités d'adsorption Q_0 croissent en raison inverse de K_L . Ceci pourrait être expliqué par le fait que Q_0 change lorsque la concentration de l'acide est élevée. Pour les charbons activés à caractère acide 2SAP/C est moins adsorbant que COM 3. Les spectres IR (infra rouge) et RMN (résonance magnétique nucléaire) ont permis de constater que les fonctions de surface se comportent en général comme l'oxygène élémentaire. Cet élément peut se combiner avec le charbon actif pour donner un complexe $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ (carboxylique, ester, phénolique) donnant ainsi naissance à un oxygène de surface qui contribue aux sites acides et basiques du charbon actif [24].

À partir de la transformation expérimentale linéaire de Langmuir à savoir:

$$1/Q = (1/Q_0 K_L) \times (1/C) + 1/Q_0 \quad (3)$$

les capacités et constantes d'adsorption des 4 échantillons de charbon actif étudiés ont été déterminées. Les résultats obtenus sont rappelés ceux du tableau 8.

Il ressort des résultats ci-dessus que la classification de



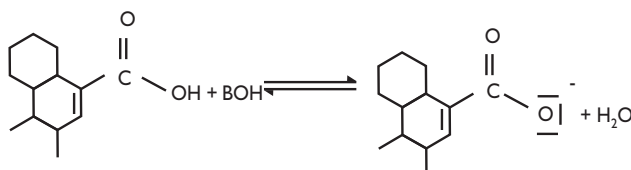
Produit secondaire

Mécanisme 3 : Formation d'un produit secondaire au cours de l'adsorption de l'acide tartrique sur le charbon actif

ces charbons vis-à-vis de leur facilité et force d'adsorption par rapport à l'acide tartrique dont la concentration initiale d'acide CO est voisine de 0,1 mol/l est la suivante: 2SAP/C < COM 3 < NC 35 < NCF 0.5/2.

Le calcul du nombre total de sites actifs dans les charbons actifs a été fait tout au long de cette étude de façon théorique et permet juste de se faire une idée sur la quantification de ceux-ci car certains paramètres n'ont pas été pris en considération. En effet, nous avons déterminé le volume moyen de nos échantillons de charbons en nous servant de l'épaisseur moyenne des micropores. Or, d'après les travaux de Tsunoda *et al*^[25], cette dernière varie d'un échantillon à un autre et dépend de la méthode de préparation du charbon. En plus nous avons supposé que tous les micropores avaient le même volume et la forme cylindrique, ce qui n'est pas généralement le cas. Par ailleurs nous n'avons pas tenu compte des paramètres tels que la température, la pression etc.

Nous avons également supposé que seuls les micropores adsorbent, ce qui n'est pas toujours le cas car il peut arriver que les mésopores, au lieu de laisser passer les molécules de fluide, les adsorbent (molécules de diamètre correspondant à des mésopores). Aussi, de



Réaction 3 : Action d'un électrolyte fort sur une surface acide de charbon actif

Tableau 8 : Capacités d'adsorption et constantes d'adsorption des charbons actifs étudiés

Echantillons	Constantes d'adsorption KL (ml/g)	Capacités d'adsorption Qo (mg/g)
2 SAP/C	125,78	153,17
COM3	1 194,94	156,59
NC35	620,83	221,10
NCF0.5/2	986,98	213,75

meilleurs résultats pourraient être obtenus à l'aide d'expériences pratiques, celles-ci prenant en compte les paramètres négligés.

