

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
الكيمياء الصناعية : قسم

Mémoire présentée en vue de l'obtention
du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Option : Génie d'environnement

**FABRICATION ET APPLICATION DU CHARBON ACTIF
(CARBONE ACTIVÉ) A PARTIR DES NOYAUX DES DATTES**

Présenté par :
Boukhari Brahim

Devant le jury composé de :

Président : Dr. Ben Nadji Nedjma

Encadreur : Dr. Chebbi Rachid

Examineur : Dr. Fadhel Amar

Promotion Juin 2015

Remerciements

Avant toute chose, nous remercions le bon Dieu le tout puissant, pour le courage qu'il nous a donnée de force pour mener ce travail jusqu'à la fin.

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance, ma haute considération et mon profond respect à mon encadreur, **Monsieur le Docteur Chebbi Rachid**, qui m'a guidé et encouragé au cours de ce travail, également pour sa gentillesse, sa disponibilité et sa patience.*

*Je tiens à témoigner toute ma gratitude à **Madame Ben Nadji Nedjma** qui nous a fait l'honneur d'accepter la présidence de ce jury de mémoire.*

*Il est pour moi un honneur de remercier **Mr Fadhel Amar** d'avoir accepté de juger mon travail. Je lui en suis très reconnaissante de même que pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent aussi à tous les personnes qui ont participé de près ou loin à la réalisation de ce travail et je cite en particulier **les responsables de laboratoire de département d'agronomie**.*

*Enfin merci à **Mes parents**, pour leur soutien continu durant mes longues études.*

Dédicaces

Je dédie le fruit de mon modeste travail à :

*Mes très chers parents qui se sont dévoué corps et âmes pour
me voir réussir dans ma vie que dieu les gardent,*

Mes frères,

Mes sœurs,

*Tous ceux qui m'ont encouragé et soutenu durant les périodes les
plus pénibles avec tant d'amour.*

À tous mes amies surtout : Mouhammed, Zakaria, Islam

Et À tout la promotion de génie de procédé 2014/2015

SOMMAIRE

Remerciement

Dédicace

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale

Chapitre I

Introduction.....	2
I.1. Définition du noir de carbone.....	3
I.2. Extraction du noir de carbone.....	4
2.1 Procédé Fabrication du noir de fumée.....	4
2.2 Fabrication du noir de carbone par fourneau.....	4
2.3 Fabrication du noir d'acétylène	4
2.4 Fabrication du noir de tunnel	4
2.5 Fabrication du charbon à partir de la biomasse.....	4
2.5.1 Définition de la biomasse	4
2.5.2 La préparation du charbon à partir de la biomasse.....	5

Chapitre II

Introduction.....	6
II.1. Définition de charbon actif	6
II.2. Transformation de charbon vers charbon actif	7

2.1 Matières premières	7
2.1.1 Origine végétale	7
2.1.2 Origine animale.....	7
2.1.3 Origine minérale.....	7
2.2 Préparation du charbon actif.....	8
2.3 Activation	9
2.3.1 Activation physique	9
2.3.2 Activation chimique.....	10
II.3. Obtention du charbon et charbon active à partir de la biomasse (noyaux d'olive)	10
3.1 Purification.....	10
3.2 Activation	11
3.2.1 Activation avec le chlorure de zinc	11
3.2.2 Activation avec l'acide phosphorique.....	11
3.2.3 Activation avec l'hydroxyde de sodium.....	12
II.4 Utilisation du noir de carbone et carbone active.....	12
4.1 Utilisation du noir de carbone	12
4.2 Utilisation de charbon actif.....	13
4.2.1 Utilisation du charbon active de point de vue extraction et élimination de métaux, élimination des colorants	13
4.2.2 Utilisation sur les piles à combustible.....	14

II.5 Les avantages et les inconvénients	
5.1 Les avantages et les inconvénients de noir de charbon	15
5.2 Les avantages et les inconvénients de charbon actif.....	16
 Chapitre III	
Introduction	17
 III.1. Fabrication et application du charbon actif à partir des noyaux des dattes.....	
1.1. Matière première	18
1.2. Matériels utilisés.....	18
1.3. La méthodologie de préparation du charbon à partir des noyaux des dattes.....	18
1.4. Activation du noir du carbone.....	20
1.4. a Activation chimique par l'acide phosphorique (H_3PO_4).....	20
1.5. Lavage de charbon actif (noir du carbone actif)	21
 III.2. Caractérisation du charbon et du charbon actif par X-Ray Diffraction (XRD).....	
III.3. Application du charbon actif fabriqué à partir des noyaux des dattes	25
3.1. Procédé d'adsorption.....	25
3.2. Utilisation du charbon actif	26
3.3. Procédé d'agitation	29
3.4. Procédé de décantation	30
3.5. Procédé de filtration	30

III.4. Résultat et discussion 33

Conclusion

LIST DES TABLEAUX

LES TABLES	TITRES	PAGES
Tab. 3.1	Différentes volumes d'activant chimique (H_3PO_4)	20
Tab. 3.2	Quelques caractéristiques de colorant (bleu de méthylène)	26
Tab. 3.3	Les différentes concentrations de bleu de méthylène	28
Tab. 3.4	pH de différentes concentrations de bleu méthylène	28
Tab. 3.5	Les valeurs de pH après la dussions de charbon actif	28
Tab. 3.6	Etalonnage de différentes concentrations	31
Tab. 3.7	Taux et rendement d'adsorption du CA sur le bleu méthylène	32

Liste des figure

LES FIGURES	TITRES	PAGES
Figure 1.1	Vue en coupe d'une particule de noir de carbone	3
Figure 2.1	Noir de carbone Vulcan XC-72 R	6
Figure 2.2	Les étapes de la transformation du charbon actif	8
Figure 2.3	Schéma et principe de fonctionnement d'une pile à combustible	15
Figure 3.1.a	Echantillons des dattes cultivés de la région d'Oumache	18
Figure 3.1.b	les noyaux extraits des dattes	18
Figure 3.2	Schéma des étapes de fabrication de noir de carbone à partir des noyaux des dattes (ND)	19
Figure 3.3.a	Les creuser présente avec différentes concentration de l'activant dans le four	21
Figure 3.3.b	Four à moufle utilisé pour l'activation du noir de carbone	21
Figure 3.4	Schéma présente les étapes d'activation du charbon (Noir du carbone)	22
Figure 3.5.a	Présente le XRD pour le charbon non actif	23
Figure 3.5.b	Présente le XRD pour le charbon actif utilise H_3PO_4	23
Figure 3.6.a	Présente le XRD pour le charbon actif avec une concentration de bleu méthylène	24
Figure 3.6.b	Présente le XRD pour le charbon actif commercial	24
Figure 3.7	La solution mère de bleu de méthylène utilise avec le charbon actif	26
Figure 3.8	Les deux échantillons après l'agitation	27
Figure 3.9	Charbon actif avec différent activation après la décantation	27

Figure 3. 10	Système d'agitation utilise pour différent concentration de bleu méthylène	29
Figure 3. 11	Tableau de programmation montre la vitesse d'agitation	29
Figure 3. 12	Absorbance de BM par le CA après l'agitation et décantation	30
Figure 3. 13	Procédé de filtration de CA à partir de bleu de méthylène.	30
Figure 3. 14	La courbe d'étalonnage du bleu méthylène utilise	31
Figure 3. 15	Effet de la concentration initiale de bleu méthylène sure taux d'adsorption du CA	32

Liste des abréviations

BM	Bleu de Méthylène
CA	Charbon Actif
C_i	Concentration Initial
C_f	Concentration Final
ED	Eau déminéralisée
ND	Noyaux des Dattes
V_i	Volume initial
V_f	Volume final

Introduction générale

Introduction générale

De nos jours, la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons activés à partir de matières non classiques, en particulier à partir des déchets végétaux.

Les matières premières servant de précurseurs sont d'origines variées :i) dérivé ligno-cellulosiques (les bois, les coques de noix de coco, Les coques d'amandes de noisettes et de noix, les noyaux d'abricot, pulpe de pomme, les noyaux de pêches ainsi que les noyaux d'olives, les noyaux des dattes.

Une quantité importante de noyaux de datte sont générées chaque année et constituent une source significative de déchets agricoles. De tels sous produits correspondants à cette perte sont pourtant susceptibles de présenter un intérêt économique non négligeable. Il s'avère, ainsi, important de valoriser de tels déchets.

Dans le second chapitre de ce mémoire, nous abordons l'étude de l'élaboration du charbon (la carbonisation, la pyrolyse) et les différents types d'activation en plus l'utilisation du charbon actif.

Dans le but de valoriser les matériaux locaux en charbon actif à partir des noyaux des dattes provenant d'une usine de pâtes du sud Algérien de la localité de Biskra. Notre contribution consiste à la valorisation de ces déchets végétaux (noyaux de dattes) et l'étude de leur pouvoir adsorbant vis-à-vis des colorants notamment, le bleu de méthylène.

Chapitre I :

Evolution du charbon

Introduction

Le charbon est un terme générique qui désigne un ensemble de combustibles solides de compositions et de pouvoir calorifiques très variés. Ces combustibles ont en commun une origine végétale et quatre composants en proportion variable : une matière carbonée, de l'eau, des gaz et une phase pierreuse.

Le charbon a été le combustible quasi unique de la révolution industrielle du 19^{ème} siècle avec le développement du moteur à vapeur et l'accroissement des besoins de l'industrie sidérurgique. Depuis, le pétrole puis le nucléaire et le gaz sont venus compléter l'arsenal énergétique disponible et, aujourd'hui le charbon ne représente plus que 25% de l'approvisionnement en énergie primaire de la planète. La production de charbon mondiale est de 3,5 milliards de tonnes auxquelles s'ajoutent 900 millions de tonne de lignite. 50% du charbon produit sert à la production d'électricité, 16% à la sidérurgie, 5% aux cimenteries. Le solde, 29%, au chauffage et aux autres industries, dont la carbochimie. Les réserves sont considérables, de l'ordre de 1000 milliards de tonnes, soit 250 ans de consommation au rythme actuel, mais leur exploitation future pourrait être fortement concurrencée par l'existence d'autres sources d'énergie moins gourmandes en main d'œuvre et donc peut être moins onéreuses à terme, ainsi que par les limites imposées aux émissions de gaz à effet de serre. Il reste que le charbon demeure irremplaçable pour certaines de ses applications, pour la réduction du minerai de fer en haut-fourneaux ou la carbochimie par exemple. Le charbon reste le premier producteur d'électricité malgré le handicap constitué par une teneur en hydrogène de 4% inférieure à celui des produits pétroliers, qui a pour conséquence une émission de CO₂ plus importante pour un même pouvoir calorifique. Des solutions existent, et sont progressivement mise en œuvre, pour réduire de façon très significative les rejets polluants [1].

