N° d'ordre:

N° desérie :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE KASDI MERBAH – OUARGLA

FACULTÉ DES MATHÉMATIQUES ET DES SCIENCES DE LA MATIÈRE
DEPARTEMENT DE CHIMIE

THÉSE EN VUE DE L'OBTENTION D'UN DIPLOME DE DOCTORAT EN SIENCE

Spécialité : Chimie

Intitulé

Préparation et caracterisation du charbon actif à partir des noyaux du palmier dattier et des coquilles des noix

Présentée et Soutenue publiquement

Par :

Mohammed Khaled Bechki

Le: 18/12 /2018

Devant le jury composé de :

Mr.Atia salem	**M.C.A**	**U.K.M. Ouargla**	**Président**
Mr. Sekirifa Mohamed Lamine	**M.C.A**	**U.K.M. Ouargla**	**Examinateur**
Mr.Lanez Touhami	**Professeur**	**U.E.H.L.Eloued**	**Examinateur**
Mr.Gherraf Noureddine	**Professeur**	**U.L.B.O.Elbouagui**	**Examinateur**
Mr.Labed Brahim	**M.C.A**	**E.N.S.Ouargla**	**Examinateur**
Mr.Lounas Ali	**Professeur**	**U.K.M. Ouargla**	**R apporteur**

Année universitaire

2018/2019

REMERCIEMENT

Avant tout, je dois remercier ***Dieu*** *le tout puissant qui m'a donné la force pour mener à terme ce long et dur travail ;*

*En premier lieu je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse Monsieur****Lounas Ali****professeur à l'université Kasdi Merbah – Ouargla- pour :sa disponibilité,.d'avoir consacré une partie de son temps à la direction de ce travail ainsi qu'à la confiance qu'il m'a accordée pendant la réalisation de cette thèse.*

*Mes remerciements s'adressent à Monsieur****Mohammed Hadjaj****, Directeur de laboratoire de Valorisation et de Promotion des Ressources Sahariennes, Université Kasdi Merbah Ouargla.*

Mes remerciements s'adressent à madame ***Ait soura saliha****, chef de laboratoire de Centre de Recherche et Développement (CRD) Sonatrach, Hassi Messsaoud Ouargla.*

Je remercie également l'ensemble du personnel du laboratoire (CRD), pour leurs accueils chaleureux, pour leurs aides et leurs conseils.

Je tiens aussi à remercier Monsieur ***Atia salem*** *Maître de conférences à l'université deKasdi Merbah – Ouargla- pour m'avoir fait un grand honneur et plaisir en acceptantde présider le jury.*

• *Je remercie aussi Messieurs****Lanez Touhami ,Sekirifa Mohamed Lamine;Labed Brahim****et* ***Gherraf Noureddine****, pour m'avoir fait honneur et plaisir en acceptantd'examiner ce travail ;*

Je remercie également Monsieur ***Elaiche Beggari*** *responsable de laboratoire de la faculté des sciences de la nature et de la vie pour leur aide.*

Je tiens aussi à remercier A mon frère ***lazhar bechki*** *qui m'a donné la force, le courage et la volonté pour achever mon travail.*

Enfin, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de présou de loin durant la réalisation de ce travail.

شُكْرٌ وَتَقْدِيرٌ

استزادة من فضلا لله تعالى الواسع،وخزائنه الملآى،كما قال سبحانه: ﴿ لَئِنْ شَكَرْتُمْ لَأَزِيدَنَّكُمْ ﴾ [إبراهيم : 07]،فإني أشكر المولى جل وعلا على ترادف نعمائه، وتوالي آلائه، التي لا تعد و لا تحصى، ومن ذلك ما من به علي من نعمة العلم، وأحمده سبحانه أن أوزعني شكره، فاللهم لك الحمد أولا وآخرا، ظاهرا وباطنا، ولك الشكر حتى ترضى، وإذا رضيت؛ لا مانع لما أعطيت، ولا معطي لما منعت، أنت كما أثنيت على نفسك، لا أحصي ثناء عليك .

وامتثالا لمعلم ومؤدب البشرية؛ رسول الله، خير البرية، عليه أفضل الصلاة وأزكى التحية حين قال:

﴿لَا يُشْكُرُ اللهَ مَنْ لَا يَشْكُرُ النَّاسَ﴾

أخص بالشكر والدي وأستاذي ومعلمي الفاضل﴿ الحاج احميدة﴾، رحمه الله تعالى، وأدخله واسع جنانه، وأجزل له المثوبة، على ما أحاطنيه من توجيهات نافعة، وإرشادات قيمة، وعلى ما زرع فينا من قيم ومبادئ إسلامية عالية وحب العلم وأهله فاللهم اغفر له وارحمه وعافه واعف عنه وأكرم نزله، ووسع مدخله، ونقِّه من الذنوب والخطايا كمايُنقَّى الثوب الأبيض من الدنس، اللهم اغسله بالماء والثلج والبرد، إنك جوادٌكريمٌ سميعٌ مجيبٌ.

وأتقدم بجزيل الشكر، وخالص الدعاء لوالدتي الكريمة، حفظها ربي، وأمد الله في عمرها في طاعته، وأحسن عاقبتها في الدنيا والآخرة، وزوجتي الفاضلة الصبور؛ قرة عيني، وجميع أفراد عائلتي، الذين لم يدخروا جهدا في الخير والإعانة، أمد الله في أعمارهم، وأعظم لهم الأجر، وأحسن لهم العطاء، وأسبغ عليهم من فضله ورحمته إنه جوادكريم سميع مجيب.

كما أشكر كل من أسدى إلي توجيها، أونصيحة، أوكانت له يد في إنجاز هذا البحث المتواضع، وأسأل الله تعالى أن يجعل جميع ذلك في ميزان حسناتهم يوم الحساب.

وأهدي هذا العمل إلى أبنائي الأعزاء جعل الله فيهم البركة وزودهم بالتقوى ووقاهم الله شر الفتن: عبدالرحمان سمية، محمد جابر، محمد سهيل (**معاوية**)، جويرية (**خيرة**).

يقول أستاذ البلغاء القاضي الفاضل عبدالرحيم بن علي البيساني: (إني رأيت أنه لا يكتب إنسان كتابا في يوم إلاقال في غده: لو غيرت هذا لكان أحسن، ولو زيد كذا لكان يستحسن، فلو قدم هذا لكان أفضل، ولوترك هذا لكان أجمل، وهذا من أعظم العبر، وهو دليل على استيلاء النقص على جملة البشر؛ فأرجو مسامحة ناظريه فهم أهلوها، وأؤمل جميلهم فهم أحسن الناس وجوها).

والله جل وعلا أسأل أن يجعل هذا العمل خالصا لوجهه الكريم، وذخرا لي يوم الدين، وأن يبارك فيه، وينفع به المسلمين، والفضل لله وحده؛ فله الحمد والشكر على توفيقه وامتنانه، وأسأله المزيد من فضله وعطائه، وأن يتجاوز عني الخطأ والتقصير بمنه وكرمه، إنه جواد كريم، سميع مجيب.

وصلى الله وسلم على نبينا محمد، وآله، وصحبه أجمعين، والحمد لله رب العالمين.

RESUME

L’objetif de ce travail est la valorisation des déchets agricole (coquilles des noix et noyaux de dattes) et la préparation d’un charbon actif à partir de ces déchets par l’agent activant HCl 37%. Les rendements de synthèse des charbons actifs préparés sont situés dans la gamme 21.6 et 33% .

L’influence de température de calcinations (550°C, 650°C et 750°C) à temps diffirent (1;2h) sur les propriétés adsorbantes ont été étudies.

Les surfaces spécifiques BET sont nettement plus importantes présentant des maximums de 468.51m²/g et minimum de 9.043 m²/g. la meilleur quantité adsorbée dont touts les échantillons est 107.623 cm^3/g, et la faible capacité et de 2.077 cm^3/g.

L’ensemble des résultats obtenues, sont évident que : la meilleur capacité d’adsorption du phénol maximale 32.25 mg/g, et la faible capacité et de 15.62mg/g.les surfaces spécifiques maximale 107.76 m²/g et minimum de 52.199 m²/g respectivement pour tout les échantillons. l’influence des différents paramètres tels que le pH, la masse, le temps de contact, FT-IR et le MEB .

La bonne préparation charbons actif préparé a partir coquilles des noix pendant 2 h à 750°C (coquilles des noix) l' échantillon qui carbonisation à 750 °C à 2h.

Mots-clés: coquilles des noix ; noyaux de dattes ; charbon actif ; surfaces spécifiques ; l'adsorption.

.

ملخص

الهدف من هذا العمل هوتثمين المخلفات الزراعية (قشورالجوزونوى التمر) بواسطة عامل التنشيط (HCl 37%) وهذا من أجل تصفية وتنقية مياه مخلفات الآبار والمصانع البترولية والمياه المستعملة ،فكانت مردودية تصنيع الفحوم المنشطة في هذا العمل محصورة بين النسبتين 21.6 و33% حيث تمت عملية الحرق في درجات حرارة مختلفة (550مْ، 650مْ و750مْ) وفي زمنين مختلفين ساعة وساعتين.

تحصلنا على مساحة نوعية BET قصوى 468.51م^2/غ والدنيا9.043م^2/غ بامتصاص كمية قصوى 107.623سم^3/غ وكمية دنيا 2.077 سم^3/غ، على جميع الفحوم المنشطة والمحضرة مخبريا.

وبعد إجراء بعض التحاليل على عنصرالفينول كانت النتائج كالأتي :الكمية القصوى لامتزاز الفينول 32.25مغ/غ والكمية الدنيا15.62مغ/غ بالنسبة لجميع الفحوم المحضرة وكانت المساحة النوعية القصوى 107.76 م^2/غ والدنيا 52.199 م^2/غ كما تم إجراءأنواعأ خرى من التحاليل والتجارب من بينها : تأثيرpH، كتلة الفحم، زمن التماس، FT-IR وMEBعلى جميع الفحوم المنشطة والمحضرة مخبريا.

أفضل فحم منشط هو المحضرمن قشورالجوزفي درجة حرارة 750 مْ خلال زمن قدره 02 ساعة .

الكلمات المفتاحية: قشورالجوز، نوى التمر، الفحم المنشط، المساحة النوعية،الامتزاز.

Abstract

The objective of this work is the valorization of agricultural waste. (nut shells, date stones) and the preparation of an active carbon from these wastes by the activating agent HCl 37%. The synthesis yields of the prepared active carbons are in the range 21.6 et 33%. the influence of calcination temperature (550°C, 650°C and 750°C) on time (1, 2h),

BET specific surfaces are significantly larger with maximums of 468.51m² / g and a minimum of 9.043 m²/g. the best adsorbed quantity of which all the samples is 107.623 cm^3/g, and the weak capacity and 2.077 cm^3 / g.

On the adsorbent properties were studied. the overall results obtained are obvious that: the best adsorption capacity of phenol maximum 32.25 mg/g, and the low capacity 15.62mg/g. the maximum specific surface is 107.76 m²/g and minimum 52.199 m²/g respectively for all samples. and the influence of different parameters such as pH, mass and the contact tim, FT-IR and the MEB.

The Best active carbon preparation prepared from nut shells samples which carbonization at 750 ° C at 2h.

Keywords: nut shells; date stones ; active carbon ; specific surface ; the adsorption

.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE **1**
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **3**
CHAPITRE I :GÉNÉRALITÉS SUR LA POLLUTION DES EAUX
Introduction **5**
I Notions sur l'eau **5**
I.1 Connaissances sur l'eau **5**
II Pollution de l'eau **6**
II.1 Sources de pollution **7**
II.1.1 La pollution naturelle **7**
II.1.2 La pollution industrielle **7**
II.1.3 Pollution atmosphérique **8**
II.1.4 Pollution urbaine **8**
II.1.5 Pollution agricole **8**
II.2 . Types de polluants **9**
II.2.1 Matières organiques fermentescibles (MOF): **9**
II.2.2 Eléments minéraux nutritifs : **9**
II.2.3 Métaux lourds: **10**
II.2.4 Pollution des eaux par les composés organiques de synthèse: **10**
II.2.5 Pesticides: **10**
II.3 Conséquences de la pollution. **10**
II.4 Processus qui influencent l'évolution de la pollution **11**
II. 4.1 Facteurs liés à la nature du sol et du sous-sol **11**
II.5 Présentation du site étudié (Hassi-messaoud): **12**
II.5.1 Situation géographique du champ de Hassi- Messaoud **13**
II.5.2 Définition de fluide du forage **14**
II.6 La toxicité **16**
II.7 Le phénol **17**
II.7.1 Adsorption sur charbon actif du phénol et de ses derives: **18**
Conclusion **20**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **21**
CHAPITRE II :ADSORPTION & ADSORBANTS
Inroduction **25**
I.1 Phénomène d'adsorption **25**
I.1.1 Notions de base **25**
I.1.2 Classification des phénomènes d'absorption **26**
I.1.3 Cinétique d'adsorption **28**
I.2 Isothermes d'adsorption **31**
I.2.1 Classification des isothermes **31**
I.2.2 Modèle des isothermes d'adsorption **33**
I.3 Principaux adsorbant **35**
I.3.1 Charbons actifs **35**
I.3.2 Zéolithes **39**
I.3.3 Les tamis moléculaires **39**
I.3.4 Le gel de silice **39**
I.3.5 Les critères de performance d'un adsorbant **39**
I.4 Critères de choix d'adsorbant **40**
I.5 Principales voies de fabrication **40**
I.5.1 L'activation physique (Voie I): **43**
I.5.2 L'activation chimique (Voie II): **44**
I.5.3 Traitements supplémentaires: **45**
I.6 Propriétés physico-chimiques et caractérisation. **45**
I.6.1 Structure. **45**
I.6.2 Texture: **46**
Conclusion **48**
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **49**
CHAPITRE III :PARTIE EXPERIMENTALE
GENERALITE SUR LES ADSORBANTS
Introduction **54**
I. coquilles des noix **54**
I.1 Définition **54**
I.2 Valeur nutritive **55**
I.3 Nutriments les plus importants **55**
I.4 Conservation **57**
I.5 Écologie et environnement **58**
II. Les dattes et les noyaux des dattes **59**

II.1 Définition **59**
II.2 Biogéographie **59**
II.2.1 prouduction des date En l'agérie: **60**
II.3 La datte: **60**
II.4 Spécificités des noix de la variété Ghars **61**
Conclusion **62**
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **62**
RESULTATS & DISCUSSIONS
Introduction **66**
I Méthodologie de travail **66**
I.1 Préparation de charbon actif à partir de coquilles des noix et les noyaux dattiés **66**
I.1.1 Lavagedes noyauxet des coquilles des noix: **66**
I.1.2 Broyage ettamisage **66**
I.1.3 Lavagedes noyaux broyés **67**
I.1.4 L'activation chimique **68**
I.1.5 Carbonisation(pyrolyse) **68**
II. Caracterisation des echantillons **69**
II.1 Le rendement de synthèse des charbons actifs **69**
II.2 Le « Burn-off »: **70**
II.3 Études par spectroscopie infrarouge (FTIR) **71**
II.4 Mesure de la surface spécifique **80**
II.5La mesure de la capacité adsorbante d'un polluant organique dans un milieu aqueux. **87**
II.5.1 Caractérisation par adsorption du phenol: **87**
II.5.2 Dosage des solutions du phénol **87**
II.5.3 Protocole expérimental d'adsorption: **88**
II.6 Type d'adsorption : **89**
II.7 Modélisation des isothermes: **91**
II.8 Effet de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption: **97**
II.8.1 Effet de la masse d'adsorbant: **97**
II.8.2 Effet de temps de contact: **97**
II.8.3 Effet du pH: **98**
II.9 Microscopie électronique à balayage (MEB). **100**
CONCLUSION **105**
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **108**
CONCLUSION GENERALE **110**

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: *la formule chimique H_2O*	*05*
Figure I2: *Sources de pollution*	*12*
Figure I 3: *Relations entre sol, sous-sol, zone non saturée et zone saturée*	*15*
FigureI 4: *La carte géographique du champ de Hassi-Messaoud*	*17*
Figure I 5: *Contamination des différents aquifères due aux extractions des hydrocarbures, MI SWAKO, A Schlumberger Company'TPS*	*19*
FigureI 6*: Bourbiers après l'opération de forage*	*19*
FigureI 7:*Chameaux mort à cause de la contamination de la nappe phréatique*	*20*
Figure II 1: *Phénomène d'adsorption*	*31*
Figure II 2 : *Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain :1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface*	*34*
Figure II 3 : *Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux*	*35*
Figure II 4 : *Classification des isothermes selon Brunauer et al*	*36*
Figure II 5: *différentes isothermes d'adsorption (d'apres Giles et al, 1960*	*38*
Figure II 6: *Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif*	*42*
Figure II 7 : *Quelques groupements acides et basiques identifient En surface du charbon actif*	*43*
Figure II 8 : *Quelques groupements basiques identifient en surface du charbon actif*	*44*
Figure II 9 *: Modèle de l'USB*	*46*
Figure II 10 : *Représentation schématique de la microstructure du charbon active**…***	*47*
Figure II 11: *Exemples de réarrangements lors des réactions de carbonisation d'un matériau carboné*	*47*
Figure II 12 : *Principes de fabrication des charbons actifs*	*48*
Figure II 13 : *Réactions types rencontrées lors l'activation physique.*	*48*
Figure II 14 : *(A) Image obtenue par microscopie électronique à haute résolution avec correcteur d'aberration d'un charbon actif commercial (Norit*	*51*

GSX). (B) Région agrandie montrant l'arrangement pentagonal des carbones. (C) Image simulée de la structure	
Figure II 15 : *Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif obtenu par activation chimiqu**e***	*52*
Figure III 1: *noix fraîche et la noix sèche*	*59*
Figure III 2: *les coquilles des noix*	*63*
Figure III 3: *palmier dattier**;** les dattes et les noyaux des dates*	*64*
Figure III 4 *: Les compositions de datte*	*66*
FigureIV.1 *: Un broyeur type KARLKOLB*	*72*
FigureIV2*:Broyage et tamissage*	*72*
FigureIV3*:Lavagedes noyauxbroyés*	*72*
FigureIV4*: Broyage après séchage*	*72*
FigureIV5*: pyrolyse*	*73*
FigureIV6*: charbons actifs prepares*	*73*
FigureIV7 : *Spectres Infrarouge (Ft-IR) de l'échantillonsCA0*	*77*
FigureIV8 : *Spectres Infrarouge (Ft-IR) de l'échantillonsCA1*	*77*
FigureIV9 : *Spectres Infrarouge (Ft-IR) de l'échantillonsCA2*	*77*
FigureIV10 : *Spectres Infrarouge (Ft-IR) de l'échantillonsCA3*	*78*
FigureIV11 : *Spectres Infrarouge (Ft-IR) de l'échantillonsCA4*	*78*
FigureIV12 : *Spectres Infrarouge (Ft-IR) de l'échantillonsCA5*	*78*
FigureIV13 : *Spectres Infrarouge (Ft-IR) de l'échantillonsCB0*	*81*
FigureIV14: *Spectres Infrarouge (Ft-IR) de l'échantillonsCB1*	*81*
FigureIV15 : *Spectres Infrarouge (Ft-IR) de l'échantillonsCB2*	*81*
FigureIV16 : *Spectres Infrarouge (Ft-IR) de l'échantillonsCB3*	*82*
FigureIV17 : *Spectres Infrarouge (Ft-IR) de l'échantillonsCB4*	*82*
FigureIV18 : *Spectres Infrarouge (Ft-IR) de l'échantillonsCB5*	*82*
FigureIV19: *Isotherme d'adsorption de N_2 à 77 K sur charbon actif "CA0 ;CA1; CA2"*	*87*
FigureIV20: *Isotherme d'adsorption de N_2 à 77 K sur charbon actif "CA3;CA4 ; C A5"*	*88*
FigureIV21: *Isotherme d'adsorption de N_2 à 77 K sur charbon actif "CB0 ;CB1 ;CB2"*	*89*
FigureIV22: *Isotherme d'adsorption de N_2 à 77 K sur charbon actif "CB3; CB4; CB5"*	*90*

***FigureIV23**:Courbe d'étalonnage du phénol dans une solution aqueuse*	*94*
***FigureIV24:**Isothermes expérimentales d'adsorption du phénol sur les charbonsactifs(coquilles des noix**)**a(550.650et750 °C; 1et2 h)*	*96*
FigureIV25:**Isothermes expérimentales d'adsorption du phénol sur les charbons actifs (noyaux des date**)**a(550.650et750 °C; 1et2 h**)	*97*
***FigureIV26:** Isothermes expérimentales d'adsorption simulée par à le modèle de Langmuir du phénol sur les charbons actifs(coquilles des noix)*	*98*
***FigureIV27:** Isothermes expérimentales d'adsorption simulée par à le modèle de Langmuir du phénol sur les charbons actifs(noyaux desdates)*	*99*
***FigureIV28:** Isothermes expérimentales d'adsorption simulée par à le modèle de Langmuir du phénol sur les charbons actifs(coquilles des noix)*	*100*
***FigureIV29:** Isothermes expérimentales d'adsorption simulée par à le modèle de Freundlich du phénol sur les charbons actifs(noyaux desdates)*	*101*
***FigureIV30:** L'effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du phénol en solution aqueuse du phenol sur les charbons actifs étudié*	*103*
***FigureIV31:** L'effet de temps de contact sur l'adsorption du phénol en solution aqueuse du phénol sur les charbons actifs étudié*	*104*
***FigureIV32:** L'effet de ph sur l'adsorption du phénol en solution aqueuse*	*105*
***FigureIV33**: microscopie électronique à balayage(MEB) du CA0..*	*106*
***FigureIV34**: microscopie électronique à balayage(MEB) du CA1.*	*107*
***FigureIV35**: microscopie électronique à balayage(MEB) du CA2*	*107*
***FigureIV36**: microscopie électronique à balayage(MEB) du CA3*	*108*
***FigureIV37**: microscopie électronique à balayage(MEB) du CA5*	*108*
***FigureIV38**: microscopie électronique à balayage(MEB) du CB0*	*109*
***FigureIV39**: microscopie électronique à balayage(MEB) du CB1*	*109*
***FigureIV40**: microscopie électronique à balayage(MEB) du CB2*	*110*

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1: *Proprietes physico-chimiques du phenol*	*21*
Tableau II 1:*LesformeslinéairedesisothermesdeLangmuiretFreundlich*	*40*
Tableau II 2: *Caractéristiques des principaux adsorbants industriels*	*45*
Tableaun II 3*: Critères de distinctionentre l'adsorption physique et chimique*	*49*
Tableau II 4 : *Distribution de la taille des pores selon l'IUPAC*	*52*
Tableau II 5 : *Distribution de la taille des micropores d'une fibre du charbon activé*	*53*
Tableau III 1 : *Nutriments les plus importants*	*62*
Tableau III 2 *:production des date en Algérie de la compagne agricole en quintaux*	*65*
Tableau III 3: *Composition chimique des noix de la variété Ghars*	*66*
Tableau IV1: *Les rendements de synthèse des charbons actifs*	*74*
Tableau IV2: *Perte de masse (« Burn-off ») des CAs*	*75*
Tableau IV3*:Caractéristiques des charbons actifs(CA-CA'-CA0-CA1-CA2-CA3-CA4-CA5)analysés par spectroscopie infrarouge (Ft-IR)*	*79*
Tableau IV4: *Caractéristiques des charbons actifs (CB-CB'-CB0-CB1-CB2-CB3-CB4-CB5)analysés par spectroscopie infrarouge (Ft-IR)*	*82*
Tableau IV5: *Caractéristiques texturales calculées à partir des isothermes d'adsorption de N2 à 77,35 K pour les charbons actives*	*91*
Tableau IV6: *Les constants de Langmuir et Freundlich et les surfaces spécifiques des isothermes d'adsorption du phenol*	*102*

ABRÉVIATION

CA	*Le charbon actif*
CA0-550	*charbons actif préparé a partir coquilles des noix pendant **1** h à **550°C***
CA1-650	*charbons actif préparé a partir coquilles des noix pendant **1** h à **650°C***
CA2-750	*charbons actif préparé a partir coquilles des noix pendant **1** h à **750°C***
CA3-550	*charbons actif préparé a partir coquilles des noix pendant **2** h à **550°C***
CA4-650	*charbons actif préparé a partir coquilles des noix pendant **2**h à **650°C***
CA5-750	*charbons actif préparé a partir coquilles des noix pendant **2** h à **750°C***
CB0-550	*charbons actif préparé a partir noyaux desdattes pendant **1** h à **550°C***
CB1-650	*charbons actif préparé a partir noyaux desdattes pendant **1** h à **650°C***
CB2-750	*charbons actif préparé a partir noyaux desdattes pendant **1** h à **750°C***
CB3-550	*charbons actif préparé a partir noyaux desdattes pendant **2** h à **550°C***
CB4-650	*charbons actif préparé a partir noyaux desdattes pendant **2** h à **650°C***
CB5-750	*charbons actif préparé a partir noyaux desdattes pendant **2** h à **750°C***
qe	*la quantité adsorbée sur le charbon actif par g de charbon actif (mol).*
Ceq	*la concentration de l'espèce qui s'adsorbe à l'équilibre (mol ou g)/L).*
Co	*la concentration initiale de l'espèce (mol (ou g)/L).*
CAs	*charbons actifs*
V	*le volume de solution introduit au départ (L).*
m	*la masse de charbon actif (g).*
M	*masse molaire de l'adsorbat*
mCA	*la quantité maximale pouvant être adsorbée sur une masse donnée de solide et signifie une occupation totale des sites d'adsorption (mol/kgCA).*
qmax	*Capacité d'adsorption. de Freundlich*
K	*Constante dépendant de la constante énergétique de distribution*
n	*numérique des sites. de Freundlich*
RL	*facteur de séparation*
SSA	*surface spécifique apparente en m2.g-1*
NA	*Nombre d'Avogadro 6.023×10^{23} (mol-1)*
Am	*L'aire moléculaire, phénol ($52,2.\ 10^{-20}$ m2.mol-1)*
FTIR	*la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier*
IUPAC	*union international de chimie pure et appliqué*
OMS	*organisme mondiale de la santé*
R^2	*coefficients de corrélation des régressions linéaires*
MEB	*Microscopie électronique à balayage*
W1	*poids du charbon actif obtenu*
W0	*poids du charbon actif du noix sec*
υ	*vibration stretching (élongation)*
γ	*déformation (hors du plan)*

INTRODUCTION
GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'eau est un élément essentiel dans notre vie, à ce fait sa pollution constitue le danger le plus redoutable pour les êtres vivants. Cela veut dire la qualité de l'eau qu'elle soit destinée à la consommation humaine, à l'irrigation ou celles qu'elle soit rejetée dans la nature, vers les rivières, les océans ou le sol, est devenue un problème capital et un souci majeur pour les pouvoirs publics, les instances et organisation nationaux et internationaux. Le rejet des eaux usées chargées en substances polluantes dans les milieux naturels sans aucun traitement préalable est devenu un souci majeur compte tenu des effets néfastes qu'il peut engendrer sur l'environnement et la santé publique.

Le problème s'aggrave d'avantage lorsqu'il s'agit de polluants non biodégradables et/ou toxiques , considérés comme étant des éléments nocifs les plus dangereux tant pour l'être humain que pour l'environnement.

La présence des pollutants organique dans les eaux usées minimise les performances des systèmes d'épuration biologique et réduit en conséquence la possibilité de réutilisation de ces eaux même dans les domaines les moins exigeants en termes de qualité. C'est pour cetteraison que ces métaux lourds et les composes organiques sont éliminés d'effluents avant toute tentative d'épuration biologique.

La tache actuelle des experts en traitement des eaux ne consiste pas uniquement à appliquer des processus connus, étant donné que la croissance démographique et l'‘industrialisation ont augmentés la quantité et la diversité des déchets rejetés dans la nature, chose qui donne naissance à de nouveaux problèmes. Les virus, les métaux lourds, les pollutants organique (le phénol,...), et les micropolluants engendrent autant de cas que le spécialiste doit résoudre techniquement et de façon économique.

Actuellement, l'adsorption sur charbon actif est largement appliquée pour l'élimination des pollutants organique dans les solutions aqueuses. Cette technique économique et facile à mettre en oeuvre offre la possibilité de réutiliser les déchets agricoles et préserver par conséquent l'environnement.

Différentes études ont été consacrées à la production des charbons actifs à partir de résidus ligno-cellulosiques : les coques de noix de pécan [1], d'amande [2], de noix de coco [3,4], les noyaux de dattes [5], les noyaux d'autres fruits [6,7,8] des bois [9,10], les gousses de Flamboyant delonixregia [11].

Ainsi cette agriculture met à notre disposition annuellement des coquilles des noix et les noyaux de dattes que nous allons essayer à travers cette étude de valoriser en élaborant un charbon actif et tester son efficacité dans l'élimination du phenol. Les charbons actifs (granulaires ou pulvérulents) sont les adsorbants les plus utilisés en raison de leur excellente capacité d'adsorption pour les polluants inorganiques) [12].

Les propriétés des charbons actifs dépendent du processus d'activation et de la nature des matériaux sources. De plus, dans les deux processus d'activation physique et chimique, la connaissance des différentes variables est très importante dans le développement de la porosité des carbones [13].Les capacités d'adsorption élevées des charbons actifs sont liées à des propriétés telles que la surface, le volume des pores et la porosité [14].

Nos objectifs visés par cette étude sont les suivants:

- Elaboration d'un charbon actif à base des coquilles des noix et les noyaux de dattes.
- Caractérisation texturales des charbons actifs sélectionnés.

Les principales techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons sont :

- ✓ Le rendement de synthèse des charbons actifs.
- ✓ Le « Burn-off ».
- ✓ L'Études par spectroscopie infrarouge (FTIR).
- ✓ la surface spécifique BET
- ✓ Microscopie électronique à balayage (MEB).

- Optimisation des conditions opératoires en faveurs d'une meilleure adsorption du phenol.par l'étude de l'effet (La concentration d'adsorbat, la masse de charbon , le temps de contacte,le pH).
- Modélisation mathématique des résultats expérimentaux.
- Choix des charbons actifs efficaces relatif à chaque méthode de préparation.

Et en fin une conclution générale.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Guo Y, Rockstraw DA.2007. Physicochemical p r o p e r t ie s of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation. *Bioresource Technology* 98(8): 1513 1521.

[2] Martínez de Yuso A, Rubio B, Teresa Izquierdo M. 2014. Influence of activation atmosphere used in the chemical activation of almond shell on the characteristics and adsorption performance of activated carbons. *Fuel Processing Technology.*119: 74 80.

[3] Sartape A, Mandhare A, Salvi P, Pawar D, Raut P, Anuse M, Kolekar S.2012.Removal of Bi (III) with AdsorptionTechnique Using Coconut Shell Activated Carbon. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20(4): 768-775.

[4] Cazetta LA, Junior PO, Vargas MMA, da Silva PA, Zou X, Asefa T, Almeida CV. 2013. Thermal regeneration study of high surface area activated carbon obtained from coconut shell: Characterization and application of response surface methodology. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.*101: 53-60.

[5] Girgis BS, El-Hendawy A A. 2002. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. *Micropor.Mesopor.Mater.*52(2): 105 - 117.

[6] Aygün A, Yeniso y-Karakaş S, Duman I. 2003. Production of granular act ivated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials.*,66(2-3): 189-195.

[7] Puziy AM, Poddubnaya OI, Martinez-Alonso A, Suarez-Garcia F, Tascon JMD. 2005. Surface chemistry of phosphoruscontaining carbons of lignocellulosic o r ig in. *Carbon*, 4 3 (14): 2857-2868.

[8] Attia AA, Girgis BS, Fathy NA. 2008. Removal of methylene blue by carbon derived from peach stones by H3PO4 activation: batch a n d column s t u d i e s . *Dyes Pigments.* 76(1): 282-289.

[9] Budinova T, Ekinci E, Yardim F, Grimm A, Björnbom E, Minkova V, Goranova M.2006.Characterization and application of activated carbon produced by H3PO4 and water vapor activation.*Fuel Processing Technology.*87(10): 899-905.

[10] Ahmed Hared I, Dirion JL, Salvador S, Lacroix M, Rio S. 2007. Pyrolysis of wood impregnated with phosphoric acid for the production of activated carbon: kinetics and porosity development studies. J Anal Appl Pyrolysis., 79(1): 101 105.

[11] Vargas AMM, Cazetta AL, Garcia CA, Moraes JCG, Nogami EM, Lenzi E, Costa WF, Almeida VC. 2011. Preparation and characterization of activated

carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (Delonix regia) pods. Journal of Environmental Management. 92(1): 178-184.

[12] El-Geundi M S. Adsorbents for industrial pollution control. Adsorp. Sci. Technol. 1997: 15: 777–787.

[13] Lozano-Castello D, Lillo-Rodenas M A, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH. Carbon 2001:39: 741–749.

[14] Tsai W T, Chang C Y, Wang S. Y, Chang C. F, Chien S F, Sun H F. Cleaner production of carbon adsorbents by utilizing agricultural waste corn cob. Resour. Conserv.Recycl. 2001: 32: 43–53.

Chapitre I

GÉNÉRALITÉS SUR LA POLLUTION DES EAUX

Introduction

La pollution est une dégradation de l'environnement par l'introduction dans l'air, l'eau ou le sol de matières n'étant pas présentes naturellement dans le milieu. Elle entraine une perturbation de l'écosystème dont les conséquences peuvent aller jusqu'à la migration ou l'extinction de certaines espèces incapables de s'adapter au changement. [1]

Les polluants environnementaux de tous genres contaminent l'eau, l'air et la terre mettant en péril les humains et les écosystèmes. De plus, ils sont souvent sources de conflit entre populations et industrie. En adoptant une approche écosystémique globale pour examiner les intérêts divergents et leurs conséquences, les approches écosanté s'efforcent de protéger la santé tout en assurant l'équilibre des besoins des divers intervenants et la préservation de l'écosystème.

I Notions sur l'eau

I.1 Connaissances sur l'eau

L'eau ou l'hémioxyde d'hydrogène est un corps incolore, inodore, et insipide (Pour avoir un goût, l'eau doit contenir de 0.1 à 0.5 g/l de corps minéraux dissous [2].), de formule chimique H_2O. En 1781 Henry Cavendish a réalisé sa synthèse par l'inflammation explosive de l'hydrogène dans l'air. Cependant les résultats de ses expériences ne furent clairement interprétés qu'après 1783 lorsque Antoine Lavoisier et Meusnier affirment que l'eau n'est pas un élément de formule H_2O mais plutôt un corps composé d'hydrogène et d'oxygène. En 1805 Joseph Louis Gray Lussac et Alexander Von Humboldt ont montré en réalisant la synthèse eudiométrique de l'eau, qu'il est composé d`un volume d'oxygène et de deux volumes d'hydrogène [2;3]. Toutefois, il existe de très nombreuses combinaisons possibles de l'hydrogène et de l'oxygène qui comportent chacun trois isotopes.

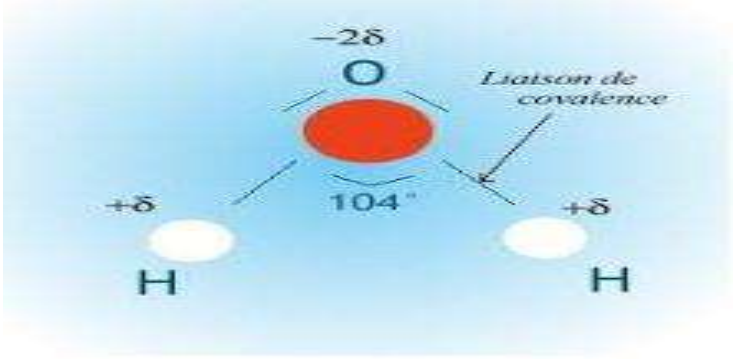


Figure I1: *la formule chimique H_2O.*

II Pollution de l'eau

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et (ou) perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Elle a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels

Elle se manifeste principalement, dans les eaux de surface, par :

• Une diminution de la teneur en oxygène dissous : les matières organiques, essentielles à la vie aquatique en tant que nourriture, peuvent devenir un élément perturbateur quand leur quantité est trop importante. Parmi les substances qui entraînent une importante consommation d'oxygène, notons en particulier les sous-produits rejetés par l'industrie laitière, le sang rejeté par l'industrie de la viande, les déchets contenus dans les eaux usées domestiques, etc. Cette diminution de l'O_2 dissous peut provoquer dans certains cas des mortalités importantes de poissons. [4]

La présence de produits toxiques : rejetées sous différentes formes, ces substances provoquent des effets qui peuvent être de deux formes : effet immédiat ou à court terme conduisant à un effet toxique brutal et donc à la mort rapide de différents organismes et effet différé ou à long terme, par accumulation au cours du temps, des substances chez certains organismes. La plupart des produits toxiques proviennent de l'industrie chimique, de l'industrie des métaux, de l'activité agricole et des décharges de déchets domestiques ou industriels. [5]

Une prolifération d'algues : bien que la présence d'algues dans les milieux aquatiques soit bénéfique pour la production d'oxygène dissous, celles-ci peuvent proliférer de manière importante et devenir extrêmement gênantes en démarrant le processus d'eutrophisation.[6]

Les algues se nourrissent de matières minérales c'est-à-dire phosphore sous forme de phosphate, ainsi qu'azote (ammonium, nitrates et azote gazeux), carbone (gaz carbonique) et d'autres éléments minéraux. La présence excessive de ces éléments est essentiellement liée aux activités humaines, à l'agriculture et à l'industrie.[7]

Une modification physique du milieu récepteur : le milieu peut être perturbé par des apports aux effets divers : augmentation de la turbidité de l'eau (ex. lavage de matériaux de sablière ou de carrière), modification de la salinité (ex. eaux d'exhaure des mines de sel), augmentation de la température (ex. eaux de refroidissement des centrales nucléaires).

La présence de bactéries ou virus dangereux : les foyers domestiques, les hôpitaux, les élevages et certaines industries agro-alimentaires rejettent des germes susceptibles de

présenter un danger pour la santé.

L'ensemble des éléments perturbateurs décrits ci-dessus parviennent au milieu naturel de deux façons différentes : par rejets bien localisés (villes et industries) à l'extrémité d'un réseau d'égout ou par des rejets diffus (lessivage des sols agricoles, des aires d'infiltration dans les élevages, décharges, ...). L'introduction dans le sous-sol provoque une pollution des eaux souterraines qui est caractérisée par une propagation lente et durable (une nappe est contaminée pour plusieurs dizaines d'années) et une grande difficulté de résorption ou de traitement. [8]

Exemple de pollution : pollution journalière par habitant pour 150 à 200 litres d'eau (source : CIEAU)

- MES : 70 à 90 gr.
- Matières organiques : 60 à 70 gr.
- Matières azotées : 15 à 17 gr.
- Phosphore : 4 gr.
- Germes : plusieurs milliards par 100 ml.

