

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Larbi Tebessi-Tébessa
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département : Sciences de la matière



MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Option : Chimie des Produits Naturels

Thème :

**VALORISATION DE LA BIOMASSE AZEROLE ET
TRANSFORMATION EN CHARBON ACTIF**

Présenté par :

MAAFI Nesrine

Devant le jury :

BOUMEDJOUT Meriem	M.C.B	Université de Tébessa	Président
BENREGGA Fatima Zohra	M.C.A	Université de Tébessa	Rapporteur
TEBBOUB Omar	M.C.B	Université de Tébessa	Examineur

Date de soutenance : 10 / 06 / 2024

ملخص

يعتبر الأزيروول (الزعرور) من النباتات الطبية، وله العديد من الأنشطة العلاجية. كما أن هذه الثمار غنية بالسكريات (السليولوز والبكتين) والأحماض الأمينية العطرية لذا فهي غنية بالكربون، ومن هنا إمكانية تحويل هذه الكتلة الحيوية إلى فحم. ومن أجل تعزيز المواد الطبيعية والحد من التلوث، تم استخدام مخلفات الأزيروول كمادة أولية في صناعة الفحم عن طريق التنشيط الكيميائي بحمض الفوسفوريك ومن ثم خطوة الكربنة.

للتوصيف قمنا بدراسة الرقم الهيدروجيني ومعدل الرماد والرطوبة بالإضافة إلى مؤشر اليود. أجريت دراسة مقارنة مع الكربون التجاري C.Merck فيما يتعلق بإزالة صبغة BM باستخدام تقنية الأشعة فوق البنفسجية المرئية. وأظهرت النتائج المختلفة أن الفحم المحضر مماثل للفحم الصناعي ويمكن استخدامه في معالجة المياه.

الكلمات المفتاحية: الفحم، الأزيروول، الكربنة، التنشيط، الامتزاز.

Abstract

The *Azerole* (Zoorour) is a medicinal plant with several therapeutic properties. These fruits are also rich in polysaccharides (cellulose and pectin) and aromatic amino acids; hence, they are rich in carbon, making them suitable for conversion into charcoal. To valorize natural materials and reduce pollution, *Azerole* waste has been used as a raw material in the production of charcoal through chemical activation with phosphoric acid, followed by a carbonization step.

We studied pH, ash content, moisture, and iodine index for characterization. A comparative study with commercial charcoal C Merck regarding removing the BM dye was conducted using a UV-visible technique. The different results showed that the prepared charcoal is comparable to industrial charcoal and could be used in water treatment.

Keywords: Coal, *Azerole*, Carbonization, Activation, Adsorption.

Résumé

L'*Azerole* (zaarour) est considérée comme plante médicinale, elle possède plusieurs activités thérapeutiques. Ces fruits sont aussi riches en polysaccharides (cellulose et pectine) et en acides aminés aromatiques donc ils sont riches en carbone d'où la possibilité de transformer cette biomasse en charbon. Dans le but de valoriser les matériaux naturels et de réduire la pollution, les déchets d'*Azerole* ont été utilisés comme matière première dans la fabrication d'un charbon par activation chimique par l'acide phosphorique suivi d'une étape de carbonisation.

Pour la caractérisation Nous avons étudié le pH, le taux de cendre, le taux d'humidité ainsi que l'indice d'iode. Une étude comparative avec le charbon commercial C Merck vis-à-vis de l'élimination du colorant BM était réalisée en utilisant la technique UV-visible. Les différents résultats ont montré que le charbon préparé est comparable au charbon industriel et pourrait être utilisé dans le traitement des eaux.

Mots clés : Charbon, *Azerole*, Carbonisation, Activation, Adsorption.



Dédicace

À mes parents (Youness. Dalila)

À mes chers frères (Hocine. Aïssa. Sallem)

À mes chères sœurs (Khawla. Sara)

À mes adorables neveux (Firas, Daniëlle)

À ma petite nièce (Sidra)

À mes amis et mes proches

Remerciements

Tout d'abord, je remercie vivement Dieu le tout puissant pour m'avoir donné le courage, la volonté de réussir et de terminer mon travail.

J'exprime ma plus grande reconnaissance et mes remerciements à ma directrice de ce mémoire BENREGGA Fatima Zohra, M.C.A à l'université de Tébessa, d'avoir suivi la progression de ma recherche avec compétence et disponibilité. Je la remercie très chaleureusement pour m'avoir constamment aidée, orientée et conseillée tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier Madame BOUMEDJOUT Meriem, M.C.B à l'université de Tébessa de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Qu'elle trouver ici le témoignage de ma très sincère gratitude et de mon profond respect.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur TEBBOUB Omar, M.C.B à l'université de Tébessa d'avoir accepté de faire partie du jury, je lui adresse l'expression de ma reconnaissance

Enfin, j'adresse toute ma reconnaissance aux personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci à tous et toutes.

Table des matières

Liste de figure	I
Liste de tableau	IV
Liste d'abréviations & symboles	VI
Introduction générale	1
Références introduction générale	4
CHAPITRE I: Charbon actif	
I.1. Introduction	5
I.2. Historique	5
I.3. Composition élémentaire d'un charbon actif	6
I.4. Origine du charbon actif	6
I.4.1. Origine végétale	6
I.4.2. Origine animale	6
I.4.3. Origine minérale	6
I.4.4. Les précurseurs utilisés pour la fabrication du charbon actif	7
I.5. Procède de fabrication du charbon actif	7
I.5.1. Carbonisation	7
I.5.2. Activation	7
I.5.2.1. L'activation physique	7
I.5.2.2. L'activation chimique	7
I.6. Les types de charbon actif	8
I.6.1. Charbon actif en poudre (CAP)	8
I.6.2. Charbon actif extrude (CAE)	8
I.6.3. Charbon actif granulé (CAG)	9
I.6.4. Charbon actif en tissu (CAT)	9

I.7. Les propriétés charbon actif	9
I.7.1. Propriétés physiques	9
I.7.2. La surface spécifique (aire massique)	10
I.7.3. La porosité	10
I.7.4. Propriétés chimiques	11
I.8. La régénération du charbon actif	11
I.8.1. Régénération à la vapeur	11
I.8.2. Régénération thermique	11
I.8.3. Régénération biologique	12
I.8.4. Régénération chimique	12
I.9. Conclusion	12
Références	13

CHAPITRE II : *Azérole*

II.1. Définition de la biomasse	16
II.2. Les sources de la biomasse	16
II.3. Historique l'aubépine (<i>crataegus azarolus</i> l)	16
II.3.1. L'aubépine (<i>Azérole</i>) en Algérie	17
II.3.2. Etymologie	17
II.4. Origine et répartition géographique de l'<i>Azérole</i>	17
II.5. Classification botanique	19
II.6. Description	20
II.7. Données pharmacologiques	21
II.8. Propriétés thérapeutiques	22
II.9. Aperçu sur les propriétés bénéfiques de <i>crataegus azarolus</i>	22
II.10. Les métabolites secondaires élaborés par <i>crataegus azarolus</i>	23
II.11. Conclusion	23

Références	24
CHAPITRE III : Adsorption	
III.1. Introduction	28
III.2. Principe de l'adsorption	28
III.3. Capacité d'adsorption	29
III.4. Types de l'adsorption	29
III.4.1. Physisorption (adsorption physique)	29
III.4.2. Chimisorption (adsorption chimique)	30
III.4.3. Différences entre l'adsorption physique et chimique	30
III.5. Description du mécanisme d'adsorption	31
III.6. Facteurs influençant le phénomène l'adsorption	33
III.7. Principaux adsorbants	33
III.7.1. Tamis moléculaires	33
III.7.2. Gel de silice	33
III.7.3. Alumine activée	33
III.7.4. Argiles activées	33
III.7.5. Adsorption sur le charbon actif	34
III.8. Utilisation de l'adsorption	34
Conclusion	35
Références	36
CHAPITRE IV : Partie expérimentale	
IV.1. Introduction	38
IV.2. Objectif de cette étude	38
IV.3. Réactifs	38

IV.3.1. Adsorbants	38
IV.4. Matériels	39
IV.5. Préparation de la matière première (noyaux d' <i>azerole</i>)	39
IV.5.1. Préparation des échantillons	39
IV.5.1.1. Lavage et séchage	40
IV.5.1.2. Broyage	40
IV.5.1.3. Tamisage	41
IV.6. Carbonisation	41
IV.6.1. Charbon carbonisé CAC	42
IV.7. Traitement du charbon actif C Merck	42
IV.8. Activation par l' H_3PO_4	43
IV.9. Caractérisation des charbons	44
IV.10. Méthode de caractérisation des différents charbons actifs préparés	45
IV.10.1. Détermination du caractère acido-basique	45
IV.10.2. Taux d'humidité H%	46
IV.10.3. Taux de cendre Cd%	46
IV.10.4. Indice d'iode Id%	47
IV.10.5. Le degré d'activation burn-off	49
IV.11. Application des charbons actifs dans le traitement des eaux	50
IV.11.1. Adsorption du bleu de méthylène sur les charbons	50
IV.11.2. Préparation de la solution du polluant BM	51
IV.11.3. Protocole d'adsorption du colorant BM	51
IV.12. Spectroscopie UV-visible	52
Reference	53

CHAPITRE V : Résultats et discussions

V.1. Carbonisation	55
V.1.1. La carbonisation et le degré d'activation (Burn-off)	55
V.2. Activation chimique par H₃PO₄	56
V.2.1. Le burn- off d'activation chimique	56
V.3. Résultats des caractéristiques physico-chimiques du charbon actif	56
V.3.1. Détermination du caractère acido-basique des charbons	57
V.3.2. Taux de matière organique	57
V.3.3. Taux de cendre	58
V.3.4. Taux d'humidité	58
V.3.5. Taux de matière sèche	59
V.3.6. Indice d'iode	59
V.4. Etude de la cinétique d'adsorption du colorant BM par UV	60
V.5. Etude comparative entre les charbons au niveau de l'adsorption du BM	62
V.5.1. Comparaison entre le CAA et CM	62
V.5.2 comparaison entre le CAA et CABr	63
V.6. Discussion des résultats de la cinétique d'adsorption du BM	63
Références	65
Conclusion générale	66

Liste des Figures

Chapitre I

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Figure I.01	Charbon actif	5
Figure I.02	Charbon actif en poudre	8
Figure I.03	Charbon actif extrudé	8
Figure I.04	Charbon actif granulé	9
Figure I.05	Charbon actif en tissu	9
Figure I.06	La Structure d'un charbon actif	10
Figure I.07	Structure poreuse de charbon actif	11

Chapitre II

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Figure II.01	Aire de répartition du Crataegus en Algérie	18
Figure II.02	Les noyaux d'Azerole	18
Figure II.03	Photographie de différentes parties de l'espèce Crataegus Azarolus (A) photographie des fruits, (B) photographie des fleurs, (C)	20
Figure II.04	A Coupe longitudinale et transversale de fruit, B fruit du C. azarolus	21

Chapitre III

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Figure III.01	Composant du phénomène d'adsorption	28
Figure III.02	Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant	28
Figure III.03	Adsorption physique et chimique	30
Figure III.04	Mécanisme du transport d'un adsorbât au sein d'un grain du solide	32
Figure III.05	Schéma d'adsorption sur une particule de charbon actif	34

CHAPITRE IV

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Figure IV.01	Les fruits et les noyaux de l'Azerole	40
Figure IV.02	Les noyaux d'Azerole lavés et séchés	40
Figure IV.03	Broyeur électrique (Resch) et noyaux Broyés	41
Figure IV.04	Charbon brut CABr	41
Figure IV.05	(A) Broyat avant la carbonisation, (B) Le charbon Carbonisé CAC	42
Figure IV.06	Charbon Merck en grain	42
Figure IV.07	Les étapes de préparation du charbon d'Azerole (CAA)	44
Figure IV.08	Les différents charbons étudiés	45

Figure IV.09	Les solutions préparées	48
Figure IV.10	Détermination de l'indice d'iode par titrage avec la solution de thiosulfate de sodium	49
Figure IV.11	Structure chimique de bleu de méthylène	50
Figure IV.12	La solution mère de bleu de méthylène	51
Figure IV.13	Adsorption de BM par les charbons CABr, CAA et CM	51
Figure IV.14	Spectrophotomètre UVmini-1240	52

CHAPITRE V

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Figure V.01	Variation de l'absorbance en fonction de temps pour le charbon de Merck	61
Figure V.02	Variation de l'absorbance en fonction de temps pour le CAA	61
Figure V.03	Variation de l'absorbance en fonction de temps pour le CABr	62
Figure V.04	Variation de l'absorbance en fonction du temps du CAA comparativement à CM	62
Figure V.05	Variation de l'absorbance en fonction du temps du CAA comparativement à CABr	63

Liste des tableaux

CHAPITRE I

Tableau	Désignation	Page
Tableau I.01	Les composants élémentaires d'un charbon actif	6
Tableau I.02	Classification de porosité	10

CHAPITRE III

Tableau	Désignation	Page
Tableau III.01	Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	31

CHAPITRE IV

Tableau	Désignation	Page
Tableau IV.01	Les produits chimiques utilisés	39
Tableau IV.02	Matériels et verreries utilisés	39
Tableau IV.03	Propriétés de l'acide phosphorique	43
Tableau IV.04	Caractéristiques du colorant bleu de méthylène	50

