

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
CENTRE UNIVERSITAIRE DE TISSEMSILT
INSTITUT DES SCIENCES & TECHNOLOGIES

Visé du chef de département des

Sciences et Technologies

Signature :

Date :

***L'obtention du charbon actif à partir des déchets
agroalimentaires (noyaux d'olive)***

Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme

De Master Académique

En «*Génie Du Raffinage*»

Encadreur : A. CHOUGUI

Signature :

Date :

Réalisé par :

NEBBAR Rachida

LAFER Djamila

Signature :

Membres du jury :

(Président)	S .A. KAAS	MAA	Centre Universitaire De Tissemsilt
(Examineur)	M. KHARREB	MAA	Centre Universitaire De Tissemsilt
(Examinatrice)	M.k.BOUKANON	MAA	Centre Universitaire De Tissemsilt
(Encadreur)	A. CHOUGUI	MCA	Université Ibn Khaldoun Tiaret

Table des matières

Matière	N° de page
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des symboles et abréviations	
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I :	
PREPARATION DU CHARBON ACTIF	
I.1 .Définition	4
I.1.1. matière première	4
I.1.2 .Origine végétale	4
I.1.3 .Origine animale	5
I.1.4 . Origine minérale	5
I. 2.Grands types d’adsorbants	5
I.3 .Définition de charbon actif	6
I.3 .Différents types de charbon actif	7
I.3 .1 .Charbon actif en grain(CAG)	7
I.3 .1 .1. Avantages du charbon actif granulé	7
I.3.1.2. Inconvénients du charbon actif granulé	8
I.3 .2 .Charbon actif en poudre(CAP)	9
I.3.2.1. Avantages du charbon actif en poudre	10
I.3.2.2. Inconvénients du charbon actif en poudre	10
I.3.3.Préparation du charbon actif	10
I.3.3.1. La <u>pyrolyse</u>	11
I.3.3.2.l'activation	11
I.3. 4. préparation du charbon à partir de déchet agroalimentaire	12
I.3. 5. Les déchets agroalimentaire	12
I.3.6. ressources des déchets agroalimentaire	13
I.3. 7. Activation	13

Table des matières

I.3.7.1. Activation physique ou activation en phase gazeuse	13
I.3.7.2. Activation chimique	13
I.4. Utilisations	14
I.4.1. Filtration	14
I.4.2. Chimie	15
I.4.3. Industrie	15
I.4.4. Autres utilisations	15
I.4.5. Alimentation	16
I.5. Conclusion	16

CHAPITRE II :

CARCTERISATION DU CHARBON ACTIF

II. Caractérisation du charbon actif	19
II.1. Détermination de la surface spécifique	19
II.1.1. Méthode de Brunauer-Emmett-Teller	19
II.2. Distribution de la taille de particules	21
II.3. Indice d'iode	22
II.5. Méthode de Boehm	22

CHAPITRE III :

L'ADSORPTION

III.1. INTRODUCTION	24
III.2. Mécanisme d'adsorption	24
III.3. Définition	25
III.5. Différents types d'adsorption	25
III.5.1. Adsorption physique	26
III.5.2. Adsorption chimique	26
III.4. Paramètres influant sur l'adsorption	28
III.4.1 Caractéristiques de la molécule	28
III.4 .2. Structure de l'adsorbant	29

Table des matières

III-3-Cinétique d'adsorption	30
III-5-Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	31
III-5-1-La température	31
III-5-2- Facteurs caractérisant l'adsorbant	31
III-5-3- Facteurs caractérisant l'adsorbat	32

