



**Université Mohamed Kheider 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 Chimie  
Spécialité Chimie des Matériaux

Réf. :26/06/2022

---

Présenté et soutenu par :  
**BEN HAMIDA Maria**  
**BELKACEM Chaima**

## Mesure des performances des charbons actifs à base de résidus agricoles visant à l'élimination des polluants en solutions aqueuses

---

Jury :

<b>OMARI Ilyes</b>	<b>MCB</b>	<b>Président</b>
<b>OUAKKAF Amira</b>	<b>MFA</b>	<b>Encadreur</b>
<b>BOUKRAA Aissam</b>	<b>MAA</b>	<b>Examineur</b>

Année universitaire : 2021/2022

## **Remerciements**

*Nous remercions en premier et en dernier ALLAH le tout puissant de nous avoir gardées en bonne santé en nous accordant le courage et la volonté pour réaliser ce modeste travail.*

*Il est clair que notre plus profonde gratitude va à notre encadrant, Mme*

***Ouakkaïf Amira.***

*Nos sincères salutations sont réservées à Monsieur le Président et l'honorable membre du Jury Mc : Boukraa Aissam et Mc : Omari Ilyaes, qui vont nous honorer de leurs critiques et jugement pour ce modeste travail.*

*Nous tenons à exprimer notre sincère reconnaissance à Madame Hayat chef de labo du SM pour nous avoir accueilli au laboratoire et pour la confiance qu'elle nous accordée.*

*Nous remercions également Mme Charby Rokia, professeur à l'Université de Kasdi Merbah Ouargla et laboratoire de CRAPC.*

## الملخص

الهدف من هذا العمل هو تثمين المخلفات الزراعية (نوى فاكهة السدر) بواسطة كلوريد الزنك كعامل للتنشيط و هذا من اجل تنقية مياه مخلفات الآبار و المصانع البترولية و المياه المستعملة.....الخ, فكانت مردودية تصنيع الفحم المنشطة في هذا العمل محصورة بين 29% و 41.33% حيث تمت عملية الحرق في درجات حرارة مختلفة 400 م و 500 م و 600 م لمدة ساعة واحدة من زمن التلامس مع العامل المنشط.

كما أجرينا البعض من التحاليل و التجارب :

تأثير زمن التلامس و تأثير كتلة الفحم النشط و تأثير تركيز ازرق المثليل FTIR-, UV-, MEB ,

VIS على جميع الفحم المنشطة مخبريا.

أفضل فحم منشط هو الفحم المحضر من نوى فاكهة السدر في درجة حرارة 600 م.

## Résumé

L'objectif de ce travail est de valoriser les déchets agricoles (amandes de fruits rhamnus) par le chlorure de zinc comme agent activateur, et ceci dans le but d'épurer les eaux usées des puits et des usines pétrolières et les eaux usées.....Etc., donc la production de charbon actif était rentable. Dans ce travail, confiné entre 29% et 41,33%, le processus de combustion a été effectué à différentes températures de 400°C, 500°C et 600°C pendant une heure.

Nous avons également mené quelques analyses et expériences : L'effet du temps de contact, l'effet de la masse de charbon actif et l'effet d'une concentration similaire en bleu, FTIR, MEB, UV-vis Sur tous les charbons actifs de laboratoire.

Le meilleur charbon actif est le charbon préparé à partir des noyaux du fruit de rhamnus à une température de 600 °C en une heure.

## ABSTRACT

The aim of this work is to valorize agricultural wastes (Sider almonds) by zinc chloride ( $ZnCl_2$ ) as an activating agent with the aim of purifying waste water from wells, oil factories and waste water ..... Thus, the production of activated carbon was profitable, and in this business , which confined between 29% and 41.33%, the combustion process was carried out at various temperatures of 400 °C, 500 °C, and 600 °C for one hour.

We also conducted some analyzes and experiments: Contact time effect, activated carbon block effect and similar concentration effect in blue, FTIR, SEM, UV-Vis on all activated carbon in the laboratory.

The best activated charcoal is charcoal prepared from the kernels of Sidr fruits at a temperature of 600 °C in one hour.

## Liste des figures

### Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I. 1. Pollution naturelle .....	4
Figure I. 2. Pollution industrielle .....	4
Figure I. 3. Pollution atmosphérique .....	5
Figure I. 4. Pollution urbain (domestique).....	5
Figure I. 5. La pollution agricole .....	6
Figure I. 6. Structure chimique du bleu de méthylène.....	9
Figure I. 7. Charbon actif en poudre .....	13
Figure I. 8. Charbon actif se forme des grains .....	13
Figure I. 9. Charbon actif extrudé.....	14
Figure I. 10. Spectrophotomètre à transformée de Fourier de type SHIMADZU FTIR-8400S .....	16
Figure I. 11. Schéma d'un spectrophotomètre .....	17
Figure I. 12. Schéma Loi de Beer-Lambert .....	18
Figure I. 13. MEB en émission de champ S4700 (SEM Field émission S4700).....	18

### Chapitre II : Méthode de synthèse et caractérisation

Figure II. 1. L'arbre de Rhamnus .....	20	
Figure II. 2. Protocole de préparation des charbons actifs.....	21	
Figure II. 3. Noyaux de Rhamnus lavé .....	22	
Figure II. 4. 1) Noyaux séchés	2) étuve .....	22
Figure II. 5. 1) Un broyeur	-2) Les noyaux broyés.....	23
Figure II. 6. Tamis à main et Noyaux granulés .....	23	
Figure II. 7. Les grains activés chimiquement.....	24	
Figure II. 8. Calcination des grènes dans le four moufle .....	25	
Figure II. 9. Le charbon actif après la pyrolyse et lavage et séchage .....	25	
Figure II. 10. Protocole de l'obtention d'un spectre IR .....	28	

## Liste des figures

---

Figure II. 11. Spectres Infrarouge des échantillons : a-brut[54], b-CH-400, c-CH-500, d-CH-600 .....	28
Figure II. 12. Solution mère et les solutions filles de bleu de méthylène .....	33
Figure II. 13. Spectrophotomètre UV-Visible .....	34
Figure II. 14. Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène BM.....	34
Figure II. 15. Effet du temps de contact sur le rendement d'élimination de bleu de méthylène .....	35
Figure II. 16. Effet de la concentration sur le rendement d'élimination de BM.....	36
Figure II. 17. Effet de la masse de charbon actif sur le rendement d'élimination de BM .....	37

## Liste des tableaux

### Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I. 1.Principaux groupements chromophores et auxochromes .....	8
Tableau I. 2 .Classification chimique des colorants .....	9
Tableau I. 3. Caractérisation des principaux adsorbants industriels.....	11
Tableau I. 4. Comparaison des propriétés fonctionnelles et des caractéristiques texturales du charbon actif préparé à partir de divers déchets agricoles et activation $ZnCl_2$ .....	15

### Chapitre II : Méthode de synthèse et caractérisation

Tableau II. 1.Rendements de synthèse des charbons actifs .....	26
Tableau II. 2. Teneur en humidité du charbon actif.....	26
Tableau II. 3.Masse volumique apparente du charbon actif.....	27
Tableau II. 4. Bandes caractéristique du spectre infrarouge des l'échantillon (CH-400, CH-500, CH-600) .....	29
Tableau II. 5.Bandes caractéristiques du spectre infrarouge CH-400 .....	30
Tableau II. 6. Bandes caractéristiques du spectre infrarouge CH-500 .....	30
Tableau II. 7. Bandes caractéristiques infrarouge CH-500.....	31

## Liste des abréviations

**ZnCl<sub>2</sub>** : Chlorure de zinc.

**H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>** : Acide phosphorique.

**HNO<sub>3</sub>** : Acide nitrique.

**CI 52015** : Le nom commercial de Bleu de Méthylène.

**C<sub>16</sub>H<sub>18</sub> N<sub>3</sub>SCl** : Bleu de Méthylène.

**BM** : Bleu de méthylène.

**PAC** : Charbon actif en poudre

**GAC** : Charbon actif se forme des grains

**EAC** : Charbon actif extrudé

**IR**: Infrarouge.

**IFTR** : Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier

**UV-Visible** : Spectrophotomètre ultra violet visible.

**MEB** : Microscopie électronique à balayage.

**$\lambda_{\max}$** : longueur d'onde maximal

# Sommaire

## Remerciements

## Dédicace

## Résumé

## Liste des figures

## Liste des tableaux

## Liste des abréviations

Introduction générale .....	1
I.1. Introduction .....	3
I.2. Pollution des eaux.....	3
I.3. Sources de pollution .....	4
I.3.1. Pollution naturelle.....	4
I.3.2. Pollution industrielle.....	4
I.3.3.Pollution atmosphérique .....	5
I.3.4.Pollution urbaine (domestiques) .....	5
I.3.5.Pollution agricole .....	6
I.4.Type de polluants .....	6
I.4.1. Matières organiques fermentescibles (MOF) .....	6
I.4.2.Eléments minéraux nutritifs.....	6
I .4.3.Métaux lourds.....	7
I .4.4. Composés organiques de synthèse .....	7
I .4.5.Pesticides.....	7
I.4.6. Colorants.....	7
I.4.6.1. Définition .....	7

## Sommaire

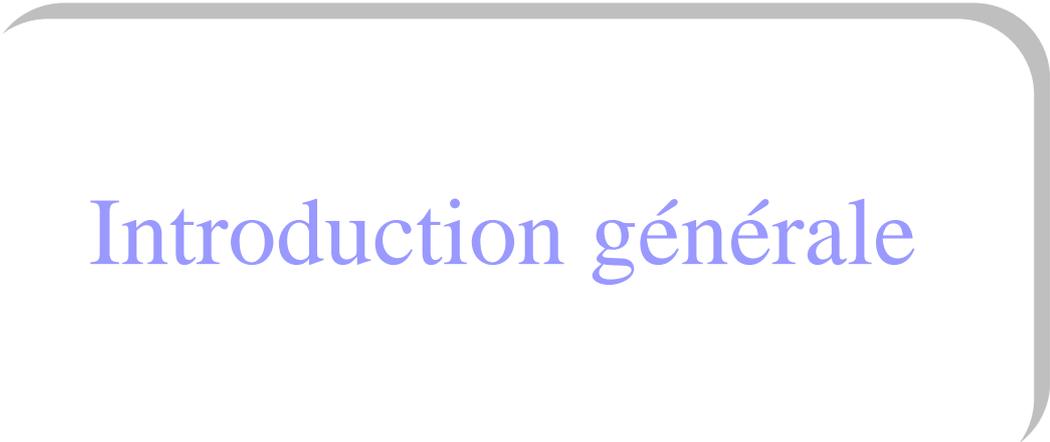
---

I.4.6.2. Classification des colorants .....	8
I.4.6.2.1. Colorants naturelle .....	8
I.4.6.2.2. Colorants synthétiques .....	8
I.4.6.2.3. Colorants chimique .....	8
I.7. Bleu de méthylène .....	9
➤ Définition .....	9
➤ Toxicité du bleu de méthylène .....	10
I.8. Adsorption et adsorbants .....	10
I.8.1. Phénomène d'adsorption.....	10
I.8.2. Principaux adsorbant.....	11
I.8.2.1. Gel de silice.....	11
I.8.2.2. Alumines activées .....	11
I.8.2.3. Zéolites .....	12
I.8.3. Charbons actifs .....	12
I.8.4. Origine et fabrication du charbon actif .....	12
I.8.5. Les différentes formes du charbon actif .....	12
I.8.5.1. Charbon Actif en Poudre (PAC) .....	12
I.8.5.2. Charbon actif en grain (GAC).....	13
I.8.5.3. Charbon actif extrudé (EAC) .....	13
I.8.6. Principales voies de fabrication .....	14
I.8.6.1. L'activation physique.....	14
I.8.6.2. L'activation chimique .....	14
I.8.6.3. L'activation chimique par le chlorure de zinc (ZnCl <sub>2</sub> ) .....	15
I.9. Techniques de caractérisations .....	16
I.9.1. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	16
I.9.2. Spectroscopie UV-Visible .....	16
Loi de Beer-Lambert .....	17