CHAPITRE V

Tableau	Désignation	Page
Tableau V.01	Perte de masse et degré d'activation	55
Tableau V.02	Les valeurs du pH des charbons (CM, CABr, CAC et CAA)	57
Tableau V.03	Le taux de matière organique des charbons (CM, CABr, CAC et CAA)	57
Tableau V.04	Les valeurs du taux de cendre des différents échantillons	58
Tableau V.05	Les valeurs de taux d'humidité des différents échantillons	58
Tableau V.06	Taux de matière sèche des charbons préparés et du charbon Merck	59
Tableau V.07	Les valeurs de l'indice d'iode de chaque échantillon	60
Tableau V.08	Valeurs des absorbances est du temps d'adsorption du BM sur le C, Merck à 21,5 °C	60
Tableau V.09	Valeurs de l'absorbance et du temps d'adsorption du BM sur le charbon activé par H ₃ PO ₄	61
Tableau V.10	Valeurs des absorbances est du temps d'adsorption du BM sur le charbon brut	62

Liste d'abréviations & symboles

CA	Charbon Actif
CAP	Charbon Actif en Poudre
CAG	Charbon Actif en Grain
CAE	Charbon Actif Extrudé
CM	Charbon de Merck
CAC	Charbon d' <i>Azerole</i> Carbonisé
CAA	Charbon d' <i>Azerole</i> Activé
CABr	Charbon d' <i>Azerole</i> Brute
CAT	Charbon Actif Tissulaire
BM	Bleu de Méthylène
H%	Taux D'humidité
MO%	Taux de Matière Organique
Cd%	Taux de Cendre
Id	Indice D'iode
%	Pourcentage
MS%	Taux de Matière sèche
C	Crataegus

Introduction générale

A l'heure actuelle la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux. Elaborer des charbons actifs à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressant du point de vue économique. [01]

Un charbon actif est un matériel solide résistant aux hautes températures avec une capacité d'adsorption qui est définie par le volume poreux et les groupes fonctionnels, principalement oxygénés, qui se trouvent à la surface. Les applications principales du charbon actif sont entre autres la purification, la décoloration, la désodorisation et en général la désintoxication des eaux potables ainsi que la purification de l'air et des produits chimiques, alimentaires...etc. [01]

La pollution de l'eau est l'un des principales menaces pour la santé humaine et l'écosystème. Les polluants organiques et inorganiques sont rejetés dans le milieu aquatique, sous forme solubles ou insolubles dans l'eau [02,03]. Les colorants font partie des polluants organiques [04] Plusieurs colorants ne sont pas biodégradables et sont de nature hautement toxique et cancérogène [05].

Parmi les différents polluants, le colorant bleu de méthylène (BM) cationiques et hydrosolubles et qui est utilisé dans des industries telles que le textile, le cuir, le papier, etc. Outre les effets néfastes et dangereux de ce colorant sur la santé humaine, la présence de ce colorant dans l'environnement est considérée comme une menace pour la vie des organismes vivants. Par conséquent, ce polluant doit être entièrement éliminé avant d'être rejetés dans les sources d'eau et dans l'environnement [06].

La technologie de l'adsorption a été utilisée comme la méthode la plus intéressante pour éliminer les composés colorants des ressources en eau, en raison de son fonctionnement relativement simple, de son faible coût, de son efficacité d'élimination élevée et de son insensibilité aux substances toxiques [06].

L'*Azerole* (Zaarour) est originaire de la méditerranée orientale, sud de l'Europe, Afrique du nord et de l'Asie. En Algérie, l'azerolier est localisé surtout dans le tell algéro constantinois, d'une façon spontanée en forme de forêts assez rares et parfois planté [07].

L'espèce *Crataegus azarolus* ou *Azerole* appartient à la famille des Rosacée. Un fruit oublié, saisonnier très apprécié par la population algérienne et notamment les enfants (surtout les écoliers). L'*Azerole* est considérée comme plante médicinale largement utilisée dans la médecine traditionnelle comme bon remède pour les douleurs des appareils digestif et urinaire. Elle régularise les rythmes cardiaques, la circulation sanguine, l'hypertension artérielle et calme le système nerveux. Les fruits de l'azerolier contiennent des sucres totaux, les oses simples majoritaires comme le fructose, glucose et saccharose. Ces fruits sont aussi riches en polysaccharides : cellulose et pectine [07].

Cette biomasse *Azerole* est riche en carbone d'où la possibilité de la transformer en charbon actif.

Le but de la présente étude est d'obtenir dans un premier temps un charbon des noyaux d'*Azerole* (CAA) par activation chimique, puis d'investiguer sa capacité d'adsorption sur le bleu de méthylène (BM), cette propriété étant déterminante dans la dépollution de divers effluents industriels. Précisons que ces déchets sont issus de fruits d'azeroliers sauvages poussant spontanément dans la région de Tébessa et qu'en dépit de leur abondance, ces fruits restent abandonnés et ne bénéficient d'aucune valorisation.

Le charbon actif obtenu (CAA), ainsi qu'un charbon actif commercial (CM), ont fait l'objet d'une application en milieu aqueux pour des tests d'élimination d'un colorant ionique BM. L'analyse est réalisée par mesure de l'absorbance à la spectroscopie UV/visible.

Pour les caractéristiques physico-chimiques des différents charbons bruts (CABr), carbonisés (CAC), activés (CAA) et commercial (CM) on a déterminé le pH, le taux d'humidité, le taux de cendre et l'indice d'iode.

Notre mémoire, comporte deux parties :

La première partie présente une étude bibliographique, elle est divisée en 3 chapitres, cette partie introductive expose le cadre général de notre travail de recherche.

- ▶ Le premier chapitre contient une recherche bibliographique détaillé sur le charbon actif.
- ▶ Le deuxième chapitre est consacré à la présentation de notre matière première *Azerole*
- ▶ Le troisième chapitre concerne les principes de base de l'adsorption.

La deuxième partie de ce travail est divisée en 2 chapitres.

- ▶ Le quatrième chapitre constitue la partie expérimentale, nous présentons tout d'abord la description du mode de synthèse des charbons actifs par la méthode d'activation chimique avec l'acide phosphorique puis la caractérisation physico-chimique.
- ▶ Le cinquième chapitre présente tous les résultats obtenus et leurs discussions

Enfin, conclusion générale.

Références

- [01] E.F.Ibañez, Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel France (2003).
- [02] Z.A.Alothman, A.Y.Badjah, A.Imran, Facile synthesis and characterization of multi walled carbon nanotubes for fast and effective removal of 4-tert-octylphenol endocrine disruptor in water Journal of Molecular liquids, Volume 275, 1 February Page 41-48, (2019).
- [03] I.Ali, O.M.L. Alharbi, Z.A. Alothman, A.Alwarthan, Facile and eco-friendly synthesis of functionalized iron nanoparticles for cyanazine removal in water, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, Volume 171, 1 November, Pages 606-613, (2018).
- [04] S.Mandal, J.Calderon, S.B.Marpu, M.A.Omary, S.Q.Shi, Mesoporous activated carbon as a green adsorbent for the removal of heavy metals and Congo red: Characterization, adsorption kinetics, and isotherm studies, Journal of Contaminant Hydrology, Volume 243, Decembre, 103869, (2021).
- [05] Y.Xianqiang, Y.Jiang, Y.Tan, M.Xiangmin, S.Huimin, N.Wang, Co-transport of graphene oxide and heavy metal ions in surface-modified porous media Chemosphere Volume 218, March, Pages 1-13, (2019).
- [06] S.Eynigavabari, A.Goudarzi, M.Shahrousvand, A.Asfaram, Preparation of novel polyurethane/activated carbon/cellulose nano-whisker nanocomposite film as an efficient adsorbent for the removal of methylene blue and basic violet 16 dyes from wastewater, Separation and Purification Technology, Volume 330, Part C, 125285, (2024).
- [07] A.Hadjira, Etude de l'activité biologique des extraits du fruit de Crataegus azarolus L, Mémoire de Magistère, Université El Hadj Lakhdar BATNA (2010).

Chapter I

Charbon Actif



I.3. Composition élémentaire d'un charbon actif

Le CA est un matériau solide noir carboné, sans goût, est un produit adsorbant obtenu à partir de matières premières riches en carbone [05].

Le carbone est l'élément majoritaire du charbon, le **tableau I.01** présente la composition élémentaire du charbon actif [06].

Tableau I.01: Les composants élémentaires d'un charbon actif [06].

Composants	Pourcentages (%)
Carbone (C)	88
Hydrogène (H)	0,5
Azote (N)	0,5
Soufre (S)	1
Oxygène (O)	6 à 7
Matières minérale	3 à 4

I.4. Origine du charbon actif

I.4.1. Origine végétale

Le charbon végétal actif est obtenu par carbonisation de la matière végétale grâce à un procédé appelé activation. Ce procédé a pour effet de créer à la surface du charbon d'innombrables pores ou orifices microscopiques [07].

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 [08].

I.4.3. Origine minérale

Les charbons actifs sont obtenus en grandes majorité à partir de matériaux combustibles comme le charbon minéral (houille, coke) ou la tourbe [08].

I.4.4. Les précurseurs utilisés pour la fabrication du charbon actif

Plusieurs chercheurs ont étudié la fabrication du charbon à partir d'une variété de matériaux végétaux.

Pulpe de pomme [09], 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.5. Procède de fabrication du charbon actif

I.5.1. Carbonisation

La pyrolyse ou carbonisation est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte (on utilise l'azote généralement) à des températures allant de 400 à 1000°C ; les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone se retrouvent dans les feuillets possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite de manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé.

Le produit de la carbonisation ne possède en général qu'une porosité peu développée et ne peut être employé comme adsorbant sans un traitement supplémentaire d'activation entraînant une augmentation sensible de sa surface spécifique [20].

I.5.2. Activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique.

I.5.2.1. L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO₂, ou encore d'un mélange de ces gaz.

I.5.2.2. L'activation chimique est plutôt utilisée avec le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape.

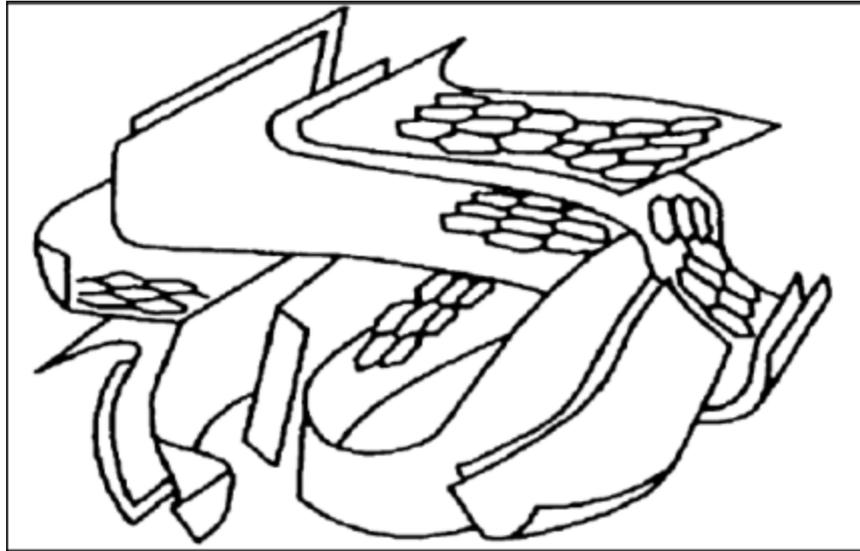


Figure I.06 : La Structure d'un charbon actif.

I.7.2. La surface spécifique (aire massique)

La surface développée par le charbon actif et qui tient compte de toutes les irrégularités existantes à l'échelle moléculaire, elle est rapportée à l'unité de masse de charbon et peut atteindre $2700 \text{ m}^2/\text{g}$ [25,26].

I.7.3. La porosité

Représente la fraction du vide existant dans le charbon actif. Elle peut atteindre 80 % et dépend des dimensions des pores et de leurs distributions. Les pores sont généralement classés suivant leurs tailles en trois catégories comme l'indique le **tableau I.02** et la **figure I.07** ci-dessous

Tableau I.02 : Classification de porosité [25,26].

Type de pores	Rayon (nm)	Surface spécifique (m^2/g)	Volume massique (ml/g)
Micropores	< 2	600 – 1500	0.2 – 0.6
Mésopores	2 – 50	20 – 70	0.02 – 0.1
Macropores	> 50	0.5 – 2	0.2 – 0.8

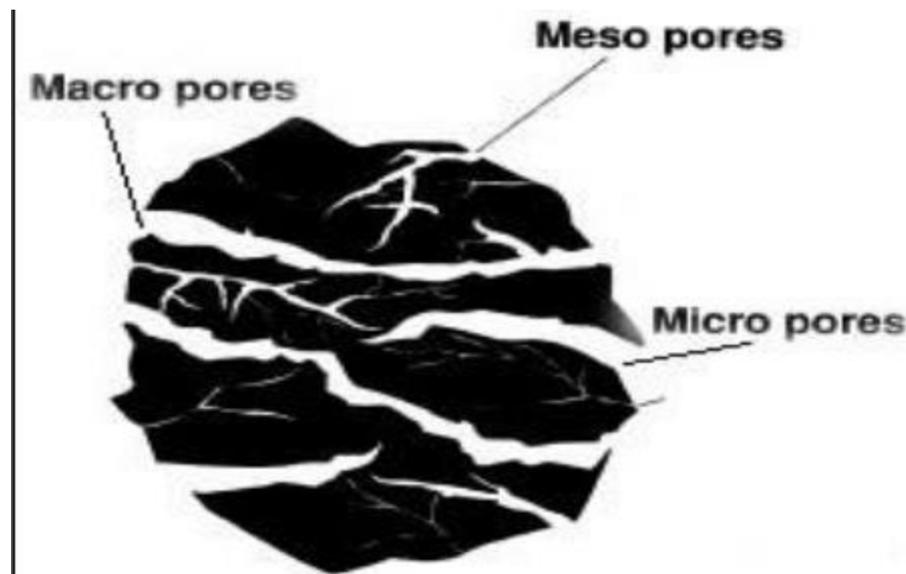


Figure I.07: Structure poreuse de charbon actif.