II.1 Sources de pollution

II.1.1 La pollution naturelle

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, etc. Des irruptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures... peuvent aussi être à l'origine de pollutions. [9]

II.1.2 La pollution industrielle

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont au contraire caractérisés par leur très grande diversité suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel.[10]

Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

- des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...),
- des hydrocarbures (industries pétrolières, transports),
- des métaux (traitements de surface, métallurgie),
- des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...),
- des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques),

- des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les industries agro-alimentaires, papetière, la chimie, les traitements de surface, l'industrie du cuir, etc.

II.1.3 Pollution atmosphérique

En ce qui concerne l'eau de pluie, bien que longtemps considérée comme propre, l'eau d'origine pluviale est en fait relativement polluée. L'origine de cette pollution peut provenir des gaz ou solides en suspension rejetés dans l'atmosphère par les véhicules, les usines ou les centrales thermiques. Ces polluants (oxyde de carbone, dioxyde de soufre, poussière…) sont envoyés vers le sol à la moindre averse.

Lorsqu'elle ruisselle, l'eau de pluie a un second effet nocif: elle transporte les hydrocarbures, les papiers, les plastiques et les débris végétaux accumulés sur la terre et les toitures[11]. De plus, cette pollution est déversée sur de courtes périodes et peut atteindre des valeurs très élevées ce qui provoque un effet de choc sur le milieu biologique.

II.1.4 Pollution urbaine

Ce sont les eaux des habitations et des commerces qui entrainent la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industriels rejetés par les entreprises en quantités variables selon l'importance de l'agglomération et son activité.

Les eaux résiduaires urbaines peuvent être considérées comme la plus importante industrie en termes de masse de matériaux bruts à traiter ; Dans la communauté européenne il est produit quotidiennement un volume proche à 40 millions de m3 d'eaux usées[12].

Le « tout –à- l'égout » est une expression significative ; elle exprime cette diversité. On trouve les excréments, les restes d'aliments, les déversements d'abattoirs, les déversements hospitaliers, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques.

II.1.5 Pollution agricole

Ce type de pollution s'intensifie depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation. Les pollutions d'origine agricole englobent à la fois celles qui ont trait aux cultures (pesticides et engrais) et à l'élevage (lisiers et purins).

Figure I2: *Sources de pollution*

Néanmoins, le problème de la pollution agricole est un peu différent, dans la mesure où cette source de pollution n'arrive qu'indirectement à la station. C'est le cas en particulier des engrais et pesticides qui passent d'abord à travers les milieu naturels (nappes phréatiques, rivières...). C'est aussi le cas des déchets solides issus des industries agro-alimentaires et des concentrations des élevages qui entrainent un excédent de déjections animales (lisiers de porc, fientes des volailles...) par rapport à la capacité d'absorption des terres agricoles[13]; celles-ci, sous l'effet du ruissellement de l'eau et de l'infiltration dans le sous-sol, enrichissent les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés et constituent aussi une source de pollution bactériologique.

II.2 . Types de polluants

II.2.1 Matières organiques fermentescibles (MOF):

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

La première conséquence de cette pollution réside dans l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien compréhensibles sur la survie de la faune.[14]

II.2.2 Eléments minéraux nutritifs :

(nitrates et phosphates), provenant pour l'essentiel de l'agriculture et des effluents domestiques, mobilisent également l'attention des acteurs impliqués dans la gestion de

l'eau. Ils posent en effet, tant au niveau de la dégradation de l'environnement résultant d'un envahissement par les végétaux (eutrophisation...), que des complications qu'ils engendrent lors de la production de l'eau potable. [15]

II.2.3 Métaux lourds:

(mercure, cuivre, cadmium, etc.)

Constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Non seulement leur toxicité peut être fort dommageable pour le milieu aquatique, mais leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire pourrait avoir des effets plus ou moins graves sur la santé humaine. [16]

II.2.4 Pollution des eaux par les composés organiques de synthèse:

(produits phytosanitaires) s'est accrue au cours des dernières décennies, notamment sous l'effet du développement de l'activité agricole. La présence de concentrations trop élevées de pesticides dans certaines ressources complique, comme dans le cas des nitrates, les processus de production de l'eau potable. Par ailleurs, ces substances peuvent s'accumuler au fil de la chaîne alimentaire.

Les hydrocarbures peuvent contaminer les ressources en eau selon différentes modalités rejets industriels, rejets des garages et stations-service, ruissellement des chaussées, effluents domestiques.

II.2.5 Pesticides:

Les pesticides constituent un problème majeur pour l'environnement. On inclut dans les pesticides toutes les substances avec lesquelles on combat les animaux et végétaux nuisibles à l'Homme et aux êtres vivants supérieurs. Sur le plan chimique, on distingue plusieurs groupes de pesticides qui sont caractérisés par des persistances différentes. Les plus persistants sont les hydrocarbures chlorés comme le DDT (**D**ichloro **D**iphényl **T**richloroéthane) qui s'accumule dans les tissus graisseux[12].

II.3 Conséquences de la pollution. [10]

- Les matières organiques solubles abaissent la teneur en Oxygène dans les cours d'eau, ce qui conduit à la réduction et à la mort de la faune aquatique.
- Les matières en suspension, s'accumulent au fond des cours d'eau, lacs et étangs et causent l'augmentation de la turbidité.
- Les acides sont toxiques à la vie aquatique et détériorent les réseaux d'égaux.
- Les huiles et les graisses flottants conduisent au colmatage des conduites et donnent un aspect esthétique indésirable.

- Les matières toxiques et métaux lourds sont toxiques à la vie aquatique.
- Le phosphore et l'azote conduit à l'eutrophisation des cours d'eau.
- Les coliformes fécaux et pathogènes participent à la contamination bactériologique des cours d'eau.

II.4 Processus qui influencent l'évolution de la pollution

Tout au long du trajet du polluant de la surface vers les nappes, des processus physiques et chimiques d'intensité variable selon la nature des milieux traversés et les caractéristiques du polluant contribueront à réduire les niveaux de concentration initiaux [11].

II. 4.1 Facteurs liés à la nature du sol et du sous-sol

II. 4.1.1 Milieux traversés

Selon qu'on aborde la question du point de vue du géologue ou de l'hydrogéologue, on définira deux coupures distinctes :

- le sol et le sous-sol, pour le premier, distingués par l'état physique des formations ;
- la zone non saturée et la zone saturée, pour le second, par référence à la position du toit de la nappe la plus superficielle. (Fig I.3)

Si ce toit se situe dans le sous-sol, le sol sera situé dans la zone non saturée (ZNS), et il existera des horizons du sous-sol appartenant à la ZNS. Si ce toit est superficiel (nappe affleurant, zone marécageuse, etc.), tout ou partie du sol appartient à la zone saturée.

Le sol est la couche la plus superficielle de la géosphère, il repose sur le sous-sol rocheux. Un sol est un milieu hétérogène, polyphasé, dispersé et poreux. C'est le substrat habituel de la croissance des plantes.

Le sol contient une quantité variable d'eau, issue des précipitations, de l'infiltration et du ruissellement. Cette eau est en interaction permanente avec l'atmosphère (infiltration des pluies, échanges avec les plantes, évaporation…) et avec l'eau souterraine (nappes).Texture du sol peut être décrite qualitativement, en fonction de son aspect (graveleux ou fin), [12].ou quantitativement, à partir des proportions de particules minérales plus ou moins grossières, sans tenir compte de la matière organique présente.

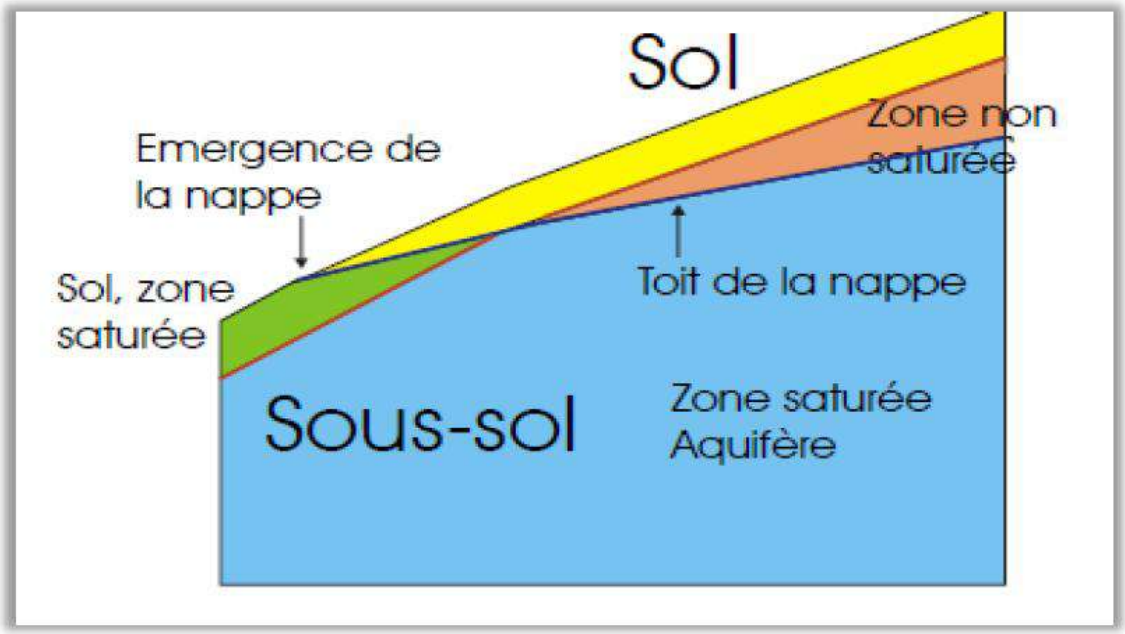


Figure I 3: *Relations entre sol, sous-sol, zone non saturée et zone saturée*

Les propriétés agricoles du sol dépendent largement de cette texture :

- un sol grossier et sableux sera peu compact, bien aéré et facile à cultiver ; il sera bien drainé mais retiendra peu l'eau, qui y circulera rapidement.
- un sol fin ou argileux retiendra beaucoup d'eau, deviendra plastique et collant humide, puis compact et dur en séchant. On parle de sol « lourd » même si sa densité est en fait souvent modérée.

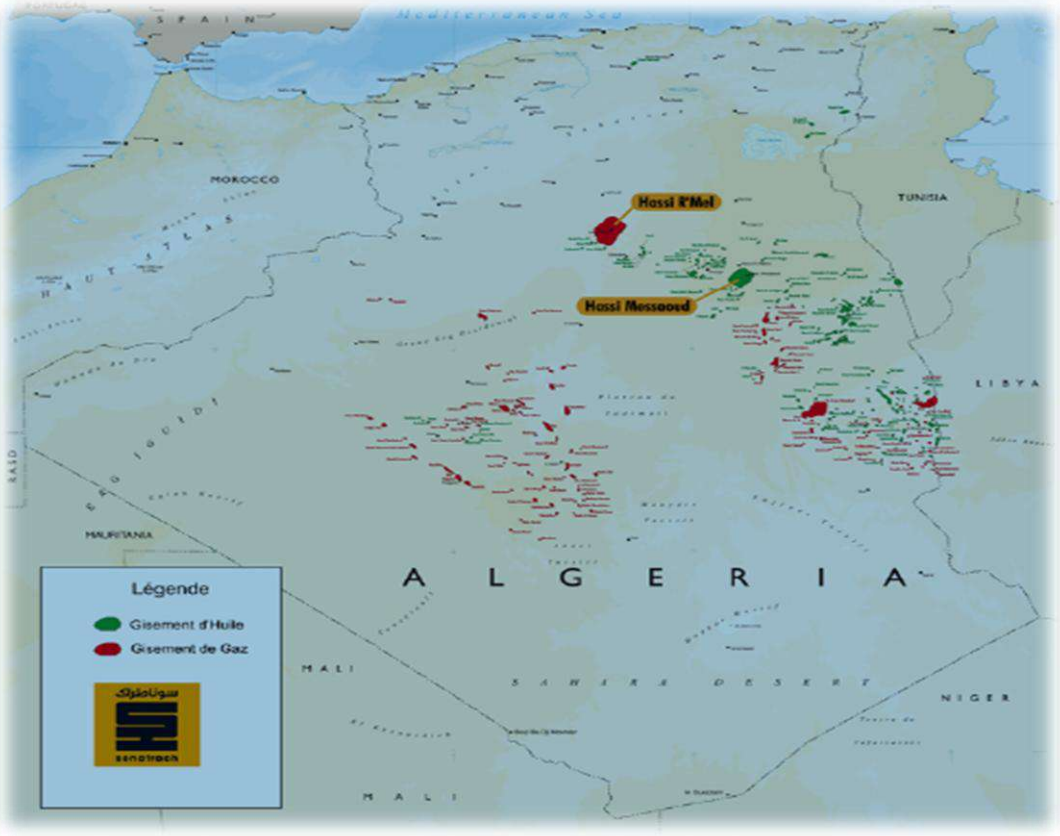
II.5Présentation du site étudié (Hassi-messaoud):

La région de Hassi-messaoud est caractérisée par une industrie pétrolière très forte, ce qui a généré des déchets industriels avec des éléments désastreux. Pendant les opérations de forage et d'exploitation des unités de production des hydrocarbures et de raffinage, se génèrent de grandes quantités de rejets industriels de type liquide et solide. Ces rejets renferment des produits toxiques principalement, les métaux lourds et les polluants organiques qui peut pénétrer dans les aquifères. Ces derniers résultent des problèmes qui menacent l'homme, les animaux et les plantes. Notamment cette pollution qui est due aux différentes compositions chimiques du gaz et du pétrole, qui contiennent des produits toxiques, tels que le soufre et l'azote. Le pétrole brut contient aussi des aromatiques très toxiques, tel que le benzène, le toluène et le xylène que nous avons déjà vue dans le chapitre deux. Cependant, Cette toxicité augmente avec la grosseur des molécules.

À partir de l'année 1990, les autorités Algériennes et la société SONATRACH, cherchent une solution pour éliminer les rejets pétroliers causés principalement par les bourbiers des forages pétroliers. Pour cela, l'Algérie a mis en place des législations nationales pour la protection de son environnement et mobilise des budgets importants pour trouver des solutions envers ces rejets. Mais jusqu'à maintenant, il reste une quantité liquide des rejets qui menace la nappe phréatique. Certains pays, comme Qatar, Angola, ont trouvé des solutions définitives pour ces rejets à travers l'application du principe du forage sans bourbiers (0% décharges). Pour cela les autorités Algériennes envisagent de mettre en oeuvre des mécanismes qui réduisent la pollution due à l'industrie pétrolière. Ces mécanismes sont des mécanismes chimiques, thermiques et mécaniques.nous dictons les causes de la contamination des différents aquifères dus aux rejets pétroliers et nous donnons quelques photos sur la pollution et la toxicité de l'écosystème causé par les déchets pétroliers.

II.5.1 Situation géographique du champ de Hassi- Messaoud

La région de Hassi- Messaoud représente la zone stratégique pour la société SONATRACH, car elle dispose du plus grand gisement de pétrole en Algérie. Elle occupe la partie centrale de la plate forme saharienne.



FigureI 4*: La carte géographique du champ de Hassi-Messaoud*

Le champ de Hassi- Messaoud se situe à environs 850 km au Sud Est d'Alger et à 350km de la frontière tunisienne. Aussi bien, elle se situe environ à 86 km au Sud Est d' Ouargla et à 172 km au Sud de Touggourt (voir la figure qui suit).

II.5.2 Définition de fluide du forage

Fluide de forage ou boue de forage, est un système composé de plusieurs constituants liquides tels que, eau, l'huile ou gazeux (air ou gaz naturel). Le premier ouvrage sur les fluides de forage a été publié en 1936 par Evans et Reid. L'American Petroleum Institute (API) définit le fluide de forage comme un fluide en circulation continue durant toute la duréedu forage, aussi bien dans le sondage qu'en surface. Le fluide est préparé dans des bacs à boues, il est injecté à l'intérieur des tiges jusqu'à l'outil d'où il remonte dans l'annulaire, chargé des déblais formés au front de taille.

II.5.2.1 Les différents aquifères risquent de se polluer par infiltration des fluides de forage:

• A partir de la surface par les rejets et liquides de forage (boue de forage) déversés directement dans le sol, sans protection. Aussi bien, les rejets solides et liquides domestiques déversent dans des fosses non conformes et non protégées.

• Pendant l'activité du forage, la pollution risque de se traduire à partir du contact de deux fluides de caractéristiques rhéologiques différentes (mélange d'un fluide de formation traversé et la boue de forage en question).

•Une mal cimentation peut provoquer des pertes du laitier de ciment dans les formations et une venue de fluide de formation.

• Par infiltration des hydrocarbures en développement.

• Le stockage qui est non conforme à des produits chimiques utilisés pour les fluides peut polluer le sol et donc contaminer les aquifères de surfaces.

II.5.2.2 La contamination des différents aquifères due aux extractions des hydrocarbures et leurs acheminements vers les centres de production et aux traitements des hydrocarbures :

• Lors du dégorgement des puits, c'est-à-dire, des déversements des hydrocarbures volontaires en surface.

• Des résidus de pertes de fracturation, d'acidification, pendant les opérations spéciales.

• Des fuites d'hydrocarbures dues aux détériorations et la corrosion des tubages et casing.

• Des rejets des produits utilisés pour l'entretient des puits et des installations de production. Aussi bien, les rejets de produits de pertes issus de l'opération d'évaluation du réservoir.

• Les hydrocarbures produits passant par des étapes, premièrement, passant par des séparateurs (l'huile / gaz) et sont débarrassés des eaux résiduels pour être acheminer vers des bacs de stockage.

Aussi bien, Le traitement des hydrocarbures consiste à transformer le pétrole brut et le gaz en produits finis, en faisant subir à ses derniers des traitements physiques et chimiques et cela induit des rejets qui peuvent contaminer les aquifères et le sol :

• Rejets des produits de traitement.

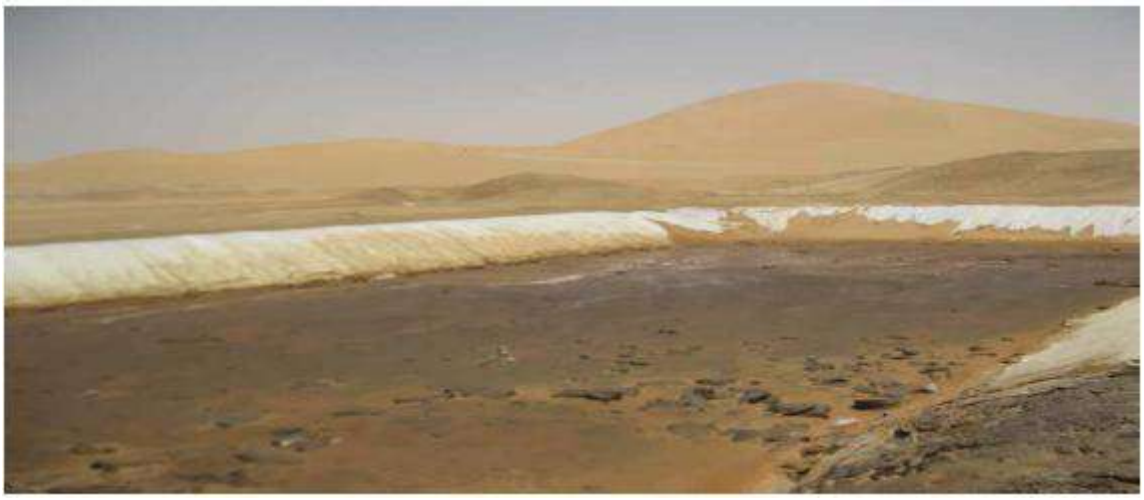
• La fuite des hydrocarbures sur la surface

• L'opération du torchage du gaz provoque une importance pollution atmosphérique et des nuisances sur la santé.

Figure I 5:*Contamination des différents aquifères due aux extractions des hydrocarbures, MI SWAKO, A Schlumberger Company 'TPS*

II.6 La toxicité

• Les métaux représentent des produits toxiques de façon immédiate envers l'être humain, à cause de leurs propriétés chimiques (solvabilité, état d'oxydation). La présence simultanée des métaux permet de réaliser une toxicité supérieure. Exemple sur les métaux : le zinc, le cadmium, le cuivre….



FigureI 6: *Bourbiers après l'opération de forage.*

FigureI 7:*Chameaux mort à cause de la contamination de la nappe phréatique*

Les effets sur la santé humaine de l'exposition d'une longe durée aux métaux

permettent d'attraper plusieurs maladies graves : insuffisance rénale et hépatique, gastro-entérite, irritation pulmonaire.

• Les hydrocarbures sont un ensemble de produits pétroliers : (pétrole brut, pétrole raffiné, kérosène, essence, fuel, lubrifiant, huile à moteurs), ces hydrocarbures contiennent plusieurs atomes de carbones, caractérisées par un point d'ébullition entre l'intervalle 35-490C^0. La stabilité des hydrocarbures aliphatiques (les alcanes) est très élevée, leurs dégradations dans l'environnement se fait d'une façon très lente, sous l'effet de la lumière ou des bactéries. Et dans le cas des hydrocarbures plus légers que l'eau, la pollution peut se manifester sous forme de gouttelettes d'huile piégées. Dans les ports constituant autant de micro-sources de pollution, par relâchement dans la phase eau de composants solubles.

Dans notre étude, on va choisir le phénol comme source de pollution; il est un polluant organique dont on va détailler un peu dans la section suivante.

II.7 Le phénol

Le phénol est compose d'un cycle aromatique benzénique (hydrocarbure aromatique) et d'une fonction hydroxyle. C'est la plus simple molécule de la famille des phénols. Le choix de cette molécule résulte de sa fréquence dans les eaux résiduaires issues d'industries diverses. Il est aussi l'un des polluants aromatiques les plus rencontres dans la littérature, c'est la molécule modèle des aromatiques choisie depuis des années au sein de notre laboratoire [17-19].

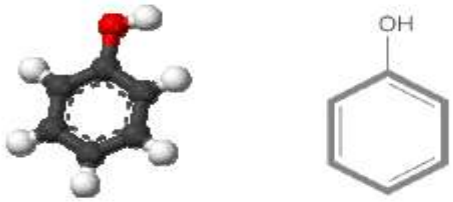
La présence du phénol et de ses dérivés dans l'environnement provient des eaux usées rejetées par divers industries telles que les raffineries d'huiles et du pétrole, les usines chimiques, les manufactures d'explosifs, de production de résines phénoliques, les usines de cokéfaction, les usines à gaz, les distilleries de goudrons, les centrales thermiques.

Selon les normes américaines, la législation française, et le comité des experts de l'OMS la concentration limite du phénol dans l'eau potable est de (ppb) ou ($\mu g \cdot l^{-1}$).

Elle est de l'ordre de (ppm) ou ($mg.l^{-1}$) pour les eaux de rejets. La combinaison du phénol avec du chlore même à des teneurs extrêmement faibles dans l'eau conduit à l'apparition de chlorophénols qui provoquent des odeurs et des goûts désagréables [20].

Le phénol est un alcool anionique (acide faible), ses propriétés sont regroupées dans le tableau I-1 [21] :

Tableau I-1: Proprietes physico-chimiques du phenol

Formule brute	C_6H_6O
Masse molaire (g.mol^{-1})	94,11
pKa	9,99 à 20°C
Point de fusion (°C)	40,9
Température d'ébullition (°C)	181,8
Solubilité	A 25 °C, il est soluble dans l'eau (environ 80 g.L^{-1}) et en toutes proportions à partir de 65°C. Il est également très soluble dans de nombreux solvants organiques usuels tels l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle….
Densité (D_4^{20}) (g.cm^{-3})	1,07
Densité de vapeur (air = 1)	3,24
Diamètre cinétique (Å) (*)	5,23
Structure chimique	

II.7.1 Adsorption sur charbon actif du phénol et de ses derives:

Grace a ses proprietes particulieres (grande surface specifique, heterogeneite chimique et structurale), le CA est capable d'adsorber toutes sortes de composes organiques et inorganiques. Cependant, comme le precisent Dabrowski et coll. [22], l'adsorption est un phenomene qui depend non seulement de la nature physique et chimique de l'adsorbant, mais aussi de la nature de l'adsorbat (pKa, groups fonctionnels presents, polarite, poids moleculaire, taille) et de la solution (pH, force ionique, concentration en adsorbat). La plupart des auteurs considerent que l'adsorption du phenol se fait ≪ a plat ≫ sur les couches de graphene. Seuls quelques auteurs proposent un mecanisme different a forte concentration, avec une orientation verticale des molecules par des interactions laterales entre les molecules de phenol (Terzyk, 2003). La nature des interactions mises en jeu au cours de l'adsorption sur charbon actif a ete l'objet de nombreuses etudes. Globalement, trois mecanismes ont ete proposes pour expliquer l'adsorption du phenol sur charbon actif : la formation d'un complexe donneur - accepteur, les interactions dites ¸ -¸ et l'effet de solvant.

II.7.1.1 Nature des interactions mises en jeu

Mattson et coll. (1969) ont montre que l'adsorption du phenol serait due a la formation d'un complexe donneur - accepteur. Le noyau aromatique du phenol, deficitaire en electrons, forme un complexe donneur - accepteur entre le noyau aromatique de la molecule et la surface du CA. Ce mecanisme permet d'expliquer pourquoi la presence de fonctions carbonyles sur un charbon favorise l'adsorption alors que les groupements de type carboxyliques et hydroxyles ont tendance a la diminuer. Les groupements carbonyles jouent le role de donneurs d'electrons et le noyau aromatique du phenol le role d'accepteur. D'autres travaux ont montre que les groupements carboxyliques et hydroxyles inhibent l'adsorption du phenol en augmentant l'affinite du charbon pour l'eau [23-29]. Ces groupements ont en effet tendance a former des liaisons hydrogene avec les molecules d'eau favorisant leur adsorption competitive et conduisant a la formation de veritables agregats qui bloquent l'acces des micropores aux molecules de polluants.

D'autres interactions ont été mises en evidence lors de l'adsorption de molecules aromatiques sur le CA : les interactions II -II ont lieu entre les electrons ˛du noyau aromatique (deficitaire en electrons) et les electrons II en surface du charbon actif (riche en electrons). Certains auteurs pensent que ce mecanisme est favorise dans les micropores de petites dimensions [23]. Compte tenu de la nature des interactions, ce mecanisme est reversible. La presence des groupements attracteurs d'electrons (carboxyliques et hydroxyles) a tendance a attirer les electrons du systeme II du charbon : il devient moins concentre en electrons, les interactions II-II sont moins fortes [29]. Le meme phenomene se retrouve suite al'oxydation d'un charbon actif : sa capacite d'adsorption en phenol diminue. Les fonctions carbonyles sont oxydees en fonctions carboxyliques qui ne favorisent pas l'adsorption [28;29] (). Un autre mecanisme longtemps neglige est l'effet de solvant. D'apres certains auteurs l'influence de l'eau serait meme preponderante dans le mecanisme d'adsorption du phenol en solution aqueuse [30]. L'effet de solvant concerne des interactions de nature electrostatique entre les fonctions carboxyliques acides situees sur le charbon et les molecules d'eau formant ainsi des liaisons hydrogene. Les molecules d'eau sont elles aussi adsorbees, certains sites ne sont plus accessibles au phenol [31, 22;23]. Certains auteurs precisent que la nature des interactions est la meme pour l'eau et le phenol : une liaison hydrogene entre le proton de chacune de ces molecules et l'oxygene de la fonction acide sur le charbon[32]. Cette competition entre l'eau et le phenol a ete mise en evidence par Moreno- Castilla (2004) [30].

II.7.1.2 Adsorption irreversible du phenol

Une partie du phenol adsorbée sur charbon actif ne peut etre desorbee ni avec l'eau ni par traitement a des temperatures superieures a 800°C **[**29;33**]**. Grant et King (1990) [34] ont montre que le phenol est en partie polymerise par une reaction radicalaire. Les produits de reaction d'oxydation du phenol par une réaction appelee couplage oxydant en presence d'oxygene libre dissous sont habituellement des dimeres et polymeres. Ce phénomene est confirme par Terzyk (2003)**.**qui montrent une diminution de l'adsorption irreversible dans les solutions aqueuses sans oxygene dissous. L'adsorption irreversible du phenol ne peut pas etre eliminee par regeneration thermique sous atmosphere inerte : au cours de ce traitement, d'autres polymeres se forment reduisant ainsi la capacite
d'adsorption du phenol **[**30**].**

Conclusion

Le traitement des eaux usées est un domaine vaste et un processus très important pour la vie quotidienne des habitants des villes. L'épuration des eaux uses et huilleuses a pour but non seulement de protéger la santé de la population et éviter les maladies contagieuses, mais aussi pour protéger l'environnement.

Dans ce chapitre, on a présenté des généralités sur les eaux; les pollutions et leurs Sources et types. Ainsi qu'on a donné un aperçu sur le site étudié, Hassi Massaoud_CINA, sa zone géographique et les societies responsables de la pollution ainsi que d'autre qui ont fait des efforts pour éradiquer cet dernier effet c_à_d dépolluer. Et puis, on a insisté sur le phénol qui est l'un des dérivés des hydraucarbures dont il est le principal élément dans notre travail

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] ECKENFELDER, Edition 1982 « Gestion des eaux usées urbaines et industrielles » technique et documentation, LAVOISIERR Paris.

[2] A.Cross : Introduction à la chimie moderne, (1992) 20-120.

[3] Vuibert : Chimie des groupes principaux (2007) 574 p.

[4] ARRIS Sihem, 2008 « Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous-Produits de Céréales», Faculté des sciences de l'ingénieure page 1-2

[5] Robert THOMAZEAU, Edition 1981« Station d'épuration eaux potables - eaux usées» Précis théorique et technologique, Paris LAVOISIER

[6] Mohammed Abdelbassat SLASLI, 2002 « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale » Thèse présentée à la faculté des Sciences.

[7] ARRIS Sihem, 2008 « Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous-Produits de Céréales», Faculté des sciences de l'ingénieure page 3-4.

[8] Springer Verlay, 1990, «Technologie des eaux résiduaires » Paris.

[9] Mayet J. « La pratique de l'eau » Paris 2eme édition.

[10] F. Edeline, 1993, «Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds, tribune de l'eau N° 565,5 » Paris.

[11] M. DJIDEL, Pollution minérale et organique des eaux de la nappe superficielle de lacuvette d'Ouargla (Sahara septentrional, Algérie), université de Badji Mokhtar d' Annaba, 2008.

[12] T. DEBIECHE, Evolution de la qualité des eaux (salinité, azote et métaux lourds) sous l'effet de la pollution saline, agricole et industrielle, présenté pour l'obtentionde doctorat en Hydrogéologie et Environnement, U. F. R. des Sciences et Techniques de l'Université de Franche-Comté, 2002.

[13] PELLE, Polluants organiques courants : Caractéristiques physico-chimiques et

comportement dans le milieu naturel. Rapport ANTEA A00495, 1994.

[14] : Mustapha DJEBBAR, 2014, «Argile de Maghnia purification et adsorption de polluants», Université d'Oran.

[15] : Mayet J.1994, « La pratique de l'eau, le Moniteur » Paris 2eme édition.

[16] : F. Edeline, 1993, « Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds » édition CEDEDOC, Liège.

[17] Suwanprasop S. (2005). I-Aromatisation de n-hexane et d'essence sur zeolithe ZSM-5.II-Oxydation catalytique en voie humide du phenol sur charbon actif.l' INP Toulouse (France).

[18] Creanga C. (2007). Procede AD-OX d'elimination de polluants organiques non biodegradables (par adsorption puis oxydation catalytique).l'INP Toulouse (France).

[19] Ayral C. (2009). Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. l'INP Toulouse (France).

[20] H. Maiza (2008), Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Ecole Nationale Supérieur Polytechnique, p.3,4.

[21] 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.

[22] Dabrowski A., Podkoscielny P., Hubicki Z., Barczak M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon--a critical review. Chemosphere, 58, 1049-1070.

[23] Terzyk A.P. (2003). Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. Journal of Colloid and Interface Science, 268, 301- 329.

[24] Villacanas F., Pereira M.F.R., Orfao J.J.M. , Figueiredo J.L. (2006). Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. J. Colloid Interface Science, 293, 128–136.

[25] Alvarez P., Garcia-Araya J., Beltran F., Masa F., Medina F. (2005). Ozonation of activated carbons: Effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions. Journal of Colloid and Interface Science, 283, 503-512.

[26] Fortuny A., Miro C., Font J., Fabregat A. (1999). Three-phase reactors for environmental remediation catalytic wet oxidation of phenol using active carbon.Catalysis Today, 48, 323-328.

[27] Li L., Quinlivan P.A., Knappe D.R.U. (2002). Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. Carbon, 40, 2085–2100.

[28] Nevskaia D.M., Castillejos-Lopez E., Guerrero-Ruiz A., Munoz V. (2004).Effects of the surface chemistry of carbon materials on the adsorption of phenol – aniline mixture from water. Carbon, 42, 653-665.

[29] Coughlin R.W., Ezra, F.S. (1968). Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon, Environmental Science & Technology, 2, 291 297.

[30] Moreno-Castilla C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. Carbon, 42: 83-94.

[31] Lopez-Ramon M.V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F. (1999). On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. Carbon, 37, 1215-1221.

[32] Garcia-Araya J.F., Beltran F.J., Alvarez P., Masa F.J. (2003). Activated carbon adsorption of some phenolic compounds. Adsorption, 9, 107-115.

[33] Mattson J.S., Mark Jr. H.B., Malbin M.D., Weber Jr. W.J., Crittenden J.C. (1969). Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols. Journal of Colloid and Interface Science, 31, 116–130.

[34] Grant T.M., King K.J. (1990). Mechanism of irreversible adsorption of phenolic compounds by activated carbons.Ind. Eng. Chem. Res., 29, 264-271.

Chapitre II

ADSORPTION & ADSORBANTS

Inroduction

L'adsorption (Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par *Kayser* en 1881 pour différencier entre la condensation et l'adsorption des gaz à la surface d'un solide. Le terme large de sorption a été proposé en 1909 par *Mc Bain*, il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui d'absorption [1]) est un processus physico-chimique de transfert de matière dans lequel une ou plusieurs composantes d'un fluide désignée(s) par adsorbat(s) se fixent sur la surface d'un solide nommé adsorbant d'une manière plus ou moins réversible par des interactions physiques et/ou chimiques. Selon qu'il s'agit d'un liquide ou d'un gaz en contact avec l'adsorbant on distingue : l'adsorption solide-liquide (cas de notre étude) et l'adsorption solide-gaz [2; 3].

I.1 Phénomène d'adsorption

I.1.1 Notions de base

Le phénomène d'adsorption est un phénomène de dépôt de molécules en phase fluide (l'adsorbat) sur une surface solide (l'adsorbant). Tous les constituants d'un mélange ne s'adsorbent pas à la même vitesse et dans les mêmes proportions. Cela entraîne un phénomène de séparation. Depuis le début des années soixante, les procédés de séparation par adsorption sont devenus des opérations industrielles courantes. Ils sont conçus autour d'un ou plusieurs lits fixes de solide adsorbant, aussi appel´es colonnes d'adsorption. Ce sont des cylindres remplis de particules de solide adsorbant. Un mélange fluide s'´ecoule le long de ce lit dans lequel les différents constituants sont séparés [4].

On appelle adsorption, la rétention de molécules de gaz sur une surface solide (à différencier de l'absorption : rétention d'un gaz dans un liquide). Les interactions responsables de l'adsorption sont des forces de Van Der Waals et électrostatiques, dues à la polarité des surfaces et à la polarisabilité des molécules. Les liaisons intermoléculaires ainsi formées sont de faible valeur, et peuvent par conséquent être rompues « facilement ». La quantité adsorbée augmente avec la pression du gaz : elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores (Figure II 1).

Il existe deux types de processus d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Dans le cas de l'adsorption physique (la physisorption), la fixation des molécules d'adsorbât sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van Der

Waals (liaison de type électrostatique), avec des énergies d'interactions entre 5 et 40 kJ/mol. Il se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à–dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température).

La physisorption [5] résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux particules voisines.

Dans le cas de l'adsorption chimique (la chimisorption), le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbât et la surface d'adsorbant. L'énergie d'interaction mise » en jeu est élevée (de 40 kJ/mole à 400 kJ/mole).

Les adsorbants « chimiques » peuvent être soit éliminés, soit plutôt régénérés par action d'un traitement chimique qui rend à l'adsorbant ses propriétés initiales. Par exemple, un adsorbant contenant du cuivre métallique peut être employé pour éliminer des traces de dioxygène qu'il captera en formant de l'oxyde CuO, lui-même régénéré par action du dihydrogène dilué dans le diazote avec formation d'eau.

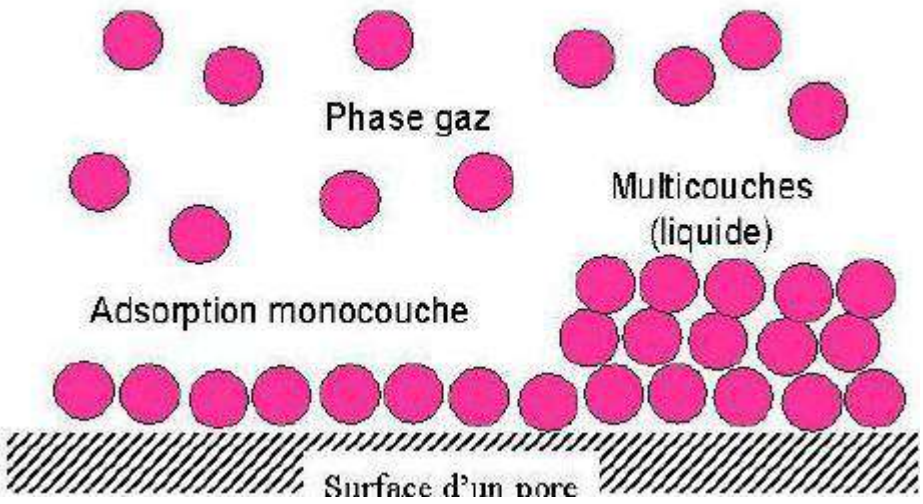


Figure II 1: *Phénomène d'adsorption*

I.1.2 Classification des phénomènes d'adsorption

I.1. 2. 1 Adsorption physique (ou physisorption)

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurscolorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif,

adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants [6-7].
Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution del'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides[8].

a) Filtration membranaire
La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la anofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [9], mais l'osmose inverse reste la plus répandue [10]. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" [11].
L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension [12],etne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

b) Coagulation/floculation
La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et lacouleur avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédéprincipal de traitement [13]. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va formerdes flocs avec les polluants organiques. Ces flocs sont ensuite éliminés par décantation etfiltration.
Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produiredes flocs, sont : le sulfate d'aluminium (alun) $Al_2(SO_4)_3$.$18H_2O$, l'aluminate de sodium$NaAlO_2$, le chlorure ferrique $FeCl_3$.$6H_2O$, le sulfate ferreux $FeSO_4$.$7H_2O$, le sulfateferrique $Fe_2(SO_4)_3$.$9H_2O$. Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues enfin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement envue de valorisation.