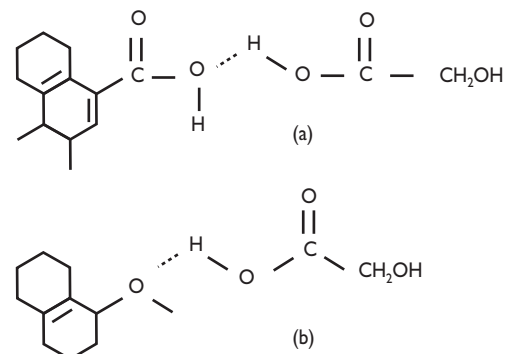
Par ailleurs, lorsque nous avons établi le mécanisme réactionnel et le nombre de sites correspondant à chaque échantillon de charbon, nous n'avons pas tenu compte d'autres réactions qui peuvent se produire. En effet certains sites que nous n'avons pas considérés comme activés peuvent le devenir à cause de la grande basicité des milieux réactionnels: c'est le cas en particulier des groupements COOH du charbon actif conformément à la réaction 3 ci-dessous.

Il peut même arriver qu'un groupement OH d'acide tartrique soit fixé par un groupement COOH de charbon actif. En résumé, il peut exister plusieurs autres réactions chimiques pouvant soit accélérer l'adsorption, soit la ralentir et partant modifier le rendement.

D'autre part à cause de sa structure (acide diprotique ayant des groupements hydroxyles), l'acide tartrique est fortement adsorbé par les charbons actifs si on le compare aux autres composés organiques tels que les phénols et les acides carboxyliques monoprotiques^[26].

La variation du nombre de sites actifs d'un échantillon à l'autre pourrait très bien s'expliquer à l'aide d'interactions polaires ou non qui apparaîtraient dans le milieu réactionnel à la surface des charbons (interactions entre les fonctions de surface de charbon et celles de l'acide tartrique), ce qui peut freiner l'adsorption. Les diverses liaisons hydrogène pouvant se produire sont récapitulées dans la figure 12 ci-dessous:

Le calcul théorique des sites étant fait de façon approxi-



mative, il en ressort que la dispersion et les divers modèles le sont aussi, l'obtention de meilleurs résultats

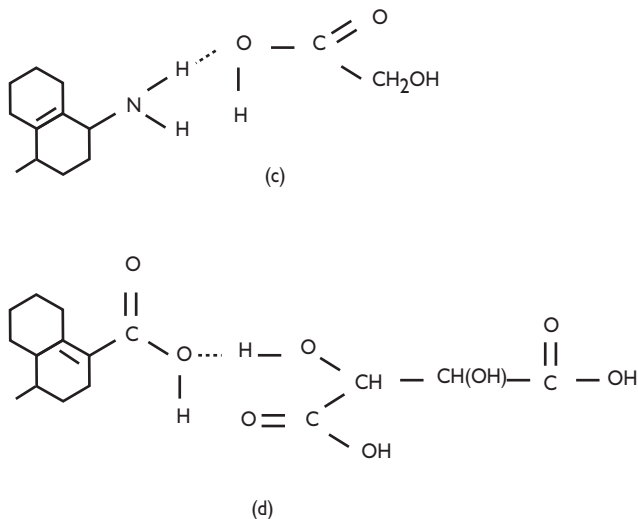


Figure 12 : Liaisons hydrogène entre le charbon actif et l'acide tartrique

pouvant s'opérer à l'aide de résultats expérimentaux^[24,27].

En résumé, la préparation d'un charbon actif doit tenir compte non seulement de la nature de ses sites de surface, mais également de leur dispersion au niveau des surfaces du charbon. L'adsorption proprement dite doit tenir compte de la nature des solutions à être adsorbées ainsi que de leurs concentrations^[15] afin d'avoir de bons rendements. Au calcul théorique des sites et à l'étude de la dispersion, nous aurions pu associer la cinétique des diverses réactions ce qui aurait complété notre travail et aurait amélioré considérablement la qualité de nos résultats.