I.7.4. Propriétés chimiques

Les groupements carboxyliques, anhydrides carboxyliques, phénoliques, carbonyles et lactones sont les plus couramment rencontrés. Ces groupements de surface sont à l'origine du caractère hydrophile du charbon actif et de son potentiel électrocinétique. Ils confèrent au charbon actif des propriétés acido-basiques [25].

I.8. La Régénération du Charbon Actif

Le charbon actif est un produit relativement coûteux. Une fois tous les sites d'adsorptions saturés, le charbon actif est dit saturé ou sursaturé, c'est pourquoi il est très souvent régénéré. La régénération appelée aussi réactivation consiste à désorber les molécules captées par le charbon actif. Il existe quatre méthodes de régénération [27].

I.8.1. Régénération à la vapeur :

Cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement adsorbés des produits très volatiles. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbon. Le chauffage du charbon actif est très rapide. Les molécules d'eau s'adsorbent et chassent les molécules présentes [27].

I.8.2. Régénération thermique :

Cette opération est réalisée par pyrolyse ou en brûlant les matières organiques adsorbées par les charbons actifs. Le charbon actif est chauffé à environ 800°C sous atmosphère contrôlée. Cette opération se fait dans des fours verticaux à plateaux où le temps de séjour est de 90 minutes. C'est la méthode de régénération la plus largement utilisée et régénère parfaitement les charbons actifs [27].

I.8.3. Régénération biologique :

Elle consiste à utiliser des bactéries. Cette méthode de régénération n'a pas encore été appliquée à l'échelle industrielle [27].

I.8.4. Régénération chimique :

Ce procédé fait appel à un solvant utilisé à une température de 100°C. Cette méthode est utilisée pour minimiser les pertes de charbon actif (1%). Les polluants sont ensuite détruits par incinération [27].

I.9. Conclusion

Grâce à sa capacité exceptionnelle à adsorber une large gamme de substances, le charbon actif est indispensable dans la purification de l'eau et de l'air, ainsi que dans des applications médicales critiques. Cette position centrale met en évidence l'importance de ses propriétés d'absorption pour la santé humaine et environnementale, faisant du charbon actif un outil essentiel pour améliorer la qualité de vie et protéger notre environnement.

Références

- [01] M.Soleimani, T.Kaghazchi Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones. An agricultural waste. *Bioresourtechno* 99, 5374-5383, (2008).
- [02] Y.Chen, Application studies of carbon derived from rice husks produced by chemical- thermal process. A review *Adv. Colloid interface Sci* 163, 39-52, (2011).
- [03] Société Anonyme de Gestion des Eaux de Paris. Traitement de potabilisation des eaux de surface, adsorption sur charbon actif. Conf (2006).
- [04] Z.Belkebir, « Valorisation des déchets agro-alimentaires cas des grignons d'olives », Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougera– Boumerdes, Algérie, (2007).
- [05] B.Brahim, Fabrication et Application du Charbon Actif (Carbone Activé) A Partir Des Noyaux Des Dattes, Mémoire de Master, Université de Biskra, (2015).
- [06] G.Mecheri, Préparation et caractérisation des charbons actifs à partir d'un butime d'origine pétrolière. Activation par les hydroxydes, Université Larbi Ben L'mhidi Om El Bouaghi, (2011).
- [07] C.Brasquet, J.Oussy, E.Subrenat, Le cloirec, Adsorption and selectivity of activated carbon fibres application to organics, *Environnementale technologie*, 17, p1245-125, (1996).
- [08] M.Gueye, synthèse et étude des charbons actifs pour le traitement des eaux usées d'une tannerie, p 4-8, (2008, 2009).
- [09] 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 H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of mztethylene 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.H.Mater.* B119 189-194, (2005).
- [17] E.Yagmur, M.Ozmaç, 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] A.G.Patrick." Traitement Des Eaux Par Action Combinée De La Photocatalyse Solaire Et De L'adsorption Sur Charbon Actif : Conception Et Réalisation Du Procédé." Thèse De Doctorat Université Paul Verlaine, Metz, p. 106, (2009).
- [21] A.Catherine." Elimination De Polluants Aromatiques Par Oxydation Catalytique Sur Charbon Actif." Thèse De Doctorat. Institut National Polytechnique De Toulouse, p. 9, 18, (2009).
- [22] Y.Nouara. " étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. " Mémoire de magister en chimie de l'Environnement. Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, p. 35, 37, 38, 45, (2012).
- [23] K.Mokedemi, Etude spectroscopique d'un charbon actif par H_3PO_4 , Activation, Mémoire de Master, Univ Abdelhamid ben Badis de Mostaganem (2017).
- [24] T.P.Makani, and Pr EBA François. « Préparation et caractérisation des charbons actifs obtenus à partir des coques de noix de *Coula edulis*, Application dans l'élimination

en solution aqueuse des cations Mn (II) et Al (III) et des substances humiques » Thèse de Doctorat (2016).

[25] A.Benarima et M.R.Kouadri, "Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de coquilles d'œufs", Mémoire Master, Université Kasdi Merbah Ouargla (07/06/2017).

[26] Z.L.Gheribi et O.Benzargoune , "Préparation of chemicaly activated carbon frome coffee résidus », Mémoire Master, Université Kasdi Merbah Ouargla, P11, (06/07/2019).

[27] M.G.Mechiri, "Préparation Et Caractérisation Des Charbons Actifs A Partir D'un Bitume D'origine Pétrolière. Activation Par Les Hydroxydes", Mémoire Magister, Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, P1 -21,(2010- 2011).

Chapitre II

Azerole



II.1. Définition de la biomasse

La biomasse se définit comme « la fraction biodégradable » des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, y compris les substances végétales et animales issues de la terre, de la mer, de la sylviculture, des micro-organismes et des industries [01]. Elle est essentiellement constituée de polymères complexes de carbone, hydrogène, oxygène et azote, et d'éléments inorganiques [02].

II.2. Les Sources de la biomasse

Les ressources en biomasse peuvent être classées en plusieurs catégories, selon origines :

- Le bois, la principale source d'énergie de la biomasse aujourd'hui [03]. Des exemples de résidus forestiers (tels que les arbres morts, les branches et les souches d'arbres), des coupures de cour, des copeaux de bois et de déchets solides.
- Usine de biomasse ou de matières animales qui peuvent être converties en fibres ou d'autres produits chimiques industriels, y compris le bio-carburant [04].
- Les déchets organiques tels que les déchets urbains comprenant les boues d'épuration, ordures ménagères, et les déchets en provenance de l'agriculture tels que les effluents agricoles [01].

II.3. Historique l'aubépine (*Crataegus Azarolus L*)

L'aubépine a été découverte en 1896 par le Docteur J.C.Jennings, à Chicago, qui utilisait ces plantes pour les traitements des maladies cardiovasculaires chez les personnes âgées.

Au début de xx siècle, ils ont commencé à étudier sérieusement les propriétés thérapeutiques de l'aubépine. Aujourd'hui, la plante connaît une grande vogue en Europe.

Au cours des années 1980 et 1990, ils ont mis au point des extraits normalisés qui ont fait l'objet de nombreux essais cliniques [05].

II.3.1. L'aubépine (*Azérole*) en Algérie

Depuis des années, l'aubépine (*Crataegus Azarolus* L) existe en Algérie et est utilisée dans différents domaines et spécialement comme aliment ; cette utilisation se prolonge jusqu'à nos jours. Le nom commun de (*Crataegus azarolus* L) est aubépine ou *Azérole*. L'arbre d'aubépine préfère les étages de secteurs inférieurs de la forêt [06].

II.3.2. Etymologie

Crataegus azarolus L. ou Azérolier ou encore Epine d'Espagne, en arabe Zaaroura, est nommé par les anglophones *Azarole* Hawthorne. *Crataegus* est le nom générique des Aubépines de la famille des Rosacées, désignant en latin « *Crataegon* » ou « *Crataegos* », l'Azerolier (*Crataegus azarolus* L.), en grec (*kratos*) par allusion à la dureté du bois [07].

Le nom botanique des aubépines est dérivé d'un terme qui chez Théophraste, désigne l'azerolier [08]. D'ailleurs son nom du genre « *Krataigos* », veut dire, fort résistant [09] et *azarolus* en espagnol « *acerola* » désigne le fruit, lui-même emprunté à l'arabe « *az-zou'rour* », ce sont donc probablement les arabes qui ont introduit l'Azérolier en Afrique du nord, puis en Espagne (épine d'Espagne), d'où il passa ensuite en France [10,08].

II.4. Origine et répartition géographique de l'*Azérole*

C. azarolus est originaire de la méditerranée orientale [10], sud de l'Europe, Afrique du nord et de l'Asie (de la Crète au Turkestan) et il est présent à l'état sauvage dans tous les pays méditerranéens [11].

En Algérie, il est connu sous le nom de 'Zaâroura' [12]. *C. azarolus* est localisé surtout dans la région de Constantine **figure II.01**, d'une façon spontanée en forme de forêts assez rares et parfois planté en haies ou en clôture dans les jardins en zone rurales. En plus de *C. azarolus* [13]. Selon [Abdssemmed] [14], la présence de *C. azarolus* a pu être confirmée dans les régions suivantes

- **Constantine** : Djebel El Ouahch, Djebel El Meridj, El Khroub et Ain Abid ;
- **Guelma** : Oued Zenati, Ras el Akba ;
- **Souk Ahras** : Bouchegouf ;
- **Sétif** : Bougaa, Ain Roua, Ain Kbira, Beni Aziz, djebel Boutaleb et Ouled Tebène.

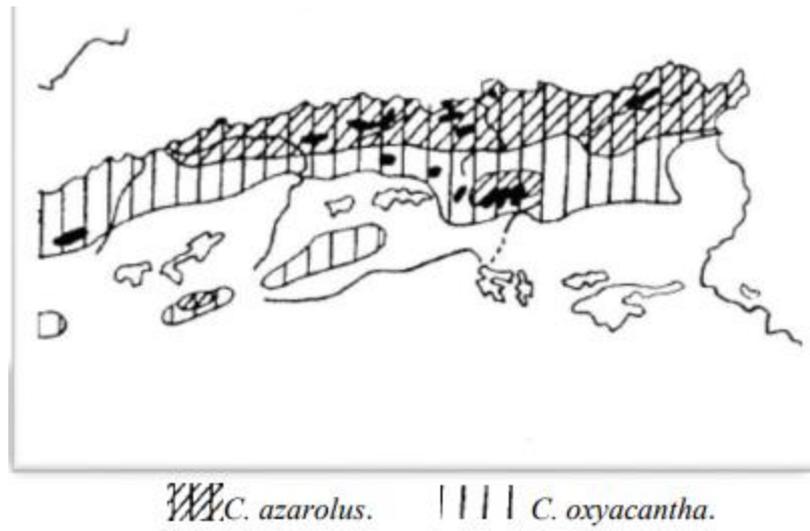


Figure II.01 : Aire de répartition du Crataegus en Algérie [15].

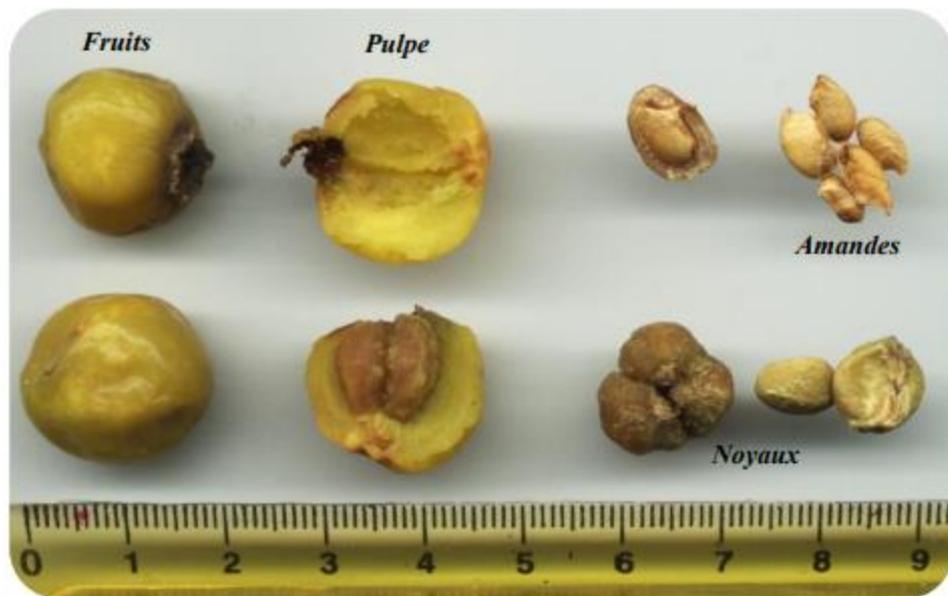


Figure II.02 : Les noyaux d'Azerole.