I.1.2.2 L'adsorption chimique (ou chimisorption)
Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédésbiologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pourles procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée

pour le traitement deseaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortesconcentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produitsbiodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace

de traitement des eaux usées. On distingue:

- *les procédés classiques d'oxydation chimique*
- *les procédés d'oxydation avancée* (cette partie sera traitée en détail dans le paragraphe Lesprocédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans lasolution à traiter. Les principaux agents oxydants sont:

- **Cl_2:** représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux uses ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, ils présentent l'inconvénient deproduire des sous produits halogénés cancérigènes pour l'homme;
- **O_2:** il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rendfréquemment choisi;
- **H_2O_2:** il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour

une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cetoxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques;

- **O_3:** c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxide d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où lanécessité de production sur le site.

Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficacepour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel auxprocédés d'oxydation avancée [14].

I.1.3 Cinétique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibrerelativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais, peut se prolonger surdes temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de ladiffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molecules du fluide. Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avecrétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes [15].

1-Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté

(molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.

2-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre àtravers les pores.

3- Diffusion de surface Pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution dela diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un graind'adsorbant.

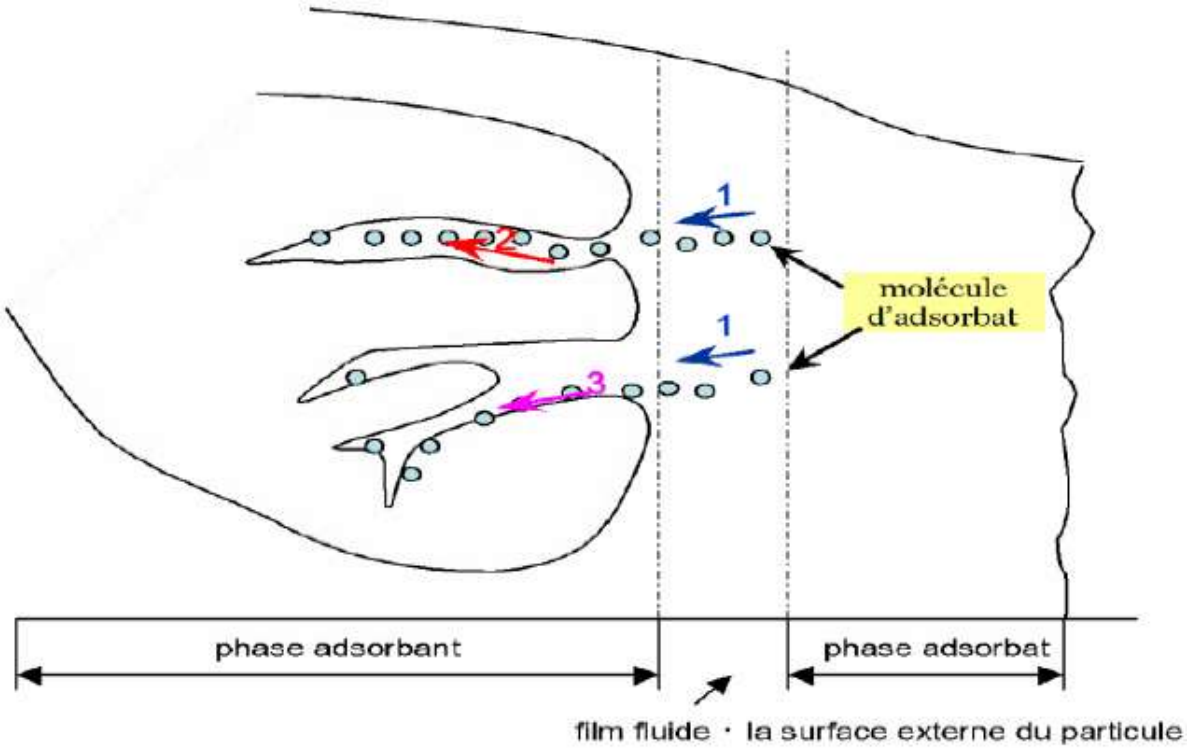


Figure II 2 : *Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain : 1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface*

I.1.3.1 Principaux facteurs influançant sur l'adsorption

L'équilibre d'adsrption, entre un adsorbant et un adsorbat depend de nombreux facters don't les principaux sont [16]:

- Les caractéristiques d'adsorbat: polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions suêrficielles…;
- Les caractéristiques d'adsorbat: polarité, solubilité, poids et saturation moléculaire…;
- Les parameters physique: Température et pH.

I.1.3.2 Mécanisme de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel les particules de l'adsorbat interagissent avec la surface de l'adsorbant. Aux interfaces, il est admis que les interactions interatomiques ou intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions et ils subsistent des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces sont neutralisées lorsque les particules mobiles de l'adsorbat se fixent à la surface de l'adsorbant, on dit qu'elles s'adsorbent **[17-18]**.

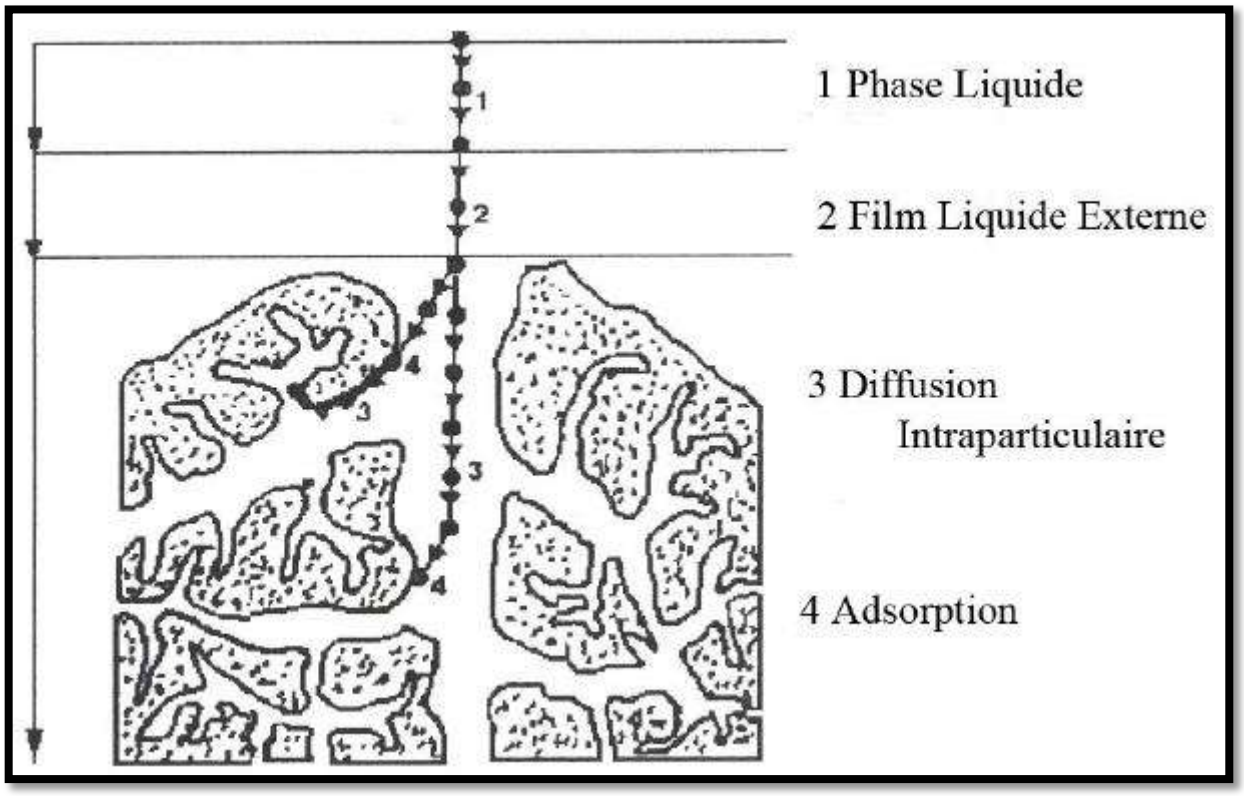


Figure II 3 :*Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [19]*.

L'adsorption se traduit par une modification de la concentration de(s) adsorbat(s) à l'interface des deux phases non miscibles. Elle se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration résiduelle de (s) adsorbat (s) dans la phase fluide dite concentration d'équilibre. Le temps nécessaire à cette opération est désigné par temps de contact. Il donne une idée sur le type d'adsorption et sa cinétique. Sur le plan énergétique, ce processus peut être exothermique ou endothermique [1; 20].

I.2 Isothermes d'adsorption

I.2.1 Classification des isothermes

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité de gaz retenue par un échantillon donné dépend de la température T, de la pression p de la vapeur, et de la nature du gaz et du solide

$$N_a = f(p, T, gaz, solide) \qquad (1)$$

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression

$$N_a = f(p)_{T,gaz,solide} \qquad (2)$$

Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure.

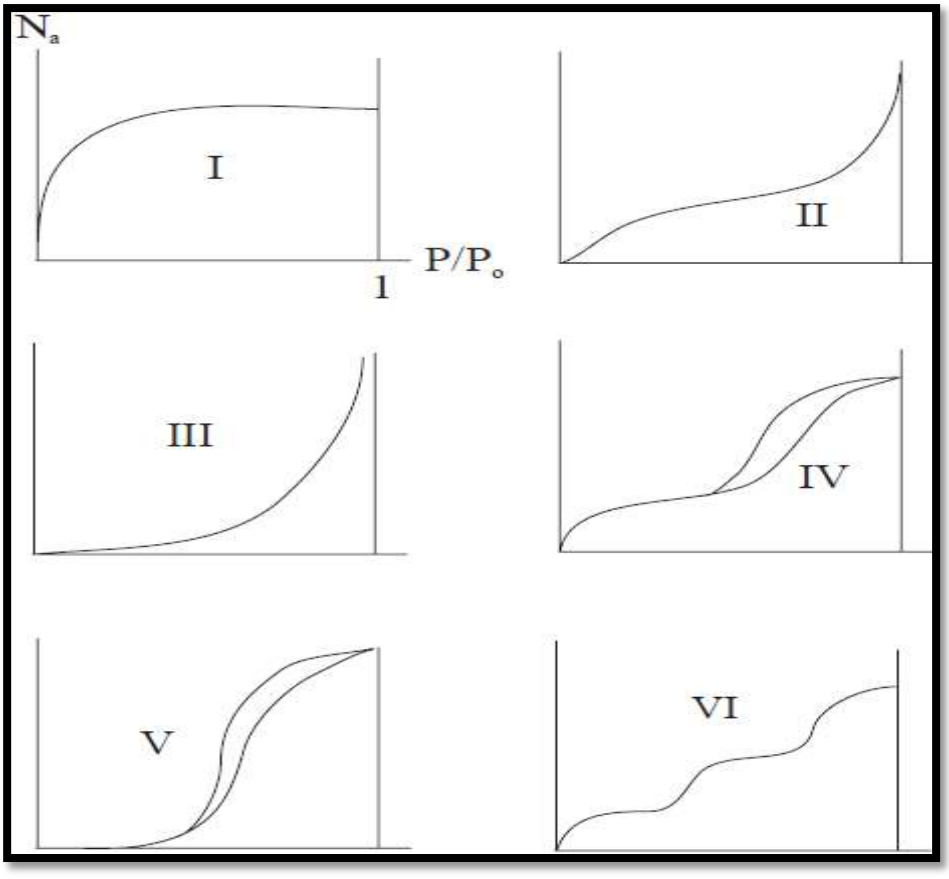


Figure II 4 : *Classification des isothermes selon Brunauer et al[21,22]*

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant [23].

Les isothermes de type I sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes. Les isothermes de type II, au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

Les isothermes de type III reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).

Les isothermes de type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène [24,25]. Les isothermes de type V reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

Les isothermes de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène.

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudie. Les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et coll. en quatre principales classes :

- ***Les courbes de type S*** : s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement ;
- ***Les isothermes de type L*** (dite Langmuir) : sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat ;
- ***Les isothermes de type H*** (haute affinité) : s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté ;
- ***Les isothermes de type C*** : sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [26,27].

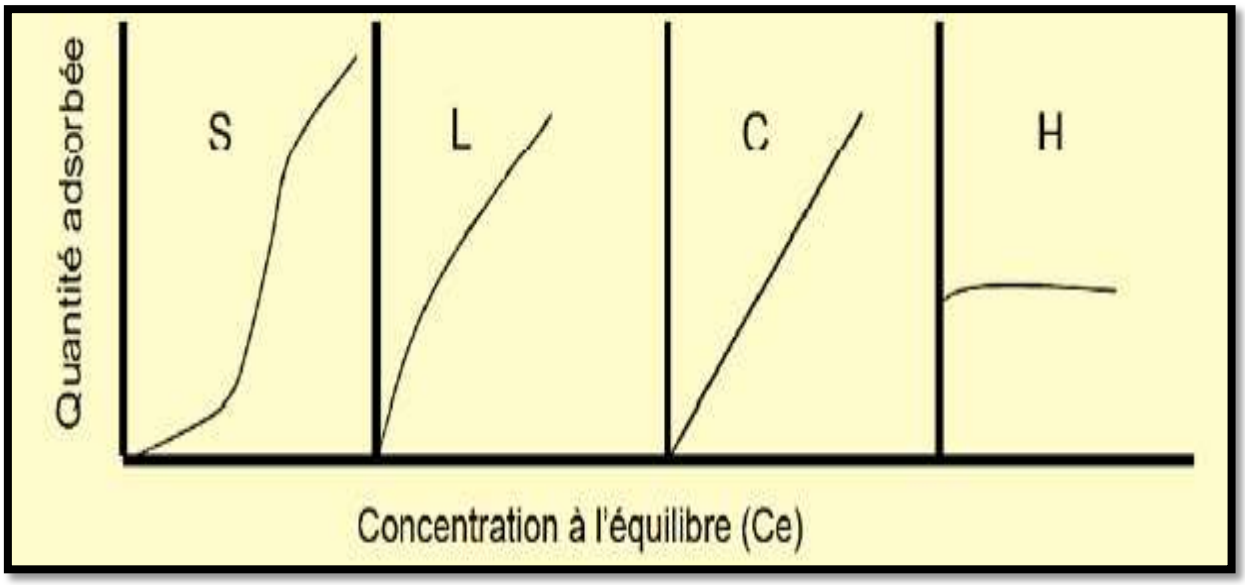


Figure II 5: *différentes isothermes d'adsorption (d'apres Giles et al, 1960) [27]*

I.2.2 Modèle des isothermes d'adsorption

La modélisation mathématique (détermination des droites de corrélation et des paramètres) est basée sur des hypothèses non vérifiables (modèle de Langmuir établi en utilisant des molécules de gaz ...) ou empirique (modèle de Freundlich), mais elle permet d'obtenir un certain nombre d'informations qualitatives et quantitatives comme le type d'interaction (mécanisme d'adsorption, mono ou multi couches, sites d'adsorption...), le phénomène de saturation (quantité maximale de polluant adsorbé, comportement des sites actifs...), ou encore la chaleur d'adsorption (données thermodynamiques) [28].

I.2.2.1Modèle de Langmuir

Langmuir [29] fut le premier à proposer une relation entre la quantité d'un gaz adsorbé et sa pression d'équilibre .Langmuir définit l'équilibre d'adsorption comme un processus dynamique entre les molécules arrivant àla surface et celles quittant la surface. L'isotherme peut être modélisée par l'Equation:

$$q_e = \frac{q_{\max}.K.C_e}{1+K.C_e} \qquad (3)$$

Avec:

- **Qe** est la quantité adsorbée par masse d'adsorbanten (mol⁄kg) de charbon actif.
- **Ce** est la concentration àl'équilibre dans laphase fluide en($mol.m^{-3}$)
- **K** est une constantequi décrit l'énergied'adsorption,c'est la constante de

Langmuir ($m^3.mol^{-1}$). Elle dépend de latempérature et donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée et plus l'affinité estforte.

- **Qmax** est la quantité maximale pouvant être adsorbée sur une masse donnée de solide et signifie une occupation totale des sites d'adsorption (mol⁄kgCA).

  Le modèle repose sur les hypothèses suivantes :

  - ❖ L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche ;
  - ❖ Tous les sites d'adsorption énergétiquement équivalents et la surface est uniforme ;
  - ❖ Une seule molécule peut s'adsorbe par un site ;
  - ❖ Il n'y pas d'interactions entre les molécules adsorbées. On écrit les équations de la variation du taux de recouvrement des sites d'adsorption en fonction du temps lors de l'adsorption et lors de la désorption.

I.2.2.2 Modèle de Freundlich:

L'isotherme d'adsorption de Freundlich [30] reposesur l'équation empiri que suivante

$$q_e = K.C_e^{1/n} \qquad (4)$$

- **K** :Capacité d'adsorption.
- **n** : Constante dépendant de la constante énergétique de distribution numérique des sites.

Les constantes K et n dépendent de la nature du soluté et du charbon actif utilisé Cette isotherme présente une singularité lorsque n< 1 : sa pente à l'origine est infinie[31].

Des développements de l'équation (3) et (4) conduisent à des formes linéaires de ces isothermes. Citées dans le TableauII 1

Tableau II 1: Les formes linéaire des isothermes de Langmuir et Freundlich [32]

Isotherme	Expression non linéaire	Expression linéaire	Tracé
Langmuir1	$\frac{q_e}{q_m}=\theta=\frac{k_1C_e}{1+k_1C_e}$	$\frac{1}{q_e}=\frac{1}{C_eq_mk_1}+\frac{1}{q_m}(4)$	$\frac{1}{q_e}vs\frac{1}{C_e}$
Langmuir2	$\frac{q_e}{q_m}=\theta=\frac{k_1C_e}{1+k_1C_e}$	$\frac{C_e}{q_e}=C_e\frac{1}{q_m}+\frac{1}{q_mk_1}(5)$	$\frac{C_e}{q_e}vsC_e$
Langmuir3	$\frac{q_e}{q_m}=\theta=\frac{k_1C_e}{1+k_1C_e}$	$q_e=\frac{q_e}{C_ek_1}+q_m(6)$	$q_evs\frac{q_e}{C_e}$
Langmuir4	$\frac{q_e}{q_m}=\theta=\frac{k_1C_e}{1+k_1C_e}$	$\frac{q_e}{C_e}=-q_ek_1+q_mk_1(7)$	$\frac{q_e}{C_e}vsq_e$
Langmuir5	$\frac{q_e}{q_m}=\theta=\frac{k_1C_e}{1+k_1C_e}$	$\frac{1}{C_e}=k_1q_m\frac{1}{q_e}-k_1(8)$	$\frac{1}{C_e}vs\frac{1}{q_e}$
Freundlich	$q_e=k_fC_e^{\,n}$	$\ln q_e=\ln k_f+n\ln C_e(9)$	$\ln q_evs\ln C_e$

I.3 Principaux adsorbant

Les adsorbants sont des solides poreux se présentant sous forme de granulés, de poudre. Les premiers adsorbants utilisés il y a plusieurs siècles, furent les argiles et terres colorantes, puis à la fin du XIXème siècle furent développés les charbons actifs.

La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis dans les années 1939-1940, les alumines activées.

Ils sont caractérisés essentiellement par leur surface spécifique plus ou moins grande, celle -ci détermine la capacité d'adsorption qui n'est autre que la quantité de substance fixée par unité de masse du solide. Elle est liée à sa granulométrie et à sa porosité. Ainsi, les distributions de taille des grains et des pores sont des propriétés importantes.

On divise les adsorbants en deux groupes : polaires comme le gel de silice, l′alumine... etc, et les adsorbants non polaires comme le charbon actif [33].

I.3.1 Charbons actifs

Le charbon actif, en grains ou en poudre, est un matériau connu pour ses propriétés adsorbante. Il est utilisé depuis longtemps dans l'industrie pour l'épuration de fluides ou

dans l'industrie chimique pour ses capacités de catalyse [34, 35]. Leur porosité et leur chimie de surface sont à l'origine d'un fort pouvoir adsorbant. Le conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (C.E.F.I.C) donne la définition suivante pour les charbons actifs : « Ce sont des produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne ; Ces matériaux issus d'un procédés industriel peuvent adsorber une large variété de substances, c'est-à-dire qu'ils sont capables de fixer des molécules sur une surface interne ; Ils sont en conséquence appelés adsorbants » [36].

Les charbons activés peuvent être classés d'après leurs caractéristiques (la surface spécifique, les indices d'iode, de phénols et de détergents, la friabilité, la taille effective, le poids spécifique, le coefficient d'uniformité etc.), d'après leur origine (bitume, tourbe, lignite, charbon, etc.), ou d'après leurs aspect commercial (en poudre ou en grain).

Les charbons actifs en poudre (CAP) ou en grain (CAG) sont fabriqués à partir des mêmes matériaux et se différencient surtout par la granulométrie. Alors que le CAG est caractérisé par une granulométrie s'étalant de 0.5 à 5mm, le CAP est composé de particule de 1 à 45 microns. Leur mode d'utilisation est également fort différent. Le CAP est dispersé dans l'eau dans laquelle il se maintient en quasi- suspension, le CAG joue le rôle d'un milieu filtrant continuellement traversé par un écoulement. Le choix entre les deux produits se fait après une comptabilisation d'un ensemble de critères tels que la nature du problème, ses caractéristiques (charge et durée), les objectifs de traitement (à court, moyen ou long terme) ou le débit de production [37].

I.3.1.1La Régénération :

La régénération a pour but d'éliminer de la structure poreuse du charbon, les composés préalablement adsorbés. La régénération peut s'effectuer de différentes façons :

- La régénération à la vapeur : cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement adsorbé des produits très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbons et désinfecter le charbon.
- La régénération thermique : cette opération est réalisée par pyrolyse ou en brûlant les matières organiques adsorbées par les charbons actifs. La régénération thermique consiste en un séchage, une désorption thermique des composés et un traitement à température élevée (650 à 980°C) en présence de quantités limitées de vapeur d'eau, de gaz d'échappement et d'oxygène. Il y a une perte de charbon de l'ordre de 7 à 10%.

- La régénération chimique : Il s'agit d'une régénération acide ou basique, ou par oxydation chimique ou par utilisation d'un solvant d'extraction.

I.3.1.1.2 La surface spécifique:

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise. Le volume poreux étant important, la surface développée est énorme : de 500 à 1500 m2.g-1. Notons que ce sont essentiellement les micro et mésopores qui créent de la surface. La surface spécifique est calculée en mesurant la quantité d'un gaz adsorbé à basse température (généralement l'azote à 77 K) et en supposant que la surface est recouverte par une monocouche de molécules. La surface spécifique dépend directement de la porosité ; plus la microporosité est grande plus la surface spécifique est importante. Il est nécessaire de distinguer la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure II 6). La première est la surface microporeuse Smi représentée par les parois des micropores.

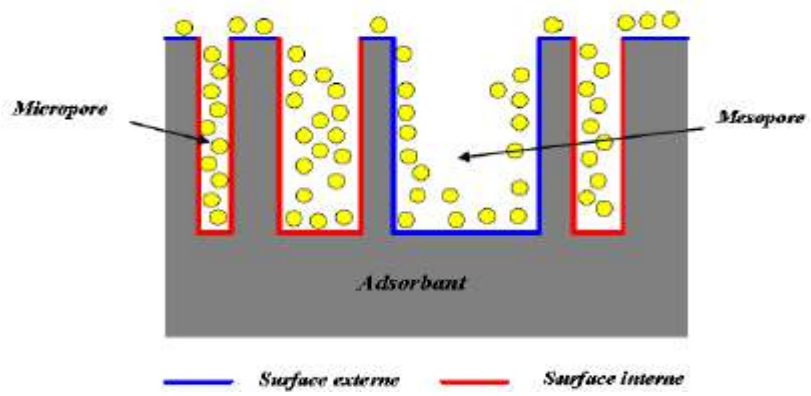


Figure II 6: *Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif*

I.3.1.3 Les fonctions de surface (groupements de surface) :

On trouve principalement des sites oxygénés et, éventuellement des sites aminés présents à la surface du charbon et liés à l'origine et à la méthode de fabrication du charbon actif. Si le charbon a reçu un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement.

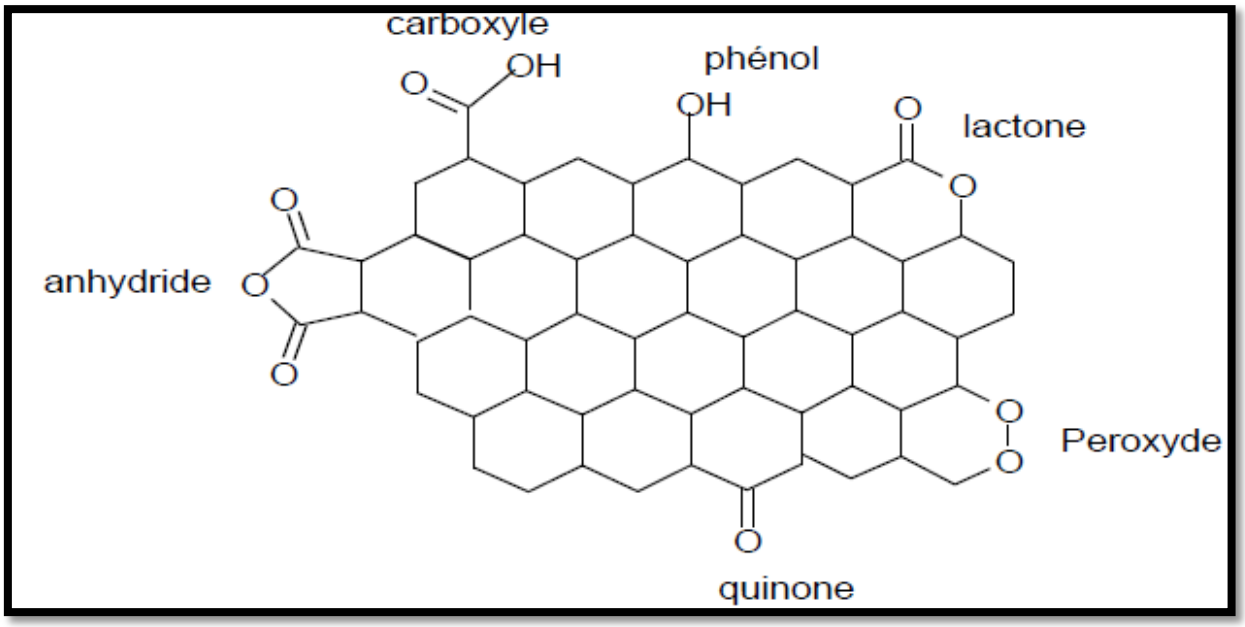


Figure II 7 : *Quelques groupements acides et basiques identifient En surface du charbon actif*

- Les charbons possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique [38].
- La connaissance de la nature chimique de la surface est essentielle pour comprendre l'adsorption de certains composés inorganiques en solutions aqueuses, par des charbons activés [39].
- Le caractère acide et/ou basique de la surface d'un charbon active est étudié par une variété de techniques [40;41].
- La nature des groupements fonctionnels ainsi que les propriétés qui en découlent (acidité, basicité, polarité) sont dépendantes de la composition du précurseur et du processus de fabrication (carbonisation et activation). Ces groupements sont de trois sortes : acides, basique ou neutre. Les plus fréquemment identifiés sont les groupements acides [42]. Les processus d'oxydation augmentent la concentration en surface de ces groupes chimiques [43;44]. Les groupes fonctionnels basiques de surface sont moins connus [45].

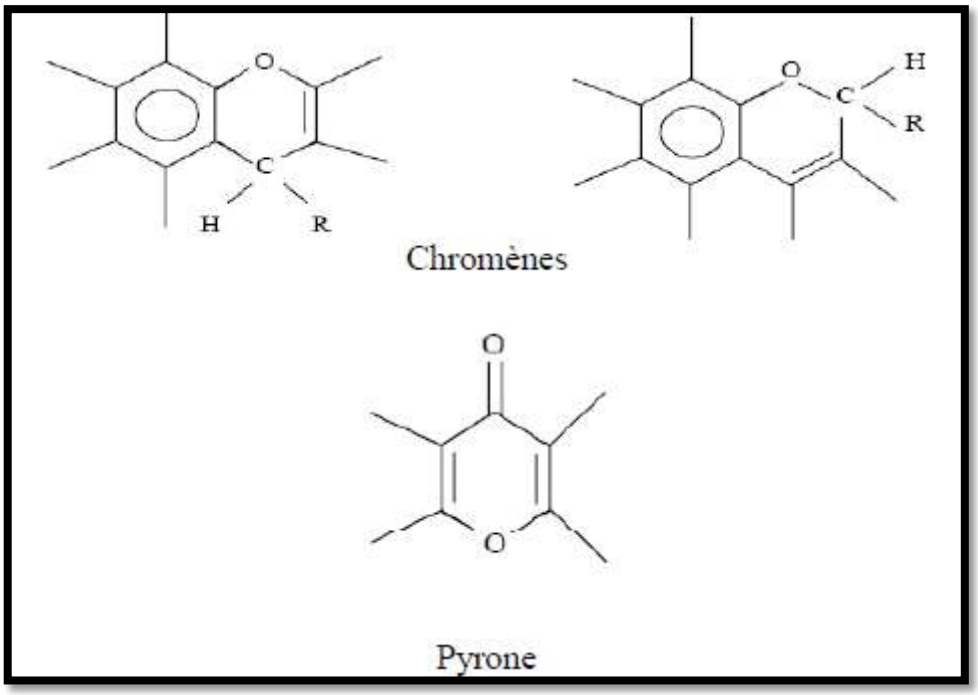


Figure II 8 : *Quelques groupements basiques identifient en surface du charbon actif*

I.3.2 Zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés dont la structure de la cellule unitaire consiste en un assemblage tétraédrique d'oxydes de silicium et d'aluminium. Elles présentent une forte affinité pour l'eau ce qui diminue leur efficacité en traitement d'air chargé en COV, l'air étant presque toujours humide. Pour le traitement des COV, on utilise des zéolithes hydrophobes qui ne contiennent pas ou très peu d'aluminium (silicate. La structure cristalline forme des cavités avec des fenêtres d'entrée de taille calibrée de l'ordre de grandeur des dimensions des molécules. Ces fenêtres jouent le rôle des mailles d'un tamis d'où l'autre nom des zéolithes.

I.3.3 Les tamis moléculaires

Ce sont des solides carbonés possédant une distribution très fine de taille des pores.

I.3.4 Le gel de silice

C'est un adsorbant de composition chimique SiO2.nH2O, présentant une distribution assez large de dimensions de pores et dont la surface interne est relativement polaire.

I.3.5 Les critères de performance d'un adsorbant

- ✓ La capacité d'adsorption pour les composants à retenir ;
- ✓ La sélectivité entre les composants à adsorber et les constituants à laisser passer ;

✓ La désorbabilité (capacité à la désorption dans des conditions de température et de pressions acceptables) des composants retenus qu'il est nécessaire de récupérer lorsque l'adsorbant est saturé.

Tableau II 2: Caractéristiques des principaux adsorbants industriels [16]

Adsorbants	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Tailles des pores (nm)	porosité interne
Charbonactif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolites	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

I.4 Critères de choix d'adsorbant

Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualities suivantes:

- ➔ Haute capacité d'adsorption.
- ➔ Grande efficacité pour adsrber des substances de faible concentration.
- ➔ Sélecticité elevée.
- ➔ Aptitude à etre facilement régénérer et utilisés de nouveau.
- ➔ Prix peu elevé.
- ➔ Longue durée du cycle.
- ➔ Longue durée de vie.

I.5 Principales voies de fabrication

Le principe de fabrication des charbons actifs réside dans l'obtention d'une matricecarbonée poreuse à partir de matériaux organiques contenant initialement du carbone. Lacarbonisation transforme le composé de départ en matériau carboné pardécomposition thermique à haute température sous un courant continu de gaz inerte.

Un schéma détaillant le phénomène de carbonisation selon Menéndez-Díaz et Martín-Gullón[46]. La matière première, basée sur une structure organiquemacromoléculaire, est décomposée thermiquement par des réactions de déshydratationintramoléculaires au cours desquelles il y a formation principalement de liaisons insaturées(C=C). Cette première étape entraîne l'obtention de produits primaires principalement sousforme gaz et vapeurs. Ces espèces peuvent entraîner la formation du charbon actif (reactionssecondaires) mais dépendent fortement de la température et du temps de séjour. Au cours decette étape différents phénomènes peuvent être observés :

- ➔ Pour des températures proches de 500°C, il y a peu de réactions secondaires et les composes obtenus sont principalement composés de produits primaires stabilisés tels que des hydrocarbures aromatiques polycycliques ou des oléfines.
- ➔ Pour des températures proches de 1000°C, les réactions secondaires de type condensation

Diels-Alder sont favorisées [47]. Ces réactions permettent la formation de charbon actif par enrichissement en carbone et augmentation du caractère aromatique par rapport au précurseur.

Il existe une température de pyrolyse pour chaque matériau à partir de laquelle le rendement reste constant.

$$Rendement\ (\%) = (W1/W0)\ x\ 100 \qquad (5)$$

La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de cristallites de type graphitique, appelés par la suite Unité Structurales de Base (USB) (Figure 2). L'espace entre ces unités constitue la microporosité de charbon actif présente le modèle proposé par Stoeckli [48] (Figure 3).

En général, 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 pert de masse indique le degré d'activation (taux d'activation) appelé « burn-off ».

$$\text{brun} - \text{off}(\%) = \frac{\text{masse}_{\text{initiale}} - \text{masse}_{\text{finale}}}{\text{masse}_{\text{initiale}}} \times 100 \qquad (6)$$

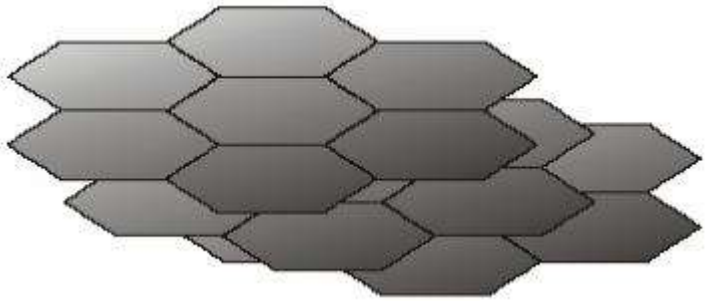


Figure II 9 : *Modèle de l'USB [50]*

Le taux de « Burn-off » augmente avec la durée de la réaction d'activation. La température finale détermine la perte de masse [49]. Il existe deux modes d'activation, l'activation physique et l'activation chimique

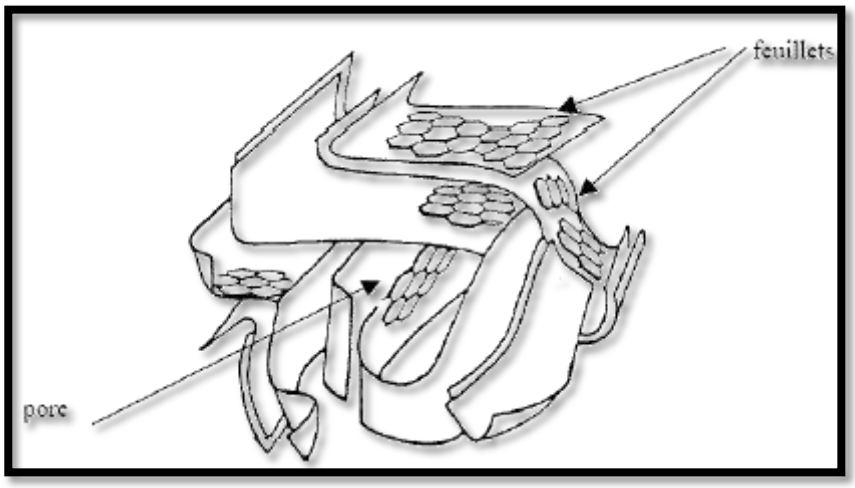


Figure II 10 : *Représentation schématique de la microstructure du charbon activé [48]*

Nous venons de voir qu'au cours de la carbonisation, les atomes de carbone se réarrangent de façon aléatoire pour former des cycles aromatiques. Cet arrangement entraîne la formation d'interstices entre les feuillets, également appelés pores[51]. Mais le produit obtenu ne possède qu'une porosité rudimentaire à cause des goudrons et autres matières carbonées désorganisées qui obstruent ces pores. Dans ces conditions, le charbon actif ne peut pas être employé comme adsorbant sans une étape supplémentaire.

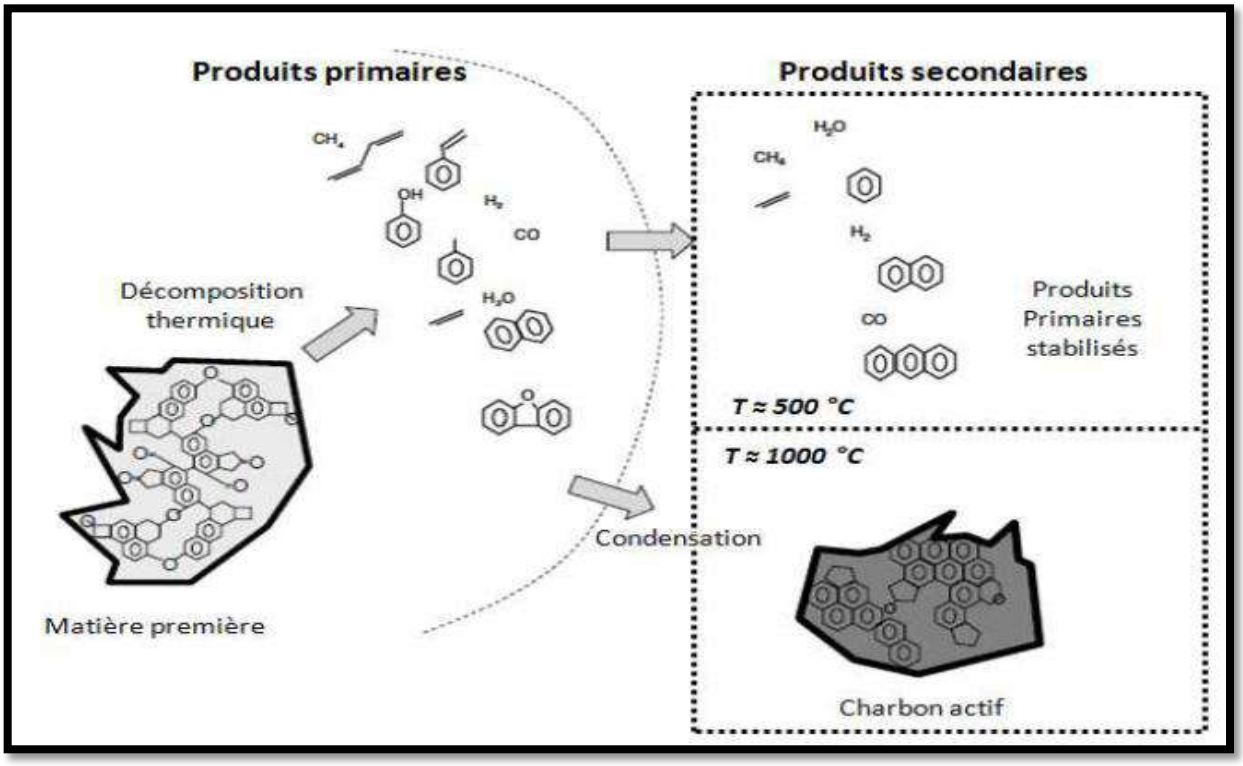


Figure II 11: *Exemples de réarrangements lors des réactions de carbonisation d'un matériau carboné[46].*

L'étape d'activation permet de générer une microstructure poreuse et d'augmenter l'accessibilité à la structure interne, ainsi que de créer de nouveaux pores et d'élargir le

diamètre de ceux déjà créés lors de la carbonisation[52;53]. Pour cela, deux méthodes d'activation sont couramment employées et présentées (figure II 12) l'activation physique (Voie I) et l'activation chimique (Voie II).

