



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière
Filière de Physique
Spécialité Physique des matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :
Khaoula Gholassa Fatima Zohra Mezghiche

Le : mardi 25 juin 2019

Valorisation des noyaux de dattes dans le domaine de purification des eaux

Jury :

Dr. <i>Ghania Benchaabane</i>	MCB	<i>Université Med Khider- Biskra</i>	Président
Dr. <i>Djamel Belamri</i>	MCB	<i>Université Med Khider- Biskra</i>	Rapporteur
Dr. <i>Boukhemis Boudaira</i>	MCB	<i>Université Med Khider- Biskra</i>	Examineur

Année universitaire : 2018 - 2019

RÉSUMÉ

Dans le présent travail, nous avons essayé de mettre en valeur un déchet végétal qui se trouve en abondance dans les zones sahariennes à savoir les noyaux de dattes (ND) (Ghars de Biskra). Cette valorisation se traduit dans son utilisation pour la préparation du charbon actif (CA), dont le but est de créer une rude concurrence vis-à-vis des matériaux adsorbants classiques tels que : Charbon, Silica gel, Alumine etc. L'application du charbon actif dans l'élimination par adsorption du colorant bleu de méthylène en solution est la meilleure façon pour choisir entre les deux méthodes de préparation utilisées à savoir la carbonisation avant l'activation chimique à l'aide de l'acide phosphorique H_3PO_4 ou bien l'activation avant carbonisation. Les résultats des essais d'adsorption ainsi que les spectres infrarouges et la courbe DSC/ATG, ont montré que la deuxième méthode est la meilleure avec un taux d'élimination égal à 98% lors du traitement des solutions colorées.

Mots clés : charbon actif, adsorption, Bleu de méthylène, noyaux des dattes, activation chimique.

المخلص

نقوم في هذا العمل بمحاولة لتثمين المخلف الطبيعي المتواجد بوفرة في المناطق الصحراوية والمتمثل في نواة التمر (غرس بسكرة) لإعداد الكربون المنشط ليكون منافسا للمواد الممتزة التقليدية مثل الفحم، هلام السيليكا والألومينا.. إلخ. نعتبر تطبيق الكربون المنشط في الإزالة بإمتزاز صبغة أزرق الميثيلين في محلول هو أفضل طريقة للاختيار بين طريقتي التحضير وهما الكربنة قبل التنشيط الكيميائي بحمض الفوسفوريك أو الكربنة بعد التنشيط الكيميائي، أثبتت نتائج اختبار الإمتزاز بالإضافة إلى أطياف الأشعة تحت الحمراء ومنحنى DSC/ATG أن الطريقة الثانية هي الأفضل بمعدل إزالة يساوي 98% عند معالجة المحاليل الملونة.

الكلمات المفتاحية: الكربون المنشط، الإمتزاز، أزرق الميثيلين، نواة التمر، التنشيط الكيميائي.

Remerciements

*On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage et la volonté
d'entamer et de terminer ce mémoire.*

*Nous remercions nos encadreur, le professeur Djamel Belamri , qui nous a guidés
et encouragés Sur ce travail, et aussi pour sa gentillesse, sa disponibilité et sa
patience.*

*Nous remercions les membres du jury Les deux professeurs Benchaabane Ghania
et boudaira Boukhemis d'avoir accepté d'évaluer ce travail.*

*nos remerciements s'adressent aussi à toutes les personnes qui ont participé à la
réalisation de ce travail et nous cite en particulier les responsables des laboratoires
pédagogique de Chimie et de physique de l'Université Biskra Mme Hayat, Mme
Saida et le professeur en laboratoire Dallel Farhi. Pour leur disponibilité et leurs
aides précieuses.*

*Nos remercions vont également à notre professeurs Dr BenYahia Nawel et Dr
Soltani Mohamed Toufik*

*Sans oublier de remercier notre amie Djebabri Hadda Pour nous aider à résoudre
les problèmes rencontrés au cours des travaux de laboratoire et l'étudiant et futur
docteur Ramani Rania pour son temps et nous donnons des conseils*

*Nous remercions s'adressent aussi à notre famille, parents, frères et soeurs qui ont
joué évidemment un rôle dans la réalisation de ce travail*

Dédicace

C'est avec une grande modestie et un immense plaisir que je

dédie ce travail de recherche à :

Celui et celle qui m'ont donné la vie

Pour tout ce qu'il a fait pour moi pour que je sois ce que je

suis aujourd'hui, mon père.

Pour toute sa tendresse, amour et affection qui ont été pour

mois une lumière et un appui d'une valeur inestimable, ma

mère.

À mes frères et sœurs

À mon binôme Khaoula

À toutes mes ami(e)s surtout Farida, Siham, Fatima, Imen,

Belkiss et Tika et collègues et tous ceux qui m'ont

chaleureusement encouragée à finir ce mémoire de master

Fatima zohra

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail aux être qui me sont les plus
chers, je cite :*

*A la lumière de ma vie, la source de mes efforts,
toujours sacrifié pour me voir réussir,
mes très chers parents, papa et maman, qui dieu les
gardes et les protèges.*

*Mes chers frères et sœurs surtout ma sœur Chahinaze.
Ma gauloise grand-mère, qui dieu la procure bonne
santé et longue vie.*

A mon binôme ZAHRA

*Toutes mes amies, particulièrement Amal, Hadda, Djamila,
Warda, Belkiss, Hadjer et Bessma.*

À tous ceux que j'aime et que je respect.

khaoula

Liste des figures

Figure I.1. Schéma de Phénomène d'adsorption	5
Figure I.2. schéma de l'adsorption physique	7
Figure I.3. Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain.....	9
Figure I.4. Isotherme de Langmuir de l'adsorption du BM sur le biosorbant.....	12
Figure I.5. Isotherme de Freundlich de l'adsorption du BM sur le biosorbant	13
Figure I.6. Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique.....	15
Figure I.7. Clichés de microscopie électronique à balayage de la structure d'un charbon actif	19
Figure I.8. Représentation schématique des différents types de pores.....	20
Figure II.1. Noyaux de dattes utilisés.....	23
figure II.2. Les compositions de datte.....	24
Figure II.3. ATG/DSC.....	27
Figure II.4. Spectrophotomètre infrarouge IR.....	28
Figure II.5. Spectroscopie UV-visible.....	30
Figure III.1 Prétraitement des noyaux de dattes.....	33
Figure III.2. Résultat d'essai de DSC et ATG réalisé sur l'échantillon des ND.....	35
Figure III.3. Noyaux de datte après carbonisation.....	36
Figure III.4. schéma du processus de fabrication de charbon actif.....	39
Figure III.5.1 Spectre infrarouge de la poudre des noyaux de dattes ND utilisés.....	40
Figure III.5.2 Spectre infrarouge du charbon non actif traité à : $T_1 \approx 124^\circ\text{C}$, $T_2 \approx 200^\circ\text{C}$, $T_4 \approx 320^\circ\text{C}$, et $T_7 \approx 500^\circ\text{C}$	42
Figure.III.5.3 Spectres infrarouges du charbon activé après carbonisation à : $T_1 \approx 124^\circ\text{C}$, $T_2 \approx 200^\circ\text{C}$, $T_4 \approx 320^\circ\text{C}$, et $T_7 \approx 500^\circ\text{C}$	43
Figure III.5.4 Spectres infrarouges du charbon activé avant carbonisation à : $T_1 \approx 124^\circ\text{C}$, $T_2 \approx 200^\circ\text{C}$, $T_4 \approx 320^\circ\text{C}$, et $T_7 \approx 500^\circ\text{C}$	43
Figure III.6.1 Spectres du CNA, CA1 et CA2 à la température 124°C	44
Figure III.6.2 Spectres du CNA, CA1 et CA2 à la température 200°C	45
Figure III.6.3 Spectres du CNA, CA1 et CA2 à la température 320°C	45

Figure III.6.4 Spectres du CNA, CA1 et CA2 à la température 500°C.....	46
Figure III.7.1 Spectres d'absorption en UV-visible des BM.....	48
Figure III.7.2 Courbe d'étalonnage du BM à 664 nm.....	49
Figure III.7.3 Représentation de l'absorbance UV de (CNA), (CA1) et (CA2).....	50
Figure IV.2. bleu de méthylène C=2mg/l.....	56
Figure IV.3. Test d'adsorption pour CNA à T=124°C, 200°C, 320°C, 500°C	56
Figure IV.4. Test d'adsorption pour CA1 à T=124°C, 200°C, 320°C, 500°C.....	57
Figure IV.5. Test d'adsorption pour CA2 à T=124°C, 200°C, 320°C, 500°C.....	57

Liste des tableaux

Tableau I.1. distinction entre l'adsorption physique et chimique.....	8
Tableau I.2. Exemple de répartition des pores d'un adsorbant.....	19
Tableau II.1. Composition chimique de noyaux de dattes.....	24
Tableau II.2. Principales propriétés du bleu de méthylène (BM).....	25
Tableau III.1. Résultats d'analyse DSC/ATG.....	35
Tableau III.2. Bandes caractéristiques du spectre infrarouge de la poudre des noyaux de dattes ND comparés aux coquilles de pistaches.....	41
Tableau III.3. étalonnage de BM.....	48
Tableau III.4 Représentation de l'absorbance UV de CA1 ,CNA et CA2.....	49
Tableau III.5. Les résultats des C_e , taux d'élimination R(%) et la quantité d'adsorption q_e	51

Liste des abréviations

ND	noyaux de dattes
CA	charbon actif
CNA	charbon non active
CA1	Charbon préparé par le méthode 1(carbonisation avant l'activation)
CA2	Charbon préparé par le méthode 2 (carbonisation après l'activation)
H₃PO₄	Acide phosphorique
BM	bleu de méthylène
FTIR	Fourier à transformée de spectromètre Infrarouge
DSC	L'analyse enthalpique différentielle ou Differential scanning calorimetry
ATG	L'analyse thermogravimétrique

sommaire

Résumé	I
Remerciement	II
Dédicaces	III
Listes des figures	V
Liste des tableaux	VII
Liste des abréviations	VIII
Introduction général	1
Chapitre I: Généralité sur le phénomène d'adsorption et le charbon actif	
I-1 introduction.....	4
I-2 Le phénomène d'adsorption.....	4
I- 2-1 Définitions	4
I-2-2 Adsorbants.....	5
I-2-3 Les types d'adsorbants	5
I-2-4 Les types d'adsorption	6
a) Adsorption chimique (chimisorption).....	6
b) Adsorption physique (physisorption).....	6
I-2-5 Cinétique d'adsorption.....	8
I-2-6 Les facteurs influençant l'adsorption	9
a) Surface spécifique.....	10
b) Température.....	10
c) pH	10
d) Concentration de l'adsorbant et la polarité	10
e) Structure moléculaire de l'adsorbant.....	11
f) Masse moléculaire de l'adsorbant	11
I-2-7 Isothermes d'adsorption.....	11
I-3 le charbon actif.....	13
I-3-1 Généralité.....	13

I-3-2 Définition de charbon actif.....	14
I-3-3 La source du charbon actif.....	14
I-3-3-1 Matières premières	14
a) Origine végétale.....	14
b) Origine animale.....	14
c) Origine minérale.....	15
I-3-4 Structure interne du charbon actif.....	15
I-3-5 Préparation du charbon actif	16
I-3-5-1 La Pyrolyse (La carbonisation).....	16
I-3-5-2 Activation.....	17
a) Activation physique.....	17
b) Activation chimique.....	17
I-3-6 Description et Propriété des charbons actifs.....	18
I-3-6-1 différentes formes du charbon actif.....	18
a) Charbon actif en poudre (CAP).....	18
b) Charbon actif en grain (CAG).....	18
c) Charbon actif texture	18
I-3-6-2 Structure poreuse d'un charbon activé.....	19
I-3-7 Adsorption sur charbon actif et autres matériaux	20
I-3-8 Principales applications.....	21

Chapitre II : Méthodes de caractérisation et matériaux utilisés

II-1 Matériaux utilisés.....	23
II-1-1- les noyaux des dattes.....	23
II-1-1- 1 Description de Noyau de datte (ND).....	23
II-1-1-2 Composition chimique.....	24
II-1-1-3 Différentes utilisations du noyau de dattes.....	25
II-1-2 produits chimiques.....	25
II-2 Techniques expérimentales.....	26
II-2-1 Test d'adsorption de bleu de méthylène.....	26
II-2-2 Méthodes de caractérisation et appareillage.....	26
II-2-2-1 Analyse thermique par DSC et ATG.....	26
II-2-2-2 Spectroscopie infrarouge (IR).....	27
II-2-2-3 La spectrométrie UV-visible.....	29

III- Résultats et discussion

III-1 Introduction.....	32
III-2 Méthodes de préparation du charbon actif (CA) à partir des noyaux de dattes.....	32
III-2-1 Prétraitement des noyaux de dattes.....	32
III-3 Analyse thermique par DSC et ATG.....	34
III-4-1 Carbonisation avant activation	36
III-4-2 Carbonisation après activation	37
III-5 Caractérisation par FTIR	40
III-6 Analyses spectrométriques iso-thermiques	44
III-7 Spectres d'absorption en UV-visible.....	47
III-7-1 Établissement des courbes d'étalonnage de BM.....	48
III-7-2 La quantité d'adsorption.....	50
III-7-3 Taux d'élimination.....	51
Conclusion général	54
Références	56
Annexes	61

Introduction

Introduction générale

A l'heure actuelle dans les faits, nous faisons face à une crise mondiale de l'eau. Le traitement des eaux est indispensable pour la préservation de notre environnement. Il permet de limiter l'impact des diverses pollutions liées à l'activité humaine. L'adsorption est l'un des procédés les plus utilisés dans le monde en vue d'élimination des différents polluants [1]. Il s'agit d'un phénomène de surface connu sous le nom de concentration accrue d'un élément spécifique dans la surface.

Cette demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication d'un nouveau matériau appelé charbon actif à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux. L'élaborer des charbons activés à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressant du point de vue économique car nous profitons, à partir de transformations simples, d'une application directe de ces matériaux de départ [2].

Pour une utilisation rationnelle de ces sous-produits, notre travail, qui consiste en une valorisation des noyaux de dattes (Ghars Biskra) en vue de leur utilisation comme source première pour la fabrication du charbon actif connu pour ses caractéristiques adsorbants des polluants, est l'étude de leur capacité d'absorption (ex : bleu méthylène).

L'effet de la température sur la poudre des noyaux de dattes sera étudié aussi ainsi que la préparation selon deux méthodes, afin de déterminer les meilleures conditions pour les meilleurs taux de purification.

Le premier chapitre, présente une étude bibliographique relative au phénomène d'adsorption, les types et les facteurs influençant sur la

préparation du charbon actif ainsi que les méthodes et matières premières de préparations, spécifiquement les noyaux des dattes ainsi que les applications de cet adsorbant.

Nous exposons les produits et les matériels utilisés comme techniques de caractérisation ainsi que les méthodes de préparations du charbon actif à partir des noyaux de dattes (ghars) dans le deuxième chapitre.

Les résultats expérimentaux ainsi que leur discussion sont aussi présentés dans le troisième et dernier chapitre.

**Chapitre I: Généralité sur
le phénomène d'adsorption
et le charbon actif**

I-1 introduction :

A la fin du XIX siècle, le monde commence à découvrir ce que nous désignons maintenant comme charbons actifs. Pourtant, leurs effets sont bien connus avant cette ère dans les premiers adsorbants naturels utilisés et qui sont les argiles et les terres décolorantes.

Actuellement, le charbon actif est le plus couramment utilisé. Les charbons actifs sont définis comme étant des matériaux carbonés très poreux qui présentent une grande surface spécifique d'une grande porosité, d'où viennent les propriétés d'adsorptions exceptionnelles. Le charbon actif est un matériau solide noir, sans goût, il se distingue du carbone élémentaire par l'élimination de toutes les impuretés non carbonées et l'oxydation de sa surface. Ils sont des adsorbants ayant un très grand nombre d'application surtout dans le traitement des eaux et celles des eaux usées, ils sont utilisés pour purifier l'eau du goût et de l'odeur qui les affecte.

Le charbon actif présente une meilleure technologie par son adsorption et ceci pour éliminer une variété considérable de contaminants organiques et inorganiques. Une grande variété de matière première moins coûteuse est utilisée pour la fabrication du charbon actif

I-2 Le phénomène d'adsorption:

I- 2-1 Définitions :

L'adsorption est un phénomène de surface défini comme l'augmentation de la concentration d'un composant particulier à la surface ou d'introduction entre deux phases dans un solide ou liquide, les atomes à la surface sont soumis à des forces déséquilibrées d'attraction normale au plan de surface, ces forces sont simplement des extensions des forces agissant dans le corps du matériau et sont finalement responsables du phénomène de l'adsorption (figure I.1) [3].