II.5. Classification botanique

D'après [Messaili][16], La position taxonomique de l'Azerolier est comme suit :

Règne : Végétal

Sous-règne : Cormophytes (plantes à axe ou plantes vasculaires)

Embranchement : Spermaphytes (plantes à graines)

Sous-embranchement : Angiospermes (plantes à fruits)

Classe : Dicotylédones

Sous-classe : Dialypétales (Choripétales)

Série : Calciflores

Ordre : Rosales

Famille : Rosacées

Tribu : Pirées

Genre : Crataegus

Espèce : Crataegus azarolus

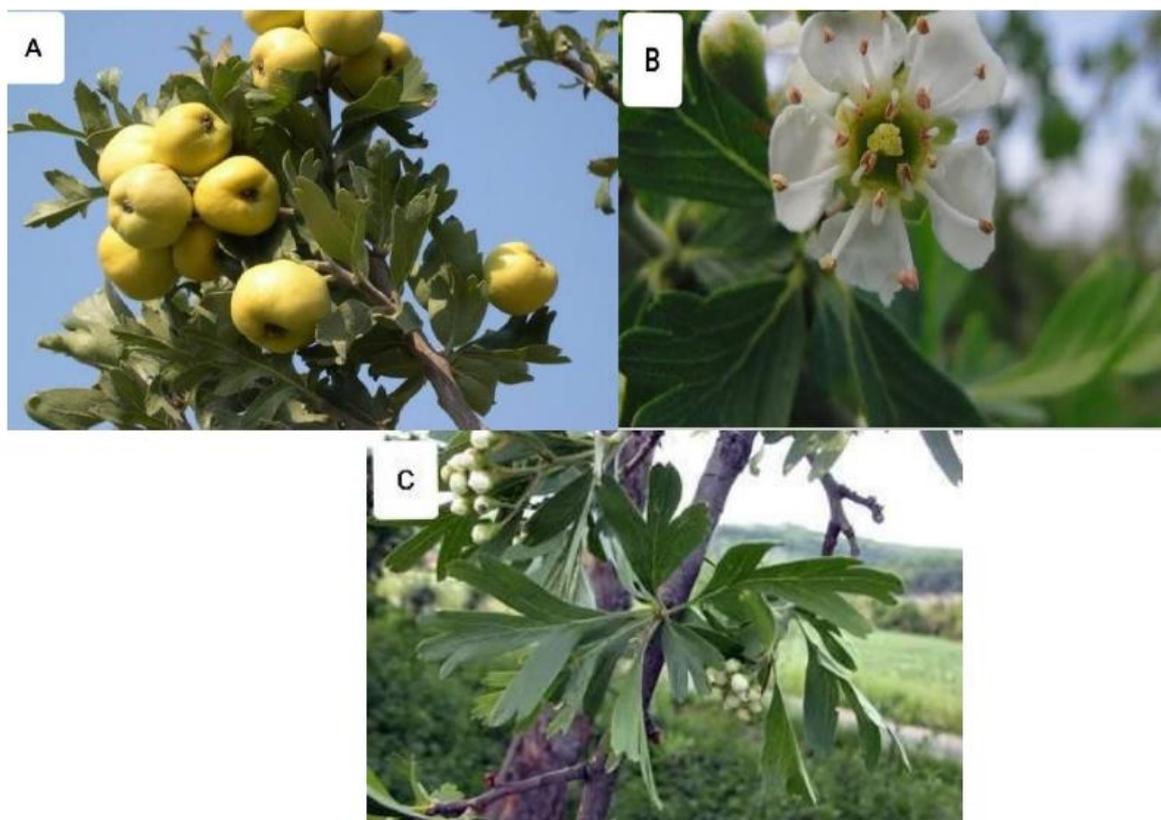


Figure II.03 : Photographie de différentes parties de l'espèce *Crataegus Azarolus* (A) photographie des fruits, (B) photographie des fleurs, (C) photographie des feuilles [17,05].

II.6. Description

Crataegus azarolus, une aubépine méditerranéenne aux fruits appréciés qui est distingué par les caractéristiques suivantes :

- Un arbuste de 4-6m, très épineux.
- Il se distingue par un gros tronc, une écorce lisse, gris clair, devenant brunâtre et griscurée.
- Des rameaux pourpre foncé de 2.5m de long.
- Des feuilles caduques, alternes, en forme d'éventail, de couleur vert-blanchâtre en dessous.
- Fleurs blanches roses en inflorescences denses de 16 ou plus.
- Fruit charnu sub-globuleux ou ovoïde. De 1,5 à 2cm de diamètre, jaunâtres, à goût acidulé, Agréable et à deux noyaux [18].
- L'Azérolier pousse spontanément dans les forêts et les broussailles des plaines et des montagnes jusqu'à une altitude de 2000 m [19].



Figure II.04: A Coupe longitudinale et transversale de fruit, B fruit du *C. azarolus* [20].

II.7. Données pharmacologiques

L'Azerolier est considéré comme une plante médicinale, largement utilisée dans la médecine traditionnelle [21].

Le fruit "Azéroles" saisonné ressemble à des pommes miniatures, très appréciés par la population algérienne, notamment les écoliers. Selon [Özcan] [22], la pulpe des *Crataegus* est riche en sels minéraux (calcium, potassium, phosphore et magnésium).

D'après [Espiard], [23], la pulpe de l'azérolier est riche en vitamine C (quarante fois plus que l'orange), β -carotène et en tocophérol (Vitamine E), ce qui fait de l'azérolier une bonne source d'antioxydants.

Les *Azéroles* sont caractérisées par leur richesse en acides organiques (3-6%) [24]. Les majeurs métabolites secondaires de cette espèce sont des flavonoïdes (1-2%) et des proanthocyanidols (2-3%).

II.8. Propriétés thérapeutiques

- Propriétés cardiotoniques, antispasmodiques et sédatives.
- Une action sur la dilatation des artères coronaires.
- Son action calmante peut aider à lutter contre l'anxiété et l'insomnie.
- Utilisée contre les diarrhées et les maux de gorge.
- Traitement du diabète [25].
- C'est une plante idéale pour la nervosité et le stress qui manifestent surtout sur le système vasculaire.
- Calme aussi très bien les extrasystoles.
- Facilite l'efficacité des traitements contre l'hypertension artérielle [26].
- Empêche également l'accumulation du cholestérol dans le foie.
- Améliore la mémoire en stimulant l'irrigation du cerveau, qui est alors mieux oxygéné [27].

II.9. Aperçu sur les propriétés bénéfiques de *Crataegus azarolus*

La médecine traditionnelle mondiale est utilisée depuis longtemps dans le traitement des maladies [28]. En particulier, les plantes médicinales sont largement utilisées dans de nombreux pays. Constituant une source bien connue de métabolites actifs, de nombreuses études ont été réalisées pour isoler les composés responsables de leurs propriétés biologiques. Certains d'entre eux ont conduit à la découverte de nouveaux médicaments actuellement utilisés en thérapeutique [29]. Parmi leurs nombreuses activités biologiques, les composés naturels ont le potentiel d'inhiber les enzymes [30].

Les plantes et herbes médicinales sauvages ont récemment suscité un intérêt accru dans le monde entier car elles sont de riches sources de composés bioactifs et pour leurs propriétés bénéfiques potentielles pour la santé, qui ont souvent été bien connues depuis des siècles [31,32]. L'Organisation mondiale de la santé (OMS) a rapporté qu'environ 80% de la population mondiale utilise des médicaments traditionnels, y

compris la phytothérapie, pour le traitement des maladies avant d'envisager les médicaments conventionnels lorsqu'ils sont disponibles [33].

II.10. Les métabolites secondaires élaborés par *Crataegus azarolus*

Les métabolites secondaires sont reconnus par leurs activités biologiques nombreuses qui comprennent des activités antibactériennes, anticancéreuses, antifongiques, analgésiques, anti-inflammatoires, diurétiques, gastro-intestinales et antioxydants [34]. Les métabolites secondaires majoritaires du fruit de *Crataegus azarolus*, se présentent des polyphénols en quantités très importantes et comprenant : **les flavonoïdes** (flavones, flavonols) et des dérivés de flavanols et aussi comprennent des catéchines mais les flavanols majoritaires sont **des proanthocyanidines** ou **procyanidines** ou **tanins condensés** [35]. Les majeurs métabolites secondaires de cette espèce sont des flavonoïdes (1-2%) et des proanthocyanidols (2-3%) [36].

II.11. Conclusion

L'*Azerole*, fruit de l'azérolier, se distingue par ses caractéristiques nutritionnelles et ses multiples bienfaits pour la santé. En plus de sa richesse en vitamines, antioxydants et fibres, une caractéristique notable de l'*Azerole* est la possibilité de valoriser ses noyaux pour fabriquer du charbon actif. Le charbon actif produit à partir des noyaux d'*Azerole* présente plusieurs avantages : il est efficace pour la filtration de l'eau, l'adsorption des toxines et la purification de l'air. De plus, utiliser les noyaux pour produire du charbon actif contribue à une gestion durable des déchets et à une valorisation complète du fruit. En somme, la transformation de la biomasse de l'*Azerole* en charbon actif illustre une approche innovante et durable pour maximiser les bénéfices de cette ressource naturelle tout en contribuant à la protection de l'environnement.

Références

- [01] J.L.Fugit, R. Courteau, L'agriculture face au défi de la production d'énergie, Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, Rapport N° 646 France (2020).
- [02] C.Lang, Développement de catalyseurs pour la réaction de conversion du gaz à l'eau dans le cadre de la production d'hydrogène par vapogazéification de la Biomasse. Thèse de Doctorat : Energétique et Transferts. Toulouse : Université de Toulouse, 263p, (22/04/2016).
- [03] B.Negrou, N.Settou, N.Chennouf, B.Dokkar, Valuation and development of the solar hydrogen production. Int. Journal of Hydrogen Energy ; Vol. 36, p.4110- 4116, (2011).
- [04] D.Yacine, B.Med.Lazhar, Estimation de la potentielle biomasse en Algérie. Mémoire de Master, Génie énergétique. Ouargla : Université Kasdi Merbah Ouargla, 57p, (07 /06/ 2015).
- [05] S.Boudraa, Influence des techniques de séchage et d'extraction sur les propriétés antioxydantes et fonctionnelles les des fruits de : Crataegus azarolus L et Elaeagnus angustifolié L. Thèse de Doctorat. Université Hadj lakheder, (2019).
- [06] S.Boudraa, Etude de la fraction minérale et vitaminique des fruits de : Celtisa australus L., Crataegus azarolus L., Cratagus monogyna Jacq., Elaeagnus angustifolié Let Ziziphus lotus L. Mémoire de Magistère Université El Hadj-Lakhder, Batna, pp.137, (2008).
- [07] F.Couplan, Dictionnaire Etymologique de Botanique. Delachaux et Nestlé (Ed). Paris, p 283, (2000).
- [08] J.Brosse, Larousse des arbres et des arbustes. Larousse (Ed). Canada, 576p, (2000).
- [09] G.G.Aymonin, Guide des arbres et des arbustes. Sélection du Reader's Digest (Ed). Paris, p 351, (1993).
- [10] J.Mazzocchi, G.Dalioche, U.Frenot, Glaner dans le midi. Tetrass (Ed). Paris, 169p, (1999).

- [11] C.Bignami, A.Poalocci, A.Scossa, G.Bertazza, Preliminary evaluation of nutritional and medicinal component of *Crataegus azarolus* fruits. *Journal of Food Engineering*, p 5, 241-247, (2000).
- [12] S.Boudraa, L.Hambaba, S.Zidani, H.Boudraa, Composition minérale et vitaminique des fruits de cinq espèces sous exploitées en Algérie : *Celtisaustralis* L., *Crataegus azarolus* L., *Crataegus monogyna* Jacq., *Elaeagnus angustifolié* L. et *Zizyphus lotus* L., *fruits journal*, 65 ; 75-84, (2010).
- [13] J.C.Gloaguen, *Connaitre et reconnaitre les arbres est les arbustes des forêts et compagnes*. Ouest France (Ed). Paris, pp. 222, (1982).
- [14] H.Abdssemed, *Etude de d'activité biologique des extraits du fruit de Crataegus azarolus L.* Mémoire de magistère, pp.04, (2009).
- [15] P.Quezel, S.Santa, *Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques Méridionales*. Tome1. Centre National de la Recherche Scientifique (Ed). Paris, pp. 566, (1962).
- [16] B.Messaili, *Botanique, Systématique des spermaphytes*. OPU (Ed). Alger, 91p. *Origine et réparation*, (1995).
- [17] S.Zidi, *Contribution A L'Etude De L'Effet Antidiabétique Potentiel D'Un Extrait Aqueux De Crataegus Azarolus Chez Des Rats Wistar Avec Un Diabète Induit A L'Alloxane*. [Ressource Textuelle, Sauf Manuscrits. Thèse de Doctorat. Université Badji Mokhtar, Algérie, (2010).
- [18] R.Ferhat, S.Laroui, M.Abdeddaim, *Huile et profil en acides gras des amandes du Crataegus azarolus L.* *Lebanese Science Journal*, 15(2) : 73-79, (2014).
- [19] A.Belouad, *Plantes médicinales d'Algérie*. Ed. Offices des publications universitaires, Alger, Algérie : 284, (2005).
- [20] S.Khiari, M.Boussaid, C.Messaoud, *Genetic diversity and population structure in natural populations of Tunisian Azarole (Crataegus azarolus L. var. aronia L.) assessed by microsatellite markers*, *Biochemical Systematics and Ecology*, 59; 264-270, (2015).
- [21] M.Fernandez, *Quelques plantes dites médicinales et de leur fonction*. Ed Aenigma. Paris, France: 63, (2003).