## Sommaire

---

I.9.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	18
II.1. Introduction .....	20
II.2. Préparation de charbon actif.....	20
II.2.1. Précurseur utilisé (Noyaux fruit Rhamnus).....	20
II.2.2. Préparation des charbons actifs .....	20
II.3. Méthodologie de travail .....	22
II.3.1. Préparation du charbon actif à partir des noyaux de Rhamnus .....	22
II.4. Caractérisation physico-chimique du charbon Actif.....	25
II.4.1. Le rendement de synthèse des charbons actif.....	25
II.4.2. Détermination du taux d'humidité.....	26
II.4.3. Déterminer la densité apparente .....	27
II.5. Caractérisation par IRFT .....	27
II.5.1. Spectre infrarouge du matériau brut .....	27
II.5.3.1. La courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.....	33
II.5.3.2. Le rendement d'élimination.....	34
II.5.3.2.1. Influence du temps de contact sur l'adsorption du BM .....	35
II.5.3.2.2. Influence de la concentration du BM sur l'adsorption .....	36
II.5.3.2.3. Influence de masse de charbon actif sur l'adsorption de BM.....	37
Conclusion générale.....	39
Référence : .....	40



# Introduction générale

### Introduction générale

L'eau est un élément vital dont l'importance au niveau planétaire est sans cesse rappelée. Les progrès agricoles, industriels ou médicaux du XXe siècle sont aujourd'hui à l'origine de nouvelles pollutions aquatiques. Les pollutions liées à l'activité humaine sont constituées en partie par des micropolluants issus de l'industrie, de l'agriculture, des transports ou des usages domestiques[1], et constitue un sujet de préoccupation majeur des sociétés développées, de ce fait, un vaste sujet d'études pour réduire cette pollution à la source si possible ou dans les effluents si nécessaire avec des traitements curatifs appropriés[2].

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des polluants (organiques, métaux lourds...) est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation[3]. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les polluants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de dépollution des eaux[4].

Ces dernières années, les charbons actifs synthétisés, à partir des résidus d'agriculture ont été largement utilisés comme adsorbant pour traiter les effluents colorés en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption. Les propriétés texturales des charbons activés dépendent du matériau de départ, et de la méthode de préparation. La production de charbon actif peut être par activation physique ou chimique. L'activation chimique peut être réalisée en une seule étape en effectuant la décomposition thermique de la matière première avec des tels agents activant comme  $ZnCl_2$ ,  $KOH$ ,  $H_3PO_4$  et  $HNO_3$ ..., L'activation chimique est préférée par rapport à l'activation physique en raison du rendement, de la simplicité, de la température et du temps d'activation plus courts, et du bon développement de la structure poreuse, Les carbones activés peuvent être produits à partir de différentes ressources [5].

L'objet de ce travail est la fabrication et la caractérisation des charbons actifs à partir de matière végétale : noyaux fruit Rhamnus. Cette dernière a été activé chimiquement en présence de chlorure zinc ( $ZnCl_2$ ) comme agent activant. L'influence de température de pyrolyse ainsi l'influence de temps d'imprégnation dans l'agent d'activation sur les caractéristiques des charbons actif fabriqués a été étudiée[6].Les charbon actifs obtenus ont été analysé par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), et la microscopie

## Introductions générale

---

électronique à balayage (MEB), et caractérisé par spectroscopie UV-Visible pour détecter l'efficacité du charbon actif pour l'adsorption du bleu de méthylène, et comment nous avons choisi les valeurs idéales pour chaque propriété que nous avons appliquée à ce processus. Il s'agit des effets de concentration, de temps, et de masse.

Le travail présenté dans ce manuscrit est reparti en deux chapitres principaux :

- ❖ le premier chapitre, présente une revue bibliographique sur la pollution des eaux et la toxicité du Bleu du méthylène. Une étude bibliographique relative à la propriété de charbon activé, aux phénomènes d'adsorption en phase aqueuse En fin de ce premier chapitre, nous présentons les différentes techniques de caractérisation utilisées durant ce travail.
- ❖ Le deuxième chapitre présente la méthodologie expérimentale suivie pour la préparation chimique des charbons actifs, la caractérisation physico-chimique du charbon actif, ainsi que la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus et leurs discussions.

Ce travail est clôturé par une conclusion générale qui résume les résultats de notre travail.

# Chapitre I

## Etude bibliographique

## I.1. Introduction

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles. Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune aquatiques, peuvent non seulement détériorer gravement l'environnement mais aussi entraîner des risques de pénurie[7].

L'adsorption est l'une des opérations les plus répandues pour l'élimination des matières organiques qui sont les principaux polluants et la purification des eaux[8]. Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  et jusqu'à ou plus de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) donc ils sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique et leur porosité[9]. 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[3].

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques[9] pour ses caractéristiques influant sur l'adsorption[8].

## I.2. Pollution des eaux

L'eau revêt une importance sans égale dans la vie de tout être vivant. Ne pas avoir de l'eau en suffisance est littéralement une question de vie ou de mort, non seulement pour les humains mais aussi pour la vie tant animale que végétale, sous toute sa forme[10].

Le terme "pollution" peut être défini comme «une modification défavorable du milieu naturel qui résulte en totalité ou en partie de l'action humaine au travers d'effet direct ou indirect altérant les critères de répartition des flux d'énergie des niveaux de radiations et de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes»[10]. La pollution est l'un des problèmes majeurs de l'être humaine de l'environnement, notamment après le développement technologique. La pollution se présente sous diverses formes, que ce soit la pollution de l'air ou le sol en raison de la présence des substances organiques et minérales nocives.

La pollution de l'eau est l'un des problèmes les plus importants [11]. Les problèmes de pollution prennent de plus en plus des ampleurs alarmantes et ce, suite au rythme spectaculaire des activités industrielles et agricole. La pollution des eaux, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimique d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants.....) ou agricole (engrais, pesticides.....) [12].

### I.3. Sources de pollution

#### I.3.1. Pollution naturelle

Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, etc. Des éruptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures...(Figure I.1) peuvent aussi être à l'origine de pollutions[13].



Figure I. 1. Pollution naturelle

#### I.3.2. Pollution industrielle

Les rejets industriels sont caractérisés par leur très grande diversité. Selon le type d'industrie on distingue diverses matières polluantes (Figure I.2):

- Matières organiques et graisses (abattoirs, industrie agroalimentaires...);
- Hydrocarbures (industrie pétrolières, transports);
- Métaux (traitements de surface, métallurgie);
- Acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...);
- Eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques);
- Matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs)[14].



Figure I. 2.Pollution industrielle

### I.3.3. Pollution atmosphérique

L'atmosphère terrestre s'il contient des polluants peut être une source non négligeable de pollution (Figure I.3). En effet en cas d'orage les sols seront contaminés et le ruissellement et l'infiltration des polluants menacent à la fois les eaux superficielles et les eaux souterraines. Cette contamination qui risque d'être durable cause de grande difficulté de traitement [15].



Figure I. 3. Pollution atmosphérique

### I.3.4. Pollution urbaine (domestiques)

Ces rejets urbains (Figure I.4) proviennent des différents usages domestiques de l'eau :

- les eaux ménagères provenant des salles de bains, des cuisines, des eaux de lavages sont chargées de détergents, de graisses, de solvant et de débris organiques ;
- Les eaux "vannes" provenant des WC sont chargées de matières organiques azotées et de germes fécaux[16].



Figure I. 4. Pollution urbain (domestique)

### **I.3.5. Pollution agricole**

L'agriculture constitue la première cause de pollutions diffuses. Lorsque l'on considère les pollutions d'origine agricole [17]. Il y participe fortement avec des produits chimiques issus des engrais et des produits phytosanitaires qu'on utilise à volonté pour éliminer les insectes et protéger les végétaux (Figure I.5), comme les insecticides, les pesticides et les fongicides. Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé[4].



**Figure I. 5.** La pollution agricole

## **I.4. Type de polluants**

### **I.4.1. Matières organiques fermentescibles (MOF)**

Constituent, de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) sont notamment issues des effluents domestiques, mais également des rejets industriels (industries agro-alimentaires en particulier).

La première conséquence de cette pollution réside dans l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien compréhensibles sur la survie de la faune[18].

### **I.4.2. Eléments minéraux nutritifs**

Provenant pour l'essentiel de l'agriculture et des effluents domestiques, il est à l'origine du phénomène d'eutrophisation c'est-à-dire la prolifération excessive d'algues et de plancton dans les milieux aquatiques[19].

### **I .4.3.Métaux lourds**

Les métaux lourds se trouvent dans les eaux usées urbaines à l'état de trace. Ils englobent l'ensemble des métaux lourds dont certains sont essentiels pour l'organisme vivant telle que le cuivre, le zinc, le chrome... en petite quantité alors que d'autres ont souvent un effet toxique, même à l'état de traces comme le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium ... Leur présence, est nuisible pour l'activité des micro-organismes, donc perturbe le processus d'épuration biologique[20].

### **I .4.4. Composés organiques de synthèse**

De nos jours, la pollution des eaux par les composés organiques de synthèse constitue un redoutable problème d'environnement[21]. Notamment sous l'effet du développement de l'activité agricole. La présence de concentrations trop élevées de pesticides dans certaines ressources complique. Les hydrocarbures peuvent contaminer les ressources en eau selon différentes modalités rejets industriels, rejets des garages et stations-service, ruissellement des chaussées, effluents domestiques [18].

### **I .4.5.Pesticides**

Le pesticide aussi est une source de pollution agricole. Les effets des pesticides sur l'environnement comprennent essentiellement des effets sur les espèces non ciblées. En général, ils sont pulvérisés ou versés globalement sur les parcelles cultivées[22]

Les sources de pollution sont :

- Les industries fabricant les pesticides ;
- L'utilisation des pesticides en agriculture et en santé publique ;
- Le lessivage des terrains traités par les eaux de pluie.

Les conséquences néfastes dues aux pesticides sont liées aux caractères suivants :

- Permanence et stabilité chimique conduisant à une accumulation dans les chaînes alimentaires ;
- Rupture de l'équilibre naturel.