CONCLUSION

Nous avons conçu un modèle idéal de charbon actif dans lequel nous avons supposé que tous les micropores avaient la même forme et le même volume : les calculs ont abouti à un volume moyen de $1,3 \times 10^{-26} \text{ m}^3$. Ce modèle a été appliqué à 4 échantillons de charbon actif utilisés par les Brasseries du Cameroun à savoir : 2SAP/C, COM3, NC35 et NCF0,5/2. Il en ressort qu'à un pH donné et à des valeurs de concentration d'acide tartrique voisines, le nombre de sites actifs de surface accessibles des charbons basiques (NC35 et NCF 0.5/2) est supérieur à celui des charbons acides (2SAP/C et COM3). Ce résultat est confirmé non seulement par celui obtenu pour plusieurs autres échantillons de charbon actif préparé localement^[25,28], mais aussi par les données expérimentales telles que les capacités d'adsorption. Les calculs théoriques nous ont ainsi permis de confirmer les résultats expérimentaux obtenus ailleurs^[15] pour ces 4 échantillons et de les classer en fonction de leur nombre total de sites accessibles :

2SAP/C < COM3 < NC35 < NCF 0.5/2. En somme, plus la surface du charbon actif est basique, plus le nombre de sites actifs est élevé et plus l'acide tartrique est fortement adsorbé.

Par ailleurs nous avons conçu des modèles probables de surface de divers échantillons de charbon actif en tenant compte des valeurs de dispersion. Nous avons alors déduit que plus la dispersion est élevée, plus il existe des sites actifs accessibles.

D'une façon générale, pour tout échantillon de charbon actif utilisé, au travers de la relation (1), nous avons évalué l'influence du nombre total de sites des particules de charbon actif vis-à-vis de l'adsorption. Il en est ressorti que plus les particules de charbon sont petites et la dispersion élevée, plus l'acide tartrique est fortement adsorbé, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature^[20,25].

En résumé, dans la préparation des charbons actifs, l'étude théorique est très importante. Les résultats de cette étude doivent être associés aux résultats expérimentaux pour préparer de bons adsorbants remplissant toutes les conditions et propriétés désirées ; Cette étude se poursuit en tenant compte des caractéristiques thermodynamiques et de multiples paramètres physico-chimiques liés à l'adsorption (température, capacité maximale d'adsorption...). Toutefois, elle peut être améliorée. En effet, nous aurions pu concevoir un modèle grossier de distribution de volume de pores en attribuant plusieurs valeurs aux volumes.

Joseph Ketcha Mbadcam, Horace Manga Ngomo, David Daniel Dina Joh

Laboratoire de thermodynamique et cinétique chimiques
e-mail : jketcha@yahoo.com
Faculté des sciences, Université de Yaoundé I, BP 812 Yaoundé – Cameroun

Jérôme Avom

Laboratoire de physico - chimie du bois
e-mail avomj@yahoo.com
Faculté des sciences, Université de Yaoundé I, BP 812 Yaoundé – Cameroun

Remerciement :

Cette étude a pu être menée grâce au FUAR (Fonds universitaire d'appui à la recherche) de l'Université de Yaoundé I et aux conseils du professeur Joseph Noah Ngamveng chef du Laboratoire de physico - chimie du bois de la Faculté des sciences de l'Université de Yaoundé I.

Bibliographie

- [1] W.J. Moore, Physical Chemistry, 4th edition, Prentice – Hall, N.J, 1972.
[2] M. Bowker, *The Basis Applications of heterogeneous catalysis*, Oxford University press, 92 p, 1998.

- [3] R.W. Coughlin, *Effects of surface groups on adsorption of pollutants*, Water control research series, 17020-06/70, EPA, Water quality Office, 1970.

- [4] R. Van Handveld et F. Hartoy, *The statistics of Surface atoms and surface sites on metal crystals*, Central laboratory, N.V. Nederlandse Stars mijnneen/DSM Geleen, The Netherlands, North-Hollan Publishing Co, Amsterdam, 14 February 1969.

- [5] M.M. Lyman et J.E. Klidruff, J. Chem. Educ, 72(1), 80, 1995.

- [6] C. Fisher, *Caractérisation des charbons actifs destinés à la potabilisation de l'eau*, Rapport de stage IUT, mesures physiques de Creteil Cirad – Forêt, 1994.