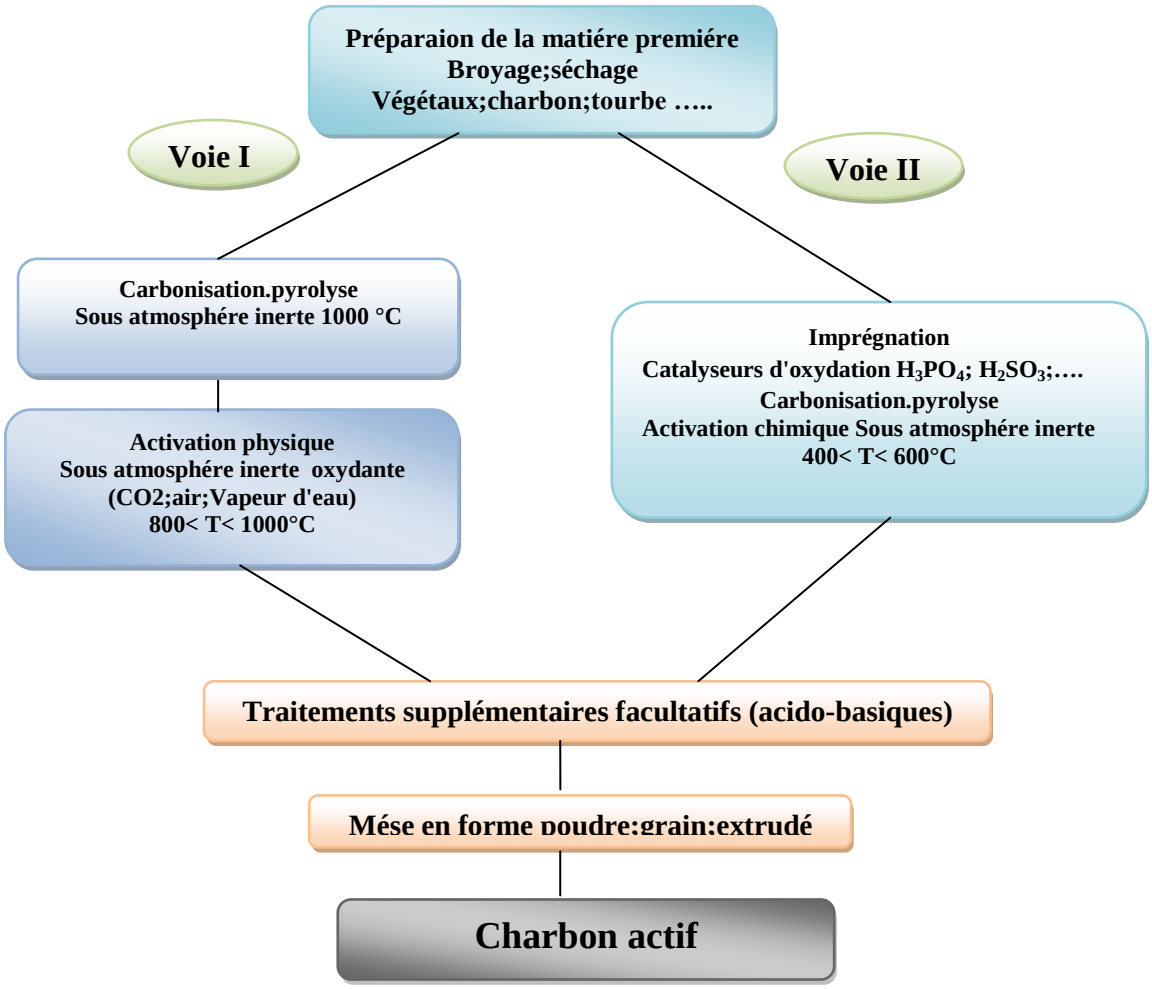


Figure II 12 : *Principes de fabrication des charbons actifs.*

I.5.1 L'activation physique (Voie I):

L'activation physique consiste en une oxydation du charbon à haute température (800 à 1000°C) à l'aide d'un agent faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les réactifs gazeux principalement utilisés sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Tous ces gaz peuvent être employés seuls ou en mélange. Dans ce processus, les matières désorganisées carbonées obstruant les pores sont éliminées par la réaction suivante :

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$$

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

Figure II 13 : *Réactions types rencontrées lors l'activation physique.*

Le contrôle de la température est un paramètre important car au dessus de 1000°C, la reaction engendre une dégradation du matériau. En revanche, en dessous de 800°C la reaction est trop lente ou incomplète et donc économiquement inintéressante. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine (pores étroits) [54].

Tableaun II 3: Critèresdedistinctionentrel'adsorptionphysiqueetchimique [16]

Paramètres	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Quelque kcal/mole	Quelque dizaine de kcal/mole
Nature de	Van der Waals	Covalente
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Température	Relativement basse comparée à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Réversibilité	Réversible pour les solides non poreux	Irréversible
Cinétique	Très rapide	Très lente
Nature des couches	Formation de monocouche ou multicouches	Formation de monocouche

I.5.2 L'activation chimique (Voie II):

Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique est classiquement réalisée simultanément avec l'étape de carbonisation en présence de catalyseurs d'oxydation tels que l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, le sulfure de potassium, le chlorure de zinc, des sels de cuivre ou la potasse[55]. Le matériau brut est imprégné d'un de ces agents chimiques puis chauffé sous atmosphère inerte entre 400°C et 600°C. La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores.

Les revues portant sur cette voie d'activation montrent que la taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diameter des pores est grand[55;56]. De plus, ces charbons actifs présentent une structure poreuse ouverte (les pores débouchent à la surface du grain), idéale pour l'adsorption de grosses molécules.

Néanmoins, les charbons activés chimiquement gardent généralement des traces de l'agent responsable de l'oxydation de surface (phosphore, soufre, zinc, cuivre, potassium).

I.5.3 Traitements supplémentaires:

La phase d'activation peut éventuellement être suivie d'une troisième phase consistant à modifier la surface du charbon *via* des réactions acido-basiques[57]. Il s'agit le plus souvent de créer des sites acides ou basiques supplémentaires pour favoriser des interactions électrostatiques ou des liaisons hydrogène avec l'adsorbat [58].

Néanmoins, la fonctionnalisation de surface peut aussi être réalisée avant le processus de carbonisation par modification chimique de la matière première. En effet, Burg et coll. Ont déjà montré que des traitements à l'urée [59] ou des processus de déminéralisation puis d'ammoxidation[60] (oxydation par l'air en présence d'ammoniac) de lignites entrainaient un enrichissement du charbon actif final en fonctions basiques azotées. Ces auteurs ont montré que ces modifications de surface induisaient des changements des propriétés d'adsorption des charbons actifs. Ce comportement a été attribué, par exemple, à une augmentation de la basicité de surface qui a induit une meilleure affinité pour les composés faiblement acides comme le dichlorométhane.

Finalement, dans certains cas les charbons actifs bénéficient d'une dernière étape de préparation appelée la mise en forme. Celle-ci consiste à agglomérer les charbons actifs pour obtenir des grains de dimensions contrôlées (par exemple de l'ordre du millimètre) et de résistance mécanique suffisante. Ces grains peuvent être cylindriques (obtenus par extrusion) ou sphériques (obtenus par granulation).

I.6 Propriétés physico-chimiques et caractérisation.

Depar ses origines variées et ses procédés de fabrication, le charbon actif est connu pour être un matériau de structure et composition hétérogènes. Afin de mieux définir ses propriétés, différentes techniques analytiques ont été développées dont les paragraphes suivants font une revue non exhaustive.

I.6.1 Structure.

La structure atomique des charbons actifs est depuis longtemps le sujet d'intensesrecherches[61;62;63]. Ce n'est que récemment que cette structure a été imagée (figure II 14). En effet, des analyses par microscopie électronique à haute résolution ont permis pour la première fois d'obtenir des images de la structure atomique d'un charbon actif commercial[64]. Ces analyses ont montré sans équivoque l'organisation des cycles carbonés.

Ainsi, la structure des charbons actifs peut être assimilée à un assemblage aléatoire de feuillets constitués par des polycycles aromatiques hexagonaux et pentagonaux,

comparable à du papier chiffonné. Une telle structure explique les surfaces importantes développées par les charbons actifs. De plus, Suenaga et coll. [64] expliquent dans leurs travaux qu'une structure contenant des anneaux pentagonaux est naturellement poreuse, due à la courbure des couches de carbone. Elle est également plus résistante, comparée au graphite, de part l'absence des couches parallèles de graphène et la présence d'anneaux pentagonaux extrêmement stables.

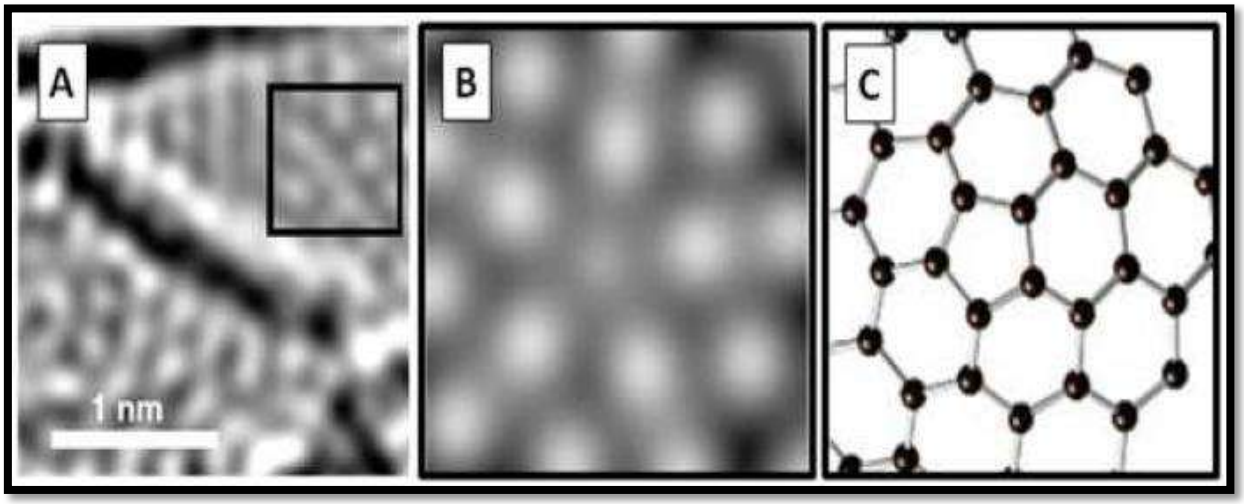


Figure II 14 : (*A) Image obtenue par microscopie électronique à haute résolution avec correcteur d'aberration d'un charbon actif commercial (Norit GSX). (B) Région agrandie montrant l'arrangement pentagonal des carbones. (C) Image simulée de la structure.*

I.6.2 Texture:

La texture d'un solide est définie par la structure poreuse et la surface spécifique**[65]**. On détermine le type de pores par rapport à la classification en taille établie par Dubinin **[66]**, ce qui permet de distinguer trois catégories de pores classés selon leur diamètre : les macropores (> 50 nm), les mésopores (compris entre 2 et 50 nm) et les micropores (< 2 nm). Les charbons actifs obtenus par activation chimique possèdent généralement une large gamme de porosité dans laquelle les micropores (appelés pores d'adsorption) sont reliés aux mésopores puis aux macropores (appelés pores de transports) qui débouchent vers l'extérieur (figure II 15).

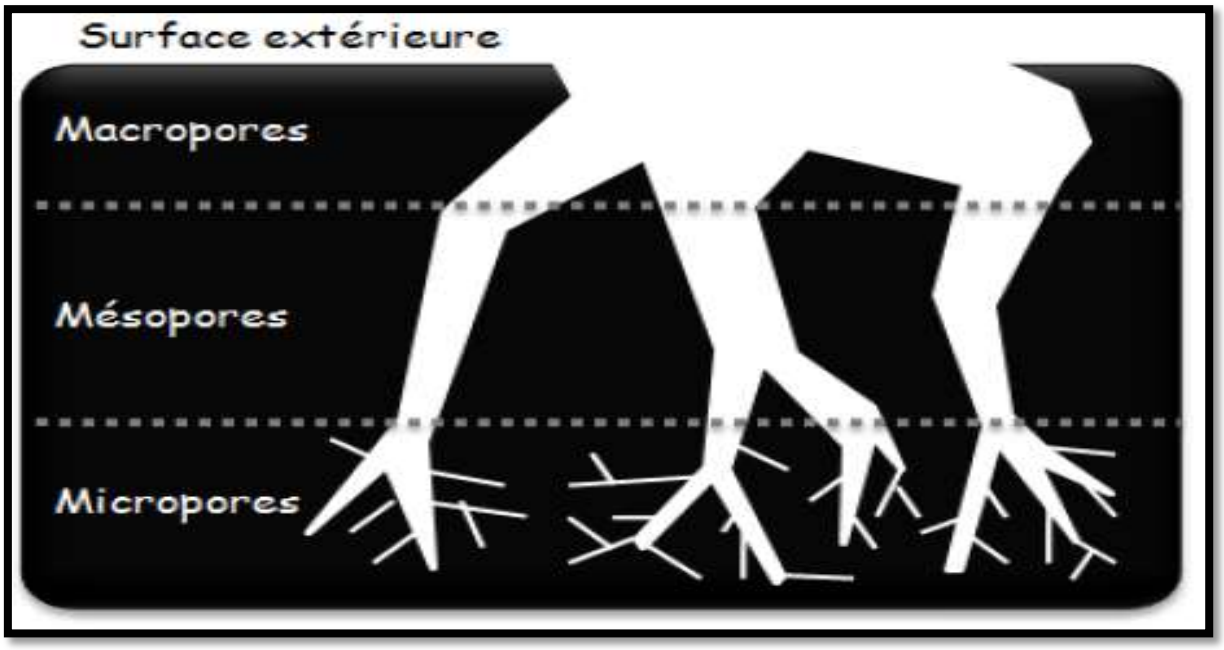


Figure II 15 : *Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif obtenu par activation chimique.*

En revanche, les charbons actifs obtenus par activation physique proposent principalement une microporosité directement reliée à la surface extérieure.

Cette structure poreuse est à l'origine de la grande surface développée par les charbons actifs et ces paramètres texturaux peuvent être déterminés à partir des isothermes d'adsorption physique d'un gaz inerte sur ce solide.

La structure d'un solide est définie par deux principaux paramètres : la porosité et la surface spécifique qui dépend directement du volume poreux [50]. Selon la définition de l'IUPAC [67], la porosité est divisée en trois domaines :

Tableau II 4 : Distribution de la taille des pores selon l'IUPAC [67]

Dénomination	Diametre(A°)
CA0-550	**>500**
CA1-650	**20-500**
CA2-750	**<20**

Les micropores et les mésopores sont produits par des Burn-off inférieurs à 50%. Au-delà de ce degré d'activation les micropores se forment au déterminent des micro- et mésopores [68]. Les micropores peuvent être divisés en trois catégories au niveau des fibres de

carbone activé [69]. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif, les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. La présence de macropores crée une résistance au transfert de matière, généralement facteur limitant dans le cas des adsorbants en grain.

Tableau II 5 : Distribution de la taille des micropores d'une fibre du charbon activé [69]

Dénomination	Diametre(g)
CA0-550	**14-20**
CA1-650	**7-14**
CA2-750	**>7**

Conclusion

Dans ce présent chapitre, on a donné une brève description du phénomène d'adsorption et la notion d'adsorbant. L'avantage de pouvoir être appliqué aux traitements des eaux uses par l'utilisation du charbon actif préparés à partir lignocellulosique en raison de faible coût de production et de sa capacité d'adsorption élevée pour de nombreux composés chimiques. Ainsi qu'on a détailler un peu plus le charbon actif, ces méthodes de préparation et leurs caractérisations.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] C.Chittour : Physico chimique des surfaces.2eme édition, Tome2 (2004) 461 p.

[2] T.A.Kurniawan and al : Chemical treatment technique for wastewater laden with heavy metal. Chemical Engineering Journal 118 (2006) 83 - 98.

[3] H.Messouk : Etude des effets du taux d`adjuvant sur la capacité d`adsorption d'un charbon actif préparé à partir de dattes locales (ghars). Thes, Ing, CI, U. Ouargla (2002) 50 p.

[4] D. Leinekugel-Le-Cocq (2004), Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.) ; Thèse Docteur de l'université de Claude Bernard – Lyon 1.

[5] A.D. Crowell (1967), The solid-Gas Interface, Edward Arnold Ltd,London, VolumeI.

[6] Lambert S.D., Graham N.J.D., Sollars C.J., Fowler G.D., Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, Water Sci. Technol. 36(1997) 173-180.

[7] Ramakrishna K.R., Viraraghavan T., Dye removal using low cost adsorbents, WaterSci. Technol.36 (1997) 189-196.

[8] McKay G., Ramprasad G., Mowli P., Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials. Water Res. 21 (1987) 375-377.

[9] Taylor J.S., Jacobs E.P. Water treatment membrane processes, New York, McGraw-Hill, 1996, pp. 9.1-9.70.

[10] Calabro V., Pantano G., Kang R., Molinari R., Drioli E., Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textileeffluents. Energy and exergy analysis, Desalination 78 (1990) 257-277.

[11] Van Der Bruggen B., Lejon L., Vandecasteele C., Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. Environ. Sci. Techn. 37 (2003) 3733-3738.

[12] Anselme C., Jacobs E.P., Water treatment membrane processes, New York, McGraw Hill Mallevialle, 1996, pp. 401-1087.

[13] Papic S., Koprivanac N., Bozic A. L. C., Removal of reactive dyes from wastewaterusing Fe(III) coagulant, Color. Technol. 116 (2000) 352-358.

[14] Lauwerys R. Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles, 3e édition,Masson, Paris. (1990).

[15] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the

aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.
[16] Chitour,C.E.,1992.Physico-chimiquedessurfaces,vol2,éditionOPU.
[17] : M.L.Sekirifa : Etude comparative de la capacité adsorbante de charbons activés issus de noyaux de quelques variétés de dattes. Application dans le traitement des eaux. Thes, Mag, CI, U. Annaba (2000) 69 p
[18] : F.Eddiline : L'épuration physico chimique des eaux (1998) 251- 271.
[19] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.
[20] : S.Benzerrouk : Etude de la capacité adsorbante de charbon actif commercial application au traitement des eaux. Thes, Ing, CI, U. Ouargla (2001) 47 p.
[21] S. Brunauer, « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press. (1944).
[22] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Pure and Appl Chem*, 57, 603, (1985).
[23] H. Jankowska, A. Swiatkowski and J. Choma; «Active Carbon».Military Technical Academy, Warsaw, Poland, (1991).
[24] F. Stoeckli, L. Currit, A. Laederach, T. A. Centeno; *J. Chem. Soc. Faraday Trans* ; 90 , 3689, (1994).
[25] F. Carrasco-Marin, A. Mueden, T. A. Centeno, F. Stoeckli, C. J. Moreno- Castilla *J. Chem. Soc. Faraday Trans*; 93, 2211, (1997).
[26] H. Maiza (2008), Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Ecole Nationale Supérieur Polytechnique, p.3, 4.
[27] A. Boivin (2003), Disponibilité spatio-temporelle et transfert des pesticides dans le sol, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, p. 36.
[28] A. REFFAS, (2010), 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.
[29] I. Langmuir (1918), The adsorption of gases on plane surfaces of glass,mica and platinum, Journal of the Americane chemical society 40, 1361-1402.
[30] L. Samanni-Vaute, J-L. Fanlo et P.Le Cloirec 1993, Elimination del'ammoniac sur diversadsorbants : charbons actif, tourbes et boues de station d'épuration. Pollution Atmosphérique,103-115.

[31] O. Talu, A.L. Myers (1988), Rigorous thermodynamic treatment of gas adsorption,AiChE. Journal 34(11), 1887-1893.

[32] LIMOUSIN G., GAUDET J. P., CHARLET L., SZENKNECT S., BARTHES V., KRIMISSA M. (2007), Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement - Applied Geochemistry, 22, 249-275.

[33] M.O. Benabderrahmane (2006), Biosorption du plomb sur une biomasse (Pleurotus Mutilus), Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, p. 2 .

[34] C. Brasquet; P, Le Cloirec (1997), Adsorption onto activated carbon fibers: Application to water and air treatments; Carbon 35 (9), 1307-1313.

[35] Y. Matatov-Meytal; M. Sheintuch (2002), Catalytic fibers and cloths, Applied Catalysis A General 231, 1-16.

[36] R. Pavie, (1987), De nouveaux développements dans l'utilisation du charbon actif en poudre, L'eau, L'industrie, Les Nuisances, CECA, 73(108).

[37] J.-L.Galand (1987), Compte-rendu des applications du charbon activé en poudre pour le traitement des eaux potables au Québec, Science et technique de l'eau 20 (1), 53-67.

[38] A.M. Puziy; O.I. Poddubnaya; A. Martínez-Alonso; F. Suárez-García; J.M.D. Tascón (2002), Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion binding properties, Carbon (40), 1493-150593

[39] L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla (2000), Chemistry and Physics of Carbon; A series of Advances; volume 27; 4; 227-405; Marcel Dekker, Inc; New Yok, Basel.

[40] Y. Otake & G.Jenkins (1993), Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous by air and nitric acid treatment, Carbon 31(1), 109-121.

[41] H.P. Boehm (2000), Third international conference on carbon black; Mulhouse (France); 25-26.

[42] Bhabendram K. Pradhan, N.K. Sandle; Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons; Carbon 37 (1999) 1323–1332.

[43] A. Lisovskii; G.E. Shter, R. Semiat, C. Aharoni (1997), Adsorption of sulfur dioxide by active carbon treated by nitric acid: II. Effect of preheating on the adsorption properties, Carbon 35(10-11), 1645-1648.

[44] L. Li, P.A. Quinlivan, D.R.U. Knappe (2002), Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution, Carbon 40 (12), 2085-2100.

[45] F.Julien (1994), Contribution a l'étude des mécanismes de l'adsorption de molécules organiques sur différents types de charbons actifs, Thèse de Doctorat de Chimie et Microbiologie de l'eau, Université de Poitiers.

[46] J.A. Menéndez-Díaz , I. Martín-Gullón, Interface Science and Technology, vol. 7, Activated Carbon Surfacesin Environmental Remediation Edited by Teresa J. Bandosz The City College of New York, USA, p. 572.

[47] T.J. Barton, L.M. Bull, W.G. Klemperer, D.A. Loy, B. McEnaney, M. Misono,P.A. Monson, G. Pez, G.H.Sherer, J.A. Vartuli, O.M. Yaghi, *Chem. Mater*., 1999, 11, 2633.

[48] H.F. Stoeckli (1990), Microporous carbons and their characterization: the present state of the art, Carbon 28(1), 1-6.

[49] C.E. Byrne; D.C. Nagle (1997); Carbonized wood monoliths-Characterization, Carbon 35(2), 267-273.

[50] M.ABD. Slasli (2002), Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approche théorique et expérimentale, Thèse de Docteur ès Sciences chimie-Physique de l'Université de Namur (NEUCHÂTELL).88

[51] R.C. Bansal, J.B. Bonnet, F. Stoeckli, *Active carbon*, New-York: Marcel Dekker Inc., 1988.

[52] P.J.M Carrott , J.J. Freeman, *Carbon*, 1991, 29, 499.

[53] J. Alcaniz-Monge, M.A. De La Casa-Lillo, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *Carbon*, 1997, 35, 291.

[54] A. Ahmadpour, D.D. Do, *Carbon*, 1996, 34, 471.

[55] J.M. Dias, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez- Polo, *J. Environ. Manage.*,
2007, 85, 833.

[56] O. Ioannidou, A. Zabaniotou , *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2007, 11, 1966.

[57] C.Y. Yin, M.K. Aroua, W. Daud, *Sep. Purif. Technol.*, 2007, 52, 403.

[58] S.S. Barton, M.J.B. Evans, E. Halliop, J.A.F. MacDonald, *Carbon*, 1997, 35, 1361.

[59] P. Burg, P. Fydrych, D. Cagniant, G. Nanse, J. Bimer, A. Jankowska, *Carbon*, 2002, 40, 1521.

[60] J. Starck, P. Burg, S. Muller, J. Bimer, G. Furdin, P. Fioux, C. Vix Guterl, D. Begin,P. Faure, B. Azambre,*Carbon*, 2006, 44, 2459.

[61] P.J.F. Harris, A. Burian , S. Duber, *Phil. Mag.*, 2000, 80, 381.

[62] P.J.F. Harris, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci*., 2005, 30, 235.

[63] L. Hawelek, A. Brodka , J.C. Dore , V. Honkimäki , A. Burian, *Diamond Relat. Mater.*,2008, 17, 1633.

[64] P.J.F. Harris, Z. Liu, K. Suenaga, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2008, 20, 362201.

[65] F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1998, 76, 271.

[66] M.M. Dubinin, *Chem. Phys. Carbon*, 1966, 2, 51.

[67] K.S.W. Sing & al (1985), Reporting physisorption data for gas/solid systems, with special reference to the determination of surface area and porosity; Pure & Applied Chemistry 57(4), 603-619.

[68] E.F.Ibañaz (2002), Étude de la carbonisation et l'activation de procureur végétaux durs et mous, Thèse pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences, Université de Granada.

[69] H. Le Pape, (2003), Étude des propriétés germicides de fibres de carbone activé « Application à la décontamination de l'air en cabine d'avion », Thèse Pour obtenir le grade de Docteur de l'université de Limoges en Biologie cellulaire.

Chapitre III

PARTIE EXPERIMENTALE

GENERALITE SUR LES ADSORBANTS

noyaux du palmier dattier et des coquilles des noix

Introduction

Les charbons actifs (CA) sont des matériaux de carbones poreux produits à partir de matières premières végétales de différentes sources [1- 3] comme les bois [4, 5], les coques d'arachide [6,7] , les noix de coco [8,9] les tiges de coton [10,11], bagasse [12], les bambou [13,14], les noyaux de fruits cerises [15,16], les déchetsde thé [17,18], les noyaux d'abricot [19], les noyaux d'olives [20, 21], les quenouilles[22], les biomasses [23], les déchets solides des usines de production les jus des fruits [24, 25] et spécialement les noyaux des dattes [26–27] que ce travail intéresse.

I. Coquilles des noix

I.1 Définition

La noix est un fruit comestible à coque. Elle est produite par les noyers, arbres du genre (Juglans L.), de la famille des juglandacées. Ces arbres sont présents à l'origine en milieu tempéré sur le continent eurasiatique et en Afrique.

Au Québec, le terme noix désigne presque toujours les fruits à coque en général, et noix de Grenoble n'y est pas une AOC/AOP ; cette appellation y désigne le fruit des noyers en général (Juglans mais pas les autres Juglandaceae), et ce, sans égard à leur provenance. Elle sert aussi de traduction au terme anglais walnut.[28]

Figure III 1:*noix fraîche et la noix sèche*

I.2 Valeur nutritive

La noix fraîche a une teneur en eau supérieure à 20 % alors que la noix sèche a une teneur en eau inférieure à 10 %.

La noix est très riche en lipides : en moyenne 60 %. Elle est donc très énergétique : 583,3 kcal par 100 g. Elle contient également 11 % de protides et 10 % de glucides. Riche en oméga-3 (12,5 % des lipides soit 7,5 g sur 100 g de produit), en oméga-6 (59 % des lipides) et en mélatonine, elle apporte aussi des fibres alimentaires ainsi que des vitamines(principalement vitamine E (23 mg/100 g) ou tocophérol, et vitamine B3, B5 et B6), et des sels minéraux (potassium, phosphore et magnésium). 30 g de noix contiennent 1,1 g à 1,6 g d'oméga-3. Sur le plan diététique et vis-à-vis des risques cardiovasculaires, ce fruit est intéressant car ses lipides sont essentiellement polyinsaturés (71,5 % du total des lipides sont poly-insaturés, 10,3 % saturés et 18,2 % mono-insaturés) et par sa teneur en magnésium et fibres, reconnus comme étant des facteurs protecteurs. La consommation de noix diminuerait le taux de cholestérol sanguin, ainsi que sa fraction la plus nocive (le LDL cholestérol)

De la noix, on extrait aussi, par pression, de l'huile de noix, le rendement est de 50 % pour le pressage usuel, c'est-à-dire que pour 40 kg de cerneaux on obtient vingt litres d'huile. C'est une huile de qualité, au goût de noix cuite parfois prononcé selon le chauffage appliqué, et aux propriétés nutritionnelles bénéfiques (beaucoup d'acides gras oméga 3 pour un peu d'acides gras oméga 6). Cependant, en dehors des zones de production-transformation industrialisées fortement mécanisées, l'huile de noix est laborieuse à obtenir et demandeuse de main d'œuvre. Elle rancit assez rapidement si laissée à la lumière et/ou à la chaleur, du fait de la forte proportion d'acides gras insaturés la composant. C'est pourquoi elle ne supporte pas d'être employée en guise d'huile de cuisson ou de friture. La conservation de l'huile de noix se fait au froid positif : + 13°c pour les bouteilles fermées et + 04°c après ouverture. Trois grains de gros sel dans la bouteille permettraient une meilleure conservation. [29]

I.3 Nutriments les plus importants:

Voir la signification des symboles de classification des sources des nutriments[30]:

✓ **Manganèse**. La noix est une excellente source de manganèse. Le manganèse agit comme cofacteur de plusieurs enzymes qui facilitent une douzaine de différents processus

métaboliques. Il participe également à la prévention des dommages causés par les radicaux libres.

✓ **Phosphore**. La noix est une source de phosphore (voir notre fiche Palmarès des nutriments Phosphore). Le phosphore constitue le deuxième minéral le plus abondant de l'organisme après le calcium. Il joue un rôle essentiel dans la formation et le maintien de la santé des os et des dents. De plus, il participe entre autres à la croissance et à la régénérescence des tissus et aide à maintenir à la normale le pH du sang. Finalement, le phosphore est l'un des constituants des membranes cellulaires.

✓ **Magnésium**. La noix est une source de magnésium. Le magnésium participe au développement osseux, à la construction des protéines, aux actions enzymatiques, à la contraction musculaire, à la santé dentaire et au fonctionnement du système immunitaire. Il joue aussi un rôle dans le métabolisme de l'énergie et dans la transmission de l'influx nerveux.

✓ **Fer**. La noix est une source de fer pour l'homme seulement. Chaque cellule du corps contient du fer. Ce minéral est essentiel au transport de l'oxygène et à la formation des globules rouges dans le sang. Il joue aussi un rôle dans la fabrication de nouvelles cellules, d'hormones et de neurotransmetteurs (messagers dans l'influx nerveux). Il est à noter que le fer contenu dans les végétaux (par exemple dans la noix) est moins bien absorbé par l'organisme que le fer d'origine animale. Toutefois, l'absorption du fer des végétaux est favorisée si on le consomme avec certains nutriments telle la vitamine C.

✓ **Zinc**. La noix est une source de zinc. Le zinc participe notamment aux réactions immunitaires, à la fabrication du matériel génétique, à la perception du goût, à la cicatrisation des plaies et au développement du foetus. Il interagit également avec les hormones sexuelles et thyroïdiennes. Dans le pancréas, il collabore à la synthèse (fabrication), à la mise en réserve et à la libération de l'insuline.

✓ **Cuivre**. La noix est une source de cuivre. En tant que constituant de plusieurs enzymes, le cuivre est nécessaire à la formation de l'hémoglobine et du collagène (protéine servant à la structure et à la réparation des tissus) dans l'organisme. Plusieurs enzymes contenant du cuivre contribuent également à la défense du corps contre les radicaux libres.

✓ **Vitamine B1**. La noix est une source de vitamine B1. Aussi appelée thiamine, la vitamine B1 fait partie d'un coenzyme nécessaire à la production d'énergie principalement à partir des glucides que nous ingérons. Elle participe aussi à la transmission de l'influx nerveux et favorise une croissance normale.

✓ **Vitamine B6**. La noix est une source de vitamine B6. La vitamine B6, aussi appelée pyridoxine, fait partie de coenzymes qui participent au métabolisme des protéines et des acides gras ainsi qu'à la synthèse (fabrication) des neurotransmetteurs (messagers dans l'influx nerveux). Elle contribue également à la fabrication des globules rouges et leur permet de transporter davantage d'oxygène. La pyridoxine est aussi nécessaire à la transformation du glycogène en glucose et elle contribue au bon fonctionnement du système immunitaire. Cette vitamine joue enfin un rôle dans la formation de certaines composantes des cellules nerveuses et dans la modulation de récepteurs hormonaux.

✓ **Folate**. La noix est une source de folate. Le folate (vitamine B9) participe à la fabrication de toutes les cellules du corps, dont les globules rouges. Cette vitamine joue un rôle essentiel dans la production du matériel génétique (ADN, ARN), dans le fonctionnement du système nerveux et du système immunitaire, ainsi que dans la cicatrisation des blessures et des plaies. Comme elle est nécessaire à la production des nouvelles cellules, une consommation adéquate est primordiale durant les périodes de croissance et pour le développement du foetus.

Tableau III 1 : Nutriments les plus importants de la noix:

Volume/poids	Noix déshydratées et hachées, 30 g/60 ml
Calories	194
Protéines	4,5 g
Glucides	4,1 g
Lipides	19,4 g
Saturés	1,8 g
Monoinsaturés	2,7 g
Polyinsaturés	14,0 g
oméga-3*	2,7 g
Cholestérol	0 mg
Fibres alimentaires	2,0 g

I.4 Conservation

Garder les noix dans leur coque à des températures inférieures à 10 ºC (voire au réfrigérateur) et l'huile de noix au réfrigérateur.

Idéalement, les noix écalées devraient être conservées au réfrigérateur en tout temps.

I.5 Écologie et environnement

Le noyer est un arbre extrêmement utile qui a, en outre, l'avantage de vivre jusqu'à 250 ans. Son port majestueux en fait un arbre ornemental apprécié, tandis que son bois précieux est employé en ébénisterie et dans l'industrie des placages. Ses racines, qui portent parfois le nom de « ronces de noyer », sont également recherchées des ébénistes. Le brou (enveloppe de la coque) fournit d'excellentes teintures (brunes, rouges ou vertes, selon le traitement) plus stables que la majorité des autres produits végétaux.[31]

Figure III 2:*les coquilles des noix*

II. Les dattes et les noyaux des dattes

II.1 Définition

Le dattier est nommé Nakhla ou tamr en arabe, Datte palm en anglais, Datte palme en allemand, Palmera datilera en espagnole et afar en Somalie [32]. Le nom de la variété Ghars objet de notre étude signifie pâteux et collant en arabe [33 - 34].

Le palmier dattier a été dénommé Phoenix dactylifera par Linné en 1734 [35]. Le terme Phoenix proviendrait de phoinix nom du dattier chez les Grecs de l'Antiquité qui le considéraient comme l'arbre des Phéniciens [36], le fruit du palmier dattier (datte) est une baie sous forme allongée.

Figure III 3:*palmier dattier; les dattes et les noyaux des dattes*

II.2 Biogéographie

Les sources traitant l'origine du palmier dattier sont diverses. Le premier vestige du palmier fossile, pouvant être considéré comme l'ancêtre du palmier dattier a été découvertUtilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées 47 dans une roche qui remonte au triocène inférieur et fut décrit sous le nom de phoenicites palladianisme. Le palmier dattier était primitivement cultivé dans les zones arides et semi-arides chaudes (4500-5000 avant JC). Il fut répandu par la suite en dehors de son aire de culture, non seulement comme arbre fruitier, mais également comme arbre ornemental [37]. Actuellement, les limites extrêmes de développement du dattier se situent entre les latitudes 10o et 39^{o} Nord mais sa zone favorite se situe entre les latitudes 24^{o} et 34^{o} Nord [38 - 39].

II.2.1 prouduction des datte En l'algérie:

La production réallisée dans la compagne agricole est de 4.18 millions de quintaux.

Tableau III 2 :production des date en Algérie de la compagne agricole en quintaux

willaya	Deglet - Nour	Ghars et analogues (dattes molles)	Degla – Beida et analogues (dattes sèches)	total
Adrar	0	0	572.000	572.000
Laghouat	350	1990	2070	4410
Batna	210	1430	4870	6510
Biskra	769.620	134.760	292.280	1196.660
Bechar	0	0	94890	94890
Tamanrasset	0	0	47930	47930
Tébessa	4620	4000	1740	10360
Djelfa	250	100	50	400
M'sila	0	0	2500	2500
Ouargla	434.110	207.760	66.740	708610
El – Bayadh	0	8750	0	8750
Illizi	90	620	8000	8710
Tindouf	0	500	0	500
El- Oued	895.450	234.920	105.820	1236190
Khenchela	1610	4880	1480	7970
Nâama	0	1690	190	1880
Ghardaïa	106.000	38.600	131.400	276.000
Total	2.212.310	640.000	1.331.960	4.184.270

II.3 La datte:

Dont le poids moyen est de 9 g environ est de forme droite, ses dimensions moyennes sont de 4/1,8 cm. Elle est composée d'une pulpe et d'un noyau (Figure III 4). La proportion en poids noix/fruit varie de 1/2 à 2/3. À maturité complète, la couleur de la datte est d'un brun foncé et sa consistance est molle à demi molle. Elle se caractérise par une pulpe translucide de texture fibreuse au goût sucré, un épicarpe vitreux, lisse et brillant et un pédoncule voûté de couleur claire [33 - 40].

