



République Algérienne Démocratique et Populaire



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Larbi TEBESSI-Tébessa

Facultés des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département: Science de la matière

**MEMOIRE DE MASTER**

**Domaine:** Science de la matière

**Filière:** Chimie

**Option:** Chimie des produits naturels

**Thème**

**Valorisation d'un déchet agroalimentaire**

Présenté par:

**BOUTORA Ahmed**

Devant le jury:

**Belghit Chafik**

**M.C.B** Université de Tébessa **Président**

**Lakhal F.Z (Née Benregga)** **M.C.B** Université de Tébessa **Rapporteur**

**Lifa Said**

**M.A.A** Université de Tébessa **Examineur**

**Date de soutenance:** 26 /06 /2019



**Déclaration sur l'honneur de non-Plagiat**  
 (À joindre obligatoirement au mémoire; Remplie et signée)



Je soussigné(e):

Nom, prénom: **SAUTORA AHMED**

N° de carte d'étudiant: **1314019984/2013**

Régulièrement inscrit (e) en **Master** au Département **Sciences de la Matière**

Année universitaire: **2018/2019**

Domaine: **Sciences de la matière**

Filière: **Chimie**

Spécialité: **production**

Intitulé du mémoire:

**Valorisation d'un déchet agroalimentaire**

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article, ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé:

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont:

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent.
- L'exclusion d'une année du master.
- L'exclusions définitive.

Fait à Tébessa, le:

Signature de l'étudiant (e):



عن يد: **114695823** رقم  
 لصا درة في: **30/05/2019** عن

الطالب: احمد بوطورة

تبسة في:

الموضوع . تعهد بتصحيح اخطاء المذكرة

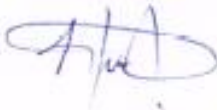
اتعهد و اقر للجنة المناقشة انه تم تصحيح الاخطاء  
الملاحظة

بمذكرة التخرج ماستر كيمياء المواد الطبيعية بعنوان

Valorisation d'un déchet agroalimentaire

مع فائق الاحترام و التقدير

المعني



. الاستاذة المؤطرة .



. الاستاذ الرئيسي .



. الستاذ الممتحن .

## ملخص

يحتوي عملنا على محورين أساسيين ، أولاً تثمين النفايات الحيوية (النوى) ، وثانياً ، دراسة فعالية ادمصاص للكربون المنشط والمحضر من هذه النوى للقضاء على حمض الخليك الموجود في الماء النوعية المعنية بالدراسة هي مش دقلة من الجنوب الجزائري من منطقة بسكرة يتم استهداف ثلاثة أنواع من الفحم: الأول خام ، والأخران أحدهما متفحم بين 600 درجة مئوية و 850 درجة مئوية ، والآخر معالج كيميائياً بحمض الفوسفوريك (40 %) يليه الكربنة عند 450 درجة أجريت دراسة مقارنة مع الفحم التجاري (ميرك)

نتائج التوصيف المختلفة (محتوى الرطوبة ، محتوى الرماد ، الرقم الهيدروجيني ، اليود و ما إلى ذلك) أثبتت أن الكربونات التي تم الحصول عليها أكثر كفاءة من تلك التي يتم تصنيعها صناعياً ويمكن اختبارها على سبيل المثال في أنظمة معالجة المياه

**الكلمات المفتاحية:** الكربون المنشط ، الفحم ، نوى التمور ، ادمصاص ، التنشيط ، الكربنة



# Résumé

Notre travail présente un double aspect, d'une part la valorisation des déchets de la biomasse (noyaux), et d'autre part, l'étude de l'efficacité adsorbante du charbon actif issu de ces noyaux pour l'élimination de l'acide acétique contenu dans l'eau.

La variété qui a fait l'objet de cette étude est «Meche Deghla» du Sud Algérien de la région de BISKRA.

Trois types de charbon sont visés : le premier brute, les deux autres l'un carbonisé entre 600 °C et 850°C, et l'autre prétraités chimiquement à l'acide phosphorique (40%) suivi d'une carbonisation à 450 °C.

Une étude comparative avec un charbon commercial (Merck) était réalisée.

Les différents résultats de caractérisation (taux d'humidité, taux de cendre, pH, indice d'iode ,etc.) ont montré que les charbons obtenus sont plus efficaces que ceux fabriqués industriellement et pourraient alors être essayés par exemple dans les filières de traitement des eaux.

**Mots clés** : Charbon actif, Charbon, Noyaux de dattes, Adsorption, Activation, Carbonisation.

## Abstract

Our work has two main aspects , the valorization of waste biomass waste (nucleus), and on the other hand , the study of the adsorbent efficiency of activated carbon obtained from these nucleuses to eliminate acetic acid contained in water.

The type of dates used in this study is "Meche Deghla" of southern Algeria from BISKRA region.

Three types of coal are aimed: the first crud ,the two others were carbonized between 600 ° C, and 850 ° C, and the last one was chemically pretreated with phosphoric acid (40%) followed by carbonization at 450 ° C.

A comparative study with a commercial carbon (Merck) was accomplished.

The different results of characterization (moisture content and ash rat, pH,diode index , etc.) showed that the obtained carbon is more effective than the commercial ones which produced industrially, so it could be tested for example in water treatment processes.

**Keywords:** Activated carbon, Carbon, Date nucleus , Adsorption, Activation, Carbonization

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail*

*à mes parents*

*à mes frères et mes sœurs*

*à toute ma famille*

*à tous mes amis surtout: okba, khaled, zaid,*

*farid, yaakoub, said,*

*à tous les personnes que j'aime*

## *Remerciements*

*Je tiens tout d'abord à remercier Dieu, le tout puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et la patience pour terminer ce travail.*

*Je remercie très sincèrement Madame LAKHAL NEE BENREGGA FASSIMA ZOHRRA, maître de conférence à l'université de Tébessa d'avoir accepté de m'encadrer, pour sa confiance, sa disponibilité, ses discussions constructives et pour ses qualités humaine et scientifiques qui m'ont permis la réalisation de ce travail.*

*Je voudrais exprimer mes remerciement à monsieur BELGHIT CHAFIK maître de conférence à l'université de Tébessa d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance.*

*J'adresse également mes remerciements à monsieur LIFA SAID maître assistant à l'université de Tébessa d'avoir accepté d'évaluer ce travail.*

*Mes sincères remerciements vont aussi aux membres du laboratoire du département de mine de m'avoir accueillie et m'aider à réaliser ce travail .*

*Sans oublier de remercier vivement tous les enseignants de la science de la matière qui ont contribué à la formation et l'encadrement dont nous avons bénéficié tout au long de nos études.*

*Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

*Merci*



Table des matières	
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	3
<b>Chapitre I : Le charbon actif</b>	
I-1-Les adsorbants.....	5
I-2- Charbon actif.....	5
I-3- Les différentes formes du charbon actif.....	5
I-3-1-Charbon actif en poudre (CAP) .....	5
I-3-2-Charbon actif en grain (CAG) .....	6
I-4- Les types de charbon .....	6
I-4-1-Origine végétale.....	6
I-4-2-Origine animale.....	6
I-4-3-Origine minérale.....	6
I-5- Les précurseurs utilisés pour la fabrication de charbon actif.....	6
I-6-Caractéristique du charbon actif.....	7
I-6-1-Le volume poreux et la taille des pores.....	7
I-6-2-Surface spécifique .....	7
I-6-3- Granulométrie.....	8
I-6-4-Humidité et teneur en cendres .....	8
I-6-5-Densité apparente.....	8
I-7-Le charbon actif comme adsorbant.....	8
I-7-1-Carbonisation.....	8
I-7-2-Activation.....	9
I-7-2-1-L'activation physique.....	9
I-7-2-2-Activation chimique.....	9
I-8- Les fonctions de surface du charbon .....	10
I-9- Domaine d'utilisation du charbon .....	10
I-9-1- Environnement.....	10
I-9-2-Industrie.....	10
I-9-3-Médecine.....	10
I-9-4-Catalyseur.....	11
I-9-5-Support catalytique.....	11
Références bibliographiques.....	12

**Chapitre II : Charbon de Biomasse-Noyaux**

II-1-Fabrication du charbon à partir de la biomasse.....	17
II-2-Traitement de la biomasse .....	17
II-3-Préparation du charbon actif à base végétale .....	17
II-3-1-Décomposition thermique des matériaux végétaux.....	17
II-3-2-La pyrolyse.....	18
II-4-Historique des dattes.....	18
II-5-Les variétés de dattes .....	18
II-6-Utilisations des noyaux de dattes.....	19
II-7-Characteristiques morphologiques de la datte (Mech-Degla) .....	19
II-8-Composition chimique des noyaux.....	20
Références bibliographiques.....	21

**CHAPITRE III : L'ADSORPTION**

III-1-Introduction.....	26
III-2- Définition et description générale de l'adsorption.....	26
III-3-Les types d'adsorption .....	26
III-3-1-Adsorption Physique .....	26
III-3-2-Adsorption Chimique .....	27
III-4-Mécanisme d'adsorption .....	28
III-5-Principaux facteurs influençant sur l'adsorption .....	28
III-5-1-La température.....	29
III-5-2- Facteurs caractérisant l'adsorbant.....	29
III-5-2-1-Surface spécifique.....	29
III-5-2-2-La polarité.....	29
III-5-2-3-La structure de l'adsorbant.....	29
III-5-2-4-Masse de l'adsorbant.....	29
III-5-3- Facteurs caractérisant l'adsorbat.....	29
III-6-Capacité d'adsorption: .....	30
III-7-Le charbon actif et l'adsorption.....	30
Références bibliographiques.....	31

**CHAPITRE IV : TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

IV-1-Introduction.....	33
IV-2-Réactif et produits.....	33

IV-3-Matériels utilisés.....	33
IV-4- Fabrication et application du charbon actif à partir des noyaux de dattes .....	34
IV-4-1- Matière première.....	34
IV-4-2- Préparation du charbon actif et prétraitement chimique .....	34
IV-4-3-Carbonisation des noyaux.....	35
IV-4-4-Activation chimique par l'acide phosphorique (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ).....	36
IV-4-4-1- But de l'activation.....	36
IV-4-4-2-Protocole d'activation chimique par l'acide phosphorique .....	36
IV-5-Traitement du charbon commercial MERCK.....	37
IV-6-Caractérisation de charbon actif.....	38
IV-6-1-La teneur d'humidité.....	38
IV-6-2-La teneur de cendre.....	38
IV-6-3-L'indice d'iode (Id).....	39
IV-6-3-1-Définition.....	39
IV-6-3-2- Principe de mesure.....	39
IV-6-4-Le PH.....	39
IV-7-Essais d'adsorption d'un polluant acide sur le charbon actif et les charbons de noyaux.....	40
IV-7-1-Protocole d'adsorption.....	40
IV-7-1 Cinétique d'adsorption .....	40
Références bibliographiques.....	41

## CHAPITRE V: RESULTATS ET DISCUSSIONS

V-1- Les caractéristiques de qualité et de performances.....	43
V-1-1-Le taux d'humidité H (%).....	43
V-1-2-Le teneur de cendre Cd (%).....	43
V-1-3-Indice d'iode.....	44
V-1-4-Le PH.....	45
V-2- Résultats des analyses physico-chimiques.....	45
V-3- Adsorption du polluant acide acétique par les charbons des noyaux et C Merck.....	46
V-4-Cinétique d'adsorption du polluant acide sur les différents charbons.....	46
V-5-Discussion des résultats de la cinétique d'adsorption du polluant acide.....	49

---

Conclusion générale .....51



Tableau N°	Titre	Page
II.1	Composition chimique de noyaux de dattes	22
II.2	Caractéristiques physiques des charbons actifs	22
V.1	Les valeurs des taux d'humidité des charbons C Merck- NDBr -NDC- NDA	43
V.2	Les valeurs des taux de cendre des charbons C Merck- NDBr -NDC- NDA	44
V.3	Les valeurs des indices d'iode des charbons C Merck- NDBr -NDC- NDA	44
V.4	Les valeurs du pH des charbons C Merck- NDBr -NDC- NDA	45
V.5	Caractérisations physicochimiques des charbons C Merck- NDBr -NDC- NDA	45
V.6	Valeurs du pH et de la concentration en fonction du temps d'adsorption du CH <sub>3</sub> COOH par NDBr , NDC, NDA et C.Merck	45