CHAPITRE IV : PROCEDURE EXPERIMENTALE

IV.1. Préparation de l'adsorbant	34
IV.1.1. Procédé d'adsorption	36
IV.1.2. Teneur en Cendres	37
IV.1.3. Taux d'activation (burn-off)	38
IV.2. Méthode de caractérisation	38
IV.2.1. Méthode BET	39
IV.2.2. Indice d'iode	40
IV.2.4. Méthode de Boehm	43
IV.3. Application à l'adsorption	45
IV.3.1. Choix des molécules organiques étudiées	45
IV.3.1.1. Le bleu de méthylène	46
IV.4. Préparation des solutions	47
IV.5. Dosage par spectrophotométrie	47
IV.5.1. Loi d'absorption	48
IV.5.2.1. Loi de Beer-Lambert	48
IV.7. Etalonnage des solutions	48
IV.7.1. Procédé d'agitation	50
IV.6. Protocole expérimental	52
IV.6.1. Détermination des temps d'équilibre d'adsorption	52
IV.6.1.2. Etude de l'influence du pH sur l'adsorption	52

Table des matières

IV.6.3. Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène	55
IV.6.3.1. influence de la température d'activation sur la capacité d'adsorption	55
IV.6.3.2. Comparaison avec les charbons actifs de noyaux d'olive et de merck	59
IV.6.3. Performance du charbon actif préparé	60
CONCLUSION	61

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Porosité et surface spécifique de quelques adsorbants

Tableau 2 : Distinction entre l'adsorption physique et chimique

Tableau 3 : Taux de cendres des noyaux d'olive.

Tableau 4 : Taux d'activation en fonction de la température et le temps d'activation.

Tableau 5 : Surface BET des deux adsorbants.

Tableau 6 : Indice d'iode de charbon actif issu des noyaux d'olive.

Tableau 7 : Détermination de l'indice d'iode des deux charbons actifs.

Tableau 8 : Détermination des groupements fonctionnels à la surface de charbon actif de noyaux d'olive.

Tableau 9 : Identification des groupements fonctionnels des deux charbons actifs.

Tableau 10 : Caractéristiques du bleu de méthylène utilisé.

Tableau 11: Valeurs de l'absorbance correspondant aux concentrations étalons du bleu de méthylène.

Tableau 12: Equations et constantes de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les noyaux d'olive activés.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 :le noire de charbone

Figure 2 :Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique .

Figure 3 : Charbon actif en granulé

Figure 4 : Charbon actif en poudre(CAP).

Figure 5 : les déchets agroalimentaire.

Figure 6 : Filtre à cartouche de charbon activé.

Figure 7 :application le charbon actif dans le domaine pharmaceutique

Figure 8 : Représentation linéaire de l'isotherme de BET.

Figure 9 : Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain

Figure 10 :adsorption physique

Figure11: Étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption

Figure 12 : Méthode d'activation imposée aux noyaux d'olive

Figure 13 :Noir du carbone en poudre

Figure 14 : La solution mère de bleu de méthylène utilise avec le charbon actif.

FIGURE 15 : Isotherme BET pour les trois charbons actifs. (Gaz adsorbé : l'azote).

Figure 16 : Structure du bleu de méthylène.

Figure 17: Spectrophotomètre

Figure 18 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène- $\lambda_{\max} = 660 \text{ nm}$

Figure 19 : la concentration relative C_{eq}/C_0 en fonction du temps

Figure 20 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif de noyaux d'olive en fonction de la température .

Figure 21 : Isotherme de Langmuir linéarisée pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif des noyaux d'olive .

Introduction générale

De nos jours la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons activés à partir de matières non classiques, concrètement à partir des déchets végétaux[1].

Le charbon actif est l'un des matériaux adsorbants le plus utilisé pour la filtration de l'eau et des liquides. C'est un matériau doté d'une structure poreuse extrêmement complexe et présentant une très grande surface spécifique pouvant ainsi adsorber une grande variété de substance.

Différentes études ont été consacrées à la production et la caractérisation de charbons activés provenant de matériaux de différentes sources végétales d'origines variées : les bois, les coques de noix de coco, les coques d'amandes de noisettes et de noix, la pulpe de pomme, les noyaux d'abricot, de pêches ainsi que les noyaux d'olives[1].

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

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

Actuellement, le noir de carbone est la particule conductrice la plus utilisée dans l'élaboration des composites et des polymères conducteurs (CPC), en raison de son prix de revient relativement faible, et de sa faible densité. Le noir de carbone se présente sous la forme d'une poudre constituée de particules. A l'échelle nanométrique, les particules de noir de carbone sont des masses sphéroïdales constituées par des atomes de carbone ayant une organisation plus ou moins graphitique. Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des polluants des effluents industriels.