La nature de la surface adsorbant va jouer un rôle essentiel dans ce phénomène. Si **S** correspond aux sites adsorbants à la surface du corps solide et **A** les espèces adsorbants (adsorbat), ces sites vont être occupés par les espèces adsorbants selon la réaction suivante [2]:



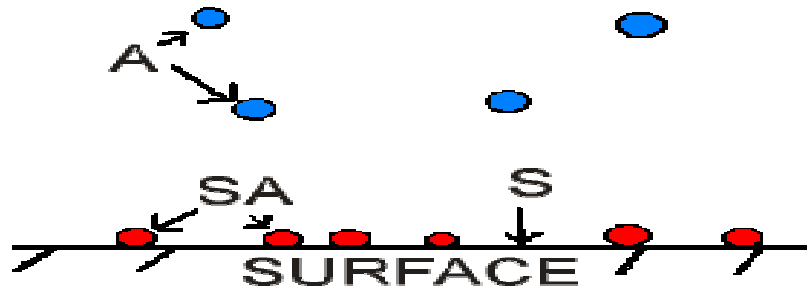


Figure I.1. Schéma de Phénomène d'adsorption

I-2-2 Adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, atteignant même quelques milliers de m^2/g . Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants: les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées. Les zéolites se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme [4].

I-2-3 Les types d'adsorbants

Du point de vue cinétique, les adsorbants peuvent être divisés en deux catégories [4]:

- Les adsorbants homogènes dont la structure poreuse s'étale sur toute l'échelle d'un grain.
- Les adsorbants hétérogènes à double porosité issus de l'agglomération des cristaux ou des microparticules.

Les gels de silice, les alumines activées et la plupart des charbons actifs font partie de la première catégorie alors que les zéolites, les tamis moléculaires carbonés font partie de la deuxième catégorie.

I-2-4 Les types d'adsorption

Ce phénomène spontané provient de l'existence à la surface du solide de forces non composées, de nature physique ou chimique, ces forces conduisent à deux types d'adsorption : l'adsorption chimique et l'adsorption physique [5].

a) Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption se caractérise principalement par des potentiels d'interaction importants qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, proches de la valeur des liaisons chimiques. Ce fait, associé à d'autres mesures spectroscopiques, de résonance de spin électronique et de susceptibilité magnétique, confirme que la chimisorption implique le transfert d'électron et la formation d'une véritable liaison chimique entre l'adsorbat et la surface solide. Comme la chimisorption implique une liaison chimique, elle se produit souvent à des températures élevées et est généralement associée à une énergie d'activation. De plus, les molécules adsorbées sont localisées sur des sites spécifiques et ne sont donc pas libres de migrer à la surface [3].

b) Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique est un processus impliquant des forces non spécifiques (forces de Van der Waals), il n'y a pas d'altération chimique des molécules adsorbées et la chaleur d'adsorption est faible (figure I.2) [6].

Ce type d'adsorption se caractérise par:

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

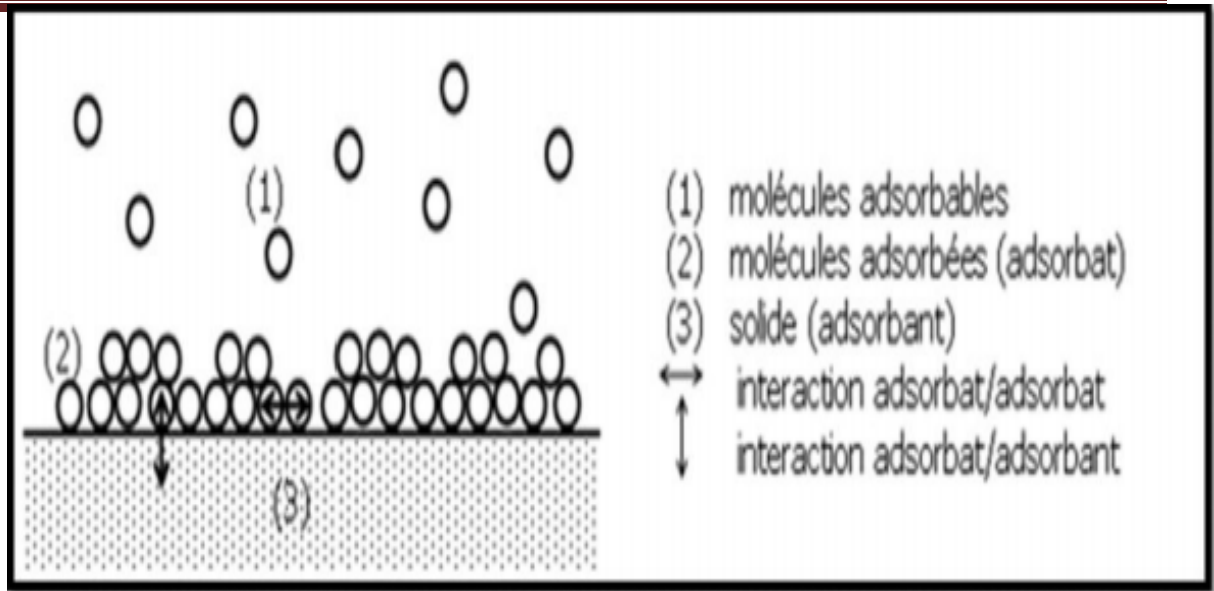


Figure I.2. schéma de l'adsorption physique[6]

Les caractéristiques distinctives les plus importants peuvent être résumés comme suit [7]:

- La physisorption est un phénomène général avec un degré de spécificité relativement faible.
- Les molécules chimisorbées sont liées aux parties réactives de la surface et l'adsorption est nécessairement limitée à une monocouche. A des pressions relatives élevées la physisorption est généralement multicouche.
- Une molécule physisorbée conserve son identité et la désorption, elle revient à la phase fluide dans sa forme originale. Si une molécule chimisorbée subit une réaction ou une dissociation, elle perd son identité et ne peut être récupérée par désorption.
- L'énergie de chimisorption est du même ordre de grandeur que le changement d'énergie dans une réaction chimique comparable. La physisorption est toujours exothermique, mais l'énergie impliquée n'est généralement pas beaucoup plus grande que l'énergie de condensation de l'adsorption. Cependant, est sensiblement améliorée lorsque la physisorption a lieu dans des pores très étroits.
- Une énergie d'activation est souvent impliquée dans la chimisorption et à basse température, le système peut ne pas avoir suffisamment d'énergie thermique pour atteindre l'équilibre thermodynamique, les systèmes de

physisorption atteignent généralement assez rapidement l'équilibre, mais l'équilibre peut être lent si le processus de transport détermine la vitesse.

Tableau I.1. distinction entre l'adsorption physique et chimique [4]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Liaisons	Physiques : Wan der Waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	mono ou multicouches	Uniquement monocouches

I-2-5 Cinétique d'adsorption [1]

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide. Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes dans la (figure I-3).

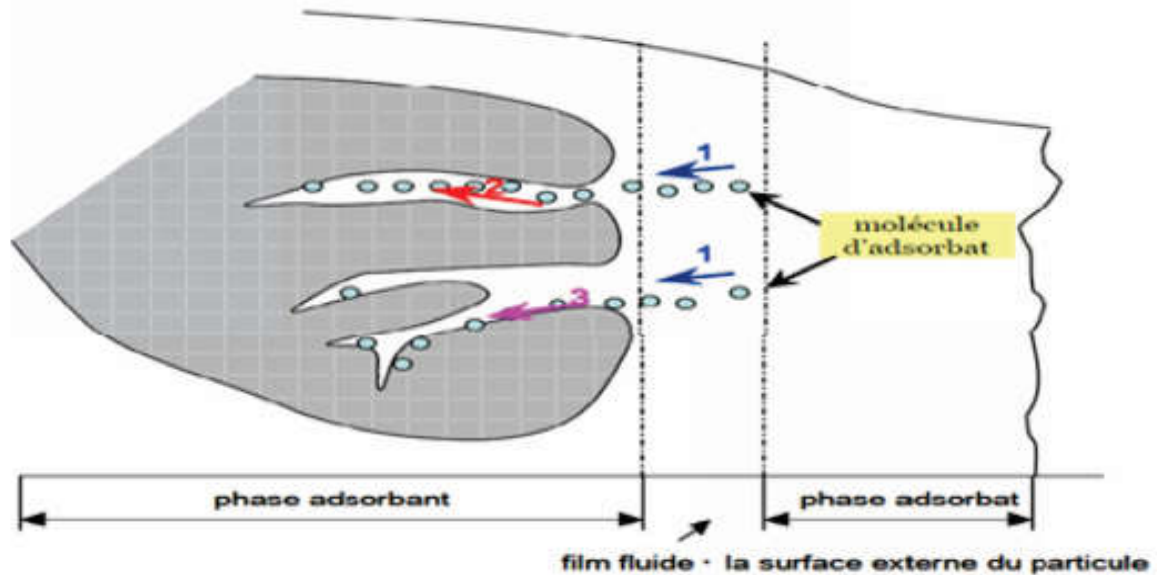


Figure I.3. Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain (1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface)

Étape 1:

Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.

Étape 2:

Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

Étape 3:

Diffusion de surface pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

I-2-6 Les facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

a) Surface spécifique

L'ampleur de l'adsorption est généralement considérée comme proportionnelle à la surface spécifique. La surface spécifique est la proportion de la surface totale disponible pour l'adsorption. Les adsorbants plus finement divisés et plus poreux devraient donner plus d'adsorption par unité de poids d'adsorbant. La surface peut être qualifiée d'externe lorsqu'il s'agit de renflements ou de cavités de largeur supérieure à la profondeur ou interne lorsqu'il s'agit de pores et de cavités de profondeur supérieure à la largeur [8].

b) Température

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé par un abaissement de température [9].

c) pH

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides. Le pH détermine le degré d'ionisation des métaux dans l'eau et par conséquent leurs mobilités qui influent sur leur adsorption [10].

d) Concentration de l'adsorbat et la polarité

L'adsorption d'une substance croît avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Toute fois, cet accroissement n'est pas proportionnel car il se produit lentement. Pour qu'il ait une bonne adsorption il faut qu'il ait une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires [11].

Si les dimensions des pores de l'adsorbant sont inférieures aux diamètres des molécules de l'adsorbât, l'adsorption de ce composé ne se fait pas même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé [11].

e) Structure moléculaire de l'adsorbat

Plus la structure moléculaire des particules à fixer est grande, plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles. Ce qui fait diminuer le nombre des sites libres pour les autres molécules [12].

f) Masse moléculaire de l'adsorbat

Les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dans la masse moléculaire élevée donc leur chance d'être adsorbées est beaucoup plus grande [12].

I-2-7 Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [13].

Pour l'étude des isothermes d'adsorption: les modèles de Langmuir et Freundlich[14].

L'isotherme de Langmuir est l'un des modèles qui décrivent une adsorption monocouche. Elle suppose une surface d'adsorption homogène avec des sites de liaison ayant des énergies égales. La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée comme suit:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_{max}} + \frac{1}{K_L Q_{max}} \quad (1)$$

Avec :

K_L (L/mg) : est la constante de Langmuir

Q_{max} (mg/g) : représente la capacité d'adsorption maximale dans les conditions expérimentales.

Q_{max} et K_L : sont déterminés à partir du tracé de C_e/q_e en fonction de C_e (Figure I.4).

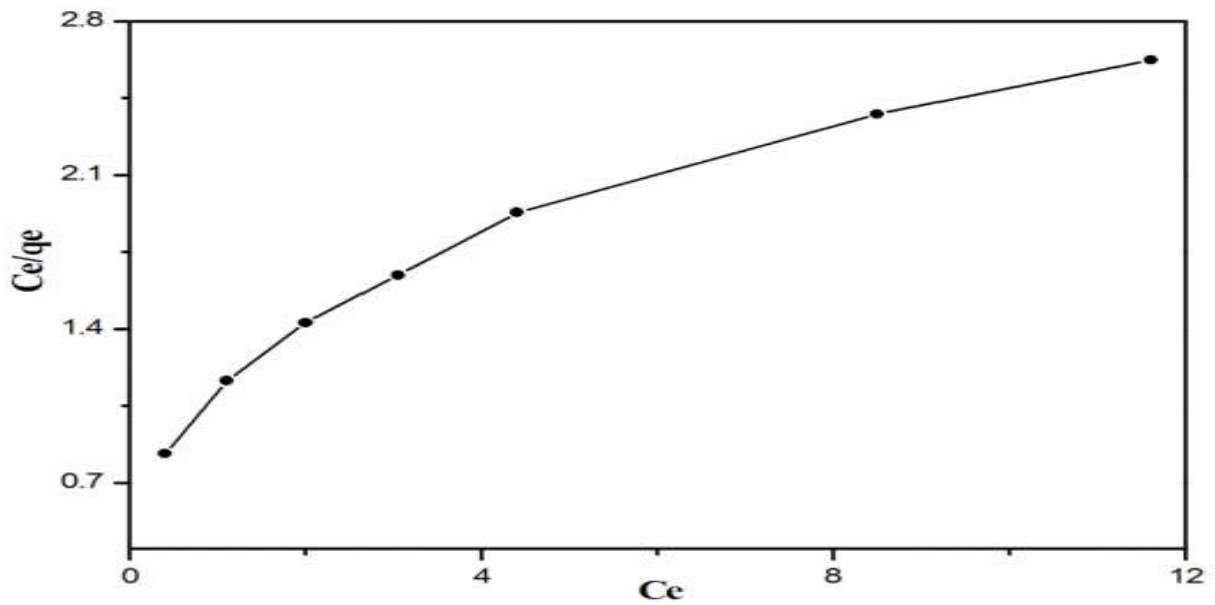


Figure I.4. Isotherme de Langmuir de l'adsorption du BM sur le biosorbant

L'isotherme de Freundlich est une équation empirique basée sur une distribution exponentielle des sites d'adsorption et des énergies. L'équation linéaire de Freundlich est représentée par l'équation suivante:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

Avec :

K_F (mg/g) (L/g) $^{1/n}$: est la constante de Freundlich liée à l'énergie de liaison.

n : est le facteur d'hétérogénéité. K_F et n sont déterminés à partir du tracé de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ (Figure I.5).

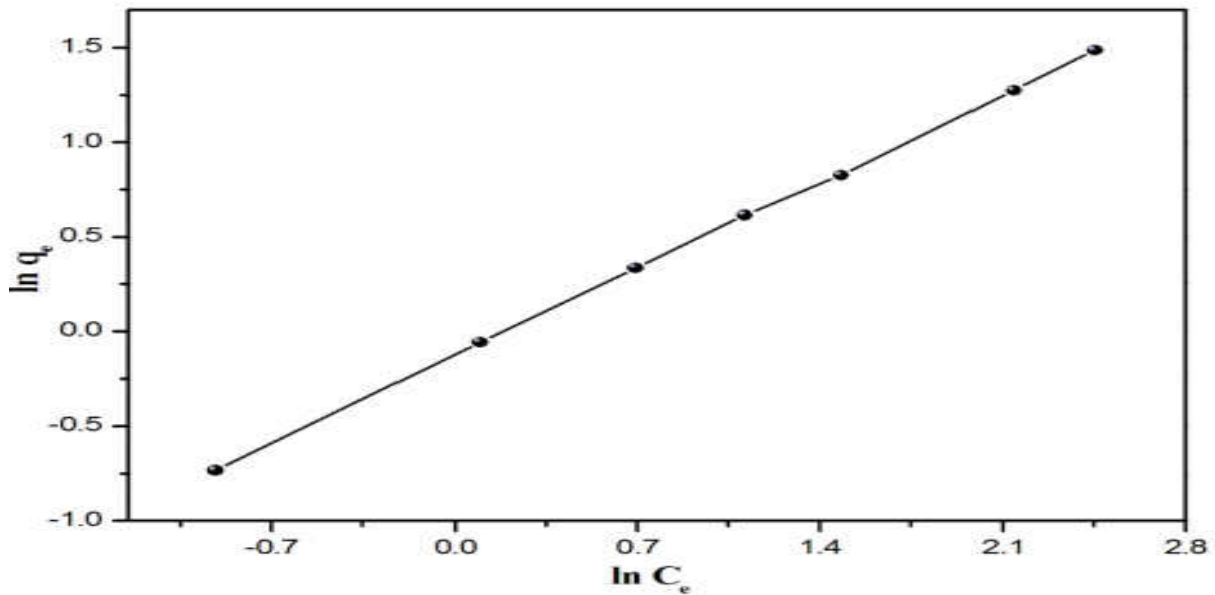


Figure I.5. Isotherme de Freundlich de l'adsorption du BM sur le biosorbant

I-3 le charbon actif

I-3-1Généralité

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique ou leur polarité. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière [15].