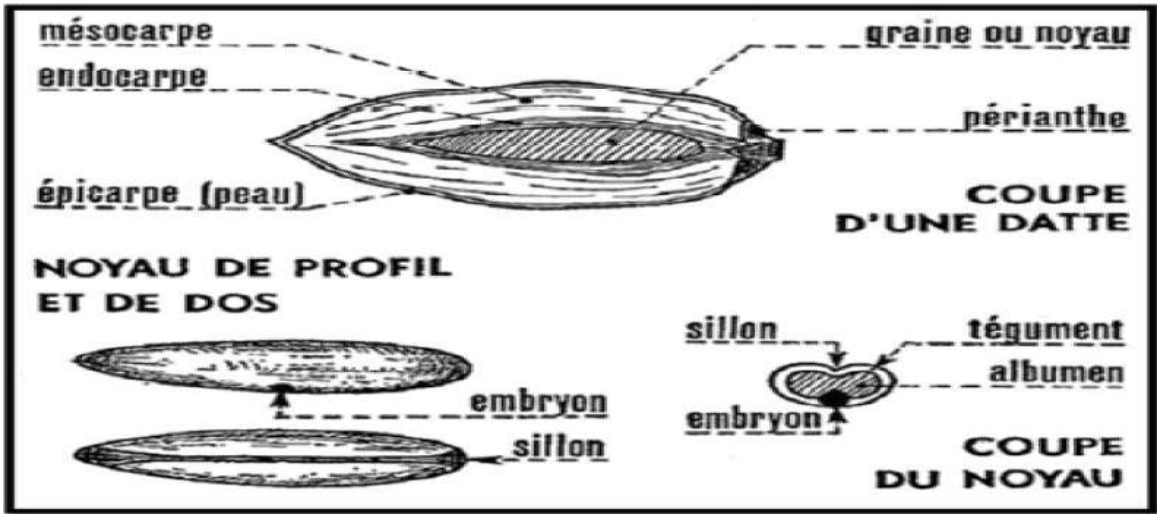


Figure III 4 : *Les compositions de datte* .

II.4 Spécificités des noix de la variété Ghars

Le noyau de la variété *Ghars* est allongé et fin, de couleur marron, de surface lisse et de forme droite. Ses dimensions moyennes sont de 2,5 / 1 cm. Le sillon est de forme variable et le micropyle est central [33 ; 34]. Il est constitué principalement de la cellulose comme le montre le tableau **III 3** ci-après. Ces noix sont employées comme combustibles dans les fours traditionnels et servent de nourriture pour les animaux. Ils peuvent constituer un succédané du café en raison de leur saveur et odeur agréable. Les huiles extraites des noix de dattes sont utilisées pour la consommation humaine et la fabrication du savon [41].

Tableau III 3: Composition chimique des noix de la variété *Ghars*.

Elément	Pourcentage par rapport à la matière froide (%)	Pourcentage par rapport a la matière sèche (%)
Humidité	11.2948	-
Lipides	5.15	5.66
Protéines	13.56	14.9
Sucre totaux	8.88	9.74
Sucre réducteur	4.7	-
Cellulose	33	36.26
Cendres	2.14	-
Na^+	0.26	-
K^+	0.77	-
Ca^{2+}	0.32	-
P	0.45	-
Mg^{2+}	0.07	-

Source : [41; 42].

Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté deux types des matiéres prémaire qui nous choiasier par sous travair qui sont les coquilles de noix et les noyaux de dattes, dont on a focalisé la lumière sur leurs palmiers, leurs historiques ainsi que leurs valeurs nutritives, leurs types existant et leurs composés chimiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Roop Chand Bansal and Meenakshi Goyal.Activated carbon adsorption. CRC press, 2005.

[2] Roop Chand Bansal, Jean-Baptiste Donnet, and Fritz Stoeckli.Active carbon. M. Dekker, 1988.

[3] Virginia Hernández-Montoya and Adrian Bonilla-Petriciolet. Lignocellulosic precursors used in the synthesis of activated carbon : characterization techniques and applications in the wastewater treatment. INTECH, 2012.

[4] Sait Yorgun and Derya Yıldız. Preparation and characterization of activated carbons from paulownia wood by chemical activation with h 3 po 4. The Taiwan Institute of Chemical Engineers, 53 :122–131, 2015.

[5] Azizah Shaaban, Sian-Meng Se, Imran Mohd Ibrahim, and Qumrul Ahsan. Preparation of rubber wood sawdust-based activated carbon and its use as a filler of polyurethane matrix composites for microwave absorption. New Carbon Materials, 30(2) :167–175, 2015.

[6] Ming-bo Wu, Ru-chun Li, Xiao-jun He, He-bao Zhang, Wu-bin Sui, and Minghui Tan. Microwave-assisted preparation of peanut shell-based activated carbons and their use in electrochemical capacitors. New Carbon Materials, 30(1) :86–91, 2015.

[7] Shengli Zhang, Lichun Tao, Man Jiang, Guangjun Gou, and Zuowan Zhou.Singlestep synthesis of magnetic activated carbon from peanut shell. Materials Letters, 157 :281–284, 2015.

[8] Umar Isah, Giwa Abdulraheem, Salisu Bala, Sallahudeen Muhammad, and MustaphaAbdullahi. Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of ci reactive blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon. International Biodeterioration& Biodegradation, 102 :265–273, 2015.

[9] Yiying Zhu and Praveen Kolar. Adsorptive removal of p-cresol using coconut shellactivated char. Environmental Chemical Engineering, 2(4) :2050–2058, 2014.

[10] Mustafa Özdemir, Tamer Bolgaz, Cafer Saka, and Ömer ¸ Sahin. Preparation and

characterization of activated carbon from cotton stalks in a two-stage process. Analytical and Applied Pyrolysis, 92(1) :171–175, 2011.

[11] Hui Deng, Le Yang, Guanghui Tao, and Jiulei Dai. Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation application in methylene blue adsorption from aqueous solution. Hazardous Materials, 166(2) :1514–1521, 2009.

[12] WT Tsai, CY Chang, MC Lin, SF Chien, HF Sun, and MF Hsieh. Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by zncl 2 activation. Chemosphere, 45(1) :51–58, 2001.

[13] AA Ahmad, BH Hameed, and AL Ahmad. Removal of disperse dye from aqueous solution using waste-derived activated carbon : Optimization study. Hazardous materials, 170(2) :612–619, 2009.

[14] Yang Zhao, Fang Fang, Hong-Mei Xiao, Qing-Ping Feng, Lian-You Xiong, and Shao-Yun Fu. Preparation of pore-size controllable activated carbon fibers from bamboo fibers with superior performance for xenon storage. Chemical Engineering Journal, 270 :528–534, 2015.

[15] Dilek Angin. Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride. Fuel, 115 :804–811, 2014.

[16] M Olivares-Marín, C Fernández-González, A Macías-García, and V Gómez-Serrano. Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with zncl 2. Applied Surface Science, 252(17) :5967–5971, 2006.

[17] M Auta and BH Hameed. Optimized waste tea activated carbon for adsorption of methylene blue and acid blue 29 dyes using response surface methodology. Chemical EngineeringRouquerol, 175 :233–243, 2011.

[18] Ali Gundogdu, Celal Duran, H Basri Senturk, Mustafa Soylak, Mustafa Imamoglu, and Yunus Onal. Physicochemical characteristics of a novel activated carbon produced from tea industry waste. Analytical and Applied Pyrolysis, 104 :249–259, 2013.

[19] Chahrazed Djilani, Rachida Zaghdoudi, Fayçal Djazi, Bachir Bouchekima, Abdelaziz Lallam, Ali Modarressi, and Marek Rogalski. Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. The Taiwan Institute of Chemical Engineers, 53 :112–121, 2015.

[20] Thouraya Bohli, Abdelmottaleb Ouederni, Nuria Fiol, and Isabel Villaescusa. Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases. Comptes Rendus Chimie, 18(1) :88–99, 2015.

[21] Riham Hazzaa and Mohamed Hussein. Adsorption of cationic dye from aqueous solution onto activated carbon prepared from olive stones. Environmental Technology & Innovation, 4 :36–51, 2015.

[22] Qianqian Shi, Jian Zhang, Chenglu Zhang, Cong Li, Bo Zhang,Weiwei Hu, Jingtao Xu, and Ran Zhao. Preparation of activated carbon from cattail and its application for dyes removal. Environmental Sciences, 22(1) :91–97, 2010.

[23] Akshay Jain, Rajasekhar Balasubramanian, and MP Srinivasan. Production of high surface area mesoporous activated carbons from waste biomass using hydrogen peroxide-mediated hydrothermal treatment for adsorption applications. Chemical Engineering Journal, 273 :622–629, 2015.

[24] Eda Köseo˘glu and Canan Akmil-Ba¸sar.Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass. Advanced Powder Technology, 26(3) :811–818, 2015.

[25] Muthanna J Ahmed and Samar K Dhedan. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. Fluid Phase Equilibria, 317 :9–14, 2012.

[26] Mohamed L Sekirifa, Mahfoud Hadj-Mahammed, Stephanie Pallier, Lotfi Baameur,Dominique Richard, and Ammar H Al-Dujaili. Preparation and characterization of an activated carbon from a date stones variety by physical activation with carbon dioxide. Analytical and Applied Pyrolysis, 99 :155–160, 2013.

[27] S Hazourli,MZiati, and A Hazourli. Characterization of activated carbon prepared from lignocellulosic natural residue :-example of date stones. Physics Procedia, 2(3) :1039–1043, 2009.

[28] Sabaté J, Oda K, Ros E, Nut consumption and blood lipid levels, a pooled analysis of 25 intervention trials [archive], Arch Intern Med, 2010;170:821-827

[29] Anonyme, Le ménagier de Paris, vol. 2, Paris, Société des Bibliophiles français, 1846, 382 p. (lire en ligne [archive]), p. 247.

[30] Abel Hugo, 'France pittoresque : ou description pittoresque, topographique et statistique des départements et colonies de la France'. V.3, p.127, Delloye, 1835

[31] Ph. Fr. Na. Fabre d'Églantine, Rapport fait à la Convention nationale dans la séance du 3 du second mois de la seconde année de la République Française [archive], p. 30.

[32] : G.Peyron : Cultiver le palmier dattier (2000) 110 p.

[33] : M.Belguedj : Caractéristiques des cultivars du dattier du sud est du sahara algérien. volume 1 (1996) p 3 et p 51.

[34] :W.Slimani et F.Ziad : Production d'un bioéthanol par fermentation alcoolique des dattes de la variété Ghars. Gh, Université de Ouargla (2009) 1-3.

[35] Pierre Munier. Le palmier-dattier. Techniques agricoles et productions tropicales, 24, 1973.

[36] Muriel Gros-Balthazard, Claire Newton, Sarah Ivorra, Margareta Tengberg, Jean-Christophe Pintaud, and Jean-Frédéric Terral. Origines et domestication du palmier dattier (phoenix dactylifera l.). état de l'art et perspectives d'étude. Revue d'ethnoécologie, 4, 2013.

[37] : L.Aouidane : Essai de lutte chimique a base d`un acaricide (BYEBYE 200) contre boufaroua oligonychus afrasiaticus Mc Gregor de l'ITDAS Ouargla. ITAS, Université de Ouargla (2001) 3- 5.

[38] : M.Seggai : Effet de trois degrés de ciselage combine et de deux types de pollen sur la production dattiere chez deux cultivars Ghars et Deglet Nour dans la région de Ouargla. Agr, ITAS, Université de Ouargla (2001) 11 - 24.

[39] : S.Magori : Contribution à la connaissance et la promotion de la culture du palmier dattier (phoenix dactylifera.L) au Niger : Inventaire et caractérisation des cultivars du palmier dattier de la région de Magaria, Sud Est du Niger (cuvette de ouacha). Agr, ITAS, Université de Ouargla (2001) 3 - 10.

[40] : I.Inidjel : Contribution à l'étude de l'évolution des techniques culturales en palmeraies cas de la cuvette de Ouargla. Thes, Ing, Agr, ITAS, Université de Ouargla (2001) 14 - 20.

[41] : H.Messouk : Etude des effets du taux d`adjuvant sur la capacité d`adsorption d'un charbon actif préparé à partir de dattes locales (ghars). CI, U. Ouargla (2002) 50 p.

[42]:Guerrida Belkacem et Abid abd el djalil : Etude de l'efficacité d'un charbon actif a base de noix de date dans l'adsorption du calcium. GE,U.Kasdi Merbah Ouargla (2011) 47P.

Chapitre IV

RESULTATS & DISCUSSIONS

RESULTATS & DISCUSSIONS

Introduction

Afind'étudier l'efficacité d'adsorption du phenol par le charbon actif de base naturel, nous avons choisi comme précurseur pour la préparation de charbon actif les noyaux des dattes de variété largement produite au niveau de la région de OUARGLA (variétéGhars) et des coquilles des noix de la régionde skikda. Les adsorbants microporeux sont abondamment utilisés dans le traitement des divers polluants des eaux usées urbaines et les eaux huilleuses à cause de leur excellente capacité d'adsorption liée à leur grande surface spécifique et au développement.

I. Méthodologie de travail

I.1 Préparation de charbon actif à partir de coquilles des noix et les noyaux dattiés

La fabrication de charbon actifs efait par méthode d'activation, est de l'activé avant la pyrolyse.

Les caractéristiques chimiques (fonctions chimiques de surfaces, pH au point de charges nulle) des charbons actifs préparés ont été déterminées respectivement à partir des méthodes de Boehm et de Lopez-Ramon et al [1,2].

I.1.1 Lavagedes noyauxet des coquilles des noix:

Les noyaux des dattes et les coquilles des noix ont été entièrement lavés à l'eau chaude pour éliminer toutes les matières puis séchés dans une étuve à 105°C pendant 24 heures.

I.1.2 Broyage et Tamisage

Les noyaux des dattes et les coquilles des noix sèches sont broyé sà l'aide de Broyeur KARL KOLB et en suite tamisés à l'aide de Tamiseur, Balance type METTLER PM200 pour neretenir que la fraction comprise entre (0.2 et 2mm).

FigureIV.1 : *Un broyeur type KARLK*

FigureIV2:*Broyage et tamissage*

I.1.3 Lavagedes noyaux broyés

La vage des noyaux broyés consiste à les débarrasser de toutes les impuretés setrouvant dans le charbonbrut, puisséchés dans uneétuveà105°C pendant 24 heures.

FigureIV3:*La vage des noyaux broyés*

FigureIV4: *Broyage après séchage*

I.1.4 L'activation chimique

Ajoutons une quantité de l'acide chlorhydrique (HCl) à 37%, après 24 heures de contact entre le charbon et l'acide, nous avons lavé le charbon actif par l'eau distillé chauffé à 70°C jusqu'à l'obtention de pH = pH(H_2O) = 7 ±0,5 et neutre par pHmètrestype inolab pH3710 en suite nous l'avons séché dans une étuve à 105°C pendant 24 heures.

I.1.5 Carbonisation(pyrolyse)

Elle aeu lieu dans un four SELECT-HORN ou la température a été élevé graduellement jusqu'à un point finale de carbonisation à (550;650et 750°C) pendant (1 et 2 heure); pour chaque température avec une vitesse de chauffage10°C.min^{-1}).

FigureIV5: *pyrolyse*

FigureIV6: *charbons actifs préparés*

Les charbons actifs préparés à partir les coquilles des noix et les noyaux de dattes à l'aide de l'activation chimique (HCl_37%) sont :

-A,B (Brut) ; **A',B'**(activé chimiqement)

-(**CA0-550 ;CA1-650 ;CA2-750** : des charbons actifs préparésen coquilles des noix par activation chimiqueet carbonisé pendant **1** heure à temperature **550;650 et 750°C**)

-CA3-550 ;CA4-650 ;CA5-750 : des charbons actifs préparésen coquilles des noix par activation chimiqueet carbonisé pendant **2** heure à temperature **550;650 et 750°C**)

-(**CB0-550 ;CB1-650 ;CB2-750** : des charbons actifs préparésen noyaux desdattespar activation chimiqueet carbonisé pendant **1** heure à temperature **550;650 et 750°C**)

-(**CB3-550 ;CB4-650 ;CB5-750** : des charbons actifs préparésen noyaux desdattespar activation chimique et carbonisépendant **2** heure à temperature **550;650 et 750°C**)

II. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS:

-Calculée:

- ✓ Le rendement de synthèse des charbons actifs.
- ✓ Le « Burn-off ».

- Les principales techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons sont :

- ✓ Mesure de la surface spécifique BET
- ✓ Études par spectroscopie infrarouge (FTIR).
- ✓ La mesure de la capacité adsorbante d'un polluant organique dans un milieu aqueux.
- ✓ Microscopie électronique à balayage (MEB).

II.1 Le rendement de synthèse des charbons actifs

Par ailleurs, le rendement des charbons actifs préparés par activation chimique est d'environ 3,7 fois plus grand que ceux obtenus par la méthode d'activation physique [3]. L'activation chimique génère des charbons actifs avec un meilleur développement des mésopores [4].

Le rendement de synthèse des charbons actifs est défini comme le rapport du poids du charbon actif obtenu (W1) à celui du noix sec (W0):

$$Rendement\ (\%) = (W1/W0)\ x\ 100 \quad (1)$$

Tableau IV1: Les rendements de synthèse des charbons actifs

Échantillon	Masse initiale(g)	Masse finale(g)	Rendement (%)
CA0-550	100	33	33 Max
CA1-650	100	30.48	30.48
CA2-750	100	28.24	28.24
CA3-550	100	31.02	31.02
CA4-650	100	29.32	29.32
CA5-750	100	27.81	27.81
CB0-550	100	26.5	26.5
CB1-650	100	24.35	24.35
CB2-750	100	22.95	22.95
CB3-550	100	26.22	26.22
CB4-650	100	24.19	24.18
CB5-750	100	21.6	21.6 Min

Les rendements de synthèse des charbons actifs obtenus par l'opération de calcination, données dans le tableau IV1.

Les rendements de synthèse des charbons actifs préparés sont situés dans la gamme **21.6** et **33%** pour la température 550°C;600°C et 700°C.

Les coquilles des noix: entre (33-27.81)

Les noyaux desdattes: entre (26.5-21.6)

Par la comparaison entre les échantillons calcinés dans la temperature, on remarque que les rendements sont décroissantes, donc on conclue la décomposition du coquilles des noix augmenté avec la température.

II.2 Le « Burn-off »:

Le « Burn-off » représente la perte de masse des noyaux imprégné par l'acide chlorhydrique (HCl) due au traitement thermique à l'étape d'activation :

$$\text{Burn} - \text{off} = \frac{\text{masse}_{\text{initiale}} - \text{masse}_{\text{finale}}}{\text{masse}_{\text{initiale}}} \times 100 \qquad (2)$$

Tableau IV2: Perte de masse (« Burn-off ») des charbons actifs (Cas)

Échantillon	Masse initiale(g)	Masse finale(g)	Burn-off (%)
CA0-550	100	33	67
CA1-650	100	30.48	69.52
CA2-750	100	28.24	71.76
CA3-550	100	31.02	68.98
CA4-650	100	29.32	70.68
CA5-750	100	27.81	72.19
CB0-550	100	26.5	73.5
CB1-650	100	24.35	75.65
CB2-750	100	22.95	77.05
CB3-550	100	26.22	73.78
CB4-650	100	24.19	75.82
CB5-750	100	21.6	78.4

Les pertes de masse (« Burn-off ») dues au traitement thermique (TableauIV 2) sont dans le même ordre de grandeur environ:

*Les coquilles des noix: entre (**67**-72.19 %)*

*Les noyaux des dates: entre (73.5-**78.4** %)*

et diminution légèrement avec l'élévation du taux d'imprégnation en acide et par contre avec la température, ce qui indique que l'activation résulte d'une réaction de HCl avec le précurseur qui limite la perte de masse en matière volatile.

II.3 Études par spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique très utilisée pour identifier les espèces présentes à la surface des solides. Le domaine infrarouge moyen (4000 >υ> 200 cm-1) correspond au domaine d'énergie vibrationnel des molécules, états qui dépendent de certaines propriétés moléculaires telles que : la symétrie de la molécule, les constantes de force interatomiques, le moment d'inertie autour de certains axes,…etc.

Les molécules qui absorbent la lumière infrarouge doivent posséder des liaisons polarisées, La molécule placée dans un champ électromagnétique de fréquence υ, initialement à l'état quantique E, peut passer à l'état excité É, si la condition de Bohr (condition de résonance) est satisfaite, c'est-à-dire si:

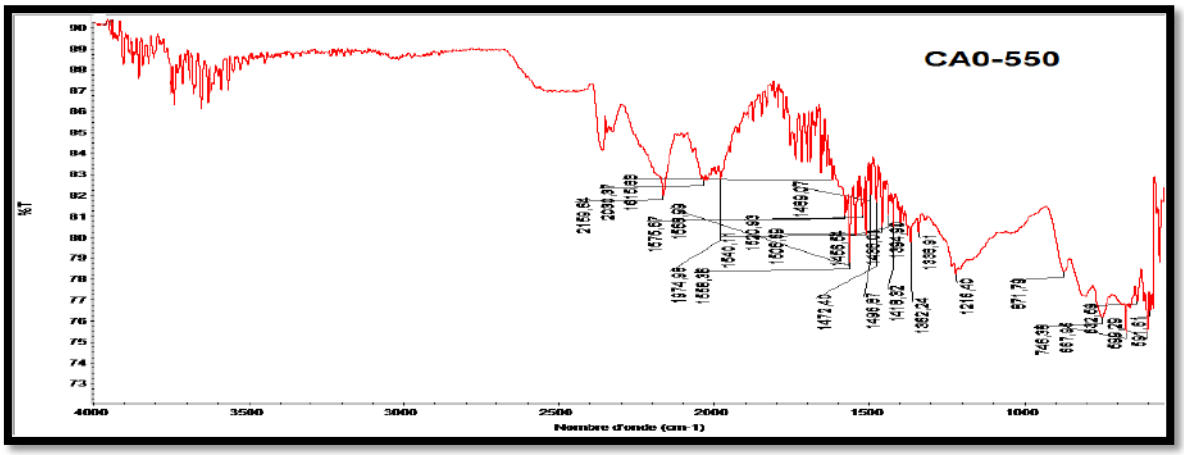
$$\Delta E = \acute{E} - E = h,\upsilon \qquad (3)$$

Où h est la constante de Planck.

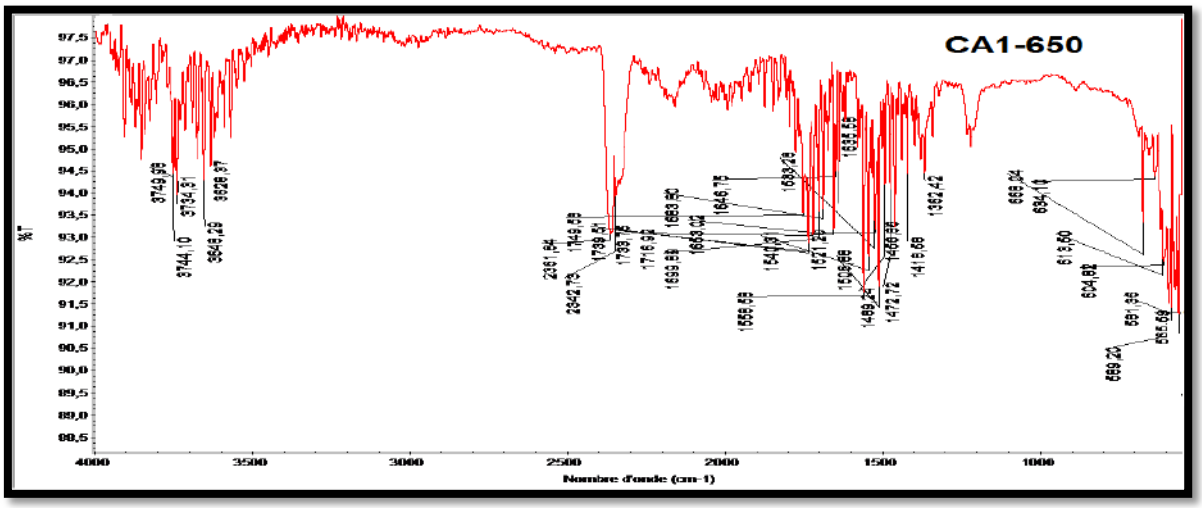
L' étude par spectrocopie-infrarouge (FTIR) (en transmission) des charbons actifs ont été effectuées sur un spectromètre HYPER IR SHIMADZU à la température ambiante (nombre d'onde compris entre 500 et 4000 cm^{-1}, résolution de 2 cm^{-1}). Des pastilles constituées d'un mélange de 1 mg de charbon actif et de 100 mg de KBr ont été pressées à 400 MPa, et séchées au four pendant 4 h à 0°C avant l'analyse.

1. **Les coquilles des noix:**

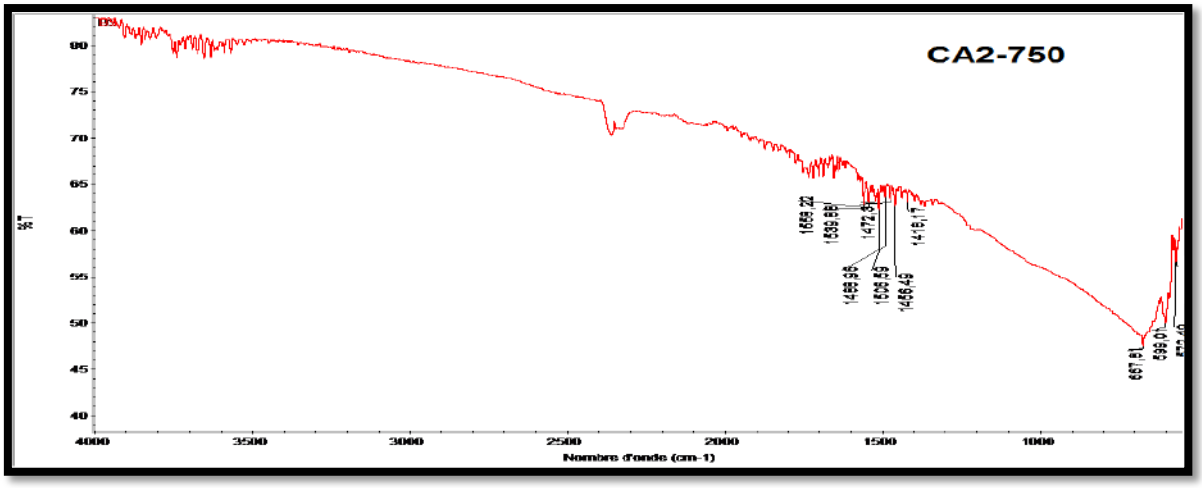
Échantillons (**CA0-CA1-CA2-CA3-CA4-CA5**)



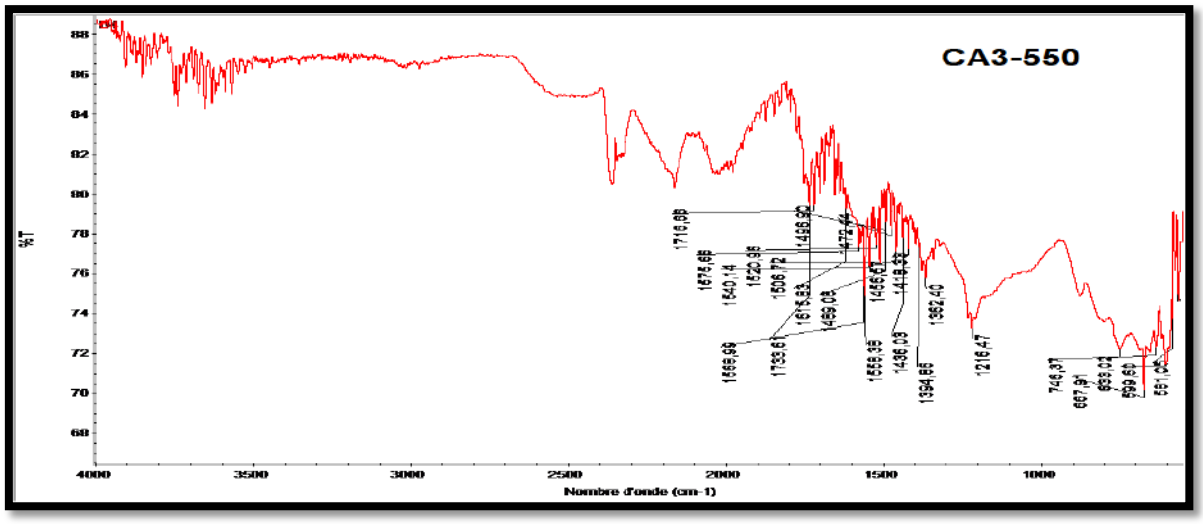
FigureIV7 : *Spectre Infrarouge (Ft-IR) de l'échantillon CA0*



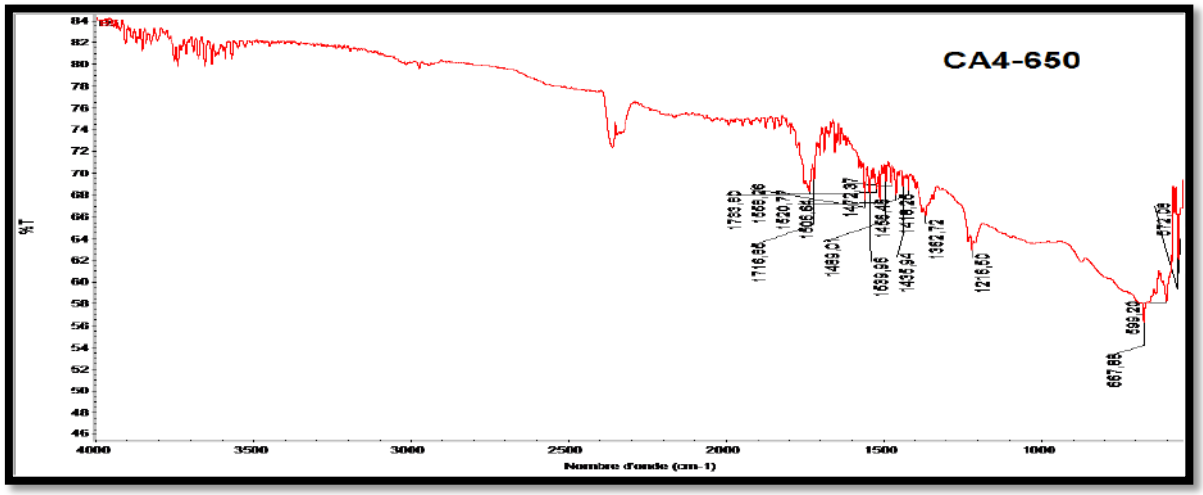
FigureIV8 : *Spectre Infrarouge (Ft-IR) de l'échantillon CA1*



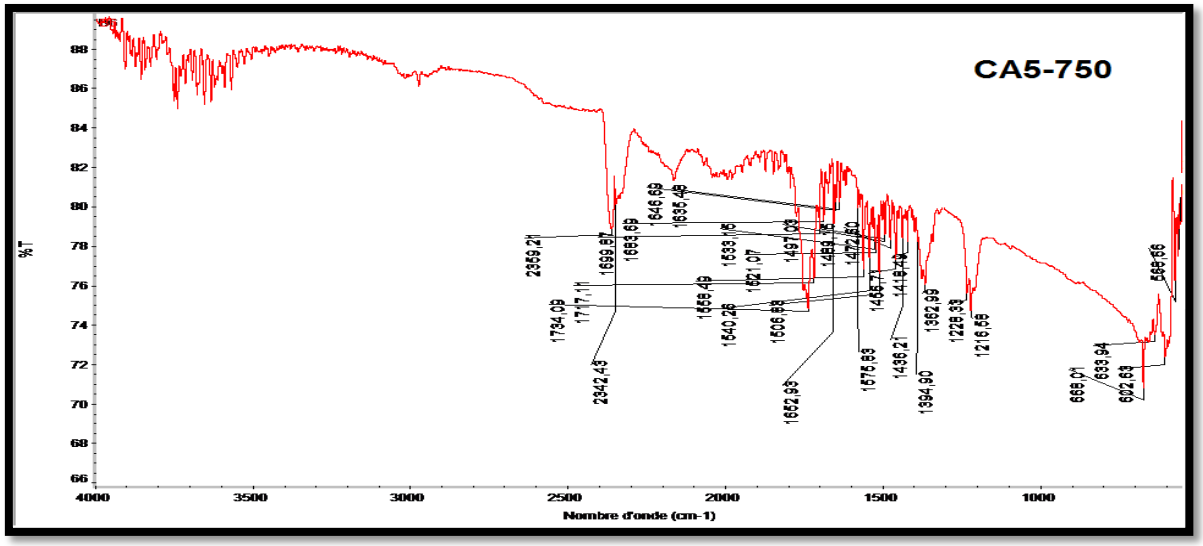
FigureIV9: *Spectre Infrarouge (Ft-IR) de l'échantillonCA2*



FigureIV10: *Spectre Infrarouge (Ft-IR) de l'échantillonCA3*



FigureIV11: *Spectre Infrarouge (Ft-IR) de l'échantillonCA4*



FigureIV12: *Spectre Infrarouge (Ft-IR) de l'échantillonCA5*

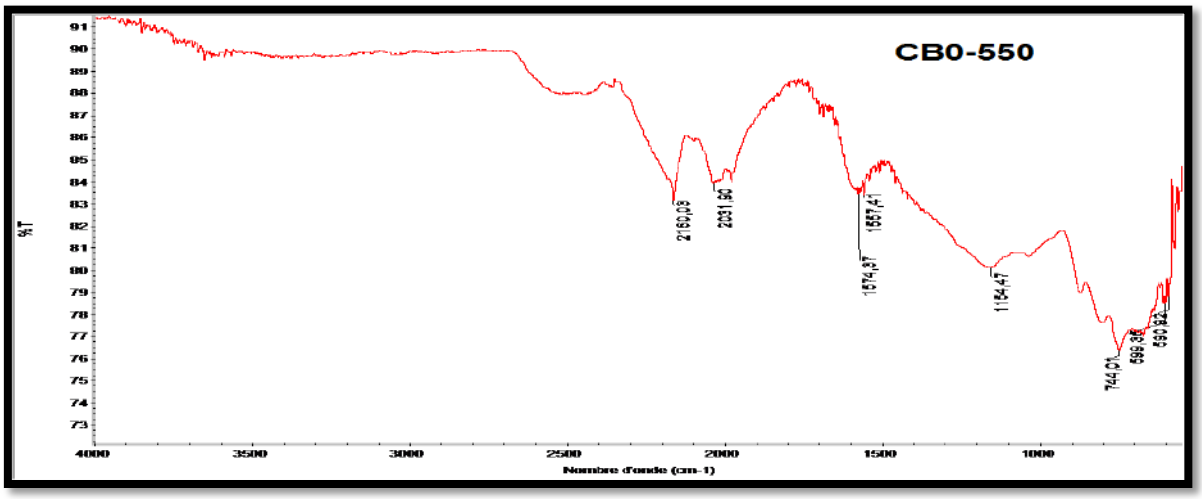
Tableau IV3:Caractéristiques des charbons actifs(**CA-CA'-CA0-CA1-CA2-CA3-CA4-CA5**)analysés par spectroscopie infrarouge (Ft-IR**)** [5-13].

