



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 : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : chimie des matériaux

Réf. : ...

Présenté et soutenu par :
Noui asma et KarboMarwa
Le : ../06/2022

Préparation et caractérisation des charbons actifs à partir de biomasse pour l'élimination des polluants en milieu aqueux

Jury :

Benakcha Rachid	MCA	Université de Biskra	Président
Ouakkaf Amira	MCA	Université de Biskra	Encadreur
Kribaa kaltoum	MCA	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2021-2022

REMERCIEMENT

Merci

Avant tout, je dois remercier Dieu Tout-Puissant de m'avoir donné la force pour faire ce long et dur travail..

Tout d'abord, je tiens à remercier sincèrement mon directeur de thèse Madame Waqaf Amira, qui a consacré une partie de son temps à la gestion de ce travail, ainsi que la confiance qu'elle m'a accordée lors de la réalisation de cette thèse. Mes remerciements à Mme Charby Rokja de l'Université de Ouargla, qui nous a aidé pour notre thèse de laboratoire (dans un laboratoire CRABS)

Mes remerciements au personnel du laboratoire, y compris Mme Hayat, la responsable du laboratoire, et M. Murad, pour leur aide, leurs conseils et leur soutien pendant que nous travaillions au laboratoire et répondions à nos besoins. Merci à nos précieux collègues qui nous ont soutenus à la fin du voyage d'étude.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin lors de la réalisation de cet ouvrage.

Dédicace

Je dédierai volontiers et humblement mon travail à ma famille. Je remercie ma famille de m'avoir appris et surtout l'amour qu'ils m'ont donné pour avoir fait de moi ce que je suis. Vous trouverez ici un témoignage de ma profonde gratitude.

A mon cher homme, l'offre de Dieu qui me doit la vie, ma réussite et tout mon respect : Mon cher père Ahmed, surtout les personnes les plus chères de ma vie, ma mère, ma grand-mère et mes frères qui m'ont soutenu et encouragé durant mon école années.

Ils sont une source d'espoir et de motivation dans ma vie, que Dieu les protège et leur accorde succès et bonheur, et que Dieu leur accorde une vie longue et heureuse.

DEDICACE

RESUME

Le but de cette étude est de clarifier l'évaluation des déchets agricoles Utiliser pour traiter les déchets liquides chargés de polluants organiques et de colorants.

Le noyau Rhamnus, qui constitue des ressources abondantes, est localement Disponible.

Préparer des sectes (charbon activé) par activation chimique en utilisant H_2SO_4 acide suivi de l'hématologie (400 ° C 500 ° C 600 ° C) pour le noyau rhamnus cassé Concentration de groupes fonctionnels à la surface du charbon qui produit Bonne admission, nous soulignons l'effet des paramètres opérationnels, qui sont

Température du parfum et taille des grains sur les caractéristiques des produits finaux.

En conclusion, cette étude nous a permis d'améliorer les conditions de fonctionnement Préparez le charbon actif à partir des résidus Rhamnus. Il peut être utilisé dans le traitement de drainage coloré (bleu de méthylène)

Mots clés : Noyau de fruit de Rhamnus, charbon actif, activation chimique,désorption

ABSTRACT

The aim of this study is to clarify the assessment of agricultural waste use to treat liquid waste charged with organic pollutants and dyes.

The Rhamnus nucleus, which constitutes abundant resources, is locally available.

Prepare sects (activated charcoal) by chemical activation using H_2SO_4 Acid followed by hematology (400 ° C 500 ° C 600 ° C) for the Rhamnus Commented Function of Functional Groups on the surface of the coal which produces good intake, we Let us underline the effect of the operational parameters, which are

Perfume temperature and grain size on the characteristics of end products.

In conclusion, this study has enabled us to improve operating conditions prepare active coal from the Rhamnus residues. It can be used in the colorful drainage treatment (methylene blue)

Key words: Rhamnus fruitkernel, activated carbon, chemical activation, adsorption

المخلص

لهدف من هذه الدراسة هو توضيح تقييم استخدام النفايات الزراعية لعلاج النفايات السائلة المسؤولة عن الملوثات العضوية والأصباغ

قمنا بإعداد الطوائف (الفحم المنشط) عن طريق التنشيط الكيميائي لحمض سولفريك

يليه الانحلال الحراري في (400 درجة مئوية 500 درجة مئوية 600 درجة مئوية) للوظيفة الكاملة للمجموعات الوظيفية على سطح الفحم الذي ينتج كمية جيدة من المعلمات التشغيلية هو درجة حرارة العطر وحجم الحبوب على خصائص المنتجات النهائية

في الختام ، مكننا هذه الدراسة من تحسين ظروف التشغيل للإعداد النشط لفحم الخشب أبقايا يمكن استخدامه في علاج الصرف الملون (الميثيلين)

الكلمات المفتاحية: نواة فاكهة Rhamnus ، الكربون المنشط، التنشيط الكيميائي، الامتزاز

SOMMAIRE

Liste de figures	
Liste de tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	1

CHABITRE I : Etude bibliographique

I.1.Introduction	4
I.2.Pollution de l'eau	4
I.3. Sources de pollution	4
I.3.1.Pollution naturelle	4
I.3.2.Pollution atmosphérique	4
I.3.3.Pollution industrielle	5
I.3.4.Pollution urbaine	5
I.3.5.Pollution agricole	5
I.4.Types de polluants	6
I.4.1.Matières organiques fermentescibles (MOF)	6
I.4.2.Eléments minéraux nutritifs	6
I.4.3.Métaux lourds	6
I.4.4.Composés organiques de synthèse	7
I.4.5.Pesticides	7
I.4.6.Les colorants	7
I.4.6.1. Classification des colorants	7
I.4.6.2. Bleu de méthylène	8
I.4.6.2.1. Définition	8
I.4.6.2.2. Toxicité du bleu de méthylène	8
I.5. Phénomène d'adsorption	9
I.5.1. Adsorption physique	9
I.5.2.Adsorption chimique	10

SOMMAIRE

I.5.2.1.L'adsorption dissociative	10
I.5.2.2. L'adsorption associative	10
I.6.Pricipeaux adsorbant	11
I.6.1. Zéolithes	11
I.6.2. Le gel de silice	11
I.6.3.Alumines activées	11
I.6.4. Les tamis moléculaires	11
I.6.5. Argiles	11
I.6.6. Charbons actifs	12
I.6.6.1.Charbon actif en poudre (CAP)	12
I.6.6.2.Les charbons actifs en grain (CAG)	12
I.6.6.3.Charbon actif extrudé	13
I.7.Principales voies de fabrication	13
I.7.1.L'activation physique	13
I.7.2.L'activation chimique	14
I.7.3.L'activation chimique par l'acide sulfurique	14
I.10.Méthodes de caractérisation et appareillages.....	15
I.10.1.La spectroscopie infrarouge (IR)	15
I.10.2.La spectromètre UV- visible	16
I.10.3.Microscopie électronique (MEB)	17
I.10.4.La méthode BET pour les mesures se surface	18
Références	19

CHABITRE II : synthèse et caractérisation des matériaux

II.1 Introduction	20
II.2. Méthodologie de travail	20
II.2.1. Précurseur utilisé (Noyaux de Fruit Rhamnus)	20
II.2.2. Préparation du charbon actif	21
II.2.2.1. Lavage des noyaux	22
II.2.2.2. Séchage	22

SOMMAIRE

II.2.2.3. Broyage	23
II.2.2.4. Tamisage	23
II.2.2.4. Activation chimique	24
II.2.2.4. Pyrolyse	24
II.3. Caractéristique physico-chimique du charbon Actif	25
II.3.1. Le rendement	25
II.3.2. Le « Burn-off »	26
II.3.3. Détermination du taux d'humidité	27
II.3.4. Détermination de la densité apparente	28
II.4. Étude par spectroscopie infrarouge (FTIR)	28
II.4. 1. Spectre infrarouge du matériau brut	29
II.4.2. Activé avec de l'acide sulfurique H_2SO_4	31
II.5. Étude par MEB	32
II.6. Etude de l'adsorption d'un polluant sur charbon actif	32
II.6.1. Adsorption par bleu de méthylène	32
II.6.2. La capacité d'adsorption	34
Référence	39
Conclusion générale	40

SOMMAIRE

Tableaux	Titres	Page
CHABITRE I : Etude bibliographique		
Tableau. I.1	Comparaison des propriétés fonctionnelles et structurales du charbon actif préparé à partir de différents déchets agricoles et Activation avec H ₂ SO ₄	15
CHABITRE II : synthèse et caractérisation des matériaux		
Tableau II.1	Les rendements de synthèse des charbons actifs	27
Tableau II.2	Perte de masse (Burns-off) du charbon actif	28
Tableau II.3	Teneur en humidité du charbon actif	28
Tableau II.4	La densité apparente du charbon actif	28
Tableau II.5	Caractéristiques des charbons actifs(brut CA-400°C,CA-500°C,CA-600°C) analysés par spectroscopie infrarouge (FTIR)	31

Figures	Titres	Page
CHABITRE I : Etude bibliographique		
Figure I.1	Structure chimique du bleu de méthylène	5
Figure I.2	Le phénomène d'adsorption	6
Figure I.3	Gel de silice	8
Figure I.4	Les tamis moléculaires	9
Figure I.5	Charbon actif en poudre	10
Figure I.6	Charbon actif se forme des grains	10
Figure I.7	Charbon actif extrudé	11
Figure I.8	Spectrophotomètre infrarouge IR	13
Figure I.9	Spectroscopie UV-visible	14
Figure I.10	Microscopie électronique à balayage (MEB)	15
CHABITRE II : Etude Expérimentale		
Figure II.1	Des fruits Rhamnus	1
Figure II.2	Protocole de préparation des charbons actif	2
Figure II.3	a) Lavage des noyaux. b) noyaux purs	3
Figure II.4	a) Les noyaux lavés. b) Etuve de marque Heraeus	3
Figure II.5	a) Un broyeur modèle BOMANN. b) Poudre des noyaux	4
Figure II.6	Les tamis utilisés	4
Figure II.7	L'activation chimique	5
Figure II.8	Charbon actif préparé	6
Figure II.9	Protocole de l'obtention d'un spectre IR	10
Figure II.10	Spectre Infrarouge (FTIR) de l'échantillon brut	10
Figure II.11	Spectre Infrarouge (FTIR) de l'échantillon	12
Figure II.12	Solution mère et solutions filles du bleu de méthylène	13
Figure II.13	La courbe d'étalonnage pour l'adsorption de BM	14
Figure II.14	L'influence du temps sur l'élimination (bleu de méthylène)	15
Figure II.15	L'influence de la masse sur l'élimination (bleu de méthylène)	16
Figure II.16	L'influence de la concentration sur l'élimination (bleu de méthylène)	17

T : température d'activation

q_{max} : capacité d'adsorption maximum

A : Absorbance de la solution (sans unité)

I₀ : 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)

CA: Le charbon actif

H₂SO₄:Acide sulfurique

BM : Bleu de méthylène

GRN : A gros grain

m₀: Pesage avant séchage en grammes.

m_f: poids après séchage en grammes.

m : la masse de la substance

V : le volume qu'elle occupe.

C₀: Concentration initial de adsorbat (mg/L).

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).



INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est la source de la vie sur Terre, mais le développement de l'agriculture, de l'industrie et de la médecine est aujourd'hui source de nouvelles pollutions de l'eau. La pollution liée aux activités humaines est constituée en partie de polluants traces provenant de l'industrie, de l'agriculture, des transports ou des usages domestiques, qui sont légèrement dilués (concentrations inférieures à 1 µg/l) dans les eaux usées.