En plus de la toxicité aiguë, il faut tenir compte à long terme des actions cancérogènes, mutagènes et tératogènes de certains pesticides[16].

### **I.4.6. Colorants**

#### **I.4.6.1.Définition**

Les colorants sont des composés organiques, naturels ou synthétiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines

conditions[23]. La fixation du colorant a lieu par adsorption, création de liaisons chimiques ou par simple adhésion dans le substrat. Un colorante possède des groupements, appelés chromophores, qui lui confèrent la couleur et des groupements auxochromes qui permettent sa fixation. Les chromophores et les auxochromes habituels sont résumés dans le Tableau ci-dessous[24].

**Tableau I. 1.** Principaux groupements chromophores et auxochromes[25]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH), Nitro (-NO <sub>2</sub> )	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-H <sub>2</sub> )	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyl (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

#### I.4.6.2. Classification des colorants

Les colorants sont classés en fonction de leurs origines, origine naturelle, synthétique ou bien chimique :

##### I.4.6.2.1. Colorants naturelle

Végétale : indigo, garance, safran, orseille, cachou, curcuma, natrum, pastel, noix de galle, gaude,...

Animale : cochenille, kermès, pourpre,...

Minérale : oxyde de fer, bleu de Prusse, graphite, ...[26]

##### I.4.6.2.2. Colorants synthétiques

Les colorants synthétiques sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est à partir des matières premières grâce à une série de procédés chimiques, qui correspondent en général au remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers, que sont fabriqués les intermédiaires. Ces intermédiaires serviront ensuite à la fabrication du colorant final[27]

##### I.4.6.2.3. Colorants chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore tableau suivants [28] :

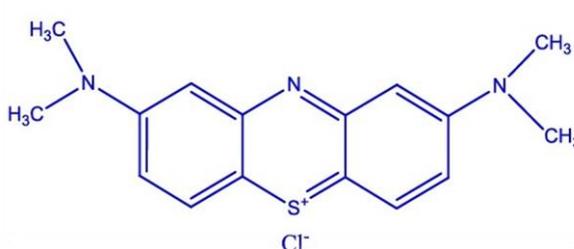
**Tableau I. 2.**Classification chimique des colorants

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Indigoïdes	Forme générale dérivée de l'indigo, Résistance remarquable aux traitements de lavage
Xanthènes	Intense fluorescence Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs des écoulements des rivières souterraines
Thiazines	Structure cyclique contenant quatre carbones, un azote et un atome de soufre
Phthalocyanines	Structure cyclique contenant quatre carbones, un azote et un atome des peintures

### I.7. Bleu de méthylène

#### ➤ Définition

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique, sa formule est  $(C_{16}H_{18}N_3SCl)$  et sa masse molaire est de 319.85 mol/g. C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne et sa structure chimique représente dans la (Figure I .6)[29].



**Figure I. 6.**Structure chimique du bleu de méthylène

### ➤ Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme de puis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg[6].

Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux[30]

## I.8.Adsorption et adsorbants

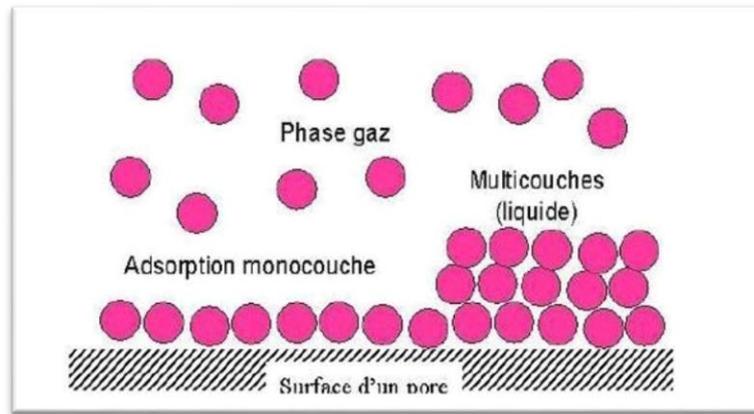
Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés[31], par exemple (l'extraction, l'épuration, la dépollution, etc.)[32]. L'adsorption, particulièrement par le charbon actif est devenu une opération très utilisé pour la purification des eaux et dans une gamme variée de problèmes environnementaux[33].

### I.8.1.Phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide) pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces. Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides.

Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent comme le montre la (Figure I.7)[34].

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption[35].



**Figure I.7.**Phénomène d'adsorption

### I.8.2.Principaux adsorbant

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices et les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le Tableau I.1 [12] :

**Tableau I. 3.** Caractérisation des principaux adsorbants industriels

Absorbants	Surface spécifique ( $m^2/g$ )	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente ( $Kg/m^3$ )
Charbons actifs	400 à 250	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8	300 à 600
Zéolithes	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	600 à 750
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6	800 à 950

#### I.8.2.1.Gel de silice

Le gel de silice est un adsorbant de composition chimique  $SiO_2 \cdot nH_2O$ . La surface interne est relativement polaire et c'est un adsorbant qui a une distribution assez large de dimensions de pores. Le gel de silice est utilisé pour le séchage des gaz et la séparation des hydrocarbures[36].

#### I.8.2.2.Alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par la déshydratation thermique du tri-hydrate d'alumine. Comme les gels de silice, les alumines activées sont très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage[37]

### **I.8.2.3.Zéolites**

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale  $(AlO_2M, nSiO_2)$  où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et  $n > 1$ . Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. La présence de cations dans les micropores génère des champs électriques de l'ordre de  $10^{10} V.m^{-1}$ , ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaires[38].

### **I.8.3.Charbons actifs**

Le charbon actif est un produit adsorbant obtenu à partir de matières premières riches en carbone (le bois la tourbe, le charbon, noyaux de fruit Rhamnus, le lignite, l'écorce de coco...). Toute matière première organique qui contient du carbone, est à priori susceptible de convenir pour l'obtention de charbon actif [39].

Le charbon actif est l'un des adsorbants les plus utilisés. Les systèmes d'adsorption impliquant le charbon actif ont gagné en importance au cours des dernières décennies, est un matériau carboné poreux qui possède une capacité d'adsorption élevée et qui est largement utilisé comme adsorbant dans la purification des liquides et des gaz et également comme catalyseur et support du catalyseur. Les capacités d'adsorption des charbons actifs dépendent fortement de leur porosité et de leur surface spécifique [5].

### **I.8.4.Origine et fabrication du charbon actif**

Le charbon actif est le premier matériau adsorbant utilisé à grande échelle. C'est un matériau obtenu par pyrolyse du bois, noix de coco, charbon, lignine, et en générale tout composé organique riche en élément carbone. Depuis quelques années, des charbons actifs sont préparés également à partir de fibres naturelles ou synthétique (viscose, poly acrylonitrile)[40].

### **I.8.5.Les différentes formes du charbon actif**

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit en grains, soit sous forme extrudée.

#### **I.8.5.1.Charbon Actif en Poudre (PAC)**

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à  $100 \mu m$  avec un diamètre moyen situé entre  $15$  et  $25 \mu m$ . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide (Figure I.8)[36].



**Figure I. 7.**Charbon actif en poudre

### **I.8.5.2.Charbon actif en grain (GAC)**

Le charbon actif peut-être fabriqué sous forme de grains formés de particules de taille supérieure à 1 mm. Il est caractérisé par 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 les processus d'adsorption. Ainsi la cinétique d'adsorption est beaucoup plus lente que dans le cas d'un charbon actif en poudre (Figure I.9)[1].



**Figure I. 8.** Charbon actif se forme des grains

### **I.8.5.3.Charbon actif extrudé (EAC)**

Le charbon actif extrudé est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0,8 mm à 5 mm .Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières(Figure I.10) [5].

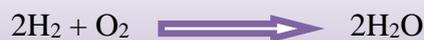
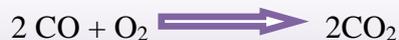


**Figure I. 9.**Charbon actif extrudé

## **I.8.6.Principales voies de fabrication**

### **I.8.6.1.L'activation physique**

Consiste en une oxydation du charbon à haute température (**750 à 1000°C**) à l'aide d'un agent faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Ce procédé donne un charbon à pores étroits et va créer des millions de microscopiques alvéoles sur la surface du charbon, augmentant de façon très importante sa surface et son pouvoir d'adsorption, le carbone est consommé par les réactions d'activation physiques suivants :



Le contrôle de la température est un paramètre important car au-dessus de 1000°C, la réaction engendre une dégradation du matériau. En revanche, en dessous de 800°C la réaction est trop lente ou incomplète et donc économiquement inintéressante. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine (pores étroits)[39].

### **I.8.6.2.L'activation chimique**

La carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 600°C en présence de catalyseurs d'oxydation : acide phosphorique, acide sulfurique, sulfure de potassium, chlorure de zinc (interdit pour les applications agroalimentaires), sels de cuivre, potasse... Ces agents chimiques favorisent la déshydratation. Le matériau brut est imprégné de ces agents mis sous forme de pâte puis ce mélange est chauffé. La réorganisation structurale

permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation chimique présentent une structure poreuse ouverte (les pores débouchent à la surface du grain), idéale pour l'adsorption de grosses molécules qui donnent des micropores (< 2 nm), les bois moyens à blanc donnent des méso pores (entre 2 et 50 nm) ou des macropores (> 50 nm) [5].

### I.8.6.3.L'activation chimique par le chlorure de zinc (ZnCl<sub>2</sub>)

Le chlorure de zinc a été cité plusieurs fois en littérature pour l'activation des charbons. Parmi les réactifs d'activation, le chlorure de zinc est largement utilisé pour produire du charbon activé. Le Tableau I.2 illustre les propriétés détaillées du charbon activé préparé par activation avec du chlorure de zinc. Le chlorure de zinc agit comme un agent mouillant pour les échantillons imprégnés de ce matériau lors de l'activation [41]

**Tableau I. 4.** Comparaison des propriétés fonctionnelles et des caractéristiques texturales du charbon actif préparé à partir de divers déchets agricoles et activation ZnCl<sub>2</sub>

Précurseur	T (h)	T°C	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	R%	Q <sub>max</sub> (mg/g)	Adsorbat	Références
Résidus de poteau de la gâchette	1	600	1357	29.2	540	Bleu de méthylène	Zhang et al. (2015b)[42]
la tomate déchets solides	1	600	1093	38.2	385	Jaune de métanil	Saygılı and Güzel (2016)[43]
Vires tournois	2	700	1689	18.21	746.2	Rifampicine	Erdem et al. (2016)[44]
Fox Nuthell	1	600	2869	32.83	75.37	Phénol	Kumar and Jena (2016)[45]
Coquille de noix de cajou	2	400	1100	59	476	Bleu de méthylène	Spagnoli et al. (2017)[46]

## I.9. Techniques de caractérisations

### I.9.1. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels[47].

Est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [48].

Dans cette étude, les analyses Infrarouge ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformé de Fourier (FTIR) de marque **SHIMADZU FTIR-8400S** piloté par un micro-ordinateur. Est installé au laboratoire de chimie de l'université de Biskra (Figure I.10)[47].