Échantillons	Nombres d'ondes (cm-1)		Liaisons
	Dans ce travail	Dans la bibliographie	
CA	3392 2929	3300-3600 2800-3300	OH (vibrations de valence dans les hydroxyles, acides et phénols) C-H (vibration de valence dans les aliphatiques, oléfines et les aromatiques)
CA'	3384 large 2160 1418-1600 1150-1418 1361-1472 666.92-869	3300-3600 2100-2200 1450-1600 1050-1400 1315-1475 690-840	OH (vibrations de valence dans les hydroxyles, acides et phénols) C≡C dans les alcynes C=C dans les cycles aromatiques C-H dans les alcanes C-O dans les éthers, alcools et esters déformation angulaire C-H dans l
CA0	2160.03 2031.90 1574.37 1154.47 744.01	 2100-2200 1450-1600 1160-1000 690-840	 C≡C dans les alcynes C=C dans les cycles aromatiques C-O (éthers saturés) déformation angulaire C-H dans l
CA1	1557.83 1550.99 1455.93 666.80	1450-1600 1450-1000 1500-1480 690-840	C=C dans les cycles aromatiques Divers formules des groupes de surface de l'oxygène tels que : OH dans les phénols et les structures carboxyles, C-O-C dans les éthers, C=C dans les cycles aromatiques déformation angulaire C-H dans l
CA2	1557.99 1506.22 1456.21 666.92 603.96	 1450-1600 1650-1500 1450-1000 690-840	C=C dans les cycles aromatiques C=C (vibration de valence dans les cycles aromatiques) Divers formules des groupes de surface de l'oxygène tels que : OH dans les phénols et les structures carboxyles, C-O-C dans les éthers, déformation angulaire C-H dans l
CA3	2160 1575.51 1539.97 1520.75 1489 1361 1160.93 869.77 742.86	 2100-2200 1450-1600 1650-1500 1500-1480 1480-1430 1430-1360 1160-1000 690-840	C≡C dans les alcynes C=C dans les cycles aromatiques C=C (vibration de valence dans les cycles aromatiques) C=C dans les cycles aromatiques -CH3 et -CH2 (vibration de déformation dans les esters, hydrocarbures) Vibration de déformation O-H et C-H dans les hydroxyles, acides, phénols, oléfines et méthyles C-O (éthers saturés)

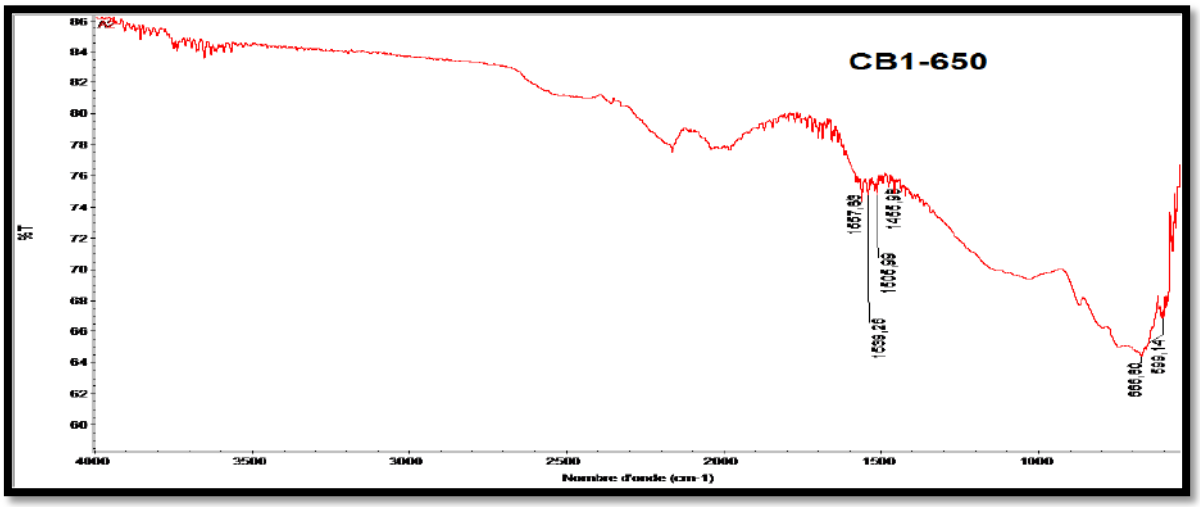
			déformation angulaire C-H dans l
CA4	1558.18 1539.87 1488.96 1472.28 1418.12 667.83	1450-1600 1650-1500 1480-1430 1450-1000 690-840	C=C dans les cycles aromatiques C=C (vibration de valence dans les cycles -CH3 et -CH2 (vibration de déformation dans les esters, hydrocarbures) Divers formules des groupes de surface de l'oxygène tels que : OH dans les phénols et les structures carboxyles, C-O-C dans les éthers, déformation angulaire C-H dans l
CA5	1558.16 1539.76 1456.41	1450-1600 1450-1600 1480-1430	C=C dans les cycles aromatiques C≡C dans les alcynes -CH3 et -CH2 (vibration de déformation dans les esters, hydrocarbures)

2. Les noyaux des dattes:

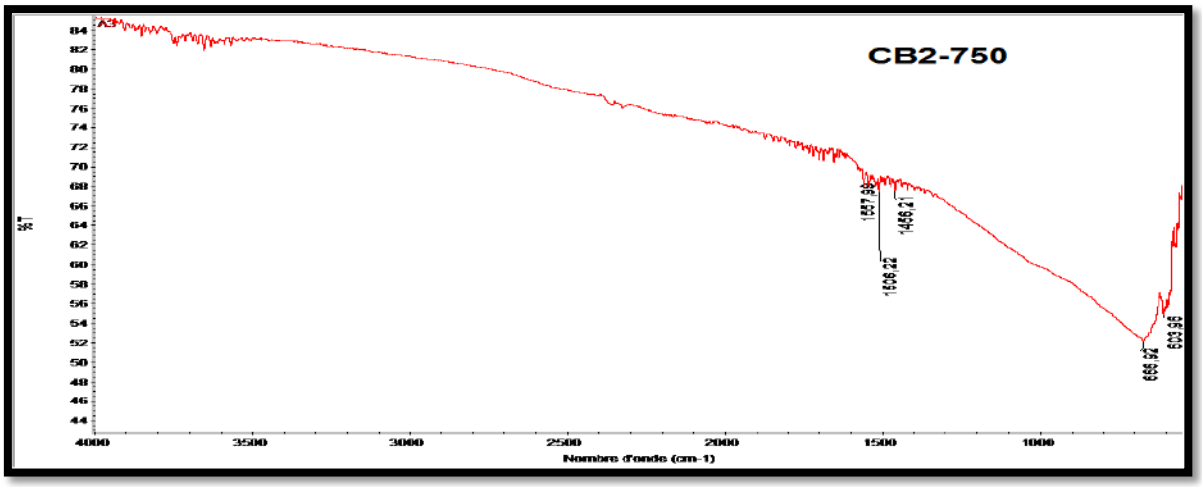
Échantillons (**CB0-CB1-CB2-CB3-CB4-CB5**)



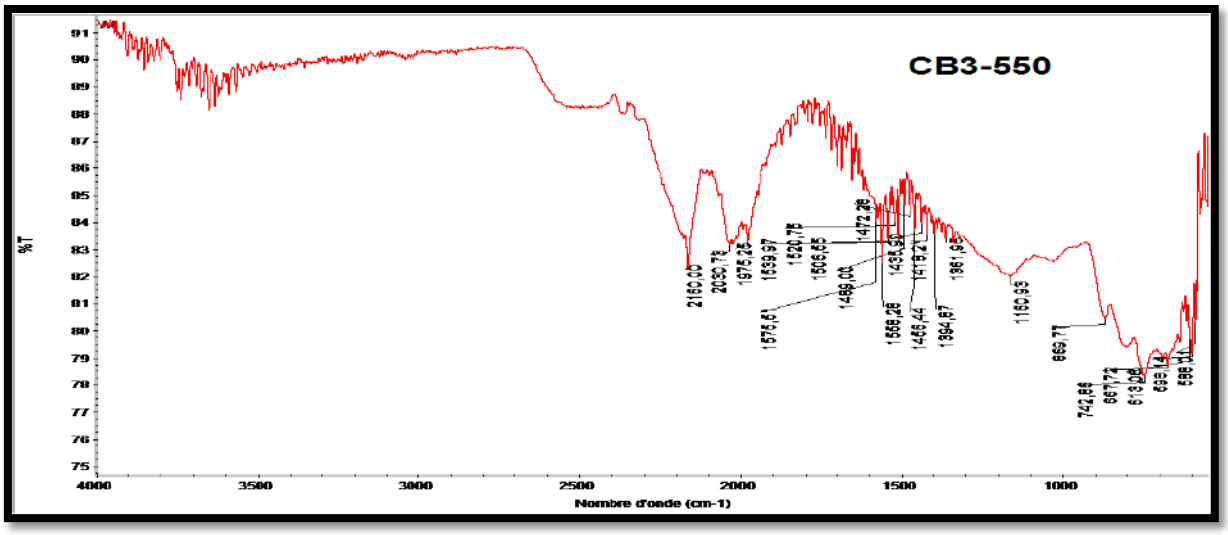
FigureIV13: *Spectre Infrarouge (Ft-IR) de l'échantillonCB0*



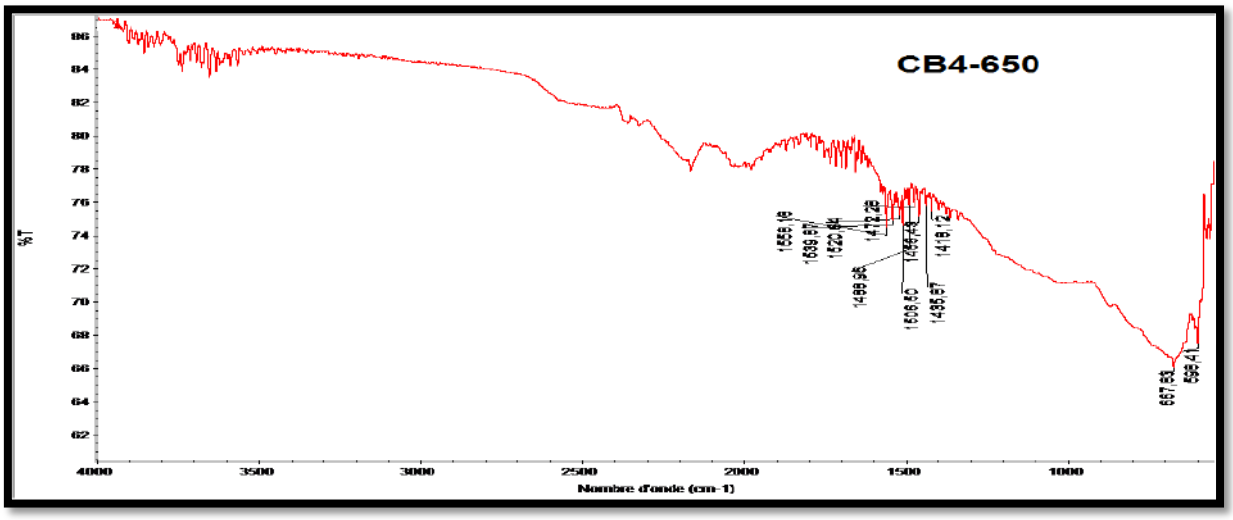
FigureIV14:*Spectre Infrarouge (Ft-IR) de l'échantillonCB1*



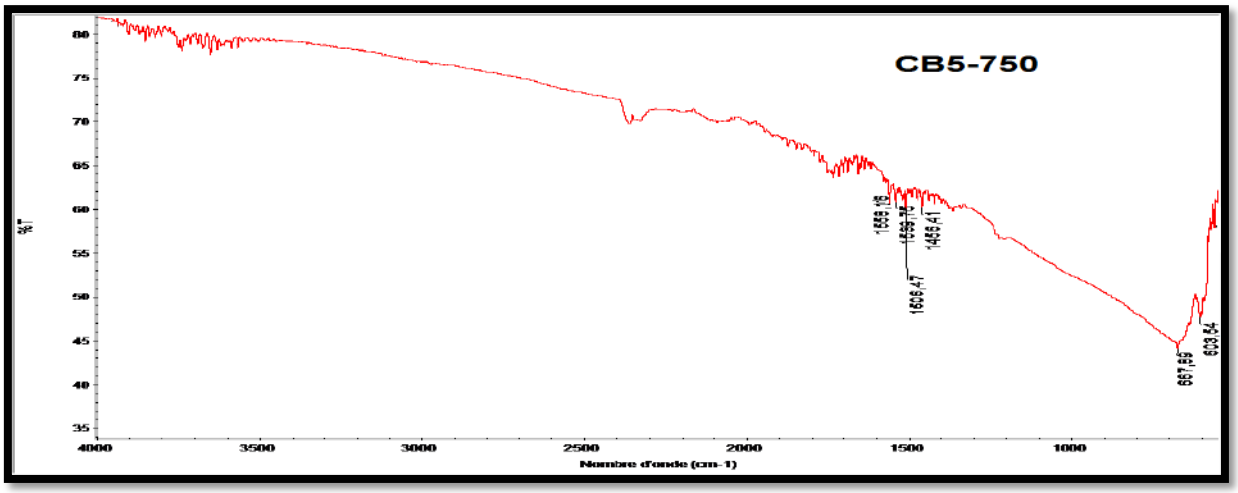
FigureIV15:*Spectre Infrarouge (Ft-IR) de l'échantion CB2*



FigureIV16:*Spectre Infrarouge (Ft-IR) de l'échantillonCB3*



FigureIV17:*Spectre Infrarouge (Ft-IR) de l'échantillonCB4*



FigureIV18:*Spectre Infrarouge (Ft-IR) de l'échantillonCB5*

Tableau IV4: Caractéristiques des charbons actifs(**CB-CB'-CB0-CB1-CB2-CB3-CB4-CB5**)analysés par spectroscopie infrarouge (Ft-IR**)** [5-13]

Échantillons	Nombres d'ondes (cm-1)		Liaisons
	Dans ce travail	Dans la bibliographie	
CB	3400 2923-2854 1745 871	3200-3600 2800-3000 1700-1725 690-840	OH pour les alcools et large pour les acides C-H dans les alcanes C=O dans les carbonyles et les acides carboxyliques déformation angulaire C-H dans l
CB'	3000-3700 large 2159.64 1745 1615-1699 1362-1472 667-871	3200-3600 2100-2200 1700-1725 1620-1680 1050-1400 1315-1475 690-840	OH pour les alcools et large pour les acides C≡C dans les alcynes C=O dans les carbonyles et les acides carboxyliques C-H dans les alcanes C-O dans les éthers, alcools et esters déformation angulaire C-H dans l
CB0	2159.64 2030.37	2100-2200 1770-1650	C≡C dans les alcynes Vibration de valence de C=O dans les

	1615.83 1489.07 1456.54 1216.4 667.96	1450-1600 1315-1475 1360-1430 1050-1400 690-840	carbonyles C=C dans les cycles aromatiques C-O dans les éthers, alcools et esters Vibration de déformation O-H et C-H dans les hydroxyles, acides, phénols, oléfines et méthyles C-H dans les alcanes déformation angulaire C-H dans l
CB1	2342.73 1749.53 1739.51 1699 1656 1520 1360 668.04	1770-1650 1780-1720 1900-1600 1698 1650-1500 1500-1480 1315-1475 690-840	Vibration de valence de C=O dans les carbonyles C=O (vibration de valence dans les anhydrides d'acides) C=O (vibrations de valence dans les substances carbonylées) COO (vibrations de valence de COO) C=C (vibration de valence dans les cycles Vibration de cycle (dans les aromates) C-O dans les éthers, alcools et esters déformation angulaire C-H dans l
CB2	1558.22 1472 1418	1450-1600 1315-1475 1450-1000	C=C dans les cycles aromatiques C-O dans les éthers, alcools et esters Divers formules des groupes de surface de l'oxygène tels que : OH dans les phénols et les structures carboxyles, C-O-C dans les ethers
CB3	1716.6 1575 1506 1489 1418 746	1780-1720 1650-1500 1500-1480 1450-1000 690-840	C=O (vibration de valence dans les anhydrides d'acides) C=C (vibration de valence dans les cycles Vibration de cycle (dans les aromates) C-O dans les éthers, alcools et esters Divers formules des groupes de surface de l'oxygène tels que : OH dans les phénols et les structures carboxyles,

			C-O-C dans les éthers, déformation angulaire C-H dans l
CB4	1733 1558.26 1489 1448.28 1362.72 1216.5 667	1780-1720 1650-1500 1500-1480 1430-1360 1450-1000 690-840	C=C (vibration de valence dans les cycles aromatiques) Vibration de cycle (dans les aromates) Vibration de déformation O-H et C-H dans les hydroxyles, acides, phénols, oléfines et méthyles Divers formules des groupes de surface de l'oxygène tels que : OH dans les phénols et les structures carboxyles, C-O-C dans les éthers, déformation angulaire C-H dans l
CB5	2359 1734 1683 1558.49 1497 1436 1448 1362 668	1770-1650 1780-1720 1900-1600 1500-1480 1450-1600 1480-1430 1430-1360 1050-1400 690-840	Vibration de valence de C=O dans les carbonyles C=O (vibration de valence dans les anhydrides d'acides) C=O (vibrations de valence dans les substances carbonylées) Vibration de déformation O-H et C-H dans les hydroxyles, acides, phénols, oléfines et méthyles C=C dans les cycles aromatiques -CH3 et -CH2 (vibration de déformation dans les esters, hydrocarbures) Vibration de déformation O-H et C-H dans les hydroxyles, acides, phénols, oléfines et méthyles C-H dans les alcanes déformation angulaire C-H dans l

Ces résultats montrent bien que la teneur en carbone dans nos charbon actif est très élevé cela confirme l'effet de la carbonisation dans l'étape de synthése de charbon.

On peut conclure que notre charbon contient des cycles aromatiques et des fonctions acides qui ont été crées par l'activation chimique par l'HCl ; ces dernières qui ont disparait sous l'effet de l'activation chimique..

II.4 Mesure de la surface spécifique

Dans la littérature, plusieurs adsorbats ont été proposés pour caractériser les solides microporeux [14], On retrouve notamment l'azote, le dioxyde de carbone, l'argon, l'hélium, le méthane et le benzène.

Parmi les gaz, l'azote à 77K est le plus fréquemment utilisé, l'avantage majeur de cette adsorbât étant qu'il peut couvrir une plage de pressions relatives allant de 10-8 à 1.

La surface spécifique ($m^2.g^{-1}$) représente la surface accessible par unité de masse, elle correspond à la somme de la surface interne des pores et de la surface externe des grains.

Les courbes d'adsorption-désorption ont été obtenues au sein du laboratoire de Matériaux, Environnement et Energie (université de gafsa) sur un appareil Micromeritics ASAP 2020 V4.03 (V4.03J), le dégazage s'est fait sous vide à la température ambiante 50 °C pendant 2 heures et enfin à 350 °C pendant 4 heures.

L'échantillon est placé sur le portoir, puis immergé dans un bain d'azote liquide (réfrigération). L'isotherme d'adsorption est obtenue par l'introduction séquentielle de quantités connues d'azote à la température d'ébullition de l'azote liquide (77 K) et sous pression atmosphérique ; on détermine alors la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression d'équilibre. Comme nous l'avons décrit dans l'étude bibliographique, le calcul de la surface spécifique peut être effectué selon la méthode BET. L'équation BET pour l'adsorption d'un gaz (l'azote dans notre cas) sur un solide permet de déterminer la surface spécifique de l'échantillon analysé.

On peut estimer aussi la surface spécifique de Langmuir selon l'équation suivante :

$$S_{Langmuir}(m^2/g) = P.Vm\ .N\sigma_m/\ RT \qquad (4)$$

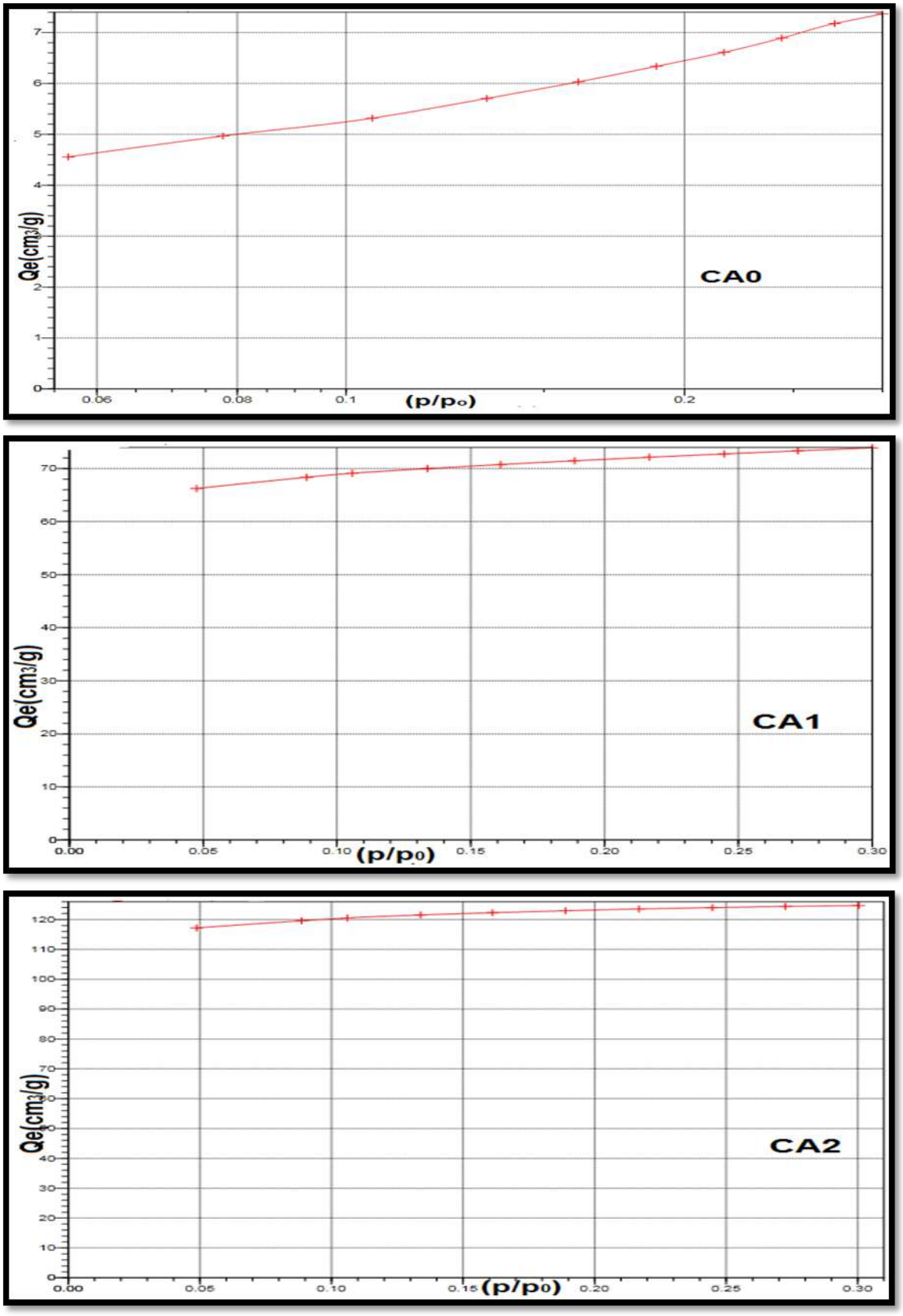
Pour l'azote, l'équation précédente doit s'écrire de la forme suivante :

$$S_{BET}(m^2/g)=4{,}357V_m(5)$$

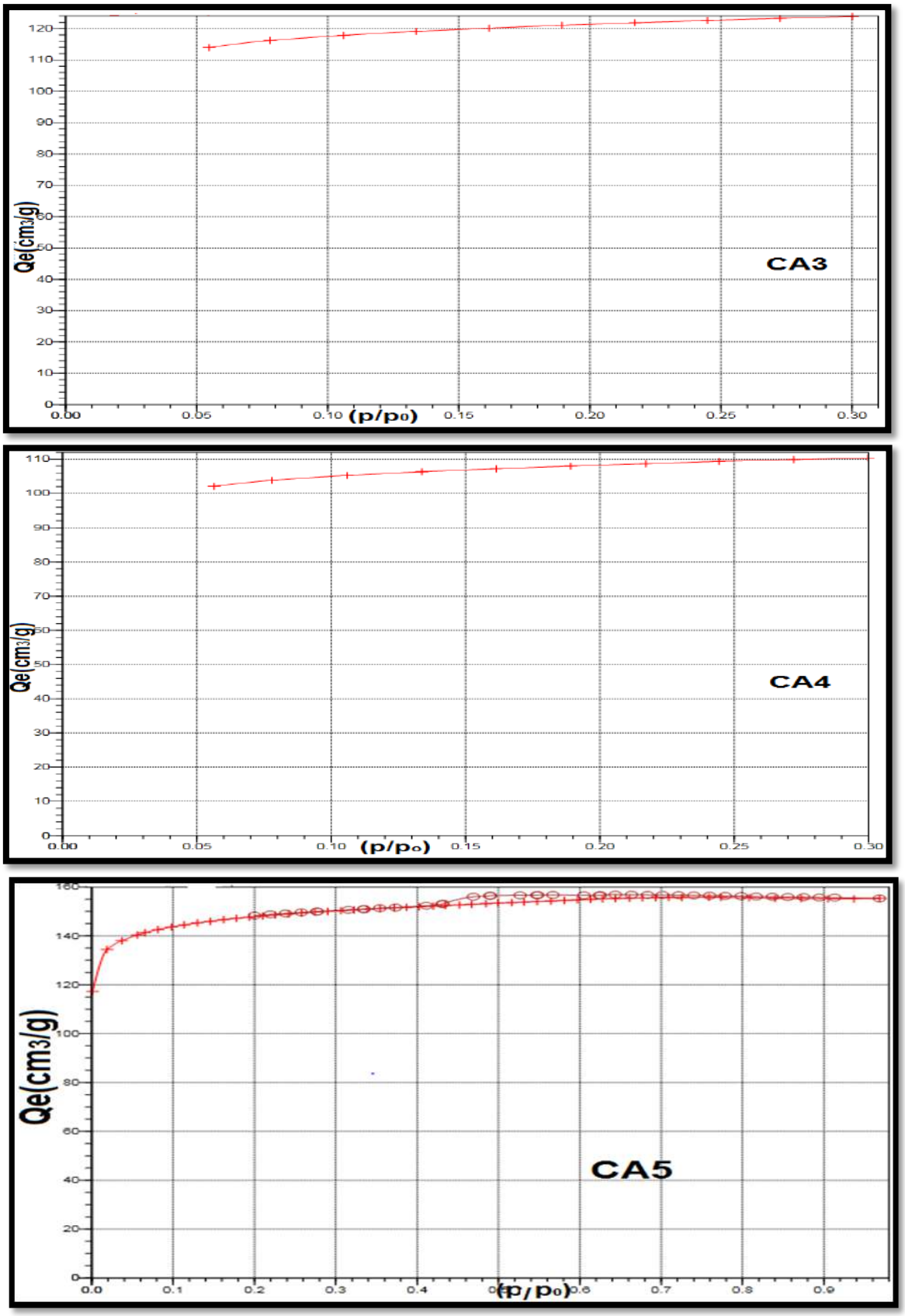
V_m : Le volume dans les conditions standards de pression et de température, de gaz nécessaire pour recouvrir la totalité du solide d'une couche mono-moléculaire de gaz (cm^3/g) ;

N : nombre d'Avogadro ;

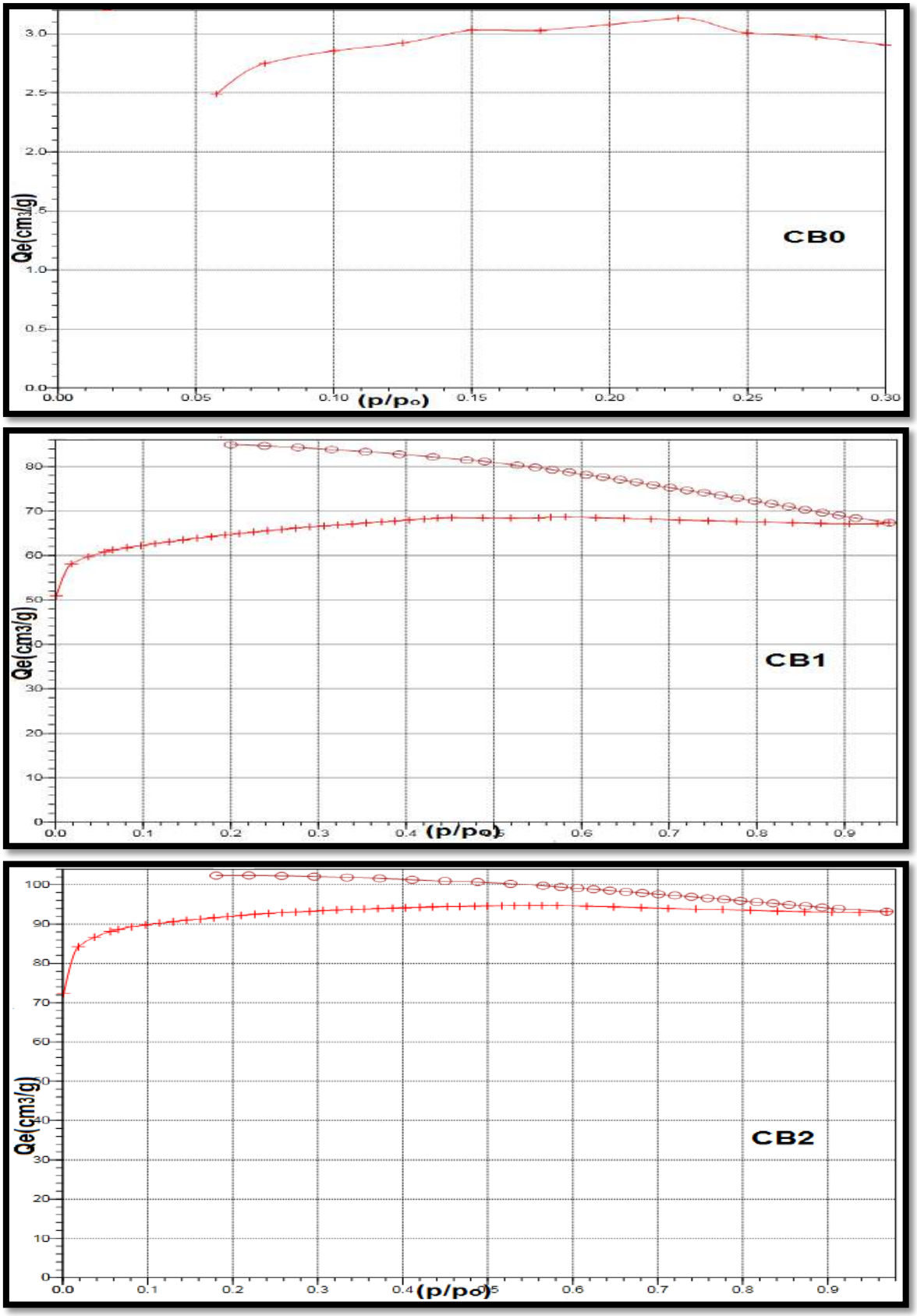
σ_m : La surface occupée par une molécule, dans le cas de l'azote, σ_m = 0,162 nm^2



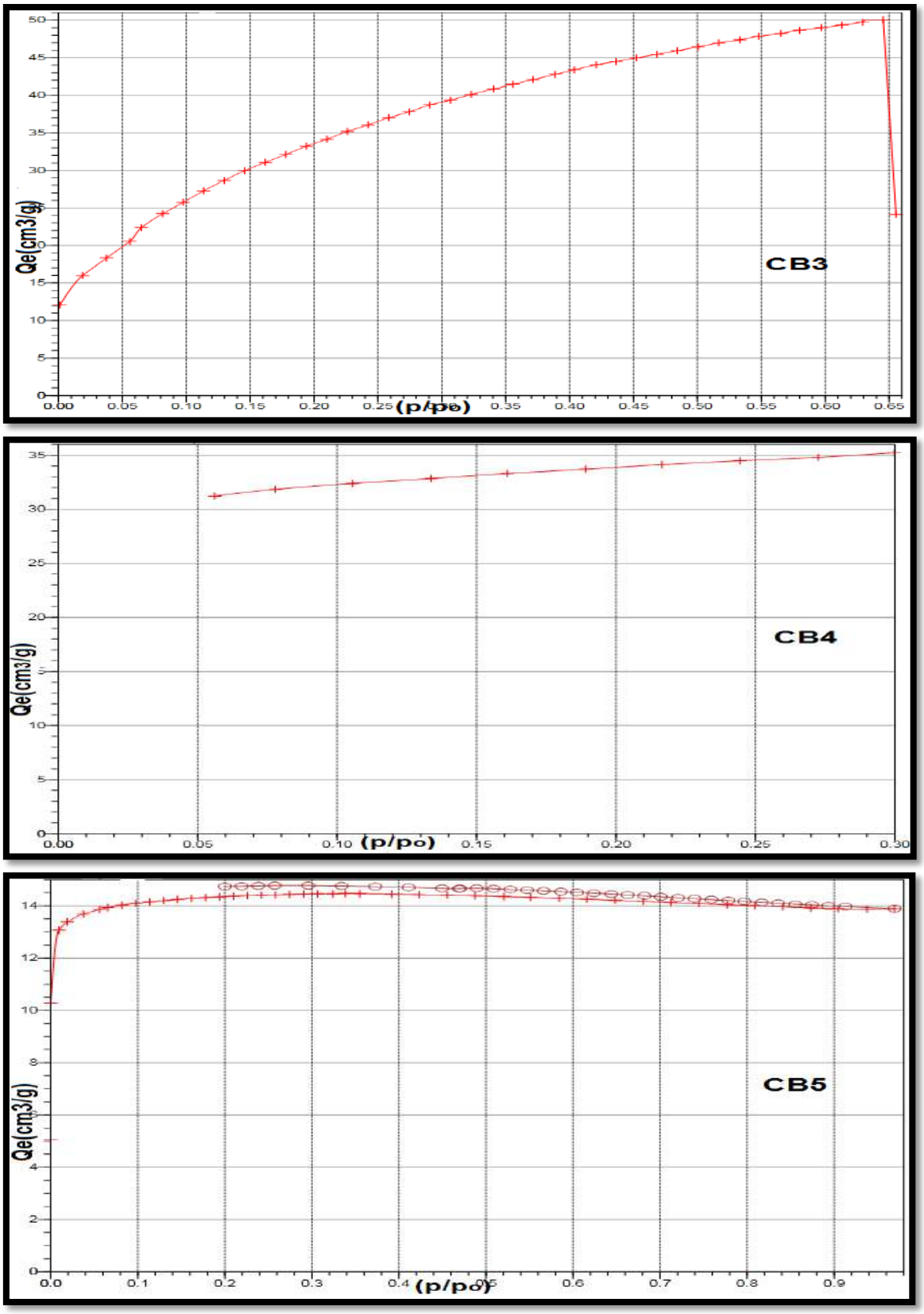
FigureIV19: *Isothermes d'adsorption de N_2 à 77 K sur charbons actifs "CA0;CA1;CA2" (Effet de la durée de pyrolyse"1h"à température 550;650et750°C sur la quantité adsorbée)*



FigureIV20: *Isothermes d'adsorption de N_2 à 77K sur charbons actifs "CA3;CA4;CA5" (Effet de la durée de pyrolyse"2h" à température 550;650 et750°C sur la quantité adsorbée)*



FigureIV21: *Isothermes d'adsorption de N_2 à 77 K sur charbons actifs "CB0;CB1;CB2" (Effet de la durée de pyrolyse"1h" à température 550;650et750°C sur la quantité adsorbée)*



FigureIV22: *Isotherme d'adsorption de N_2 à 77 K sur charbon actif "CB3;CB4;CB5" (Effet de la durée de pyrolyse"2h" à température 550;650et750°C sur la quantité adsorbée)*

D’après les figures IV19 à IV 22, nous pouvons Pour les coquilles des noix et les noyaux des dateémettre ce qui suit :

❖ Une augmentation de volume d’azote adsorbé en fonction de :

- la température de d’activation dans les mêmes conditions de carbonisation,
- la température de calcination,
- la durée de pyrolyse"1h, 2h" dans les mêmes conditions de carbonisation a la plupart des cas.
- Le débit d’azote et de dioxyde de carbone.

❖ Une augmentation de volume d’azote adsorbé CA1.CB1.CB2.CB5(phénomène d'adsorption) et apré on a un deuxième augmentation (phénomène de desorption)

❖ Par ailleurs, la quantité adsorbée par les coquilles des noix est toujours supérieure à celle adsorbée pour les noyaux des dattes dans les mêmes conditions de preparation.

Tableau IV5: Caractéristiques texturales calculées à partir des isothermes d'adsorption de N2 à 77,35 K pour les charbons actives:

Échantillons	***m(g)***	***Q(cm^3/g)***	***Surface spécifique (m^2/g)***	
			Langmuir	***BET***
CA0	0.0354	5.4092	37.9159	23.5473
CA1	0.0387	51.1440	329.6768	222.6400
CA2	0.0451	85.9558	550.9162	374.1828
CA3	0.0434	85.5262	550.1637	372.3127
CA4	0.0386	76.1929	490.1454	331.6829
CA5	0.0378	107.6232	660.6531	468.5053
CB0	0.0214	2.0772	/	9.0426
CB1	0.0325	47.6045	292.9411	207.2318
CB2	0.0526	64.4843	37.9159	280.7132
CB3	0.0312	29.3906	198.1436	127.9432
CB4	0.0477	24.3565	157.8526	106.0288
CB5	0.3412	14.6466	63.7594	42.1999

D’après le tableau IV5, nous en déduisons les observations suivantes :

- Dans les mêmes durée de pyrolyse"1h,2h"de préparation, on remarque que la surface spécifique de charbon actif augmente avec l’augmentation de la température de calcination;
- La différence entre la surface BET et la surface de Langmuir (cette différence est très grande), ceci est dû au fait que l’ensemble des composés mesurés sont des microporeux. L’équation de Langmuir nous donne la valeur de la quantité limite adsorbable qui correspond à la saturation de la surface. La valeur des deux méthodes indique la variation comparative de la surface spécifique en fonction des états d'activation;
- Dans les mêmes durée de pyrolyse"1h,2h"de préparation, on remarque que la quantité adsorbée par les charbons actif augmente avec l’augmentation de la température de calcination;
- La meilleurquantité adsorbée dont touts les échantillons est obtenue à CA5-750*'2h'* avec une capacité de 107.623 cm^3/g, et la faible capacité et de 2.077 cm^3/g pour l’échantillon CB0 -550*'1h'*.
  - ☒ *Les coquilles des noix: enter (*107.62 - 5.41cm^3/g*)*
  - ☒ *Les noyaux des dattes: enter (*64.48 - 2.077cm^3/g*)*
- Les surfaces spécifiques BETsont nettement plus importantes présentant des maximums de 468.51m^2/g est obtenue à CA5-750*'2h'*et minimum de 9.043m^2/g pour l’échantillon CB0 -550*'1h'*. respectivement pour les échantillons..
  - ☒ *Les coquilles des noix: enter (*468.51– 23.55m^2/g*)*
  - ☒ *Les noyaux des dattes: enter (*280.713- 9.043m^2/g*)*
- Les surfaces spécifiques Langmuirsont nettement plus importantes présentant des maximums de 660.653m^2/g est obtenue à CA5-750*'2h'* et minimum de 37.92m^2/g pour l’échantillon CB5 -550*'2h'*. respectivement pour les échantillons..
  - ☒ *Les coquilles des noix: enter (*660.65– 37.92m^2/g*)*
  - ☒ *Les noyaux desdates: enter (*292.94- 37.9m^2/g 2*)*
- La quantité adsorbée et la surface spécifique BET et la surface de Langmuir par les coquilles des noix et pour les noyaux des dattes dans les mêmes conditions à durée 2h de pyrolyse de preparation est toujours supérieurepour les échantillons qui preparée a 1h .[S_{BET}de CA*'1h'*< S_{BET}de CA*'2h'* et CB_{BET}*'1h'*< CB_{BET}*'2h'*]

- Par ailleurs, la quantité adsorbée et la surface spécifique BET et la surface de Langmuir par les coquilles des noix est toujours supérieure pour les noyaux des dattes dans les mêmes conditions de preparation.

II.5 La mesure de la capacité adsorbante d'un polluant organique dans un milieu aqueux.

II.5.1 Caractérisation par adsorption du phenol:

Nous utilisons le phénol comme adsorbat pour déterminer la surface spécifique apparente de nos échantillons.

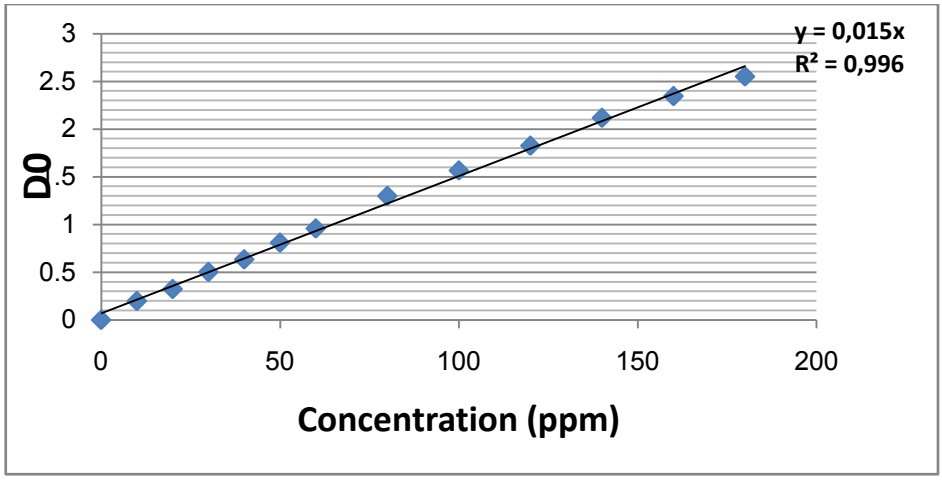
La présence du phénol et de ses dérivés dans l'environnement provient des eaux usées rejetées par divers industries telles que les raffineries d'huiles et de pétrole, les usines chimiques, les manufactures d'explosifs, de production de résines phénoliques, les usines de cokéfaction, les usines à gaz, les distilleries de goudrons, les centrales thermiques.

Selon les normes américaines, la législation française, et le comité des experts de l'OMS la concentration limite du phénol dans l'eau potable est de (ppb) ou ($\mu g \cdot l^{-1}$).