- [22] M.Özcan, H.Haciseferoğulları, T.Marakoğlu, D.Arslan, Hawthorn (*Crataegus* spp.) fruit: some physical and chemical properties. *Journal of Food Engineering*, 69(4) : 409-413, (2005).
- [23] E.Espiard, Introduction à la transformation industrielle des fruits. Ed. Technique et documentation, Paris, France : 259-265, (2002).
- [24] Q.Chang, Z.Zuo, M.S.S.Chow, H.W.King, Effect of storage temperature on phenolics stability in hawthorn fruits and a hawthorn drink. *Food Chemistry*, 98(3) : 426-430, (2006).
- [25] N.Tonelli, F.Gallouin, Des fruits et des graines comestibles du monde entier, Editions Lavoisier, Paris, Page 161, (2013).
- [26] D.Scimeca, Les plantes du bonheur : Le coup de pouce des plantes contre tous les coups de blues, Editions Alpen, Monaco, Pages 66, 67, (2006).
- [27] P.Serin, La Rousse Encyclopédie Des Plantes Médicinales, Editions Larousse, Paris, page 11, (2001).
- [28] OMS, Stratégie de médecine traditionnelle de l'OMS : 2014-2023 Presse OMS, Genève, (2013).
- [29] DJ.Newman, Directeur général Cragg Les produits naturels comme sources de nouveaux médicaments de 1981 à 2014. *Journal des produits naturels*, 79, pp. 629 – 661, (2016).
- [30] A.Rauf, N.Jehan, Produits naturels comme inhibiteurs d'enzymes potentiels des plantes médicinales M.Senturk (Ed.), Inhibiteurs et activateurs d'enzymes, Intech, pp. 165 – 177, (2017)
- [31] A.Durazzo, E.Camilli, L.D'addezio, R.Piccinelli, A.Mantur-Vierendeel, L.Marletta, P.Finglas, A.Turrini, S.Sette, Développement of Dietary Supplément Label Data base in Italy: Focus of FoodEx2 Coding. *Nutr.*, 12, 89, (2020).
- [32] A.Santini, E.Novellino, Nutraceuticals, Beyond the diet before the drugs. *Curr. Bioact. Compd.*, 10, 1–12, (2014).
- [33] WHO(WorldHealthOrganization), Available online: http://www.who.int/traditionalcomplementaryintegrative-medicine/publications/trm_strategy14_23/en/ (accessed on 5 May 2020), (2013).

[34] J.Bruneton, Pharmacognosie phytochimie plantes médicinales, Editions Tee & Doc Lavoisier, 4ème éditions, Paris, Pages 444, 1288. **(2009)**.

[35] K.Descheemaeker, Nutri- et phytothérapie. Développements récents - 2, Editions Garant, Belgique, Page 17, 18, **(2001)**.

[36] J.Bruneton, Pharmacognosie phytochimie, plantes médicinales, Editions Tee & Doc, 3 -ème édition, Paris, Page 1120, **(1999)**.

Chapitre III

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 [01]. Donc l'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant [02].

III.2. Principe de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel les atomes d'un corps se fixent à la surface d'une autre substance généralement solide. L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se traduit par une modification de concentration à l'interface de surface de deux phases non miscibles [03], Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant [04]. L'adsorption joue également un rôle majeur dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques [05].

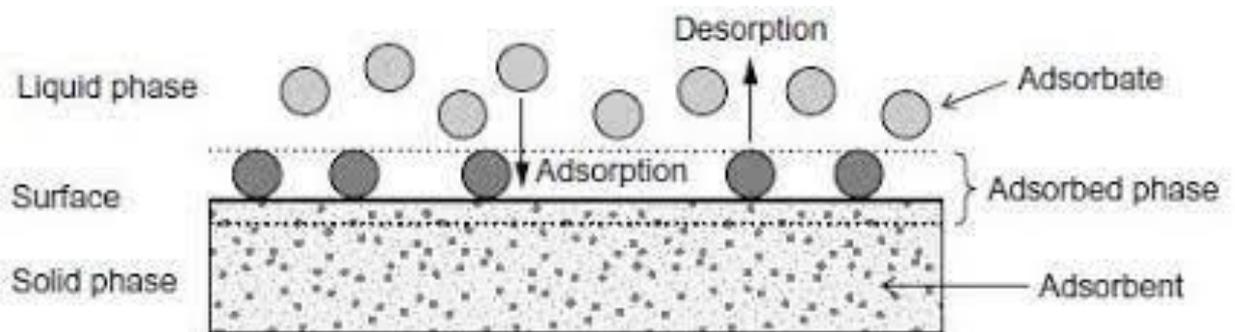


Figure III.01 : Composant du phénomène d'adsorption.

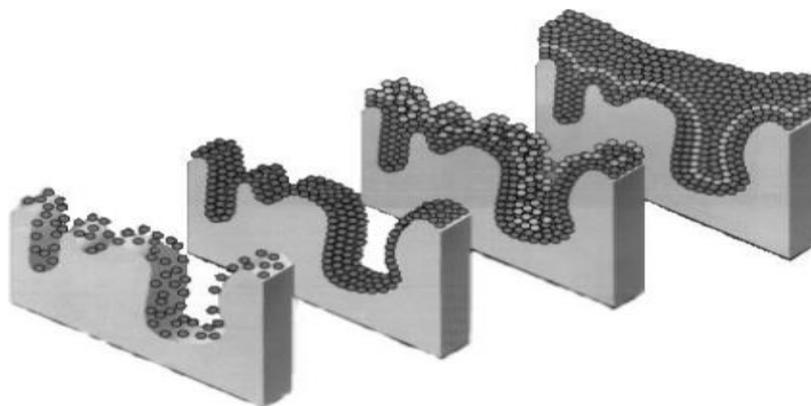


Figure III.02 : Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant

III.4.2. Chimisorption (adsorption chimique)

Dans ce cas, l'adsorption met en jeu des interactions de nature chimique entre les atomes superficiels du solide et les molécules d'adsorbat. Il s'agit d'un transfert de charges et d'une distribution de celles-ci entre l'espèce adsorbée et l'adsorbant. Ceci aboutit à la formation de liaisons fortes à caractère covalent ou ionique. Dans ce cas, l'énergie est plus grande et la distance entre la surface et les molécules adsorbées est plus courte que dans le cas de la physisorption. L'adsorption chimique a lieu sur certains groupes fonctionnels ou sites particuliers à la surface du substrat [08].

III.4.3. Différences entre l'adsorption Physique et chimique

L'adsorption est différenciée en adsorption physique et chimique selon les types de liaison adsorbat adsorbant, la chaleur et la vitesse d'adsorption.

La figure III.03 représente la différence entre physisorption et chimisorption

- ✓ L'adsorption physique ou physisorption
- ✓ L'adsorption chimique ou chimisorption.

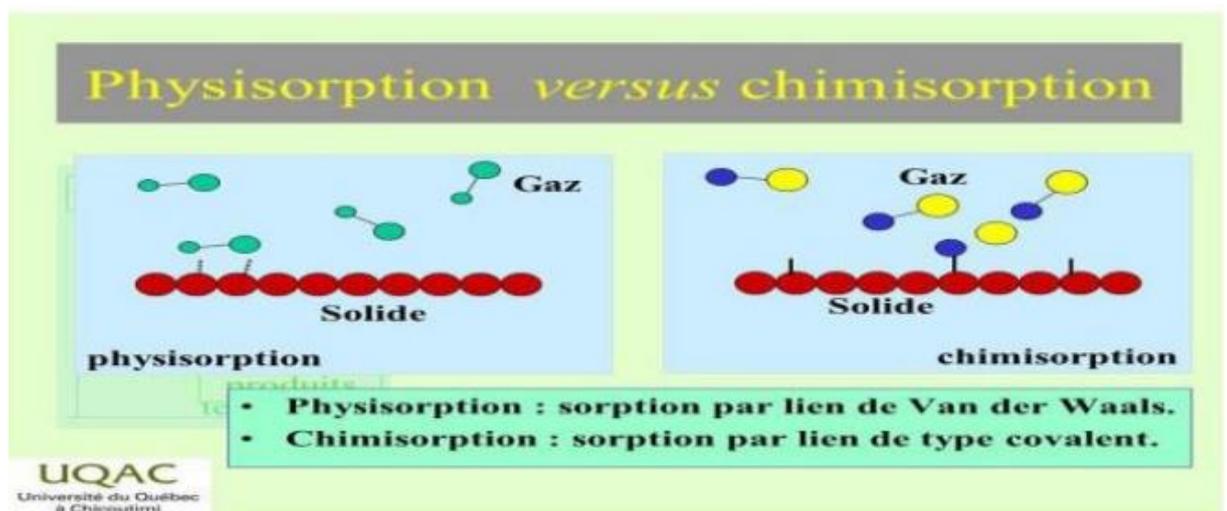


Figure III.03 : Adsorption physique et chimique.

Diffusion de l'adsorbat : de la Phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;

Diffusion externe : granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide)

Diffusion interne : granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs) ;

Réaction d'adsorption : au contact des sites actifs ; une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

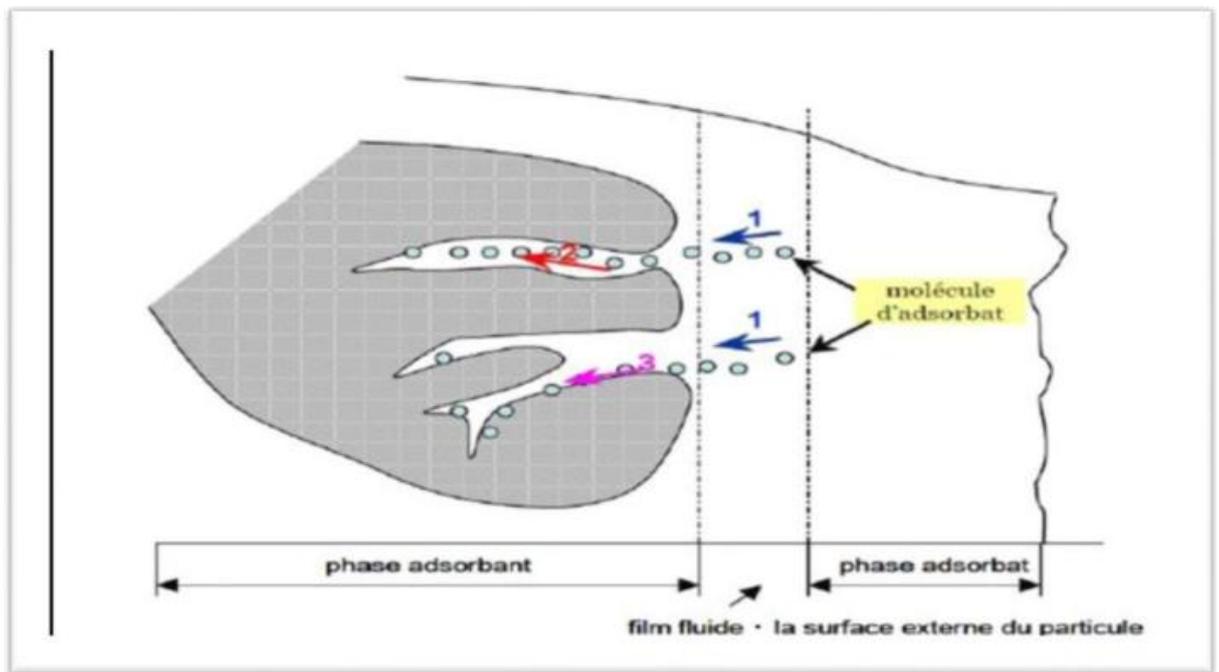


Figure III.04 : Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide [10]

- ➡ 1- Diffusion externe.
- ➡ 2 -Diffusions internes (dans les pores).
- ➡ 3 -Migration en surface.

III.7.5. Adsorption sur le charbon actif :

L'adsorption sur les charbons actifs est un traitement efficace pour enlever les polluants. Ces matériaux issus des procédés industriels peuvent adsorber une large variété de substances qui se fixent sur leurs surfaces internes, ils sont par conséquent appelés adsorbants [13]. La figure III.05 représente l'adsorption sur une particule de charbon actif.

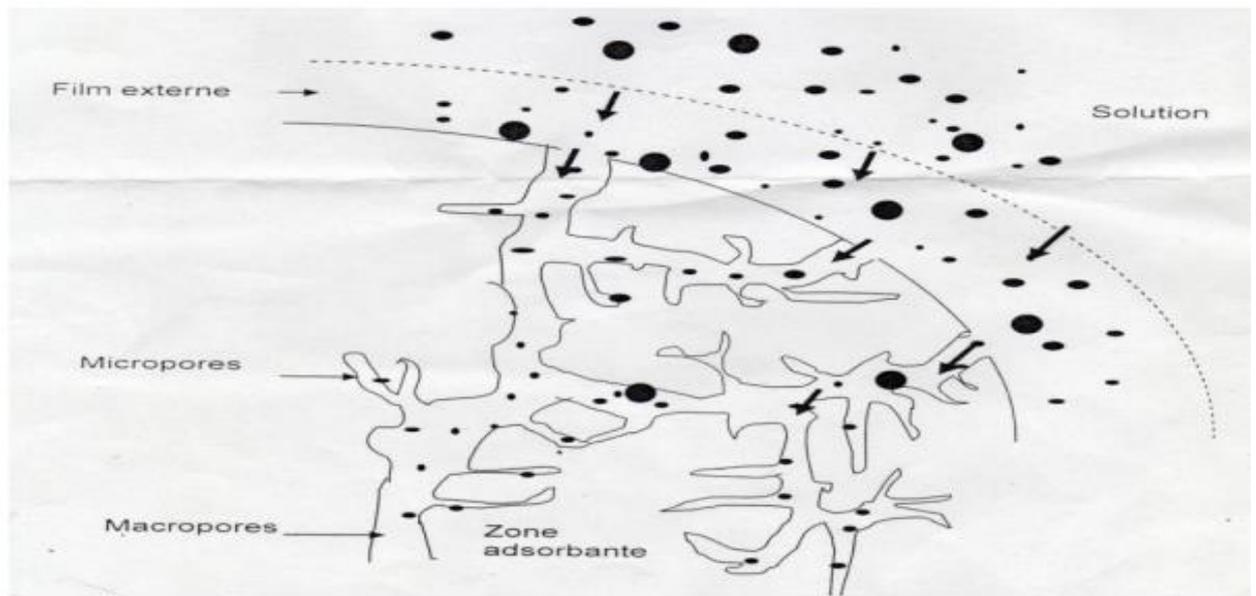


Figure III.05 : Schéma d'adsorption sur une particule de charbon actif [14].

III.8. Utilisation de l'adsorption

Les principales utilisations d'adsorption sont :

- 1-Séparation et purification des gaz et élimination d'odeur et d'impuretés.
 - 2-Séparation liquides : le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre.
 - 3-Traitement des eaux issues des différentes industries agroalimentaires, textiles...etc.)
- [15].