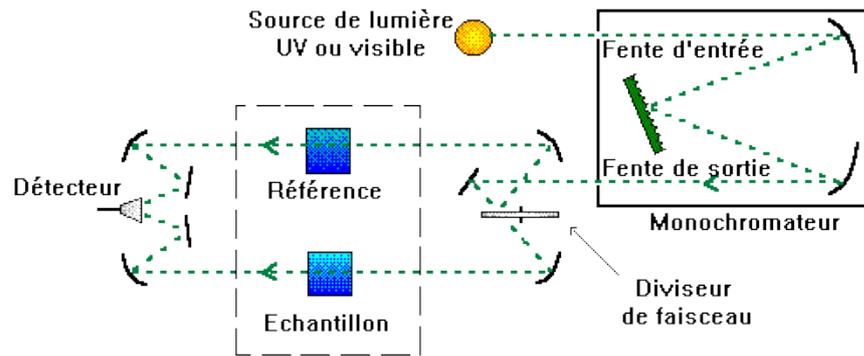
Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules[49].



**Figure I. 10.** Spectrophotomètre à transformée de Fourier de type SHIMADZU FTIR-8400S

### I.9.2. Spectroscopie UV-Visible

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident est absorbée, et une autre est réfléchi, et une autre est transmise par l'échantillon. Nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmission en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV visible et de l'infrarouge ( $200-1100\text{nm}$ )(Figure I .14) [50]



**Figure I. 11.** Schéma d'un spectrophotomètre

Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie, moyennant certaines conditions, l'absorption de la lumière par un composé à sa concentration [51].

### Loi de Beer-Lambert

Lorsqu'un faisceau de rayonnement est monochromatique incident d'intensité  $I_0$  traverse une substance colorée. On observe une absorption d'énergie de sorte que l'intensité du faisceau émergent  $I$  est plus faible. Cette absorption monochromatique répond à la loi de Beer-Lambert qui s'exprime sous la forme [51] :

$$A = \text{Log} (I_0 / I) = k. c. l$$

Avec:

$\frac{I_0}{I}$ : Transmittance de la solution.

**A** : Absorbance.

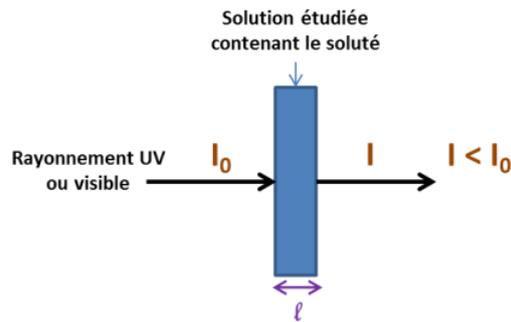
**I** : Intensité du faisceau émergent.

**I<sub>0</sub>** : Intensité du faisceau incident.

**K** : Coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée (**L.cm<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>**).

**c** : Concentration massique du composé dosé (**g/L**).

**L** : Epaisseur de la cuve (**cm**).



**Figure I. 12.**Schéma Loi de Beer-Lambert

### I.9.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est un microscope électronique qui permet de visualiser des objets en relief. (Figure I.17). La microscopie électronique à balayage MEB (ou « Scanning Electron Microscopy » [52]).

La microscopie électronique est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Un faisceau d'électrons focalisé est dévié à travers des lentilles électromagnétiques, balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet différents types d'émissions [48].



**Figure I. 13.**MEB en émission de champ S4700 (SEM Field émission S4700)

# Chapitre II

## **Méthode de synthèse et caractérisation**

## II.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons les différentes méthodes expérimentales et analytiques utilisées au cours de cette étude, représentée dans la préparation de charbon actif avec  $ZnCl_2$  dans différentes conditions, à commencer par les résidus agricoles, qui sont représentés dans les noyaux de fruits Rhamnus.

D'autre part, étudier les performances de ce charbon actif pour se débarrasser du bleu de méthylène en milieu aqueux.

## II.2.Préparation de charbon actif

### II.2.1.Précurseur utilisé (Noyaux fruit Rhamnus)

C'est un arbuste méditerranéen qui peut atteindre jusqu'à 5m de hauteur toujours vert. Sa croissance est lente mais vivace car sa longévité est étonnante (100ans).

Nerprun alaterne possède des feuilles ovales ou lancéolées et ont les bords légèrement dentés, persistant. Les rameaux sont alternes, et non épineux[53]

Les fameux fruits de Rhamnus (fruit de Sidr) contiennent des glycosides d'antraquinone ils contiennent des vitamines notamment : la Vitamine C, ainsi que les glycosides et flavonoïdes[53].

Le noyau est une graine de forme sphérique de grosseur variable son poids oscille autour de 0.5%g. il représente presque 50% du poids total du fruit.

Nous avons utilisé comme précurseur les noyaux de fruit de l'arbre Rhamnus de la région de Boussaâda.

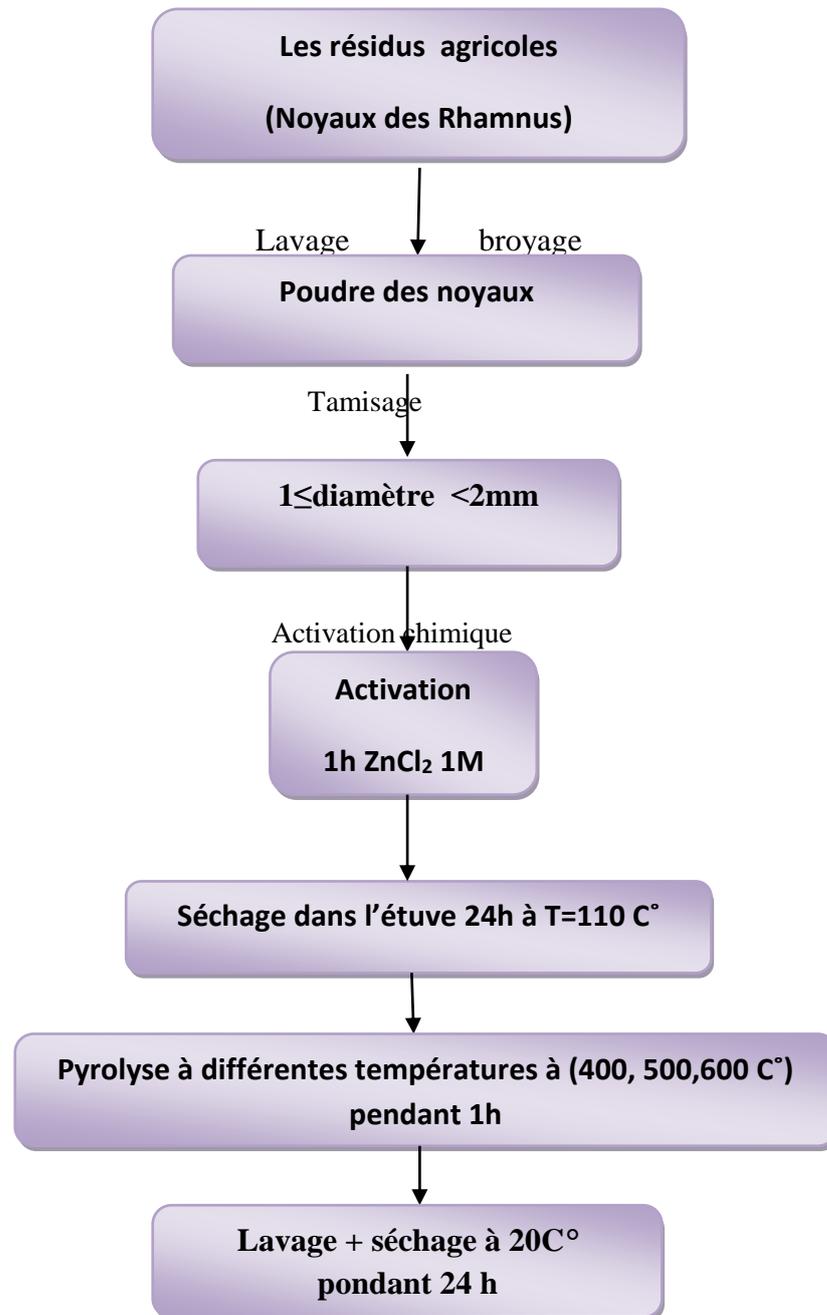


Figure II. 1.L'arbre de Rhamnus

### II.2.2.Préparation des charbons actifs

Les noyaux des (Rhamnus) est la matière première utilisée dans cette étude. La préparation de ce charbon actif suit le protocole suivant : lavage, séchage, broyage et

tamissage suivi par activation chimique ( $ZnCl_2$ ), on termine la préparation par la calcination à différentes températures (figure II.2)



**Figure II. 2.** Protocole de préparation des charbons actifs

### II.3. Méthodologie de travail

#### II.3.1. Préparation du charbon actif à partir des noyaux de Rhamnus

Le traitement comprend 4 étapes physique : lavage, séchage, broyage, et enfin tamisage.

##### ➤ Lavage des noyaux

Ce procédé consiste à nettoyer les noyaux du Rhamnus et à se débarrasser de toutes les impuretés en les lavant bien à l'eau du robinet puis à l'eau distillée à ce que l'eau devienne parfaitement limpide.



Figure II. 3. Noyaux de Rhamnus lavés

##### ➤ Séchage

Après lavage, les noyaux sont séchés dans une étuve à température 120 C° pendant 24 heures. (La figure. II.4)



1

2

Figure II. 4.1) Noyaux séchés 2) étuve

### ➤ Broyage

Le broyage a été réalisé au moyen d'un Broyeur mécanique (METSCH), modèle B1 Masch.Nr.45690 pour fragmenter les noyaux à de petites particules de tailles  $1 \leq d < 2 \text{ mm}$ .

(Figure II.5)



**Figure II. 5.** 1) Un broyeur -2) Les noyaux broyés

### ➤ Tamisage

Dans cette étape, les échantillons obtenus après broyage doivent être tamisés à l'aide de tamis de type ouvert (m/m), pour obtenir des fraction de particules de diamètres :

$1 \leq \text{diamètre} < 2 \text{ mm}$ . ( Figure II.6)



**Figure II. 6.** Tamis à main et Noyaux granulés

### ➤ Activation chimique

Les grains sont imprégnés à température ambiante avec une solution de ( $ZnCl_2$  /1M) pendant 1 heure par rapport de 1/2 sous agitation.