Donc les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivantes:

- haute capacité d'adsorption
- grande efficacité pour absorber des substances de faible concentration
- sélectivité élevée
- aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau
- prix peu élevé

Les capacités d'adsorption particulièrement élevés des adsorbants sont en partie liées à leur structure poreuse très développée et à leur grande surface spécifique [2].

I-3-2 Définition de charbon actif

Le charbon actif est un produit adsorbant obtenu à partir de matières premières riches en carbone (le bois, la tourbe, le charbon, le lignite, l'écorce de coco...). Toutes matières premières organiques qui contiennent du carbone, est a priori susceptible de convenir pour l'obtention de charbon actif. Le choix de la matière première sera essentiellement dépendant des possibilités d'approvisionnement locales permettant des prix de revient compétitifs. Néanmoins, les matières premières utilisées conditionneront en grande partie la qualité finale du charbon actif. Une fois ces matières premières sélectionnées, elles sont activées physiquement ou chimiquement dans des fours d'activation. Par cette activation on obtient, une structure de carbone hautement poreuse et très active [16].

I-3-3 La source du charbon actif

I-3-3-1 Matières premières

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

a) Origine végétale

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

- Déchets agricoles non utilisables exemple : Noyaux de fruit, coque de noix de coco, bagasse de canne à sucre.
- Paille et enveloppes de céréales exemple : blé et riz.
- Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois exemple : Bouleau, chêne, eucalyptus, lignite.

b) Origine animale

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

c) Origine minérale

Les charbons actifs sont obtenus en grandes majorité à partir de matériaux combustibles comme le charbon minéral (houille, coke) ou la tourbe[17].

I-3-4 Structure interne du charbon actif

La structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène. Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (Figure I.6). Le nuage d'électrons π délocalisés sur ces cycles donne au charbon son excellente qualité d'agent adsorbant. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés pores, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs.

La structure et la nature chimique d'un charbon activé évoluent tout au long des processus de sa carbonisation et de son activation. Les processus de polymérisation et de polycondensation débutent vers 400°C, avec une augmentation de la teneur en carbone sous forme de cycles aromatiques condensés [2].

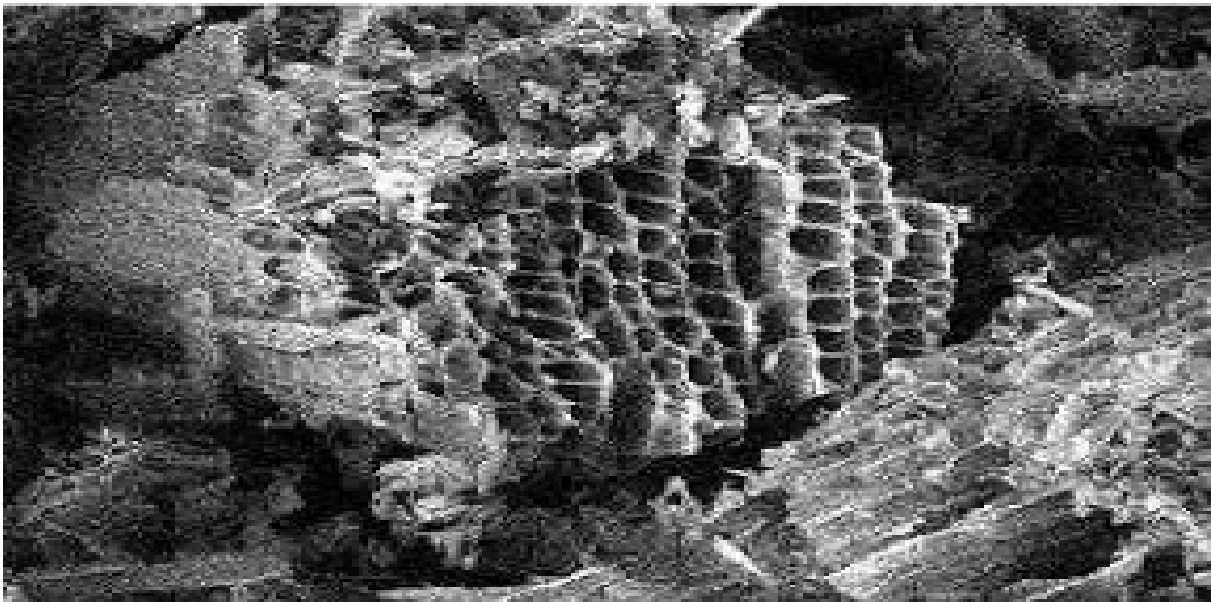


Figure I.6. Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique

I-3-5 Préparation du charbon actif

Les charbons actifs peuvent être obtenus à partir d'un très grand nombre de matériaux contenant du carbone d'origine animale, végétale ou minérale. Les principales matières premières utilisées sont le bois, la houille, la tourbe, l'antracine, les charbons gras ou 8 bitumineux, le coke de pétrole et les déchets d'origine végétale, la noix de coco [18], les coquilles d'amandes [19], les noyaux d'olives [20], les noyaux des dattes [21], les noyaux de pêches [2], les noyaux d'abricots [22], et la pulpe de pomme [23].

La préparation des charbons actifs comprend en général deux étapes: la carbonisation de la matière première brute et l'activation du carbonisant ainsi obtenu. Les propriétés du produit final dépendent de la nature de la matière première, des conditions de carbonisation et d'activation mises en œuvre dans ces procédés. Ainsi, la vitesse de chauffage durant la carbonisation, la température finale et la durée d'activation sont parmi les facteurs principaux qui modifient l'aire spécifique du charbon actif, ainsi que le volume et la taille des pores [24].

I-3-5-1 La Pyrolyse (La carbonisation)

La carbonisation est la traitement thermique des matières carbonées: les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures inférieures à 700°C et dans un milieu inerte.

Son principe est de dégager l'humidité et les matières volatiles. Le résultat de cette pyrolyse est un résidu solide à haute teneur en carbone, présentant une microporosité rudimentaire qui pourra être ensuite développée dans le processus d'activation. Les principaux paramètres pouvant déterminer la qualité, le rendement et les propriétés du pyrolysat sont:

- La vitesse du chauffage du four (°C/min).
- La température finale de pyrolyse (°C)
- Le temps de résidence dans le four (h ou min).
- La nature du matériau de départ.

Le but d'un traitement préalable du matériau est d'obtenir un carbone avec des caractéristiques thermiques différentes ainsi que des groupements fonctionnels à la surface.

La carbonisation est une opération chimique durant laquelle les matériaux de départ vont être modifiés comme suit:

- Enrichissement du carbone et perte des composés volatils.
- Développement de la porosité interne ou de l'espace, résultant de la perte des composés volatils [25].

I-3-5-2 Activation

Le processus d'activation a pour but de nettoyer et d'éliminer les impuretés qui bloquent les pores afin d'augmenter la taille des pores et la surface effective.

La taille des follicules dépend du temps d'activation. Plus le temps d'activation est long, plus la taille des pores est grande.

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

a) Activation physique

Elle consiste en une oxydation à haute température (750-1000°C) du carbonisat par un agent oxydant gazeux. Les gaz utilisés, seuls ou en mélange, faiblement oxydant sont la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. A basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de la taille de pore dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité [25].

b) Activation chimique

Il s'agit d'un procédé qui met en jeu un agent chimique tel que l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique, le chlorure de calcium etc...qui favorise la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé d'activation physique. Le matériau est imprégné avec l'agent acide qui est H_3PO_4 afin d'améliorer le développement d'une structure poreuse à la suite d'un traitement thermique. L'activation

par l'acide phosphorique a donné de meilleurs résultats pour l'obtention de grandes surfaces en comparaison avec l'activation physique[26].

I-3-6 Description et Propriété des charbons actifs

I-3-6-1 différentes formes du charbon actif

Ils se présentent sous plusieurs formes selon les applications:

a) Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre présente une granulométrie inférieure à 100 micromètres (100 μm) avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Il a une large surface externe et une faible profondeur de diffusion ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide[27].

b) Charbon actif en grain (CAG)

Le charbon actif en grain ou en granulé CAG est formé de particules de 0,5 à 10 mm. Les caractéristiques physiques des granulés de charbon actifs varient considérablement selon les produits. Les granulés utilisés pour le traitement des gaz proviennent essentiellement d'une activation physique[16].

un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption[27].

C) Charbon actif texture

La texture de charbon actif est définie par sa surface spécifique, son volume poreux, la forme de ses pores ainsi que la distribution de la taille des diamètres poreux. L'approche utilisée pour caractériser la texture poreuse des matériaux repose sur l'analyse des isothermes d'adsorption et de désorption. Cependant pour plus de détails sur la morphologie des particules, il est nécessaire de compléter l'analyse par microscopie électronique à balayage *MEB* [1].

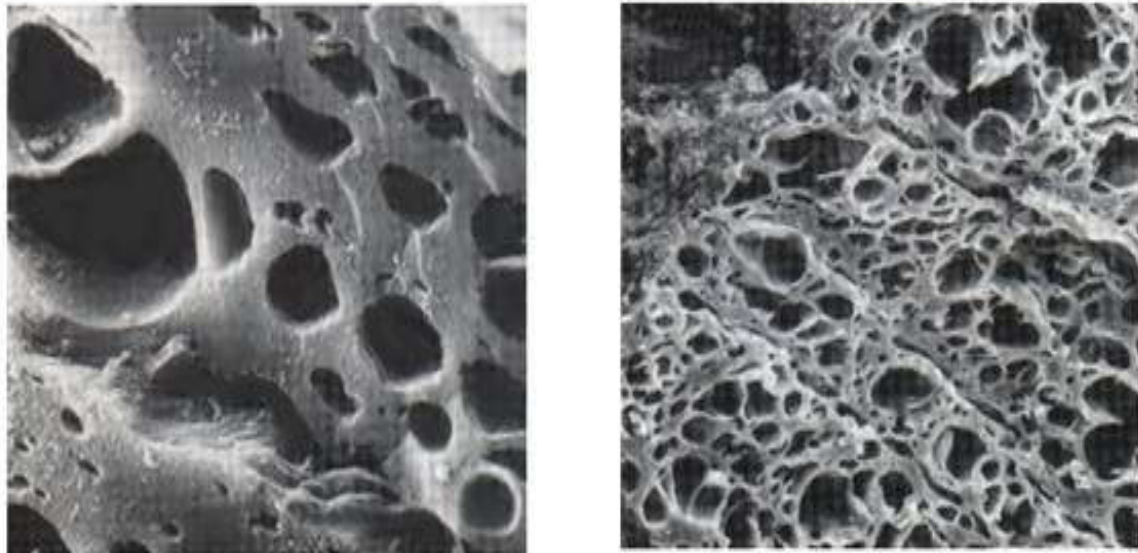


Figure I.7. Clichés de microscopie électronique à balayage de la structure d'un charbon actif

I-3-6-2 Structure poreuse d'un charbon activé

La structure d'un solide est définie par deux principaux paramètres : la porosité et la surface spécifique qui dépend directement du volume poreux. Selon la définition de UPAC, la porosité est divisée en trois domaines [28]:

- Les micropores de diamètre inférieur à 2 nm
- Mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm
- Macropores de diamètre supérieur à 50 nm.

Tableau I.2.Exemple de répartition des pores d'un adsorbant[28]

Désignation	Rayon des pores (nm)	Volumes poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
Micropores	< 2	0,2 - 0,6	400 - 900
Mésopores	2 – 50	0,02 - 0,1	20 – 70
Macropores	> 50	0,2 - 0,8	0,5 – 2

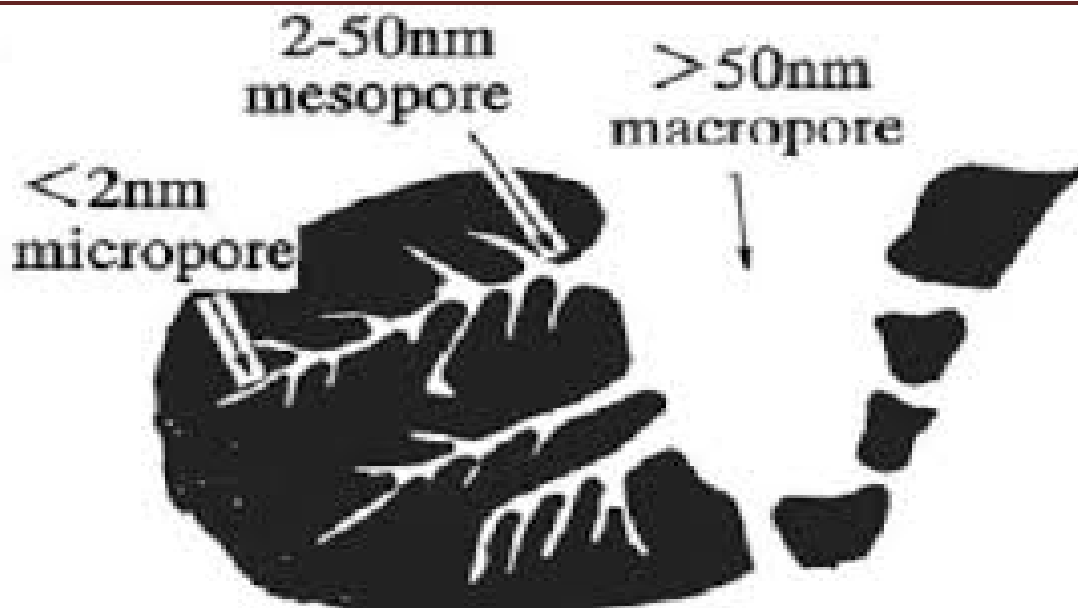


Figure I.8. Représentation schématique des différents types de pores[28]

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

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

Les mésopores, qui découlent des macropores, agissent comme intermédiaire entre ceux-ci et les pores de petite taille[16].

I-3-7 Adsorption sur charbon actif et autres matériaux

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Nous y reviendrons par la suite. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les colorants cationiques, colorants à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique[29].

I-3-8 Principales applications

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.
- Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique.
- Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.
- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales...).
- L'action catalytique en tant que support de catalyseur [29].

Chapitre II: Méthodes de caractérisation et matériaux utilisés

II-1 Matériaux utilisés

II-1-1- les noyaux des dattes

L'Algérie produit annuellement 450.000 tonnes de dattes qui peuvent présenter au minimum 10 % (45000 tonnes) de noyaux par an. Cette fraction est raisonnable pour des installations de leurs transformation comme matière première dans la production de charbon actif, la méthode de traitement est économique, peu coûteuse et le charbon actif issu est recommandé comme adsorbant efficace pour éliminer les chromes des effluents ayant une valeur industrielles [6].



Figure II.1. Noyaux de dattes utilisés

II-1-1- 1 Description de Noyau de datte (ND)

Le noyau est entouré d'un endocarpe parcheminé ; il est de forme allongée, plus au moins volumineux, lisse ou pourvu de protubérances latérales en arêtes ailettes, avec un sillon ventral; l'embryon est dorsal, sa consistance est dure et cornée (Figure II.2) [30].

Le noyau possède un albumen (endosperme) dur et corné dont l'embryon dorsal est toujours très petit par rapport albumen (2 à 3 mm) [31].

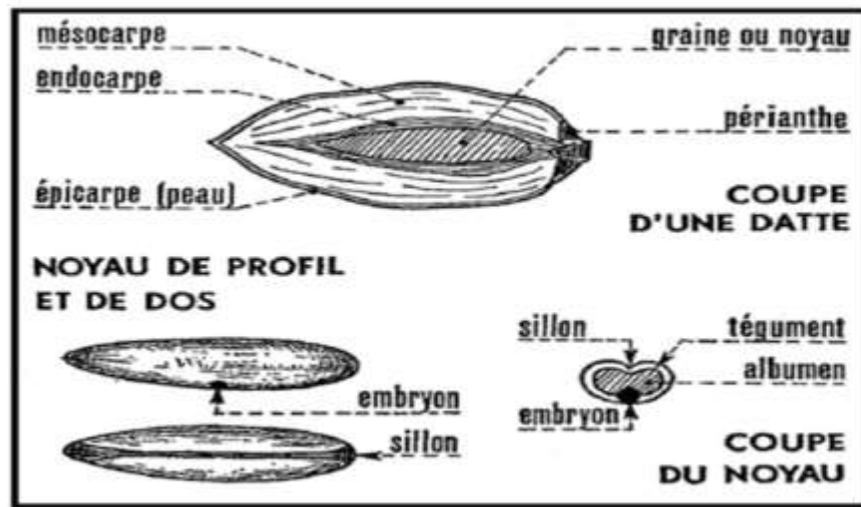


Figure II.2. Les compositions de datte [1]

II-1-1-2 Composition chimique

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. Le tableau II.1 représente la composition chimique de noyaux de dattes.