Actuellement, le noir de carbone est la particule conductrice la plus utilisée dans l'élaboration des composites et des polymères conducteurs (CPC), en raison de son prix de revient relativement faible, et de sa faible densité. Le noir de carbone se présente sous la forme d'une poudre constituée de particules. A l'échelle nanométrique, les particules de noir de carbone sont des masses sphéroïdales constituées par des atomes de carbone ayant une organisation plus ou moins graphitique comme elle est présentée dans la figure suivante.



Figure 1.1. Vue en coupe d'une particule de noir de carbone.

Pour des raisons historiques, le noir de carbone a d'abord été considéré comme une forme de suie, ce qu'il n'est plus ; d'ailleurs, les anglophones distinguent le charbon black (noir de carbone) et le black charbon (désignant plutôt la suie). Bien que tous deux soient obtenus par décomposition thermique ou par combustion partielle de matières contenant du carbone, la suie se distingue du noir de carbone de plusieurs façons :

- le noir de carbone, plus homogène et plus fin que la suie, présente des nodules dont la surface est plus lisse que les nodules trouvés dans la suie ; il est aujourd'hui produit en conditions contrôlées pour répondre aux besoins industriels ; la suie, souvent grasse, est plus épaisse et plus hétérogène que le noir de carbone ; elle est essentiellement un sous-produit indésirable formé par une combustion incomplète dans des conditions non contrôlées (ex. : fioul des moteurs Diesel, fumée de feux de bois et de charbon) ; elle contient des taux de goudrons, de cendres et d'impuretés plus élevés que le noir de carbone (jusqu'à 50% voire plus, extractibles par solvant) [2].

I.1. Définition du noir de carbone

Le noir de carbone c'est un composé organique qui prend la forme amorphe. Il n'a pas d'odeur, est massivement produit par l'industrie de la pétrochimie, par combustion incomplète d'hydrocarbure (ex. : produits pétroliers lourds comme le goudron de houille) ou d'huile végétale; la capacité mondiale était de plus de 10 millions de tonnes en 2005. Les différents noirs de carbone se présentent sous forme de poudres constituées de particules sphériques de 10 à 500 nm, qui forment des agrégats de 100 à 800 nm ; ces agrégats peuvent

former des agglomérats de 1 à 100 μm ou être transformés en granules de 0,1 à 1 mm [3].

I.2. Extraction du noir de carbone

Ils existent plusieurs procédés de fabrication de noir de carbone.

2.1. Procédé Fabrication du noir de fumée

Initialement produit en Chine par combustion incomplète dans des lampes à huile destinées à fournir le pigment de l'encre de Chine, en 1912 on a découvert ses qualités exceptionnelles de renforcement des pneumatiques en caoutchouc ; (particules de 50–100 nm de diamètre) [4,5].

2.2. Fabrication du noir de carbone par fourneau

Obtenu par combustion incomplète de gaz naturel ou de résidus pétroliers lourds, est la forme la plus commercialisée (95%), (particules de 10–80 nm de diamètre) [4,5].

2.3. Fabrication du noir d'acétylène

Obtenu par craquage de l'acétylène {des températures de plus de 2000°C, est un des noirs de carbone les plus purs, il possède un caractère conducteur marqué, et il présente une très forte agrégation, (particules de 35–70 nm de diamètre) [4,5].

2.4. Fabrication du noir de tunnel

Produit par combustion incomplète de gaz naturel vers la fin du 19^{ème} siècle, n'est pratiquement plus fabriqué actuellement. C'était la forme la plus commercialisée au début du 20^{ème} pour le caoutchouc et les pigments (sa production est actuellement interrompue sauf en Allemagne). Ses particularités : granulométrie très fine, faible degré d'agrégation, taux élevé de substances volatiles (environ 5%), (particules de 10–30 nm) [4,5].

2.5. Fabrication du charbon à partir de la biomasse

2.5.1. Définition de la biomasse

La biomasse est la matière végétale dérivée de la photosynthèse, réaction entre le CO₂ dans l'air, l'eau et la lumière du soleil. Typiquement, la photosynthèse convertit moins de 1% de la lumière du soleil disponible. Cette énergie est stockée dans les liaisons chimiques des végétaux [6].

Une quantité importante de noyaux de dattes sont générées chaque année et constituent une source significative de déchets agricoles. De tels sous produits correspondants à cette perte sont pourtant susceptibles de présenter un intérêt économique non négligeable. Il s'avère, ainsi, important de valoriser de tels déchets [7].

2.5.2. La préparation du charbon à partir de la biomasse

Pendant la première phase de préparation, il sera question de traiter la biomasse de manière à avoir de bonnes conditions de pyrolyse.

Plusieurs auteurs (Devarly Prahas et al (2007) [8], Dimitrios Kalderis et al (2008) [9]) stipulent que cette phase consiste le plus souvent en :

- une collecte de la matière première ;
- un séchage jusqu'à une masse constante de l'échantillon ;
- un broyage de manière à optimiser la surface de contact du charbon ultérieurement produit ;
- un tamisage du broyat.

Chapitre II :

Charbon actif

Introduction

Le charbon actif, qui est un produit transformé est rendue poreuse ainsi afin d'être en mesure de prendre certains gaz ou de provoquer des réactions chimiques. À des fins médicales, le charbon actif est utilisé pour traiter certains types de poison dans les situations d'urgence, mais le produit a des limites qui pourraient conduire à l'utilisation d'autres produits ou prendre une route d'un traitement différent [10]. Le charbon actif est généralement devient après l'activation du noir du carbone par exemple **Vulcan XC-72 R**, (figure 2.1) par des méthodes soit physiques ou chimiques.



Figure 2.1. Noir du carbone Vulcan XC-72 R.

Toute matière première organique qui contient du carbone, est a priori susceptible de convenir pour l'obtention de charbon actif, mais seule quelques une se révèlent économiquement intéressantes. Le choix de la matière première sera essentiellement dépendante des possibilités d'approvisionnement locales permettant des prix de revient compétitifs [11].

II.1. Définition de charbon actif

Le charbon actif est un produit adsorbant obtenu à partir de matières premières riches en carbone (le bois, la tourbe, le charbon, le lignite, l'écorce de noix de coco, noyaux de fruits, etc.) [11].

Le charbon actif est une forme brute de graphite. Pour le grand public, ce composé est utilisé généralement pour les mines de crayons. Il reste néanmoins différent dans la mesure où la disposition des plaques de graphite est entièrement aléatoire contrairement aux mines de crayons où les plaques de graphite sont parfaitement disposées de manière parallèle.

Cette structure imparfaite est de fait très poreuse. Le charbon actif est donc composé de pores de tailles différentes : d'imperfections du domaine du visible jusqu'aux pores aux dimensions moléculaires. Le charbon actif possède la plus grande force d'adsorption physique et le plus important volume d'adsorption de tous les matériaux naturels ou synthétiques connus. La surface du charbon actif peut être supérieure à 1000 m²/g. Cela signifie que la surface développée par 3 g de charbon actif couvre la surface d'un terrain de football [11].

II.2. Transformation de charbon vers charbon actif

2.1. Matières premières

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

2.1.1. Origine végétale

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

Déchets agricoles non utilisables exemple : Noyaux de fruit, coque de noix de coco, bagasse de canne à sucre.

Paille et enveloppes de céréales exemple : blé et riz.

Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois exemple : Bouleau, chêne, eucalyptus, lignite.

2.1.2. Origine animale

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

2.1.3. Origine minérale

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

2.2. Préparation du charbon actif

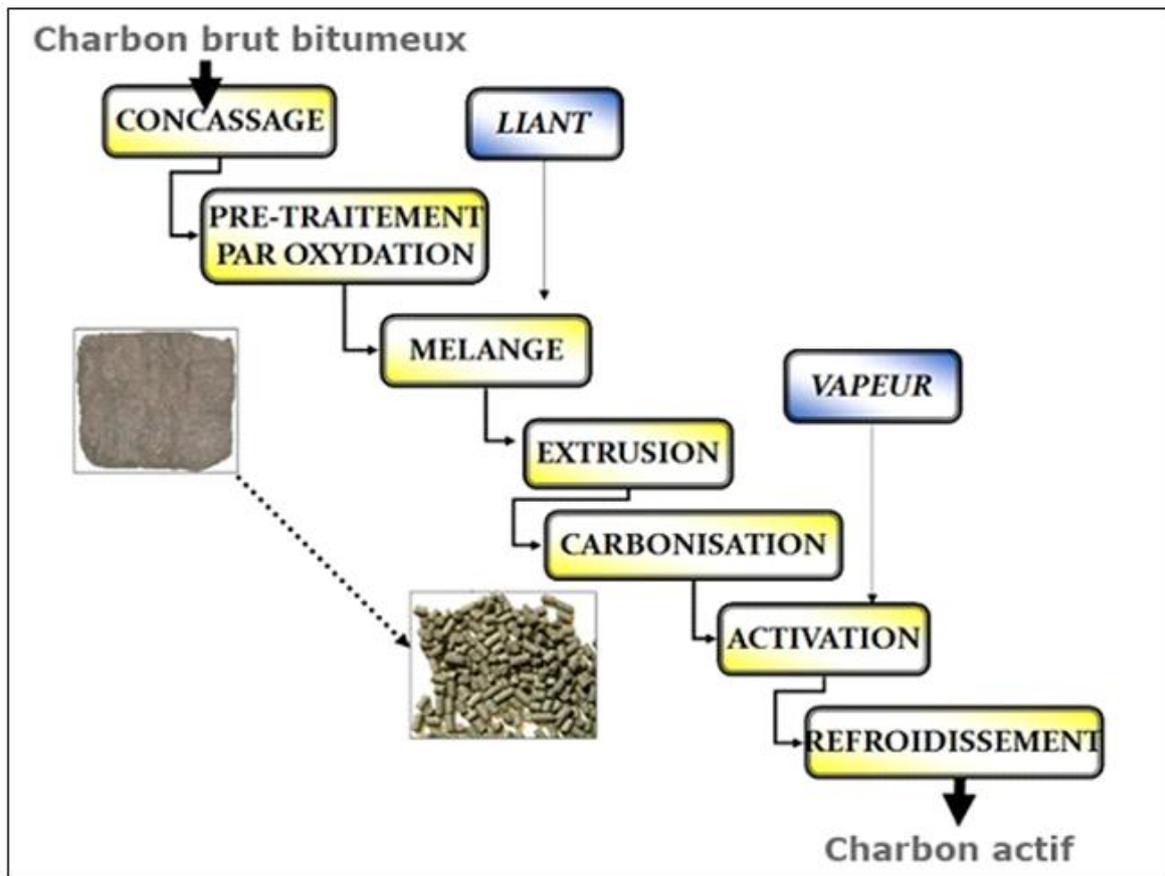


Figure 2.2. Les étapes de la transformation du charbon actif [13].