Figure N°	Titre	Page
I.1	Clichés de microscopie électronique à balayage de la structure d'un charbon actif.	5
I.2	La surface interne est externe du charbon Actif	7
II.1	Schéma d'une coupe de datte et de son noyau	19
III.1	Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant	26
III.2	Schéma de l'adsorption physique	27
III.3	Modèle d'adsorption en monocouche	27
III.4	Modèle d'adsorption en multicouches	28
III.5	Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain	28
IV.1	Noyaux de dattes Meche deghla	34
IV.2	Les noyaux extraits de dattes Méche Deghla	34
IV.3	Les noyaux de dattes broyés (NDBr)	35
IV.4	Les noyaux de dattes broyés et carbonisés (NDC)	35
IV.5	Les noyaux de dattes broyés et activés chimiquement (NDA)	36
IV.6	Etapas d'activation chimique par l'acide phosphorique des noyaux de dattes Mech	37
IV.7	Charbon actif granulé Degla ( $1\text{mm} < d < 2\text{ mm}$ )	41
V.1	Variation du pH d'adsorption du polluant en fonction de temps pour NDBr , NDC, NDA	47
V.2	Variation du pH d'adsorption du polluant en fonction de temps pour le NDA, C.Merck	48
V.3	Variation de la concentration d'adsorption du polluant en fonction de temps pour NDBr , NDC, NDA	49
V.4	Variation de la concentration d'adsorption du polluant en fonction du temps pour NDA, C.Merck	49

<b>Symbole</b>	<b>Signification</b>
<b>pH</b>	<b>potentiel d' hydrogène</b>
<b>NDBr</b>	<b>Les noyaux de dattes broyés</b>
<b>NDC</b>	<b>Les noyaux de dattes carbonisés</b>
<b>NDA</b>	<b>Les noyaux de dattes activés</b>
<b>C Merck</b>	<b>Charbon commercial</b>
<b>CAP</b>	<b>Le charbon actif en poudre</b>
<b>CAG</b>	<b>Charbon actif en grain</b>
<b>ND</b>	<b>noyaux de dattes</b>
<b>H%</b>	<b>La teneur d'humidité</b>
<b>P</b>	<b>la masse initiale utilisée en (g).</b>
<b>M1</b>	<b>La masse du creuset rempli avant séchage en (g).</b>
<b>M2</b>	<b>La masse du creuset rempli après séchage en (g).</b>
<b>Cd%</b>	<b>La teneur de cendre</b>
<b>Mo%</b>	<b>Matière organique</b>
<b>Id</b>	<b>L'indice d'iode</b>
<b>N</b>	<b>Normalité de la solution de thiosulfate de sodium en (mol/l).</b>

**M****La masse de l'adsorbant en (g).**





# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

**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 pour valoriser ces déchets. Pour les 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 [1,2]. Ces charbons sont utilisés à leurs tours dans les filières de traitement des eaux, purification de produits, adsorption de gaz [3,4].

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 [5-7].

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 déchet [8].

Dans ce cadre, on propose de participer à la gestion des déchets des dattes en les transformant en charbon. Notre contribution consiste donc à proposer, étudier et valider un procédé de traitement chimique peu coûteux, efficace de ces noyaux et qui s'adapte parfaitement au contexte socio-économique de L'Algerie [9].

L'objectif de notre étude est de préparer du charbon à partir des noyaux de dattes de type MECHE DEGHLA afin d'obtenir une phase adsorbante applicable dans le traitement des eaux et notamment pour l'élimination d'un polluant acide.

Le premier chapitre de cet mémoire présente une étude bibliographique sur le charbon actif.

Le deuxième chapitre concerne les charbons actifs préparés à partir des déchets de l'agriculture et en particulier les charbons des noyaux de dattes.

Dans le chapitre trois de ce travail, nous présenterons le phénomène d'adsorption. Dans la partie expérimentale, chapitre quatre nous présenterons tout d'abord la description du mode de traitements des noyaux pour préparer du charbon actif et la méthode d'activation chimique avec l'acide phosphorique puis la

caractérisation physico-chimique. L'étude expérimentale de l'adsorption d'un polluant acide sur les charbons des noyaux de dattes brutes NDBr, carbonisés NDC, activés NDA et sur le charbon commercial C MERCK fera l'objet de la dernière partie du chapitre IV.

Les résultats obtenus et les discussions sont présentés en chapitre V.

Nous terminons par une conclusion générale.

[1] M. Kobya, E. Demirbas, E. Senturk and M. Ince, Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Activated Carbon Prepared from Apricot Stone, *Bioresource Technology*, Vol. 96, N°13, pp. 1518 – 1521.( **2005**).

[2] B. Harshavardhan, E. Stanley. Manahan and D.W. Larsen, An Activated Carbon Product Prepared from Milo (*Sorghum Vulgare*) Grain for Use in Hazardous Waste Gasification by Chem.Char Cocurrent Flow Gasification, *Chemosphere*, Vol. 39, N°1, pp. 23 – 32.(**1999**).

[3] J. Avom, J.K. Mbadcam, M.R.L Matip and P. Germain, Adsorption Isotherme de l'Acide Acétique par des Charbons d'Origine Végétale, *AJST*, Vol 2, N°2, pp.1–7.(**2001**).

[4] F. Derbyshire, M. Jagtoyen, R. Andrews, A. Rao, I. MartinGullon and E. Grulke, Carbon Materials in Environmental Applications, In : Radovic, Editor, *Chemistry and Physics of Carbon*, New ork, Marcel Dekker, Vol. 27, N°1.(**2001**).

[5] J. M Cases, F. Villieras et L. Michot, Les Phénomènes d'Adsorption, d'Echange ou de Rétention à l'Interface Solide-Solution Aqueuse. 1. Connaissance des Propriétés Structurales, Texturales et Superficielles des Solides, *Académie des Sciences, Paris, Sciences de la Terre et des Planètes/Earth and Planetary Sciences*, Vol. 331, pp. 763 – 773.(**2000**).

[6] S. Rengaraj, B. Arabindoo and V. Murugesan, Preparation and Characterisation of Activated Carbon from Agricultural Waste, *Indian Journal of Chemical Technology*, Vol.6, pp.1-4.(**1999**).

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

[8] Bouchemal, z. et al. Adsorption en milieux aqueux de deux colorants sur charbons actifs a base de noyaux de datte n. *j.soc.alger.chim*, , 21(1), 1-14 .(**2011**).



[9] F. Benyoucef, A. El Ghmari, and A. Ouatmane, Problématique des lixiviats des déchets ménagers et traitement par UASB:cas de la ville de kasba tadla, Innovative Space of Scientific Research Journals, Vol. 13, N°. 2, pp. 289-298.(2015).



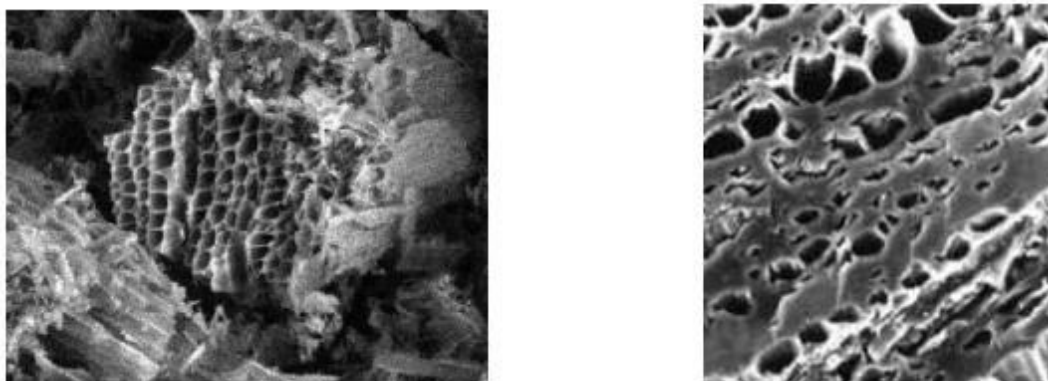
**CHAPITRE I : LE CHARBON  
ACTIF**

### I-1-Les adsorbants

En théorie tous les solides sont des adsorbants. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques [1].

### I-2- Charbon actif

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé industriellement. Il est considéré par l'United States Environmental Protection Agency (Agence américaine de protection de l'environnement) comme une des meilleures technologies de « control environnemental » [2]. Il est caractérisé par une surface quasi non polaire, qui lui permet d'adsorber préférentiellement les composés organiques ou non polaires par rapport aux composés polaires tels que l'eau [3,4].



**Figure I.1:** Clichés de microscopie électronique à balayage de la structure d'un charbon actif [5]

### I-3- Les différentes formes du charbon actif

Le charbon actif est disponible sous deux formes différentes: en **poudre** ou en **granulé**.

#### I-3-1-Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50  $\mu\text{m}$  [5].

Le diamètre moyen situé entre 15 et 25  $\mu\text{m}$ . Il a une large surface externe et une faible profondeur de diffusion ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide [6].

### **I-3-2-Charbon actif en grain (CAG)**

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1 millimètre (1 mm), un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption [6].

## **I-4- Les types de charbon**

### **I-4-1-Origine végétale**

Le charbon végétal actif est obtenu par carbonisation de la matière végétale grâce à un procédé appelé activation. La surface d'adsorption est ensuite augmentée. Ce procédé a pour effet de créer à la surface du charbon d'innombrables pores ou orifices microscopiques qui vont attirer les molécules des différentes substances chimiques [7].

### **I-4-2-Origine animale**

Les charbons activés sont essentiellement obtenus à partir d'ossements d'animaux, mais aussi à partir de leur sang et de leur chair [8].

### **I-4-3-Origine minérale**

Les charbons actifs sont obtenus en grande majorité à partir de matériaux combustibles comme le charbon minéral (houille, coke) ou la tourbe [8].

## **I-5- Les précurseurs utilisés pour la fabrication de charbon actif**

La fabrication des charbons actifs provenant des différents matériaux de déchet végétal a pu atteindre le stade pratique où il a été accordé un grand intérêt à son application dans différents domaines de traitement des eaux et d'épuration des effluents industriels. Plusieurs chercheurs ont étudiés la fabrication de cet adsorbant à partir d'une variété de matériaux végétaux.

Pulpe de pomme [9]. peau de pomme [10].

Le café [11].

Les résidus de thé [12].

Les épis de maïs [13], les grains de café [14]. et le marc de café [15,16], les déchets de thé [17], la bagasse [18], la coquille de noix de coco [19].

## I-6- Caractéristique du charbon actif

### I-6-1- Le volume poreux et la taille des pores

Les pores sont classés selon leur diamètre, en trois types de porosité [20], selon la définition de

l'IUPAC [21], la porosité est classifiée de la manière suivante :

Micropores : largeur inférieure à 2 nm

Mésopores : largeur entre 2 nm et 50 nm

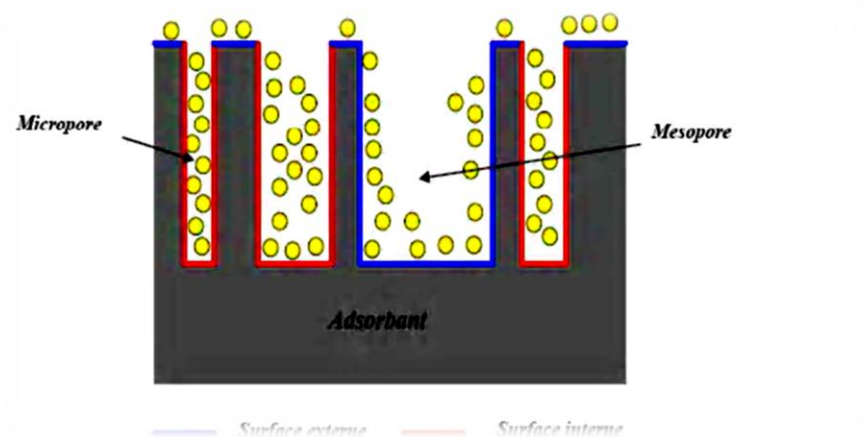
Macropores: largeur supérieure à 50 nm

La surface spécifique dépend directement de la porosité : plus la microporosité est grande et plus la surface spécifique est importante [20]. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les micropores et les mésopores.

### I-6-2- Surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (**Figure I.2**).

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) environ [22].



**Figure I.2 :** La surface interne est externe du charbon Actif [23]

### **I-6-3- Granulométrie**

Elle conditionne la vitesse d'adsorption, plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide [24].