Tableau II.1. Composition chimique de noyaux de dattes [32]

Composé	%
Humidité	5–10
Protéines	5–7
Huiles	7–10
Cendres	1–2
Fibre Brute	10–20
Glucides	55–65

II-1-1-3 Différentes utilisations du noyau de dattes

- Selon alqarawi et al. (2005), les extraits des noyaux de dattes ont l'aptitude de reconstituer les fonctions normales des foies empoisonnée. ils les protègent également contre l'hépto-toxicité [2].
- Les études réalisées par jassim et naji (2007), montrent qu'une faible concentration d'un extrait acétonique (100 – 1000µg/ml) du noyau de dattes (variété abu dhabi) est capable d'inhiber les états infectieux [33].
- Le charbon actif produit par les noyaux de dattes a une capacité d'adsorption élevée qui permet d'éliminer les métaux toxiques de différentes solutions, due à sa caractéristique physico-chimique. Le processus d'EI Nemer et al. (2007) a été employé pour évaluer la capacité maximum d'adsorption [2].

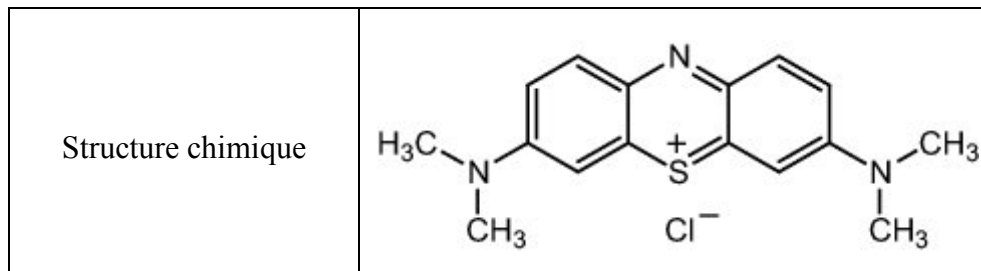
II-1-2 produits chimiques

II-1-2-1 bleu de méthylène BM

Le bleu de méthylène est un colorant cationique, il est utilisé dans plusieurs applications. Le (BM) est l'un des polluants commun des effluents colorés. Plusieurs recherches ont été publiées sur la possibilité d'élimination du bleu de méthylène par différents adsorbants [34].

Tableau II.2. Principales propriétés du bleu de méthylène (BM)[35].

Nomenclature commun	Bleu de méthylène
Nomenclature générique	Basic Blue 9
Formule chimique	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Masse molaire	319,85 g/mol
Longueur d'onde (λ_{max})	665 nm



- **Préparation de solution de colorant (BM)**

Des solutions mères du (BM) avec une concentration de 2mg/l ont été préparées en mélangeant une quantité appropriée de (BM) avec de l'eau distillée. La solution mère a été convenablement diluée par l'eau distillée à la concentration initiale désirée.

II-1-2-2 Acide H₃PO₄

Produit	Formule	Masse molaire	Pureté	Temperature du fusion
Acide phosphorique	H ₃ PO ₄	98g/mol	50%	42.35°C

II-2 Techniques expérimentales

II-2-1 Test d'adsorption de bleu de méthylène

Nous avons testé l'adsorption de bleu de méthylène par le charbon activé et non activé, on mélangeant 0,5 g de matériau et 50 ml de solution de (BM) dilué avec agitation pendant 30 min.

II-2-2 Méthodes de caractérisation et appareillages

II-2-2-1 Analyse thermique par DSC et ATG

L'analyse enthalpique différentielle ou Differential Scanning Calorimetry (DSC) est une technique déterminant la variation de flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à un traitement thermique.

L'analyse thermogravimétrique (ATG), est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température [36].

La thermo-balance TG/DSC mesure le flux de chaleur absorbé ou dégagé ainsi que les pertes ou gains de masse associés à des événements thermiques pour un échantillon soumis à un traitement thermique (chauffage ou refroidissement). L'analyse thermique simultanée mesure à la fois les flux de chaleur et la masse de l'échantillon en fonction de la température et du temps dans une atmosphère contrôlée. Le solide à analyser est placé dans le creuset échantillon alors qu'un creuset vide est placé sur le bras référence de la balance. Le four commence à chauffer, l'élévation de température peut s'effectuer de la température ambiante jusqu'à 1600°C suivant une rampe de 10 °C par minute. Cette technique permet de détecter les événements thermiques avec une précision comprise entre 5 et 10 °C [37].

L'appareil utilisé pour mesurer l'analyse thermique est DSC/ATG LABSYS evo est situé dans le laboratoire de LPPNM, comme indiqué sur la Figure II.3.

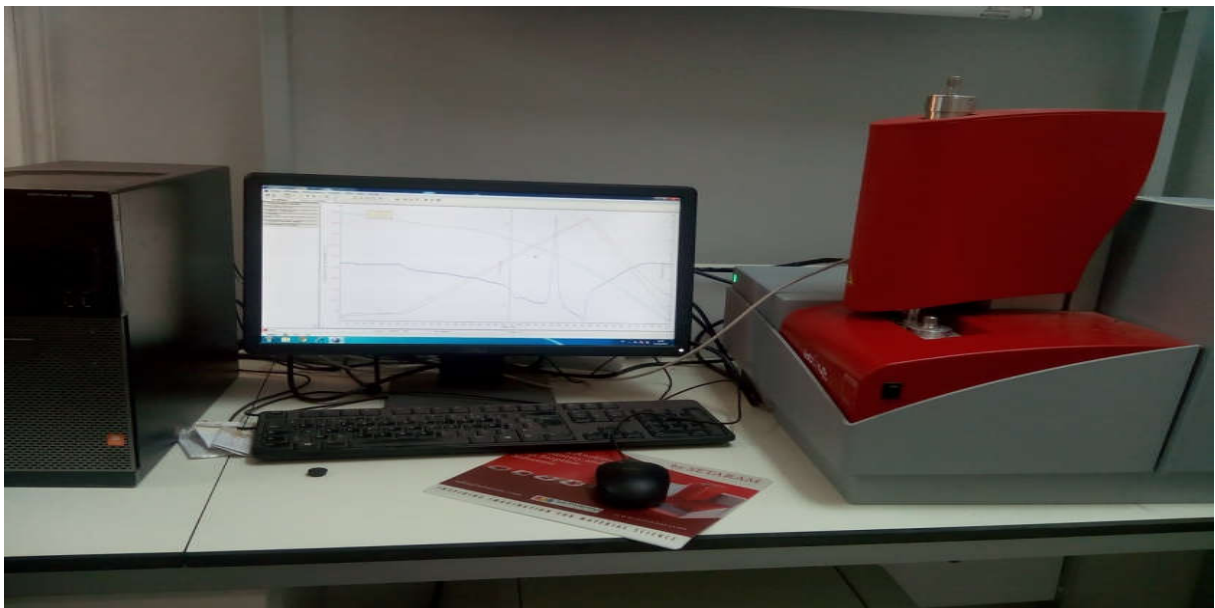


Figure II.3. ATG/DSC

II-2-2-2 Spectroscopie infrarouge (IR)

Les techniques de spectroscopie Infrarouge sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquences bien déterminées. La méthode consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement infrarouge. Quand la fréquence du rayonnement correspond à une fréquence de vibration des molécules exposées, il se produit un

phénomène d'absorption. Ceci se traduit par un pic d'absorption sur le spectre en absorbance [2].

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructive. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tous types d'échantillons, quel que soit leur état physique ou de surface [2].

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent, les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [38]:

- proche infrarouge : $\lambda = 0,8$ à $2,5$ mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).
- moyen infrarouge : $\lambda = 2,5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).
- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1})

L'appareil utilisé est le spectromètre à transformée de Fourier **FTIR-Shimadzu 8400S** (figure II.4), dont l'étendue est située entre 400 et 4000 cm^{-1} . Tous les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (1 mg d'échantillon et de 200 mg de KBr ont été employés pour la préparation des granules).



Figure II.4. Spectrophotomètre infrarouge IR

II-2-2-3 La spectrométrie UV-visible

La spectrométrie UV-VIS est l'une des plus anciennes techniques instrumentales d'analyse et sert de base à un certain nombre de méthodes idéales pour la détermination des quantités micro et semi-micro d'analytes dans un échantillon.

Les résultats du spectre UV-VIS de l'interaction du rayonnement électromagnétique dans la région UV-VIS avec des molécules, des ions ou des complexes. Elle constitue la base de l'analyse des différentes substances telles que, inorganique, organique et biochimiques [34].

L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière selon la loi de Beer-Lambert dont laquelle l'absorbance A est proportionnelle au coefficient d'adsorption spécifique (ϵ), au trajet optique (L) à la concentration (C)[39].

La loi de Beer-Lambert s'exprime comme suit:

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot C \cdot L$$

A : Absorbance de la solution (sans unité);

I_0 : L'intensité du faisceau émergent;

I : L'intensité du faisceau incident;

C : Concentration molaire de l'absorbante (mol/l) ;

L : L'épaisseur de la cuve (cm);

ϵ : Coefficient d'adsorption molaire (l/mol.cm).

L'appareil utilisé est spectromètre UV-VIS **lambda 25-PerkinElmer** (Figure II.5)



Figure II.5. Spectroscopie UV-visible

Chapitre III: Résultats et discussion

III-1 Introduction

La majorité des études menées dans le domaine du charbon actif (CA) ont la tendance à le préparer, à partir de différents matériaux, suivant un protocole bien déterminé tout en changeant l'acide utilisé pour l'activation ainsi que leur concentration. Ensuite, l'efficacité du produit final obtenu sera testée dans le domaine de la purification des impuretés, injectées dans les milieux étudiés.

En conséquence, les buts de ce type d'étude se diverge par rapport aux paramètres choisies pour le jugement de l'efficacité du charbon actif (CA) tels que la variation du pH des milieux étudiés, les concentrations des impuretés, le type des impuretés, les températures utilisées... etc.

Dans le présent travail, l'objectif principal est un peu différent par rapport aux autres études précédentes, car cette étude se focalise sur la méthode de préparation (le protocole !) elle-même du charbon actif (CA). Donc, le but est d'optimiser les paramètres et au même temps de comprendre ce qui se passe exactement pendant la préparation des matériaux de départ choisies.

III-2 Méthodes de préparation du charbon actif (CA) à partir des noyaux de dattes

III-2-1 Prétraitement des noyaux de dattes

Choisit parmi d'autres comme matière première, les noyaux de dattes (Ghars) de Biskra peuvent être récupérés de la pâte « Ghars » facilement à cause de l'abondance de ce type de matériaux qui sont considérés comme déchet organique.

Donc, la valorisation de ce type de déchet commence par une simple collection, ensuite une séparation des noyaux de dattes de la pulpe, suivi d'un lavage d'une façon abondante avec de l'eau distillée pour le nettoyer et enfin un séchage dans l'étuve à une température de 40°C pendant 48 heures.

Dans le but d'avoir des traitements thermiques efficaces, nous avons opté pour des fractions de grain comprises entre 0,5 et 4 mm à l'aide d'un broyeur mécanique. Ensuite, le broyat est retenu et conservé à l'abri de l'air dans des flacons fermés hermétiquement.

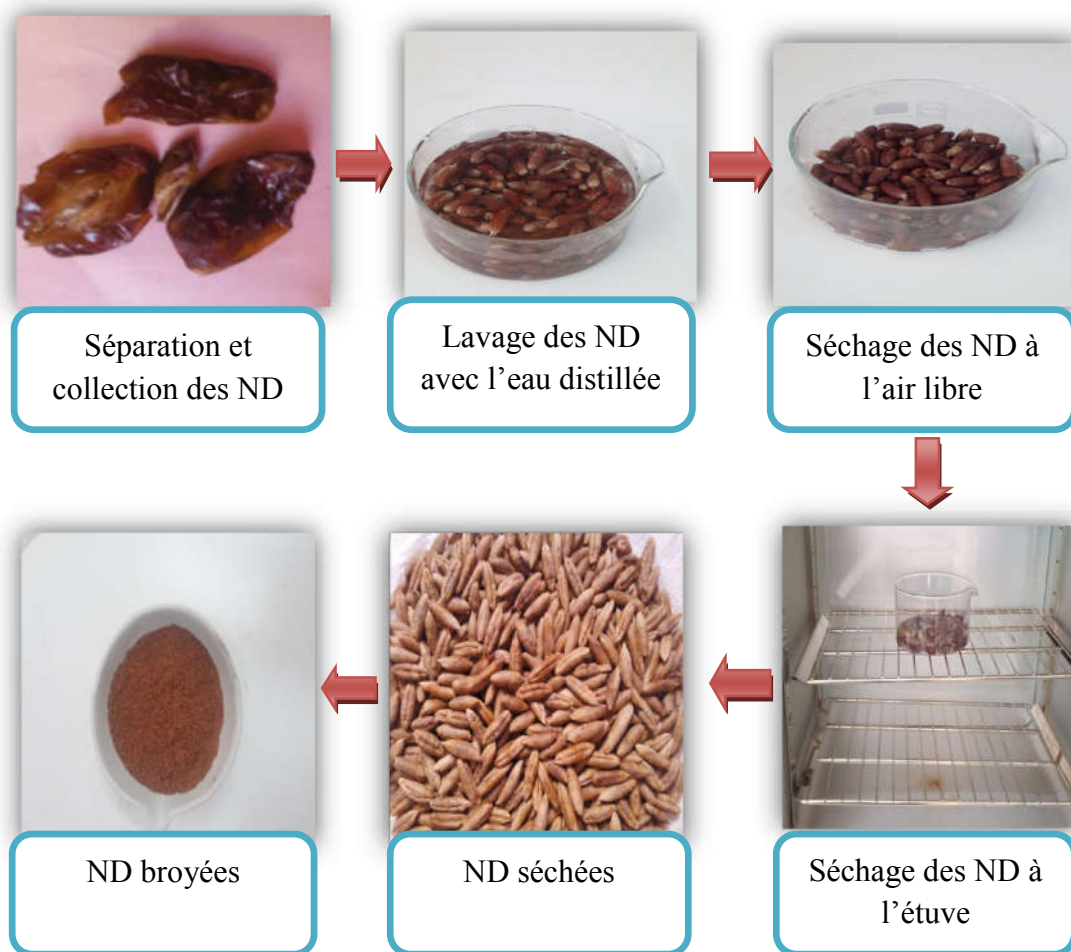


Figure III.1 Prétraitement des noyaux de dattes

D'après la recherche bibliographique effectuée, l'ensemble des travaux concernant ce domaine de recherche se résume dans ce que suit :

- La plupart des préparations du charbon actif (CA) commence par une activation de la matière première avant sa carbonisation.
- La température de carbonisation est choisie à partir de 500°C et parfois ils montent jusqu'à 700°C.
- L'activation du charbon se fait généralement par des acides, mais le meilleur utilisé parmi d'autres reste l'acide phosphorique sur la base des résultats obtenus.
- L'activation se fait généralement sous atmosphère inerte chimiquement pour avoir le contrôle de la pression et en conséquence calculer la vitesse d'adsorption suivant les modèles disponibles.

Cela nous a conduit directement à se poser trois questions primordiales qui sont les suivantes :

La première question :

Doit-on procéder sous atmosphère ?

Nous avons carbonisé la matière première sous air, mais les résultats sont décevants, car nous avons obtenu que des cendres, probablement, produites par la forte présence de l'oxygène dans l'air pendant le chauffage.

Cela veut dire que le charbon s'est volatilisé dans l'air en se transformant en cendres par une réaction avec l'oxygène. Ce résultat nous a mené à traiter la matière première avec beaucoup de prudence vis-à-vis à la présence de l'oxygène dans l'air, en la déposant dans des récipients fermés et le résultat était acceptable vu que nous ne possédant pas de dispositif à four sous atmosphère.

La deuxième question :

Quelles sont les températures de carbonisation à choisir ?

Pour une réponse exacte à cette question nous avons opté pour une analyse thermique qui est l'« **Analyse thermique par DSC et ATG** » dont la variation est effectuée à partir de la température ambiante jusqu'à 540°C.

La température de 540°C est choisie dans l'obligation de ne pas la dépasser suivant les propriétés des creusets utilisés dans l'appareil.

Cette technique de caractérisation peut nous donner une idée sur les températures caractéristiques de la matière première et en conséquence préciser des températures de carbonisation suivant les phénomènes qui se révèlent dans cette plage de températures.