Parmi ces polluants, de nombreuses molécules proviennent de l'industrie pharmaceutique. Les résidus de médicaments, rejetés par l'industrie, les hôpitaux (dont les eaux usées contiennent de grandes quantités de médicaments anticancéreux), les élevages industriels (grands consommateurs d'antibiotiques et d'hormones de croissance), ou les ménages (urines et matières fécales), représentent en effet une L'eau contient une proportion considérable de polluants.

D'études récentes [1,2]démontrent que les stations d'épuration n'éliminent pas totalement les résidus de médicaments contenus dans les eaux usées, ce qui contribue à la pollution des rivières. Les conséquences de cette pollution sont importantes : des perturbations sexuelles chez des poissons [3] des êtres humains qui résistent aux traitements antibiotiques .

Différentes techniques ont été utilisées pour éliminer certains contaminants solubles des eaux usées industrielles ou domestiques. Ils peuvent être cités en illustrant l'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, l'échange d'ions, l'extraction liquide-liquide, la filtration sur membrane, etc.

L'adsorption est l'une des techniques les plus couramment utilisées pour éliminer les polluants en raison de sa puissante capacité à purifier l'eau contaminée. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé, mais reste très coûteux et nécessite également une régénération, ce qui est un facteur limitant.

Cette étude s'inscrit dans cette perspective en essayant de tester des matériaux issus de déchets agroalimentaires. Dès lors, le manuscrit introduisant cet ouvrage débute par cette introduction générale, qui donne une idée de l'importance des sujets abordés tout en révélant un objectif clair.

Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur les différentes et principales sources de sa pollution, leurs origines, Les méthodes utilisées pour éliminer ces composés et particulièrement la technique d'adsorption sur les carbones activés sont également présentées. Une étude bibliographique relative à la texture et aux propriétés de surface des carbones activés, aux phénomènes d'adsorption en phase aqueuse. Enfin de ce premier chapitre, nous présentons les différentes techniques de caractérisation utilisées.

Le deuxième chapitre décrit la méthode expérimentale de préparation et des traitements appliqués (adsorption), ainsi la présentation et la discussion des différents résultats expérimentaux obtenus où nous avons étudié les effets de : la variance de la masse de charbon actif, la concentration en bleu de méthylène, le temps de contact, la vitesse d'agitation du mélange, et température Et enfin, nous terminons par une conclusion générale résumant les principaux résultats.

Reference

- [1] J. Liu, Z. Li, J. Chen, and C. Xia, 'Synthesis, properties and catalysis of novel methyl- or ethyl- sulfate-anion-based acidic ionic liquids', *Catalysis Communications*, vol. 10, no. 6, pp. 799–802, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.catcom.2008.12.003.
- [2] T. Welton, 'Ionic liquids in catalysis', *Coordination chemistry reviews*, vol. 248, no. 21–24, pp. 2459–2477, 2004.
- [3] I. Stepniak, E. Andrzejewska, A. Dembna, and M. Galinski, 'Characterization and application of N-methyl-N-propylpiperidiniumbis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid-based gel polymer electrolyte prepared in situ by photopolymerization method in lithium ion batteries', *ElectrochimicaActa*, vol. 121, pp. 27–33, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2013.12.121.



CHABITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.Introduction

La pollution est la détérioration de l'état de l'environnement par l'introduction de substances qui ne sont pas naturellement présentes dans l'environnement dans le sol, l'air ou l'eau. Et il constitue une perturbation de l'écosystème dont les conséquences peuvent aller jusqu'à la migration ou l'extinction de certaines espèces incapables de s'adapter au changement[1].

La préservation et l'augmentation des ressources en eau sont devenues une préoccupation majeure de notre société, car la pollution a favorisé le développement de procédés pour améliorer les moyens de la combattre, et il est nécessaire de comprendre les mécanismes impliqués dans ces procédés. Cela a conduit à de nombreux travaux de recherche tant au niveau fondamental qu'appliqué. Il peut donc être utile de discuter des différents types et des sources courantes de pollution de l'eau.

I.2. Pollution de l'eau

La pollution de l'eau est toute modification chimique, physique ou biologique qui a un impact négatif sur la qualité de l'eau. L'introduction de toute substance dans le milieu aquatique est susceptible de modifier l'état physique et chimique de l'eau et de présenter des risques pour la santé humaine, de nuire aux animaux et aux plantes aquatiques. , et affectent les installations[2].

I.3. Sources de pollution

I.3.1. Pollution naturelle

Cela arrive à toute eau qui entre en contact avec l'atmosphère car elle contient du dioxyde de carbone CO_2 , qui est soluble dans l'eau pour produire de l'acide carbonique de formule moléculaire H_2CO_3 . On comprend donc que la concentration de CO_2 dans l'atmosphère provoque une acidification de l'eau avec laquelle elle entre en contact. Ainsi, même avant l'existence des pluies acides anthropiques, les pluies naturelles étaient légèrement acides, ce qui a toujours été le cas dans les zones protégées telles que la forêt amazonienne[3].

Chapitre I Etude bibliographique

I.3.2. Pollution atmosphérique

Quant à l'eau de pluie, bien qu'elle ait longtemps été considérée comme propre, elle est en réalité relativement polluante. La source de cette pollution peut provenir des gaz ou solides en suspension rejetés dans l'atmosphère par les véhicules, les usines ou les centrales thermiques. Ces polluants (monoxyde de carbone, dioxyde de soufre, poussières, etc.) sont envoyés au sol à la moindre averse. En ruisselant, l'eau de pluie a un deuxième effet nocif : elle transporte des hydrocarbures, du papier, du plastique et des débris végétaux qui s'accumulent sur le sol et les toits[4].

De plus, ce temps de rejet de polluant est court et peut atteindre des valeurs très élevées, ce qui a un impact sur le milieu biologique.

I.3.3. Pollution industrielle

Les rejets industriels varient fortement en fonction de l'utilisation de l'eau au cours du processus industriel.

Selon l'activité industrielle, il existe différents types de pollution tels que :

- matières organiques et graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires, etc.)
- les hydrocarbures (industries pétrolières, transports)
- métallurgie (surfaces traitées, métallurgie)
- acides, bases et produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries, etc.)
- Les eaux usées industrielles peuvent être source de pollution organique (industrie agro-alimentaire, papeterie), chimique (usines textiles...) ou physique.
- La contamination se produit également en raison de produits toxiques mal stockés ou de fuites dans les réservoirs lors du transport de matières dangereuses entraînant des concentrations dans l'eau qui peuvent facilement atteindre 1g/l[3].

I.3.4. Pollution urbaine

La source des eaux usées municipales est principalement les $\frac{3}{4}$ des eaux usées générées par la population domestique. Ces eaux usées sont un mélange d'eau contenant des déchets humains, tels que l'urine, les matières fécales, l'eau de toilette et l'eau propre (eaux grises) pour les sols et la nourriture.

Chapitre I Etude bibliographique

Les eaux usées municipales peuvent également contenir des eaux usées industrielles, mais généralement les eaux usées industrielles doivent être prétraitées pour obtenir des propriétés comparables aux eaux usées domestiques pour un traitement combiné [3].

I.3.5. Pollution agricole

La pollution d'origine agricole provient principalement des engrais et pesticides épandus sous terre sur de très grandes surfaces, à proximité ou non des cours d'eau [3].

Cette pollution s'est intensifiée depuis que l'agriculture est entrée dans une phase supérieure d'industrialisation. La concentration dans les exploitations conduit à un excès de déjections animales, qui finit par enrichir les cours d'eau et les nappes phréatiques en dérivés azotés, contribuant ainsi à une source de contamination bactérienne. L'utilisation massive d'engrais chimiques (nitrates et phosphates) a également modifié la qualité des eaux souterraines qu'ils absorbent.

I.4. Types de polluants

Il existe de nombreux types de polluants, notamment :

I.4.1. Matières organiques fermentescibles (MOF)

Il constitue à ce jour la principale cause de pollution de l'eau. Ces substances organiques (déchets animaux et humains, huiles, etc.) proviennent principalement des eaux usées domestiques, mais aussi des émissions industrielles (notamment l'industrie agro-alimentaire). La première conséquence de cette pollution est l'appauvrissement en oxygène du milieu aquatique, avec des effets très compréhensibles sur la survie de la faune.

I.4.2. Eléments minéraux nutritifs

(Nitrates et phosphates), principalement issus des eaux usées agricoles et domestiques, retiennent également l'attention des acteurs de la gestion de l'eau. Ils constituent la dégradation de l'environnement causée par les invasions végétales (eutrophisation, etc.) et les complications qu'elles entraînent dans la production d'eau potable[5].

I.4.3. Métaux lourds

(Mercure, cuivre, cadmium, etc.) C'est un problème de tension quand il est impliqué dans la pollution des ressources en eau. Non seulement sa toxicité peut être très nocive pour le

Chapitre I Etude bibliographique

milieu aquatique, mais son accumulation tout au long de la chaîne alimentaire a des effets plus ou moins graves sur l'homme et sa santé [6].

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux et minéraux. Le coût d'obtention était souvent très élevé, et les procédés d'application plus ou moins reproductibles et très fastidieux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du XIX^{ème} siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général. Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile [4].

I.4.4. Composés organiques de synthèse

Au cours des dernières décennies, les (produits phytosanitaires) se sont multipliés, notamment compte tenu de l'impact du développement de l'activité agricole. La présence de très fortes concentrations de pesticides dans certaines ressources compliquent les procédés de production d'eau potable. De plus, ces substances peuvent s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire. Les hydrocarbures peuvent polluer les ressources en eau de diverses manières : rejets industriels, vidanges de garages, ruissellement routier, effluents ménagers.

I.4.5. Pesticides

Les pesticides sont aujourd'hui devenus la source d'une pollution omniprésente qui pollue toutes les eaux souterraines ou de surface en raison de leur utilisation intensive dans des domaines tels que l'agriculture et le désherbage des routes. Sa toxicité pour l'homme et, même pour certains, son caractère cancérigène, ainsi que ses temps de persistance remarquables (>30 ans) le placent au centre d'un problème environnemental préoccupant. D'où l'adoption par l'Union européenne de normes très strictes visant à protéger l'environnement et les ressources en eau : $0,1\mu\text{g.l}^{-1}$ est la concentration maximale de chaque type de pesticide spécifié, et $0,5\mu\text{g.l}^{-1}$ est la concentration totale de pesticides divulguée [directive 2000/60/CE, 2000]. Ces normes de plus en plus basses nécessitent le développement de technologies de décontamination pointues, notamment celles utilisant du charbon actif[7].

I.4.6. Les colorants

Un colorant est défini comme un produit capable de teindre de façon permanente une substance. Les colorants, pendant très longtemps, ont été extraits du milieu naturel : végétaux, animaux, minéraux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du XIX^{ème} siècle. Le développement de l'industrie de la teinture est étroitement lié au développement des colorants synthétiques et de la chimie en général. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation auxochromes.

I.4.6.1. Classification des colorants

Classification des colorants en deux faces

- La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore.
- La classification selon le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochromes.

I.4.6.2. Bleu de méthylène

I.4.6.2.1. Définition

Le colorant bleu de méthylène est un composé organique dont le vrai nom est le chlorure de léméthylthionium de formule $(C_{16}H_{18}N_3SCl)$ et de masse molaire de 319,85 mol/g. Il est utilisé dans de nombreux domaines. Il existe sous plusieurs formes : poudre (aussi appelée cristaux) de couleur bleu foncé, soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool. Ce colorant est choisi comme échantillon représentatif du polluant organique avec un détail moyen et sa structure chimique représente dans la figure (I.1)[8].