Elle est de l'ordre de (ppm) ou ($mg.l^{-1}$) pour les eaux de rejets. La combinaison du phénol avec du chlore même à des teneurs extrêmement faibles dans l'eau conduit à l'apparition de chlorophénols qui provoquent des odeurs et des goûts désagréables [15].

II.5.2 Dosage des solutions du phénol (Détermination de la concentration en phénol en solution)

Une solution mère de phénol avec une concentration de 1000 ppma été préparée en mélangeant une quantité appropriée de phénol solide avec l'eau distillée. La solution mere a été convenablement diluée par l'eau distillée aux concentrations (90.200.300.500.700.900.1000 ppm).



FigureIV23: *Courbe d'étalonnage du phénol dans une solution aqueuse à 270 (nm).*

Une courbe d'étalonnage des absorbances en fonction des concentrations en phénol a été obtenue en employant les solutions du phénol de concentrations comprises entre 10 et 180 (ppm). Les données expérimentales rapportées dans la FigureIV23 indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation R^2 = 0,999.

II.5.3 Protocole expérimental d'adsorption:

Ainsi, l'adsorption du phénol (Aldrich, pureté ≥ 85 %) a été étudiée sur nos échantillons de charbon actif. Des études d'adsorption ont été réalisées dans des tubes à essais par l'utilisation de 0.5 mg de charbon actif introduit dans 20 ml de solution de phenol avec différentes concentrations initiales dans la gamme 90 - 1000 ppm.

Le pH des suspensions est pH = 7 ±0.5, le temps de contact entre le phénol et le charbon active gardé dans tous les expériences par 2h, la température d'adsorption est 25 ±2 °C, Une agitation vigoureuse par un barreau magnétique à 350 tour/min permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution.

La filtration a été réalisée par l'utilisation d'un entonnoir remplié par le coton, les suspensions ont été conservées dans des tubes spéciaux. Après la filtration on a vérifié que le filtrat est clair. Les concentrations à l'équilibre (résiduel) de phénol ont été déterminées par spectrophotométrie à 270 *nm*.

La quantité adsorbée en phénol par une gramme de charbon actif (qe) a été calculés par l'utilisation de l'équation (6).

$$q_e = \frac{(c_0 - c_{eq})v}{m_{CA}} \qquad (6)$$

- **qe** est la quantité adsorbée sur le charbon actif par g de charbon actif (mol/g).
- **Ceq** est la concentration de l'espèce qui s'adsorbe à l'équilibre (mol (ou g)/L).
- **Co** est la concentration initiale de l'espèce (mol (ou g)/L).
- **V** est le volume de solution introduit au départ (L).
- **mCA** est la masse de charbon actif (g).

A/Modèle de Langmuir:

Langmuir [16] fut le premier à proposer une relation entre la quantité d'un gaz adsorbé et sa pression d'équilibre. Langmuir définit l'équilibre d'adsorption comme un processus dynamique entre les molécules arrivant à la surface et celles quittant la surface.

L'isotherme peut être modélisée par l'Equation:

$$q_e = \frac{q_{max}.K.C_e}{1+K.C_e} \quad (7)$$

Avec:

- **qe** est la quantité adsorbée par masse d'adsorbant en (mol/kgCA) de charbon actif.
- **Ce**est la concentration à l'équilibre dans la phase fluide en ($mol.m^{-3}$)
- **K** est une constante qui décrit l'énergie d'adsorption, c'est la constante de Langmuir ($m^3.mol^{-1}$). Elle dépend de la température et donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée et plus l'affinité est forte.
- **qmax** est la quantité maximale pouvant être adsorbée sur une masse donnée de solide et signifie une occupation totale des sites d'adsorption (mol/kgCA).

B/Modèle de Freundlich:

L'isotherme d'adsorption de Freundlich [17] repose sur l'équation empirique suivante :

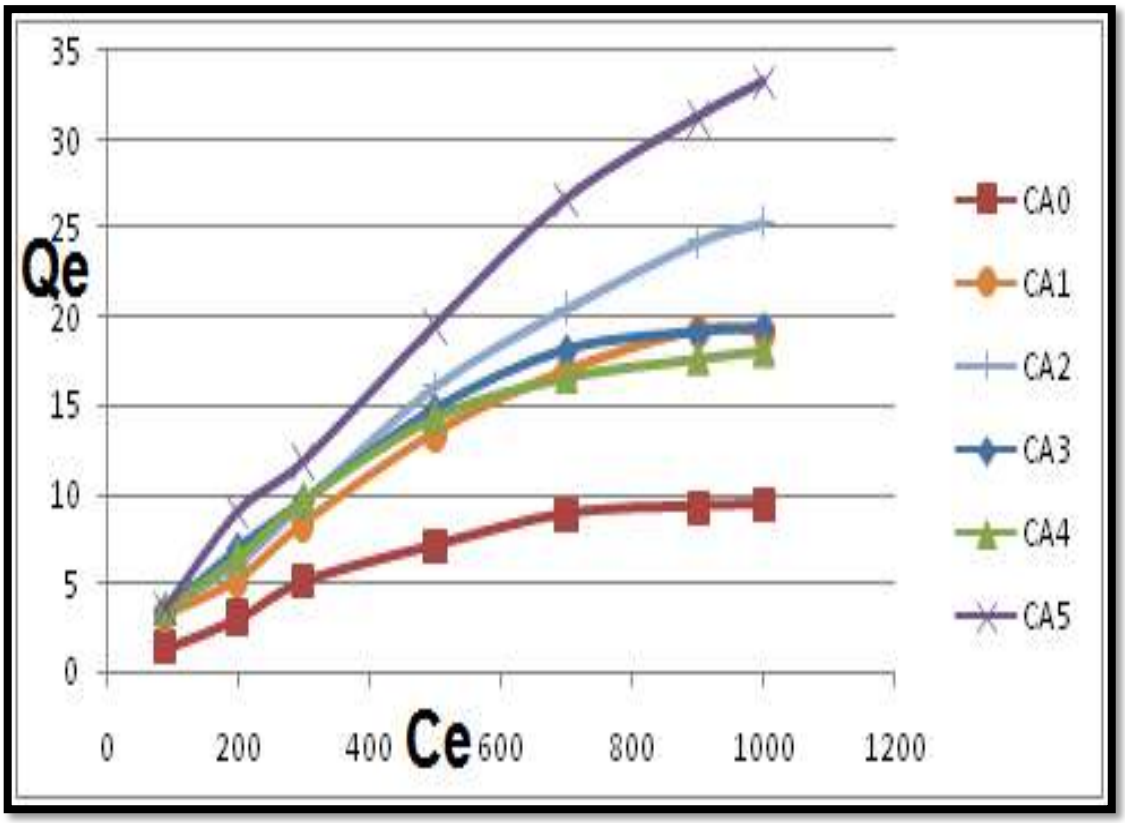
$$q_e = K.C_e^{1/n} \quad (8)$$

- $\mathbf{q_e}$: Capacité d'adsorption.
- **n** : Constante dépendant de la constante énergétique de distribution numérique des sites.

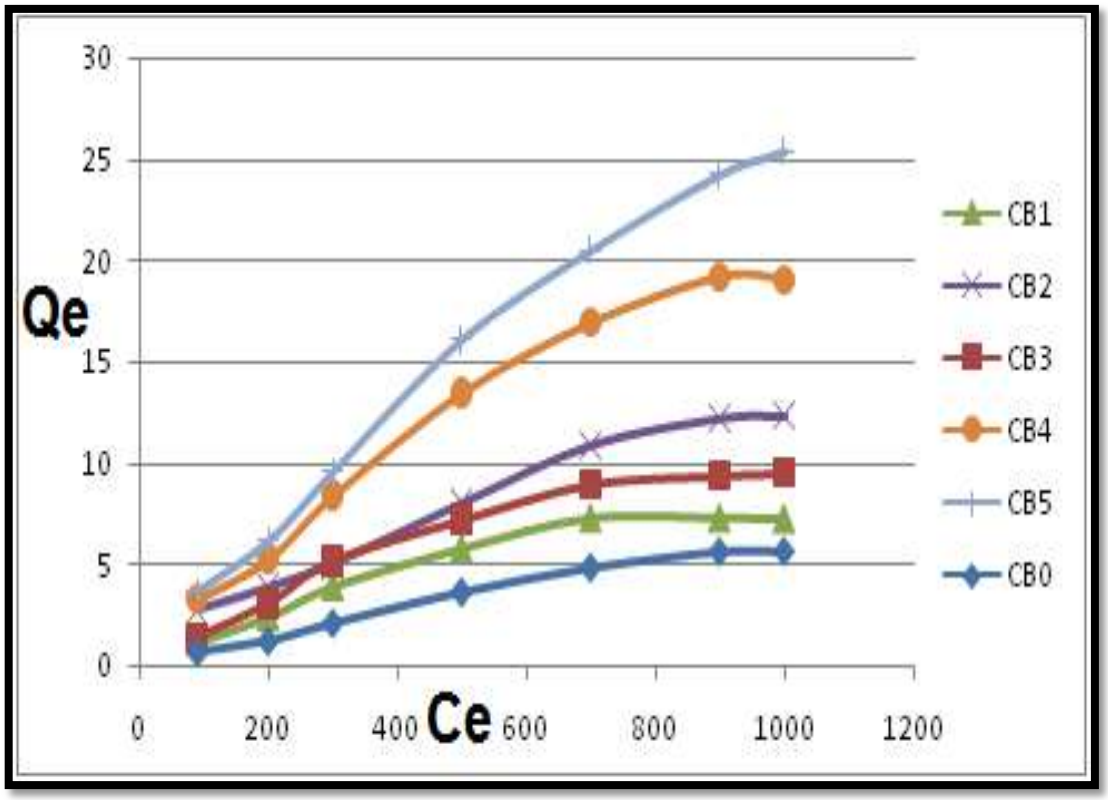
Les constantes K et n dépendent de la nature du soluté et du charbon actif utilisé Cette isotherme présente une singularité lorsque n< 1 : sa pente à l'origine est infinie[18].

II.6 Type d'adsorption :

Les Figures (IV24;IV25) représenté les isothermes d'adsorption sur les charbons actifs du phénol en solution aqueuse obtenue expérimentalement. Ces isothermes sont de type L suggérant que l'adsorption se produit sur des sites spécifiques formant une monocouche, ce type caractéristique de l'adsorbant microporeux [19].



FigureIV24:*Isothermes expérimentales d'adsorption du phénol sur lescharbons actifs (coquilles des noix**)** a (550.650et750 °C; 1et2 h)*



FigureIV25:*Isotherme sexpérimentales d'adsorption du phénol sur lescharbons actifs(noyaux des datte**s)** a (550.650et750 °C; 1et2 h***)***

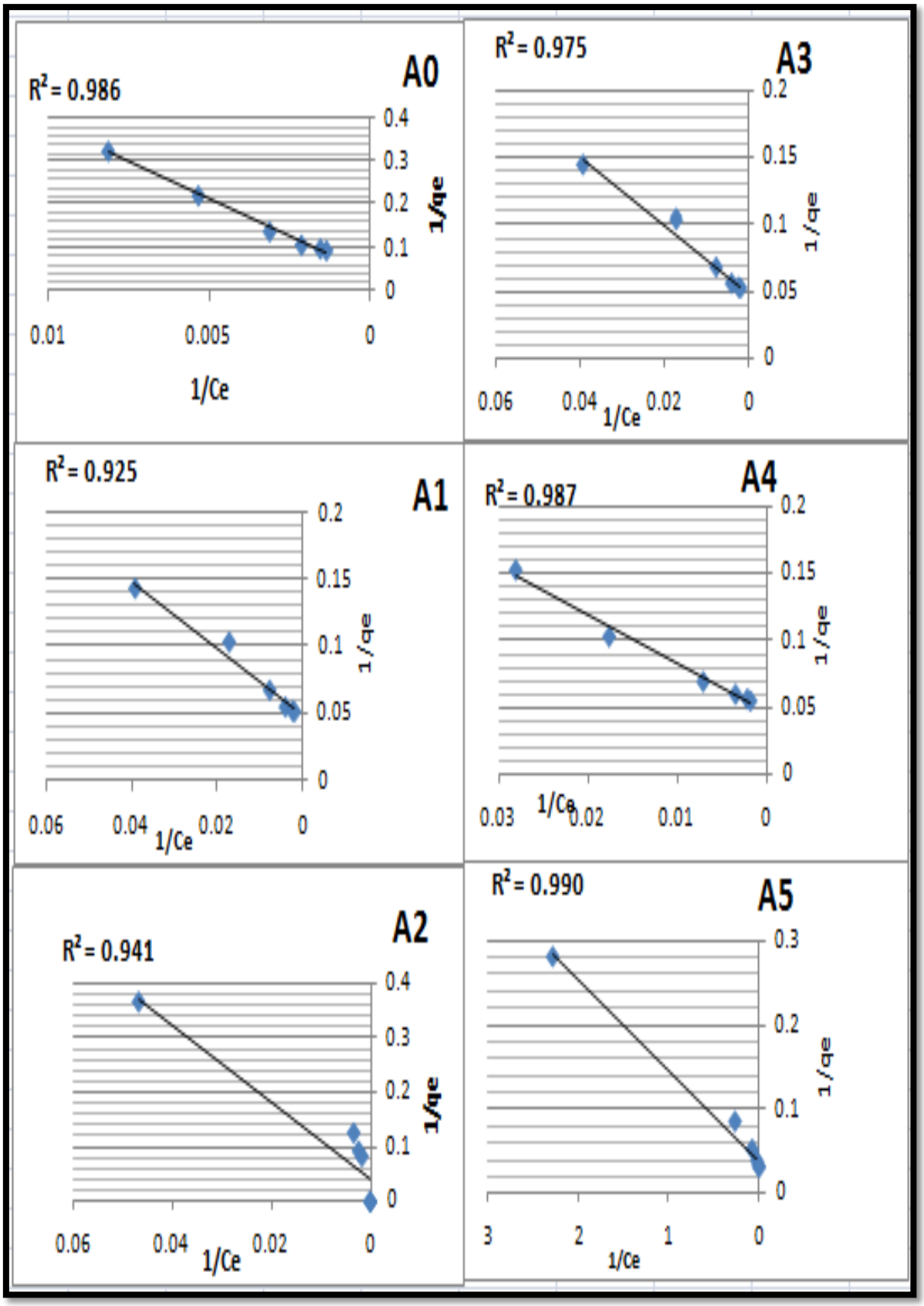
II.7 Modélisation des isothermes:

La simulation par le modèle de Langmuir L donne un bon accord où la gamme de coefficient de régression est entre 0.925 et 0.997 (Tableau IV6). Les Figures (IV26;IV27) donne la représentation graphique de l'isotherme d'adsorption simulée par le modèle de Langmuir. A titre de rappel, l'équation de Langmuir est basée sur la fixation d'une couche monomoléculaire d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant. En appelant Qe la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant, Qm est la capacité d'adsorption du solide (capacité de la monocouche) et Ce étant la concentration résiduelle du soluté à l'équilibre, on obtient les relations définies dans la partie théorique.

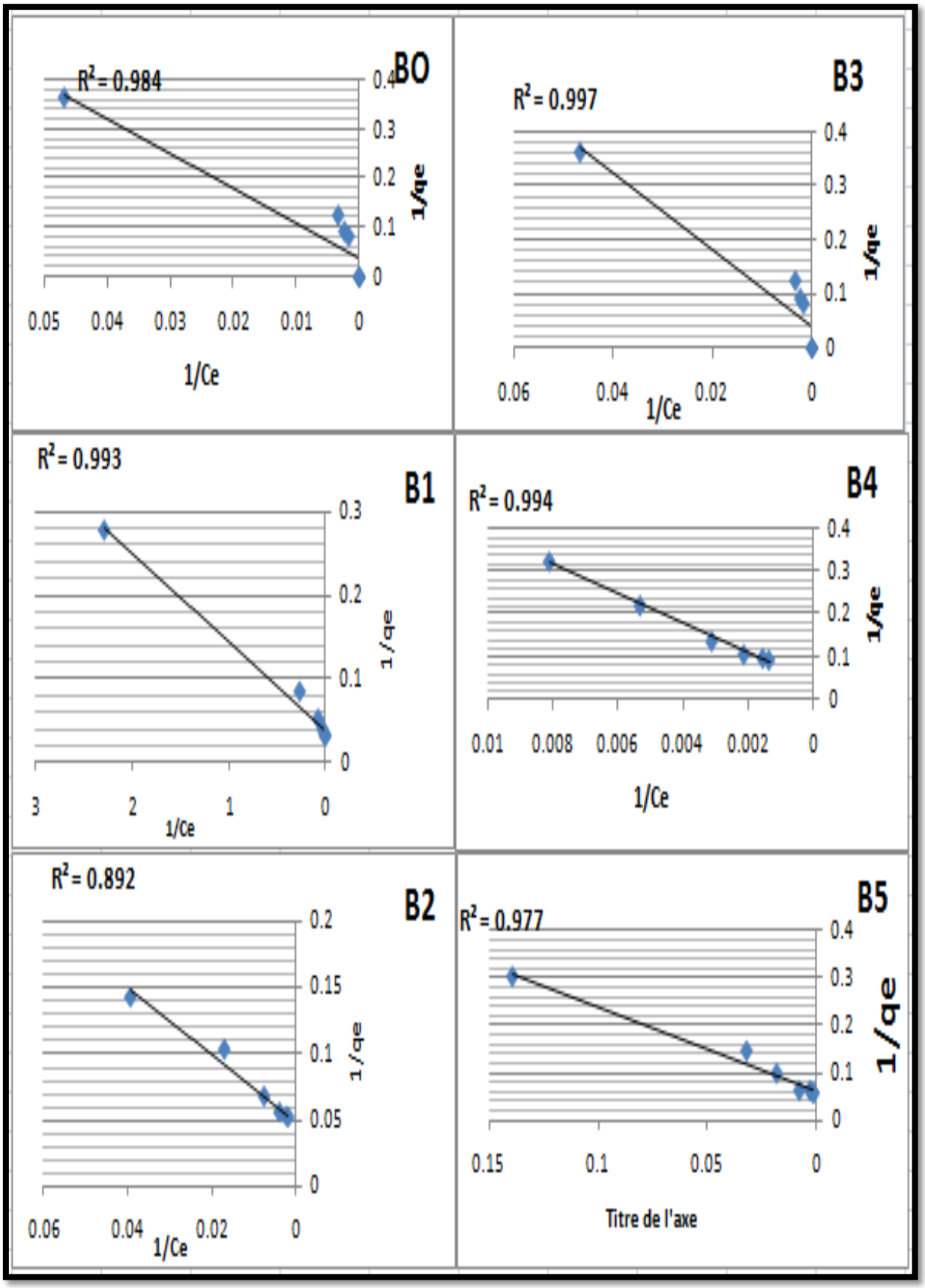
La surface spécifique apparente ($m^2.g^{-1}$) est calculée par la méthode de Giles & Nakhwa s'il y a un liquide comme adsorbat :

$$SSA=q_mN_AA_m(9)$$

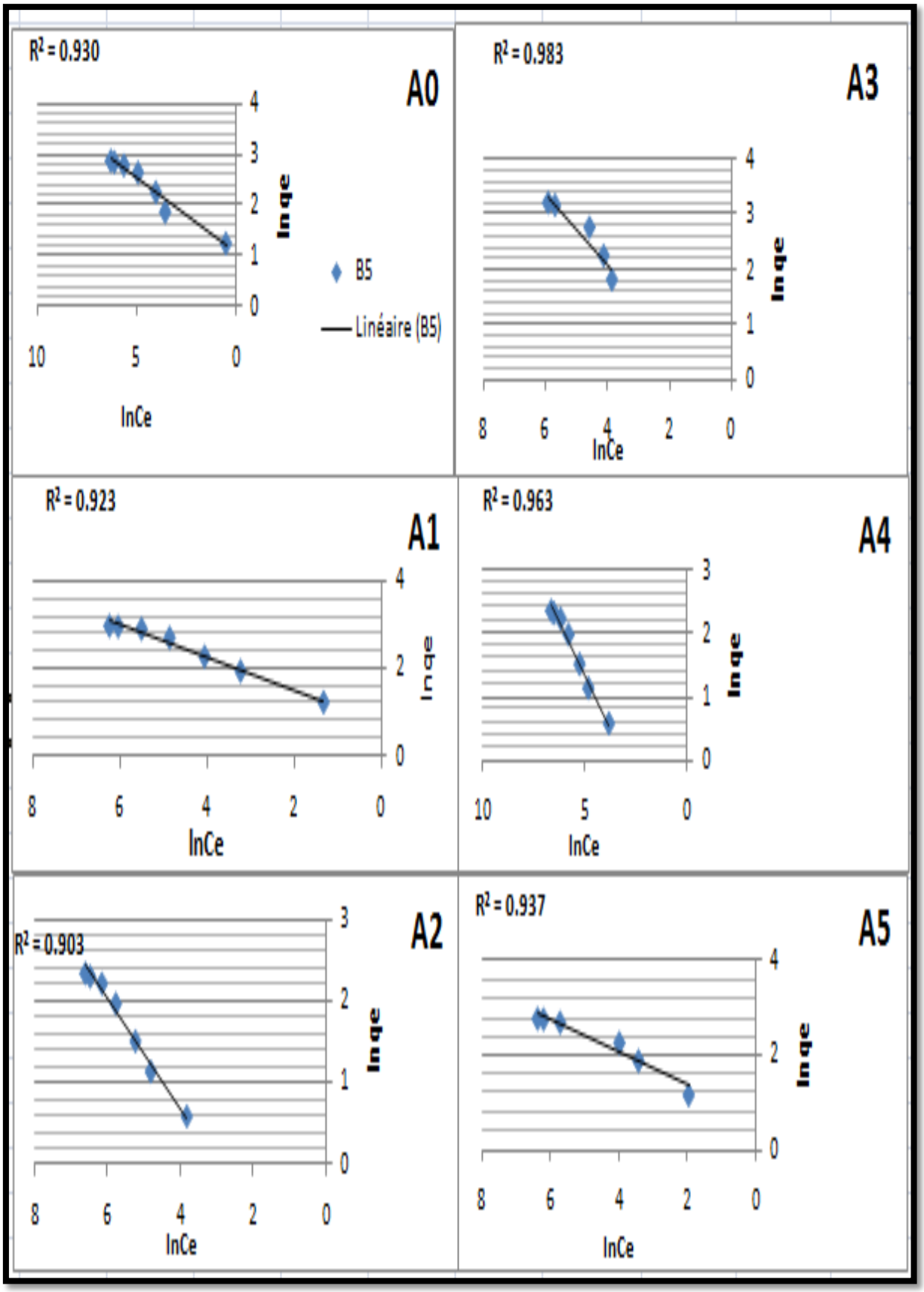
SSA: surface spécifique apparente ($m^2.g^{-1}$) ; qm: Capacité d'adsorption maximum (Cadm) max ($mg.g^{-1}$); NA : Nombre d'Avogadro 6.023×10^{23} (mol^{-1}); Am : L'aire moléculaire, phénol ($52,2.\ 10^{-20}\ m^2.mol^{-1}$) [20].



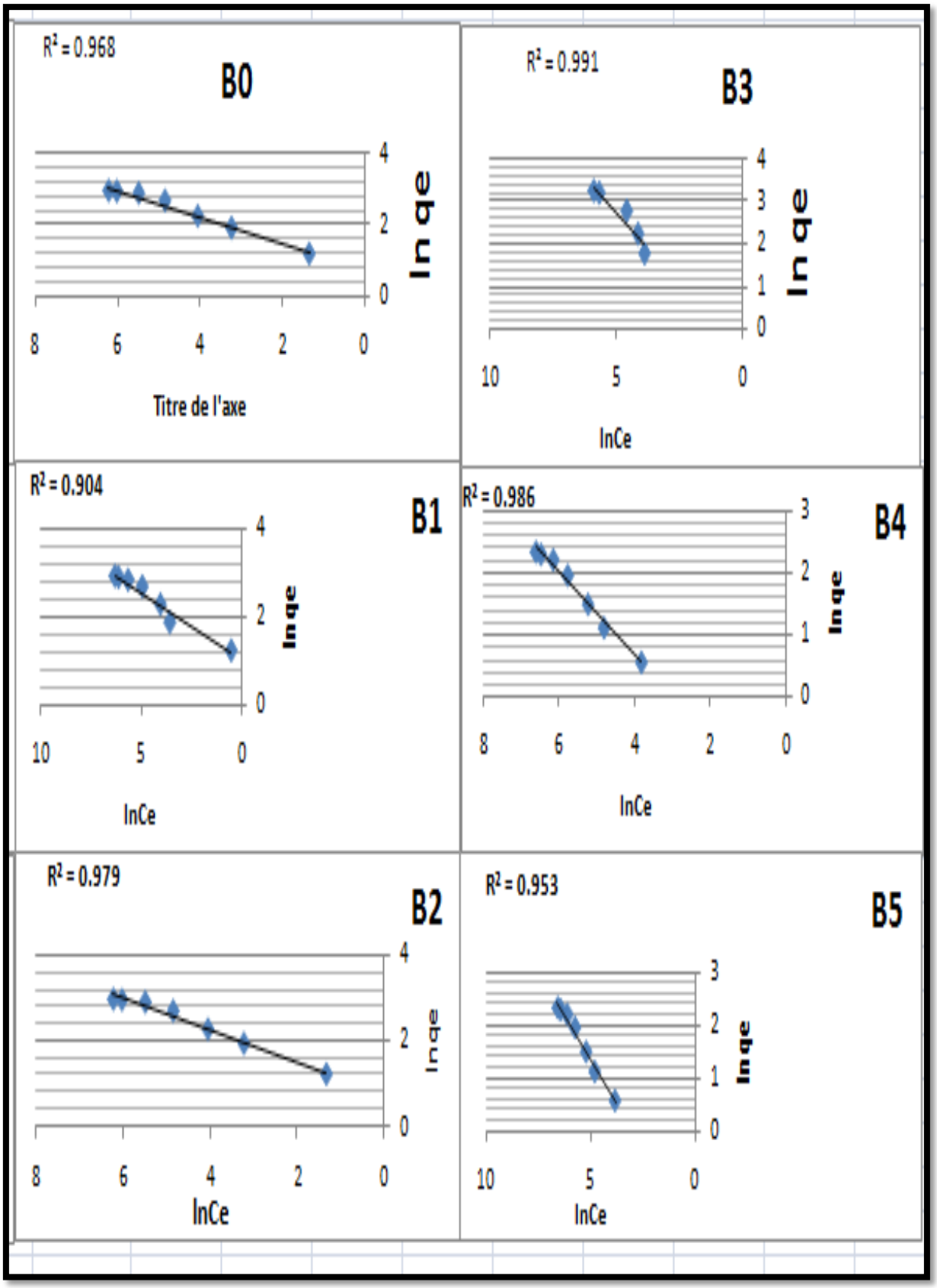
FigureIV26: *Isothermes expérimentales d'adsorption simulée par à le modèle de Langmuir du phénol sur les charbons actifs (coquilles des noix).*



FigureIV27: *Isothermes expérimentales d'adsorption simulée par à le modèle de Langmuir du phénol sur les charbons actifs (noyaux des dattes).*



FigureIV28: *Isothermes expérimentales d'adsorption simulée par à le modèle de Freundlich du phénol sur les charbons actifs (coquilles des noix).*



FigureIV29: *Isothermes expérimentales d'adsorption simulée par à le modèle de Freundlich du phénol sur les charbons actifs(noyaux des dattes).*

Les constants de Langmuir et Freundlich des isothermes d'adsorption du phénol sur les charbons actifs étudiées donné dans le tableau IV6.

Tableau IV6: Les constants de Langmuir et Freundlich et les surfaces spécifiques des isothermes d'adsorption du phenol:

	Langmuir				*Freundlich*		
ACS	q_m*(mg/g)*	K_L*(l/mg)*	R^2	*SSA*(m^2/*g)*	*n*	K_F	R^2
CA0-550	30.30	0.0009	0.986	101.23	0.663	O.1599	0.930
CA1- 650	20.83	0.0203	0.925	69.59	0.668	0.3409	0.923
CA2 -750	32.83	0.287	0.941	107.76	0.639	0.6466	0.903
CA3 -550	20,83	0,0189	0,975	69.588	0,368	0.4607	0,983
CA4 -650	21.73	0,0127	0,987	72.59	0,301	0.353	0,963
CA5 -750	26.31	0,358	0,990	87.89	0.259	0.106	0,945
CB0 -550	20.408	0.00044	0.984	68.17	0.950	0.0104	0.968
CB1 -650	19.60	0.00103	0.993	65.479	0.616	0.133	0.904
CB2 -750	25	0.0056	0.892	83.51	0.659	0.178	0.979
CB3 -550	20.83	0.00088	0.997	69.58	0.708	0.0746	0.991
CB4 -650	24.39	0.0011	0.994	81.48	0.676	0.130	0.986
CB5 -750	15.62	0.0355	0.977	52.199	0.349	1.94	.953

La meilleure capacité maximale dont touts les échantillons est obtenue à CA2-750 avec une capacité de 32.258 mg/g, et la faible capacité et de 15.62 mg/g pour l'échantillon CB5 -750.

- ☒ *Les coquilles des noix: enter (32.25 - 20.83*mg/g*)*
- ☒ *Les noyaux des dattes: enter (26.5 - 15.62*mg/g*)*

Les surfaces spécifiques sont nettement plus importantes présentant des maximums de 107.76 m²/g et minimum de 52.199 m²/g respectivement pour les échantillons. On remarque que les surfaces spécifiques varient légèrement avec l'élévation du taux d'imprégnation.

- *Les coquilles des noix: enter (107.76 – 69.58*m^2/g*)*
- *Les noyaux des dattes: enter (83.51 - 52.199*m^2/g*)*

II.8 Effet de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption:

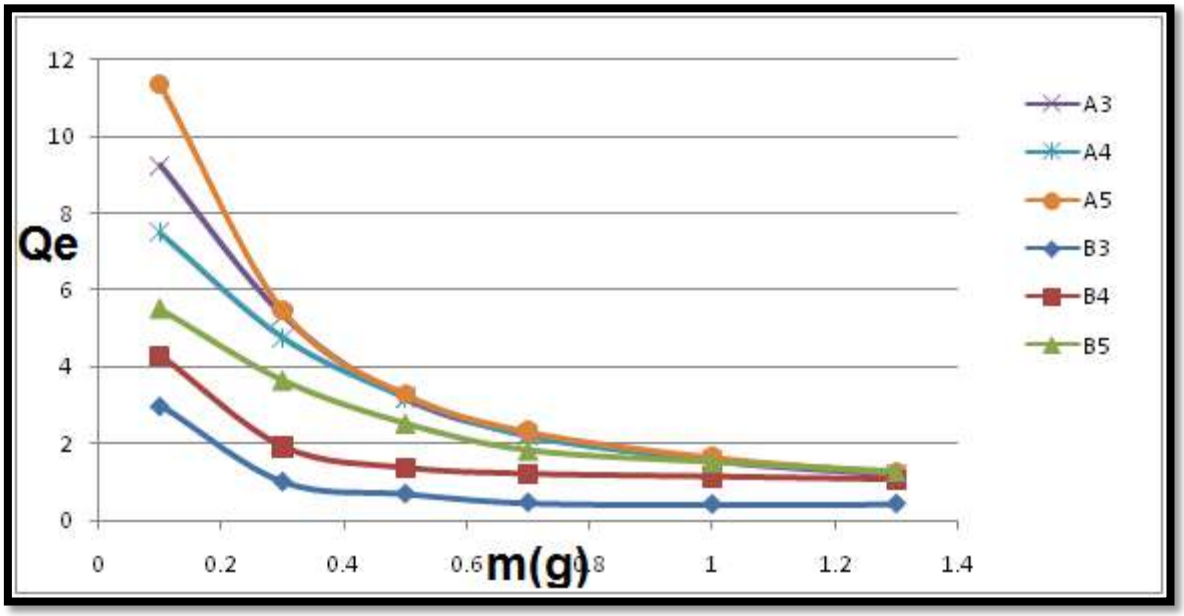
II.8.1 Effet de la masse d'adsorbant:

L'étude de l'influence de la masse des charbons (CA3, CA4, CA5 ,CB3,CB4,et CB5), sur le phénomène d'adsorption, on utilise différentes masses de différents charbons actifs 0.1 à 1.3 g dans un volume de 10 ml de phénol.

La solution est maintenue sous l'agitation à raison de 350 tour / min, pendant 1 h. La concentration initial de solution C0 = 90 ppm.

D'après FigureIV30, on observe que la quantité de phénol adsorbée est diminuée avec l'augmentation de la masse de charbon actif jusqu'à m = 0.5g, cette diminution reste constant quel que soit l'augmentation de la masse de charbon.

La capacité d'adsorption augmente respectivement avec l'augmentation dutaux d'imprégnation et quel que soit la concentration initiale.

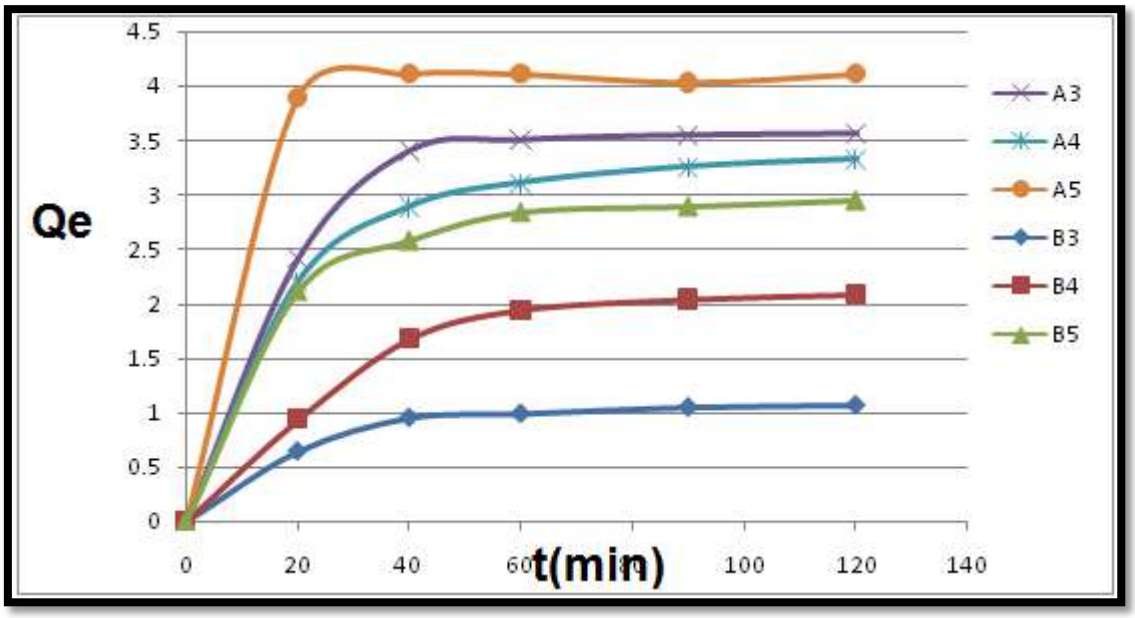


FigureIV30: *L'effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du phénol en solution aqueuse du phenol sur les charbons actifs étudié*

II.8.2 Effet de temps de contact:

L'étude de l'influence du temps de contact est réalisée sous les conditions expérimentales a été étudié sur les charbons actifs suivants (CA3, CA4, CA5, CB3, CB4et CB5) :

Le volume = 10 ml, vitesse d'agitation = 350 tour / min, masse de charbon m = 0.2 g et C0=90 ppm. Les résultats obtenus présenter graphiquement comme suit:



FigureIV31: *L'effet de temps de contact sur l'adsorption du phénol en solution aqueuse du phénol sur les charbons actifs étudié*

D'après FigureIV31, on remarque une augmentation de la quantité adsorbée de phénol en fonction de temps puis l'évolution de processus d'adsorption reste constante à partir de t = 40 min. Les resultants montrent que l'équilibre atteindre à 20 – 40 min.

II.8.3 Effet du pH:

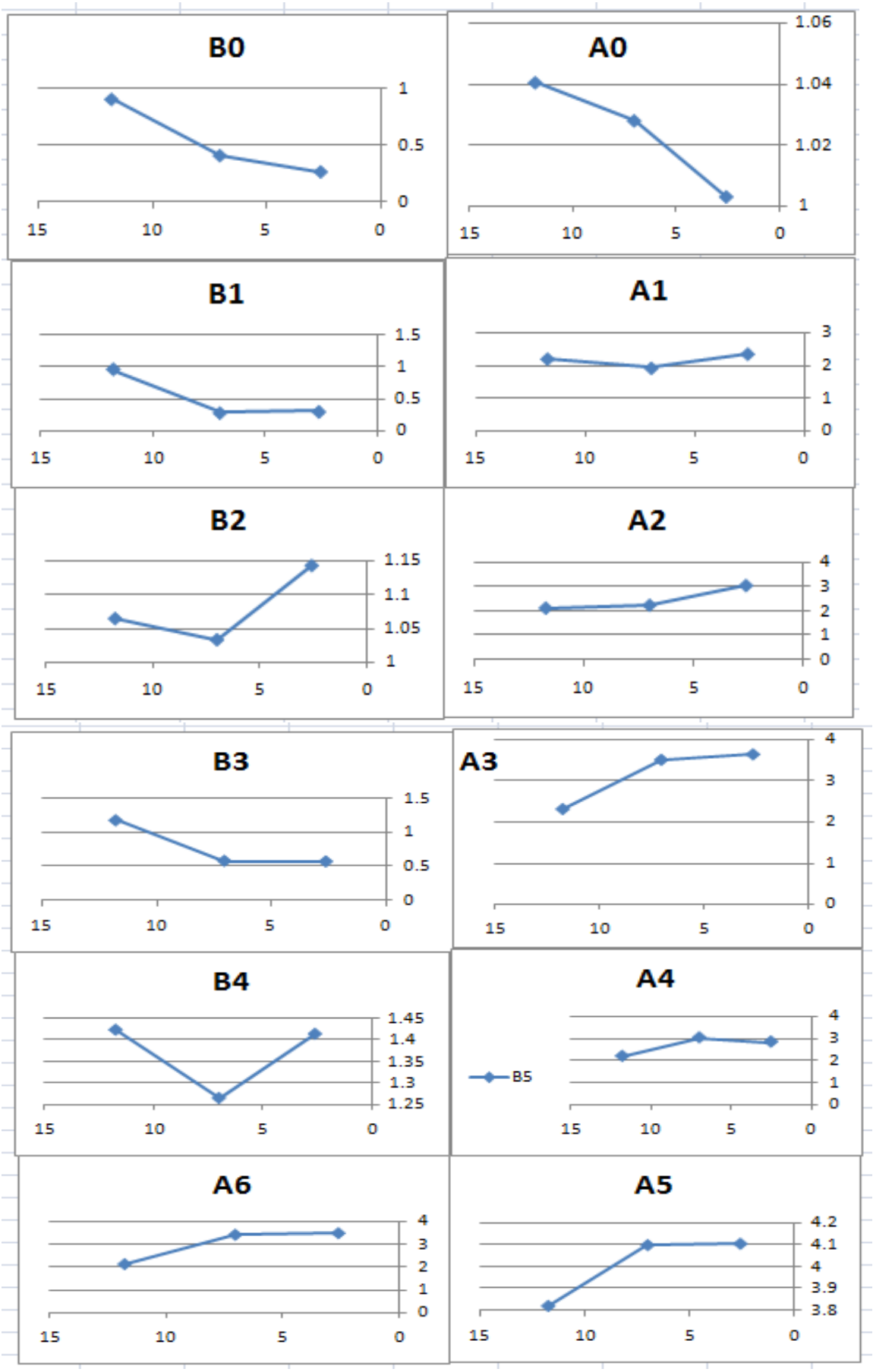
Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus de l'adsorption. Ce paramètre agit à la fois sur la solubilité et sur l'état d'ionisation de l'adsorbant.