L'activation du charbon passe par deux étapes principales

La Pyrolyse

La pyrolyse ou la carbonisation est un craquage thermique sans produits oxydants. Sous l'action de la chaleur, elle décompose la biomasse en en trois principales phases dont l'importance relative varie suivant les conditions opératoires.

- Une fraction de gaz non condensable (CO , CO_2 , CH_4 , C_nH_m) ;
- Une fraction de gaz condensable, elle même séparée deux phases : une phase aqueuse et organique, les goudrons.
- Une fraction de résidu solide : le char composé majoritairement carboné.

La quantité, la composition et les propriétés des produits de la pyrolyse diffère en fonction des paramètres opératoires, en particulier de la température et de la vitesse de chauffage.

D'après les études d'Elena Fernandez. Selon la littérature nous distinguons généralement deux types de pyrolyse :

- La pyrolyse conventionnelle (ou lente), généralement réalisée à des vitesses températures comprises entre 550 et 950 K avec des vitesses de chauffages comprises entre 0,1 et 1k/s.
- La pyrolyse rapide (ou flash), généralement réalisée à des températures comprises entre 1050 et 1250 K avec des vitesses de chauffages supérieures à 1000K/s.

La pyrolyse est une étape nécessaire pour transformer la matière en carbone. Le charbon issu de la matière organique d'origine végétale est très caractéristique : c'est une matière fibreuse qui présente une infinité de pores (quelques Angströms) obstrués par la matière organique. Pour autre transformée en charbon activé, la matière organique d'origine végétale doit être débarrassée de tous ces pores. Pour cela, on chauffe à de très haute température entre 400 et 1000°C. La matière organique est détruite et on obtient un squelette carboné qui lui possède des propriétés particulières.

2.3. Activation

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

2.3.1. Activation physique

Au cours de ce procédé la matière carbonisée est activée à des températures de l'ordre de 850 -1100 C dans des fours rotatifs ou des fours à cuve, sous atmosphère oxydante. Les gaz oxydants généralement utilisés sont le dioxyde de carbone, le dioxygène, la vapeur d'eau ou le mélange de ces deux. ont comparé l'activation du noyau de pêche et du bois d'eucalyptus, à la vapeur d'eau et du CO₂. Ils concluent que la vapeur d'eau favorise à la fois le développement des micros et des méso pores tandis que le CO₂ favorise sélectivement le développement des micropores. Un mélange de CO₂ et de vapeur d'eau est souvent utilisé pour l'activation à l'échelle industrielle. Les charbons activés physiquement ne présentent pas d'impuretés liées à l'agent d'activation utilisé. Leurs propriétés texturales dépendent fortement de la réactivité de l'atmosphère oxydante.

2.3.2. Activation chimique

L'activation chimique est une activation en phase liquide : le matériau traité préalablement est imprégné dans l'agent activant puis pyrolyse sous atmosphère inerte. Les agents utilisés sont : H_3PO_4 , $ZnCl_2$, KOH , H_2SO_4 ,... etc.

La carbonisation et l'activation proprement dite sont réunies en une seule étape. Elle ne nécessite qu'un seul traitement thermique à des températures comprises entre 400 et 800°C, valeurs inférieures aux températures usuelles d'activation physique.

L'agent activant, le taux d'imprégnation, la température et la durée de l'activation sont les principaux paramètres de l'activation chimique ; ils conditionnent les propriétés des charbons obtenus en terme de volume poreux, de répartition de taille de pore et de composition chimique de la surface. Le contrôle de tous ces paramètres et la détermination de leur impact respectif sur les propriétés finales du produit activé ne sont pas aisés ; les caractéristiques chimiques et texturales des charbons activés chimiquement sont en réalité difficilement prévisibles.

L'acide phosphorique, le chlorure de zinc et l'acide sulfurique comptent parmi les agents d'activation chimiques les plus utilisés.

Le choix de l'agent activant est bien souvent dicté par la nature des matériaux précurseurs (pour un précurseur donné certains agents activant sont mieux adaptés) et par les propriétés requises par le produit final. Tsang *et al.* ont montré que l'activation par KOH est plus efficace que par les agents classiques H_3PO_4 et $ZnCl_2$ [12].

II.3. Obtention du charbon et charbon active à partir de la biomasse (noyaux d'olive)

3.1. Purification

Le protocole suivant permet d'obtenir le charbon actif à partir des noyaux d'olives :

*Laver les noyaux plusieurs fois avec l'eau distillé, jusqu'à la disparition de l'odeur et l'obtention d'une eau de rinçage claire.

*Sécher les noyaux pendant 24 à une température de 110 °C dans une étuve, puis broyer et tamiser pour obtenir une poudre.

*Laver plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les impuretés (la poussière et des substances hydrosolubles) puis séchés à 110°C pendant 24 h avant de subir une activation.

3.2. Activation

Pour une activation chimique plusieurs procédés peuvent être utilisés, parmi lesquels : activation par le sel $ZnCl_2$, l'acide H_3PO_4 et la base $NaOH$.

3.2.1. Activation avec le chlorure de zinc

Le chlorure de zinc a été cité plusieurs fois en littérature pour l'activation des charbons [14,15, 16]. Avec le protocole d'activation est comme suit :

*Disperser 20 g de chaque échantillon brut dans 250 ml d'une solution de chlorure de zinc une fois molaire (1M). Le temps de contact initialement fixé à 5 heures est déterminé à partir de l'instant où la température de la suspension atteint $85^\circ C$. On augmente la température du mélange jusqu'à $100^\circ C$ pendant un quart d'heure.

*Le mélange est ensuite mis à l'étuve pendant 24 h à $110^\circ C$. 20 g de chaque échantillon activé par $ZnCl_2$ sont mis dans un four à calcination, sous flux d'azote à $600^\circ C$ pendant une heure (1 h).

*Laver le produit obtenu avec de l'eau froide plusieurs fois sous agitation pendant 15 minutes. Il est ensuite mélangé avec 250 ml d'une solution d'acide chlorhydrique trois fois molaire (3 M) et mis sous agitation pendant 10 min, centrifuger, séparer du surnageant. La même opération est répétée pendant deux heures (2 h). Ce temps écoulé, le produit est lavé avec de l'eau chaude sous agitation pendant un quart d'heure (15 min), puis avec de l'eau froide et mis sous agitation 15 min également.

*Sécher les produits à $110^\circ C$, broyer, puis tamiser et conserver à l'abri de toutes les contaminations.

3.2.2. Activation avec l'acide phosphorique

Parmi les acides, l'acide phosphorique a été très largement utilisé pour l'activation des charbons [17, 15, 18]. Pour cela,

*Mélanger 10 g de chaque échantillon brute avec 20 g de la solution de H_3PO_4 (40% en poids) et maintenus sous agitation pendant 10 h. Les mélanges sont mis à l'étuve pendant 24 h à $110^\circ C$.

*Les produits sont ensuite mis dans un four à calcination, avec une vitesse de chauffe de $10^\circ C/min$ et maintenu à température $450^\circ C$ pendant une heure (1 h).

*Laver les produits obtenus avec l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à le pH du surnageant devient 6,5.

* Les produits sont ensuite séchés à $110^\circ C$ pendant 24 h [18].

3.2.3, Activation avec l'hydroxyde de sodium

*L'hydroxyde de sodium a été aussi cité en littérature pour l'activation des charbons [19,20]. Cette fois la matière première doit être placée dans un réacteur horizontal d'acier inoxydable chauffé dans un four sous flux d'azote avec une vitesse de chauffe de 20°C/min jusqu'à 500 °C et maintenue à cette température pendant deux heures (2 h).

**Mélanger 10 g du charbon obtenu par carbonisation avec 20 g de NaOH et 100 ml d'eau distillé et maintenus sous agitation pendant 2 h. Le mélange est mis à l'étuve pendant 4 h à 130 °C.

*** Le produit est ensuite mis dans le même four à calcination, sous flux d'azote jusqu'à 700 °C avec une vitesse de chauffe de 20°C/min et maintenu à cette température pendant une heure et demi (1.5 h).

****Le produit obtenu est lavé avec une solution d'acide chlorhydrique (0.1 M), puis avec de l'eau distillée chaude jusqu'à ce que le pH du surnageant devienne 6.5, le produit est ensuite séché à 110 °C pendant 24 h [19].

II.4. Utilisation du noir de carbone et carbone active

4.1 Utilisation du noir de carbone

Plus de 35 types de noir de carbone de qualité différente sont commercialisés comme charge, essentiellement pour le caoutchouc, et environ 80 types différents sont vendus comme pigments ou pour des applications spéciales. Le noir de carbone est utilisé comme pigment ou dans la fabrication des encres (encre de chine toner, etc.) mais sert également de charge dans certains matériaux (caoutchouc pour les pneus...) et dans certaines peintures, vernis, laques, plastiques, fibres, céramiques, émaux... Il a été très utilisé dans le papier carbone et les rubans noirs de machine à écrire, puis dans les poudres électrostatiques noires de photocopieuse.

Le noir de carbone est utilisé en laboratoire afin d'augmenter le point de fusion de certains produits en solution ; cette substance est fréquemment utilisée dans les opérations de purification, car absorbe les impuretés colorées dissoutes et fixe la matière en suspension, formant ainsi des agrégats d'impureté, facile à séparer par filtration. Le noir de carbone est utilisé comme colorant EINECS) sous le numéro 215-609-9. Sa présence dans le sol ou des sédiments peut être source de contamination grise ou foncée. Elle est considérée comme indice et dépôts faisant suite à des incendies naturels ou anthropiques. On a récemment montré que

dans certaines situations (sédiment marin oxygéné), jusqu'à plus de 60 % de ce carbone pouvait être lentement (millénaires) réduit par l'oxygène dissous dans l'eau [3].