III.9. Conclusion

L'étude de l'adsorption représente un domaine de recherche crucial avec des applications étendues, notamment dans le traitement des eaux polluées. Les deux principaux types d'adsorption, physique et chimique, offrent des solutions efficaces pour éliminer divers polluants de l'eau. Cependant, des défis persistent, tels que l'optimisation des matériaux adsorbants, la compréhension approfondie des mécanismes d'adsorption et la mise en œuvre de technologies durables à grande échelle. Malgré ces défis, les progrès continus dans la recherche sur l'adsorption promettent d'améliorer significativement nos capacités à préserver la qualité de l'eau et à protéger l'environnement.

Références

- [01] N.Sedira, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, (2012-2013).
- [02] H.Saadi, R.Nasri, « Etude physicochimique de l'adsorption du plomb et du chrome sur la sciure de bois activée », Mémoire de Master, Université A. Mira-Bejaia, Algérie, (2006).
- [03] I.Azzi, Etude de l'adsorption de certains colorants par spectrophotométrie UV-visible et spectroscopie IR, Mémoire de Master, Université de Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, (2014).
- [04] L.Naidja, Elimination du colorant orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Magistère en chimie, université de Mentouri Constantine : pp.23 (2010).
- [05] M.Madani, « Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite) », Mémoire e de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, (2014).
- [06] S.Ziad, Effet des paramètres physico-chimiques sur l'élimination de la substance humique par le charbon actif., Mémoire de Master., Université Mohamed Khider Biskra,(2019).
- [07] N.Azri, Etude les caractéristiques physico-chimiques de charbon (brute et active) l'application d'adsorption », Mémoire de Master, Université de Mohamed Khider Biskra, Algérie, (2019).
- [08] M.Azouz, L.Khelaifai, « Evaluation du pouvoir d'adsorption d'un charbon actif commercial », Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'hidi Oum el Bouaghi, Algérie, (2018).
- [9] L.Zidani, « Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avance (POAS) », Mémoire de Magister, Université Hadj-Lakhdar Batna, Algérie.

- [10] S.S.Marrou, «Préparation et caractérisation de charbons ferromagnétiques appliqués à l'élimination de la sulfaméthazine par adsorption en milieu aqueux », Mémoire de Master, Université A. Mira-Bejaia, Algérie, **(2018)**.
- [11] S.Belaid, Fixation d'un colorant sur une colonne d'adsorption garni de charbon actif granulé, Mémoire de Master, Université d'Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, **(2014)**.
- [12] K.Emilian. Génie chimique. Dunod, p. 399, 400, 408, 409, **(2010)**.
- [13] N.Chaouch, " Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées." Thèse de Doctorat. Université hadj Lakhdar–Batna, p. 23, 31, 40, 41, 41, **(2014)**.
- [14] L.Laidi, Etude de la régénération d'un charbon actif par la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR), Mémoire de Master, Univ de Mostaganem, **(2017)**.
- [15] H.Ziani, F.Ouazzane, « Etude de l'adsorption du Cuivre (II) sur les argiles de Maghnia et de Saida », Mémoire de Master, Université Dr Moulay Tahar de Saida, Algérie , **(2016)**.

Chapitre IV

Partie expérimentale

IV.1. Introduction

L'*Azerole* (*Crataegus azarolus* L.), une espèce végétale abondante et souvent sous-utilisée, présente un potentiel intéressant pour la fabrication du charbon actif en raison de sa composition chimique et de sa structure poreuse. En particulier, l'utilisation de l'*Azerole* comme matière première pour la production de charbon actif pourrait offrir une solution prometteuse et écologiquement viable.

IV.2. Objectif de cette étude

Cette étude vise à évaluer l'efficacité de l'*Azerole* comme matière première pour la fabrication du charbon actif destiné à l'adsorption d'un polluant organique. Pour la caractérisation de la nouvelle phase préparée on a déterminé le pH, le taux d'humidité, le taux de cendre et l'indice diode. L'étude comparative avec un charbon commercial vis-à-vis de l'élimination d'un polluant le bleu de méthylène (BM) contenu dans l'eau a été effectuée.

Dans notre étude nous avons utilisés l'activation chimique par l'acide phosphorique (H_3PO_4) et non pas physique pour des raisons de disponibilité.

IV.3. Réactifs

Toutes les expériences au cours de notre étude ont été réalisées dans différentes conditions en utilisant les produits suivants :

IV.3.1. Adsorbants

Les adsorbants sont des solides poreux qui possèdent une surface interne très élevée, ils ont une place privilégiée dans la purification de l'eau.

Charbons actifs

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles.

Dans notre étude deux charbons sont utilisés comme matériaux adsorbants :

Charbon commercial Merck (CM) avec des particules d'un diamètre de 2,5 mm



Figure IV.01 : Les fruits et les noyaux de l'*Azerole*.

IV.5.1.1. Lavage et séchage

Les noyaux ont été lavés avec de l'eau distillée, puis séchés dans l'étuve à 110 °C pendant 24 heures. Finalement on obtient des noyaux secs, d'une couleur marron clair homogène. **La figure IV.02** représente notre échantillon.



Figure IV.02 : Les noyaux d'*Azerole* lavés et séchés.

IV.5.1.2. Broyage

Les noyaux ont été broyés à l'aide d'un broyeur électrique Resch **figure IV.03**.

IV.6.1. Charbon carbonisé CAC

La carbonisation des échantillons de diamètre $0,5 < d < 1$ mm dans des creusets en porcelaine est réalisée dans un four électrique (HERAEUS ELECTRIC) le four est préchauffé à une température de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant au moins 1 heures avant le début de l'essai pour obtenir une température en régime permanent on augmente la température ($100\text{ degrés} / 30\text{ min}$). Dans **la figure IV.05** on a l'échantillon carbonisé de couleur Noire et le broyat avant carbonisation.

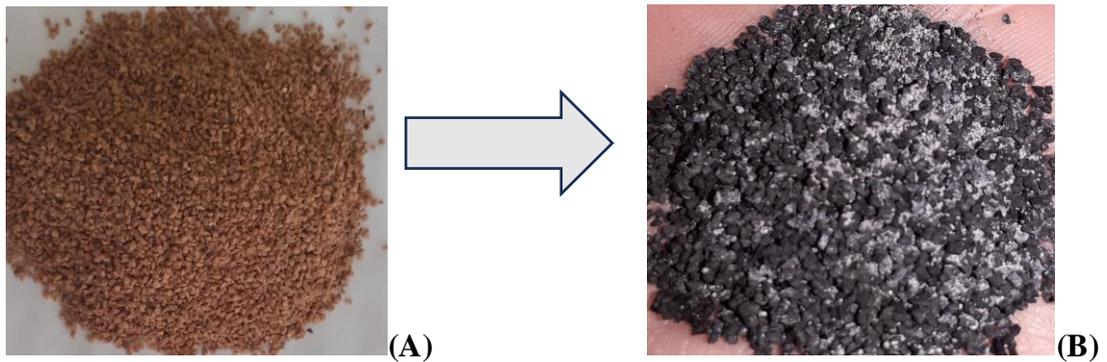


Figure IV.05 : (A) Broyat avant la carbonisation, (B) Le charbon Carbonisé CAC.

IV.7. Traitement du charbon actif C Merck

Le charbon commercial en grains était séché à $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 24 heures puis broyé et tamisé avec le même diamètre que le charbon brut d'Azerole.

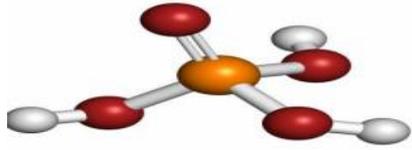


Figure IV.06: Charbon Merck en grain.

IV.8. Activation par l' H_3PO_4

L'activation chimique est souvent utilisée pour préparer le charbon actif à partir de déchets de biomasse. Les activateurs utilisés sont principalement H_3PO_4 , ZnCl_2 , KOH ...etc. [03,04]. Parmi les acides, l'acide phosphorique **tableau IV.03** a été très largement utilisé pour l'activation du charbon [05,06]. De plus, il est considéré comme l'un des meilleurs oxydants [07]. L'utilisation de l'acide phosphorique permet de valoriser le charbon microporeux et ou mésoporeux [03].

Tableau IV.03: Propriétés de l'acide phosphorique.

Nom	Acide phosphorique
Formule chimique	H_3PO_4
Structure	
Masse molaire g/mol	97,9952
Masse volumique g/cm³	1,834 à 18 °C

Le charbon préparé au laboratoire en utilisant les noyaux d'*Azerole* tamisés de diamètre $0,5 < d < 1$ mm été activé chimiquement, selon les étapes suivantes :

- Un échantillon de 30g est mélangé avec 45 ml de la solution H_3PO_4 (40%) et maintenu sous agitation pendant 8 h.
- Le mélange est mis à l'étuve pendant 24 heures à 110°C .
- Dans un four on met l'échantillon dans un creuset en porcelaine pendant 1 heure à 450°C pour faire la carbonisation (le four est réglé à 450°C une heure de temps avant de mettre l'échantillon).
- Pour l'opération de lavage on a utilisé l'eau distillé jusqu'à (PH=6,8).

➤ L'échantillon est ensuite séché dans une étuve pendant 24 heures à 110°C. La masse finale de CAA est 13,04 g.

Le protocole de préparation du charbon actif est donné dans l'organigramme Ci-dessous.

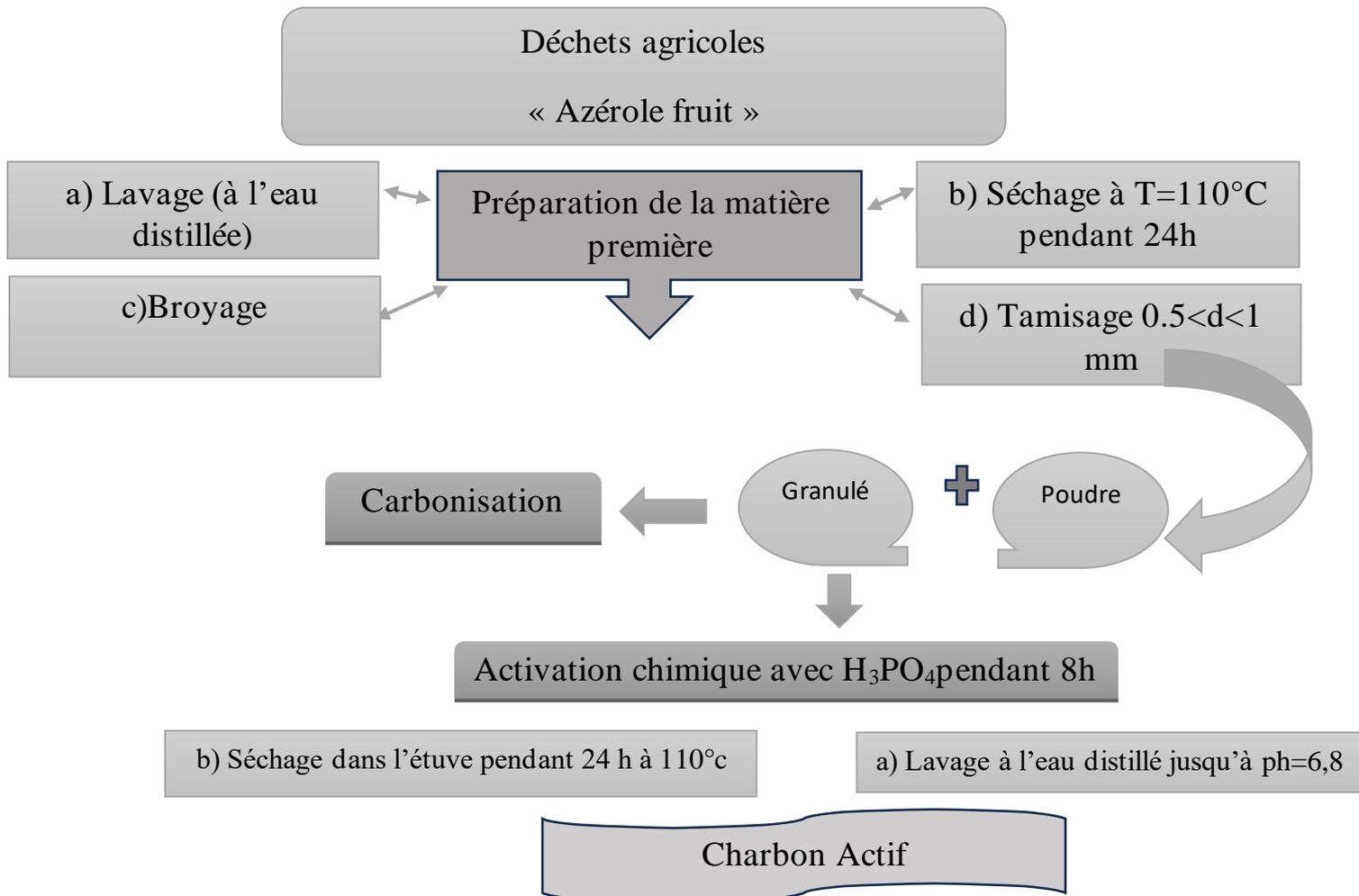


Figure IV.07: Les étapes de préparation du charbon d'Azerole (CAA).

IV.9. Caractérisation des charbons

Pour la caractérisation des charbons d'Azerole activé chimiquement CAA, de l'échantillon brut CABr, du charbon carbonisé CCA et du charbon commercial CM on a étudié le pH, le taux d'humidité, le taux de cendre, l'indice d'iode et le Burn off.

Les différents charbons sont représentés dans **la figure IV.08**.



CABr



CM



CAC



CAA

Figure IV.08 : Les différents charbons étudiés.

IV.10. Méthode de caractérisation des différents charbons actifs préparés

Afin de connaître les différentes caractéristiques physico-chimiques des charbons actifs étudiés, nous avons procédé à leur analyse par différentes techniques.