### **I-6-4-Humidité et teneur en cendres**

Ces deux paramètres sont également importants lorsqu'il s'agit de sélectionner un charbon actif. À la livraison, l'humidité doit être inférieure à 5% tandis que la teneur en cendres ne doit pas dépasser 10% sinon le pH risque d'atteindre des valeurs élevées et de causer la précipitation des carbonates de l'eau sur le charbon. Ceci entraîne évidemment une baisse de la capacité d'adsorption [25].

### **I-6-5-Densité apparente**

Elle rend compte de la masse de matériau contenue dans un volume donné, comprenant le volume d'air interstitiel. Une valeur élevée de densité apparente indique une meilleure qualité de charbon actif. Elle est exprimée en  $\text{kg.m}^{-3}$  [24].

## **I-7-Le charbon actif comme adsorbant**

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles [26], notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface, comme le rapportent [27]. Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction du précurseur (matériau de départ), de méthode de préparation et les conditions de traitement [28]. Le processus de fabrication de ces adsorbants comporte deux grandes étapes : la carbonisation et l'activation. Il existe deux procédés d'activation qui sont l'activation physique et l'activation chimique. Cette dernière, notent [27], permet d'obtenir un meilleur rendement, une plus grande surface spécifique et un meilleur développement de la structure poreuse du charbon [29].

### **I-7-1-Carbonisation**

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures inférieures à 700°C et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène) [30]. Lors de la carbonisation, la teneur en carbone du précurseur croît, l'oxygène et l'hydrogène étant éliminés

sous l'effet de la chaleur. La carbonisation entraîne également une évolution de la structure du précurseur [28].

### **I-7-2-Activation**

Les méthodes utilisées pour réaliser l'activation sont classées en deux grands types : [31].

#### **I-7-2-1-L'activation physique**

Concerne la gazéification partielle du carbonisât par oxydation avec de la vapeur d'eau ou du dioxyde de carbone  $CO_2$  à des températures entre  $850\text{ }^{\circ}C$  et  $1100\text{ }^{\circ}C$ . La porosité est développée par réarrangement structural et oxydation du carbone (création, ouverture, élargissement de pores). Les rendements de ce mode de préparation sont généralement d'ordre de 10 % soit plus faibles que pour l'activation chimique [32-34].

Dans ce type de pyrolyse (carbonisation) plusieurs étapes successives qui déroulent au sein du matériau [35].

#### **I-7-2-2-Activation chimique**

C'est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé d'activation physique. [36].

Dans l'activation chimique la carbonisation et l'activation sont normalement réalisées simultanément à des températures plus basses [37]. L'activation chimique consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc. . .). Parmi ces agents activant l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  offre plusieurs avantages :[38-40].

- C'est un agent non polluant (comparé à  $ZnCl_2$ ).
- L'élimination est possible par lixiviation dans l'eau.
- Le recyclage de cet agent est possible après lavage à l'eau. De plus l'utilisation d'acide phosphorique donne la possibilité de développer des charbons microporeux et/ou mésoporeux dont la surface spécifique dépend de la température d'activation.

Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre  $400^{\circ}C$  et  $800^{\circ}C$ . puis est lavé et séché. Le temps d'activation, la température de carbonisation et le taux de chauffage sont des variables importantes pour la préparation de charbon ayant de texture poreuse spécifique [41].



### **I-8- Les fonctions de surface du charbon**

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais ils dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées (sites actifs) se forment à la surface des charbons. Ces fonctions peuvent être de trois types : acides, basiques, ou neutres. Néanmoins, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores : ce sont surtout des fonctions acides carboxyliques, phénol [42,43].

### **I-9- Domaine d'utilisation du charbon**

#### **I-9-1- Environnement**

Aujourd'hui, le charbon actif est utilisé dans un grand nombre de domaines différents. Chaque application nécessite un type particulier de charbon (matériau de départ, forme physique, type de traitement). Dans le domaine de l'environnement, on l'utilise dans différents contextes comme pour :

- Le traitement de l'air afin d'enlever les vapeurs d'huiles,
- Les odeurs et autres hydrocarbures, - Le traitement de l'eau potable,
- La purification de l'eau au niveau domestique ou municipal,
- La remédiation des eaux souterraines, etc [44].

#### **I-9-2-Industrie**

- Extraction de l'or de ses minerais.
- Stockage de l'hydrogène (nano fibre de charbon actif).

#### **I-9-3-Médecine**

- Anti-diarrhéique dans les cas des diarrhées.
- Aigreurs d'estomac, aérophagies, flatulences.
- Epuration digestive et abaissement du taux de cholestérol.
- Traitement de l'intoxication alimentaire.
- Antidote en cas d'intoxication par médicaments, produits chimiques, métaux lourds, détergents, solvants organiques [45].

**I-9-4-Catalyseur**

Le charbon peut agir comme catalyseur de différentes réactions (hydrogénation, oxydation et polymérisation) du fait de ses propriétés électroniques tantôt de conducteur, semi-conducteur ou d'isolant.

**I-9-5-Support catalytique**

Le charbon actif dispose de plusieurs avantages permettant de l'utiliser comme support catalytique : surface spécifique élevée, résistance à l'attrition, stabilité chimique à la fois en milieu acide et basique, stabilité thermique relativement importante, variété de formes (poudre, granules, extrudés, tissus, fibres, ...) et de propriétés physico-chimiques (distribution de taille de pores, polarité de surface ...). De plus, après réaction, le charbon actif peut être brûlé pour récupérer les métaux qui s'accumulent dans les cendres [46].

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] C. M. Crenga, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique).Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse. (2009).
- [2] S.Khirani, Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse . (2007).
- [3] M. Clause, Etude d'un procédé d'adsorption TSA (Température swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects, Thèse de doctorat.(2008).
- [4] D. Tadjia, Etude de la preparation d'un charbon actif a partir des des grain d'olives et application sur des rejits industriels,Mémoir de Magister Université des Sciences et de la Technologie Med-Boudiaf d'Oran. (2011).
- [5] N. Sedira, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Memoir de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras. (2012-2013).
- [6] N. Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxypatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou. (2012).
- [7] C. Brasquet, J. Oussy, E. Subrenat, Le cloirec, Adsorption and selectivity of activated carbon fibres application to organics, Environmental technology, 17, p1245-1252. (1996).
- [8] M. Gueye, synthèse et étude des charbons actifs pour le traitement des eaux usées d'une tannerie, p 4-8. (2008, 2009).
- [9] M. Elena, F. Ibanez, Etude De La Carbonisation Et L'activation De Précurseurs Végétaux Durs Et Mous, Université De Neuchâtel Des Sciences,9-12. (2002).
- [10] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón. Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp. Carbon 39 1103-1116. (2001).

[11] A. Reffasa, V. Bernardeta, B. Davida, L. Reinerta, M. Bencheikh Lehnocineb, M. Duboisc, N. Batissec, L. Duclauxa, Carbon prepared from coffee grounds by  $H_3PO_4$  activation : Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL, *Journal of Hazardous Materials*. (2009).

[12] A. Gurses, C. Dogar, S. Karaca, M. Ac. ikyildiz, R. Bayrak, production of granular activated carbon from waste *Rosa canina* sp. Seeds and its adsorption characteristics for dye, *Journal of Hazardous Materials B*. 131, 254-259. (2006).

[13] A.-N.A. El-Hendawy, S.E. Samara, B.S. Girgis. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects*. 180 209– 221. (2001).

[14] M.C. Baquero, L. Giraldo, J.C. Moreno, F. Suarez-Garcia, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon. Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 70 779-784. (2003).

[15] G.Z. Kyzas, N.K. Lazaridis, A.Ch. Mitropoulos. Removal of dyes from aqueous solution with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. *Chem. Eng. J*. 189 148-159. (2012).

[16] A. Namane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, A. Hellal. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with  $ZnCl_2$  and  $H_3PO_4$ . *J. Hazard. Mater.* B119 189-194. (2005).

[17] E. Yagmur, M. Ozmak, Z. Aktas. A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave, energy. *Fuel*. 87 3278–3285. (2008).

[18] M. Valix, W.H. Cheung, G. McKay. Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption, *Chemosphere*. 56 493–501. (2004).

[19] J. Laine, A. Calafat, M. Labady. Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated. *Carbon* 27 191-195. (1989).

[20] O. Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Ph, D, thèse, E.D.S.T.S, Université de limoges, 02- (2003).

- [21] International Union of Pure and Applied Chemistry, Pure & Appl .Chem, 57,63. (1985).
- [22] S.J. Gregg, K.S .Sing, Adsorption, surface area and porosity, Academic Press, London. (1982).
- [23] M .Suzuki, Adsorption engineering. New York, NY: Elsevier Science Publishing Company. (1991).
- [24] J. Omlin, L. Chesaux, Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne .(2010).
- [25] Degremont , Mémento. Technique de l'eau 10<sup>ème</sup> édition copyright. (2005).
- [26] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli. Active Carbon, New York. (1988).
- [27] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate. Adsorption of malachite green on groundnut shellwaste based powdered activated carbon. Waste Management 1129-1138. 27. (2007).
- [28] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon. (2009).
- [29] F. Benamraoui, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Mémoire de Magister, université ferhat abbas setif-1.( 2014).
- [30] Y.M. Slokar, A.M. LE Marechal. Methods of Decoloration of Textile wastewaters. Dyesand Pigments, 37 ,335-356. (1998).
- [31] H. Marsh, and F. Rodríguez Reinoso. Activated carbon. Elsevier.( 2006).
- [32] A. Reffas, Etude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et Bleu de Méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. PhD thesis, Chambéry. ( 2010).

- [33] R .C. Bansal, J-B. Donnet, and F. Stoeckli. Active carbon. M. Dekker. (1988).
- [34] B. Viswanathan, P. Indra Neel, and TK Varadarajan. Methods of activation and specific applications of carbon materials. Indian Institute of Technology Madras : Chennai. (2009).
- [35] MM. Tang and Roger Bacon. Carbonization of cellulose fibers—i. low temperature pyrolysis. *Carbon*, 2(3) :211–220. (1964).
- [36] B. Castro, J., Bonelli, P.R., Cerella, E.G. and Cukierman, A.I.. Phosphoric Acid Activation of Agricultural Residues and Bagasse From Sugar Cane : Influence of the Experimental Conditions on Adsorption Characteristics of Activated Carbons, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39, 4166-4172. (2000).
- [37] J.Hayashi, T. Horikawa, K. Muroyama, and V. G. Gomes. Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with  $K_2CO_3$  : preparation and characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 55(1) :63–68. (2002).
- [38] J. Rouquerol, F. Rouquerol, Ph. Llewellyn, G. Maurin, and K. SW Sing. Adsorption by powders and porous solids : principles, methodology and applications. Academic press. (2013).
- [39] M. A. Nahil and P. T Williams. Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks. *Biomass and Bioenergy*, 37 :142–149. (2012).
- [40] SM. Yakout and G. Sharaf El-Deen. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arabian Journal of Chemistry*. (2011).
- [41] V.Hernández-Montoya and A. Bonilla-Petriciolet, Lignocellulosic precursors used in the synthesis of activated carbon : characterization techniques and applications in the wastewater treatment.intech.. (2012).

[42] S. Bouacherine, Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée, These de Magister, Université Mohamed Chérif Messaadia –Souk-Ahras. (2013).

[43] O.Belaid, utilisation d'un charbon actif prepare a partire des noyaux de dattes dans l'epuration des eaux usees urbaines influence de variete de dattes.université kasdi merbah ouaergla .(2017).

[44] J. Omlin, L. Chesaux, Évaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines,e Ecole polytechniquer de Lausanne .(2010).

[45] Epuration digestive lors des intoxications digestives, Nimes, le 27 novembre .(1992).

[46] F. Rodriguez-Reinoso, M .Molina-Sabio. Advances in Colloid and Interface Science .(1998).



**CHAPITRE II : CHARBON DE  
BIOMASSE-NOYAUX**



### **II-1-Fabrication du charbon à partir de la biomasse**

Tous les matériaux bon marché tels que les déchets de la biomasse : les noyaux des dattes [1-7], les noyaux d'olives [8-11], les noyaux de pêche [12], et les noyaux d'abricot [13-15], avec une teneur élevée en carbone peuvent être utilisés comme précurseurs pour la production de charbon actif. Ces précurseurs moins chers et renouvelables par rapport au charbon actif commercial [16,17].

### **II-2-Traitement 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 [18 ,19] 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 [20].