Il a ensuite été filtré à travers un filtre et séché dans une étuve à  $110\text{ C}^\circ$  pendant 24h (Figure II.7)

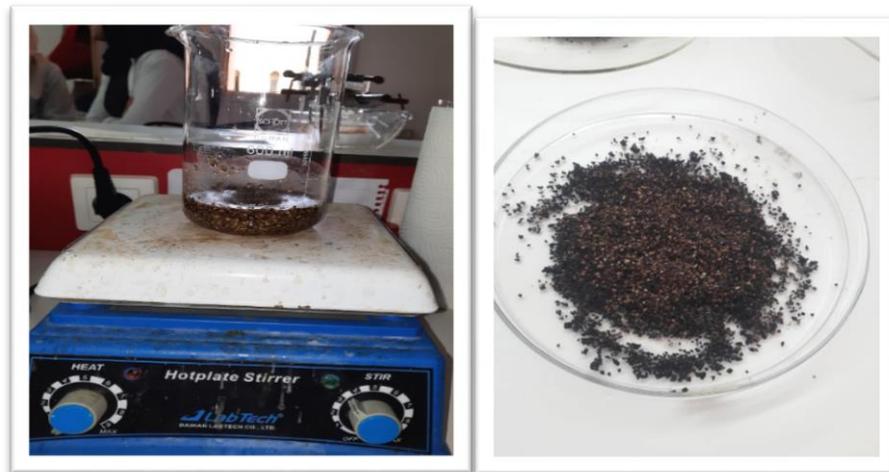


Figure II. 7.Les grains activés chimiquement

### ➤ Pyrolyse

Cette étape est nécessaire pour convertir la matière première en charbon actif dans un four à moufle Naperthem à différentes températures ( $400\text{C}^\circ$  , $500\text{C}^\circ$ , $600\text{C}^\circ$ ) pendant une heure à vitesse de chauffe ( $10\text{C}^\circ/\text{min}$ ).

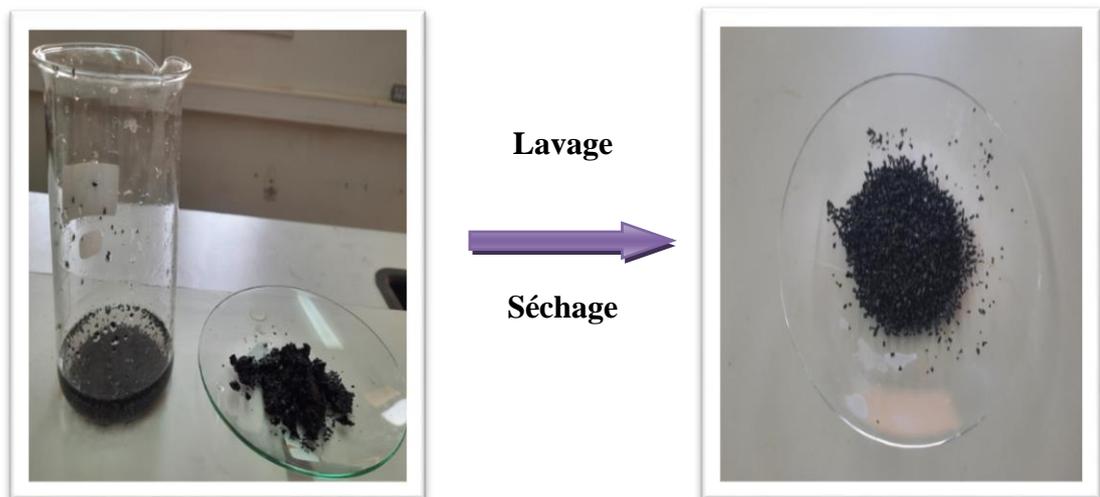
➤ Références pour les échantillons de charbon actif préparé chimiquement activé  $ZnCl_2$  sont comme :

- 1) (CH-400 ; CH-500 ; CH-600) : charbon actif préparé à partir des noyaux de Rhamnus chimiquement active par le  $ZnCl_2$  comme suit (Figure. II.8)



**Figure II. 8.** Calcination des grènes dans le four moufle

Le charbon actif obtenu est bien lavé à l'eau distillée, puis ramis à l'étuve pendant 24 h à  $T=20\text{C}^\circ$ .



**Figure II. 9.** Le charbon actif après la pyrolyse et lavage et séchage

## II.4. Caractérisation physico-chimique du charbon Actif

### II.4.1. Le rendement de synthèse des charbons actif

L'activation chimique génère des charbons actifs avec un meilleur développement des mésopores [13]. le rendement de synthèse des charbons actifs est défini comme les rapports du poids du charbon actif obtenu  $m_1$  à celui des grains sec avant la pyrolyse  $m_0$  :

Les résultats sont assemblés dans (Tableau. II.1)

$$\text{Rendement \%} : (m_1/m_0).100$$

**Tableau II. 1.** Rendements de synthèse des charbons actifs

Enchantions	Rendement %
CH-400	41.33
CH-500	37.33
CH-600	29

Les résultats de rendement de la synthèse du charbon actif préparé ont été déterminés dans la gamme (29 % et 41.33 %). En comparant des échantillons calcinés dans différents température, on a observé que le rendement diminue avec l'augmentation température de pyrolyse. On conclut donc que la décomposition des noyaux moulus diminue avec l'élévation de la température.

#### II.4.2. Détermination du taux d'humidité

Au contact permanent de l'air ou par son stockage, les solides se chargent d'une certaine humidité du fait de la diffusion de molécules d'eau dans la structure et à la surface du solide. La cote d'humidité peut indiquer la viabilité hydrophile de ce solide[13].

- **Mode opératoire**

On placé une masse (1g) du charbon actif à (110°C) pendant une heure. A sa sortie de l'étuve, on le met pendant 30 minutes dans un dessiccateur et on le repose. L'humidité (H en%) est donnée par la formule suivante :

$m_0$  : pesage avant séchage en gramm.

$m_f$  : poids après séchage en gramm.

Les résultats sont assemblés dans (Tableau II.2).

$$H (\%) = \left( \frac{m_0 - m_f}{m_0} \right) \times 10$$

**Tableau II. 2.** Teneur en humidité du charbon actif

Echantillon	H%
CH-400	2
CH-500	3
CH-600	4

### II.4.3. Déterminer la densité apparente

La densité apparente est l'ensemble des fractions solides et pores. Elle est déterminée par la méthode de l'éprouvette graduée.

- **Mode opératoire**

On met la masse de charbon actif obtenue après la pyrolyse dans éprouvette, puis enregistre le volume observé.

On calcul la densité par la relation suivant :

$$\rho = \frac{m}{v}(\text{g/cm}^3)$$

$m$  : la masse de charbon actif       $v$  : le volume qu'elle occupe

Les résultats sont assemblés dans (Tableau II.3)

**Tableau II. 3.** Masse volumique apparente du charbon actif

Echantillon	Densité (g/cm <sup>3</sup> )
CH-400	0.563
CH-500	0.533
CH-600	0.435

## II.5. Caractérisation par IRFT

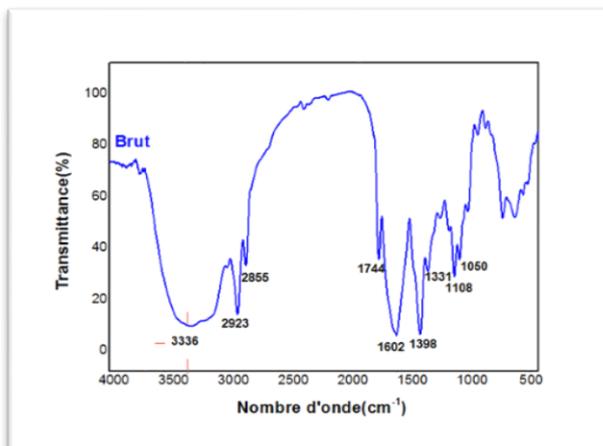
La meilleure façon de suivre l'effet de l'activation chimique ainsi que l'effet de la carbonisation sur le produit étude est technique de la spectroscopie-infrarouge (FTIR).

### II.5.1. Spectre infrarouge du matériau brut

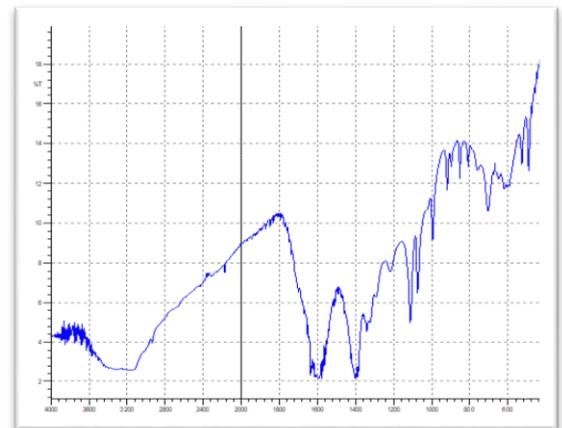
Les échantillons à analyser sont préparés sous forme des pastilles. Il s'agit de mélange une quantité de 0.001g de charbon actif en grain à différentes températures (400, 500 et 600°C) et une quantité de 0.2g de bromure de potassium KBr (Figure II.10)



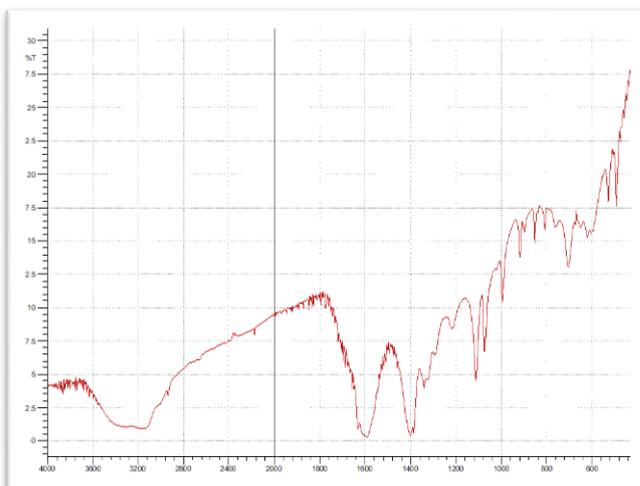
Figure II. 10. Protocole de l'obtention d'un spectre IR



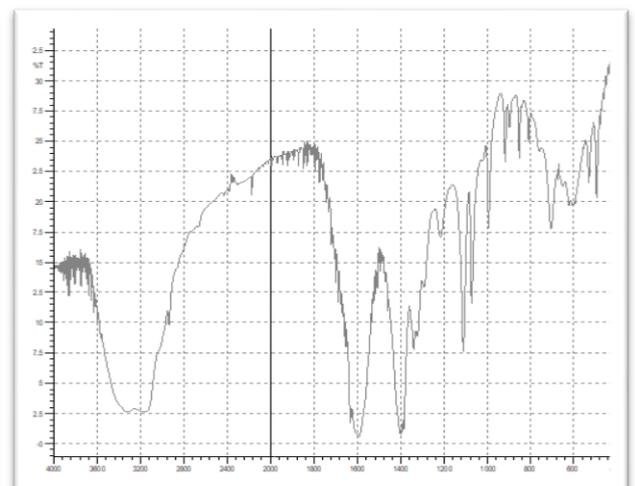
a



b



c



d

Figure II. 11. Spectres Infrarouge des échantillons : a-brut[54], b-CH-400, c-CH-500, d-CH-600

L'interprétation des spectres des charbons actifs obtenus brut (CH-400, CH-500, CH-600) sont réunis dans le tableau II.4, tableau II.5, tableau II.6, tableau II.7 respectivement.