IV.10.1. Détermination du caractère acido-basique

Le pH est une notion qui permet de façon commode et précise de désigner le caractère acide, basique ou neutre [08].

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type inoLab Ph 720 WTW. L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des tampons commerciaux de pH 4, 7 et 10.

Le pH de chaque charbon a été mesuré par le protocole suivant :

- On pèse 0,5g de chaque échantillon.
- Dans un bécher on introduit la quantité de charbon avec 50 ml d'eau distillé.
- La solution est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 1 heure.
- On mesure le pH du filtrat.

IV.10.2. Taux d'humidité H%

Au contact permanent de l'air ou par son stockage, les solides se chargent d'une certaine humidité du fait de la diffusion de molécules d'eau dans la structure et à la surface du solide [09].

Principe de détermination du H%

Le principe de ce teste, repose sur le chauffage de l'échantillon à 110°C jusqu' à poids constant.

- On prend 0,5g de chaque échantillon qu'on introduit dans un creuset en céramique et on le pèse (échantillon +creuset)
- On le sèche dans une étuve à 110C jusqu'à ce que son poids reste constant (1 heure de temps à l'étuve).
- A sa sortie de l'étuve, on le place dans le dessiccateur 30min et on repèse une autre fois.

Le taux d'humidité est donné par la relation :

$$\text{Taux d'humidité (\%H)} = \frac{M_1 - M_2}{P} \times 100$$

Où :

P : Masse d'échantillon en (g).

M₁ : la masse de l'échantillon +creuset avant séchage en (g).

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

IV.10.3. Taux de cendre Cd%

Le taux de cendre est le critère utilisé pour déterminer le taux en matière minérale contenue dans les matières végétales. Il dépend du traitement chimique subi par le matériau [10].

1. Une solution d'empois d'amidon.
2. Une solution d'iode 0,1 N.
3. Une solution de thiosulfate de sodium 0,1N.



Figure IV.09: Les solutions préparées.

On met 10ml de la 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 coloré jusqu'à la disparition de la couleur. Le volume de thiosulfate consommé est noté V_b (volume à blanc).

Ensuite, dans un bécher de 100 ml, on met une masse de 0.05g de chaque échantillon étuvé pendant 24 heures à 110°C. On ajoute par une pipette 15 ml de la solution d'iode 0,1 N et on agite pendant 30 min. On filtre le mélange sur papier filtre et on prélève 10 ml du filtrat que l'on met dans un erlenmeyer et on ajoute 2 gouttes de la solution d'empois d'amidon. On titre par du thiosulfate de sodium jusqu'au changement de couleur on mesure V_s le volume de thiosulfate.

L'indice d'iode est donné par la relation suivante :

$$I_d = \frac{[(V_b - V_s) \times N(126.9 \times \frac{15}{10})]}{M}$$

Où :

($V_b - V_s$) 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).



Figure IV.10 : Détermination de l'indice d'iode par titrage avec la solution de thiosulfate de sodium.

IV.10.5. Le degré d'activation Burn-off

La réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à produire un produit poreux de masse inférieure. Cette perte de masse indique le degré d'activation (ou taux d'activation) habituellement appelé « burn-off » [13].

Il est exprimé selon l'équation suivante [14] :

$$\text{Burn-off (\%)} = ((\text{masse initiale}) - (\text{masse finale})) \times 100 / (\text{masse initiale})$$

IV.11. Application des charbons actifs dans le traitement des eaux

IV.11.1. Adsorption du bleu de méthylène sur les charbons

L'adsorption est un phénomène d'interface pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces. Aux interfaces. La vitesse avec laquelle on s'approche de l'état d'équilibre relève de l'étude cinétique d'adsorption, celle-ci dépend de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange diffusent dans l'adsorbant [14].

Pour l'adsorption en milieu aqueux nous avons choisi le colorant (bleu de méthylène) Le bleu de méthylène est un colorant cationique, il est utilisé dans plusieurs applications. Plusieurs recherches ont été publiées sur la possibilité d'élimination du bleu de méthylène par différents adsorbants. Les caractéristiques de ce polluant organique sont présentées dans le **tableau** suivant :

Tableau IV.04: Caractéristiques du colorant bleu de méthylène.

Formule chimique	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl
Masse moléculaire	319,85 g.mol ⁻¹
λ_{max}	663 nm
Etat	En poudre
Couleur	Bleu
Odeur	Sans odeur
Solubilité dans l'eau	Élevée

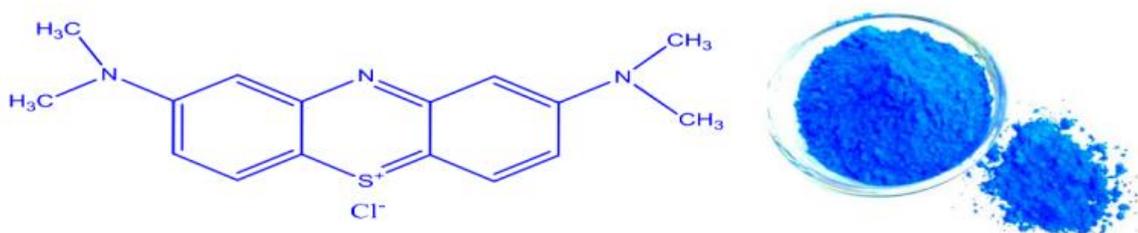


Figure IV.11: Structure chimique de bleu de méthylène.

IV.11.2. Préparation de la solution du polluant BM

La solution mère du BM est préparée par addition de 1g de poudre de BM à 1 litre d'eau distillée sous agitation 30 min.

On prend 10ml de solution de BM (1g/l) pour mesurer l'absorbance à $t = 0$ (A_0) par UV visible.



Figure IV.12: La solution mère de bleu de méthylène.

IV.11.3. Protocole d'adsorption du colorant BM

Dans un bécher on met 0,5 g de chaque échantillon étuvé à 110°C pendant 24h, on ajoute 100 ml de la solution de bleu de méthylène 1g/l, le mélange est agité pendant 120 min et en fonction du temps précisément chaque 15 min on récupère 10ml de filtrat qui sera analysé par UV- visible pour déterminer l'absorbance.

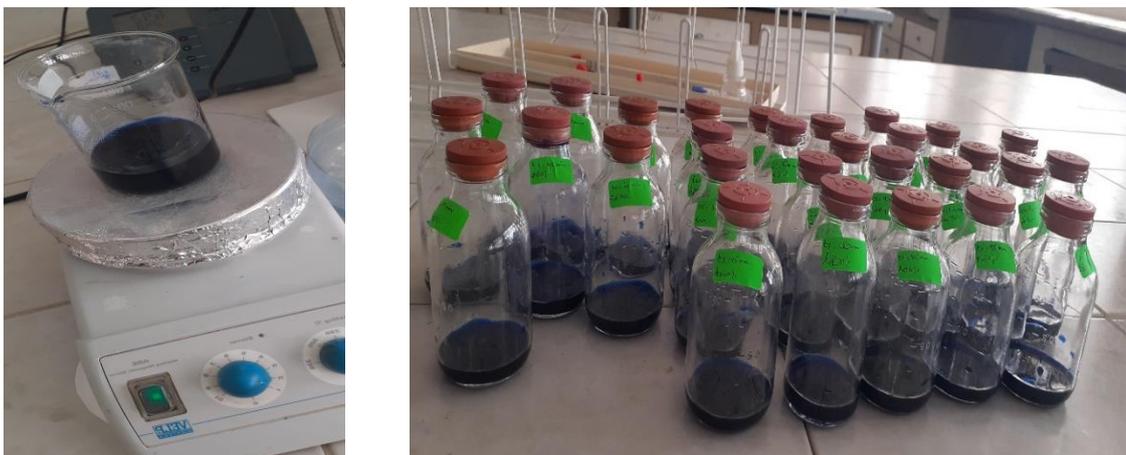


Figure IV.13: Adsorption de BM par les charbons CABr, CAA et CM.

IV.12. Spectroscopie UV-VISIBLE

L'analyse UV a été effectuée à une longueur d'onde de 663nm sur un spectrophotomètre (UVmini-1240 UV-VIS SPECTROPHOTOMETER) **figure IV.14.**



Figure IV.14: Spectrophotomètre UVmini-1240.

Références

- [01] J.N'guessan, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX D'élimination de polluants organiques, Thèse de Doctorat, Université Toulouse (2010).
- [02] M.L.Sekirifa, M. Hadj-Mohammed, Etude comparative de la capacité adsorbant d'un Charbon actif issu de noyaux de dattes et un charbon actif commercial, sciences et technologie B-N° (23), (2005).
- [03] 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 Constantine, (2010).
- [04] F.Benamraoui, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à Partir des résidus de l'agriculture, Mémoire de Magister, Université de Farhat Abbas Sétif 1 (2014).
- [05] R.Baccar, M.S, J.Bouزيد, M.Feki, P.Blanquez, Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. Chem. Eng. J. (211): pp.310-317 (2012).
- [06] Y.Sun, Q.Y, B.Gao, L.Huang.X.Xu, Q.Li, Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons with H₃PO₄ and H₄P₂O₇ activation employing Cyperusalternifolius as precursor. Chem. Eng. J. (181-182) : pp.790-797, (2012).
- [07] K.Boutadara, L.Ben Ali, Valorisation des déchets lignocellulosiques, issus du palmier dattier, en charbon actif, Mémoire de Master, Université d'Adrar (2017).
- [08] Z.Belkebir, Valorisation des déchets agro-alimentaire cas des grignons d'olives Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara Boumerdes (2007).
- [09] R.Ouaicha et S.Chaïb, « Etude de l'efficacité adsorbant du charbon actif issue des déchets agricoles », Université Mohamed Khider de Biskra, (2021).

[10] Z.Baatou, Z.Daoud, Valorisation d'une biomasse lignocellulosique locale : noyaux de dattes en charbon actif, Mémoire de Master, Université d'Adrar (2016).

[11] K.N.Aboua, Optimisation par le plan factoriel complet des conditions de production de charbon actif et son utilisation pour l'élimination de colorants et métaux lourds en solution aqueuses, Thèse de Doctorat, Université Felix Houphouët Boigny d'Abidjan, Côte- d'ivoire, (2013).

[12] S.R.Shirsath, A.P.Patil, R.Patil, J.B.Naik, P.R.Gogate, S.H.Sonawane. Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly (acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: A comparative study, Ultrasonics Sonochemistry, 20, pp. 914-923, (2013).

[13] E.Fernandez Ibañez, Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, (2002).

[14] N.Sedira, Mémoire de Magistère, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras , (2012-2013).

Chapitre V

**Résultats et
discussions**

V.2.Activation chimique par H_3PO_4

L'activation par l'acide phosphorique a donné de meilleurs résultats pour l'obtention de grandes surfaces en comparaison avec l'activation physique pour certains précurseurs [03]. L'activation chimique s'effectue en même temps que la carbonisation à température entre 450°C et 600°C, après imprégnation du précurseur par un agent activant l'acide phosphorique [04 ,05], L'activation chimique est suivie par l'étape de traitement thermique, et enfin par une étape de lavage [06], L'activation chimique offre des avantages bien connus [07] sur l'activation physique. Ce qui peut être résumé comme suit :

- Elle implique l'utilisation de températures plus basses et de temps de traitement plus courts.
- Elle se compose généralement d'une seule étape et aboutit généralement à des rendements de charbon plus élevés.
- Les résidus d'acide phosphorique sont éliminés du charbon par lavage jusqu'à un pH presque neutre.
- H_3PO_4 réagit à l'intérieure de la structure de la cellulose pour produire une dépolymérisation conduisant à une augmentation du volume de pore [08].

V.2.1. Le Burn- off d'activation chimique

D'après la masse initiale 30g et final 13,04g obtenu en fin de l'activation chimique par H_3PO_4 le degré d'activation chimique est de 56,53%.

V.3.Résultats des caractéristiques physico-chimiques du charbon actif

La connaissance des propriétés physico-chimiques et structurales d'un matériau quel qu'il soit, est nécessaire pour contribuer à la compréhension de beaucoup de phénomènes comme l'adsorption, désorption ou autres. Nous représentons quelques caractéristiques les plus importantes, puis nous exposerons également les résultats obtenus lors de l'élimination de colorant cité au paravent par adsorption sur le charbon actif à base de fruit d'Azerole [09].

V.3.1. Détermination du caractère acido-basique des charbons

Les valeurs de pH des différents charbons sont présentées dans le **tableau V.02** :

Tableau V.02: Les valeurs du pH des charbons (CM, CABr, CAC et CAA).

	CM	CABr	CAC	CAA
PH	7,79	7,94	9,56	7,58

Les valeurs du pH de nos échantillons de charbon commercial CM, charbon brut d'*Azerole* et du charbon préparé par activation CAA sont étalées entre 7,94 et 7,58 ils sont comparable. On constate que le p H du charbon CAA démunie comparativement à la brute cela revient au phénomène d'activation. Lors de la carbonisation on passe d'un p H de7, 94 pour le CABr à 9,56 pour le CAC cela peut s'expliquer par le fait que la dégradation des noyaux d'*Azerole* conduit à des produits de nature basique.

V.3.2. Taux de matière organique

Le taux de matière organique (MO) a été déduit du taux de cendre des charbons, comme indiqué dans le **tableau V.03** :

Tableau V.03: Le taux de matière organique des charbons (CM, CABr, CAC et CAA).

Les charbons	CM	CABr	CAC	CAA
P (g)	0,5	0,5	0,5	0,5
M ₁ (g)	32,63	32,63	32,63	32,64
M ₂ (g)	32,1478	32,1343	32,1450	32,18
Mo (%)	96,44	99,14	97	92

Le taux de matière organique des différents échantillons varie entre 92% et 99,14 %. Le charbon de noyaux d'*Azerole* préparé par activation chimique CAA à un taux de matière organique inférieur au charbon à l'état brut cela est due à l'activation et la carbonisation.