### **II-3-Préparation du charbon actif à base végétale [21]**

#### **II-3-1-Décomposition thermique des matériaux végétaux**

Nous pouvons admettre que la décomposition thermique des végétaux est le résultat de la décomposition séparée de chacun de ses composants. Ce processus se présente en trois parties qui sont:

- La décomposition thermique de l'hémicellulose entre 200 et 260°C.
- La cellulose entre 240 et 350°C.
- La dégradation de la lignine entre 280 et 500°C [22].

Quand le chauffage a lieu sous atmosphère oxydante, on réalise une combustion du matériau qui aboutit au cendre dont on peut évaluer la quantité en pourcentage du poids initial, variant entre 0 et 15%. Si le chauffage a lieu sous une atmosphère inerte, on parlera de pyrolyse.

### II-3-2-La pyrolyse

Il s'agit d'un processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte. Son principe est de dégager l'humidité et les matières volatiles. Le résultat de cette pyrolyse est un résidu solide à haute teneur en carbone, présentant une microporosité rudimentaire qui pourra être ensuite développée dans le processus d'activation [23,24].

### II-4-Historique des dattes

Le genre *Phoenix dactylifera* L. fait parti de la classe des Monocotylédones, d'une famille de plantes tropicales (Palmoe ou Arecaceae) est représentée par 200 genres et 2700 espèces réparties en six sous familles ; la sous famille des Coryphoideae elle-même subdivisée en trois tribus [25].

Le palmier dattier est une plante dioïque. Il comporte des pieds males (dokkar) et des pieds femelles (nakhla) [26]. Il se multiplie aussi bien par semis de graines (noyau) que par plantation de rejets [27,28]. L'Algérie produit annuellement 450.000 tonnes de dattes qui peuvent présenter au minimum 10 % ( 45000 tonnes ) de noyaux par an . Cette fraction est raisonnable pour des installations de leurs transformation comme matière première dans la production de charbon actif, la méthode de traitement est économique, peu couteuse et le charbon actif issu est recommandé comme adsorbant efficace pour éliminer les polluants des effluents [29-31] .

### II-5-Les variétés de dattes

Il existe environ 200 variétés de dattes cultivées en Algérie qui se différencient par leur qualité par leur saveur consistance la forme, la couleur, le poids , les dimensions et leur appréciation sur le marché. Les principales variétés sont les suivantes :

- Deglet Nour.
- Degla Beida.
- Mech Degla.
- Ghars.

Les autres variétés ont une importance économique très réduite car elles sont peu appréciées dans le Nord du pays et nullement à l'étranger [32].

## II-6-Utilisations des noyaux de dattes

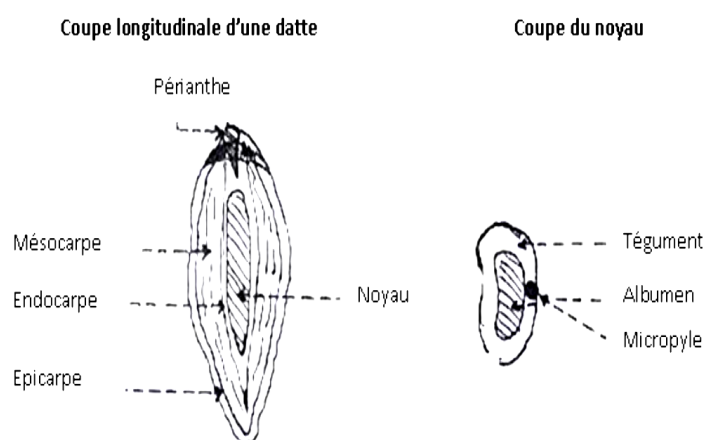
Les noyaux sont un sous produit intéressant de dattes. En effet, de ces derniers, il est possible de fabriquer de l'acide citrique et des protéines [33]. Selon [34], le noyau de dattes torréfié est peut être additionné à une boisson traditionnelle décaféinée qui peut substituer le café quand la caféine est une contrariété. D'autres études révélées par [34,35] indiquent qu'une telle boisson est aussi utilisée depuis longtemps dans le monde arabe, un mélange de poudre noyau de dattes grillées de manière semblable avec la poudre du café comme une boisson chaude, cette dernier permet de réduire la caféine.

Les sous produits palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) (feuilles, tronc, noyaux,...) ont diverses utilisations dans les régions sahariennes. Les noyaux de dattes, en particulier, sont destinés à l'alimentation de bétail quand ils ne sont pas carrément jetés. De nombreux travaux de recherche sont consacrés à la valorisation du noyau de dattes sous différentes formes : charbon actif [36].

## II-7-Characteristiques morphologiques de la datte (Mech-Degla)

Période de récolte et en novembre elle de consistance sèche. La couleur de la datte est variable du jaune plus ou moins clair.

Le noyau de dattes est une graine de forme allonger de grosseur variable sont poids oscille autour d'un gramme. Il représente 10 à 30% [32] du poids total de la datte , 10-15% du poids total de fruit. Il est constitué d'un albumen corné, de consistance dure et protégé par une enveloppe cellulosique.



**Figure II.1** : Schéma d'une coupe de datte et de son noyau [37].

### II-8-Composition chimique des noyaux

Les noyaux des dattes renferment des composants extractibles à valeur ajoutée élevée. Ils sont aussi riches en protéines, fibres alimentaires, composés phénoliques, antioxydants et peuvent être utilisés pour l'amélioration de la valeur nutritionnelle des produits incorporés [38-42]. L'absence du gluten dans la farine des noyaux de dattes présente également un intérêt pour les industries alimentaires. Ainsi, ces sous produits peuvent constituer une source peu coûteuse de fibres et de sucres fermentescibles [43].

Le **Tableau II.1** représente la composition chimique de noyaux de dattes tandis que le **Tableau II.2** regroupe quelques caractéristiques d'un charbon actif issu de ces noyaux et d'un charbon actif commercial.

**Tableau II.1 : Composition chimique de noyaux de dattes [44]**

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

**Tableau II.2 : Caractéristiques physiques des charbons actifs [45].**

Charbon Actif	La densité apparente $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	La taille effective TE(mm)	Le coefficient d'uniformité CU	La surface Spécifique (BET) ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Issu de noyaux de dattes	0,769	0,097	2,95	19,41
Commercial	0,540	0,0098	3,74	674

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M.J. Ahmed, S.K. Dhedan. Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons. *Flui. Phas. Equil.* 317 9-14. (2012) .
- [2] Z. Merzougui, F. Addoun, Effect of oxidant treatment of date pit activated carbon application to the treatment of waters, *Desalination.* 222, 394-403. (2008).
- [3] Z. Belala, M. Jeguirim, M. Belhachemi, F. Addoun, G Ttouvé, Biosorption of basicdye from aqueous solutions by Date Stones ans Palm-Trees Waste : Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Desalination.* 271, 80-87. (2011).
- [4] Y. A. Alhamed, H. S. Bamufleh, Sulfur removal from model diesel fuel using granular activated carbon from date's stones activates by  $ZnCl_2$ , Faculty of Engineering, Saudi Arabia. *Fuel* 88, 87-94. (2009).
- [5] H. S. Bamufleh, single and binary sulfur removal components from model diesel fuel using granular activated carbon from dates stones activated by  $ZnCl_2$ , Faculty of Engineering, Saudi Arabia. *Applied Catalysis A: General.* 365, 153-158. (2009).
- [6] S. S. Ashour, Kinetic and equilibrium adsorption of methylene blue and remazol dyes onto steam-activated carbons developed from date pits, *Journal of Saudi Chemical Society.*14, 47-53. (2010).
- [7] F. Banat, S. Al-Asheh, L. Al-Makhadmeh, Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters, Department of Chemical Engineering, Jordan University of Science and Technology. Jordan. *Process Biochemistry.* 39 ,193-202. (2003).
- [8] M. Berrios, M. Martin, A. Martin. Treatment of pollutants in wastewater: Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18 780-784. (2012).

- [9] R. Ubago-Pérez, F. Carrasco-Marin, D. Fairén- Jiménez, C. Moreno-castilla. Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones. *Microporous Mesoporous Mater.* 92 64-70. (2006).
- [10] A. H. El-Sheikh, A. Newman, H. Al-Daffae, S. Phull, N. Cresswell, Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques, *Journal. Anal. Appl. Pyrolysis.* 71, 151-164. (2004).
- [11] H. Demiral, I. Demiral, B. K. Lu, Fatma Tûmsek, Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation, *Chemical Engineering Research and Design.* 89, 206-213. (2011).
- [12] A. Attia, B.S. Girgis, N.A. Fathy Role. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: batch and column studies, *Dyes Pigments,* 76 282 -289. (2008).
- [13] O. Yunus, Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *J. Hazard. Mater. B* 137 ,1719-1728. (2006).
- [14] M. Soleimani, T. Kaghazchi, Adsorption of gold ions from industrial Waste water using activated carbon derived from hard shell of apricot stones- An agricultural waste, *Bioresource Technology.* 99, 5374-5383.(2008).
- [15] A. M. Youssef, N. R. E. Radwan, I. Abdel-Gawad, G. A. A. Singer, Textural properties of activated carbon from apricot stones, *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects.* 252, 143-151.(2005).
- [16] A. L. Cazetta, A. M.M. Vargas, E. M. Nogami, M. H. Kunita M. R. Guilherme, A. C. Martins, T. L. Silva, J. C. G. Moraes, V. C. Almeida. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chem. Eng. J.* 174 117-125. (2011).
- [17] F. Benhamraoui, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de magistère université de setif. (2014).

- [18] D. Prahas, Y. Kartika, N., *et al.* Activated carbon from jackfruit peel waste by  $\text{H}_3\text{PO}_4$  chemical activation: pore structure and surface chemistry characterization. *chemical engineering journal* 140 ,32–42. (2008).
- [19] D. Kalderis, D. Koutoulakis *et al.* Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse. *chemical engineering journal* 144 ,42–50. (2008).
- [20] B. Boukhari, fabrication et application de charbon actif (carbone active) a partir des noyaux des dates ,Memoir univ. Mohamed khider \_Biskra .(2015).
- [21] F. Nemchi, Modification Physico-Chimique De Deux Algues Marines *Ulva Lactuca* Et *Cystoseira Stricta* En Vue De L'élimination Par Adsorption Du Bleu De Methylene, Univ. d'Oran, p33. (2006).
- [22] R.C. Bansal, J.B. Donnet, H.F. Stoeckli. *Active Carbon*. New York : Dekker. (1988).
- [23] N. Ptrov, T. Budinova, M. Razvigorova, and V. Minkova, Preparation of activated carbon from cherry stones, apricot stones and grape seeds for removal of metal ions from water, Institute of Organic Chemistry, Bulgaria Academy of Sciences (2003).
- [24] S. Budavaris, Merck index. White house Station, NJ : Merck. . (1996).
- [25] A. Riedacker *Physiologie des arbres et arbustes en zone aride*, John Libbey, Eurotext, 323-324-325-327. (1990).
- [26] S. Bakkaye. *Lexique phoenicicole en arabe et en mozabite*. CWANA, HCA et RAB 98/G31.p14,24-25,31 . (2006).
- [27] M. Belguedj, Les ressources génétiques du palmier dattier Caractéristiques des cultivars de dattier dans les palmeraies du sud-Est algerien. *Revue annuelle de l'INRAA* N° 1.28-289. (2002).
- [28] A. Zaid. *Date palm cultivation*. FAO Plant Production and Protection. Paper 156 Rev Zhang F., Proctor A., 1997. Rheology and Stability of Phospholipid-Stabilized Emulsions. *JAOCS*, Vol. 74, N°. 7. (2002).