4.2. Utilisation de charbon actif

La coopération étroite entre les équipes de production, les ingénieurs et les chercheurs permet à Chevron Carbone de développer, produire et mettre en œuvre de nombreux types de charbons actifs de différentes origines telles que la houille bitumineuse ou la noix de coco. Ainsi, pour chaque application, le charbon actif dispose d'une surface spécifique, d'une granulométrie, d'une taille ou d'une forme propre à son utilisation. Les trois principaux types de charbons actifs sont les charbons en grain, en poudre et extrudés. Ces trois catégories de charbon actif peuvent avoir des propriétés adaptées selon le type d'application.

4.2.1. Utilisation du charbon active de point de vue extraction et élimination des métaux, élimination des colorants

Le procédé d'élimination des colorants

Mettre la poudre de charbon (granulométrie inférieure 0,1 mm) à sécher à 105°C jusqu'à la stabilisation de la niasse.

Mettre en contact exactement 0,1 g de charbon échantillonné avec 25 ml de la solution de bleu de méthylène dans un erlen meyer, fermer le flacon et agiter le mélange jusqu'à la décoloration.

Ajouter à la burette 5 ml de la solution de bleu de méthylène et agiter jusqu'à décoloration.

Reprendre l'étape précédente jusqu'à ce qu'on n'observe pas de décoloration après 5 minutes d'agitation puis relever le volume total de solution test qui y a été ajouté.

Reprendre le test pour confirmer le résultat obtenu. Le volume, en ml, de la solution de bleu de méthylène qui vient d'être décoloré est l'indice de bleu de méthylène. L'expression en mg/g est donnée par calcul.

Certaines méthodes utilisent pour la mesure de la concentration de bleu de méthylène la spectroscopie UV- visible. La molécule de bleu de méthylène réalise une absorption maximale, dans le domaine visible, à la longueur d'onde de 664 nm. En solution, cette molécule se présente sous forme de micelles dont chaque élément occupe une surface d'encombrement de 120 Å² [21].

- a. **Traitement de l'eau potable:** Purification de l'eau pour la consommation humaine dans les applications domestiques ou municipales
- b. **Industrie alimentaire:** Purification ou décoloration d'une grande variété d'aliments.
- c. **Industrie:** Purification et catalyse pour une large gamme d'applications industrielles.
- d. **Médical :** Traitement des intoxications et diverses pathologies par le charbon actif en poudre. Incorporation de tissus de charbon actif dans les pansements, les filtres à odeurs et les masques.
- e. **Protection personnelle et collective :** Production d'équipements individuels et collectifs de protection dans les domaines civils et militaires [22].

4.2.2. Utilisation sur les piles à combustible

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie chimique d'une réaction directement en énergie électrique tout en dégageant de la chaleur. Lorsqu'en 1802 Sir Henry David énonce le principe de l'électrolyse inverse, il met en évidence la possibilité de produire de l'électricité et de la chaleur à partir de la réaction chimique entre l'oxygène et l'hydrogène. Partant de ce procédé Sir William Grove expérimenta en 1839 la première pile à combustible produisant de l'électricité, de la chaleur et un produit de réaction, l'eau. Depuis cette découverte, différents types de piles à combustible ont été inventés fonctionnant à des températures pouvant aller de quelques dizaine de degrés Celsius à plus de 1000 °C, selon l'électrolyte utilisé. À l'instar de toute pile électrochimique ou batterie, la pile à combustible est composée de deux électrodes et d'un électrolyte. Toutefois, bien que les piles à combustibles aient un comportement et des caractéristiques semblables à celles d'une batterie, les deux systèmes diffèrent sur de nombreux points. Une batterie est un dispositif de stockage d'énergie. L'énergie maximum utilisable est déterminée par la quantité de réactant chimique stocké dans la batterie elle-même. La batterie cesse de produire de l'électricité lorsque tout le réactant chimique est consommé, la batterie est alors déchargée. Dans une batterie secondaire, les réactants sont renouvelés par recharge, cela implique de remettre de l'énergie provenant d'une source externe dans la batterie. D'un autre côté, contrairement à ce qui se passe pour les batteries, dans une pile à combustible les électrodes ne sont pas consommées avec le temps et les produits ne sont pas stockés à l'intérieur de la pile. Le combustible et le comburant proviennent d'une source externe et, aussi longtemps qu'ils sont fournis à la pile, l'électricité continue de circuler. Une pile à combustible est constituée d'un empilement d'éléments anode-électrolyte-cathode reliés par l'intermédiaire d'inter connecteurs (ou plaques bipolaires) formant ainsi une module comme

illustré à la figure 2.3. [24].

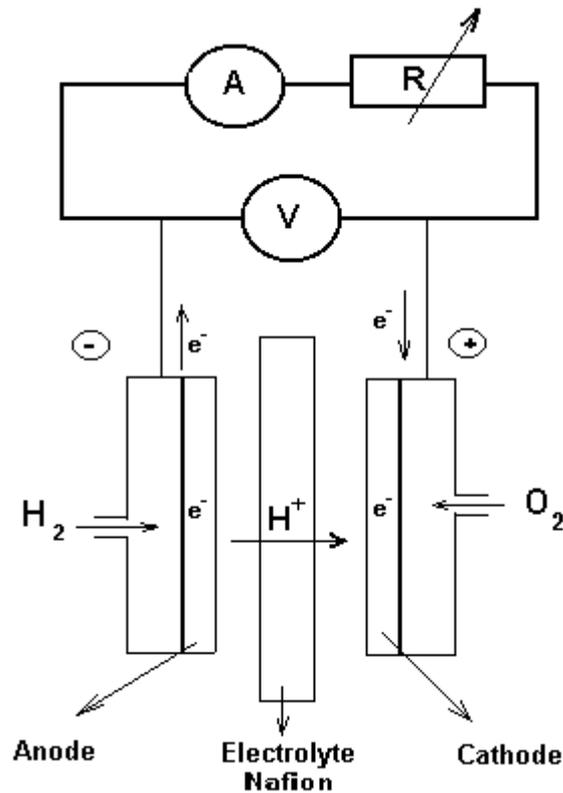


Figure 2.3. Schéma et principe de fonctionnement d'une pile à combustible [24].

II.5. Les avantages et les inconvénients

5.1. Les avantages et les inconvénients de noir de charbon

Au rythme où nous utilisons les énergies non-renouvelables, il n'y en aura bientôt plus. En effet, quand l'on aura totalement utilisé les gisements les plus accessibles, cela deviendra trop cher d'exploiter les moins accessibles de manière rentable. Voici donc les avantages et les inconvénients des énergies fossiles.

- **Avantages du charbon**

- ✓ C'est la seule forme d'énergie fossile qui est solide.
- ✓ Il permet de produire du gaz de houille et un grand nombre de produits chimiques carbonés ou hydrogénés.

- **Inconvénients du charbon**

C'est une énergie non-renouvelable et très coûteuse à extraire, C'est une énergie fossile très polluante surtout à cause de ses impuretés qui se dispersent dans l'atmosphère lors de sa combustion, De plus, lors de sa combustion, c'est une énergie fossile qui libère beaucoup de dioxyde de carbone. Ce phénomène est à l'origine de l'accroissement de l'effet de serre [24].

5.2. Les avantages et les inconvénients de charbon actif

- **Avantages du charbon actif**

- Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon en granulé
- Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.
- L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.

- **Inconvénients du charbon actif**

- * le charbon actif ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.
- * Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.
- * la détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée à 80 mg/l [25].

Chapitre III :

Partie expérimentale

Introduction

L'intérêt mondial croissant porté à la préservation de l'environnement des déchets solides induits par les différentes activités et transformations humaines, a suscité l'attention des industriels à trouver les moyens techniques pour réduire sinon valoriser ces déchets. Pour le cas des résidus ligno-cellulosiques 'noyaux d'olive, de pêche, les coques d'amandes, etc...', les fabricants ont trouvé des applications dans la production de charbons actifs. Ces charbons sont utilisés à leurs tours dans les filières de traitement des eaux, purification de produits, adsorption de gaz etc.

L'emploi de ces supports filtrants ou adsorbants dans les domaines cités, nécessite cependant une connaissance de structure et de texture du matériau fabriqué à savoir son humidité, taux de cendre, pH, surface spécifique, volume poreux etc. La connaissance de ces paramètres de caractérisation aide à l'explication des phénomènes qui régissent l'efficacité et la durabilité du charbon utilisé.

Dans le but de valoriser les matériaux locaux en charbon actif, nous avons utilisé comme précurseur les noyaux de dattes provenant d'une usine de pâtes à dattes du sud Algérien de la localité d'Oumache. Les charbons visés par cette fabrication sont de types d'un charbon à prétraités chimiquement l'un à l'acide phosphorique de 0.1 N suivi d'une étape de carbonisation à 600°C [27].

III.1. Fabrication et application du charbon actif à partir des noyaux des dattes

1.1. Matière première

Afin de valoriser les matériaux locaux, nous avons utilisé les noyaux des dattes pour produire le carbone actif. La matière première provenant d'une usine de pâtes de dattes du sud algérien de la localité d'Oumache et cette qualité des dattes est la moins chère que toutes les autres qualités au marché des dattes. On a collecté les noyaux à partir des fruits des dattes comme il est représenté dans la Figure 1.a, 1.b.



Figure 3.1.a. Échantillons des dattes cultivés de la région d'Oumache.



Figure 3.1.b. Les noyaux extraits des dattes.

1.2. Matériels utilisés

Les équipements utilisés durant l'expérience de la fabrication du charbon et le charbon actif sont les suivants :

- étuve ; broyeur ; tamis ; balance ; creusets ; béciers, four programmable (four à moufle), ce four a été fourni par le laboratoire du département d'agronomie.

1.3. La méthodologie de préparation du charbon à partir des noyaux des dattes

Avant de commencer le procédé de fabrication du noir du charbon, un prétraitement des noyaux des dattes a été réalisé, premièrement ces derniers ont été lavés par l'eau et séchés pendant 12 heures dans un four à une température de 111°C. Puis, on passe les noyaux préparés (Prétraitement) dans un four pour la cokéfaction. La carbonisation a été réalisée à une température de 180°C pendant près d'une à deux heures pour permettre d'éliminer les impuretés relatives à la carbonisation, suivie d'une étape de refroidissement pendant 30 min.