**Tableau II. 4.** Bandes caractéristique du spectre infrarouge des l'échantillon (CH-400, CH-500, CH-600)

Nombres d'ondes (cm <sup>-1</sup> )		liaisons
Dans la bibliographie	notre spectre	
3300-3600	3344	O-H pour les alcools et large pour les acides
2800-3300	2929	C-H dans les alcanes
1650-1770	1739	Vibration de valence C=O dans les carbonyles
1500-1650	1596	C=C vibration de valence dans les cycles
1360-1430	1396	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> vibration de formation dans les ester, hydrocarbure
1000-1160	1067-1111	C-H dans les alcanes
690-750	720	Déformation angulaire C-H

**Tableau II. 5.** Bandes caractéristiques du spectre infrarouge CH-400

Nombres d'ondes (cm <sup>-1</sup> )		
Dans la bibliographie	Dans notre travail	Liaisons
1600-1450	/	C-H dans les alcanes
1650-1500	1600	C=C vibration de valence dans les cycles
1450-1000	1400	C-O dans l'éther
1300-1000	1220	Vibration de déformation OH et C-H dans les hydroxyles, acide
900-690	840	C=C dans les cycles aromatiques
840-690	690	Vibration de déformation angulaire C-H

**Tableau II. 6.** Bandes caractéristiques du spectre infrarouge CH-500

Nombres d'ondes (cm <sup>-1</sup> )		
Dans la bibliographie	Dans notre travail	Liaisons
3300-3650	3220	OH pour les alcools et large pour les acide
1650-1500	1600	C=C vibration de valence dans les cycles aromatiques
1300-1000	1100 et 1080	C-O dans les ester
1450-1375	1400	C-H dans les alcanes
900-690	690	C=C dans les cycles aromatiques
1000-650	920 et 840	C-H dans les akènes

**Tableau II. 7.** Bandes caractéristiques infrarouge CH-500

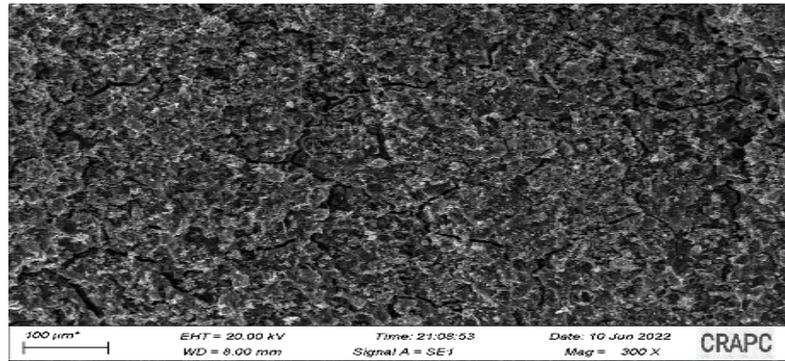
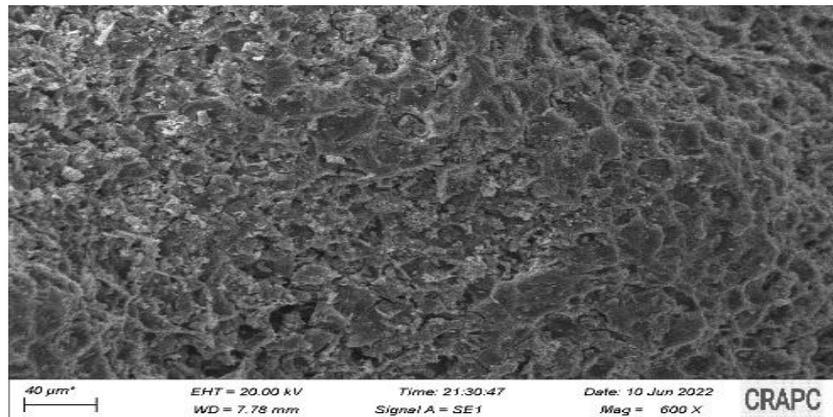
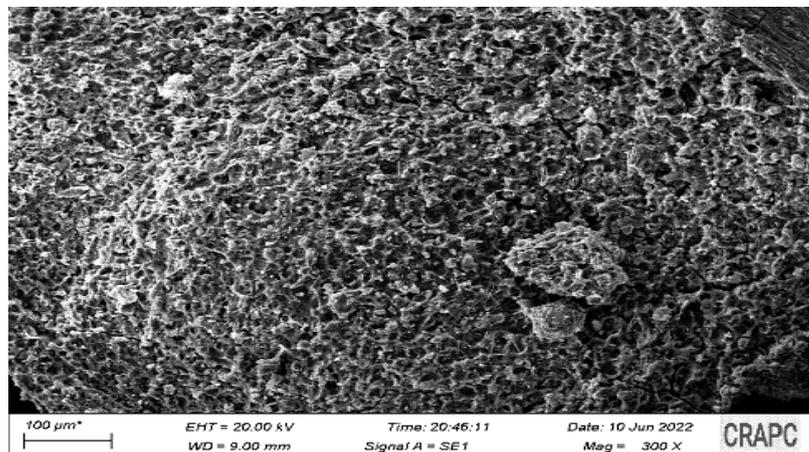
Nombres d'ondes (cm <sup>-1</sup> )		
Dans la bibliographie	Dans notre travail	Liaisons
3300-3650	3200	OH dans les alcools et large dans les acides
2250-2100	/	C≡C dans les alcynes
1600-1450	1600	C=C les cycles aromatiques
1450-1375	1400	C-H dans les alcanes
1300-1000	1100	C-O dans les ester
840-690	720	Vibration de déformation angulaire

Il ressort de ces résultats que la teneur en carbone dans le charbon le charbon actif est très importante, ce qui confirme et explique l'effet de la carbonatation dans l'étape de synthèse du charbon actif.

### II.5.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cependant pour savoir plus détails sue la morphologie des grains de charbon actif, il est nécessaire de compléter l'analyse par microscopie électronique à balayage MEB.

Les images de microscopie électronique à balayage de la surface externe des charbons actifs obtenus sont présentées sur la (Figure II.12)

**CH-400****CH-500****CH-600****Figure II.12 :** les images de la surface externe des charbons actifs

La morphologie des charbons montre différents types de pores clairement observés et montre la continuité des cavités au sein des pores à différentes échelles, différents types de pores qui se caractérisent en tant que fissures sont aussi observés.

## II.5. 3.Etude par adsorption

### II.5.3.1.La courbe d'étalonnage de bleu de méthylène

#### ✚Préparation de la solution mère et les solutions fille

Pour réaliser les différentes expériences d'adsorption, on a préparé une solution mère de BM à une concentration  $C_0 = 20\text{mg/L}$ .

Une série de solution de concentration bien déterminée à été obtenue en prenant des différents volumes par dilutions successives de solution mère (20mg/L), pour obtenir les concentrations suivantes : (1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5) dans 50 ml. (Figure II.15)



**Figure II. 12.** Solution mère et les solutions filles de bleu de méthylène

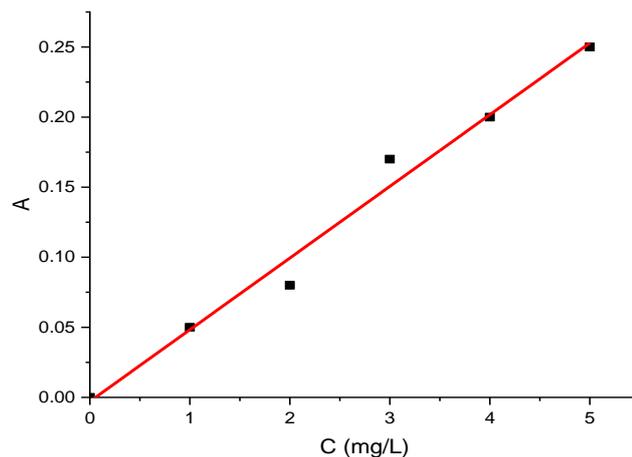
La courbe d'étalonnage a été obtenue en mesurant par spectrophotomètre UV-visible, à la longueur d'onde du maximum d'absorption du BM ( $\lambda_{\text{max}} = 664$ ).



**Figure II. 13** .Spectrophotomètre UV-Visible

Les absorbances en fonction des concentrations des solutions aqueuses filles de BM.  
 $(A)=f$  (concentration des solutions aqueuses filles).

Le Spectrophotomètre UV-Vis utilisé est un appareil de marque **UV ilienne 9400**.



**Figure II. 14.**Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène BM

### II.5.3.2.Le rondement d'élimination

Le taux d'élimination du colorant noté **R** et exprimé en pourcentage (%), il est défini par la formule suivant[13]:

$$R\% = [(C_0 - C_e)]/C_0 \cdot 100$$

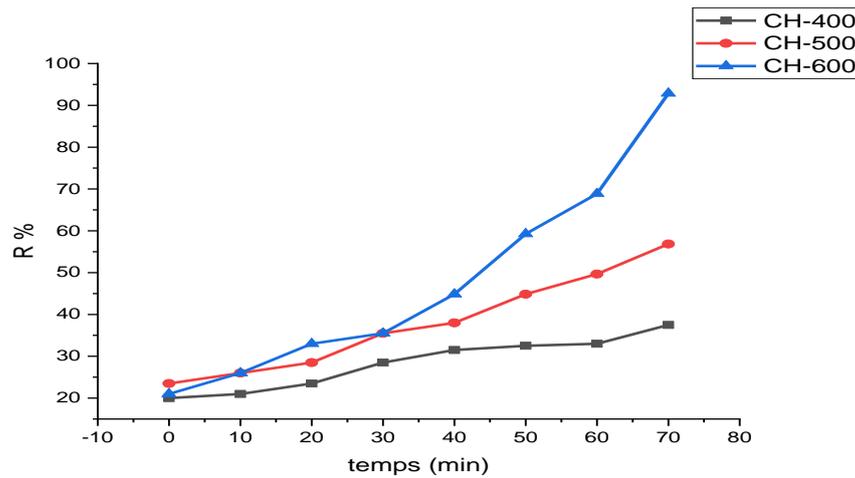
**Avec :**

$C_0$ = concentration initial de l'adsorption (mg/L)

$C_e$ = concentration à l'équilibre de l'adsorption (mg/L)

### II.5.3.2.1. Influence du temps de contact sur l'adsorption du BM

Les cinétique d'adsorption de bleu de méthylène en solution aqueuse à une concentration à savoir 20mg/l pour une masse de 0.5 g de charbon actif (CH-400, CH-500, CH-600) ont montré qu'une grande proportion de bleu de méthylène est adsorbée dans la premier 50 minutes (Figure. II.17). La quantité adsorbé peut atteindre jusqu'à 100 % pour CH-600.