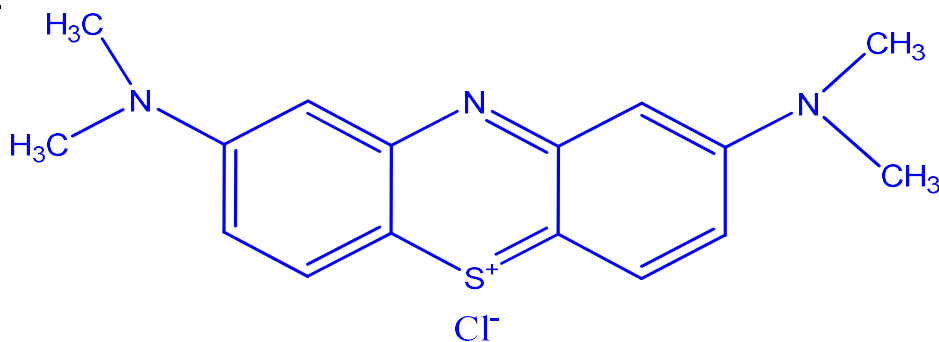


Figure I.1. Structure chimique du bleu de méthylène

I.4.6.2.2. Toxicité du bleu de méthylène

Grâce aux données toxicologiques concernant l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années, nous avons conclu qu'il n'y a aucun risque associé à l'utilisation de ce produit en tant que médicament et que la dose totale ingérée ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Si la dose est élevée, elle peut provoquer des douleurs thoraciques et un essoufflement. Anxiété, tremblements, hypertension artérielle et même décoloration de la peau. Le bleu de méthylène n'est pas très dangereux, mais il a un effet néfaste sur les organismes vivants et l'eau.

Une exposition aiguë à ce produit entraînera :

- Par l'inhalation : accélération du rythme cardiaque.
- Par l'ingestion : Irritation gastro-intestinale, nausées, transpiration abondante, cyanose et nécrose des tissus humains.
- Exposition externe : irritation permanente de la peau et lésions oculaires[9].

I.5. Phénomène d'adsorption

Les séparations par adsorption sont devenues des processus industriels standard depuis le début des années 1960, et l'adsorption est un phénomène de surface chimique et physique dans lequel des atomes, des ions ou des molécules peuvent s'accumuler à la surface d'un solide à partir de la phase d'une solution gazeuse, liquide ou solide. C'est la rétention de molécules de gaz sur une surface solide (différente de l'absorption : la rétention de gaz dans un liquide). Tous les composants du mélange ne sont pas absorbés à la même vitesse et dans des proportions égales. Il en résulte le phénomène de séparation.

Les interactions responsables de l'adsorption sont Van Der Waals et les forces électrostatiques, dues à la polarité des surfaces et à la polarisation des molécules. Les liaisons intermoléculaires ainsi formées sont de faible valeur, et peuvent donc être "facilement"

Chapitre I Etude bibliographique

rompues. La quantité adsorbée augmente avec la pression du gaz : elle peut ainsi passer de quelques molécules en surface, puis d'une monocouche, et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, notamment dans les micropores [10].

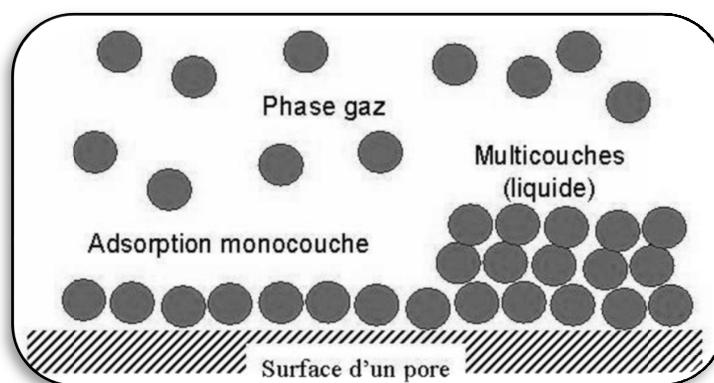


Figure. I.2. Le phénomène d'adsorption

Selon la nature des forces responsables de la formation de l'intercalaire, deux types d'adsorption sont déterminés : l'adsorption physique ou l'adsorption chimique.

I.5.1. Adsorption physique

Ce type d'adsorption est dû à l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface solide et les molécules proches de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat de liaisons électrostatiques de type Van Der Waals. D'un point de vue énergétique, la physisorption se produit à basse température, avec des énergies de l'ordre de 10 Kcal.mol^{-1} au maximum. Il correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) qui n'entraîne pas de modification des propriétés chimiques des molécules adsorbées. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de séjour des espèces adsorbées est court et la surface de l'adsorbant peut être recouverte de multiples couches moléculaires du produit adsorbé[2].

I.5.2. Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, qui obéit aux lois traditionnelles de la thermodynamique et de la cinétique et se caractérise par une température d'adsorption élevée (10-200 kcal), l'adsorption est une réaction prédite (molécules tensioactives) similaire à celle des liaisons covalentes, ou des électrons. Comme les réactions chimiques.

L'adsorption chimique est limitée à la formation d'une seule couche moléculaire contrairement à l'adsorption physique. De plus, les molécules ne seront pas absorbées

Chapitre I Etude bibliographique

quantitativement et qualitativement de la même manière dans le cas d'un mélange. En général, les adsorptions réalisées à basse température et réversibles, lors de certaines adsorptions lorsqu'elles sont réalisées à hautes températures, peuvent ne pas se restaurer, et ces adsorptions sont dites aussi irréversibles que l'adsorption dissociative des hydrocarbures saturés sur les minéraux composés parents[11].

On considère schématiquement deux types d'adsorption chimique qui dépendent de la nature des molécules à adsorber : l'adsorption dissociative et l'adsorption associative.

I.5.2.1. L'adsorption dissociative

Les molécules dont les atomes sont complètement saturés sont adsorbées séparément, comme dans le cas de l'adsorption d'hydrogène sur le platine, c'est-à-dire que la molécule se fissure pour former des radicaux libres ou des ions de valence à la surface du métal afin de former de nouvelles liaisons[11].

I.5.2.2. L'adsorption associative

Les molécules insaturées ont la capacité d'absorber le nickel, et cette adsorption est appelée liaison, par exemple en ouvrant la double liaison et en formant de nouvelles liaisons covalentes[11].

I.6. Principaux adsorbant

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m²/g, atteignant même quelques milliers de m²/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 l'IUPAC)[12].

I.6.1. Zéolithes

Les zéolithes sont des cristaux poreux d'aluminosilicates. La structure de base est constituée d'un assemblage tétraédrique de SiO₄ et AlO₄. Une structure secondaire qui peut se présenter sous forme de cubes est formée en regroupant ces éléments en regroupant des atomes d'oxygène, octaédriques,...etc. La structure finale de la zéolithe consiste en un assemblage de ces unités secondaires en une structure cristalline régulière[13].

Chapitre I Etude bibliographique

I.6.2. Le gel de silice

Le gel de silice est préparé à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse par acidification d'une solution de silice ou de silicate de sodium. Les groupes SiOH créent des liaisons hydrogène. Les silices sont de deux types : microporeuses, entièrement hydrophiles et poreuses, et sont polyvalentes (comme leur nom l'indique, elles varient en taille de pores). Sa surface spécifique peut être de 300 à 800 m^2/g .

I.6.3. Alumines activées

Les oxydes d'aluminium sont des solides très poreux, amorphes, partiellement hydratés de formule chimique $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ fabriqués à partir de bauxite par traitement thermique. Il est couramment utilisé pour éliminer l'eau des liquides, séparer les composés aromatiques et les gaz secs.

I.6.4. Les tamis moléculaires

Les tamis moléculaires en carbone sont des solides carbonés qui présentent une distribution très fine de la taille des pores en raison du traitement thermique de surface. Ils présentent une sélectivité cinétique, notamment pour le mélange oxygène/azote, obtenue de la même manière que le procédé de fabrication du charbon actif[14].

I.6.5. Argiles

D'un point de vue minéralogique, les argiles sont des roches sédimentaires silice-alumine composées de divers minéraux très fins. Ils sont un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines, sous forme de fragments de roche d'une variété infinie de compositions. Le comportement des argiles dépend souvent de leur minéralogie, de leur granulométrie et de leur histoire géologique. Les argiles peuvent être définies selon des critères minéralogiques et granulométriques. Les composants de base de cette roche sont les phyllosilicates et divers autres composés tels que le quartz, les carbonates, les oxydes.

I.6.6. Charbons actifs

Le charbon actif, également appelé charbon actif, est une substance noire à haute teneur en carbone, principalement sous forme de granulés ou de poudre, principalement composée de matériaux carbonés à structure poreuse. En raison de leur porosité, la surface

Chapitre I Etude bibliographique

formée par le charbon actif est énorme et la surface interne d'un gramme de charbon actif peut atteindre plus de 1500 mètres carrés. Cette propriété unique de g^{-1} est responsable de ses propriétés d'adsorption[15]. Le charbon actif peut être utilisé sous plusieurs formes, on distingue[6].

I.6.6.1. Charbon actif en poudre (CAP)

La taille des particules de charbon actif en poudre (CAP) est de 10 et 50 μm . Il a une grande surface extérieure et une faible profondeur de pores, ce qui se traduit par un taux d'adsorption très rapide. Ce charbon est principalement utilisé dans les applications en phase liquide et le traitement des flux de gaz.



Figure I.3. Charbon actif en poudre

I.6.6.2. Les charbons actifs en grain (CAG)

Ce sont des particules de forme irrégulière dont la taille varie de 0,2 mm à 5 mm. Ce type de charbon est utilisé dans les applications en phase liquide et gazeuse. Il est caractérisé par un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible[16].



Figure I.4. Charbon actif se forme des grains

I.6.6.3. Charbon actif extrudé

L'activateur extrudé est de forme cylindrique avec un diamètre allant de 0,8 à 5 mm et est utilisé dans les applications en phase gazeuse en raison de sa faible perte de charge, de sa résistance mécanique élevée et de sa faible teneur en carbone.



Figure I.5.Charbon actif extrudé

I.7. Principales voies de fabrication

La réaction d'activation est un processus qui implique un agent oxydant à haute température afin d'obtenir un matériau poreux avec une surface poreuse de haute qualité et un accès facile à ces pores. L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons obstruant les pores, et à établir les fonctions de surface (généralement oxydantes) qui sont à l'origine des interactions entre les molécules solides et adsorbants[16].

I.7.1.L'activation physique

Le carbone est oxydé à haute température (800 à 1000°C) avec un oxydant faible pendant 24 à 72 heures. Les réactifs gazeux utilisés sont principalement l'air, la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Tous ces gaz peuvent être utilisés seuls ou en mélange dans ce processus.

I.7.2.L'activation chimique

La préparation du charbon actif par activation chimique est un processus en une étape de carbonisation et d'activation en même temps. L'activation chimique est considérée comme une méthode appropriée pour produire des charbons actifs hautement microporeux. Les

Chapitre I Etude bibliographique

activateurs les plus couramment utilisés sont l'acide phosphorique, le chlorure de zinc et le sulfure de potassium. Il existe également d'autres agents chimiques tels que les hydroxydes de métaux alcalins, les précurseurs ont été plongés dans des activateurs chimiques pendant un certain temps pour favoriser le développement de structures poreuses après traitement thermique. L'imprégnation modifie le squelette carboné en créant une structure et une surface poreuse, en déshydratant l'échantillon, en inhibant la formation de goudron et la libération de composés volatils, augmentant ainsi le rendement du processus de carbonisation[17] .