Le produit obtenu sous forme de matière premières (granule), a été broyé puis tamisé par un tamis de pores fine à l'échelle d'environ 0,5 mm. Par conséquent, transféré en granules de noire de charbon en poudre. Les étapes suivies pendant la fabrication du noir du carbone à partir les noyaux des dattes sont détaillées dans le schéma ci-dessous (Figure 3.2.).

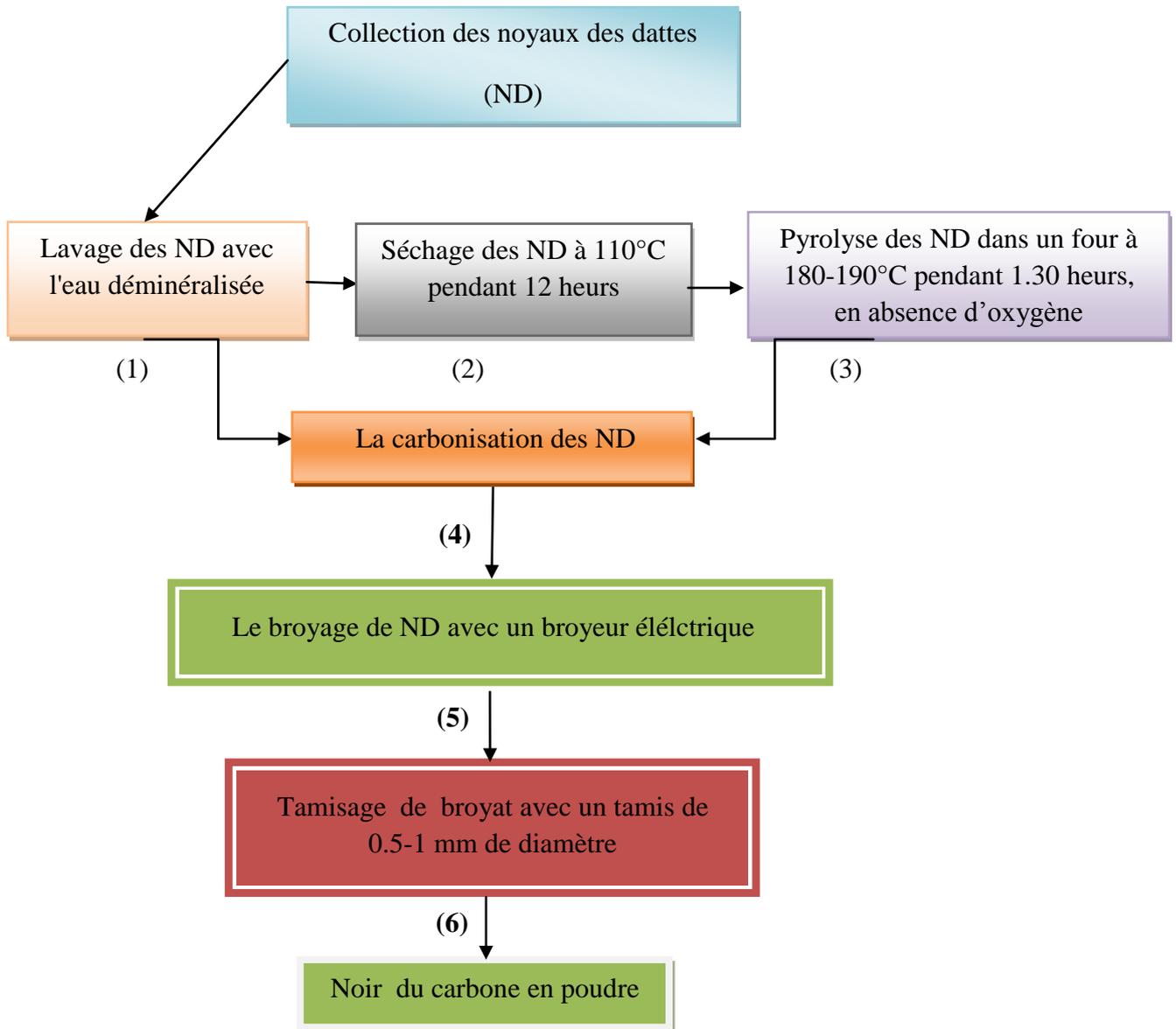


Figure 3.2. Schéma des étapes de fabrication de noir de carbone à partir des noyaux des dattes (ND).

1.4. Activation du noir du carbone

Quelque soit le mode d'activation envisagé, la préparation des charbons actifs passe nécessairement par des étapes préliminaires (collecte, carbonisation, broyage, tamisage,...). Ces opérations sont suivies d'une étape thermique (carbonisation de la matière première et enfin des traitements supplémentaires ou de purification du produit obtenu (lavage, séchage, stockage...). Pour cela ils existent deux types d'activation, la première est l'activation chimique et la deuxième est l'activation physique. Dans notre étude nous avons utilisé l'activation chimique pour des raisons de disponibilités.

1.4.a. Activation chimique par l'acide phosphorique (H_3PO_4)

L'activation chimique est une activation ce faite en phase liquide/solide c.à.d. le noir du charbon a été imprégné dans l'agent activant.

***La procédure expérimentale :** pour la fabrication du charbon actif par activation chimique. On commence par une étape de prétraitement des matières premières qui sont les noyaux des dattes choisies. Ce prétraitement a pour but d'éliminé toute impuretés et mieux préparer la phase de pyrolyse. Il s'agit d'abord, après la phase de collecte de mener un séchage dans une étuve de manière à permettre un broyage efficace des précurseurs. Le but de ce broyage est d'optimiser la surface de contact du charbon ultérieurement produit avec les polluants. En suit, une opération granulométrique (tamisage) pour retenir les particules de taille souhaitée.

****La deuxième étape pour l'activation de charbon,** premièrement nous avons utilisé l'agent chimique l'acide phosphorique H_3PO_4 , après ça nous avons préparé cinq échantillons de charbon de la même masse de 10 g dans cinq bécher de 50 ml. Puis, on ajoute une quantité de H_3PO_4 liquide à chaque échantillon comme il est représenté dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1. Différents volumes d'activant chimique (H_3PO_4).

Les échantillons	1	2	3	4	5
Les volumes de H_3PO_4 (ml)	5	7.5	10	12.5	15

On a ajouté chaque quantité avec une agitation de 10 min, puis on a séché ces échantillons dans l'étuve à $105^\circ C$ pendant 24 heures.

Après le séchage on à commence par la première étape de l'activation, dont on à placé les cinq échantillons dans un four à moufle de 1500°C comme il est présenté par les figures 3.3.a. et b. Ces échantillons ont été exposés à une température de 150°C pendant 2 heures, puis on augmente la température (5 degré/min) jusqu'à 600°C pendant 4 heures. En ensuite, les échantillons ont été refroidis à l'air libre avant de passer à l'étape suivante.



Figure 3.3.a. Les creuser avec différents volumes d'activant dans le four.



Figure 3.3.b. Four à moufle utilisé dans l'activation du noir de carbone.

Après l'activation du noir du carbone on lave les échantillons de charbon actif pour l'élimination les traces des H_3PO_4 avec l'eau déminéralisée, puis par la soude (NaOH) et ensuite, par l'acide chlorhydrique (HCl).

1.5. Lavage de charbon actif (carbone activé) : Pour le lavage de charbon actif, on a utilisé en premier lieu l'NaOH suivie d'HCl, et enfin par l'eau déminéralisée (ED).

Premièrement on prépare tout les échantillons dans des entonnoirs sur des papiers filtre pour la filtration :

a/ On a ajouté à chaque échantillon du charbon actif 25 ml de NaOH de concentration 0.1 N avec agitation et filtration, puis on ajoute 50 ml de ED pour éliminé la soude, à ce point on a terminé le lavage par la soude NaOH.

b/ On a ajouté à chaque échantillon du charbon actif 25 ml de HCl de concentration 0.1 N, avec agitation et filtration, puis on ajoute 50 ml de ED afin d'éliminé les traces d'HCL.

c/ Finalement, des lavages de tout les échantillons par l'eau déminéralisée deux ou trois fois pour l'élimination de toutes les traces de H_3PO_4 ont été réalisés afin d'obtenir une bonne résultat.

Cette méthodologie d'activation de charbon (noir de carbone) est résumée dans l'organigramme représenté par la figure 3.4.