**Figure II. 15.** Effet du temps de contact sur le rendement d'élimination de bleu de méthylène

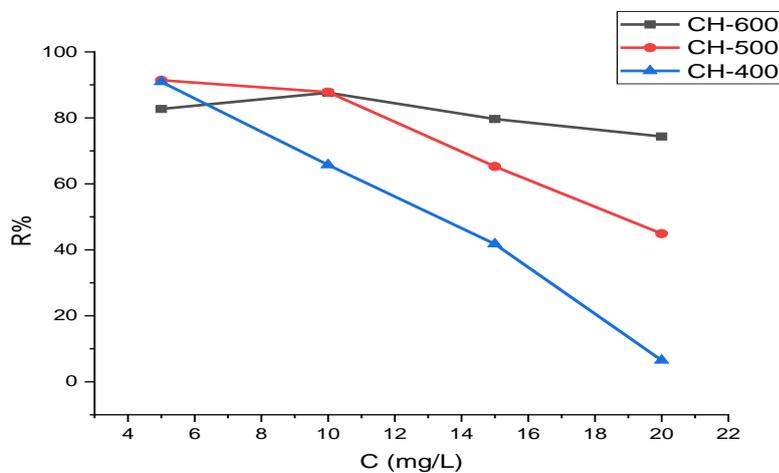
Les résultats montrent que l'augmentation du rendement de décoloration augmente avec l'augmentation du temps de contact et expliquent la cinétique de la réaction avec la migration et le transfert des molécules de colorant BM de la solution vers la surface de l'adsorbant par l'effet des forces de distribution et dispersion[55]

Ce phénomène s'explique par le fait qu'au début de l'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est bien supérieur aux sites restant après un certain temps.

### II.5.3.2.2. Influence de la concentration du BM sur l'adsorption

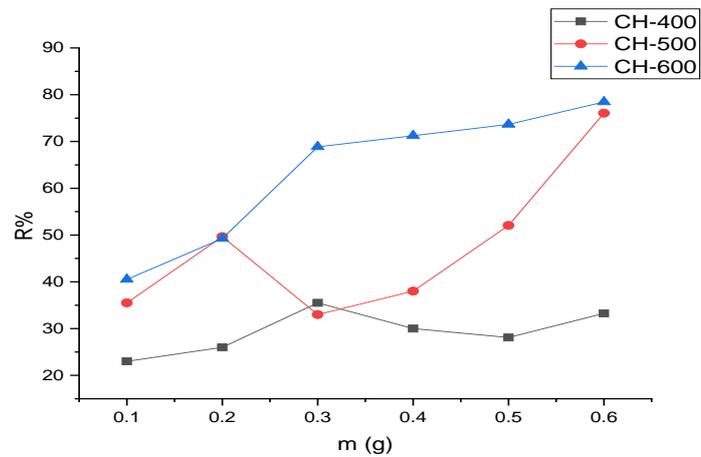
Afin d'estimer l'effet de la concentration de bleu de méthylène sur le charbon actif pendant le processus d'adsorption, nous diluons la solution mère ( $C_0=20\text{mg/l}$ ) dans 4 solutions filles de différentes concentrations ( $C_1=5\text{mg/l}$  ;  $C_2=10\text{mg/l}$  ;  $C_3=15\text{mg/l}$  ;  $C_4=20\text{mg/l}$ ) dans 50ml puis ajouter 0.5g de charbon actif (CH400, CH-500, CH-600) sous agitation pendant 1h à températures ambiante.

La figure. II.18. représente l'allure de changement des rendements des effets de la concentration :



**Figure II. 16.** Effet de la concentration sur le rendement d'élimination de BM

On constate que le rendement diminue avec l'augmentation de la concentration, car cela s'explique par le fait que lorsque la concentration diminue, les ions libres présents dans la solution diminuent, et donc la compétition pour le lien entre l'ion chargé positivement et les sites actifs formant le matériau d'adsorption (charbon actif) est plus importante et donc la connexion est plus facile [55], cela est très claire pour le CH-600.

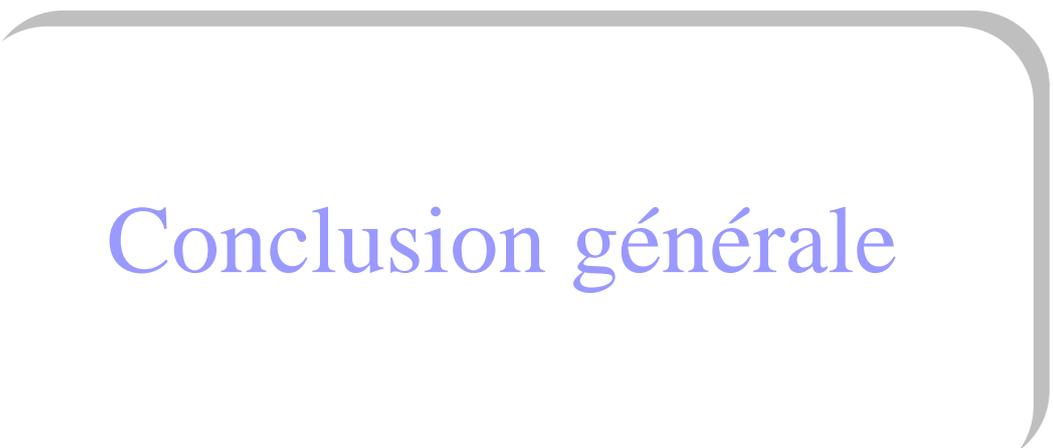
**II.5.3.2.3. Influence de masse de charbon actif sur l'adsorption de BM**

**Figure II. 17.** Effet de la masse de charbon actif sur le rendement d'élimination de BM

Ceci s'explique par le fait qu'une augmentation de la masse augmente la surface spécifique et offre ainsi de nombreux sites actifs, on remarque quelque exception qui sont inexplicables (0,2g) par exemple [55].

## Rapport

La station d'épuration des eaux usées de la wilaya de Touggourt épure secrètement l'eau en 3 étapes : une étape physique, une étape biologique et une étape chimique, respectivement. Ainsi que dans la première étape (l'étape physique) les solides en suspension, le sable et les huiles sont etc. Dans la deuxième étape (l'étape biologique), les bactéries sont activées dans les bassins d'aération au moyen de dispositifs d'aération et pendant certaines périodes et une pression d'oxygène spécifique, car ces bactéries travaillent sur la consommation de matières organiques après avoir transféré l'eau vers le bassin de décantation pour être séparé des bactéries présentes sur l'eau, les bactéries vivantes et jeunes vers les bassins d'aération, et les bactéries mortes ou très grosses vers les bassins de séchage, et enfin la phase chimique et se fait par ajout de chlore. Côté pratique, il y a le laboratoire central de la station qui effectue plusieurs analyses très importantes dont : Mesure de la vitesse de sédimentation, du pourcentage d'oxygène, de la conductivité, du pH, des sels minéraux, des pourcentages de phosphore et de nitrite, mesure DCO et mesure DBO5.



## Conclusion générale

### Conclusion générale

Notre étude vise deux éléments importants, le premier est le nettoyage des eaux polluées, et le second est l'évaluation des déchets agricoles qui sont abondamment disponibles dans notre pays.

Dans de ce mémoire, nous avons pu cerner les conditions assurant les meilleurs rendements d'adsorption de bleu de méthylène sur le charbon actif granulé que nous avons préparé au niveau de laboratoire, dont les caractéristiques physicochimiques sont déterminées.

Les résultats du MEB ont montré que le charbon actif préparé en l'laboratoire contenu un grand nombre de ports sur sa surface.

L'étude a inclus plusieurs effets variables sur le charbon actif et la substance adsorbée qui est le bleu de méthylène, afin de déterminer les meilleurs résultats et les plus idéaux pour une meilleure adsorption et pour la purification de l'eau contaminée en colorants.

Les résultats de ces effets sont:

- La production de la synthèse de charbon actif préparé se situe entre 29 % et 41.33%.
- La masse idéale du charbon actif pour une meilleure adsorption est 0.5 g.
- Le temps de contact pour une absorption le plus complet est de 70 minutes.
- Le charbon actif est le meilleur adsorbant à faible concentration.
- Charbon actif idéale pour une meilleure adsorption CH-600.

# Références

## Référence :

- [1] H. Guedidi Ben Slama, « préparée dans le cadre d'une cotutelle entre l'Université de Grenoble et l'Université de Tunis El Manar », L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE, 2005. [En ligne]. Disponible sur: [file:///C:/Users/user/Desktop/mimoi%20re%20m%20et%20ch/GUEDIDI\\_Hanen\\_2015\\_archivage.pdf](file:///C:/Users/user/Desktop/mimoi%20re%20m%20et%20ch/GUEDIDI_Hanen_2015_archivage.pdf)
- [2] L. LAIDI, « Etude de la régénération d'un charbon actif par la spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (ftir) », Université Abdelhamid ben Badis de Mostaganem, 2016. [En ligne]. Disponible sur: <file:///C:/Users/user/Desktop/mimoi%20re%20m%20et%20ch/MCHI55.pdf>
- [3] F. Benamraoui, « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. », UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1 UFAS (ALGERIE).
- [4] A. BAHAMID et Z. HAYAOUI, « Etude de la valorisation des déchets agricoles par l'adsorption des colorants », UNIVERSITE AHMED DRAIA –ADRAR, 2021.
- [5] Melle. Adjili Bouchera, « FABRICATION ET CARACTERISATION ET TEST BIOLOGIQUE DE CHARBON ACTIF MEDICAL A BASE DE MATIERE VEGITALE », UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF- M'SILA, 2019. [En ligne]. Disponible sur: <file:///C:/Users/user/Desktop/mimoi%20re%20m%20et%20ch/FABRICATION%20ET%20CARACTERISATION%20ET%20TEST%20BIOLOGIQUE%20DE%20CHARBON%20ACTIF%20MEDICAL%20A%20BASE%20DE%20MATIERE%20VEGI.pdf>
- [6] A. Medekhel, « Adsorption du bleu de méthylène par charbon actif », Université Echahid Hamma Lakhdar -El Oued\_, 2018.
- [7] Z. I. E. FATMIA, « Analyse physico-chimique de l'eau de mer au niveau de quelques sites de rejets des eaux usées – Côte de Mostaganem », Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem.
- [8] A. Abdallah et Bouguerra, « Elimination du chrome hexavalent Par adsorption sur le charbon actif obtenu à partir de liège », Université de Jijel, 2019.
- [9] S. OUIKENE et N. CHEMEUR, « Etude comparative entre un adsorbant utilisé à la station de traitement des eaux de Taksebt et des adsorbants préparés à base de grignon d'olive. », UNIVERSITE MOULOUD MAMMERTI TIZI OUZOU, 2015.
- [10] N. Sylvestre, « CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA POLLUTION DES EAUX DE LA RIVIERE MUHA », UNIVERSITE DU BURUNDI, 2013. [En ligne]. Disponible sur: [file:///C:/Users/user/Desktop/mimoi%20re%20m%20et%20ch/Memoire%20Contribution%20a%20l%20etude%20de%20la%20Pollution%20des%20Eaux%20de%20la%20Riviere%20Muha%20by%20Syvestre%20Ndayiragije%20\(z-lib.org\).pdf](file:///C:/Users/user/Desktop/mimoi%20re%20m%20et%20ch/Memoire%20Contribution%20a%20l%20etude%20de%20la%20Pollution%20des%20Eaux%20de%20la%20Riviere%20Muha%20by%20Syvestre%20Ndayiragije%20(z-lib.org).pdf)
- [11] T. L. BENYOUCEF Imad eddine, « Adsorption d'un colorant textile sur un charbon actif issu des noyaux de datte », Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <file:///C:/Users/user/Desktop/mimoi%20re%20m%20et%20ch/Adsorption%20d'un%20colorant%20textile%20sur%20un%20charbon%20actif%20issu%20des%20noyaux%20de%20datte.pdf>
- [12] O. Sekraf et F. Khair, « Modélisation de l'adsorption : Application à la dépollution des eaux », Université Mohamed Khider de Biskra, 2019. [En ligne]. Disponible sur: <file:///C:/Users/user/Desktop/mimoi%20re%20m%20et%20ch/memoire%202019.pdf>
- [13] R. ouaicha et S. Chaib, « Etude de l'efficacité adsorbante du charbon actif issue des déchets agricoles », Université Mohamed Khider de Biskra, 2021. [En ligne]. Disponible