III-3 Analyse thermique par DSC et ATG

Les résultats de mesure obtenus par DSC et ATG simultanément sont représentés sur la figure.III.2. La masse de l'échantillon, qui est la matière première, continue à chuter

III- Résultats et discussion

avec la montée de température depuis 124 jusqu'à 540°C. Cette variation massique se fait en plusieurs étapes traduites par des points d'inflexion en :

$T_1 \approx 124^\circ\text{C}$, $T_2 \approx 200^\circ\text{C}$, $T_3 \approx 270^\circ\text{C}$, $T_4 \approx 320^\circ\text{C}$, $T_5 \approx 376^\circ\text{C}$, $T_6 \approx 428^\circ\text{C}$ et $T_7 \approx 500^\circ\text{C}$.

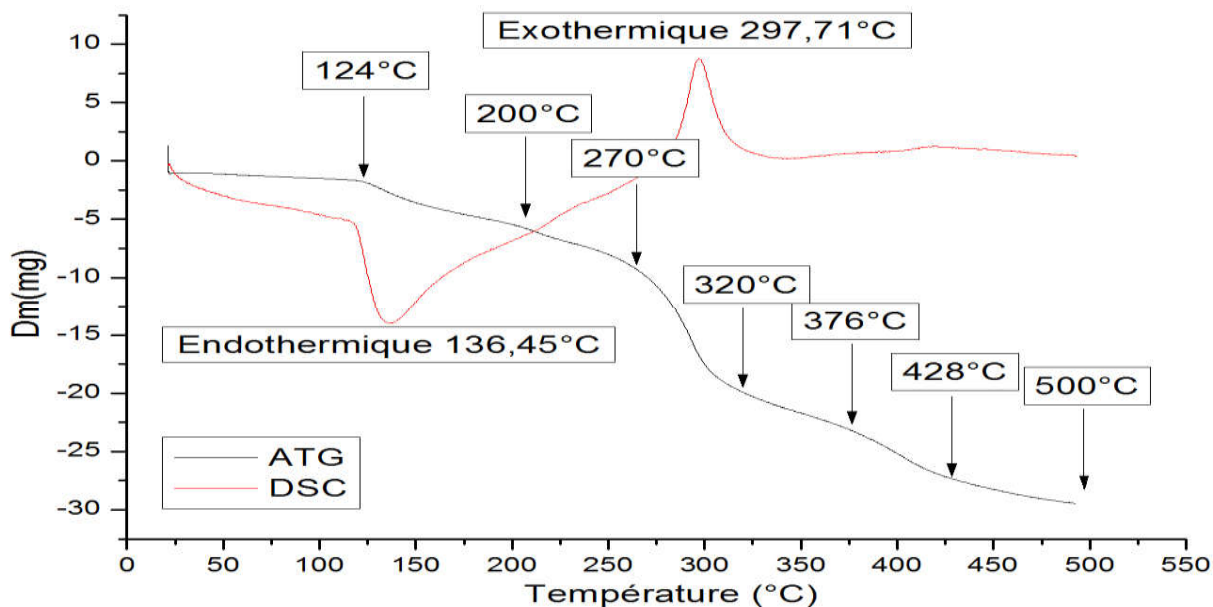


Figure III.2. Résultat d'essai de DSC et ATG réalisé sur l'échantillon des ND

L'analyse enthalpique différentielle et thermogravimétrie (DSC/ATG) a révélé aussi les résultats suivants:

Tableau III.1 Résultats d'analyse DSC/ATG

Nature du Pic	Tempé ($^\circ\text{C}$)	Perte Masse (%)	Observations
Endothermique	136.45	8.16	Phénomène de d'évaporation de l'eau
Exothermique	297.71	49.63	Phénomène de cristallisation

Il faut noter aussi qu'entre les températures 270 et 320°C, la courbe de l'ATG prend une pente très importante par rapport aux autres pentes existantes, cela correspond peut être à une très grande perte de masse due à l'effet d'une forte carbonisation de la matière première.

III- Résultats et discussion

En conséquence, il existe plusieurs températures qui peuvent être distinctes sur la figure III.2 dont nous avons choisi que quatre entre elles pour une raison de temps consacré pour cet étude à savoir :

$$T_1 \approx 124^\circ\text{C}, T_2 \approx 200^\circ\text{C}, T_4 \approx 320^\circ\text{C}, \text{ et } T_7 \approx 500^\circ\text{C}$$

La troisième question :

Pourquoi l'activation se fait avant et ne pas après la carbonisation de la matière première ?

La réponse à cette question nous a obligé de procéder par deux méthodes de préparations du charbon actif (CA) à savoir :

- La carbonisation avant l'activation chimique de la matière première.
- L'activation chimique avant la carbonisation de la matière première.

III-4-1 Carbonisation avant activation:

- **Carbonisation**

La carbonisation de la poudre des noyaux de datte à été effectuée à l'aide d'un creuset en porcelaine couvert dans un four à moufle (sous air). Le temps de maintien aux températures choisies précédemment à savoir : $T_1 \approx 124^\circ\text{C}$, $T_2 \approx 200^\circ\text{C}$, $T_4 \approx 320^\circ\text{C}$, et $T_7 \approx 500^\circ\text{C}$ est de 3 heures avec une vitesse de chauffage de l'ordre de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.



Figure III.3. Noyaux de datte après carbonisation

- **Activation chimique**

On se basant sur la recherche bibliographique, l'acide phosphorique H_3PO_4 de concentration 40 %, est considéré comme le meilleur agent d'activation. Pour avoir cette concentration, nous avons dilué de l'acide phosphorique du laboratoire, de concentration 85 %, dans de l'eau distillée en appliquant la relation de dilution suivante:

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$V_1 = (C_2 \times V_2) / C_1$$

$$V_1 = (40 \times 100) / 85$$

$$V_1 = 47 \text{ ml}$$

La formule utilisée dans la préparation de l'agent d'activation est :

$$100 \text{ ml } (H_3PO_4 \text{ (40\%)}) = \{47 \text{ ml } (H_3PO_4 \text{ 85\%}) + 53 \text{ ml } (\text{eau distillé})\}.$$

Pour l'activation du charbon obtenu après carbonisation nous avons suivi les étapes ci-dessous:

- Une masse de « $m = 5 \text{ g}$ » de charbon non activé contre 100 ml d'agent d'activation sont maintenu sous agitation pendant 22 heures dans un bécher.
- Le mélange est mis à l'étuve à 110°C pendant 24 h.
- Le charbon actif est obtenu après lavage, du mélange, dans de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un $\text{pH} \approx 7$.
- Le charbon actif est séché dans une étuve à 110°C pendant 4 heures.

III-4-2 Carbonisation après activation :

Nous avons suivi les mêmes étapes de la méthode précédente mais cette fois-ci l'étape d'activation précède celle de la carbonisation.

- **Activation chimique**

- Une masse de « $m = 5 \text{ g}$ » de broyat (noyaux de dattes) contre 100 ml d'agent d'activation sont maintenu sous agitation pendant 22 heures dans un bécher.

III- Résultats et discussion

- Le mélange est mis à l'étuve à 110°C pendant 24 h.
- **Carbonisation**
- Le mélange est mis ensuite dans un four à moufle avec les mêmes conditions pour une durée de carbonisation de 3 heures aux mêmes températures précédentes : $T_1 \approx 124^\circ\text{C}$, $T_2 \approx 200^\circ\text{C}$, $T_4 \approx 320^\circ\text{C}$, et $T_7 \approx 500^\circ\text{C}$ avec la même vitesse de chauffage qui est de l'ordre de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.
- Le charbon actif est obtenu après lavage dans de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un $\text{pH} \approx 7$.
- La masse de charbon activé est séchée dans une étuve à 110°C pendant 1 heure.

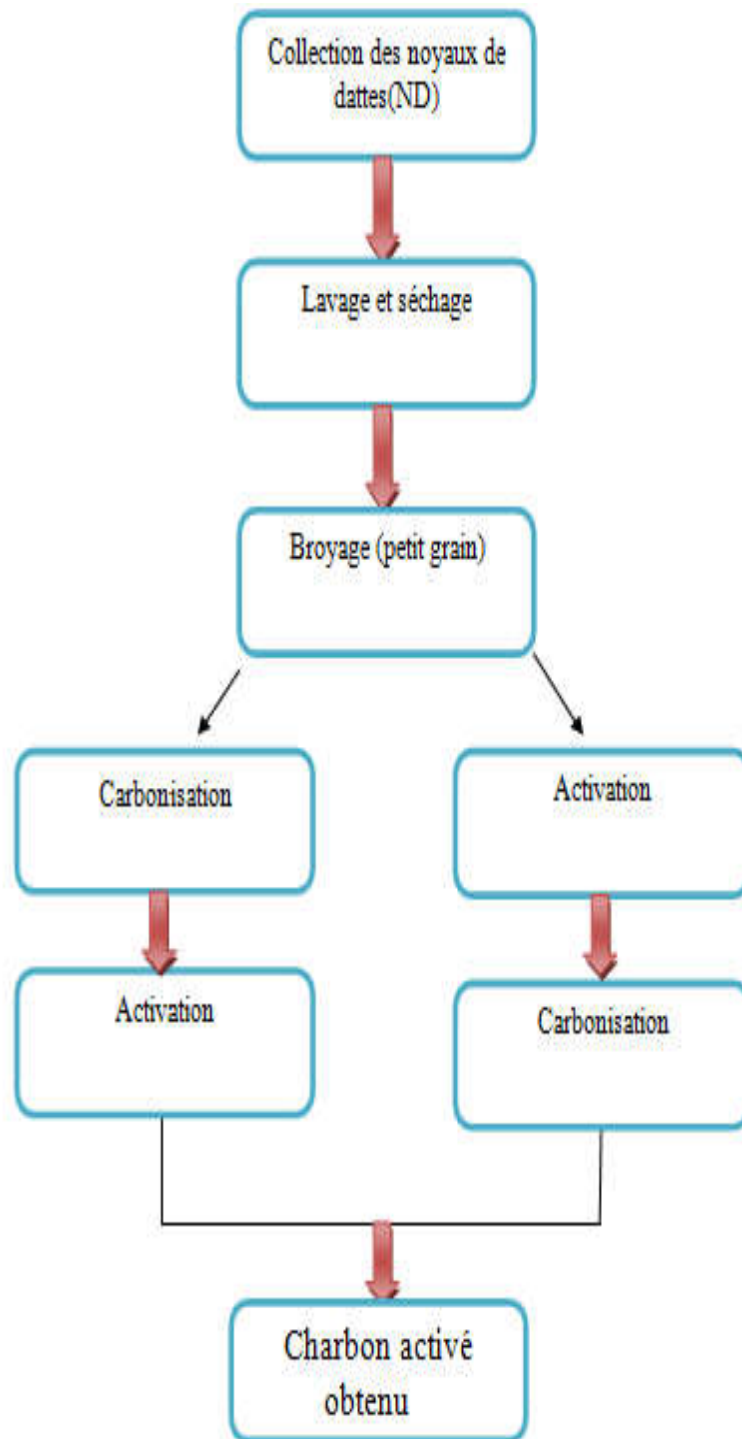


Figure III.4. schéma du processus de fabrication de charbon actif

La meilleure façon pour suivre l'effet d'activation chimique ainsi que celle de la carbonisation sur le produit étudié est de le faire suivre par la technique de caractérisation infrarouge FTIR. C'est un moyen qui aide à suivre, de près, les transformations subies par

les liaisons interatomiques existantes dans le produit pendant les différents traitements, et en conséquence savoir les liaisons qui sont affectées de celles qui sont préservées.

III-5 Caractérisation par FTIR :

III-5-1 Spectre infrarouge des noyaux de datte (ND) :

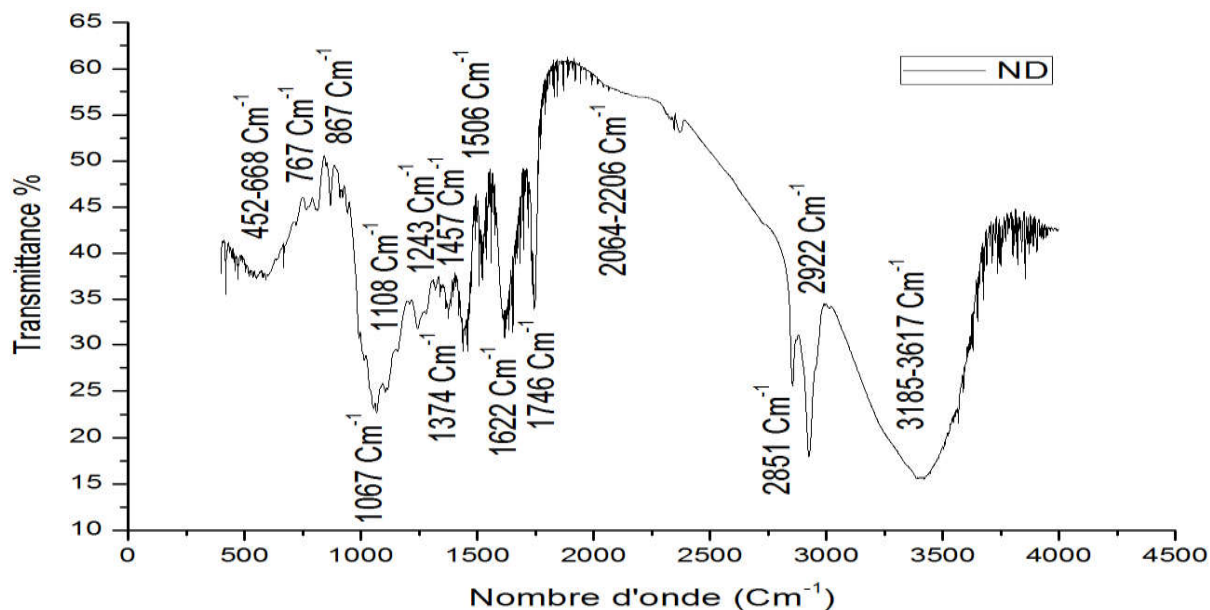


Figure.III.5.1 Spectre infrarouge de la poudre des noyaux de dattes ND utilisés

D'après les travaux de Ting Yang et Aik Chong Lua sur le charbon actif, fabriqué à partir des coquilles de pistache en 2003, la majorité des bandes infrarouges de leur produit ont été identifiées suivant le tableau ci-dessous [40].

Vu qu'on n'a pas pu faire d'autres techniques de caractérisation qui aide à vérifier la composition chimique de notre produit telle que la fluorescence X et la diffraction des rayons X, et vu la grande ressemblance entre les deux spectres infrarouge à savoir la poudre des noyaux de datte présenté dans la figure III.5 et les résultats de Ting Yang et Aik Chong Lua, cela nous à directement conduit vers une identification des bandes spectrales de la matière première (ND) par similitude (voir le tableau ci-dessous).

III- Résultats et discussion

Tableau III.2. Bandes caractéristiques du spectre infrarouge de la poudre des noyaux de dattes ND comparés aux coquilles de pistaches

Liaison	Nombre d'onde (Cm^{-1}) noyaux de datte	Nombre d'onde (Cm^{-1}) (coquille de pistache)
Vibration d'élongation du groupe des hydroxyles symétrique $\nu_s(\text{O-H})$ (liée) (Alcool et phénol)	3185-3617	3435
Vibration d'élongation asymétrique du groupe des méthyles et méthylènes $\nu_{as}(\text{C-H})$	2922	2930
Vibration d'élongation symétrique du groupe des méthyles et méthylènes $\nu_s(\text{C-H})$	2851	2860
Vibration du groupe des alcynes $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	2064-2206	2123
Vibration d'élongation du groupe des carbonyles ($\text{C}=\text{O}$)	1746, 1310	1736, 1332
Vibration d'élongation oléfinique $\nu(\text{C}=\text{C})$	1622	1643
Vibration d'élongation squelettique dans les cycles aromatiques ($\text{C}=\text{C}$)	1506	1505
Vibration $\delta(\text{C-H})$: ($-\text{CH}_2=$)	1457	1465
Vibration $\delta(\text{C-H})$: ($-\text{CH}_3-$)	1374	1380
Groupe des esters, éthers ou phénols	1243	1252
Groupe d'alcools	1108	1113
Vibration d'élongation (C-O)	1067	1046
Vibrations dérivées du benzène $\delta(\text{C-H})$	867	897
Vibration d'élongation du groupe des hydroxyles $\delta(\text{O-H})$	452-767	660

Généralement, les traitements thermiques, effectués sur les matériaux, affectent directement les liaisons chimiques. Cela veut dire que pour chaque température de traitement on peut obtenir un spectre infrarouge différent.

En conséquence, nous avons suivi l'effet de la variation de température, utilisés pendant le traitement ($T_1 \approx 124^\circ\text{C}$, $T_2 \approx 200^\circ\text{C}$, $T_4 \approx 320^\circ\text{C}$, et $T_7 \approx 500^\circ\text{C}$), sur le comportement des liaisons existantes dans notre produit pour les trois cas d'étude à savoir :

- Le charbon non activé (CNA).
- Le charbon activé après carbonisation (CA1).
- Le charbon activé avant carbonisation (CA2).