- [29] F. Banat, S. Al-Asheh, L. Al-Makhadmeh, Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters, Department of Chemical Engineering, Jordan University of Science and Technology. Jordan. Process Biochemistry. 39 ,193-202. (2003).
- [30] A.El Nemr, A .Khaled, O. Abdelwahab, A. El-Sikaily, Treatment of wastewater containing toxic chromium using new activated carbon developed from date palm seed. J. Hazard. Mater 152 (1), 263-275. (2007).
- [31] F.Lecheb, Extraction et caractérisation physico- chimique et bibliographique de la matière grasse du noyau de dattes essai d'incorporation dans une crème cosmétique de soin, Mémoire de Magistère Université Mouhamed Bougerra Boumerdes .(2009-2010) .
- [32] A. Bessas, L.Benmoussa, M.Kerarma, Dosage biochimique des polyphénols dans les dattes et le miel récoltés dans le sud algérien, Univ. Djillali Liabes -Sidi Bel Abbes. (2008).
- [33] S.A. A. Jassim, M.A. Naji, In vitro Evaluation of the Antiviral Activity of an Extract of Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) Pits on a Pseudomonas Phage. General Authority for Health Services for the Emirate of Abu Dhabi. (2007).
- [34] M.S Rahman, S. Kasapis, N.S.Z.Al-Kharusi, I.M.Al-Marhubi, A.J Khan, Composition characterisation and thermal transition of date pits powders. Journal of Food Engineering, 80 1-10. (2007).
- [35] S.M. Al-Turki, Antioxidant properties of Date Palm (*Phoenix dactylifera* L) cultivar Département of Horticulture and landscape architectures .(2008).
- [36] Y.A. Alhamed, Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from dates' stones. J. Hazard. Mater ,170(2-3),763-770,(2009).
- [37] I. Djoudi Contribution à l'identification et à la caractérisation de quelques accessions du palmier dattier (*Phoenix Dactylifera*.l) dans la région de Biskra,Univ. Mohamed Kheider Biskra, p12. (2013).
- [38] S. Devshony, A. Eteshola, A. Shani, Characterization and some potential application of date palm (*Phoenix dactylifera* L.) seeds and seeds oil, J. Am. Oil Chem. Soc. 69, pp: 595- 597. (1992).



- [39] S. Salim, A. Ahmed, Protein and amino acid contents of some Saudi Arabian date palm seeds (*Phoenix dactylifera* L.), Arab Gulf J. Scient. Res., 10, pp: 1-9. (1992).
- [40] J.S. Hamada, I.B. Hashim, A.F. Sharif, Preliminary analysis and potential uses of date pits in foods. Food Chem., 76, pp: 135- 137.(2002).
- [41] A. Al Dhaheri, G. Al Hadrami, N. Abo Alnaga, I. Wasfi, M. El Ridi Chemical composition of date pits and reproductive hormonal status of rats fed date pits. Food Chem., 86, pp: 93- 97. (2004).
- [42] M.S. Baliga, B.V. Baliga, S.M. Kandathil, H.P. Bhat, P.K Vayalil, A review of the chemistry and pharmacology of the date fruits (*Phoenix dactylifera* L.). Food Chemistry International, FRIN - 03245, (6 July, 11p. (2010).
- [43] M . Khali, Z. Boussena, L. Boutekrabet, Effet de l'incorporation de noyaux de dattes sur les caractéristiques technologiques et fonctionnelles de la farine de blé tendre,Revue « Nature & Technologie ». B- Sciences Agronomiques et Biologiques, n° 12/ Janvier, Pages 16 à 26. (2015).
- [44] A. A. M. Daifullah, B. S. Girgis, H. M. H. Gad, A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material, Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects 235 ,1-10. (2004).
- [45] N. M. Haimour, S. Emaish, Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid, Waste Management. 26 ,651-660. (2006).



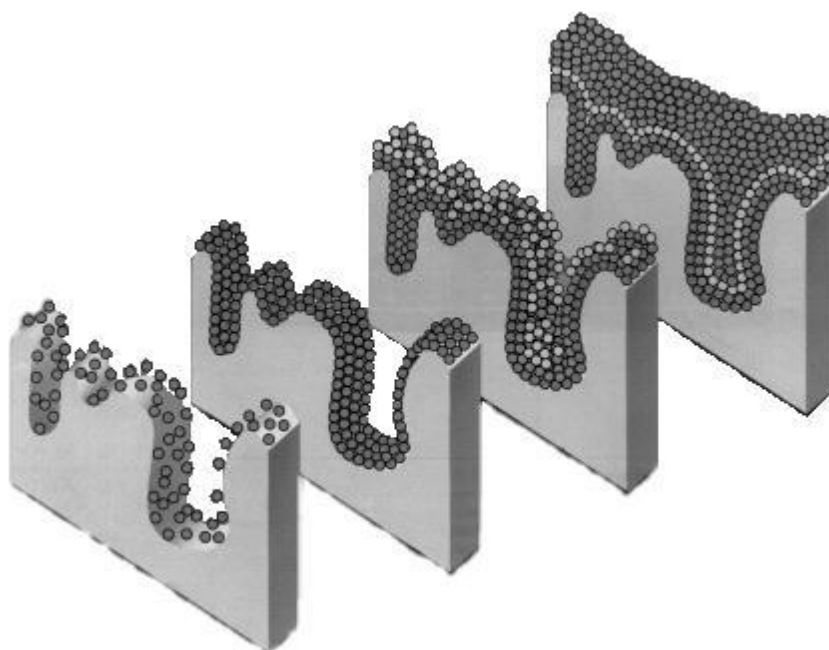
## CHAPITRE III : L'ADSORPTION

### III-1-Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [1].

### III-2- Définition et description générale de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide) pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces [2].



**Figure III.1:**Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant [3]

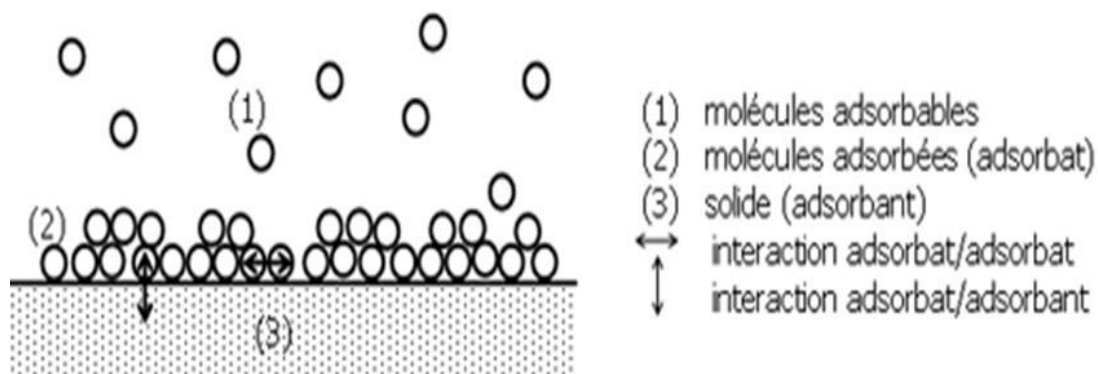
### III-3-Les types d'adsorption

On distingue deux types différents d'adsorption : adsorption physique (physisorption) et adsorption chimique (chimisorption).

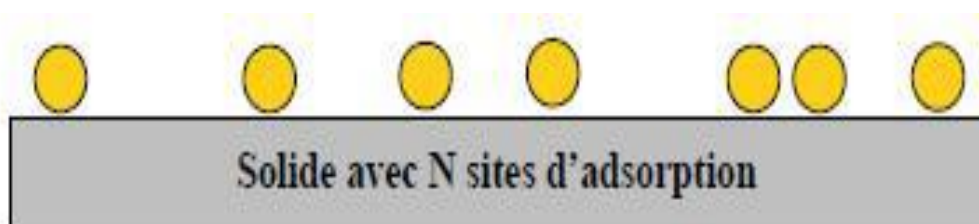
#### III-3-1-Adsorption Physique

L'adsorption physique ou physisorption est un phénomène physique met en jeu de faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Ces forces attractives sont de nature physique. Ce phénomène est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et

généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption physique qui est comprise entre 5 et 40  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  est considérée comme faible. L'adsorption physique est donc favorisée par une baisse de la température et peut se faire en monocouche ou multicouches [4,5].



**Figure III.2 :** Schéma de l'adsorption physique [6]



**Figure III.3 :** Modèle d'adsorption en monocouche [7]

### III-3-2-Adsorption Chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption est l'adsorption met en jeu des énergies de liaison importantes. Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et lente. L'adsorption chimique est uniquement monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. L'énergie d'adsorption chimique est supérieure à  $80\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [4,8].

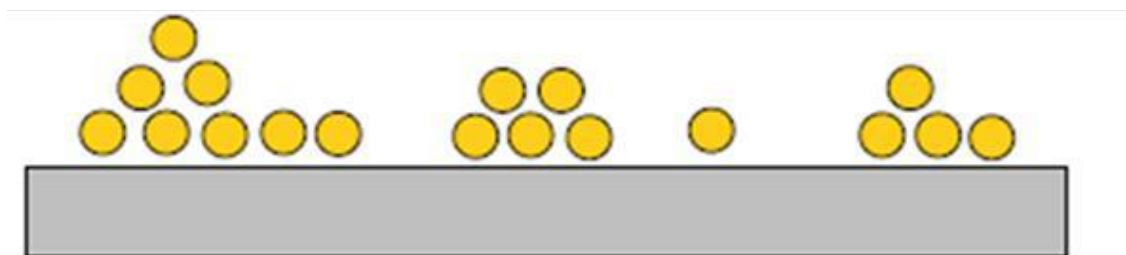


Figure III.4 : Modèle d'adsorption en multicouches [7]

### III-4-Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (**Figure III.2**) [9].

- Transfert de la particule de la couche externe vers l'interne (étape très rapide).
- Déplacement de l'eau liée jusqu'au contact avec l'adsorbant (étape rapide).
- Diffusion dans l'adsorbant (étape lente).
- Adsorption dans un micropore (étape très rapide) [10,11].

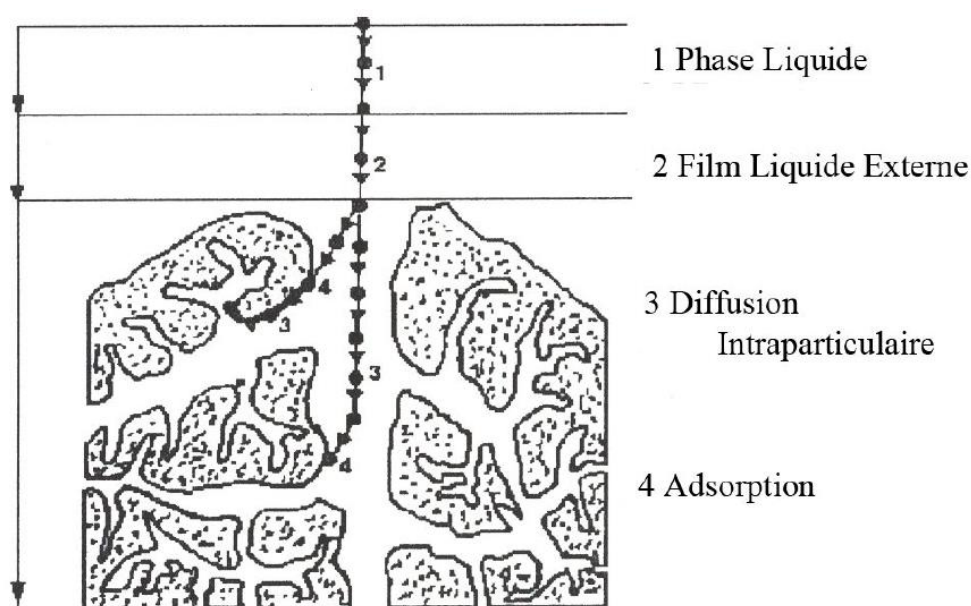


Figure III.5: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [9]

### III-5-Principaux facteurs influençant sur l'adsorption [12]

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption. Les plus importants sont la température, la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

### III-5-1-La température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

### III-5-2- Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimique, mécanique et géométrique, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

#### III-5-2-1-Surface spécifique

Plus la surface spécifique est grande, plus on aura une meilleure adsorption, ceci a été montré dans l'étude d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif [13].

#### III-5-2-2-La polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [14 ,15].

#### III-5-2-3-La structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du, processus d'adsorption.

#### III-5-2-4-Masse de l'adsorbant

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide – solide optimal est recommandé [16].

### III-5-3- Facteurs caractérisant l'adsorbat

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- De l'énergie de liaison de la substance à adsorber.

- De sa structure et taille des molécules ; un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat.
- De sa solubilité ; moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée.
- De sa concentration.

### III-6-Capacité d'adsorption :

La capacité d'adsorption est définie comme étant la quantité adsorbée en fonction de la concentration en phase fluide à température constante. On mesure la concentration résiduelle d'impuretés adsorbées à l'aide de l'équation suivante [17].

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} V$$

Où :

$Q_e$  : La quantité de soluté adsorbée (mg/g).

$V$  : Volume de solution (l).

$C_o$  : Concentration massique de soluté (mg/l).