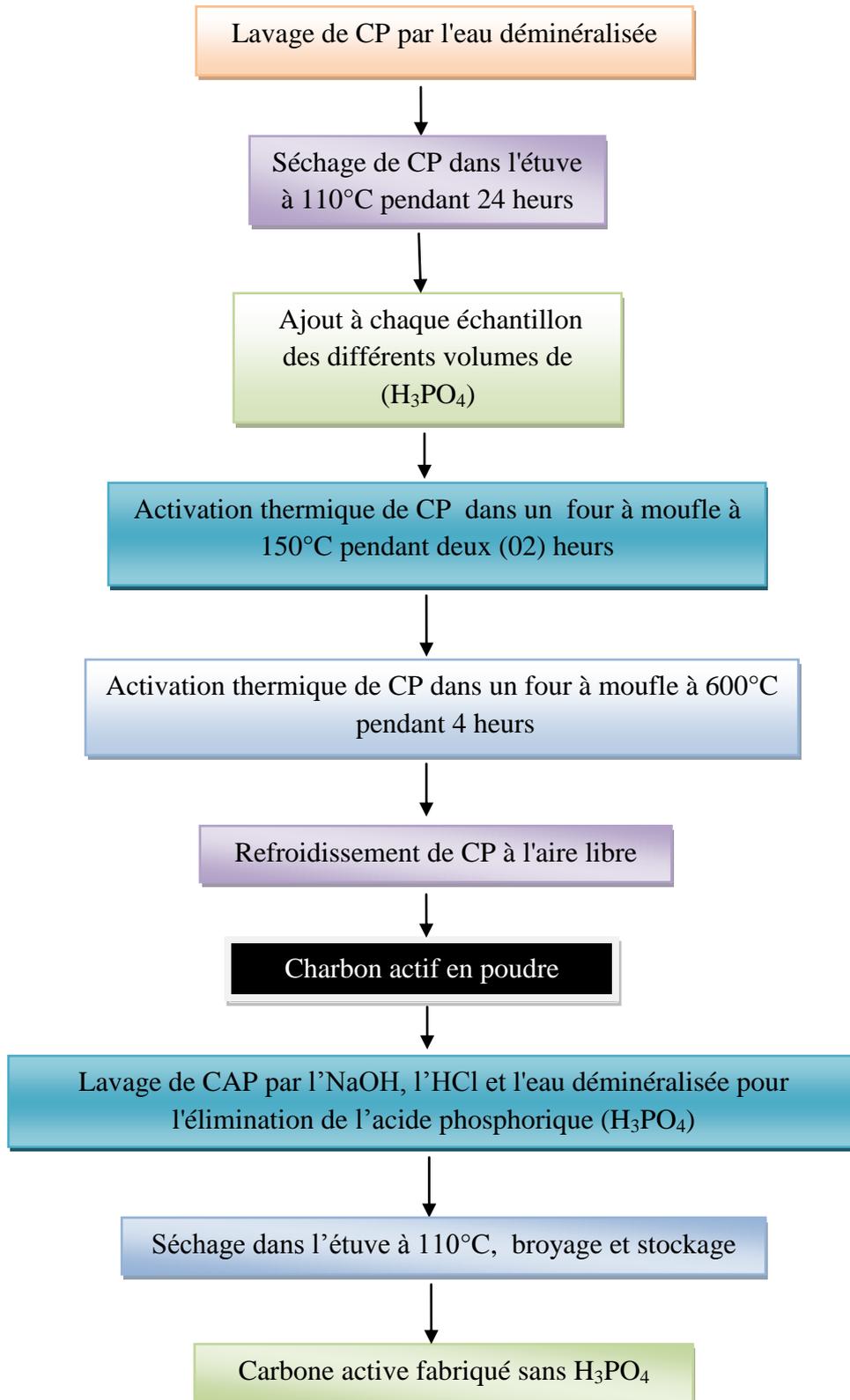


Figure 3.4. Schéma présente les étapes d'activation du charbon (Noir du carbone).

III.2. Caractérisation du charbon et du charbon actif par DRX

Pour la caractérisation du charbon et du charbon actif fabriqué on utilise l'un des techniques de caractérisation des métaux pour identifier la structure du carbone actif fabriqué.

L'analyse des échantillons préparés a été réalisée au laboratoire des DRX au niveau de l'université de Biskra. Les résultats de notre analyse par DRX sont présentés dans les figures 3.5.a.b. et 3.6.a.b.

La figure 3.5.a. présente le spectre du noir du carbone non activé par l'activant (acide phosphorique). D'après la structure du spectre on peut envisager que la structure du noir du carbone prend la structure amorphe mais incomplète, c.-à-d. quelques particules présentent des phases semi-amorphe, le pic présente dans environ $2\theta = 20^\circ$ est en accord avec la structure du noir du carbone.

La figure 3.5.b. présente le spectre du noir du carbone activé par l'activant (acide phosphorique H_3PO_4). D'après la structure du spectre on peut conclure que la structure du noir du carbone activé (charbon actif) prend la même structure amorphe que dans la figure 3.5.a. mais complète, c.-à-d. les pores du noir du carbone sont activés par H_3PO_4 . Donc, toutes les particules présentent des phases amorphes mais avec des impuretés. Le pic présent dans environ $2\theta = 20^\circ$ est en accord avec la structure du noir du carbone, et la surface du pic est plus large que celle du noir du carbone.

La surface après l'activation est plus grande que la surface avant l'activation, le grand pic dans l'intervalle de $[10-30]$ représente le charbon.

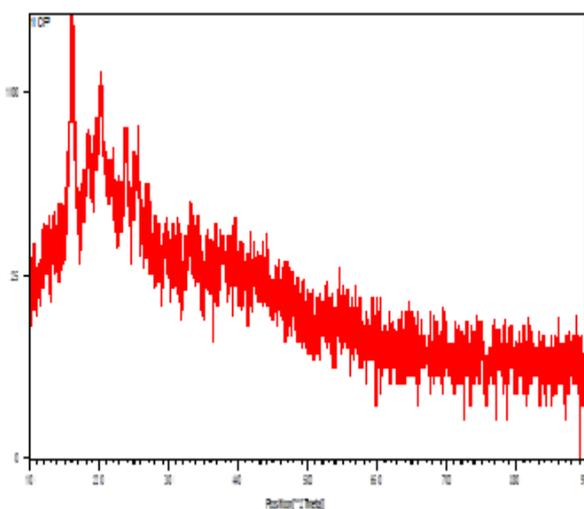


Figure 3.5.a. Le DRX pour le charbon non actif.

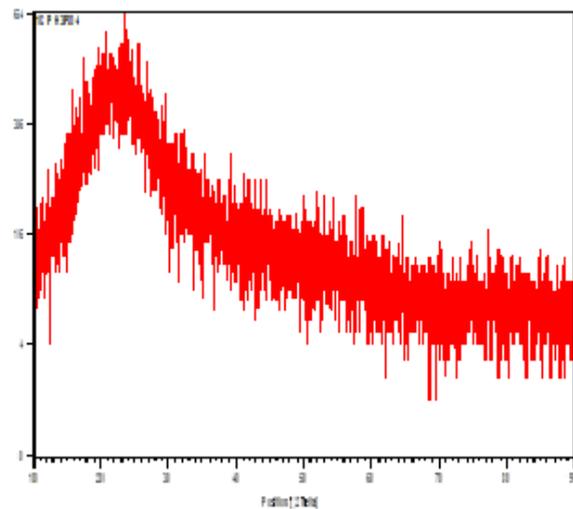


Figure 3.5.b. Le DRX pour le charbon actif utilisant H_3PO_4 .

La figure 3.6.a. représente le spectre pour le charbon actif avec une concentration de bleu méthylène (30%) après l'adsorption, d'après la structure du spectre on peut conclure que la structure du noir de carbone activé (charbon actif) avec les particules de bleu de méthylène ne change pas, dont la structure du charbon actif reste une structure amorphe même structure amorphe que dans la figure 3.5.b. Le pic présent dans environ $2\theta = 20^\circ$ est en accord de la structure conventionnelle, et mieux que le charbon actif industriel disponible au niveau de département.

La figure 3.6.b. représente le spectre pour le charbon actif commercial. D'après la structure du spectre on peut conclure que la structure du noir de carbone actif commercial dont toutes les particules présentent des phases amorphes, le pic présente dans environ $2\theta = 20^\circ$ mais pas comme le charbon actif fabriqué.

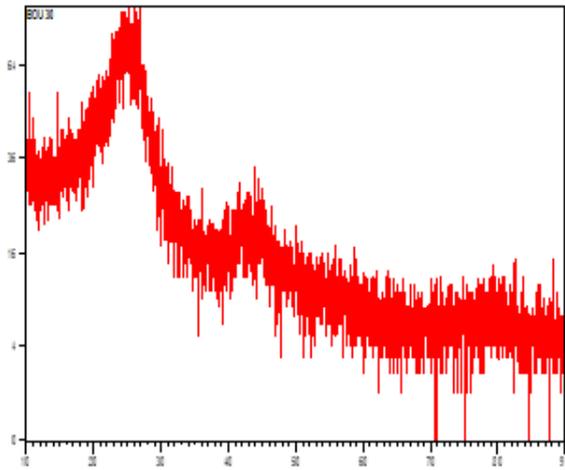


Figure 3.6.a. Présente le DRX pour le charbon actif avec une concentration de bleu méthylène.

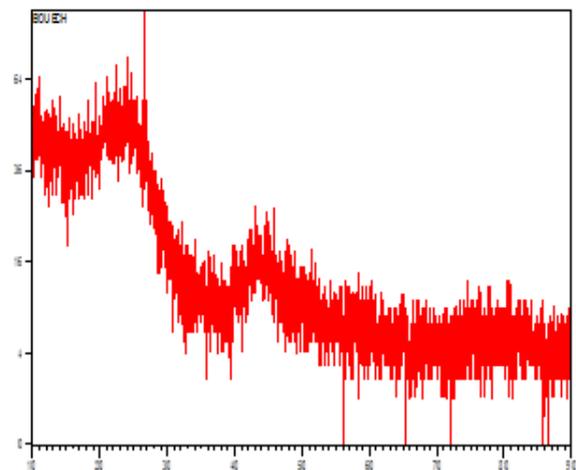


Figure 3.6.b. Présente le DRX pour le charbon actif commercial.

III.3. Application du charbon actif fabriqué à partir des noyaux des dattes

Le noir du carbone activé (charbon actif) fabriqué au niveau du département de chimie industrielle à l'université de Biskra passe à des procédés d'applications. Une de ces applications est l'élimination des colorants comme le bleu de méthylène, par le procédé d'adsorption.

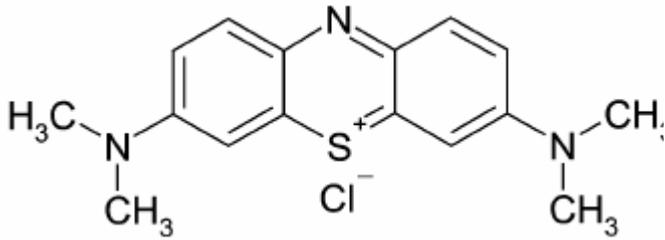
3.1. Procédé d'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation des 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'extérieure. 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. Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution d'énergie libre du système, c'est un phénomène toujours exothermique.

La vitesse avec laquelle on s'approche de l'état d'équilibre relève de l'étude cinétique d'adsorption, celle-ci dépend de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide [29].

Pour l'adsorption en milieu aqueux nous avons choisi le colorant (bleu de méthylène), puis que c'est une grande molécule avec des caractéristiques qui sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 3.2. Quelques caractéristiques du colorant utilisé (bleu de méthylène).

Bleu de méthylène (BM)	
Structure chimique	
λ max	664 nm
M (masse molaire)	320 g/mol
Dimensions (diamètre)	15 Å°

On a préparé une solution mère de bleu de méthylène de 0.05 g dans un litre d'eau déminéralisée (figure 3.7.).