De plus, la température requise pour la pyrolyse est également inférieure à celle requise pour l'activation physique, ce qui favorise le développement de structures poreuses. Dans ces conditions, des cristallites élémentaires de plus petite taille (micropores) se forment[18].

1.7.2.1. L'activation chimique par l'acide sulfurique

L'acide sulfurique (H_2SO_4) est utilisé pour revitaliser diverses formes de biomasse. Le tableau présente quelques études sur l'activation à l'acide phosphorique : comparaison des propriétés fonctionnelles et structurales du charbon actif préparé à partir de différents résidus agricoles et activation à l'aide de H_2SO_4 .

Tableau I.1. Comparaison des propriétés fonctionnelles et structurales du charbon actif préparé à partir de différents déchets agricoles et Activation avec H_2SO_4

Charbon actif	T (°C)	q max (mg.g⁻¹)	Adsorber	Références
coque d'amande	450	1,33	Bleu de méthylène	[19]
coque de noix	500	3,53	Bleu de méthylène	[19]
coque de noisette	600	8,82	Bleu de méthylène	[8]
noyaux d'abricot	450	4,11	Bleu de méthylène	[20]
Euphorbiarigida	500	114,45	Bleu de	[19]

T : température d'activation, q_{max} : capacité d'adsorption maximum.

1.8. Méthodes de caractérisation et appareillages

1.8.1. La spectroscopie infrarouge (IR)

Chapitre I Etude bibliographique

Des techniques de spectroscopie infrarouge sont utilisées pour déterminer les groupements fonctionnels qui permettent de délimiter la structure. Chaque maillon a une vibration caractéristique d'une fréquence bien définie. Le procédé comprend l'irradiation de l'échantillon avec un rayonnement infrarouge. L'absorption se produit lorsque la fréquence du rayonnement correspond à la fréquence vibrationnelle de la molécule exposée. Cela produit un pic d'absorption sur le spectre d'absorption [21].

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructive. Elle permet l'analyse de matériaux organiques et inorganiques. Une grande variété de configurations expérimentales permet la caractérisation de presque tous les types d'échantillons, quel que soit leur état physique ou de surface[22].

Le champ infrarouge, dans lequel se situent les énergies vibrationnelles des liaisons moléculaires, est divisé en trois régions :

- Proche infrarouge : λ 0,8 à 2,5 mm (ou ν = 4 000 à 12 500 cm^{-1}).
- Infrarouge moyen : λ = 2,5 à 25 mm (ou ν = 400 à 4000 cm^{-1}).
- Infrarouge lointain : λ = 25 à 1000 mm (ou ν = 10 à 400 cm^{-1})

Principe

Un faisceau de lumière infrarouge traverse l'échantillon à analyser et la lumière transmise par la cellule qui le contient est diffusée par un prisme ou réseau, qui est le composant principal d'un monochromateur. Grâce au détecteur qui convertit le rayonnement en un signal électrique, il est simplifié avec un amplificateur. (Figure I.8) représente le principe de la spectrophotométrie infrarouge.

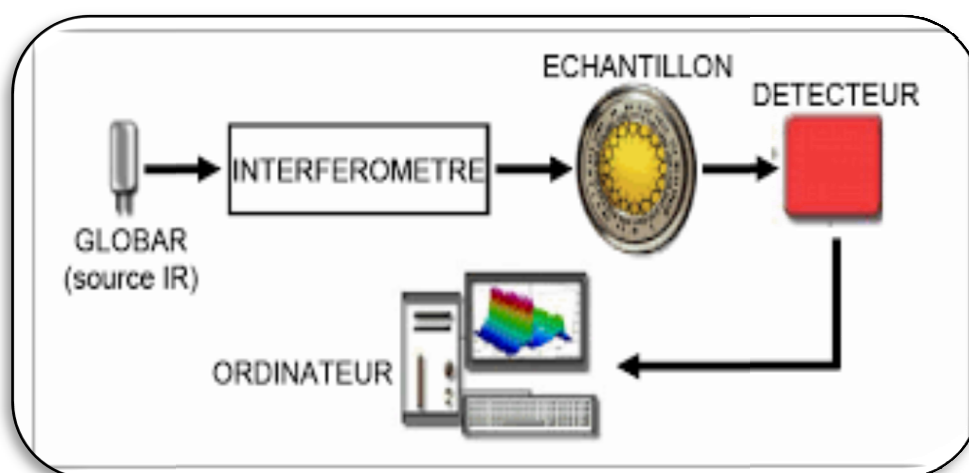


Figure I.6. Principe de la spectrophotométrie infrarouge

I.8.2. La spectromètre UV- visible

La spectrophotométrie UV-Vis est l'une des plus anciennes techniques analytiques instrumentales et constitue la base de nombreuses méthodes souhaitables pour la détermination des analytes traces et semi-traces dans les échantillons.

Selon la loi de Beer-Lambert, l'intensité d'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière, où l'absorbance A est proportionnelle au coefficient d'adsorption spécifique (ϵ) et la longueur du chemin optique (L) à la concentration (C) [23].

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

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

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)

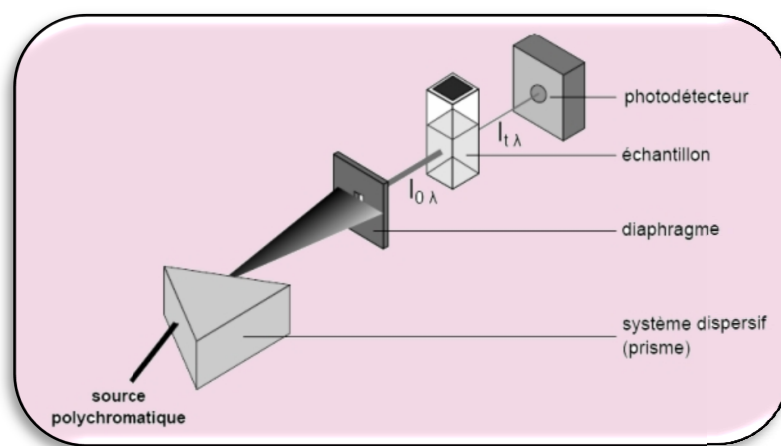


Figure I.7. Principe de la loi d'absorption

➤ Principe

Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine ultraviolet et visible, l'énergie absorbée peut provoquer des perturbations dans la structure électronique des atomes,

Chapitre I Etude bibliographique

des ions ou des molécules. La spectroscopie d'absorption UV-Vis est basée sur la transition des électrons de valence d'un état fondamental (σ , p ou π) à un état excité (antiliant σ^* ou π^*). Cette transition s'accompagne de changements dans les niveaux de rotation et de vibration. Il nécessite une énergie assez forte, correspondant aux longueurs d'onde UV-vis.

Lors de cette transition électronique, l'énergie absorbée dépend de la différence d'énergie entre les deux états, et donc de la longueur d'onde de cette transition selon la relation de Bohr :

I.8.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Microscopie Electronique à Balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est un type de microscopie (anglais) qui permet de générer des images de la surface de l'échantillon. Le principe de l'interaction électron-matière (Figure I.10), qui permet de

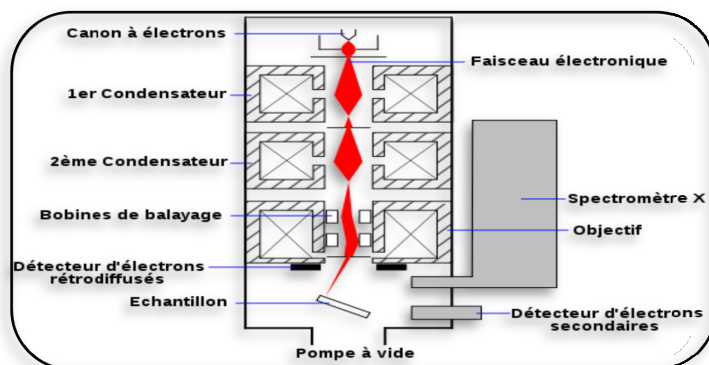


Figure I.8. Microscopie électronique à balayage (MEB)

I.8.4. La méthode BET pour les mesures de surface

La méthode BET utilise des mesures de physisorption de gaz pour déterminer la valeur de "surface" d'un échantillon. Les molécules de gaz peuvent pénétrer entre les particules et dans tous les pores, fissures et textures de surface pour des mesures sur la surface microscopique de l'échantillon. Les échantillons sont généralement sous forme de poudre ou de granules et les résultats sont exprimés en surface ou surface spécifique par unité de masse.

References

- [1] Y. Guo and D. A. Rockstraw, 'Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation', *Bioresource Technology*, vol. 98, no. 8, pp. 1513–1521, May 2007.
- [2] 'K.Belazizia, Adsorption du bleu de méthylène sur différents matériaux activés, en milieu aqueux, 2018'.
- [3] T. Mehdi, 'Etude de la pollution des eaux contaminées par le toluène utilisant l'adsorbant naturel zizyphus lotus', p. 36.
- [4] M. K. Bechki, 'Préparation et caractérisation du charbon actif à partir des noyaux du palmier dattier et des coquilles des noix', p. 134.
- [5] I. Langmuir (1918), 'The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American chemical society* 40, 1361-1402.', May 01, 2002.
- [6] L. Samanni-Vaute, J-L. Fanlo et P.LeCloirec 1993, 'Elimination de l'ammoniac sur divers adsorbants : charbons actifs, tourbes et boues de station d'épuration. *Pollution Atmosphérique*, 103-115.'
- [7] R. Silverstein, F. Webster, D. Kiele, 'Identification spectrométrique de 109 composés organiques, Edition de Boeck et Larciens.a., 2^{ème} édition, p72, 2007'.
- [8] M. Daoud, 'Activation d'un charbon à base de noyaux de jujubes et', p. 8.
- [9] 'W. Chaoui, H. Bousnoubra, M. Benhamza, T. Bouchami, Etude de la pollution des eaux des oueds Seybouse et Mellah (Région de l'Est Algérien), 50 – 56 (2013)'.
- [10] B. Rabia, 'Spécialité : Chimie Option : Matériaux catalytiques et environnement intitulée , p. 201.', p. 201.
- [11] J. F. L. Page, *Catalyse de contact: conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels*. Editions TECHNIP, 1978.
- [12] S. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, J.-J. Ehrhardt, and S. Gaspard, 'Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation', *Journal of Hazardous Materials*, vol. 165, no. 1–3, pp. 1029–1039, Jun. 2009.
- [13] D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons, 1984.