III-5-2 Spectres infrarouges du charbon non activé (CNA) :

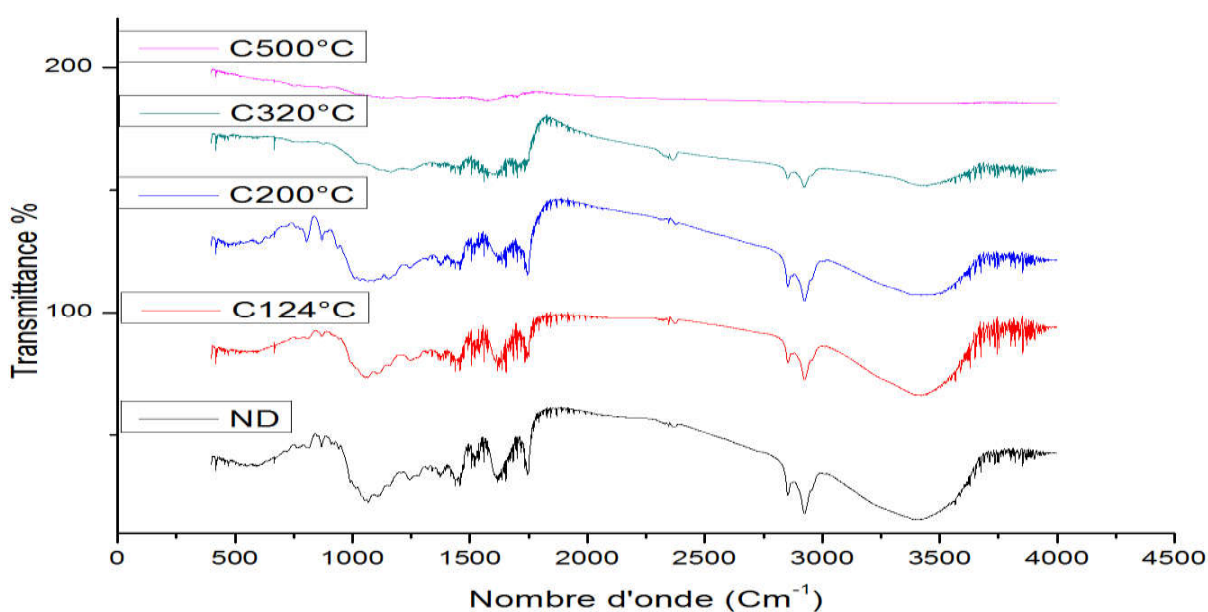


Figure.III.5.2 Spectre infrarouge du charbon non actif traité à : $T_1 \approx 124^\circ\text{C}$, $T_2 \approx 200^\circ\text{C}$, $T_4 \approx 320^\circ\text{C}$, et $T_7 \approx 500^\circ\text{C}$.

La figure III.5.2 montre nettement la diminution incessante de toutes les bandes sur les spectres en montant en température. Cela veut dire que les liaisons existantes dans notre produit s'affaiblissent simultanément en se transformant en cendre, qui s'évapore après une réaction avec de l'oxygène et de l'hydrogène à l'air libre, en liaisons simples, en liaisons doubles et en liaisons triples avec des atomes de carbone de la matière elle-même.

III-5-3 Spectres infrarouges du charbon activé après carbonisation (CA1) :

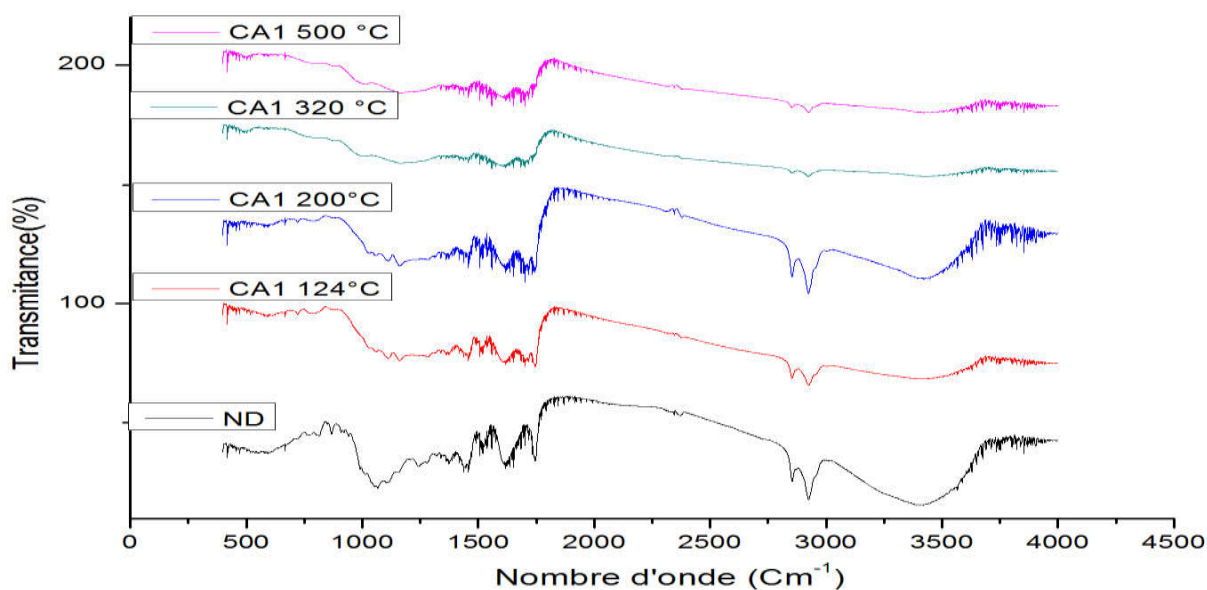


Figure.III.5.3 Spectres infrarouges du charbon activé après carbonisation à : $T_1 \approx 124^\circ\text{C}$, $T_2 \approx 200^\circ\text{C}$, $T_4 \approx 320^\circ\text{C}$, et $T_7 \approx 500^\circ\text{C}$.

La figure III.5.3 expose le même phénomène d'affaiblissement des liaisons, mais l'activation chimique fait réapparaître quelques bandes. Cela est du peut être à l'efficacité de l'acide phosphorique, utilisé comme agent activant, dans le nettoyage des cavités.

III-5-4 Spectres infrarouges du charbon activé avant carbonisation (CA2) :

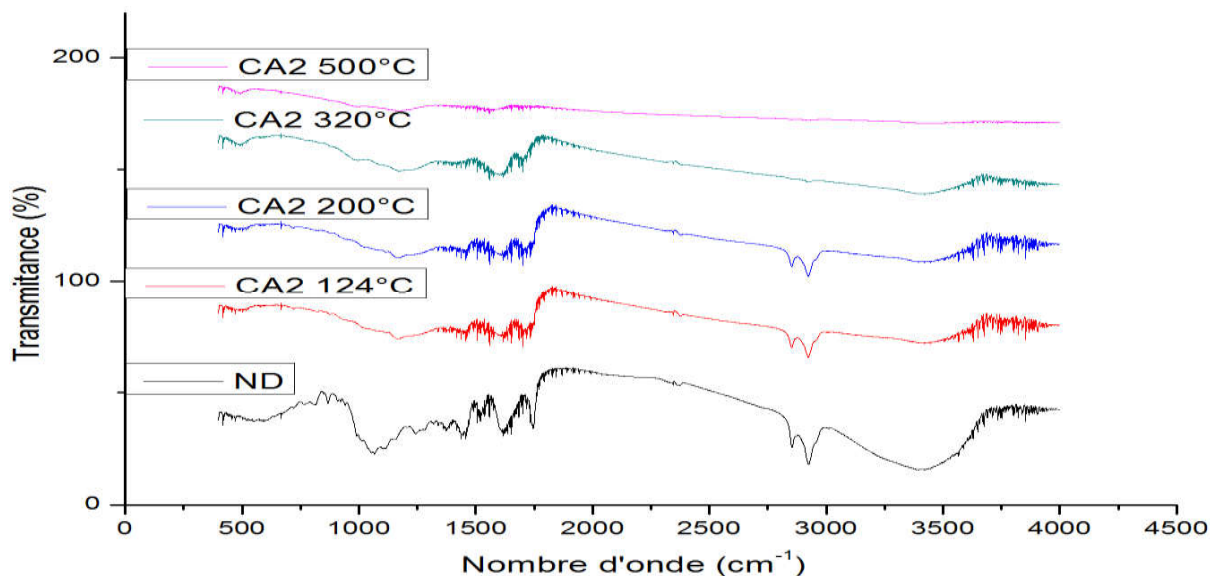


Figure.III.5.4 Spectres infrarouges du charbon activé avant carbonisation à : $T_1 \approx 124^\circ\text{C}$, $T_2 \approx 200^\circ\text{C}$, $T_4 \approx 320^\circ\text{C}$, et $T_7 \approx 500^\circ\text{C}$.

La figure III.5.4 présente un fort affaiblissement des liaisons par rapport aux autres cas. Cela peut être dû à la facilité de dégagement des produits issus de la réaction de l'acide phosphorique, lors de l'activation chimique, avec la matière végétale existante avant la carbonisation.

Pour visualiser l'effet de l'activation sur les matériaux étudiés, et déduire la quelle des deux méthodes est efficace, nous avons fait des comparaisons pour chaque température choisie ($T_1 \approx 124^\circ\text{C}$, $T_2 \approx 200^\circ\text{C}$, $T_4 \approx 320^\circ\text{C}$, et $T_7 \approx 500^\circ\text{C}$).

III-6 Analyses spectrométriques iso-thermiques :

Pour chaque température choisie ($T_1 \approx 124^\circ\text{C}$, $T_2 \approx 200^\circ\text{C}$, $T_4 \approx 320^\circ\text{C}$, et $T_7 \approx 500^\circ\text{C}$), nous avons fait une comparaison des trois types des matériaux à savoir le charbon non activé (CNA), le charbon activé après carbonisation (CA1) et le charbon activé avant carbonisation (CA2).