$C_e$  : Concentration massique de soluté à l'équilibre d'adsorption (mg/l).

$m$  : masse d'adsorbant utilisé (g).

### III-7-Le charbon actif et l'adsorption

Ils sont utilisés pour l'adsorption des traces de nombreux composés organiques, les métaux lourds et les colorants présents dans les eaux. D'un charbon actif à l'autre, les propriétés peuvent être extrêmement différentes. A cette fin, chaque charbon actif doit être adapté aux polluants (métaux lourds et colorants) que l'on cherche à extraire [18]. Les charbons actifs ont été les premiers matériaux adsorbants à être utilisés à l'échelle industrielle. En 1860, le charbon de bois a été employé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux distribuées en Angleterre par les municipalités. Suite à la première guerre mondiale (usage du masque à gaz) et à l'évolution industrielle du XXème siècle, les charbons actifs ont fait l'objet de nombreuses recherches qui en a fait un produit industriel conventionnel mais aussi de haute technologie [19].

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] N. Sedira, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Memoir de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras.(2012-2013).
- [2] P. Wuithier, Raffinage et génie chimique, Édition Technip. Paris. (1972).
- [3] Khairo, Elimination d'As sur charbon actif, Memoire Master de l'Universite Annaba. 14-20. (2010).
- [4] K. Jadwiga, Removal of phenol from aqueous solution by adsorption, Can, J, Civ. Eng vol 33, p. 546-551.(2000).
- [5] P. N. Hoa, S. Rio, C. Faur, L. Le Coq, P. Le Cloirec, T. H. Nguyen, Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications, carbon vol. 44, pp. 2569-2577. (2006).
- [6] E. Koller, Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNOD. Avril 364-366, (2005).
- [7] Braz, J. Chem. Eng. vol.26 no.2 São Paulo Apr.(2009).
- [8] A. REFFAS, Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constatine.. (2010).
- [9] J. Avom, J. Ketcha Mbadcam , M.R.L. Matip, P. Germain ,Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale African Journal of Science and Technology (AJST) Science and Engineering Series Vol. 2, No. 2, pp. 1-7 Institut National des Sciences Appliquées France .(2001).
- [10] F.C WU, R.L Tseng, R.S Juang, Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ion on chitosane Water Research, V 35 613-618. (2001).



- [11] A. Moussa, Valorisation du noyau d'abricot dans la dépollution des eaux Université M'hamed Bougara Boumerdes .(2015).
- [12] H. Boulkrah, Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Univ. 20 août 1955 SKIKDA p59. (2008).
- [13] F. Bouchemal, s. Achour, essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre. Larhyss journal, issn1112-3680, n° 06, décembre 2007, pp. 81-89 .(2007).
- [14] M. Degremonts -Technique de l'eau Lavoisier et documentation.(1989).
- [15] C.E. Chitour, Physico-chimie des surfaces, Volume 2, Les interfaces gaz-solide et liquide solide, Édition O.P.U. Alger. (1992).
- [16] Riaz et al. (2002).
- [17] D. LEINEKUGEL-LE-COCQ, Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.), mémoire de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon, pp . (2004).
- [18] H. Guerrée, Les eaux usées dans les agglomérations urbaines ,Eyrolles, Paris. (1978).
- [19] A. Moussa, Valorisation du noyau d'abricot dans la dépollution des eaux Université M'hamed Bougara Boumerdes . (2015).



**CHAPITRE IV : TECHNIQUES  
EXPERIMENTALES**

### IV-1-Introduction

Dans le but de valoriser les matériaux locaux en charbon actif, nous avons utilisé comme précurseur les noyaux de dattes. Ces noyaux sont dans la majorité des pays producteurs de dattes jetés ou partiellement incorporés dans l'alimentation animale.

Les objectifs de ce travail sont l'étude de la transformation de la matière végétale en charbon active par carbonisation et activation chimique. La caractérisation par la détermination du taux d'humidité, taux de cendre, indice d'iode, pH ainsi que l'étude de l'efficacité adsorbante de notre charbon de biomasse.

### IV-2-Réactif et produits

Dans cette recherche, les expériences menées dans diverses conditions ont nécessité les produits suivants

**Charbon commercial en grain (Merck) :** (CAG) avec des particules d'un diamètre de 2.5 mm

**Noyaux de dattes du type Mech Deghla:** (CND) avec des particules de diamètres

$1\text{mm} < d < 2\text{mm}$ .

- **L'acide phosphorique**  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%)
- **Acide acétique**  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (99%).
- **Thiosulfate de sodium anhydre**  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- **Iode**  $\text{I}_2$
- **Empois d'amidon**  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$

### IV-3-Matériels utilisés

Les équipements utilisés durant l'expérience de fabrication du charbon et le charbon actif sont les suivants : étuve; broyeur électrique (Retsch), ce broyeur a été fourni par le laboratoire du département de mine ; creusets; tamis (Retsch) , béciers, four électrique (Four HERAEUS ELECTRIC type W10/ 10 A) température max  $1000^\circ \text{C}$ , deux mortier et pilons (l'un en cuivre l'autre en porcelaine) dessiccateur , pH mètre(Inolab).

#### IV-4- Fabrication et application du charbon actif à partir des noyaux de dattes

##### IV-4-1- Matière première

La matière première utilisée dans cette étude est les noyaux de dattes de type "Meche deghla " cette qualité de dattes est la moins chère que toutes les autres qualités des dattes utilisées proviennent du sud Algérien de la région de "Biskra" à partir de 4,546 kg de dattes nous avons obtenu 810g de noyaux.



**Figure IV.1:** Noyaux de dattes Meche deghla

##### IV-4-2- Préparation du charbon actif et prétraitement chimique

Les noyaux de dattes ont été abondamment lavés à l'eau distillée puis séchés à l'étuve à 110°C pendant 24 heures. Ils sont ensuite broyés et tamisés pour ne retenir que la fraction comprise entre 1 et 2 mm. Les grains retenus sont prétraités chimiquement avant carbonisation. Cette activation chimique peut se faire aussi après carbonisation [1,2].



**Figure IV.2:** Les noyaux extraits de dattes Méche Deghla



**Figure IV.3:** Les noyaux de dattes broyés (NDBr)

#### **IV-4-3-Carbonisation des noyaux**

Les noyaux broyés de diameter variant de  $1\text{mm} < d < 2\text{ mm}$  sont mis dans des creusets en porcelaine. La carbonisation est réalisée dans un four électrique (Four HERAEUS ELECTRIC). Le four est préchauffé à la température désirée pendant au moins 2 heures avant le début de l'essai pour obtenir une température en régime permanent. Puis on augmente la température (100 degré/30min). La carbonisation se fait entre 600 et 850 °C avec un palier de 6 heures. Le broyat retenu est conservé à l'abri de l'air dans des flacons fermés hermétiquement [3].

A partir d'une masse initiale ( $m_i$ ) de 187,23g on obtient après carbonisation une masse ( $m_f$ ) de 1,8017g, pour arriver à cette masse et par manque de creusets cette opération est faite par des petites quantités de 30g.



**Figure IV.4:** Les noyaux de dattes broyés et carbonisés (NDC)

**IV-4-4-Activation chimique par l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ )****IV-4-4-1- But de l'activation**

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation [4]. Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques.

**IV-4-4-2-Protocole d'activation chimique par l'acide phosphorique [5-8].**

Les échantillons sont traités chimiquement avec de l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  (40%) une masse de broyat  $m = 10g$  (1 mm), est déposée dans un bécher contenant 50 ml d'acide phosphorique. Le pH (pH=0,6) est maintenu sous agitation pendant 10 h. Les mélanges sont mis à l'étuve pendant 24 h à  $110^\circ C$ .

a) Les produits sont ensuite mis dans un four à calcination, à une température de  $450^\circ C$  pendant une heure (1 h).

b) Le charbon actif est mis au dessiccateur jusqu'au refroidissement, puis lavé avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention de pH= 6.47.

c) La masse de charbon activé est séchée dans une étuve à  $110^\circ C$  pendant 24 heures. La masse finale est de 2,8459g.

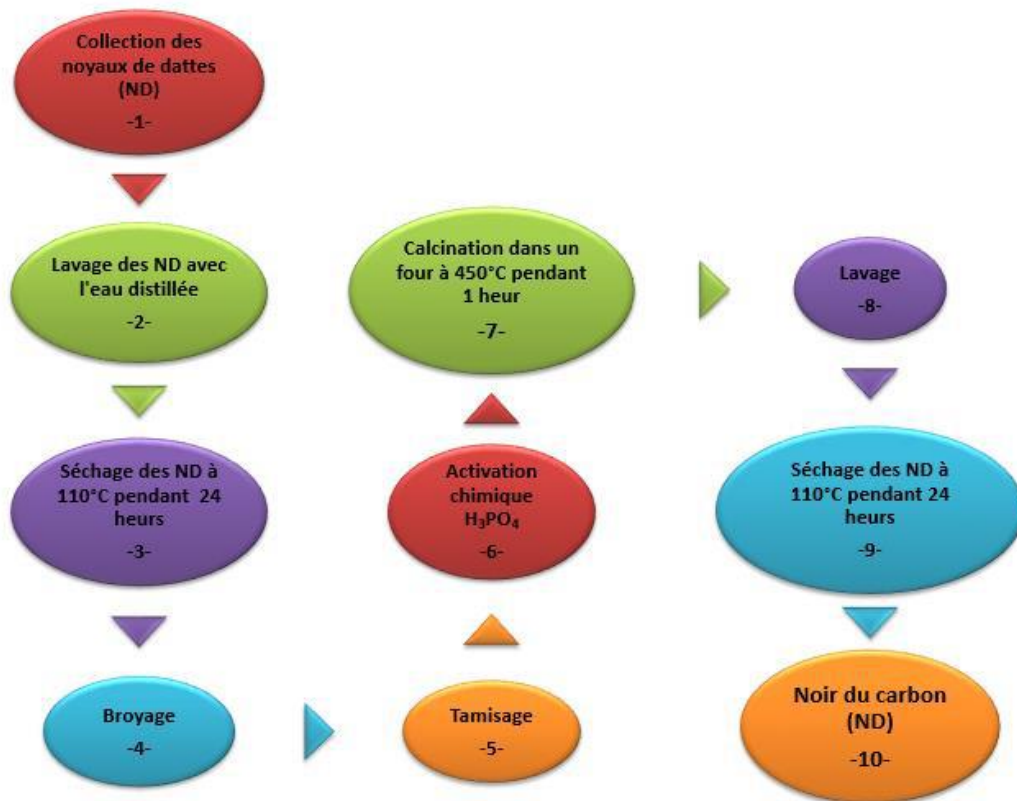
Pour avoir une masse suffisante on fait un autre essai avec 20 g de noyaux broyés la masse finale activée est de 6,3g.



**Figure IV.5:** Les noyaux de dattes broyés et activés chimiquement (NDA)



Les étapes suivies pendant la fabrication du charbon à partir des noyaux sont détaillées dans le schéma ci-dessous (**Figure IV.6**)



**Figure IV.6 :** Etapes d'activation chimique par l'acide phosphorique des noyaux de dattes Mech Deghla ( $1\text{mm} < d < 2\text{ mm}$ )

#### IV-5-Traitement du charbon commercial MERCK

Dans un bécher, on met 100g de charbon en grain, on ajoute 300ml H<sub>2</sub>O distillée, la solution est mise sous agitation 30 min. Après filtration sur papier filtre, le charbon est activé à 110°C pendant 24 h. Le charbon activé est broyé avec un mortier puis tamisé avec des diamètres (entre 1 mm et 2 mm), la **Figure IV.7** représente le Charbon actif granulé.



**Figure IV.7:** Charbon actif granulé

## IV-6-Caractérisation de charbon actif

### IV-6-1-La teneur d'humidité

Quand les charbons actifs préparés sont en contact permanent avec l'air ou lors leurs stockages, les solides se chargent par une certaine humidité due à la diffusion des molécules d'eau dans la structure et sur la surface du solide. L'évaluation du taux d'humidité peut être indicative sur l'hydrophilie de ce solide [9].

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve [10]. On met 0.5 g de charbon actif dans un creuset en céramique et on le pèse. Ensuite on le sèche dans une étuve à 110°C jusqu'à ce que son poids reste constant (1h de temps à l'étuve). A sa sortie de l'étuve, on le place dans le dessiccateur 30 min à température ambiante jusqu'au refroidissement puis on le repese.