L'effet du pH de la solution sur la capacité d'adsorption du phénol a été étudié sur les charbons actifs suivants étudié. La capacité d'adsorption est inversement proportionnelle avec le pH pour tousles charbons.

Les pH acides et basique son obtenus, par addition une goutte d'une solution d'acide HCl et même pour la solution d'hydroxyde .Le temps de contact =1 h, La masse de l'adsorbant m=0.2 g, vitesse d'agitation =350 tour /min et la température ambiante, le volume = 10 ml.

A partir de FigureIV32, on remarque que la quantité du phénol adsorbée dans les deux milieu acide (pH=2.6) et neuter (pH=7.01) est importante par rapport au milieux basique (pH=11.75) pour les échantillons (**CA1-CA2-CA3-CA4-CA5**).

et que la quantité de phénol adsorbée dans les deux milieu basique (pH=11.75) et neuter (pH=7.01) est importante par rapport au milieux acide (pH=2.6) pour Échantillons (**CB0-CB1-CB3-CB4-CB5**)

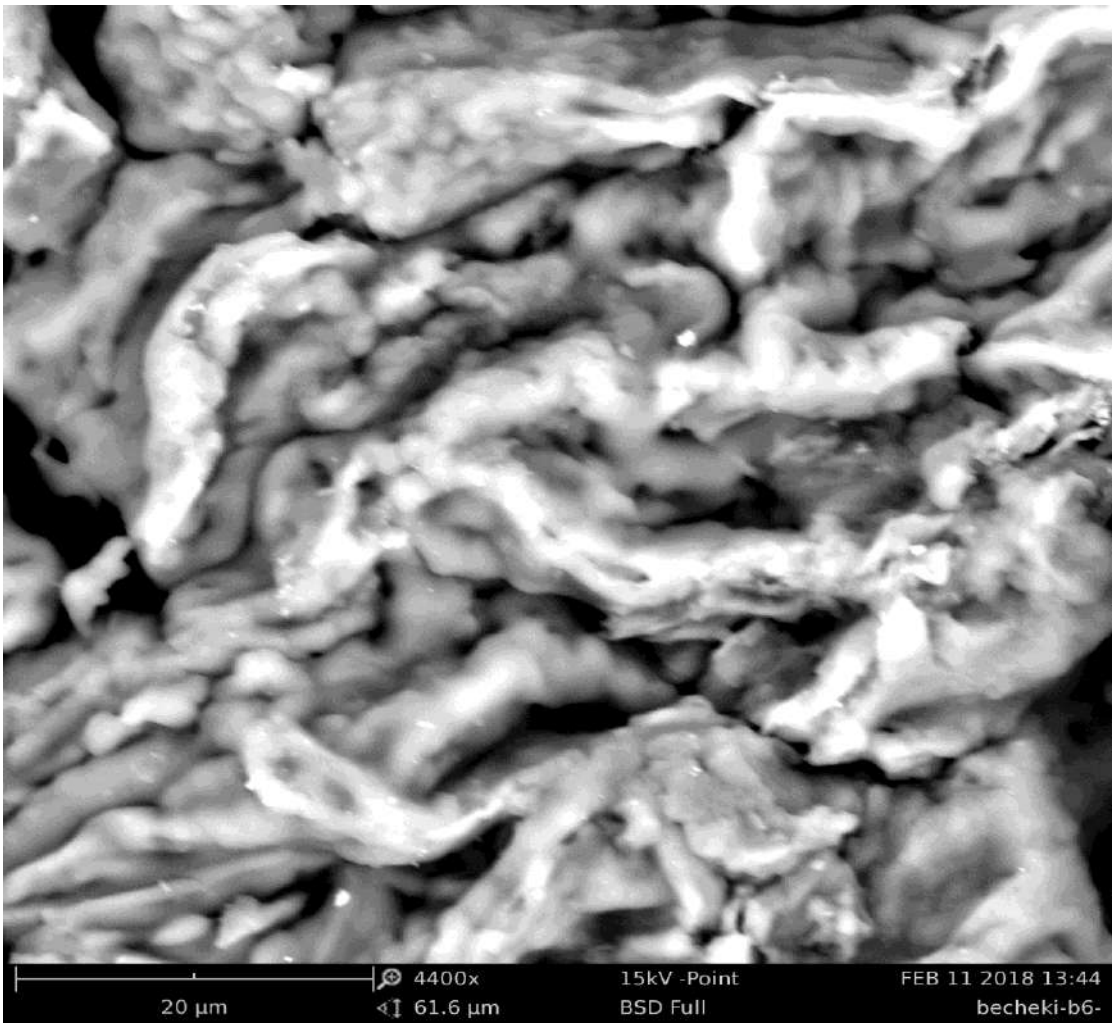


FigureIV32: *L'effet de pH sur l'adsorption du phénol en solution aqueuse*

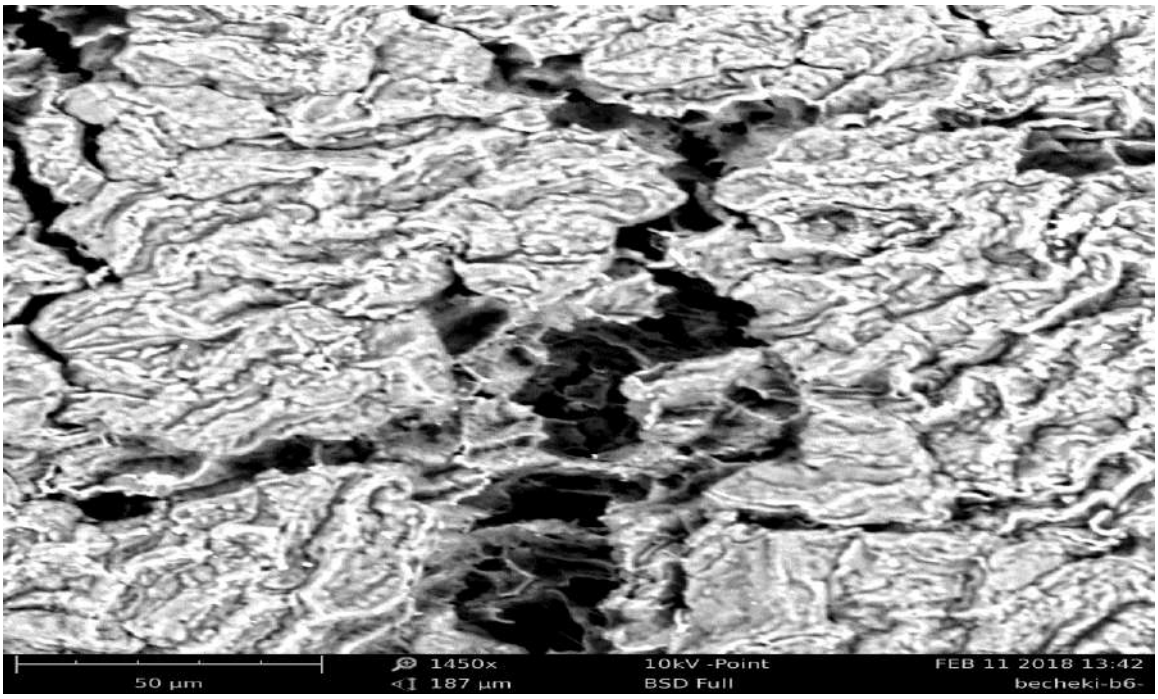
II.9 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cependant pour plus de détails sur la morphologie des particules, il est nécessaire de compléter l'analyse par microscopie électronique à balayage MEB.

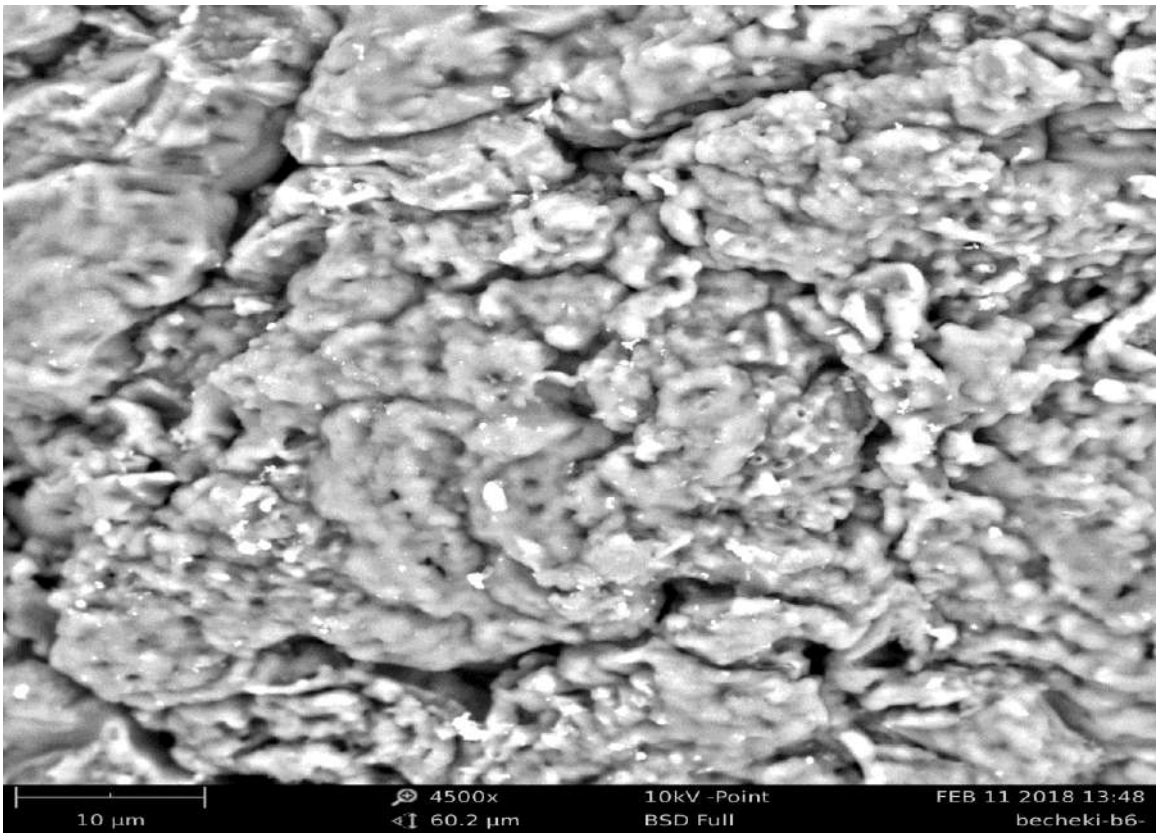
Les images de microscopie électronique à balayage de la surface externe des charbons actifs préparés sont présentées sur les figures suivantes :



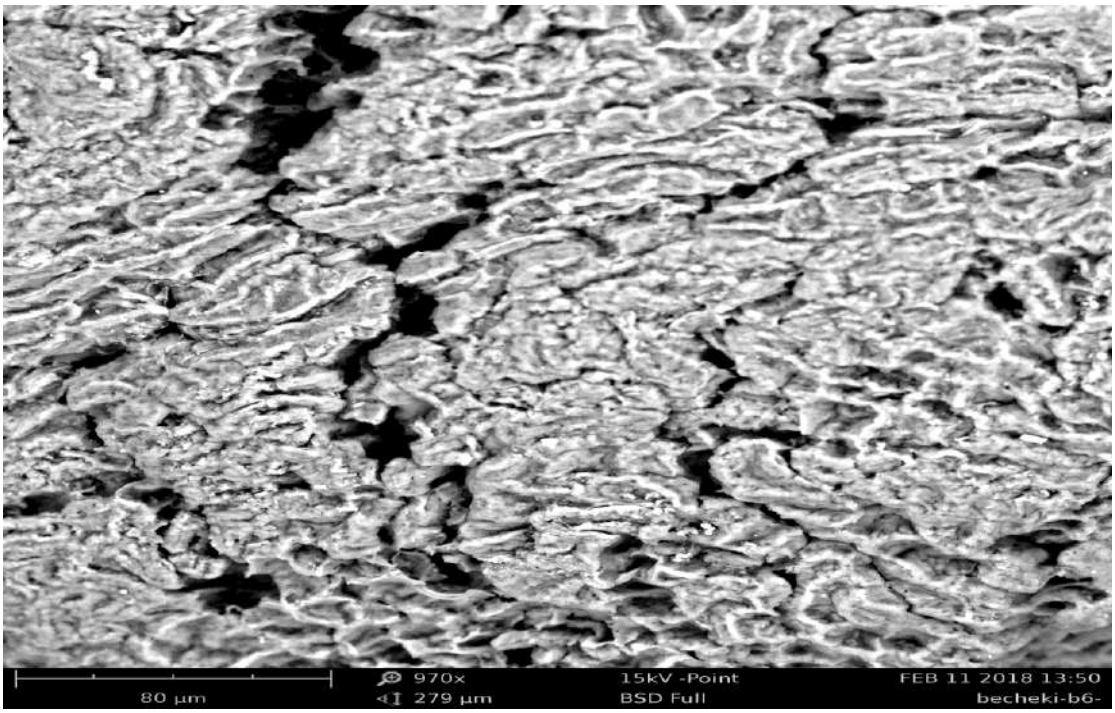
FigureIV33:*Photos obtenues par microscopie électronique à balayage(MEB) du CAO*



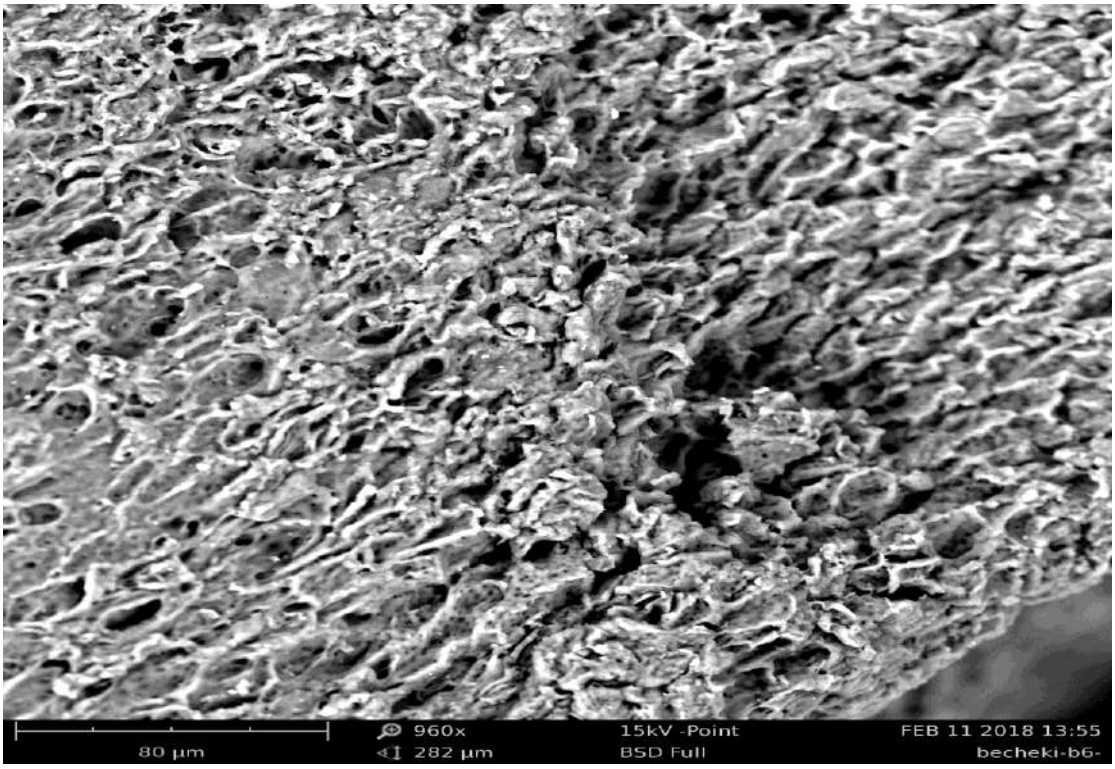
FigureIV34:*Photos obtenues par microscopie électronique à balayage(MEB) du CA1*



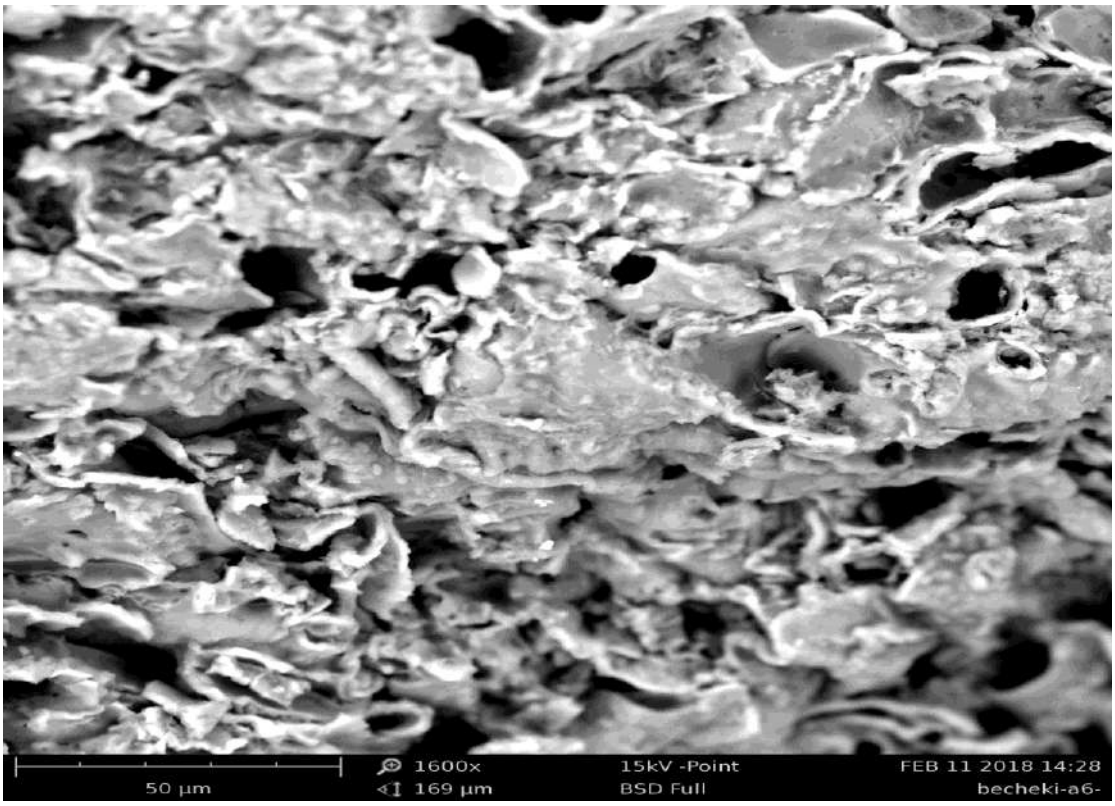
FigureIV35:*Photos obtenues par microscopie électronique à balayage(MEB) du CA2*



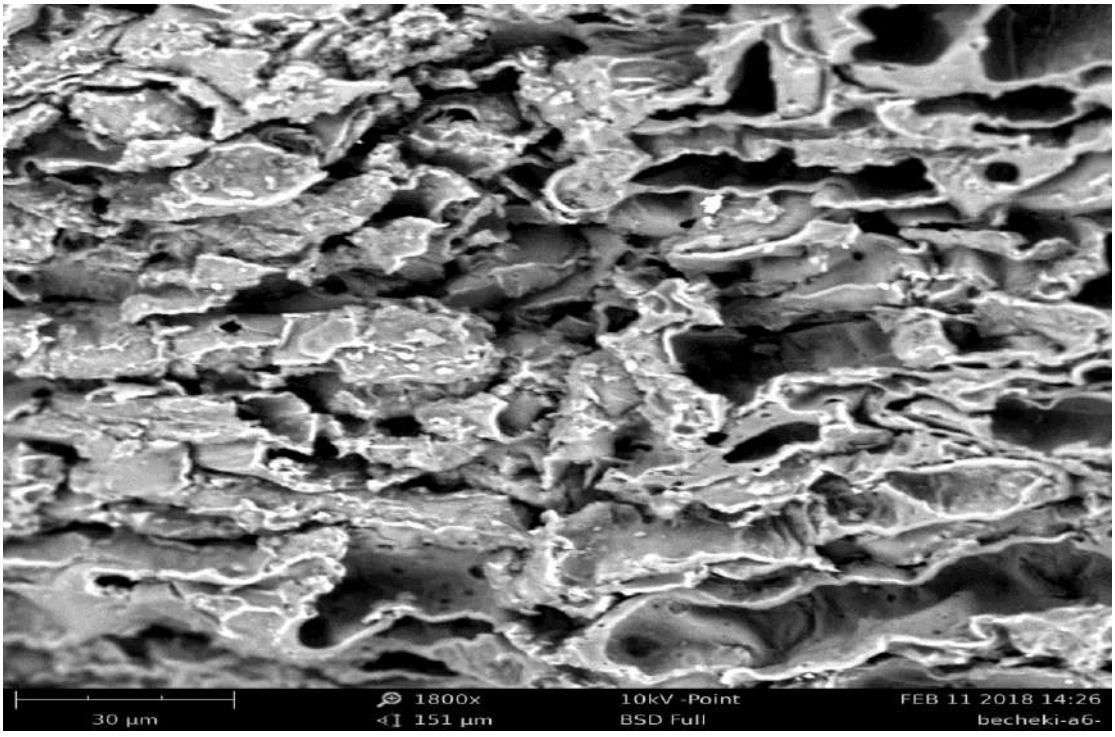
FigureIV36:*Photos obtenues par microscopie électronique à balayage(MEB) du CA3*



FigureIV37: *Photos obtenues par microscopie électronique à balayage(MEB) du CA5*

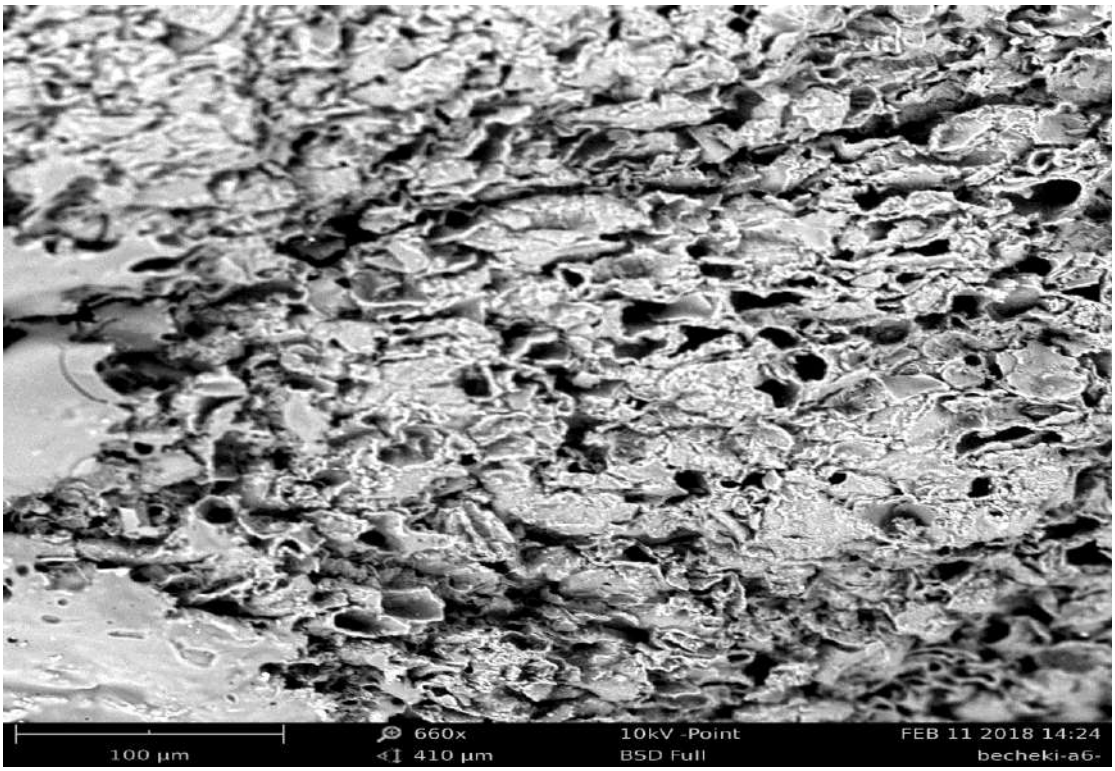


FigureIV38:*Photos obtenues par microscopie électronique à balayage(MEB) du CB0*



FigureIV39:*Photos obtenues par microscopie électronique à balayage(MEB)*

du CB1



FigureIV40:*Photos obtenues par microscopie électronique à balayage(MEB) du CB2*

Pour tous les charbons actifs nous avons observés les pores clairement avec un grossissementplus élevé montre la continuité des cavités au sein des pores à différentes échelles. En revanche, l'image de MEB de montre les pores relativement plus homogènes en forme de fente large avec un petit nombre des pores de diamétre grande (mésopore).

La morphologie des charbons montre un different type des pores qui se caractérisent en tant que fissures capillaire et quelques grains de différentes tailles dans de grands trous qui sont trouvent ainsi dans la surface de charbon, ces dereniers possèdent des pores homogènes en forme de fente large. L'image de chaque charbon est apparaît un petit nombre des pores en forme de fente avec une surface lisse présent une porosité moindre que les autres charbons.

CONCLUSION

Ce chapitre présente les résultats et les discussions de caractérisation des différentes charbons actifs préparés a partir des noyaux des dattes et les coquilles des noix décompose en deux parties organisées comme suit :

- La préparation de charbon actif est effectuée par le broyage et le tamisage de la matière première puis activés chimiquement en présence de"HCl" comme agent activant.

-Les rendements de synthèse des charbons actifs préparés sont situés dans la gamme 21.6 et 33% pour la température 550°C;650°C et 750°C .

- Les coquilles des noix: entre (33-27.81%)
- Les noyaux des dattes: entre (26.5-21.6%)

Les pertes de masse (« Burn-off ») dues au traitement thermique sont dans le même ordre de grandeur environ:

- Les coquilles des noix: entre (67-72.19 %)
- Les noyaux des dattes: entre (73.5-78.4 %)

-la surface spécifique:

la quantité adsorbée par les coquilles des noix est toujours supérieure à celle adsorbée pour les noyaux des dattes dans les mêmes conditions de préparation.

- La différence entre la surface BET et la surface de Langmuir (cette différence est très grande), ceci est dû au fait que l'ensemble des composés mesurés sont des microporeux. L'équation de Langmuir nous donne la valeur de la quantité limite adsorbable qui correspond à la saturation de la surface. La valeur des deux méthodes indique la variation comparative de la surface spécifique en fonction des états d'activation;
- La meilleurquantité adsorbée dont touts les échantillons est obtenue à CA5-750*'2h'* avec une capacité de 107.623 cm^3/g, et la faible capacité et de 2.077 cm^3/g pour l'échantillon CB0 -550*'1h'*.
    - ☒ *Les coquilles des noix: enter (*107.62 - 5.41cm^3/g*)*
    - ☒ *Les noyaux des dattes: enter (*64.48 - 2.077cm^3/g*)*
- Les surfaces spécifiques BETsont nettement plus importantes présentant des maximums de 468.51m^2/g est obtenue à CA5-750*'2h'* et minimum de 9.043 m^2/g pour l'échantillon CB0 -550*'1h'*. respectivement pour les échantillons..
    - ☒ *Les coquilles des noix: enter (*468.51 – 23.55m^2/g*)*
    - ☒ *Les noyaux des dattes: enter (*280.713- 9.043m^2/g*)*

- Par ailleurs, la quantité adsorbée et la surface spécifique BET et la surface de Langmuir par les coquilles des noix est toujours supérieure pour les noyaux des date dans les mêmes conditions de preparation.

-La caractérisation de nos charbon actif illustré par l'étude de l'effet de quelques paramètresqui influencés sur la capacité d'adsorption. L'ensemble des résultats obtenues, sont évidentque :

· Les isothermes d'adsorption sur le charbon actif préparé sont de "type L" et sont compatible avec les modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich.

· La meilleur capacité maximale dont tous les échantillons est obtenue à CA 2 -750 avec une capacité de 32.25 mg/g, et la faible capacité et de 15.62mg/g pour l'échantillon CA0 -550.

- ☒ Les coquilles des noix: enter (32.25 - 20.83mg/g)
- ☒ Les noyaux des dattes: enter (26.5 - 15.62mg/g)

· Les surfaces spécifiques sont nettement plus importantes présentant des maximums de 107.76 m^2/g et minimum de 52.199 m^2/g respectivement pour les échantillons. On remarque que les surfaces spécifiques varient légèrement avec l'élévation du taux d'imprégnation.

- Les coquilles des noix: enter (107.76 – 69.58m^2/g)
- Les noyaux des dattes: enter (83.51 - 52.199m^2/g)

· Si la température de calcination augmente, la perte en masse augmente, et la surface spécifique augmente.

-L' étude par spectrocopie-infrarouge (FTIR):

les résultats montrent bien que la teneur en carbone dans nos charbon actif est très élevé cela confirme l'effet de la carbonisation dans l'étape de synthése de charbon.

On peut conclure que notre charbon contient des cycles aromatiques et des fonctions acides qui ont été crées par l'activation chimique par l'HCl ; ces dernières qui ont disparait sous l'effet de l'activation chimique..

·- La capacité d'adsorption diminuée respectivement avec l'augmentation de la masse de charbon actif. et le temps de contacte necessaire pour obtenir un équilibre thermodynamique à partir de t = 50 min.

· -on remarque que la quantité de phénol adsorbée dans les deux milieux acide (pH=2.6) et neuter (pH=7.01) est importante par rapport aux milieux basique (pH=11.75) pour les échantillons (CA0-CA1-CA2-CA3-CA4-CA5).

et que la quantité de phénol adsorbée dans les deux milieux basique (pH=11.75) et neuter (pH=7.01) est importante par rapport au milieux acide (pH=2.6) pour les échantillons (CB0-CB1-CA2-CA3-CA4-CA5)

- l'analyse par microscopie électronique à balayage MEB:

On remarque une croissance de la porosité en passant du brut au pyrolysé puis activé. Ceci est révélé par l'apparition d'une certaine hétérogénéité superficielle.

.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

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

[2] Lopez-Ramon MV, StoeckliF, Moreno- Castilla C, Carrasco-MarinF.1999. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. Carbon, 37(8): 1215-1221.

[3] Altenor S, carene B, Emmanuel E,Lambert J, Ehrhardt JJ, Gaspard S. 2009. Adsorption studie Vs of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. Journal of Hazardous Materials., 165(1-3): 1029-1039.

[4] Prauchner MJ, Rodriguez-Reinoso F. 2008. Preparation of granular activated carbons for adsorption of natural gas. Microporous Mesoporous Mater., 109(1-3): 581-584.

[5] C, J, Durán-Valle, M, Gómez-Corzo, J, Pastor-Villegas, V, Gómez –Serrano ; (2005) ; Study of cherry stones as raw material in preparation of carbonaceous adsorbents, J, Anal, Appl, Pyrolysis (73) 59–67.

[6] Artur P, Terzyk; (2001); The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro, Part II, TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH, Journal of Colloid and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects (177) 23-45.

[7] A, C, Lua ; J, Guo ; (2001), Preparation and characterization of activated carbons from oil-palm stones for gas-phase adsorption, Journal of Colloid and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects (179), 151-162.

[8] C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín and A, Mueden; (1997); The creation of acid carbon surfaces by treatment with (NH4)2S2O8; Carbon (35) 1619-1626.

[9] H. Maiza (2008), Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Ingénieur d'état, Ecole Nationale Supérieur Polytechnique, p. 3, 4.

[10] P. GOSSART, Contribution à l'étude des interactions de la matière organique des sols avec les métaux lourds Etude structurale et analytique de molécules modèles, Thèse de doctorat, l'Université des sciences et Technologies de Lille, p46-49, 2001

[11] P. GALEZ, Techniques Spectroscopiques -Spectrophotométrie UV/visible, Mesures Physiques Annecy – MPh2 SE3 ME3 – PG, 2008

[12] R. SILVERSTEIN, F. WEBSTER, D. KIEMLE, Identification spectrométrique de

composés organiques, Edition de Boeck et Larcier s.a., 2 ème édition, p72, 2007

[14] S.J. Gregg; K.S. Sing (1982), Adsorption surface area and Porosity, 2nd edition, Academic Press Inc., London, 111- 190. [55] S.J. Gregg; K.S. Sing (1982), Adsorption surface area and Porosity, 2nd edition, Academic Press Inc., London, 111- 190.

[15] I. Langmuir (1918), The adsorption of gases on plane surfaces of glass,mica and platinum, Journal of the Americane chemical society 40, 1361-1402.

[16] L. Samanni-Vaute, J-L. Fanlo et P.Le Cloirec 1993, Elimination del'ammoniac sur divers adsorbants : charbons actif, tourbes et boues de station d'épuration. Pollution Atmosphérique, 103-115.

[17] O. Talu, A.L. Myers (1988), Rigorous thermodynamic treatment of gas adsorption, AiChE. Journal 34(11), 1887-1893.

[18] J. Avom, J.K. Mbadcam, M.R.L Matip and P. Germain, J. AJST,Vol 2, N°2, pp. 1-7, 2001.

[19] A. A. Attia, S. G. Badie, A. K. Soheir, Capacity of activated carbon derived from pistachio shells by H3PO4 in the removal of dyes and phenolics, J Chem Technol Biotechnol vol. 78, p.611–619, 2003.

[20] P. Soo-Jin, J. Woo-Young , Effect of KOH Activation on the Formation of Oxygen Structure in Activated Carbons Synthesized from Polymeric Precursor, Journal of Colloid and Interface Science vol. 250, p.93–98, 2002.

[13]2375,103 الدكتور الصفار، الطرق الآلية في التحليل الكيميائي، ديوان المطبوعات الجامعية رقم النشر: 1991,122-52-50ص

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objetif de ce travail étudier l'efficacité d'adsorption du phenol par le charbon actif de base naturel, nous avons choisi comme précurseur pour la préparation de charbon actif les noyaux des dattes (variété Ghars) et des coquilles des noix.et la préparation d'un charbon actif à partir de ces déchets.

La bonne préparation CA5 (coquilles des noix) l'échantillon qui carbonisation à 750 °C à 2h.Cette étude se décompose en deux parties organisées comme suit :

1. La préparation de charbon actif est effectuée par le broyage et le tamisage de la matière première puis activés chimiquement en présence de"HCl" comme agent activant.

Les rendements de synthèse des charbons actifs préparés sont situés dans la gamme 21.6 et 33% pour (coquilles des noix et noyaux des dattes) ;1h et 2h la température 550°C;650°C et 750°C .

Les pertes de masse (« Burn-off ») dues au traitement thermique sont dans le même ordre de grandeur dans la gamme 78.4 et 67% pour (coquilles des noix et noyaux des dattes) ;1h et 2h la température 550°C;650°C et 750°C .

2. La caractérisation de nos charbon actif illustré par l'étude de l'effet de quelques parameters qui influencés sur la capacité d'adsorption. L'ensemble des résultats obtenues, sont evident que :

- la surface spécifique:

la quantité adsorbée par les coquilles des noix est toujours supérieure à celle adsorbée pour les noyaux des dattes dans les mêmes conditions de preparation.

- La meilleurequantité adsorbée dont touts les échantillons est obtenue à CA5-750*'2h'* avec une capacité de 107.623 cm^3/g, et la faible capacité et de 2.077 cm^3/g pour l'échantillon CB0 -550*'1h'*.
- Les surfaces spécifiques BETsont nettement plus importantes présentant des maximums de 468.51m^2/g est obtenue à CA5-750*'2h'* et minimum de 9.043 m^2/g pour l'échantillon CB0 -550*'1h'*. respectivement pour les échantillons..
- Par ailleurs, la quantité adsorbée et la surface spécifique BET et la surface de Langmuir par les coquilles des noix est toujours supérieure pour les noyaux des dattes dans les mêmes conditions de preparation.

- Les isothermes d'adsorption sur le charbon actif préparé sont de "type L" est sont compatible avec les modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich.

- La meilleur capacité maximale dont tous les échantillons est obtenue une capacité de 32.25 mg/g, et la faible capacité et de 15.62mg/g

Les surfaces spécifiques sont nettement plus importantes présentant des maximums de 107.76 m²/g et minimum de 52.199 m²/g respectivement pour les échantillons. On remarque que les surfaces spécifiques varient légèrement avec l'élévation du taux d'imprégnation. Si la température de calcination augmente, la perte en masse augmente, et la surface spécifique augmente.

- L' étude par spectrocopie-infrarouge (FTIR):

les résultats montrent bien que la teneur en carbone dans nos charbon actif est très élevé cela confirme l'effet de la carbonisation dans l'étape de synthése de charbon.

On peut conclure que notre charbon contient des cycles aromatiques et des fonctions acides qui ont été crées par l'activation chimique par l'HCl ; ces dernières qui ont disparait sous l'effet de l'activation chimique.

- La capacité d'adsorption diminuée respectivement avec l'augmentation de la masse de charbon actif. et le temps de contacte necessaire pour obtenir un équilibre thermodynamique à partir de t = 50 min.

- La quantité de phénol adsorbée dans les deux milieux acides et neuter est importante par rapport aux milieux basiques pour les échantillons (CA0-CA1-CA2-CA3-CA4-CA5).et que la quantité de phénol adsorbée dans les deux milieux basique et neuter est importante par rapport au milieux acide pour échantillons (CB0-CB1-CA2-CA3-CA4-CA5)

- l'analyse par microscopie électronique à balayage MEB:On remarque une croissance de la porosité en passant du brut au pyrolysé puis activé. Ceci est révélé par l'apparition d'une certaine hétérogénéité superficielle