sur:

file:///C:/Users/user/Desktop/m%20et%20ch/mémoire%20mat%20chai%2025%2006.pdf

- [14] H. Hakimi et A. Boucherit, « Contribution à l'étude de la qualité physicochimique et bactériologique de l'eau du Barrage Hammam Debagh –Guelma- », Université 8 Mai 1945 Guelma, 2016. [En ligne]. Disponible sur: file:///C:/Users/user/Desktop/mimmoire%20m%20et%20ch/Hakimi%20Hana.pdf
- [15] TABABOUCHET Sihem, « etude de la pollution des eaux supreficielles et souterraines du bassin versant du sebaou », ECOLE NATIONALE SUPERIEURE D'HYDRAULIQUE -ARBAOUI Abdellah-, 2017. [En ligne]. Disponible sur: file:///C:/Users/user/Desktop/mimmoire%20m%20et%20ch/6-0039-17.pdf
- [16] M. Ouabel Habib, « Contribution à l'étude des agents de dégradation des ressources en sols et en eaux dans le plateaux de Mostaganem », UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM, 2011. [En ligne]. Disponible sur: file:///C:/Users/user/Desktop/mimmoire%20m%20et%20ch/CD31.pdf
- [17] D. AIDAOUI et A. KOUADRI, « DEGRADATION D'UN COLORANT LE GENTIANE VIOLET PAR LA TECHNIQUE DE L'ELECTROCOAGULATION », Université A. M. OULHADJ - Bouira, 06 /10 / 201830. [En ligne]. Disponible sur: file:///C:/Users/user/Desktop/mimmoire%20m%20et%20ch/Untitled.pdf
- [18] M. K. Bechki, « Préparation et caracterisation du charbon actif à partir des noyaux du palmier dattier et des coquilles des noix », UNIVERSITE KASDI MERBAH – OUARGLA, 2018. [En ligne]. Disponible sur: file:///C:/Users/user/Desktop/mimmoire%20m%20et%20ch/Mohammed%20Khaled%20Bechki.pdf
- [19] M. S. Zeghoud, « Etude de système d'épuration des eaux usées urbaines par lagunage naturel de village de Méghibra », UNIVERSITE D'EL -OUED, 2013. [En ligne]. Disponible sur: file:///C:/Users/user/Desktop/mimmoire%20m%20et%20ch/M.T-006-1.pdf
- [20] F. Mezhoud, « L'efficacité des filtres plantés de macrophytes dans la dépollution des eaux usées urbaines dans les zones semi-aride –cas de Biskra », Université Mohamed Khider de Biskra, 2019. [En ligne]. Disponible sur: file:///C:/Users/user/Desktop/mimmoire%20m%20et%20ch/mezhoud\_fatma.pdf
- [21] F. -BOUNEHAL, W. -HAMMANA, et M. -BELMOULAY, « Contribution à l'étude de la pollution des eaux de OuedKebir Par le chrome et le plomb. », Université de Jijel, 2005.
- [22] V. E. RASOANIRINA, « CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ETAT DE POLLUTION D'UN CANAL DE COLLECTEUR DES EAUX USEES DANS LA CUA Cas du Collecteur C3 », UNIVERSITE D'ANTANANARIVO, 2019.
- [23] A. Chaa, « Élimination d'un colorant par des procédés couplés », 2021.
- [24] A. Laouici, « Contribution à l'étude de l'adsorption et la photodégradation solaire de deux colorants cationiques », Université Mohammed Seddik Ben Yahia – Jijel.
- [25] Marouf, « Etude des méthodes de synthèse et les caractéristiques des matériaux utilisés en photocatalyse », Université Mohamed Seddik Benyahia - Jijel, 2020.
- [26] N. el H. BEN MESSAOUD, « Possibilité d'élimination d'un colorant diazoïque (Rouge Congo) par coagulation-floculation ».
- [27] A. Dahou et N. Hala, « Modélisation par la méthode du plan d'expériences de la capacité d'adsorption des colorants par des microsphères préparées par la méthode de pulvérisation séchage. », Université Ahmed Draïa Adrar.
- [28] Lachter, « ETUDE DE L'OXYDATION D'UN COLORANT TOXIQUE PAR LE SYSTEME HPA /k2S2O8 », UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA, 2019.

- [29] « Valorisation des déchets agricoles par production du charbon actif », Université Mohamed Khider de Biskra, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <file:///C:/Users/user/Desktop/m%20et%20ch/mémoire%20final%20%2026%2006.pdf>
- [30] A. AGOUDJIL et S. AGOUDJIL, « ADSORPTION D'UN COLORANT BLEU DE METHYLENE EN SOLUTION AQUEUSE SUR UN BIOADSORBANT ISSU DE DECHETS AGRICOLES (ECORCES D'ORANGE) », UNIVERSITE L'ARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUAGHI, 2019.
- [31] el yamine Laouche et amrane Boukersoul, « ETUDE DE L'ADSORPTION DE TRIAZACYCLOHEXANE », UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUAGHI, 2019.
- [32] yamina semtaoui, « Adsorption du monoxyde de carbone sur les surfaces métalliques », Université 08 mai 1945 Guelma.
- [33] Z. Djezzar, « Etude comparative entre l'adsorption du fer totale par les algues vertes brutes et activées », Université Mohamed Khider de Biskra.
- [34] C. KERMICHE, « Étude de l'adsorption de bleu de méthylène sur charbon préparé à partir des coques des noyaux d'olives », Université Mohamed Khider de Biskra.
- [35] H. BOULKRAH, « Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants », Présentée à l'université du 20 août 1955 SKIKDA, 2008. [En ligne]. Disponible sur: [file:///C:/Users/user/Desktop/mimoiere%20m%20et%20ch/memoire\\_magistere\\_boulkrah.pdf](file:///C:/Users/user/Desktop/mimoiere%20m%20et%20ch/memoire_magistere_boulkrah.pdf)
- [36] BOUNIF, « Conception d'une colonne à lit fixe au charbon actif granulé appliquée à l'étude dynamique de l'adsorption de bleu de méthylène. », Université Akli Mohand OULHADJ - BOUIRA, 2017.
- [37] I. MIHOUBI et S. SEBGAG, « Application de la méthode du plan d'expériences pour la modélisation du phénomène d'adsorption », Université Ahmed Draïa Adrar.
- [38] B. Allaoua, « Etude de l'élimination de cuivre dans l'eau par le charbon activé (coques de noix) », Université Mohamed Khider de Biskra, 2020.
- [39] K. Mme BOUTADARA et L. Mme BEN ALI, « Valorisation des déchets lingocellulosique, issus du palmier dattier, en charbon actif », UNIVERSITE d'ADRAR, 2017. [En ligne]. Disponible sur: <file:///C:/Users/user/Desktop/mimoiere%20m%20et%20ch/mémoire%20fin%200123.pdf>
- [40] A. KHOUALDI et A. A. MEDJANI, « Adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile », UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUAGHI, 2016.
- [41] Z. Heidarinejad<sup>1,2</sup>, M. H. Dehghani<sup>3,4</sup>, M. Heidari<sup>2</sup>, J. · Gholamali<sup>5</sup>, A. Imran, et M. Sillanpää<sup>7</sup>, « Methods for preparation and activation of activated carbon: a review », 4 janvier 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>
- [42] Z. Zhang, x Luo, et Y. Liu, « A low cost and highly efficient adsorbent (activated carbon) prepared from waste potato residue », *J Taiwan Inst Chem Eng*, p. 49:206-211, al b 2015.
- [43] H. Sayguh et F. Guzel, « High surface area mesoporous activated carbon from tomato precessing solid waste by zinc chloride activation: process optimization, characterization and dyes adsorption », *J Clean Prod*, p. 113:995-1004, 2016.
- [44] M. Erden, R. Orhan, et M. Sahim, « preparation and characterization of a novel activated charbon from vine schoolts by Zncl<sub>2</sub> », *Its Water Air Soil Pollut*, p. 227:226, Ayden E 2016.
- [45] A. Kumar et H. Jena, « Removal of methylene blue and phenol anto prepared activated carbon from fox nutshell by chemical activation in batch and fixed- bed column », *J Clean Prod*, p. 137:1246-1259, M 2016.

- [46] A. Spagnoli et D. Giannakoudakis, « Adsorption of methylene blue on cashew nut shell based carbons activated with zinc chloride: the role of surface and structural parameters », *J Mol Liq*, p. 229:465-471, Bashkova 2017.
- [47] F. Gomri, « Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols. », UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF\_UFAS (ALGERIE), 2010.
- [48] A. BERKOUK, « Étude mécanique et dynamique de compositions polymériques à base de PVC », Université Mohamed Khider de Biskra, 2019. [En ligne]. Disponible sur: file:///C:/Users/user/Desktop/m%20et%20ch/Berkouk\_Abir.pdf
- [49] W. GHORZI, « Elaboration d'un réseau de polymère acrylique par photo polymérisation UV : caractérisation par spectroscopie infrarouge, et suivi de la cinétique de gonflement dans des solvants », UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAÏD DE TLEMCEN, 2014.
- [50] W. HEMEIR et A. Khamouli, « L'effet du taux de dopage par In sur les propriétés des couches minces d'oxyde de cobalt élaborées par spray pneumatique », Université Mohamed Khider de Biskra.
- [51] M. N. SEDIRA, « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes », Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2012. [En ligne]. Disponible sur: file:///C:/Users/user/Desktop/m%20et%20ch/2013-966-0a053.pdf
- [52] L. GHALMI, « Etude des différentes techniques de caractérisation : par diffraction des rayons X, appliquées sur des cellules solaires élaborées à base de ZnO », UNIVERSITE de TLEMCEN, 2018. [En ligne]. Disponible sur: file:///C:/Users/user/Desktop/m%20et%20ch/Etude-des-differentes-techniques-de-caracterisation.pdf
- [53] N. Khambouche, « L'étude chimique et pharmacologique de quelques familles de médicinales Algériennes », université d'oran, 2018.
- [54] L. DEBABECHE, « L'adsorption des substances humiques par charbon activé préparé à partir des coquilles des noyaux d'abricots de N'gaous », 2019.
- [55] حمادة, « متزاز صبغة البلورة البنفسجية من محاليلها المائية بواسطة أطيان الإليبت بطريقة et ا. نصري. الدفعات والعمود: الوادي », جامعة قاصدي مرباح ورقلة, 2019.