Chapitre I Etude bibliographique

- [14] G. Z. E. A and G. C, 'Etude cinetiques de l'adsorption des colorants de synthese sur un charbon', p. 78.
- [15] F. Rodríguez-reinoso, 'The role of carbon materials in heterogeneous catalysis', Carbon, vol. 36, no. 3, pp. 159–175, 1998.
- [16] T. Wigmans, 'Industrial aspects of production and use of activated carbons', Carbon, vol. 27, no. 1, pp. 13–22, Jan. 1989.
- [17] W. R. Blain, Marina Technology: Proceedings of the Second International Conference, Held in Southampton, UK, 31 March-2 April 1992. Thomas Telford, 1992.
- [18] P. T. Williams and A. R. Reed, 'High grade activated carbon matting derived from the chemical activation and pyrolysis of natural fibre textile waste', Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 71, no. 2, pp. 971–986, Jun. 2004.
- [19] S. Karagoz, T. Tay, S. Ucar, and M. Erdem, 'Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption', Bioresource Technology, vol. 99, no. 14, pp. 6214–6222.
- [20] Ö. Gerçel, A. Özcan, A. S. Özcan, and H. F. Gerçel, 'Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of Euphorbia rigida by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions', vol. 253, no. 11, pp. 4843–4852, Mar. 2007.
- [21] A. Meullemiestre, 'Valorisation des déchets de la filière `` bois `` en deux étapes: isolation des molécules extractibles puis fabrication de charbon actif: cas du pin maritime', p. 244.
- [22] M. Trchova, I. Sapurina, J. Proke, and J. Stejskal, 'FTIR spectroscopy of ordered polyaniline films', in Synthetic metals, 2003, vol. 135–36, pp. 305–306.
- [23] M. B. Djellouli, M. M. Boutahala, and M. S. Nacef, 'Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture.', p. 103.



CHAPITRE II
SYNTHESE ET CARACTERISATION
DES MATERIAUX

Chapitre II

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES MATERIAUX

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, Tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. Choisi de valoriser un déchet végétal qui est les noyaux de Rhamnus, pour produire des charbons actifs à partir de précurseurs renouvelables et moins coûteux afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile.

Ce chapitre décrit le protocole expérimental de la préparation des charbons actifs, leurs caractérisations et l'application à l'adsorption du colorant BM.

II.2. Méthodologie de travail

II.2.1. Précurseur utilisé (Noyaux de Fruit Rhamnus)

Rhamnus est un des arbres connus depuis les temps anciens, et il a plusieurs noms tels que la Suède, et c'est l'un des types de plantes qui appartiennent à la famille du riz Il descend de la disposition des roses, et il peut être classé comme des arbustes du désert, et contient Les feuilles sévères et la longueur de la jambe sont de plusieurs mètres, qui sont largement réparties dans les zones montagneuses et les zones environnantes. Cependant, la région méditerranéenne comprend cette plante.

Il contient des vitamines en particulier : la vitamine C, ainsi que les glycosides et les flavonoïdes. Le noyau est une forme sphérique d'une taille de taille variable, le poids fluctue est d'environ 0,5 g. Il représente environ 50% du poids du fruit total.



Figure II.1. Des fruits Rhamnus

II.2.2. Préparation du charbon actif

La matière première utilisée dans cette étude est le noyau de rhamnus. Le charbon actif est préparé selon le protocole suivant : lavage, séchage, broyage et tamisage suivi d'une activation chimique par H_2SO_4 , et la préparation se fait par pyrolyse à différentes températures.

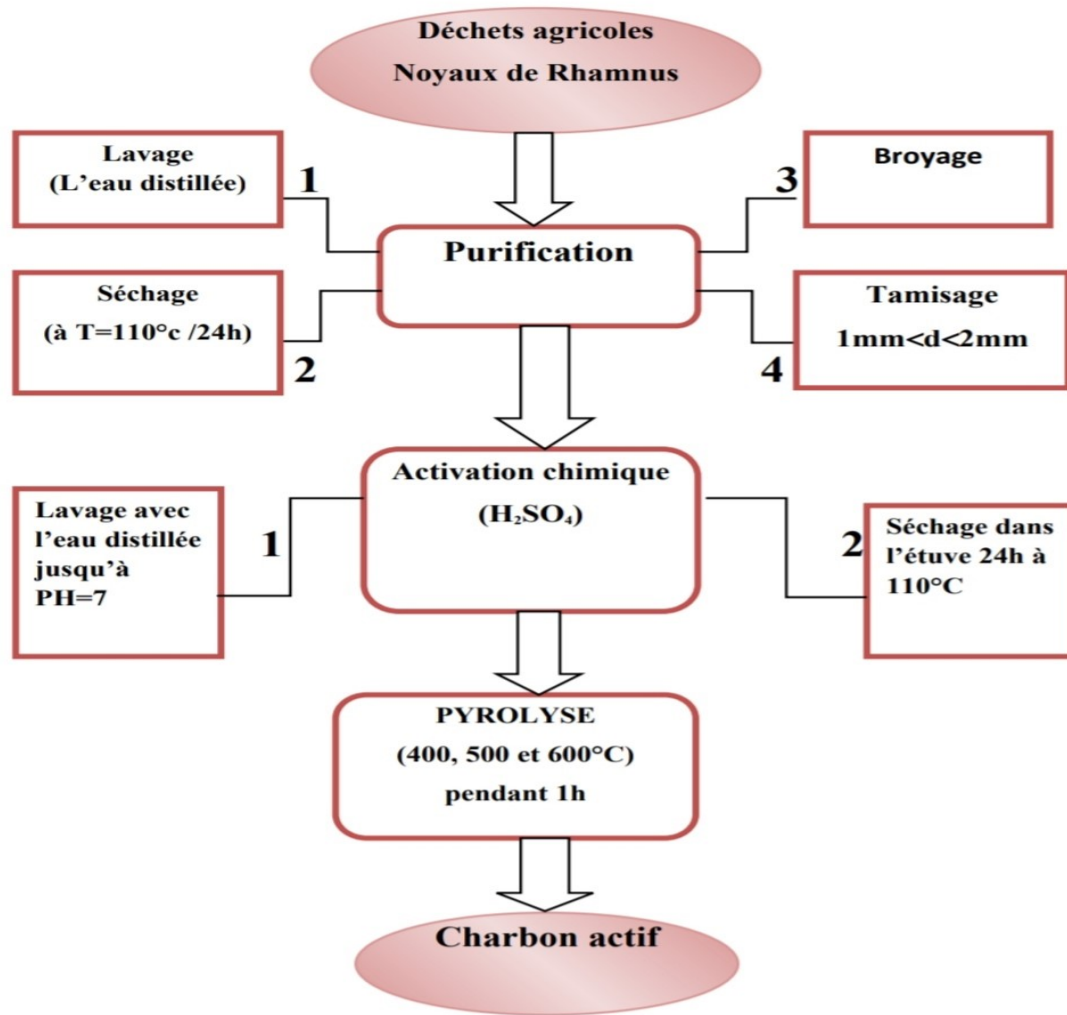


Figure II.2. Protocole de préparation des charbons actif

Le traitement se déroule en quatre étapes physiques : lavage, séchage, broyage et enfin tamisage.

II.2.2.1. Lavage des noyaux

Les noyaux ont été bien lavés pour éliminer toutes les impuretés avec de l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de lavage devienne claire et incolore.



Figure II.3.a) Lavage des noyaux. b) noyaux purs

II.2.2.2. Séchage

Après lavage, les noyaux sont placés dans des creusets puis séchés à l'étuve à 120°C pendant 24 heures.

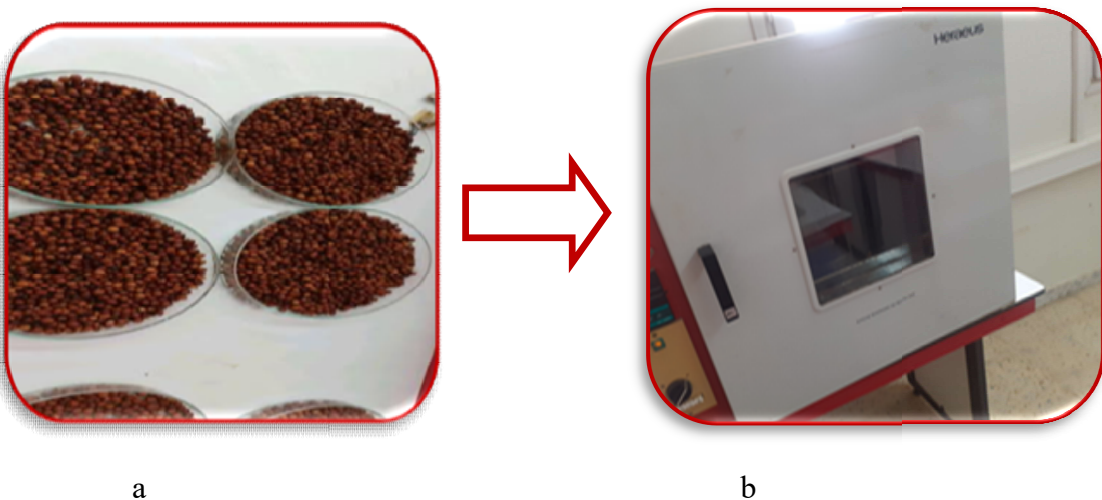


Figure II.4.a) Les noyaux lavés. b) Etuve de marque Heraeus

II.2.2.3. Broyage

Les noyaux ont été broyés à l'aide d'un broyeur mécanique modèle (BOMANN) pour briser les noyaux en petites particules spécifiques.

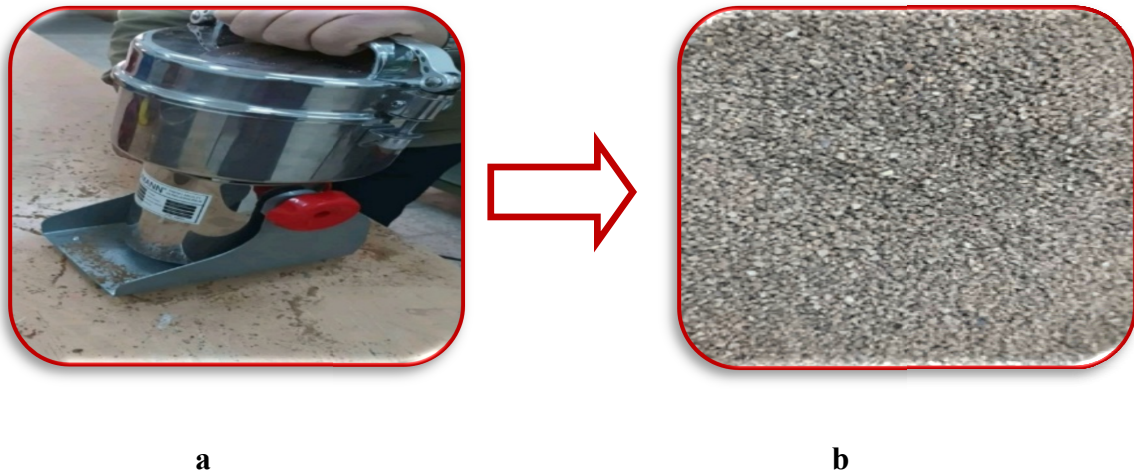


Figure II.5. a) Un broyeur modèle BOMANN. b) Poudre des noyaux

II.2.2.4. Tamisage

Après broyage, nous effectuons le processus de tamisage par tamis à l'aide de tamis de type OUVERTURE (m/m), nous obtenons des parties de particules de différents diamètres $1\text{mm} < d < 2\text{mm}$, la séparation est effectuée à l'aide de tamis.



Figure II.6. Les tamis utilisés

II.2.2.4. Activation chimique

Les grains sont imprégnés à température ambiante d'une solution de travail H_2SO_4 de 1M avec le rapport 1/1 avec agitation, les particules ont été lavés à l'eau distillée et solution de NaOH (1M) jusqu'à obtention d'un pH neutre. Ensuite, ils ont été séché dans l'étuve à une température de (110°C) pendant 24 heures.