Le taux d'humidité (% H) peut être calculé par la formule suivante :

$$\% H = \frac{M1 - M2}{P} \times 100$$

Où :

P: la masse initiale du CA utilisée en (g).

M1: La masse du creuset rempli avant séchage en (g).

M2: La masse du creuset rempli après séchage en (g).

### IV-6-2-La teneur de cendre

Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable, présente dans le charbon actif, le taux de cendre est déterminé par la méthode décrite en littérature [11].

Un échantillon de 0.5g de charbon est placé dans un creuset en céramique, ce creuset est introduit dans un four réglé à 550° C est maintenu pendant 5 heures 30 min à cette température. Puis placé dans un dessiccateur 30 min à température ambiante après refroidissement on pèse à nouveau le creuset. Le taux de cendre C (%) est calculé comme suit :

$$Cd\% = 100 - Mo\%$$

$$Mo\% = 100 \times (M1 - M2) / P$$

Où :

Mo% : Matière organique

M1 : Masse de creuset + prise d'essai (g)

M2 : Masse du creuset + cendre (g)

P : Masse de la prise d'essai (g)



### IV-6-3-L'indice d'iode (Id)

#### IV-6-3-1-Définition

L'indice d'iode (iodinumber) permet de mesurer le contenu des micropores d'un charbon actif. [12].

L'indice d'iode est une mesure du volume poreux présent pour le domaine de diamètre 10 à 28Å. Cet indice se réfère à la quantité en milligrammes d'iode adsorbés par un gramme de charbon actif. Cet indice est très important pour la caractérisation des charbons actifs par ce qu'il donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille (micropores) [13].

#### IV-6-3-2- Principe de mesure

On met 10 ml d'une solution d'iode 0.1N dans un erlenmeyer et on dose par une solution de thiosulfate de sodium 0.1N, en présence de quelques gouttes d'une solution d'empois d'amidon comme indicateur jusqu'à la disparition de la couleur.

Ensuite on ajoute 0.05g du charbon actif à un erlenmeyer qui contient 15ml d'une solution d'iode 0.1N avec agitation pendant 4 min. Après, on filtre et on dose l'iode de 10ml de filtrat par la solution de thiosulfate de sodium 0.1N en présence de deux gouttes d'une solution d'amidon.

L'indice d'iode peut être calculé par la formule suivante :

$$Id = \frac{(V_b - V_s) \cdot N \cdot (126.9) \cdot \left(\frac{15}{10}\right)}{M}$$

Où :

(V<sub>b</sub> - V<sub>s</sub>) : différence des résultats du titrage à l'essai à blanc et à l'essai avec adsorbant en (ml de thiosulfate de sodium 0.1N).

N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium en (mol/l).

126.9 : la masse atomique d'iode.

M : la masse de l'adsorbant en (g).

#### IV-6-4-Le PH

Le pH du charbon actif a été déterminée par immersion de l'échantillon 1 g en 100 ml d'eau distillée et en agitant pendant 1 h ainsi est effectué la mesure par une PH-mètre selon Egwaikhide et al [14].

**IV-7-Essais d'adsorption d'un polluant acide sur le charbon actif et les charbons de noyaux****IV-7-1-Protocole d'adsorption**

Pour vérifier l'adsorption d'acide acétique sur le charbon actif et les charbons des noyaux brutes, carbonisés ainsi que le charbon activé, le mode opératoire comporte les étapes suivantes :

Dans les mêmes condition de température et vitesse d' agitation

- Activation du charbon (24h dans l'étuve à 110°C).
- Préparation de la solution d'acide acétique 1mol.L<sup>-1</sup>.
- Préparation de la solution polluée par addition de 1ml de CH<sub>3</sub>COOH 1M à 200 ml d'eau distillé
- Mise en contact de la solution polluée et d'une masse précise d'adsorbant 0,5 g.
- On laisse en contact et sous agitation un temps programmé (30min).
- Séparation des phases solides et liquides par filtration.
- On prend 10 ml du filtrat et on analyse par pH mètre.

**IV-7-2- Cinétique d'adsorption**

Toutes les cinétiques d'adsorption sont réalisées suivant le même protocole experimental ci dessus. La solution polluée en presence de 0,5 g de charbon est laisse sous agitation 120 min et en fonction du temps on mesure le pH d'un filtrat. Le pH de la solution est suivi en continu à l'aide d'un pH-mètre jusqu'au stabiliation du pH ou la reaction d'adsorption du polluant acide arrive à son equilibre. De meme pour la concentration en fonction du temps.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L. AnundoPolania, Contribution à l'Etude de la Fixation du Cyanure d'Or et de Potassium sur les Charbons Actifs, Thèse de Doctorat en Chimie Physique, Université de Haute- Alsace, pp. 22 – 28. **(1986)**.
- [2] S. hazourli, M. ziat, A. hazourli et M. cherfi, valorisation d'un résidu naturel ligono-cellulosique en charbon actif-exemple des noyaux de dattes, revue des energies renouvelables icresd-07 tlmcen 187 – 192 187. **(2007)**.
- [3] M.L. Sekirifa, M. Hadj-Mahammed, Etude Comparative De La Capacité Adsorbante D'un Charbon Actif Issu De Noyaux De Dattes Et Un Charbon Actif Commercial, Univ de Ouargla, Algérie, p56. **(2005)**.
- [4] O. Joseph, Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. École doctorale Chimie de Lyon .( **2009**).
- [5] L. Tzong-Horng, Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation, Chem. Eng. J. 158 129–142. **(2010)**.
- [6] R. Baccar, M. Sarra, et al. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. Chem. Eng. J. 211 310-317. **(2012)**.
- [7] Y. Sun, Q. Yue, et al. Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> activation employing *Cyperus alternifolius* as precursor. Chem. Eng. J. 181-182 790-797. **(2012)**.
- [8] B. Boukhari, Fabrication Et Application Du Charbon Actif (Carbone Activé) A Partir Des Noyaux Des Dattes, Univ Mohamed Khider – Biskra. **(2015)**.
- [9] B. Ouahiba, utilisation d'un charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes locaux dans l'épuration des eaux usées urbaines influence de la variété de dattes , Thèse de doctorat , université Kasdi.Merbah-Ouargla .**(2017)**.

- [10] M. J. Ahmed, S. K. Dhedan. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria* 317 9-14. (2012).
- [11] M. Anas Nahil, and Paul T Williams, Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks. *Biomass and Bioenergy*, 37 :142–149. (2012).
- [12] M. J. Ahmed, S. K. Dhedan, Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria*. 317 9-14. (2012).
- [13] T.djidel Etude de la préparation d'un charbon actif a partir de grain d'olives et application sur des rejet industriels, Mémoire de Magister Université des Sciences et de la Technologie Med-Boudiaf d'Oran. (2011).
- [14] PA. Egwaikhide, EE .Akporhonor, and FE Okieimen, Utilization of coconut fibre carbon in the removal of soluble petroleum fraction polluted water. *International Journal of Physical Sciences*, 2(2) :047–049. (2007).



**CHAPITRE V : RÉSULTATS ET  
DISCUSSION**

## Résultats et discussion

### V-1- Les caractéristiques de qualité et de performances

Dans cette partie nous présentons la caractérisation physico-chimique du charbon à base de noyaux activé chimiquement (CNA), des phases adsorbants à base de noyaux brutes (CNBr) et celui carbonisé (CNC) ainsi que le charbon commercial (C Merck). Après une présentation des principales caractéristiques des supports étudiés, nous exposons les résultats obtenus lors de l'élimination des acides organiques cités au paravent par adsorption sur les différentes phases adsorbantes.

#### V-1-1-Le taux d'humidité H (%)

Les taux d'humidité H(%) des différents charbons préparés par l'activation chimique par l'acide phosphorique, Brute, carbonisé et charbon Merck sont présentés dans le **Tableau V.1**

**Tableau V.1:** Les valeurs des taux d'humidité des charbons C Merck- NDBr -NDC- NDA

Adsorbant	C Merck	NDBr	NDC	NDA
<b>P</b>	0,5	0,5	0,5	0,5
<b>M1</b>	9,0683	8,9992	8,9998	8,8823
<b>M2</b>	9,0161	8,9751	8,9783	8,8786
<b>H%</b>	10,44	4,82	4,3	0,74

#### V-1-2-Le teneur de cendre Cd (%)

Les teneurs de cendre Cd (%) des charbons préparés et du charbon commercial sont rassemblés dans le **Tableau V.2**.

**Tableau V.2:** Les valeurs des taux de cendre des charbons C Merck- NDBr -NDC- NDA

Adsorbant	C Merck	NDBr	NDC	NDA
<b>P</b>	0,50	0,50	0,50	0,50
<b>M1</b>	0,07839	8,9124	0,13969	9,0592
<b>M2</b>	0,65178	8,4734	0,702358	8,6248
<b>M0%</b>	85,32	87,8	87,45	86,88
<b>Cd%</b>	0,6814	12,2	12,55	13,55

**V-1-3-Indice d'iode**

Dans le **Tableau V.3** on donne les résultats des indices d'iode

L'indice d'iode est un paramètre fondamental pour caractériser la performance des charbons actifs. Il donne une bonne idée sur la surface totale disponible pour l'adsorption des composés à faible poids moléculaire.

**Tableau V.3:** Les valeurs des indices d'iode des charbons C Merck- NDBr -NDC- NDA

Adsorbant	C Merck	NDBr	NDC	NDA
<b>M( masse de charbon en g)</b>	0,05	0,05	0,05	0,05
<b>Vb (ml)</b>	10,7	10,7	10,7	10,7
<b>Vs (ml)</b>	9, 5	10,1	9,8	9,6
<b>Vb- Vs</b>	1,2	0,6	0,9	1,1
<b>Id</b>	456,84	228,42	342,63	418,77

#### V-1-4-Le pH

Les pH des différents charbons actifs préparés sont rassemblés dans le **Tableau V.4**

**Tableau V.4 :** Les valeurs du pH des charbons C Merck- NDBr -NDC- NDA

Adsorbant	C Merck	NDBr	NDC	NDA
pH	6,89	7,05	7,1	6,35

#### V-2- Résultats des analyses physico-chimiques

L'étude et la détermination de quelques caractéristiques, de l'échantillon brute, celui carbonisé et du charbon préparé par activation chimique ont montré que chacun des trois adsorbants présentent respectivement une teneur en humidité de 4,82% ; 4,3% et 0,74% , un taux de cendre de 12,2% , 12,55% et 13,55% un pH de 7,05 ,7,1 et 6,35 un indice d'iode de 228,42 , 342 ,63 et 418,77 , les résultats de ces analyses sont indiqués dans le **Tableau V.5**.

**Tableau V.5:** Caractérisations physicochimiques des charbons C Merck- NDBr -NDC- NDA

Adsorbants	C Merck	NDBr	NDC	NDA
H %	10,44	4,82%	4,3%	0,74%
Cd %	14,68%	12,2%	12,55%	13,55%
Id	456,84	228,42	342 ,63	418,77
pH	6,89	7,05	7,1	6,35

- Le taux d'humidité représente la quantité d'eau physiquement liée au charbon actif. La valeur classique de la teneur en eau varie entre 1 à 5 %. les valeurs du taux d'humidité du NDBr, NDC et NDA sont dans les normes on remarque que la plus faible valeur est 0,74% pour le NDA ce qui prouve la bonne qualité de notre charbon de biomasse. Pour le charbon C MERCK on remarque que le taux d'humidité est supérieur à 5 % cela est probablement aux années de stockage.

- Pour le taux de cendre on remarque que les valeurs sont légèrement supérieures à 10% mais ils sont proches avec des valeurs trouvées par d'autres travaux, mais avec des matériaux différents.



- L'indice d'iode nous renseigne sur la capacité adsorptive du matériaux adsorbant (sa microporosité). Cette valeur est à corrélér avec la surface spécifique BET. Plus sa valeur est élevée plus l'affinité d'adsorption du matériau pour les petites molécules est grande. Les valeurs varient entre 228,42 et 418,77 pour les NDBr, NDC et NDA, on remarque aussi que l'indice d'iode du NDA 418,77 est comparable à celui du C Merck 456,84 commercial.

Cette valeur est à corrélér avec la surface spécifique BET. Plus sa valeur est élevée plus l'affinité d'adsorption du matériau pour les petites molécules est grande.