**Figure 3.7.** La solution mère de bleu de méthylène utilise avec le charbon actif.

3.2. Utilisation du charbon actif

Après la fabrication de notre charbon actif à partir des noyaux des dattes. On passe à l'application sur le bleu de méthylène. Avant tous on a sélectionné un charbon actif à partir de mode de préparation de l'activant. Cinq échantillons de charbon actif à différentes concentration ont été préparés. Cinq échantillons de la même masse de 10 g, puis on ajoute l'acide phosphorique (H_3PO_4) comme suite : pour 5 ml, 7.5 ml, 10 ml, 12.5 ml et 15 ml. On a

choisie deux échantillons, la première de 5 ml de H_3PO_4 et la cinquième de 15 ml de H_3PO_4 pour la comparaison.

La comparaison : ont a préparé 0.1 g de CA du 1^{er} échantillon et 0.1 g de CA du 2^{ème} échantillon, on chaque quantité a été mélangé avec 10 ml de bleu de méthylène sous une agitation pendant 1 heures, c.-à-d. la 1^{er} échantillon préparer par un rapport massique 1/2 ml/g et la 2^{ème} échantillon préparé par un rapport massique 3/2 ml/g. La figure 3.8 représente cette comparaison.



Figure 3.8. Les deux échantillons après l'agitation.

Après la décantation pendant 4 heures on a remarqué que le premier échantillon préparé par 5 ml de (H_3PO_4) est plus efficace et claire que la deuxième échantillon préparé par 15 ml (H_3PO_4), le rapport de l'activant H_3PO_4 et la masse du noir du carbone (charbon) est convenable pour l'activation du charbon ; par un rapport du carbone/masse du H_3PO_4 , c.-à-d. la quantité de l'activant H_3PO_4 est suffisamment d'élargir les ports du carbone est devient plus poreux pour éliminé le bleu de méthylène facilement comme il est représenté dans la figure 3. 9.



Figure 3.9. Charbon actif avec différent activation après la décantation.

Pour cela on a choisie le premier échantillon de charbon actif afin de réaliser l'application (d'adsorption) sur le bleu de méthylène pour éliminer son couleur.

Cinq (5) solutions ont été préparées avec différentes concentrations à partir de la solution mère de bleu de méthylène, puis complétées avec l'eau déminéralisée jusqu'à 250 ml, comme il est présenté dans le tableau 3.3.

On a l'équation de dilution $C_i * V_i = C_f * V_f \rightarrow V_i = \frac{C_f * V_f}{C_i}$

Tableau 3.3. Les différentes concentrations de bleu de méthylène.

C_i (mg/l)	50	50	50	50	50
C_f (mg/l)	10	20	30	40	50
V_i (ml)	50	100	150	200	250
V_f (ml)	250	250	250	250	250

Après la dilution du bleu méthylène on a mesurée le pH de solution mère et pour différentes concentrations, comme il est indiqué dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4. Les pH des différentes concentrations de bleu méthylène.

Différentes concentrations (mg/l)	10	20	30	40	50
pH	5.32	5.45	5.53	5.58	5.89

Après la dilution, on ajoute pour chaque échantillon 0.1 g du charbon actif et on mesure le pH comme il est représenté dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5. Les valeurs de pH après l'addition du charbon actif.

Différentes concentration de BM avec le CA (mg/l)	10	20	30	40	50
pH	6.75	5.51	5.63	4.93	5.11

3.3. Procédé d'agitation

Les échantillons de bleu de méthylène après l'addition de 0.1 g de CA placés dans l'appareille d'agitation, qui est programmée à une vitesse d'agitation de 150 tr/min (JAR TESTE), pendant 2 heures comme elle est montrée dans les figures 3.10 et 3.11.

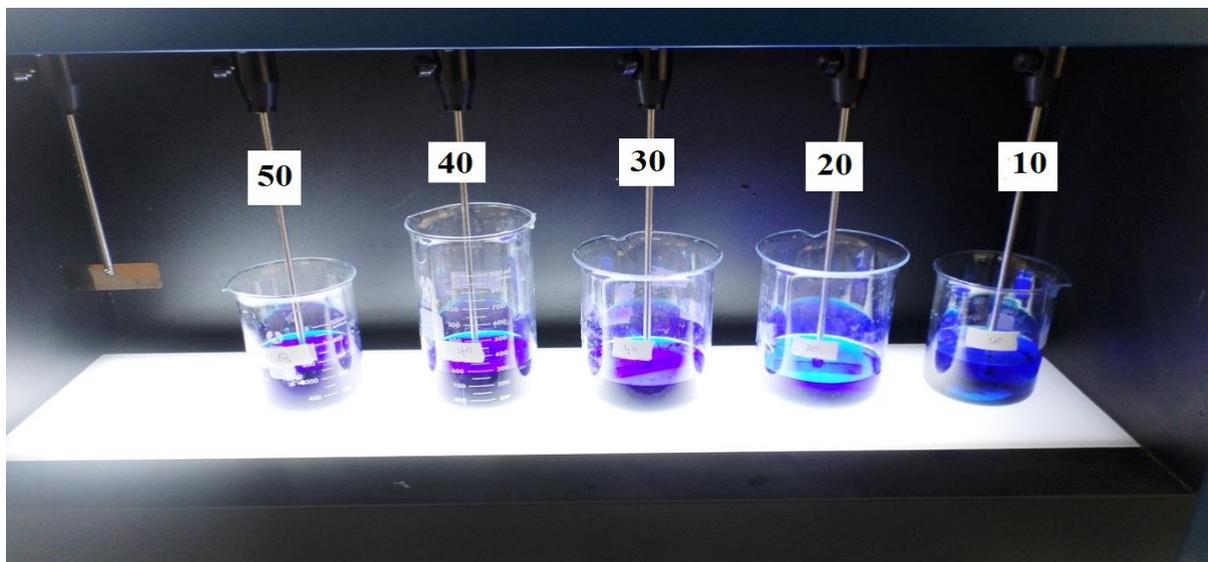


Figure 3.10. Système d'agitation utilisé pour les différentes concentrations de bleu méthylène.



Figure 3.11. Tableau de programmation montre la vitesse d'agitation.

3.4. Procédé de décantation

Après l'agitation pendant 2 heures on laisse les échantillons pour la décantation durant 4 heures. Après la décantation on observe que le charbon actif fabriqué absorbe une quantité de bleu de méthylène, cette absorbance est clair dans les trois échantillons de 10 mg/l, 20 mg/l et de 30 mg/l comme elle est indiqué dans la figure 3.12.

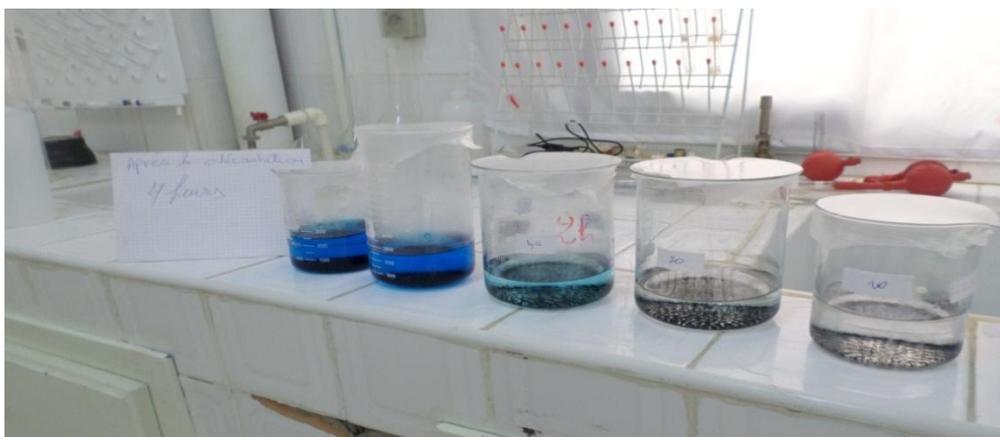


Figure 3.12. Adsorption de BM par le CA après l'agitation et la décantation.

3.5. Procédé de filtration

Après la décantation pendant 4 heures, les échantillons ont été passés au procédé de filtration en utilisant le papier filtre, cette opération est faite pour la récupération du charbon actif. Le procédé de filtration est présenté dans la figure 3.13.



Figure 3.13. Procédé de filtration de CA par rapport au bleu de méthylène.

La quantité du bleu de méthylène récupéré après la filtration passe à un spectrophotomètre d'absorbance, pour la mesure l'absorbance, et les résultats sont présentés dans le tableau 3.7.

Tableau 3.6. Étalonnage de différentes concentrations de bleu de méthylène.

Concentration de bleu de méthylène (mg/l)	10	20	30	40
Absorbance (Abs)	1.4578	2.6704	3.5284	4.1539

Les valeurs dans le tableau 3.6 présentent l'étalonnage des différentes concentrations de 10 à 40 mg/l de bleu de méthylène. Ces résultats sont tracés sous forme d'une droite d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration comme elle est présentée dans la figure 3.14.

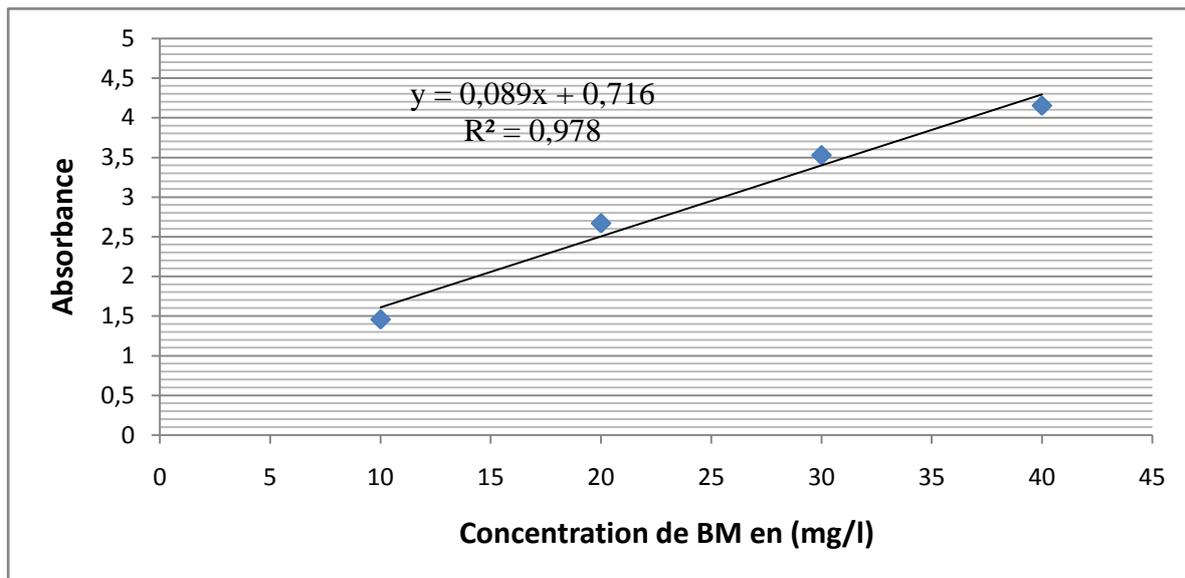


Figure 3.14. La courbe d'étalonnage du bleu méthylène utilisée.