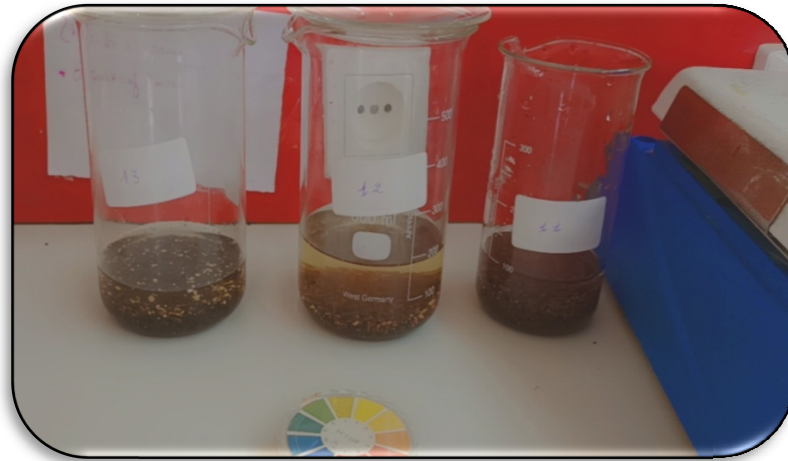


Figure. II.7. L'activation chimique

II.2.2.4. Pyrolyse

Cette étape est nécessaire pour convertir la matière première en charbon actif à différentes températures (400°C, 500°C et 600°C) dans un four Napertherm où la température a été progressivement élevée jusqu'au point final de carbonisation pendant 1 heure à une vitesse de chauffage (10°C/min).

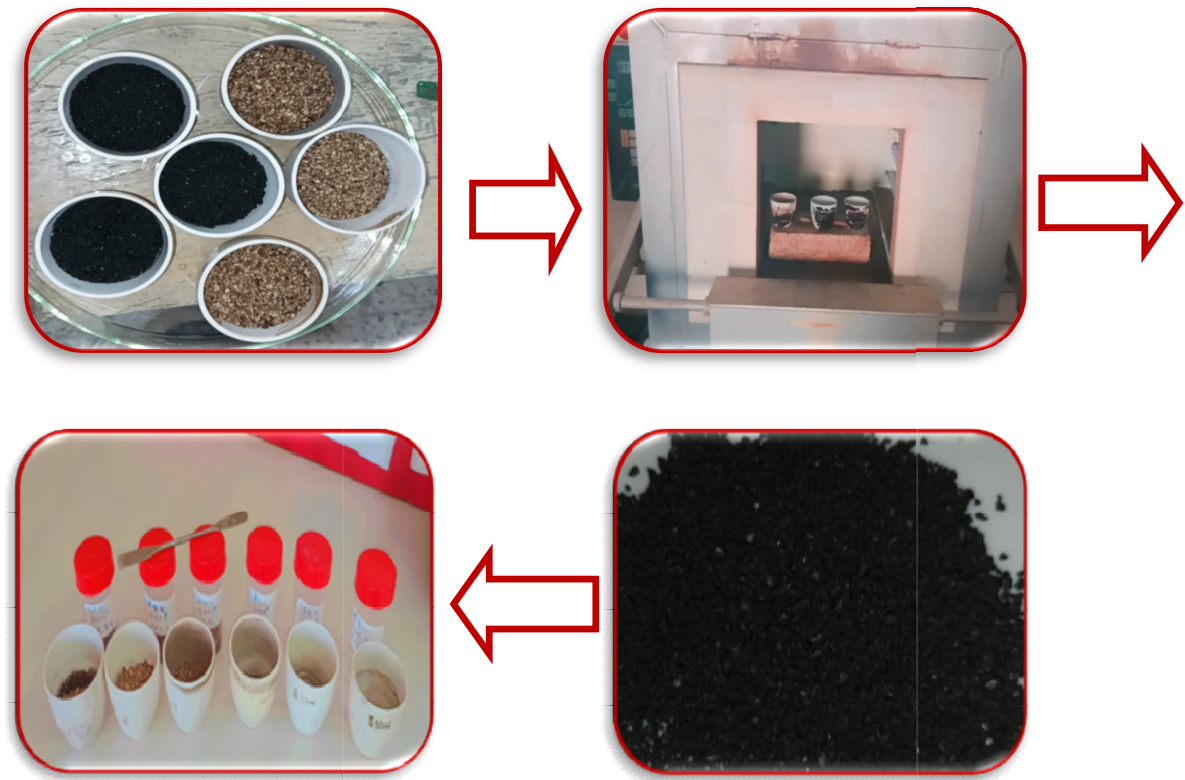


Figure. II.8.Charbon actif préparé

Le charbon actif préparé à partir des noyaux de Rhamnus par activation chimique est signifiés par les abréviations suivantes :

- **CA-400°C** :Le charbon actif activé avec l'acide sulfurique, carbonisé à la température 400°C pendant une heure.
- **CA-500°C** :Le charbon actif activé avec l'acide sulfurique, carbonisé à la température 400°C pendant une heure 500°C pendant une heure.
- **CA-600°C** : Le charbon actif activé avec l'acide sulfurique, carbonisé à la température 600°C pendant une heure.

II.3. Caractéristique physico-chimique du charbon Actif

II.3.1. Le rendement

L'activation chimique génère du charbon actif avec un meilleur développement des pores. Le produit de synthèse du charbon actif est le rapport pondéral du charbon actif.

m_0 : poids du grain sec avant pyrolyse

m_1 : poids du charbon actif (après pyrolyse)

$$\text{Rendement \%} = (m_1 / m_0) \times 100$$

Tableau II.1. Les rendements de synthèse des charbons actifs

Échantillon	Rendement (%)
CA-400	47.03
CA-500	37.94
CA-600	28.56

Les rendements de la synthèse de charbon actif obtenue à partir du processus de calcination, donnée dans (tableau II.1). La production de synthèse de charbon actif préparé se situe entre 28,56 et 47,03 % pour une température de 400°C ; 500°C et 600°C. En comparant les échantillons calcinés à différentes températures, il a été noté que lorsque la température de pyrolyse augmente, la valeur de rendement diminue, il a donc été conclu que la décomposition des noyaux terrestres augmente avec l'augmentation de la température.

II.3.2. Le « Burn-off »

Le Burn-off représente la perte de masse des noyaux saturés imprégné par l'acide H₂SO₄ due au traitement thermique à l'étape d'activation[1].

$$\text{Burn-off (\%)} = [(m_i - m_f) / m_i] \times 100$$

Tableau.II.2.Perte de masse (Burns-off) du charbon actif

Échantillon	Masse initiale(g)	Masse finale(g)	Burn-off (%)
CA-400	8.9	4.186	52.96
CA-500	8.9	3.397	61.83
CA-600	8.9	2.542	71.43

Les pertes de masse (Burn-off) dues au traitement thermique (Tableau II.2) sont dans l'ordre de grandeur environ (52.96% et 71.43%). Il augmente légèrement avec l'augmentation de la température, indiquant que l'activation est due à une réaction acide avec l'acide H₂SO₄ avec le précurseur, ce qui limite la perte de masse volatile.

II.3.3. 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 [1].

- **Mode opératoire**

$$H(\%) = ((m_0 - m_f) / m_0) \times 100$$

m_0 : Pesage avant séchage en grammes.

m_f : poids après séchage en grammes.

Tableau. II.3. Teneur en humidité du charbon actif

Absorbants	H (%)
CA-400	20
CA-500	20
CA- 600	10

II.3.4. Détermination de 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**

L'échantillon est pesé. Ensuite, il est rempli d'une masse de charbon actif (g). Jusqu'à ce qu'il occupe un volume de V (cm³) alors Repesé. La relation suivante permet de déterminer la densité apparente. Conséquences (tableau II.4).

$$d = m/v \text{ (g/ml)}$$

m : la masse de la substance.

V : le volume qu'elle occupe.

Tableau II.4. La densité apparente du charbon actif.

Échantillon	d(g/ml)
CA- 400	0.523
CA-500	0.485
CA- 600	0.423

II.4. Étude par spectroscopie infrarouge (FTIR)

L'étude par spectroscopie-infrarouge (FTIR) des charbons actifs ont été réalisées sur un spectromètre FTIR-8400S à la température ambiante (nombre d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1}).

Les échantillons sont sous forme de pastille, préparés à base de KBr (0,2g) avec une quantité de charbon actif (0,001g).

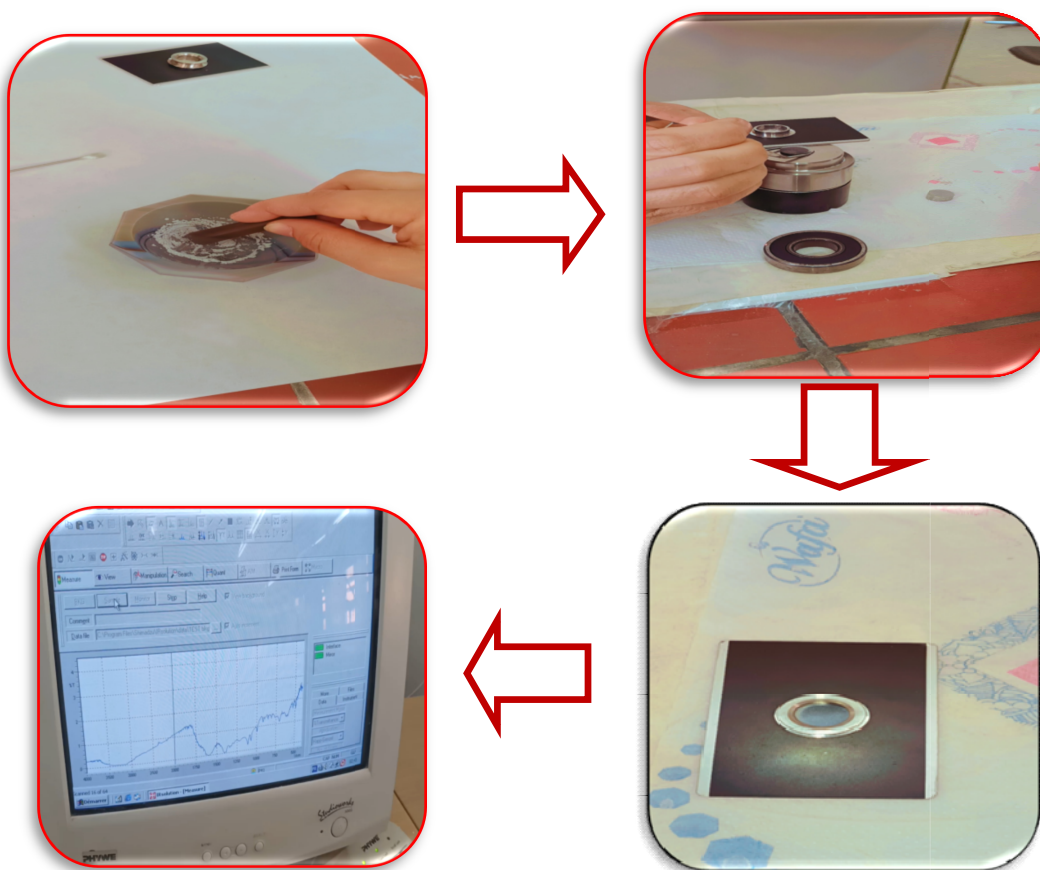


Figure .II.9. Protocole de l'obtention d'un spectre IR

II.4.1. Spectre infrarouge du matériau brut

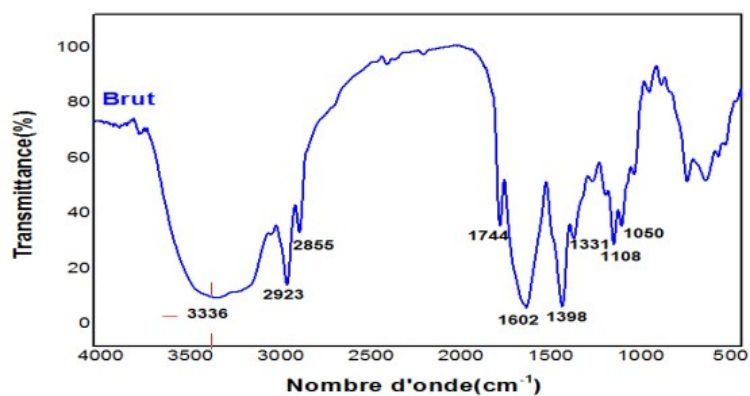


Figure II.10. Spectre Infrarouge (FTIR) de l'échantillon brut REF

II.4.2. Activé avec de l'acide sulfurique H₂SO₄

Échantillons (CA-400°C, CA-500°C, CA- 600°C).