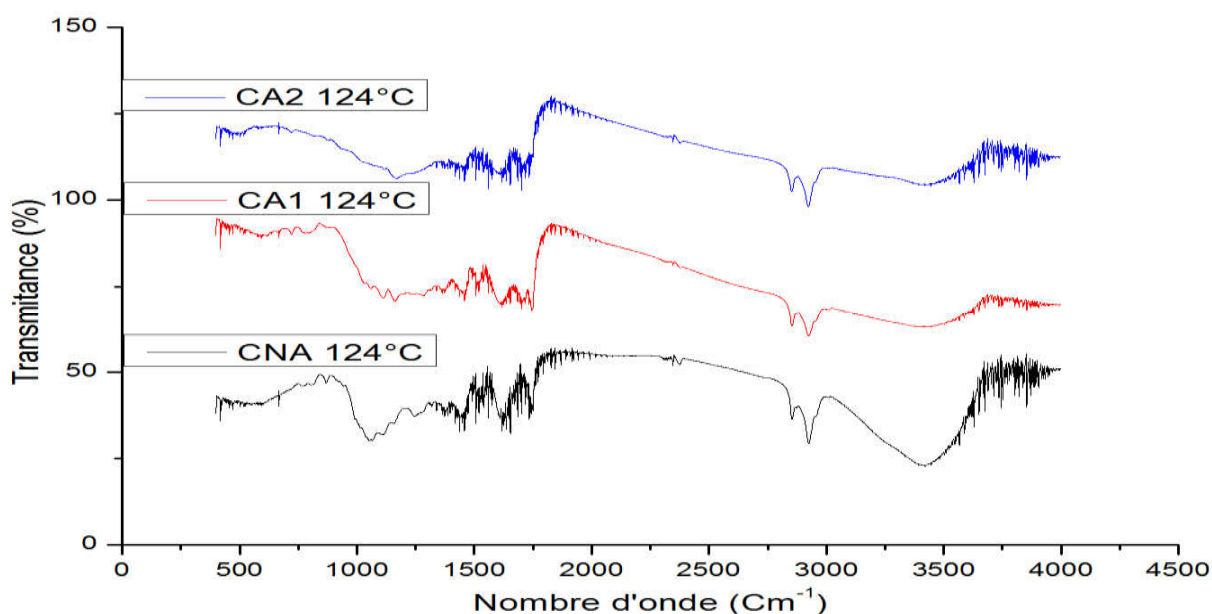


Figure.III.6.1 Spectres du CNA, CA1 et CA2 à la température 124°C

III- Résultats et discussion

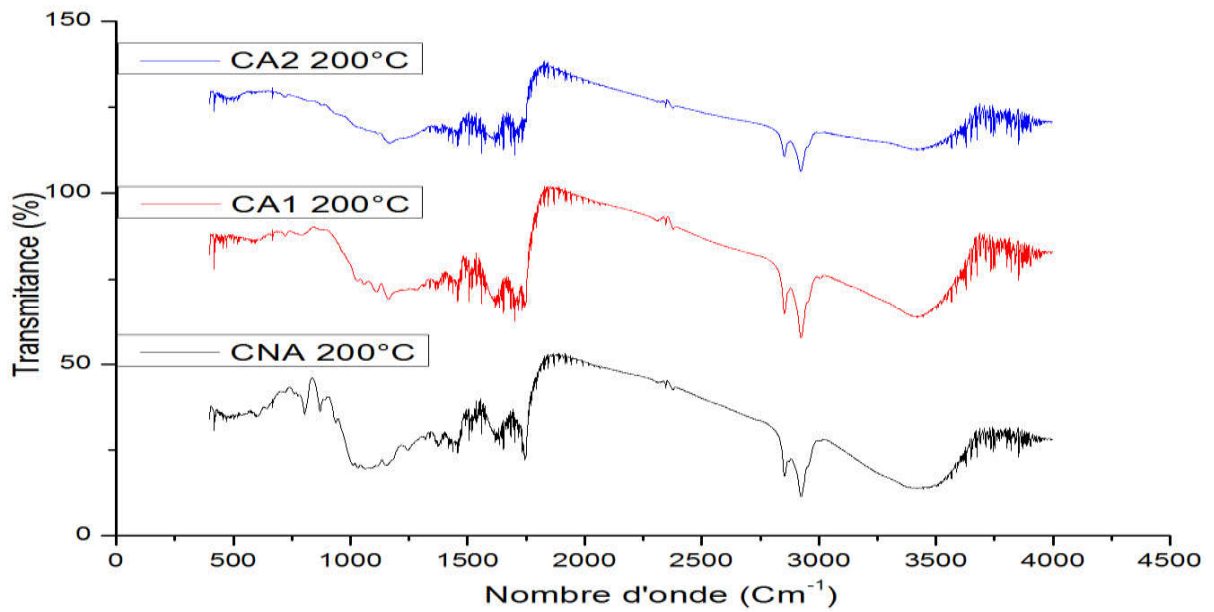


Figure.III.6.2 Spectres du CNA, CA1 et CA2 à la température 200°C

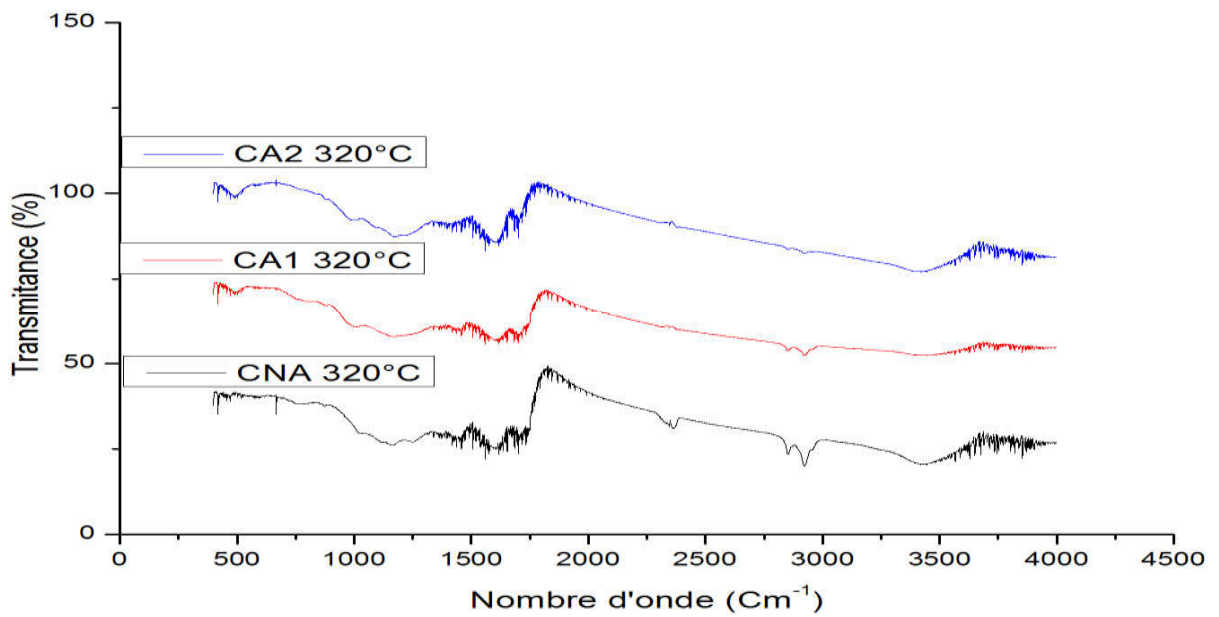


Figure.III.6.3 Spectres du CNA, CA1 et CA2 à la température 320°C

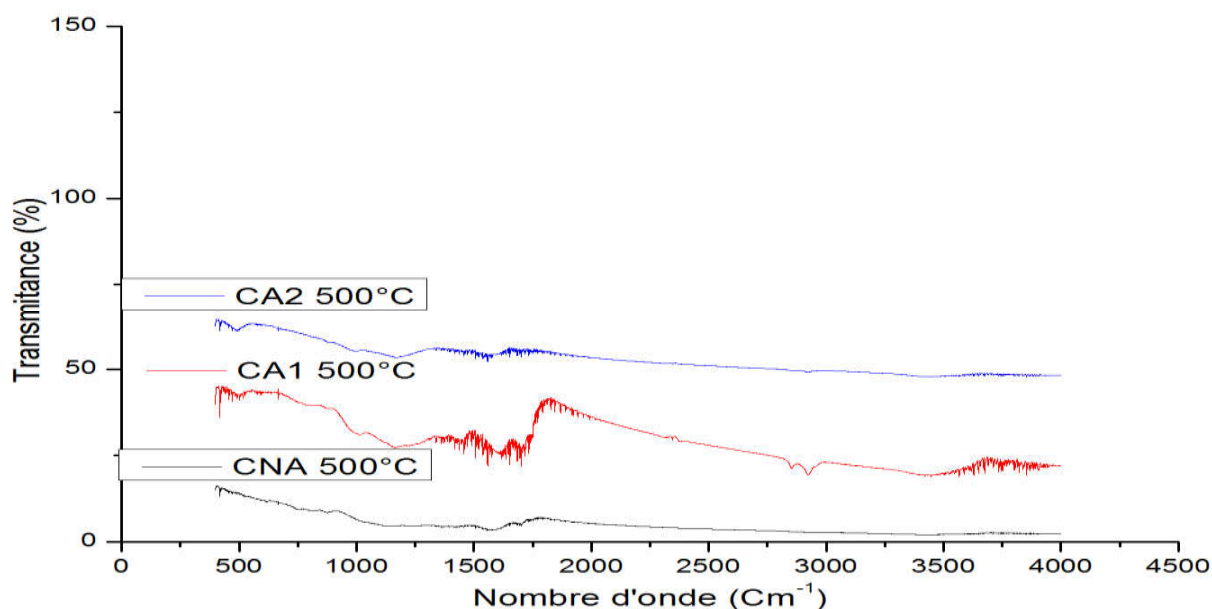


Figure.III.6.4 Spectres du CNA, CA1 et CA2 à la température 500°C

Mise à part les spectres de la figure III.6.3, dont la température de traitement est de 320°C, qui montrent une allure presque identique à l'exception des deux bandes de liaison (C-H) à 2851 et 2922 Cm^{-1} ; les spectres des autres traitements montrent une nette différence entre les trois types de matériaux qui sont le (CA1), (CA2) et (CNA). Cette différence se résume surtout sur les deux bandes larges hydroxyles (O-H) à 3185-3617 et à 452-767 Cm^{-1} de (CA1) et de (CA2) par rapport à (CNA) ainsi que l'apparition des deux nouvelles bandes larges entre 1600-1800 Cm^{-1} et 1300-1500 Cm^{-1} .

Pour les deux températures de traitement à 124 et 200°C, on remarque une nette diminution des bandes hydroxyles (O-H) pour le (CA1) et le (CA2) par rapport à celle de (CNA). Cette diminution est due peut être à l'effet de l'activation suite à une réaction entre l'acide phosphorique, qui se décompose au dessous de 213°C, et les branches (O-H) pour les faire évaporer.

D'autre part, l'apparition des deux nouvelles bandes larges entre 1600-1800 Cm^{-1} et 1300-1500 Cm^{-1} peuvent être dues à une probable formation des nouvelles liaisons telles

que (C=C), (C=O), (-CH₃-) et (-CH₂=) dont la source est l'oxygène et le hydrogène à l'aire libre ainsi que l'interaction carbone-carbone de la matière elle même.

Concernant la figure III.6.4, on constat que l'effet de la température est prédominant par rapport à l'activation chimique. Cette supposition peut être appuyée par l'apparition de quelques bandes sur le spectre du charbon activé après carbonisation (CA1). Autrement dit, la réaction de l'acide phosphorique avec le charbon, carbonisé à 500°C, réduit quelques liaisons chimiques apparues après carbonisation en contact avec l'aire telles que le (C=C), (C=O), (-CH₃-) et (-CH₂=) ce qui fait apparaître des bandes plus fine sur le spectre.

Enfin, pour la température de traitement à 320°C la figure III.6.3 montre clairement une ressemblance presque parfaite pour les trois spectres.

Après analyse des liaisons chimiques, par infrarouge, des trois cas du charbon étudié, nous avons procéder à une étude d'efficacité de chaque produit, à savoir le (CNA), le (CA1) et le (CA2), par le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène (BM) en solution.

III-7 Spectres d'absorption en UV-visible

Pour les mesures d'efficacité du phénomène d'adsorption des produits étudiés, nous avons utilisé la technique de la spectrométrie ultra-violette visible (UV).

Cette étude est basée sur la comparaison de la concentration du bleu de méthylène (BM) dans la solution avant et après utilisation des produits pour le phénomène d'adsorption.

Donc, il est primordial de faire un étalonnage pour la solution de départ préparé en (BM) pour mieux suivre le phénomène.

Le spectre d'absorption en UV visible, montré sur la figure III.6.1 du (BM), a été obtenu par un balayage spectral entre 450 et 800 nm d'une solution en eau distillé préparé avec une concentration de colorant (BM) de l'ordre de 2mg/l.

Ce spectre montre bien la longueur d'onde du maximum d'absorption du BM (664nm) sans produit d'adsorption [22].

III- Résultats et discussion

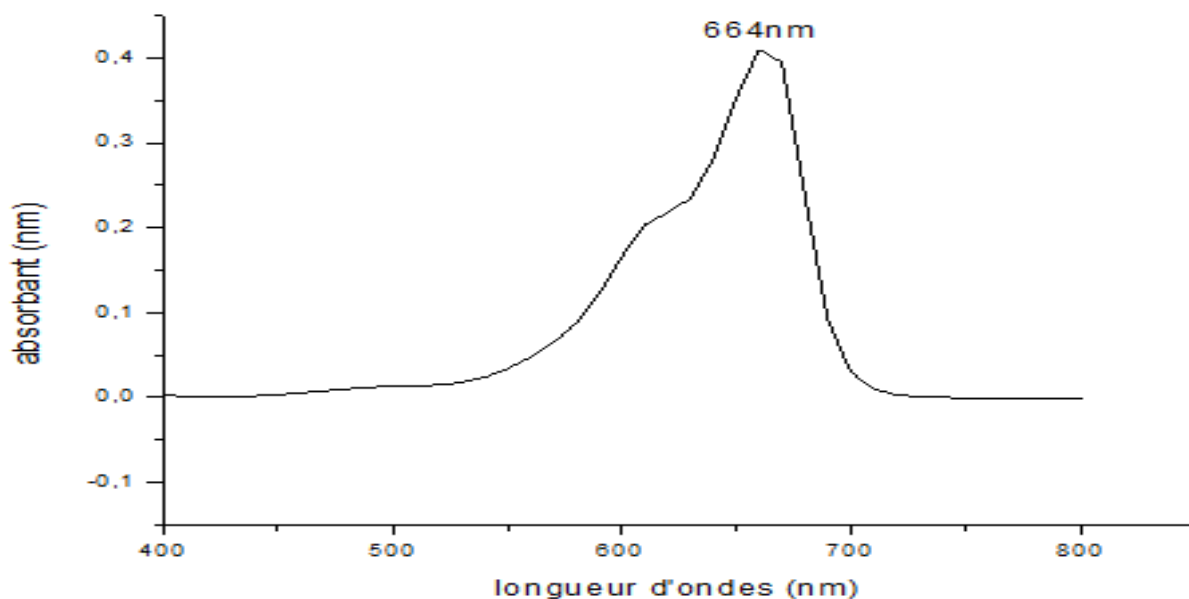


Figure III.7.1 Spectres d'absorption en UV-visible des BM

III-7-1 Établissement des courbes d'étalonnage de BM

La méthode consiste à préparer une solution mère de concentration égale à 12 mg/L à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives une série des solutions de concentration bien déterminées (3, 6, 9 mg/L). Ces solutions sont analysées par spectroscopie UV-visible qui donne la variation de la densité optique en fonction des concentrations C_i (mg/L) des solutions aqueuses de bleu de méthylène.

Tableau III.3. étalonnage de BM

C(mg/l)	3	6	9
Absorbance (nm)	0.545	1.011	1.394

La courbe d'étalonnage sur la figure.III.7.2 établie à partir d'une solution de colorant sur la base des longueurs d'onde indiquées, montre une bonne linéarité qui donne la possibilité d'analyser ce colorant par cette méthode. La loi de Beer Lambert est ainsi respectée.

III- Résultats et discussion

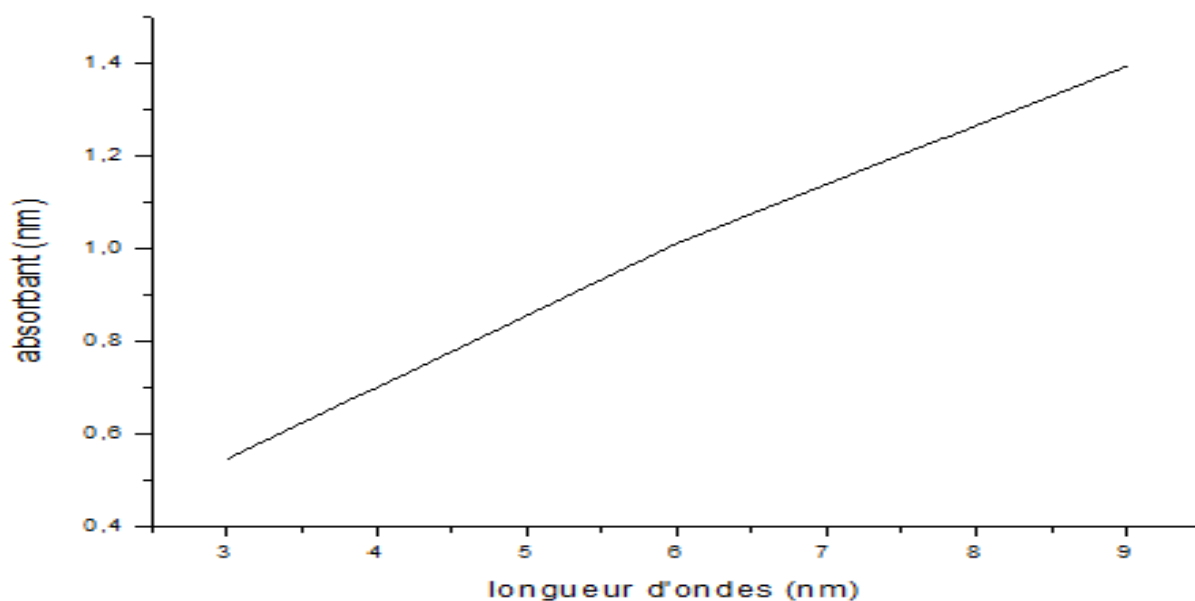


Figure III.7.2 Courbe d'étalonnage du BM à 664 nm

L'étude cinétique pour éliminer le bleu de méthylène (BM), de la solution préparée, par adsorption en utilisant le charbon actif extrait du noyau de dattes (ND) comme adsorbant est montrée dans le tableau III.4 ci-dessous :

Tableau III.4 Représentation de l'absorbance UV de CA1 ,CNA et CA2

Température (°C)	CNA	CA1	CA2
124	0,287	0,11	0,039
200	0,65	0,038	0,013
320	0,015	0,012	0,004
500	0,172	0,022	0,006

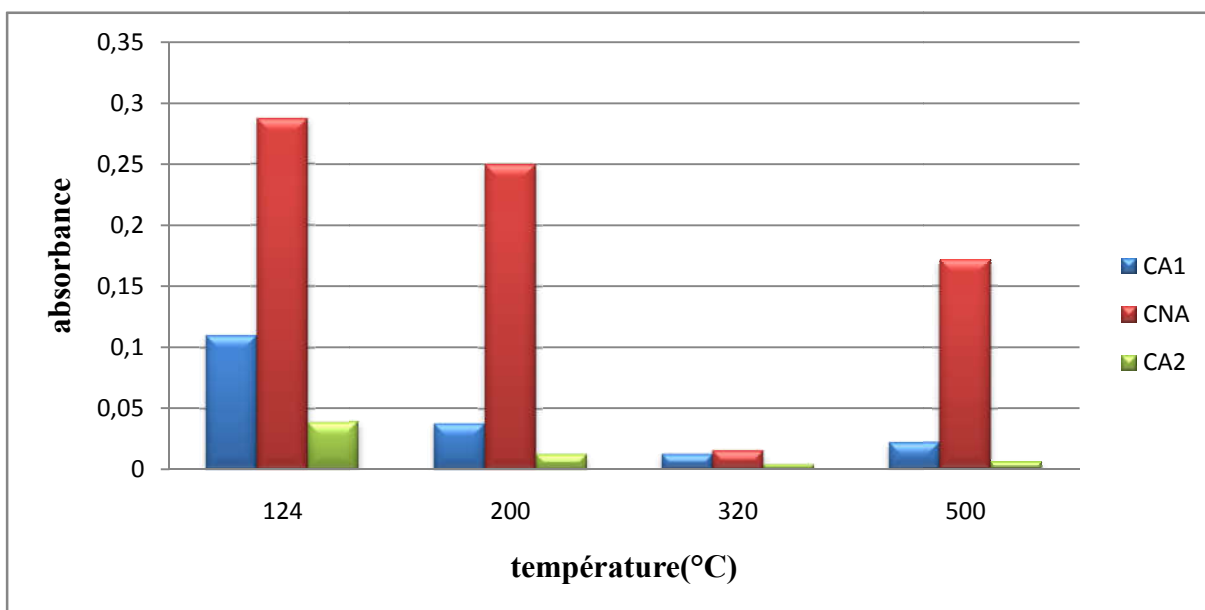


Figure III.7.3 Représentation de l'absorbance UV de (CNA), (CA1) et (CA2)

Les résultats obtenus avec la spectrométrie UV visible ont donné ce que suit :

- La méthode d'activation du produit avant carbonisation donne une meilleure efficacité d'adsorption que les deux autres cas.
- Le charbon activé reste meilleur que le charbon non activé
- La température élevée ne donne pas toujours les meilleurs résultats, c'est le cas du produit obtenu après carbonisation à 320 °C par rapport à celui de 500°C.
- L'effet de la température de carbonisation au alentour de 320°C et prédominant vis-à-vis de l'effet d'activation chimique du produit.

Afin de confirmer les résultats exposés ci-dessus, nous avons calculé la quantité d'adsorption du soluté ainsi que le taux d'élimination ou le rendement d'adsorption de soluté pour avoir un ordre de grandeur, et en conséquence une idée sur la surface spécifique ou bien la taille des cavités du charbon utilisé.

III-7-2 La quantité d'adsorption

La quantité de soluté adsorbée est donnée par l'équation suivant [41]:

III- Résultats et discussion

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m}$$

q_e : La quantité de soluté adsorbée (mg.g^{-1})

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat BM (mg.l^{-1})

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat BM (mg.l^{-1})

V : Volume de solution (L)

m : masse d'adsorbant (le charbon) (g).