L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. Cela limite son utilisation dans les pays en voie de développement. Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux, concrètement à partir des déchets végétaux.

La préparation de charbons actifs à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressante du point de vue économique car nous profitons à partir de transformations simples, d'une application directe de ces matériaux de départ.

L'objectif de cette étude est d'améliorer le pouvoir d'adsorption des grains d'olives pour adsorber les polluants organiques et inorganiques et comparer sa performance par rapport le charbon actif commercial de Merck.

Le présent travail porte sur trois parties essentielles.

Une partie bibliographique qui comporte trois chapitres :

- Dans le premier chapitre une étude bibliographique sur le charbon et ses caractéristiques.
- Le deuxième chapitre, concerne les généralités sur le charbon actif et les précurseurs les plus utilisés pour la fabrication de ce dernier.
- Le troisième chapitre, concerne les généralités sur l'adsorption essentiellement les différents paramètres influant sur l'adsorption et la description de ce phénomène.
- Le quatrième chapitre est consacré à la présentation de notre matière première, les noyaux d'olives.

I.1 .Définition

Le **charbon** est un roches sédimentaires d'origine biochimique, riche en carbone et de couleur noire .



Figure1: Le noir de carbone

Le noir de carbone c'est un compose organique qui prend la forme amorphe. Il n'a pas d'odeur, est massivement produit par l'industrie de la pétrochimie, par combustion incomplète d'hydrocarbure.

(ex. : produits pétrolière lourds comme le goudron de houille) ou d'huile végétale; la capacité mondiale était de plus de 10 millions de tonnes en 2005.

Les différents noirs de carbone se présentent sous forme de poudres constituées de particules sphériques de 10 à 500 nm, qui forment des agrégats de 100 à 800 nm ; ces agrégats peuvent former des agglomérats de 1 à 100 μm ou être transformés en granules de 0,1 à 1 mm [2].

I.1.1. matière première

Par matières premières, on entend des matières extraites de la nature ou produites par elle et que l'homme utilise soit directement, soit pour les transformer en biens de consommation. Les matières premières peuvent être obtenues à partir d'un grand nombre de matériaux contenant le carbone d'origine végétale, animale ou minérale[3].

I.1.2 .Origine végétale

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

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

Paille et enveloppes de céréales exemple : blé et riz.

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

Le charbon végétal est obtenu par carbonisation de la matière végétale grâce à un procédé appelé activation. La surface d'adsorption est ensuite augmentée. Ce procédé a pour effet de créer à la surface du charbon d'innombrables pores ou orifices microscopiques qui vont attirer les molécules des différentes substances chimiques[4].

I.1.3 .Origine animale

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

I.1.4 . Origine minérale

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

I. 2.Grands types d'adsorbants

En théorie tous les solides sont des adsorbants. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques [5].

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées.

Il se fabrique environ 150 000 t.an-1 de zéolithes pour adsorption, 400 000 t.an-1 de charbons actifs, 75 000 t.an-1 d'alumines activées, 400 000 t.an-1 d'argiles et 25 000 t.an-1 de gels de silice.

Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et les zéolites sont de bons adsorbants naturels.

Le charbon actif est un excellent adsorbant : sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très

variables.

Tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques :

- Porosité interne;
- Fraction de vide externe correspondant à un garnissage en vrac;
- Masse volumique de la particule;
- Masse volumique réelle;

Actuellement l'adsorbant le plus couramment utilisé et le plus connu est le charbon actif [6].

I.3 .Définition de charbon actif

Le charbon actif est un produit adsorbant obtenu à partir de matières premières riches en carbone (le bois, la tourbe, le charbon, le lignite, l'écorce de noix de coco, noyaux de fruits, etc.) [7].