Après la procédure de filtration on a séché les papiers filtre à l'air libre pendant 24 heures, pour la récupération du charbon actif, on a remarqué une perte de masse de CA à cause de la filtration avec une erreur de 0.01 g.

III.4. Résultats et discussion

L'effet de la concentration en polluant sur la décoloration du bleu de méthylène à une quantité d'adsorbant de 1 g/l et à un pH proche de la neutralité.

Tableau 3.7. Taux et rendement d'adsorption du CA sur le bleu méthylène.

con i	10	20	30	40	50
con f	0.8876	0.8775	0.087	1.5518	1.5831
Q	22.781	47.80625	74.7825	96.1205	121.04225
R%	91.124	95.6125	99.71	96.1205	96.8338

Les deux formules sont :

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

$$R = 100 \frac{([C_0] - [C_e])}{[C_0]}$$

avec : C_0 : concentration initiale en ions métalliques dans la solution (**mg/l**).

C_e : concentration résiduelles en ions métalliques relevées à l'équilibre (**mg/l**).

m : masse d'adsorbant introduit en solution (**g**).

V : volume de la solution métallique par litre (**l**).

Les deux figures 3.15, a et 3.15, b. montrent que la concentration du colorant du bleu méthylène a un effet véritable sur le taux de décoloration. Le rôle de l'adsorbant (CA) est l'élimination du polluant (colorant) avec des pores à ça structure, en fait plus la concentration en polluant augmente plus le taux de la décoloration augmente. Ceci est dû au fait que la diffusion des molécules du colorant de la solution à la surface de l'adsorbant est accélérée par l'augmentation de la concentration en colorant. En suite on observe une diminution de ce taux aux concentrations initiales élevées, ceci est démontré par la saturation des pores d'adsorption du charbon actif.

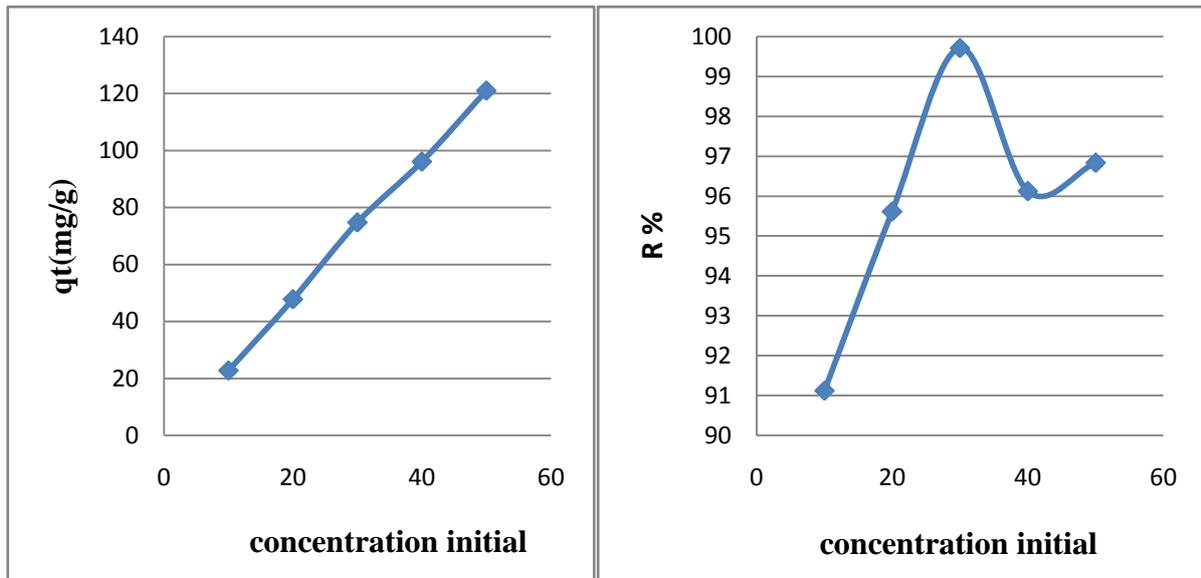


Figure 3. 15: Effet de la concentration initiale dn bleu de méthylène sur le taux d'adsorption du BM.

Conclusion générale

Conclusion Générale

On peut dire que l'objectif de notre travail est achevé par la fabrication du noir de carbone activé (Charbon actif) des noyaux des dattes pour réduire la pollution de l'environnement, et l'usage comme une source d'une matière première renouvelable. Suivant cette étude en conclus que :

- 1- La meilleure procédure de fabrication du charbon actif (noir de carbone activé) dépend de la quantité d'activant, qui est l'acide phosphorique H_3PO_4 . D'un rapport de 10 g de charbon/masse de H_3PO_4 . c.-à-d. par un rapport massique de 10 g (CA)/8.24 g (H_3PO_4).
- 2- Le meilleur rendement d'adsorption de BM de concentration 30% dépend de 0.1 g du charbon actif ce rendement est de 99.71%.
- 3- Le mécanisme d'adsorption du BM sur l'eau distillée pouvait être essentiellement physique, puisque ces composés organiques avaient une flexibilité suffisante pour adhérer à la surface.

Références Bibliographiques

159-168.

[15] Tzong-Horng Liou. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chem. Eng. J.* 158 (2010) 129–142.

[16] Lei Yu, Yong-ming Luo. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J. of Envi. Chem. Eng.* 2 (2014) 220-229.

[17] R. Baccar, M. Sarra, *et al.* Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chem. Eng. J.* 211 (2012) 310-317.

[18] Y. Sun, Q. Yue, *et al.* Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons with H₃PO₄ and H₄P₂O₇ activation employing *Cyperus alternifolius* as precursor. *Chem. Eng. J.* 181-182 (2012) 790-797.

[19] A. L. Cazetta, A. M.M. Vargas, *et al.* NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 117-125.

[20] N. Nasuha, B. H. Hameed. Adsorption of methylen blue from aqueous solution onto NaOH -modified rejected tea. *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 783-786.

[21] Mouhamed Lamine BA. ADSORPTION DE METAUX LOURDS DANS DES EAUX USEES PAR DES CHARBONS ACTIFS PREPARES A PARTIR DE BIOMASSES LOCALES. Mémoire d'ingénieur. 2008.

[22] <http://www.chemvironcarbon.com/fr/applications>

[23] Chebbi Rachid. Fabrication of low platinum loading electrode for proton exchange membrane fuel cells System (PEMFCs). University kebangsaan Malaysia (Ukm). Master thesis 2001.

[24] <http://energiespropres.e-monsite.com/pages/partie-a/ii-avantages-et-inconvenients.html>

[25] <http://www.lenntech.fr/francais/charbonactif-grain-poudre.htm#ixzz2zJ7jc4uI>

[27] S. Hazourli*, M. Ziati, *et al.* Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif-exemple des noyaux de dattes-. Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen (2007) 187 – 192

[28] Sedira N. E Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes MEMOIRE de MAGISTER Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2012/2013.

Résumé

La demande croissante des adsorbant utilisés dans les procédés de protection de l'environnement a fait que leur prix coute de plus en plus cher qui suscite une recherche complémentaire pour la fabrication de nouveaux matériaux adsorbant moins couteux a partir des matières qui ne sont pas classique, Concrètement à partir de déchets végétaux (noyaux des dattes).

Dans ce travail nous avons préparé un matériau riche en carbone, a partir de sous produite naturel (noyaux des dattes) pour deux dimension écologique premièrement la valorisation du charbon par la carbonisation des noyaux des dattes, deuxièmes étapes explication de l'activation du charbon et l'application sur les polluants.

Premièrement pour un traitement thermique dans un four à température de 200°C c.-à-d. la carbonisation pour en obtenu un charbon brut, second étape l'activation du charbon brut avec une concentration d'acide phosphorique (H_3PO_4) afin d'obtenir un charbon actif.

Le dernier objectif est l'application sur une eau polluée par un colorant (bleu de méthylène), cette application est l'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif préparé.

Mots clés :

Noyaux de dattes ; charbon brut ; charbon actif ; carbonisation ; activation chimique ; adsorption ; bleu de méthylène.

Abstract

Our works presents for duble environmental aspect, on the one hand a valuation of natural products in case the date's stones and secondly study the effectiveness of activated carbon adsorbent from these nuclei.

First time, we have developed a material rich in carbon from carbonization of homogenate obtained from date pits at 200 °C for a residence time of 60 minutes. Both types of coals obtained; crushed and carbonized ; were used as adsorbents for water containing lead. All tests were performed in static mode.

Once the optimum conditions are determined, a study was conducted between the adsorption efficiency of activated carbon produced from date's stones towards blue of methylene.

Key words :

Cores Dates ; coal crude ; active carbon ; carbonization ; adsorption ; chemical activation ; bleu of methylen.

ملخص

يعد عملنا هذا ذو بعدين بيئيين ، فمن جهة فهو استغلال وتثمين للمتوجات الطبيعية مثل نوى التمر ومن جهة اخرى فانه يمثل دراسة لفعالية الادمصاص للفحم النشط عن النوى.

ففي المرحلة الاولى ، حضرنا مادة غنية بالفحم عن طريق التفحيم للمستخلص من نوى التمر عند 200°م لمدة 60 دقيقة . وفي المرحلة الثانية قمنا بتنشيط الفحم المتحصل عليه بواسطة التنشيط الكيميائي من اجل تحسين قدرة الادمصاص حيث يتم اضافة حمض الفوسفوريك الي الفحم و ادخاله في الفرن لمدة ساعة ونصف تحت 150°م ومن ثم لمدة اربع ساعات تحت 400°م . وعند توفر الشروط المثلى تم تجربته على ازرق الميثان ودراسة نسبة او قدرة الفحم النشط على الادمصاص .

كلمات مفتاحية :

نوى التمر- الفحم- التفحيم - التنشيط الكيميائي- ادمصاص - ازرق الميثان.