III-7-3 Taux d'élimination

Taux d'élimination ou le rendement d'adsorption de soluté adsorbée est donnée par l'équation suivant [42]:

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e).100}{C_0}$$

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat BM (mg.l^{-1})

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat BM (mg.l^{-1})

Tableau III.5. Les résultats des C_e , taux d'élimination $R(\%)$ et la quantité d'adsorption q_e

T (°C)	CNA			CA1			CA2		
	C_e (mg/l)	R(%)	q_e (mg/g)	C_e (mg/l)	R(%)	q_e (mg/g)	C_e (mg/l)	R(%)	q_e (mg/g)
124	1,8480	7,5981	0,0151	0,7083	64,5846	0,1291	0,2511	87,4436	0,1748
200	1,6097	19,510	0,0390	0,2446	87,7656	0,1755	0,0837	95,8145	0,1916
320	0,0965	95,170	0,1903	0,0772	96,1365	0,1927	0,0257	98,7121	0,1974
500	1,1075	44,623	0,0892	0,1416	92,9169	0,1858	0,0386	98,0682	0,1961

D'après les résultats obtenus dans le tableau ci-dessus, on constate ce que suit :

- Il y a une corrélation entre la capacité d'adsorption et le rendement d'adsorption.
- Le rendement et la capacité d'adsorption à 320°C donne le meilleur résultat par rapport aux autres cas.
- Le cas du charbon activé avant carbonisation (CA2) donne des meilleurs résultats.

On s'appuyant sur la courbe DSC et ATG, la température de 200°C représente le point de flexion entre les deux pics endothermique à 136,45 °C et exothermique à 297,71 °C. Cette température est peut être le point de départ d'un changement structural vers une configuration plus stable (cristalline) après évaporation d'eau.

Sous cette température de 200°C, l'efficacité de l'activation chimique prenne de l'ampleur, par rapport à la température, à cause des propriétés de l'acide phosphorique utilisé. Au-dessus de 211°C il s'évapore complètement et perd ses facultés d'agent activant en tant que liquide.

L'efficacité que présente le charbon activé à 320°C pour les deux méthodes est peut être due à la grande perte de masse marquée par la courbe ATG. Cela veut dire que les cavités de la structure du charbon obtenu à cette température se libèrent des résidus des cendres, et en conséquence il y a une augmentation considérable des surfaces spécifiques dans un temps record.

Concernant la température de 500°C, on remarque toujours sur la courbe ATG qu'il y a une perte de masse mais avec une vitesse modéré par rapport à celle de la température 200°C. Cela veut dire peut être que les surfaces spécifique diminue progressivement au même temps que les cavités se referment.

Enfin, pour les résultats qui affirment que la méthode de l'activation chimique avant la carbonisation est la meilleure, cela peut être due à la bonne combinaison entre le fait à savoir le bon moment d'activation est la bonne température de carbonisation. Cette méthode donne lieu à une meilleure réaction entre l'acide phosphorique et la matière première au-dessous de 211°C est permet au traitement thermique (surtout celui de 320°C) à faire évaporé une bonne quantité de résidu (cendres).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le monde actuel, l'eau est devenu très précieux vu, d'une part, les problèmes de pollution industriel qui ne cesse de s'amplifier et en conséquence limiter les sources potables. Et d'autre part, la vitesse de croissance démographique qui monte en flèche (8,5 milliards d'habitant sur terre en 2030 d'après l'ONU) est qui va provoquer un énorme déséquilibre surtout dans les conditions actuelles par rapport au réchauffement climatique.

L'objectif de ce travail est la valorisation des déchets végétaux, noyaux des dattes (Ghars) de Biskra qui se trouve en abondance, dans la fabrication du charbon actif. Ce dernier est considéré parmi les meilleurs purificateurs des eaux usées. On se posant des questions sur la méthode de préparation du charbon actif qui est toujours la même, nous avons préparé ce dernier en deux manières à partir d'un broyat de la matière première ND:

- ✓ La première méthode est la carbonisation avant l'activation chimique : Dans laquelle la carbonisation des ND est effectuée à différentes températures (124, 200, 320 et 500°C) avant activation à l'aide de l'acide phosphorique comme agent activant.
- ✓ La deuxième méthode est l'activation chimique avant la carbonisation : Dans laquelle l'activation chimique des ND à l'aide de l'acide phosphorique se fait avant carbonisation aux mêmes températures précédentes.

Les résultats des essais d'adsorption ainsi que les spectres infrarouges et la courbe DSC/ATG, ont montré que:

- ✓ Le rendement et la capacité d'adsorption à 320°C donne le meilleur résultat par rapport aux autres cas.
- ✓ Le cas du charbon activé avant carbonisation (CA2) donne des meilleurs résultats avec un taux d'élimination est égal à 98%.

Il ressort de cette étude que ces charbons à base des noyaux de dattes sont des bons adsorbants et ces résultats sont intéressants.

Cette étude ouvre d'autres perspectives à des investigations futures pour la valorisation des déchets végétaux en les exploitants dans le domaine d'épuration par le procédé d'adsorption de protection de l'environnement d'une manière générale.

Références

Références

- [1] O.Belaid, utilisation d'un charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes locales dans l'épuration des eaux usées urbaines. influence de la variété de dattes, Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah–Ouargla, 2017.
- [2] W.laouamer, Fabrication et application de charbon actif à partir des noyaux de dattes: activation avec l'acide phosphorique et l'hydroxyde de sodium, mémoire de master, Université Med Khider Biskra, 2016/2017.
- [3] S.D. Faust, O. M.Aly, Adsorption processes for water treatment, Elsevier, 2013.
- [4] T. Chelchoume, Préparation et utilisation des acides gras pour l'étude de leur adsorption sur les minéraux rentrant dans la composition du minerai de phosphate Algérien, diplôme de Magister en Chimie, 2012/2013.
- [5] F.Messemeche, Étude qualitative et de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif, Université de Bouira, 2013/2014.
- [6] N.Sedira, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, mémoire de magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2012-2013.
- [7] J.Rouquerol, F.rouquerol, P.Llewellyn, g. maurin, K.sw sing, adsorption by powders and porous solids.
- [8] F.Çeçen , Ö.Aktas, Activated carbon for water and wastewater treatment: Integration of adsorption and biological treatment. John Wiley & Sons, 2011
- [9] A. Ramesh, D.J. Lee, J.W.C. Wong, Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents, Colloid and interface science, 291(2) :588–592, 2005
- [10] A. Abid, B. Guirida, Étude de l'efficacité d'un charbon actif à base de noix de dattes sur l'adsorption des métaux (calcium), Mémoire Master, Université de Ouargla, 2011.
- [11] S.J. Gregg, K.S.W Sing, Adsorption, surface area and porosity academic. New York, Curhon Vol 25, No 1. pp. 59-6X. 1987
- [12] N. Yahiaoui, Étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, 2012
- [13] N.Nait Merzoug, application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques, mémoire de magister, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, 2013/2014.

Références

- [14] O.Khelifi, I.Mehrez, W.Ben salah, F.Ben salah, M.Younsi, M.Nacef, A.M Affoune, Étude de l'adsorption du bleu de méthylène (BM) a partir des solution aqueuses sur un biosorbant préparé a partir des noyaux de dattes algérienne, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°28, Dec 2016, pp. 135-148.
- [15] N. Petit, Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO₂ / UV pour l'élimination de composés organiques volatils, thèse de doctorat, Université de Rennes 1,2007.
- [16] M. Gueye, Synthèse et étude des charbons actifs pour le traitement des eaux usees d'une tannerie, Mémoire de master, 2008/2009.
- [17] B.Boukhari, Fabrication et application du charbon actif (carbone activé) a partir des noyaux des dattes, Mémoire de master,2015/2016.
- [18] B.H. Hameed , D.K. Mahmoud, A.L. Ahmad, Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (Cocos nucifera) bunch waste, Journal of Hazardous Materials 158 (2008) 65–72.
- [19] C. Morlay, I. Laidin, M. Chesneau, J.Joly, Charbons actifs et traitement des eaux, l'actualité chimique - mars-avril 2006 - n° 295-296 .
- [20] N. Spahis, A. Addoun, H. Mahmoudi, Study on solar adsorption refrigeration cycle utilizing activated carbon prepared from olive stones, Revue des Energies Renouvelables Vol. 10 N°3 (2007) 415 – 420.
- [21] S. Hazourli, M. Ziati, A. Hazourli , M. Cherifi, Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif -exemple des noyaux de dattes-,Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen (2007) 187 – 192.
- [22] F.Benamraoui, Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Mémoire de Magister, université Ferhat abbas setif-1 UFAS (algerie), 2014.
- [23] E. F. Ibañez, étude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 2003.
- [24] M.V.Lopez-Ramon, C. Moreno-castilla, J.Rivera-utrilla, R.Hidalgo-Alvarez, Activated carbons from a sub bituminous coal: pore texture and electrokinetic properties ,carbon.vol.31.no.5.pp.815-819.1993.
- [25] S. Zeggai, L.Kherchouche, Etude de l'adsorption d'un colorant textile en solutions aqueuses sur un charbon actif, diplôme de Master, Université Djilali Bounaama khemis miliana, 2018.

Références

- [26] F. Nemchi, Modification Physico-Chimique De Deux Algues Marines *Ulva Lactuca* Et *Cystoseira Stricta* En Vue De L' élimination Par Adsorption Du Bleu De Méthylène, Mémoire de magister, Université d'Oran,2006.
- [27] C.Sakher, Préparation d'une nouvelle phase adsorbante et étude comparative, Mémoire de master,2016/2017.
- [28] E. Mechrafi, Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux, Thèse de doctorat, Université Mohammed V–AGDAL, Rabat, Maroc, 2002.
- [29] N. J. Krou, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX l'élimination de polluants organiques, thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2010.
- [30] D.Ben Abdallah, F. Boudaya, S. Besbes, S. Keskes, L. El Gaied ,A.Turki, H. Attia, H. Hentati B. Date seed oil limit oxidative injuries induced by hydrogen peroxide in human skin organ. *BioFactors* .29, 137-145, 2007.
- [31] A. Darleen demason, R. Sexton ,M. Gorman, J. S. G. Reid, Structure and Biochemistry of Endosperm Breakdown in Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) Seeds. *Protoplasma* . 126: 159-167, 1985.
- [32] A. A. M. Daifullah, B. S. Girgis, H. M. H. Gad, A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 235, 1 -10, 2004.
- [33] S.A. A. Jassim, M.A. Naji, In vitro Evaluation of the Antiviral Activity of an Extract of Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) Pits on a *Pseudomonas* Phage. General Authority for Health Services for the Emirate of Abu Dhabi, 2007.
- [34] A. Merzoug, Élimination des micropolluants par des adsorbants naturels, mémoire de master, Université Abd El-Hamid ibn Badis Mostaganem,2015/2016
- [35] O.Khelifi, I.Mehrez, W.Ben salah, F.Ben salah, M.Younsi, M.Nacef, , A.M.Affoune, study of methylene blue (MB) adsorption from aqueous solutions on biosorbent prepared from Algerian date stones,2017
- [36] H. Meradi, L. Atoui, A. Balaska ,S. Bouhouche, contribution a la caractérisation d'une diatomite naturelle, Université de Annaba, BP12, Sidi Ammar, 23000, Annaba.
- [37] N.J. KROU, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, l'université de toulouse, doctorat, 2010.
- [38] M.Trchova, I. Sapurina, FTIR Spectroscopy of ordered polyaniline films, *Synthetic Metals* 135-136 P.305-306, 2003.

Références

- [39] A. Khoualdi, A. Medjani, Adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile, mémoire En vue de l'obtention du diplôme de en génie chimique, université Larbi Ben mhidi Oum el bouaghi, 2016/2017.
- [40] T. Yang, A.C. Lua, Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation, *Journal of Colloid and Interface Science* 267 (2003) 408–417.
- [41] B.H. Hameed, D.K. Mahmoud, A.L. Ahmad, Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste, *Journal of Hazardous Materials* 158 (2008) 65–72.
- [42] F. Bouchemal, S. Achour, Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre, *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n° 06, Décembre 2007, pp. 81-89.

Annexes

Avant l'adsorption**Figure IV.2. bleu de méthylène C=2mg/l****Après l'adsorption****Figure IV.3. Test d'adsorption pour CNA à T=124°C, 200°C, 320°C, 500°C.**



Figure IV.4. Test d'adsorption pour CA1 à T=124°C, 200°C, 320°C, 500°C.

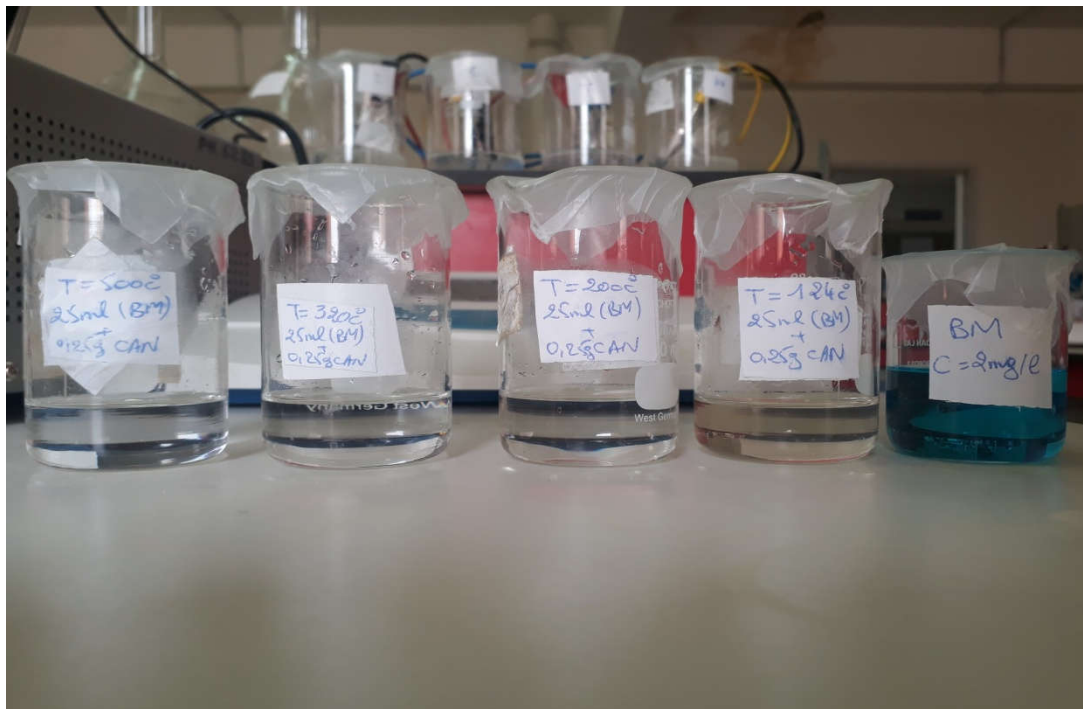


Figure IV.5. Test d'adsorption pour CA2 à T=124°C, 200°C, 320°C, 500°C.

RÉSUMÉ

Dans le présent travail, nous avons essayé de mettre en valeur un déchet végétal qui se trouve en abondance dans les zones sahariennes à savoir les noyaux de dattes (ND) (Ghars de Biskra). Cette valorisation se traduit dans son utilisation pour la préparation du charbon actif (CA), dont le but est de créer une rude concurrence vis-à-vis des matériaux adsorbants classiques tels que : Charbon, Silica gel, Alumine etc. L'application du charbon actif dans l'élimination par adsorption du colorant bleu de méthylène en solution est la meilleure façon pour choisir entre les deux méthodes de préparation utilisées à savoir la carbonisation avant l'activation chimique à l'aide de l'acide phosphorique H_3PO_4 ou bien l'activation avant carbonisation. Les résultats des essais d'adsorption ainsi que les spectres infrarouges et la courbe DSC/ATG, ont montré que la deuxième méthode est la meilleur avec un taux d'élimination égal à 98% lors du traitement des solutions colorées.

Mots clés : charbon actif, adsorption, Bleu de méthylène, noyaux des dattes, activation chimique.

المخلص

نقوم في هذا العمل بمحاولة لتنمين المخلف الطبيعي المتواجد بوفرة في المناطق الصحراوية والمتمثل في نواة التمر (غرس بسكرة) لإعداد الكربون المنشط ليكون منافسا للمواد الممتزة التقليدية مثل الفحم، هلام السيليكا والألومينا.. الخ. نعتبر تطبيق الكربون المنشط في الإزالة بإمتزاز صبغة أزرق الميثيلين في محلول هو أفضل طريقة للإختبار بين طريقتي التحضير وهما الكربنة قبل التنشيط الكيميائي بحمض الفوسفوريك أو الكربنة بعد التنشيط الكيميائي، أثبتت نتائج اختبار الإمتزاز بالإضافة إلى أطياف الأشعة تحت الحمراء ومنحنى DSC/ATG أن الطريقة الثانية هي الأفضل بمعدل إزالة يساوي 98% عند معالجة المحاليل الملونة.

الكلمات المفتاحية: الكربون المنشط، الإمتزاز، أزرق الميثيلين، نواة التمر، التنشيط الكيميائي.