Il est un matériau noir principalement sous forme granulaire ou pulvérulente composé essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. De part cette porosité, la surface développée par le charbon actif est énorme, un gramme de charbon actif présente une surface interne pouvant atteindre plus de $1500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et cette caractéristique unique est responsable de ses propriétés d'adsorption. ces derniers constituent les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés industriellement.[8]

Le charbon actif (CA) est un adsorbant connu depuis longtemps se caractérisant par, entre autres, sa grande surface spécifique, sa structure poreuse et sa thermostabilité .

Il peut être préparé à partir de toute matière solide contenant une grande proportion de carbone , souvent par carbonisation suivie d'une activation physique ou chimique .



Figure 2: Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique .

I.3 .Différents types de charbon actif

I.3 .1 .Charbon actif en grain(CAG)

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

I.3 .1 .1. Avantages du charbon actif granulé

- La durée de vie du charbon actif granulé dépend de l'abatement de la matière organique et du lissage des points de pesticide. Le choix du type de charbon actif est également déterminant sur le rendement de l'élimination.
- Le charbon actif granulé a une capacité d'adsorber une partie de presque toutes les vapeurs.
- Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants.
- Il retient un grand nombre de substances chimiques en même temps.
- Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité.
- Il est inerte et on peut l'utiliser en toute sécurité.
- Il est facilement disponible et de bon marché.

I.3.1.2. Inconvénients du charbon actif granulé

- Durée de vie limitée.
- Préfiltration: Les carburants dissous et matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon, nécessitant un prétraitement dans la plupart des cas.
- Coût: Le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé plus cher que le stripping pour des concentrations élevées de contaminants.
- Déchets dangereux : tout le charbon doit être finalement jeté, puisque il ne peut être régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas du tout dans le cas de l'adsorption de métaux ou de résidus d'explosifs. Selon les caractéristiques du charbon épuisé, il peut être jeté comme déchet dangereux, ce qui augmenterait le coût et responsabilité.



Figure 3 : Charbon actif en granulé

Les facteurs influençant la capacité d'un adsorbant comprennent la surface spécifique, la taille des pores et la polarité. Quelques données concernant la surface spécifique et la porosité d'adsorbants usuels sont présentées dans le tableau 2 :

Tableau 1: Porosité et surface spécifique de quelques adsorbants

Adsorbant	Porosité interne (%)	Surface spécifique (m ² /g)
Alumine activée	25-30	235
Gel de silice	Variable	300-800
Montmorillonites (argile)	30-50	50-300
Zéolithes	20-60	300-600
Charbon de coque	50-80	800-1500
Charbon de tourbe	55	500-1600
Charbon de houille	55-80	500-1500
Charbon de bois	30-75	600-1500

I.3 .2 .Charbon actif en poudre(CAP)

Le charbon actif en poudre présente une granulométrie inférieure à 100 micromètres (? 100 um) avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 um. Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide .

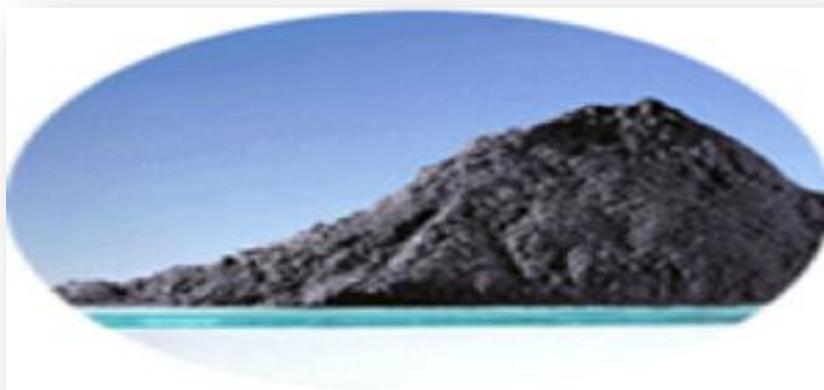


Figure 4: Charbon actif en poudre(CAP).

I.3.2.1. Avantages du charbon actif en poudre

- Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé.
- Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.
- L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.
- Leur dosage en quantité réglable peut suivre la concentration des polluants si celle-ci est connue.
- Favorise la décantation.