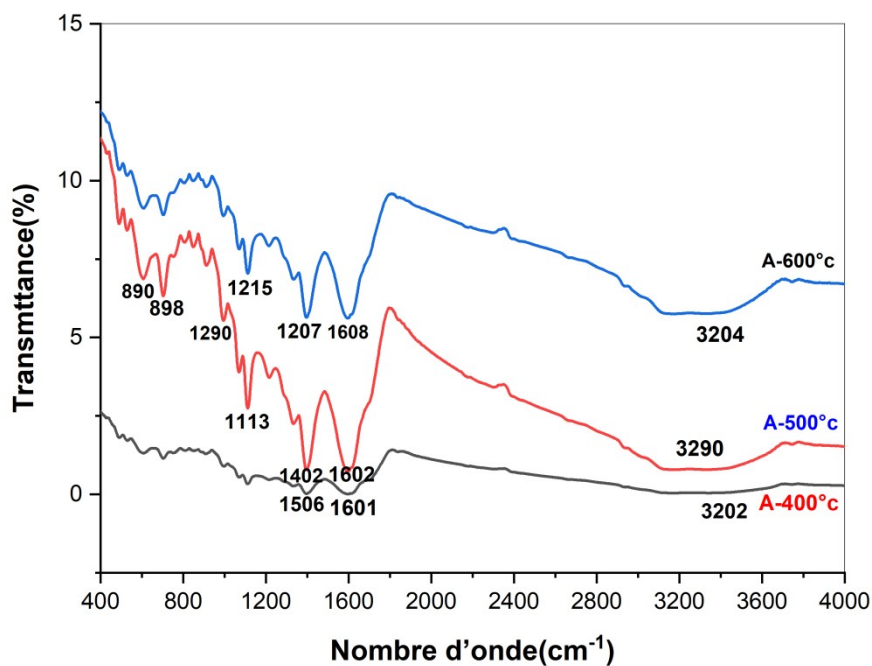


Figure II.11. Spectre Infrarouge (FTIR) de l'échantillon

Tableau .II.5.Caractéristiques des charbons actifs(Brut,CA400°C,CA500°C,CA600°C)analysés par spectroscopie infrarouge (FTIR)[2-3]

Echantillons	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)		Liaisons
	Dans ce travail	Dans le bibliographie	
Brut	3330	3300-3650	OH pour les alcools et large pour les acides.
	2923-2843	2800-3300	C-H (vibration de valence dans les aliphatiques, oléfines).
	1744	1700-1725	Dans les carbonyles et les acides carboxyliques.
	1393-1331	1375-1450	C-H déformtion(CH ₃).
	1108-1050	1300-1000	C-O dans les éthers, alcools et esters.
CA-400°C	3202	3300-3650	OH pour les alcools et large pour les acides.
	1601-1506	1050-1400	C=C dans les cycles aromatiques.

CA-500°C	3290	3300-3650	OH pour les alcools et large pour les acides.
	1602	1900-1600	Vibrations de valence dans les substances carbonylées.
	1402	1450-1000	C-O-C dans les éthere.
	1290	1050-1400	Vibration de déformation OH et C-H dans les hydroxyles, acides, phénols, oléfines, méthyles.
	1113	1160-1000	-CH ₂ , -CH ₃ vibration de déformation (dans les éthere, hydrocarbures).
	898-890	690-840	Vibration de Déformation angulaire (C-H).
CA-600°C	3204	3300-3650	OH pour les alcools et large et faible pour les acides.
	1608	1900-1600	C=O vibrations de valence dans les substances carbonylées.
	1207-1215	1050-1400	Vibration de déformation OH et C-H dans les hydroxyles, acides, phénols, oléfines, méthyles.

II.5. Étude par MEB

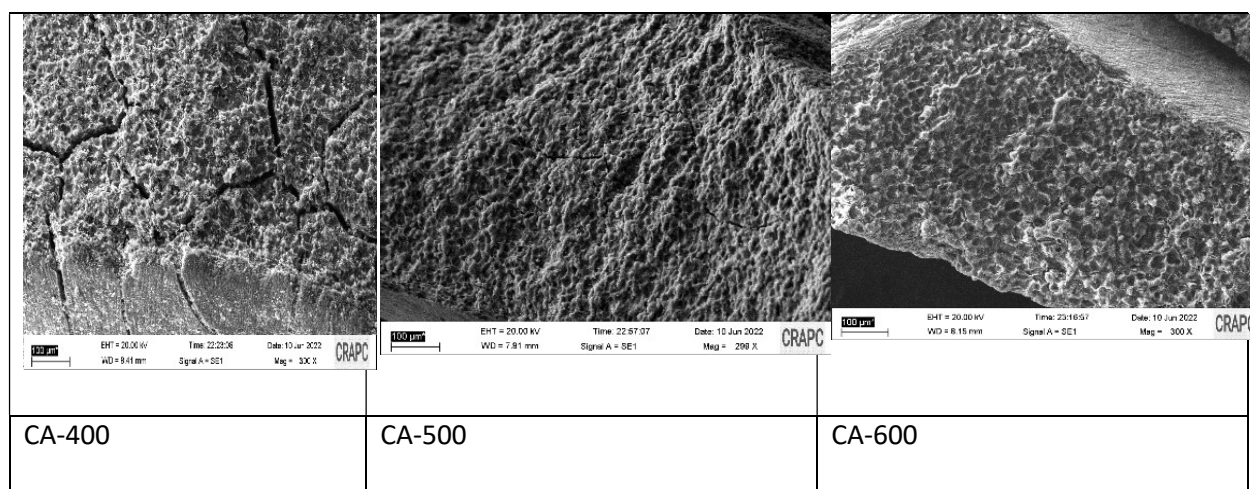


Figure .II.12. Microscope électronique (MEB)

Les résultats du (CA-600 C°) nous montrent que c'est un charbon efficace car il contient de nombreux pores proches et semi-organisés Ce sont les sites actifs dans lesquels se déroule le processus d'adsorption. Comparé à (CA-400 C°, CA-500 C°), il a des pores espacés irréguliers

II.6. Etude de l'adsorption d'un polluant sur charbon actif

II.6.1. Adsorption par bleu de méthylène

- **Traçage de la courbe d'étalonnage pour le bleu de méthylène**

La courbe d'étalonnage a été obtenue par mesure avec un spectrophotomètre UV-visible de marque ilien, à la longueur d'onde d'absorption maximale du BM (664 nm) mesuré par le même spectrophotomètre UV-visible. Absorbance en fonction des concentrations des solutions aqueuses filles, obtenues à partir d'une solution mère déjà préparée (20 mg/L) afin de déterminer la courbe de titrage.

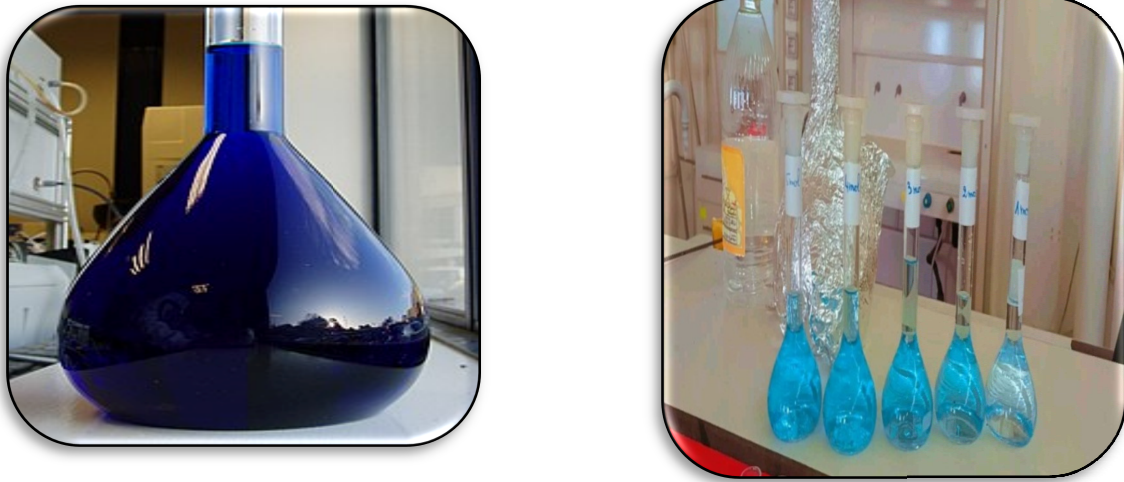


Figure II.13. Solution mère et solutions filles du bleu de méthylène

On détermine la courbe d'étalonnage (Figure II.14), en mesurant par spectrophotomètre UV-visible à 664 nm, les absorbance (A) = f (concentrations des solutions aqueuses de BM)

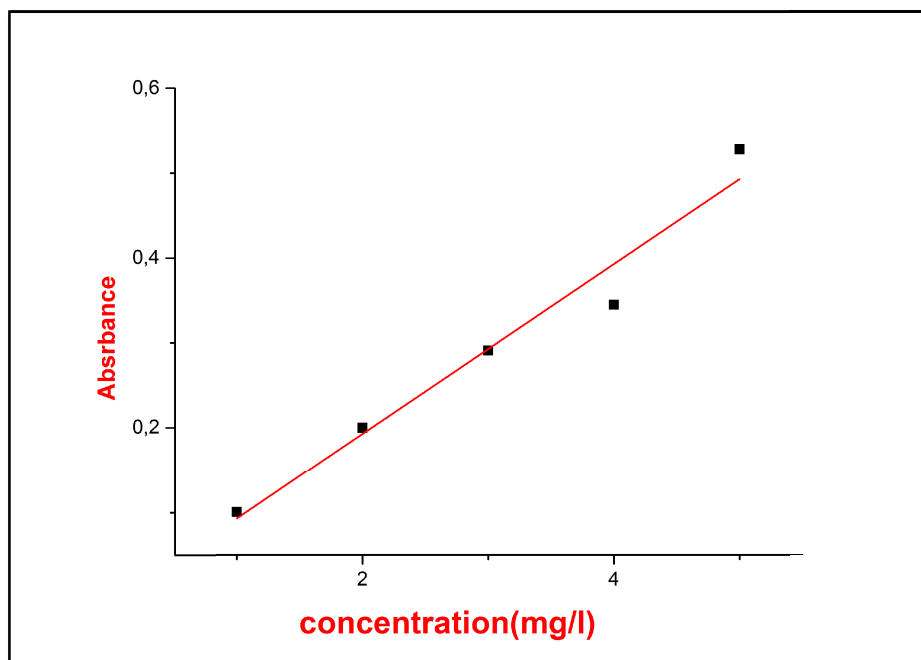


Figure. II.14. La courbe d'étalonnage pour l'adsorption de BM

- Test d'adsorption de BM sur le charbon actif (Effet de temps de contact)

Afin d'estimer l'influence du paramètre de temps de contact entre charbon actif et solution du BM sur l'élimination de ce dernier, on introduit une masse de (0.05g) de l'adsorbant dans 100 ml de solutions du bleu de méthylène de concentrations (1 mg/L) La température est maintenue constante (température ambiante), la vitesse est fixée. Cette étude a été réalisée entre 10 minutes et 70 minutes. A l'issue de chaque essai (chaque 10 min), l'analyse des filtrats au moyen du spectrophotomètre UV-Visible permet la détermination de la concentration résiduelle du BM étudié.