V.3.3. Taux 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 [07].

Le taux de cendre est la quantité de résidu obtenue après combustion du charbon Les résultats de la détermination de la teneur en cendres sont présentés dans **le tableau V.04**

Tableau V.04: Les valeurs du taux de cendre des différents échantillons.

Les charbons	CM	CABr	CAC	CAA
Mo (%)	96,44	99,14	97	92
Cd (%)	3,56	0,86	3	8

Dans le tableau, on remarque que les charbons analysés CABr, CM et CAC ont des faibles taux de cendre (0,86, 3,56 et 3%) comparativement au charbon préparé qui a une teneur en cendre légèrement supérieure (8%). Toutes les valeurs sont dans les normes inférieure ou égale à 10%. Ces valeurs s'expliquent par le fait que les charbons sont préparés à partir des matières végétales plus riche en carbone qu'en matière minérale.

V.3.4. Taux d'humidité

Le taux d'humidité est défini comme le pourcentage du poids de l'eau contenu dans le charbon actif par rapport au poids du même matériau sec. Les résultats concernant le taux d'humidité sont présentés dans **le tableau V.05** ci-dessous :

Tableau V.05: Les valeurs de taux d'humidité des différents échantillons.

Les charbons	CM	CABr	CAC	CAA
P (g)	0,5	0,5	0,5	0,5
M ₁ (g)	32,64	32,64	32,64	32,64
M ₂ (g)	32,62	32,6244	32,63	32,61
H (%)	4	3,12	2	6

Les résultats de la détermination de l'indice d'iode sont présentés dans le **tableau V.07** suivant :

Tableau V.07: Les valeurs de l'indice d'iode de chaque échantillon.

Les charbons	CM	CABr	CAC	CAA
V _s (ml)	12,5	14	13,5	11
Id	989,82	418,77	609,12	1560,87

Ces résultats montrent clairement que l'indice d'iode 1560,87 obtenu pour le charbon de noyaux d'*Azerole* activé chimiquement par H₃PO₄ est meilleur comparativement au charbon brute dont la valeur est de 418,77 et carbonisé qui est de 609,12. Le traitement du charbon avec l'acide phosphorique fait augmenté sa microporosité 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 agents activant.

On remarque aussi que l'indice d'iode du CAA est le meilleur par rapport à C Merck commercial car la valeur de ce dernier est 989,82.

V.4. Etude de la cinétique d'adsorption du colorant BM par UV

L'étude de la cinétique de l'élimination du colorant bleu de méthylène BM par adsorption à 21,5 °C sur les différents charbons était suivit par UV visible. On donne dans les tableaux et les figures ci-dessous les résultats obtenus.

Tableau V.08 : Valeurs des absorbances est du temps d'adsorption du BM sur le C, Merck à 21,5 °C.

t (min)	0	15	30	45	60	75	90	120
Absorbance	2,9868	2,7827	2,7563	2,7316	2,7310	2,7080	2,6858	2,7080

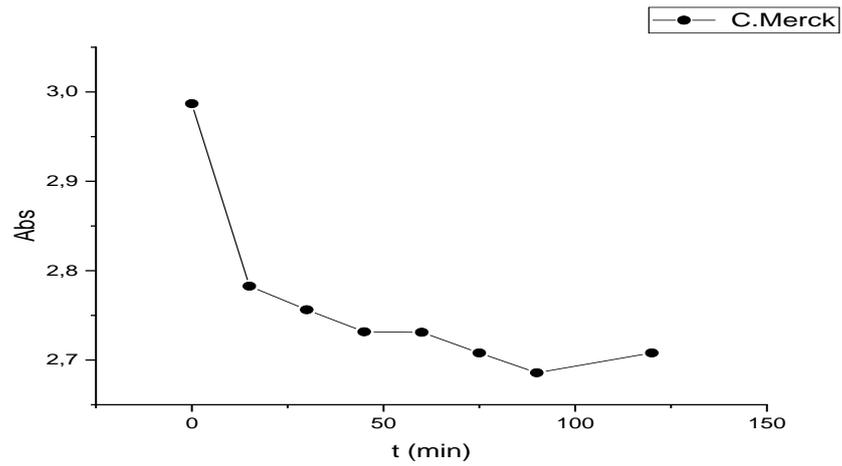


Figure V.01 : Variation de l’absorbance en fonction de temps pour le charbon de Merck.

Tableau V.09 : Valeurs de l’absorbance et du temps d’adsorption du BM sur le charbon activé par H₃PO₄.

t (min)	0	15	30	45	60	75	90	120
Absorbance	2,9868	2,7080	2,6858	2,6858	2,6858	2,6858	2,6858	2,6858

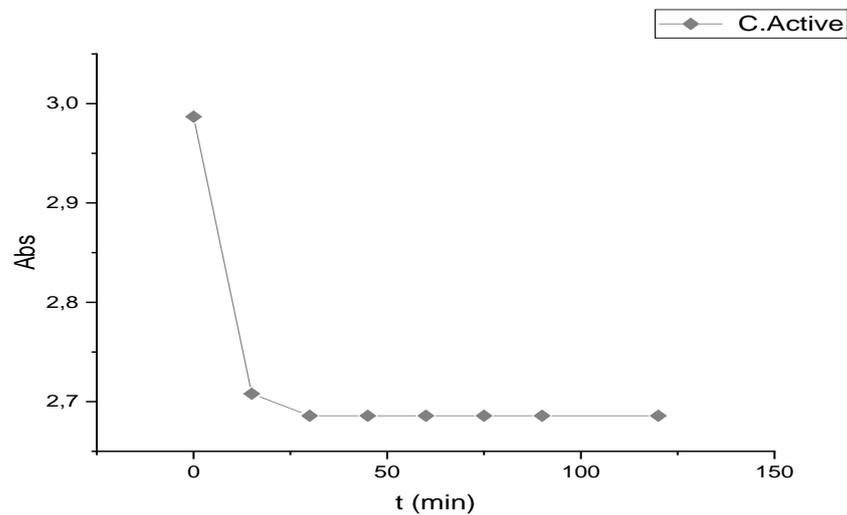


Figure V.02 : Variation de l’absorbance en fonction de temps pour le CAA.

Tableau V.10 : Valeurs des absorbances est du temps d'adsorption du BM sur le charbon brut

t (min)	0	15	30	45	60	75	90	120
Absorbance	2,9868	2,7316	2,7316	2,7316	2,7316	2,7316	2,7316	2,7316

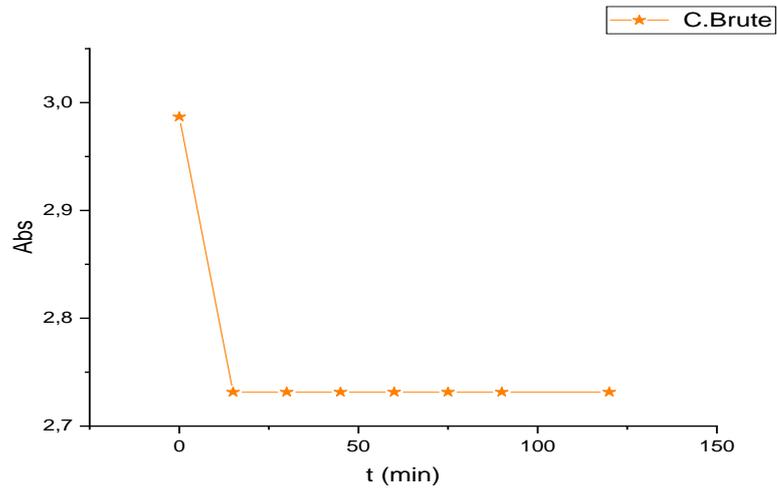


Figure V.03 : Variation de l'absorbance en fonction de temps pour le CABr.

V.5. Etude comparative entre les charbons au niveau de l'adsorption du BM

Les résultats de l'étude comparative entre le charbon valorisé comparativement au charbon commercial et le charbon brut vis-à-vis de l'élimination du polluant BM est donnée par les **Figures V.04 et V.05**.

V.5.1. Comparaison entre le CAA et CM

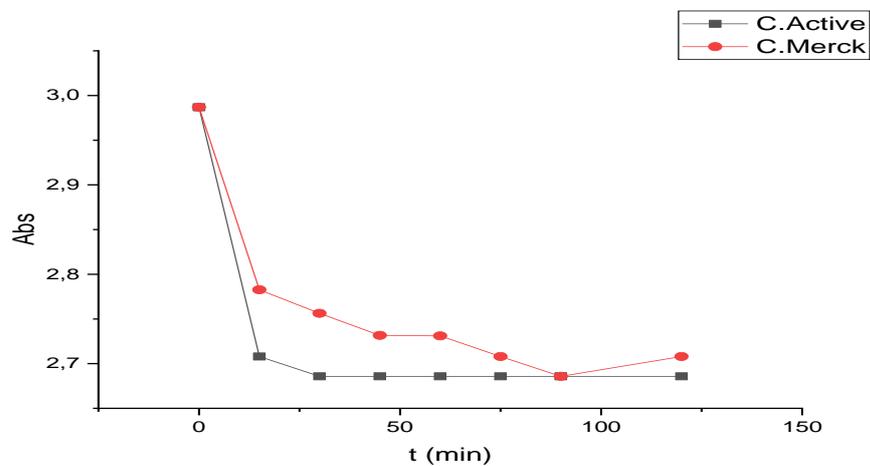


Figure V.04 : Variation de l'absorbance en fonction du temps du CAA comparativement à CM.

Références

- [01] A.Boutalbi, A.Saker, Préparation de charbon actif à base de Résidus agricole et leur application à l'élimination des colorants, Mémoire de Master, Université El Oued (2018).
- [02] M.P.Tavlieva, S.D.Genieva, V.G.Georgieva, L.T.Vlaev. Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science* 409 112–122, (2013).
- [03] M.Asema, Elimination des micropolluants par des adsorbants naturels, Mémoire de Master, Université de Mostaganem, (2016).
- [04] H.Benaddi, D.Legras, J.N.Rouzaud, F.Béguin, *Carbon*36(3):pp. 306–309, (1998).
- [05] F.Suárez-García, A.Martínez-Alonso, J.M.D.Tascón, *Microporous and Mesoporous Materials* 75(1–2): pp.73–80, (2004).
- [06] F.Derbyshire, M.Jagtoyen, R.Andrews, A.Rao, I.Martin-Gullon, and E.A.Grulke, L.R.InRadovic, Ed. *Chemistry and Physics of Carbon* New York : Marcel,Dekker (27):pp.1–66,(2001).
- [07] J.Juan-Juan, D.Lozano-Castelló, E.Raymundo-Piñero, M.A.Lillo-Ródenas, D.Cazorla-Amorós, A.Linares-Solano, In D.Cazorla, J.Wirling, Eds- *Solutions in Dioxin and Mercury Removal*. Alicante : Publications Universiade de Alicante pp : pp. 91–112, (2003).
- [08] M.Jagtoyen, F.Derbyshire, Activated carbon from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation carbon, 36, 1085-1097, (1998).
- [09] A.Nait.Merzougi, A.Benjaballah « Préparation et caractérisation d'un charbon actif à base d'un déchet agricole »

Conclusion générale

En conclusion on peut dire que l'objectif de notre travail est achevé par la fabrication d'un charbon actif des noyaux d'*Azerole* afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux.

Cette étude a été réalisée en deux étapes, la première est la fabrication d'un charbon actif à partir de cette biomasse ligno-cellulosique et la seconde étape est la caractérisation des charbons obtenus et du charbon commercial CM.

La méthode d'activation chimique a fait l'objet de nombreuses études, le choix de l'activation chimique vient du fait que la préparation du charbon actif se fait à basse températures et un coût d'activation moindre. En plus, ce procédé permet d'atteindre des charbons actifs de bonne qualité avec une structure poreuse très importante et de grande surface spécifique.

Suivant cette étude on conclut que :

- La préparation de charbons actifs, matériaux à grande capacité d'adsorption par activation chimique, à été faite avec succès.
- La bonne préparation des échantillons à la carbonisation et au traitement chimique avec l'agent activant acide phosphorique a permis d'obtenir des charbons avec des propriétés physico-chimiques et structurales comparables avec celles trouvés dans la littérature.
- Les valeurs du taux d'humidité est presque dans les normes (inférieur à 5%) alors que le taux de cendre qui est inférieur à 10% est dans les normes ces deux caractéristiques peuvent être indicatives sur la qualité supérieure de la nouvelle phase.
- Pour l'indice d'iode les résultats varient suivant la nature de la biomasse et la méthode d'activation employée, les valeurs sont (1560,87) pour le charbon préparé CAA et (989,82) pour le charbon commercial CM.
- L'indice d'iode nous renseigne sur la microporosité du charbon valorisé activé chimiquement et sur sa surface, cette valeur est à corrélérer avec la surface spécifique BET.
- Les résultats montre clairement que l'indice d'iode le plus élevé a été obtenu par le charbon activé chimiquement CAA par rapport charbon CM.

- L'étude cinétique d'élimination du polluant de 0 à 120 min par UV a révélé que la rapidité de la réaction est due au nombre de sites disponibles au début de l'adsorption qui a un effet sur l'augmentation de la quantité de polluant adsorbée (Chute rapide de l'absorbance).

-Les essais d'adsorption réalisés sur le charbon préparé et le charbon commercial Merck, nous ont permis de constater que la phase adsorbant issue d'*Azerole* a montré une bonne efficacité comparativement charbon commerciale.

- Cette nouvelle phase adsorbant a une bonne affinité envers ce polluant BM.

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

En conclusion on peut dire que les charbons d'*Azerole* 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