- On peut remarquer aussi que le traitement du charbon avec l'acide phosphorique NDA augmente de 76,14 la microporosité comparativement avec le charbon carbonisé NDC (d'après l'indice d'iode) ce qui implique une augmentation de la surface spécifique . Ce résultat est attendu, étant donné que l'acide phosphorique est considéré comme l'un des meilleurs oxydants.

- Les valeurs des pH sont comprises entre 6,35 et 7,1. Le pH du CNA est de 6,35 montre aussi que notre charbon est constitué de groupements acides.

### V-3- Adsorption du polluant acide acétique par les charbons des noyaux et C Merck

Pour la mise en application de l'effet des charbons CNBr, CNC,CNA comparativement au charbon commercial on étudie la variation du p H et de la concentration avant et après addition de l'adsorbant on constate que le p H augmente donc l'acidité de la solution polluée diminue par l'adsorption du polluant acide par les différents charbons, cette augmentation est remarquable pour le CNA comparativement au CNBr et CNC, pour la variation de la concentration elle diminue cela prouve l'efficacité du charbon préparée par activation chimique.

### V-4-Cinétique d'adsorption du polluant acide sur les différents charbons

L'étude de la cinétique de l'élimination du polluant acide acétique par adsorption sur les charbons issus des noyaux de dattes NDBr , NDC, NDA et le charbon commercial C.Merck était suivit par mesure du p H en fonction du temps de 0 à 120 min , et par la variation de la concentration en fonction du temps on donne dans le **Tableau V.6** les valeurs du pH et de C .

Les **Figures V.1** et **V.2** représentent la variation du pH en fonction du temps pour les différents adsorbants et les **Figures V.3** et **V.4** donnent la variation de la concentration en polluant en fonction du temps.

Tableau V-6 : Valeurs du pH et de la concentration en fonction du temps d'adsorption du CH<sub>3</sub>COOH par NDBr , NDC, NDA et C.Merck

	t	0	15	30	45	60	90	120
C Merck	pH	3,6	3,7	3,8	3,9	4,25	4,25	4,25
	C	0,0035	0,0022	0,0017	0,00089	0,00017	0,00017	0,00017
NDBr	pH	3,6	3,731	3,75	3,85	3,87	3,87	3,87
	C	0,0035	0,00194	0,00177	0,00112	0,001	0,001	0,001
NDC	pH	3,6	3,6	3,7	3,75	3,85	3,85	3,85
	C	0,0035	0,0035	0,0022	0,00177	0,00112	0,00112	0,00112
NDA	pH	3,6	3,62	3,67	3,82	3,95	4	4
	C	0,0035	0,0032	0,0025	0,0012	0,0007	0,00056	0,00056

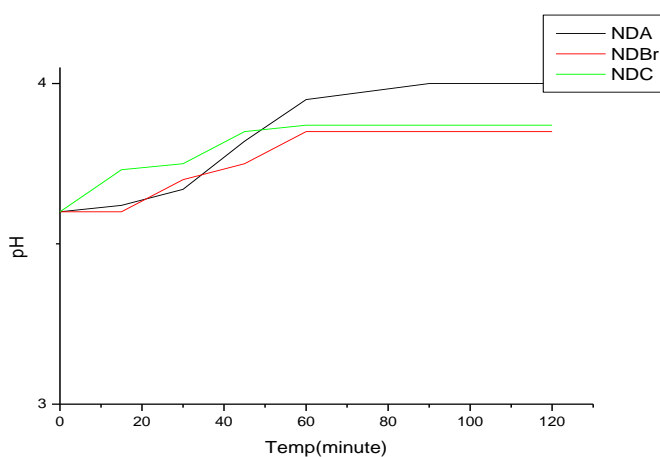
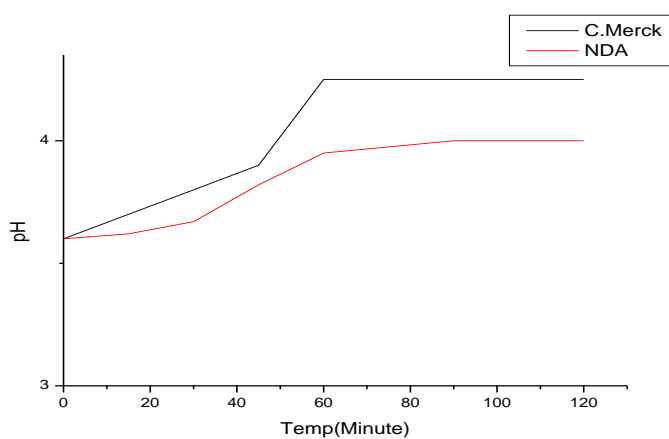
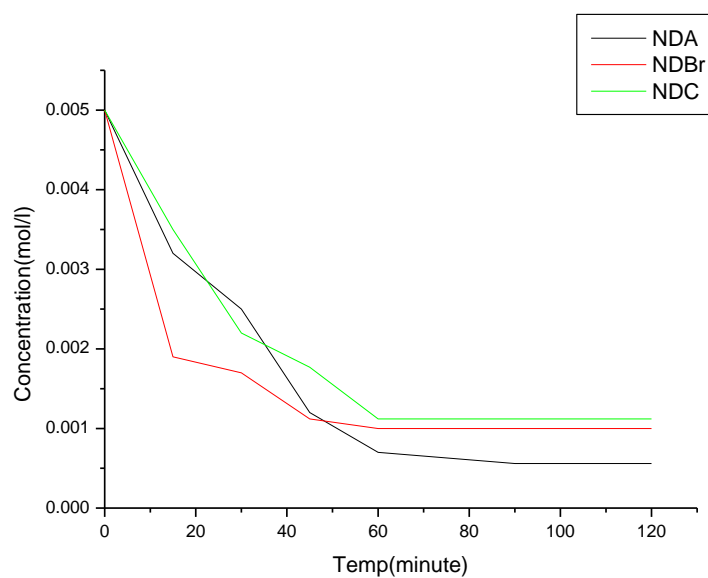


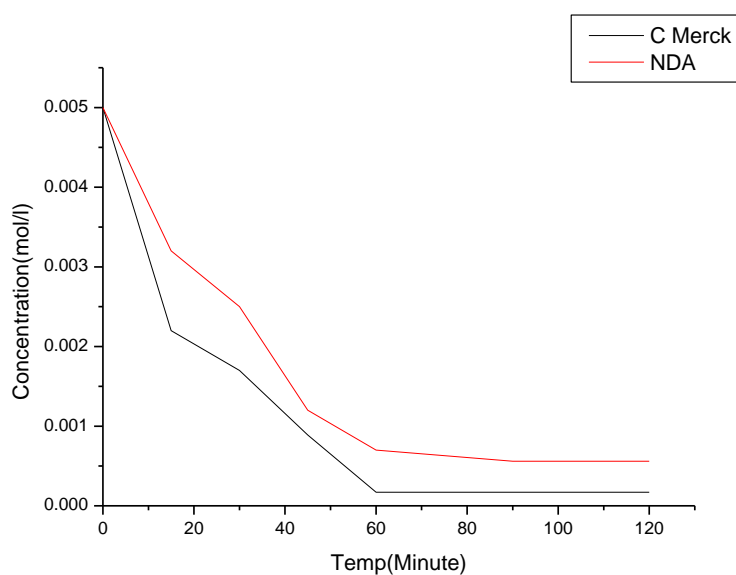
Figure V.1 : Variation du pH d'adsorption du polluant en fonction de temps pour NDBr , NDC, NDA



**Figure V.2 :** Variation du pH d'adsorption du polluant en fonction de temps pour le NDA, C.Merck



**Figure V.3 :** Variation de la concentration d'adsorption du polluant en fonction de temps pour NDBr , NDC, NDA



**Figure V.4 :** Variation de la concentration d'adsorption du polluant en fonction du temps pour NDA, C.Merck

#### V-5-Discussion des résultats de la cinétique d'adsorption du polluant acide

Les résultats expérimentaux obtenus par les courbes de pH en fonction de temps et de la concentration en fonction du temps montrent la présence d'une première étape d'adsorption d'acide sur des sites facilement accessibles (augmentation rapide du p H ) et diminution de la concentration) et suivie d'une diffusion moléculaires de celui-ci vers des sites d'adsorptions moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption ou tous les sites deviennent occupés (le p H devient stable après 60 min de meme pour la concentration pour le NDBr ,NDC et le C.Merck ) on arrive à 90 min pour le CNA ( **Figures V.1** ) et ( **Figures V.2** )

D'après l'étude comparative de l'adsorption du polluant sur les charbons brute NDBr Carbonisé NDC et le charbon des noyaux de dattes Meche Deghla activé chimiquement NDA ( **Figures V.1** ) on remarque que le taux d'adsorption est plus élevé dans le cas des charbons activés chimiquement par l'acide ( $H_3PO_4$ ) comparativement aux charbons brute et carbonisé.

- D'après la variation du p H en fonction du temps d'adsorption ( **Figures V.2** ) on peut dire que le pouvoir d'adsorption du charbon NDA est comparable à celle du charbon (C.Merck).
- D'après la variation des concentrations C en fonction du temps de contact ,

- (Figures V.3) on constate que le CNA activée par  $H_3PO_4$  est plus efficace par rapport au CNBr et CNC vis-à-vis de l'élimination du polluant.
- Le mode de carbonisation et l'activation chimique par l'attaque de l'acide phosphorique 40% jouent un rôle très important sur l'élargissement des pores par élimination des matières, goudronnées à l'intérieur des pores justifiée par le passage d'une masse initiale de 187,23g on obtient après carbonisation une masse de 1,8017g donc le rendement de carbonisation est de 99% et une variation de masse de 10g à 2,845g donc un rendement de 91,55% de la réaction d'activation chimique.
- La fixation rapide du polluant par la phase adsorbante s'explique par la grande affinité du support à la rétention du polluant.
- Le charbon CNA est très efficace pour l'élimination du polluant comparativement aux autres charbons CNBr, et CNC.
- D'après l'étude cinétique on conclue que l'adsorption est très rapide au début c'est due au nombre des sites libres puis les sites deviennent de plus en plus occupés ce qui fait diminuer l'adsorption.

## CONCLUSION

Cette étude a été réalisée en deux étapes, la première est de fabriquer un charbon actif à partir d'un déchet naturel ligno-cellulosique, autrement dit de noyaux de dattes de type MECHE DEGHLA, la seconde étape est de caractériser les charbons obtenus par détermination du taux d'humidité H (%), le teneur de cendre Cd (%), indice d'iode et pH.

Nous avons fait appel à trois types de phases adsorbantes, charbon des noyaux brute (CNBr), carbonisé entre 600°C et 850°C (CNC) et activé chimiquement par  $H_3PO_4$  (CNA).

Une étude comparative avec le charbon commercial C Merck a été faite.

La bonne préparation des échantillons à la carbonisation et au traitement chimique par l'acide phosphorique a permis d'obtenir des charbons avec des propriétés physico-chimiques et structurales comparables avec celles trouvées dans la littérature.

- Les adsorbants obtenus ont des caractéristiques physico-chimiques proches de celle du charbon commercial C Merck notamment le taux de cendre et l'indice d'iode.
- Les valeurs du taux d'humidité inférieures à 5% se situant dans les normes peuvent être indicatives sur la qualité supérieure de la nouvelle phase activée par l'acide phosphorique.
- L'indice d'iode nous renseigne sur la microporosité du charbon des noyaux activé chimiquement et sur sa surface qui est comparable à la surface du charbon commercial, Cette valeur est à corrélérer avec la surface spécifique BET.
- Les résultats montrent clairement que l'indice d'iode le plus élevé a été obtenu par le charbon des noyaux activé chimiquement par l'acide phosphorique par rapport avec le charbon brute et carbonisé.
- Les essais d'adsorption réalisés sur le charbon des noyaux et le charbon commercial, nous ont permis de constater que la phase adsorbante issue des noyaux de dattes a montré une efficacité aussi bonne que celle du charbon actif.
- La capacité de rétention du polluant acide est améliorée en présence du charbon valorisé.
- Les études cinétiques d'élimination du polluant ont révélé que la phase adsorbante préparée a une bonne affinité avec ce polluant.

- Les résultats trouvés montrent que le charbon préparé par activation chimique peut s'avérer très utile dans le traitement des eaux contaminées par un polluant acide.

En conclusion on peut dire que les charbons issus des noyaux sont des bons adsorbants en particulier le charbon préparé par activation chimique et ces résultats sont intéressants. Ces charbons de biomasse peuvent être exploités dans la purification des effluents industriels et la protection de l'environnement.