II.6.2. La capacité d'adsorption

- **Le rendement d'élimination**

Taux d'élimination (Rendement d'absorption) est calculé par l'équation suivante .

$$\mathbf{R\ (\%) = ((C_0 - C_e) / C_0) \times 100}$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbant (mg/L).

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg/L).

- **Influence du temps de contact sur le rendement d'élimination du bleu de méthylène**

L'effet du temps de contact a été étudié dans des conditions expérimentales après : volume = 50 ml, masse de charbon M = 0,5 g, $C_0 = 20$ mg/L. Les résultats obtenus sont dans la Figure. II.15.

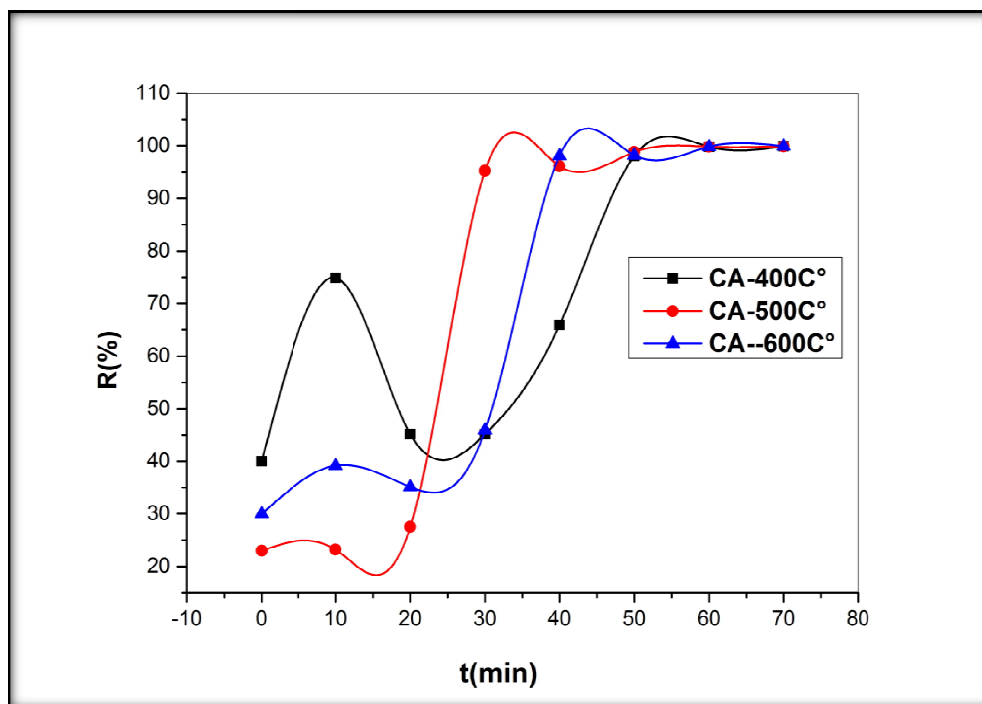


Figure II.15. L'influence du temps sur l'élimination (bleu de méthylène)

Les résultats ont montré que l'équilibre est atteint 50 min. Il faut noter que l'efficacité d'adsorption des polluants donne de meilleurs résultats à travers le temps.

- **L'influence de la masse sur l'élimination (bleu de méthylène)**

Une étude de l'effet de masse est menée sur l'absorption bleu du méthylène est menée dans des circonstances L'étude expérimentale suivante :

Volume de la solution de BM est de 50 ml, masse de charbon varie comme suite (0.1g,0.2g,0.3g,0.4g,0.5g,0.6g) et $C_0 = 20 \text{ mg L}$. les résultats obtenus sont présentés dans les graphes de la Figure II.16:

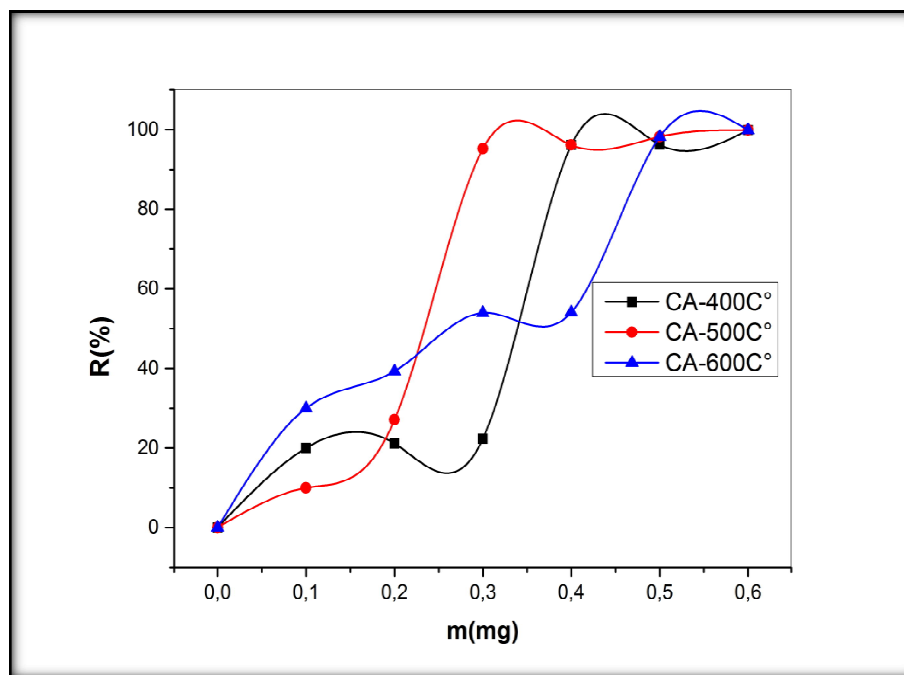


Figure. II.16. L'influence de la masse sur l'élimination du bleu de méthylène

Il nous donne la quantité de BM adsorbée à l'équilibre en fonction de la masse de l'adsorbant. Dans tous les cas, le pourcentage d'élimination du bleu de méthylène augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente. Une augmentation de la masse de l'adsorbant entraîne une augmentation de la surface spécifique et donc du nombre de sites d'adsorption disponibles, augmentant ainsi la quantité de colorant adsorbé.

- **L'influence de la concentration sur l'élimination (bleu de méthylène)**

Une étude de l'effet de la concentration sur l'absorption du bleu de méthylène est menée dans des circonstances expérimentales suivantes :

Taille = 50 ml, masse de charbon $M = 0,5$ g et $C_0 = (5, 10, 15, 20)$ mg / l.

Les résultats de l'effet de la concentration sur l'absorption du bleu de méthylène ne sont pas satisfaisants.

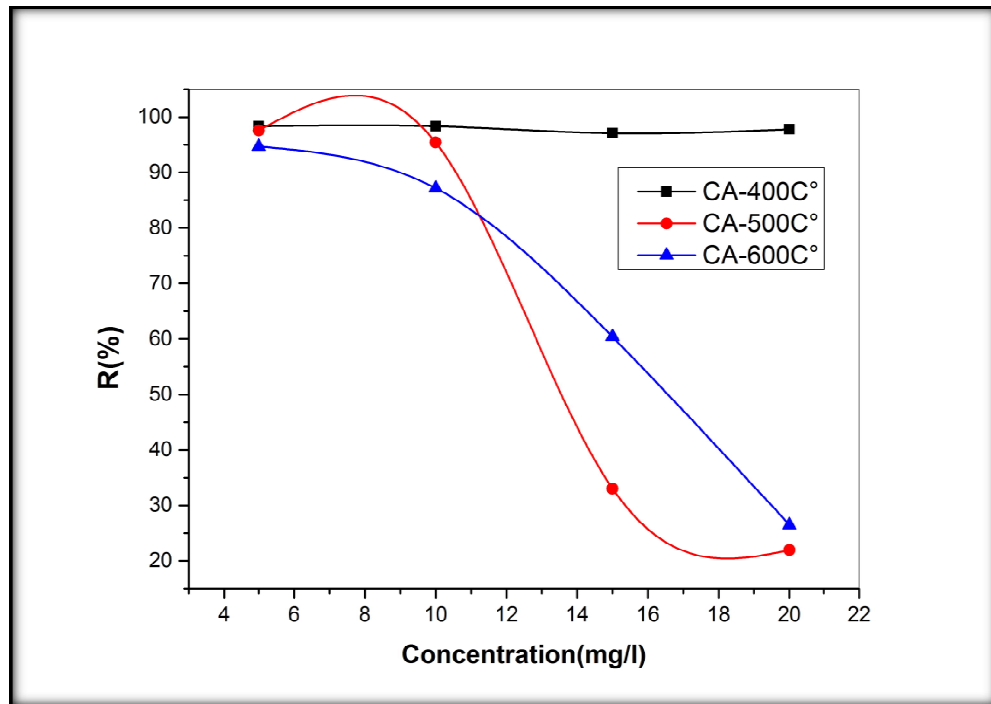


Figure II.17. L'influence de la concentration sur l'élimination (bleu de méthylène)

Les résultats ont montré que la capacité d'adsorption du charbon actif diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant.

Reference

[1] H.Boehm 1966,Chemical Identification of Surface Groups, Academic Press: London, 179-274.

[2] الدكتور الصفار، الطرق الاليفية لتحليل الكيمياء. ديوان المطبوعات الجامعية، 1991 ص

[3] MJ,Prauchner, F.Rodriguez-Reinoso, 2008. Preparation of granular activated carbons for adsorption of natural gas, Microporous Mesoporous Mater, 109(13): 581-584.



CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

La pollution de l'eau avec des matières organiques est un problème mondial, et les pays du monde sont mis en œuvre la nécessité de protéger la qualité de l'environnement et d'autres travaux pour trouver des solutions économiques, sociales et environnementales.

Le but de notre étude était de se débarrasser des polluants organiques en préparant les charbons actifs des noyaux de Rhamnus activés chimiquement en utilisant (H_2SO_4) et est calciné à différentes températures (400°C, 500°C, 600°C) afin d'obtenir un produit applicable pour changer les violations industrielles (éliminer les couleurs des couleurs des couleurs BM).

Les tests d'adsorptions ont permis de constater que, 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 50 minutes, Le charbon actif est le meilleur adsorbant à faible concentration. Le charbon actif idéal pour une meilleure adsorption CA-600.

Le revenu obtenu en absorbant le méthylène peut atteindre 28,56% - 47,03% . Malgré les méthodes modestes utilisées, nous pouvons aujourd'hui fabriquer du charbon actif en Algérie avec des déchets agricoles, et donc nous atteindrons un double objectif la valeur et produire des coûts plus bas.