- [7] R. Pavie, *De nouveaux développements dans l'utilisation du charbon actif en poudre pour le traitement de l'eau potable ; eau, industrie, les nuisances*, J. de chimie physique, Ceca -SA, PP. 73 et 83-84, 108, 1987.
- [8] CEFIC (Conseil européen de l'industrie chimique), *Méthodes de contrôle et d'évaluation des charbons actifs*, 1991.
- [9] H.Kroto, *Science*, 242, 1139, 1988.
- [10] J.T. Cookson, *Carbon Adsorption Handbook* edited by P.N.Cheremisinoff and F. Ellbruch, Ann Arbor, Sciences Publishers, Michigan, P.241-279, 1978.
- [11] J. Kanierczak, *Chem.Soc. Faraday Trans. P.7 (21)*, 3557, 1991
- [12] V.A. Garlen et D.E. Weiss, *Rev. Pure and Applied Chem.* 7, 69, 1957.
- [13] C.P Huang, *Carbon adsorption handbook*, Ed : P.N, Cheremisinoff, R. Elleburch, Ann Arbor Science Publisher Inc; Michigan, P. 281-329, 1978.
- [14] J.C. et E.N. *Journal of chem. and Eng. News*, 9, p. 34, 1992
- [15] J.Ketcha Mbadcam, J. Avom et J.G.Nanda, *Adsorption de l'acide tartrique par les charbons activés*, Laboratoire de chimie physique, Fac. Sci. UYI, communications privées, 1995.
- [16] *Handbook of Chemistry and Physics*, 58 th edition CRC Press, P. 509, 1977-1978.
- [17] M.M.Dubin, G.M Plavnik et E.F. Zaverina, *Carbon*, 2, 261, 1964.
- [18] W.F.Wolf, *J. Phys. Chem.* 62, 829, 1958.
- [19] M. Smisek et S. Cerny - *Active carbon*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1970.
- [20] G.C. Bond, *Supported metal catalysts : some unsolved problems*, *Chem. Soc. Rev.* 20, pp 441-475, 1971.
- [21] H. Manga Ngomo, Ph. D Thesis, University of Lagos, Nigeria 1991.
- [22] H. Manga Ngomo, T.B. Makon et J.Ketcha Mbadcam, *Ann.Fac.Sci. Univ.Ydé I, Série math-info-phys-chim*,
- [23] M. Garric, *Chimie générale*, édition Dunod Université, pp.312-314, 1976.
- [24] R.H.Bradley, I.Sutherland et E.Sheng, *J. Colloid Interface Sci.*, (1996), 179, 561.
- [25] R.Tsunoda, *Adsorption of water vapor on active carbon : estimation of pore width*, industrial research of Kanagouwa prefecture, Schowa-machi, Kanazawaku, Yokohama 232, Japan, 1989.
- [26] J.Avom, J.Ketcha Mbadcam, M.R.L. Matip et P.Germain, *African Journal of Science and Technology(AJST) Science and Engineering Series*, Vol 2, n°2, pp.1-7, 2001.
- [27] Gordon Mc Kay et Bushra Adduri, *Branched pore model applied to adsorption of basic dyes on carbon*, departement of Engineering, The Queen's University of Belfast (UK), 1988.
- [28] J.Avom, J.Ketcha Mbadcam, D.D.Babale, I.Ngono Abega et P.Germain, *Déchets, Sciences et Techniques, Revue francophone d'écologie industrielle*, 28, 26, 2002.

DÉCHETS SCIENCES & TECHNIQUES, REVUE FRANCOPHONE D'ÉCOLOGIE INDUSTRIELLE

SAP - 7, chemin de Gordes - 38100 Grenoble - Tél. : 04 76 43 28 64 - Fax : 04 76 56 94 09 - Mél : dst@pro-environnement.com

Service abonnement : Joséphine Sambito/SAP (téléphoner du lundi au vendredi de 9 H à 12 H et de 13 H à 16 H).

N° de commission paritaire : 76929 - N° ISSN : 0753-3454. Dépôt légal : 774 Déc 2004 - Imprimerie Louis Jean/Gap - Photocomposition SAP

Principaux associés : Groupe Reed Exposition France.