I.3.2.2. Inconvénients du charbon actif en poudre

- Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.
- Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.
- La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée à 80 mg/l.
- Il est utilisé essentiellement à l'occasion de dosages discontinus ou de faible importance.

I.3.3.Préparation du charbon actif

En général, le charbon est un matériau carboné poreux, il peut être préparé à partir de plusieurs types de matières premières telles l'anhracite, les schistes bitumineux, le bois, la lignine, la coque de noix de coco, la coque d'amande, le grignon et les noyaux d'olives, la pulpe de pomme, les pépins d'oranges, les noyaux de dattes, les grains de café, les noyaux d'abricots, les polymères et les déchets carbonés [9].

La qualité du charbon actif est considérablement influencée par le précurseur de départ et les différents traitements effectués. Les études et revues portant sur la préparation de charbons actifs montrent ainsi une forte disparité des surfaces spécifiques et volumes poreux.

La fabrication se décompose en deux étapes :

I.3.3.1. La pyrolyse

La pyrolyse ou Carbonisation ou calcination , à forte température, des produits constituants. Une première porosité est créée par cette étape, en effet les éléments autres que le carbone laissent des pores dans la matrice carbonée lorsqu'ils se volatilisent .

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

I.3.3.2.l'activation

Cette étape consiste à augmenter le pouvoir adsorbant, notamment en éliminant les goudrons qui obstruent les pores.

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores [10].

L'activation supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux agents d'activation. La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de « cristallites » de type graphitique [11].

I.3. 4. préparation du charbon à partir de déchet agroalimentaire

❖ Purification

Le protocole suivant permet d'obtenir le charbon actif à partir des déchets agroalimentaire (noyaux d'olive , noyaux des dattes).

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

❖ Sécher les déchets pendant 24 à une température de 110 °C dans une étuve, puis broyer et tamis pour obtenir une poudre.

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

I.3. 5. Les déchets agroalimentaire

Ce type de déchet est issu essentiellement de l'industrie agro-alimentaire et du secteur agricole. Les déchets et sous-produits organiques des industries agroalimentaires (IAA) sont générés par les activités de transformation des produits végétaux et animaux.

Ils se caractérisent par une grande hétérogénéité (lactosérum, marcs de raisin, vinasses, déchets de légumes ou de fruits, déchets de l'industrie de la viande...) et par leur capacité à subir une fermentation (Utilisation pour la méthanisation) [12].

Les secteurs de l'agriculture et de l'agro-alimentaire sont à la fois producteurs de ces déchets, mais ils peuvent être aussi utilisateurs lorsqu'ils valorisent les matières organiques.

En effet, les déchets comportant une fraction organique ou minérale susceptible d'être exploitée comme fertilisant ou amendement, peuvent potentiellement être utilisés en agricole et en preparation le charbon et charbon actif.



Figure 5 : les déchets agroalimentaire.

I.3.6. ressources des déchets agroalimentaire

Les déchets agroalimentaire se réfèrent aux déchets des maisons, restaurants, hôtels, etc.

Ces déchets sont : légumes, fruits, les noyaux des datts, les noyaux d'olives ces déchets sont ajoutés aux déchets ménagers solides, qui peuvent être collectés et traités avec des déchets solides Sans mettre en danger la santé et la sécurité publiques.

Les déchets solides ménagers doivent être éliminés rapidement car les matières organiques pourrissent et les odeurs augmentent, provoquant la multiplication des insectes et des rongeurs.

I.3. 7. Activation

I.3.7.1. Activation physique ou activation en phase gazeuse

Elle consiste en une activation poussée avec un agent oxydant gazeux tel que la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou un mélange des deux à haute température (750-1000°C).

En fonction du gaz oxydant utilisé, la structure poreuse du charbon obtenu peut changer, par exemple, l'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges.

A basse température, la cinétique d'oxydation est lente et l'activation conduit à une distribution homogène des tailles des pores dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant.

Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité.

En conclusion, cette étape conduit à l'ouverture des pores et à une très grande surface spécifique [13-14].

I.3.7.2. Activation chimique

Contrairement à l'activation physique, la carbonisation et l'activation peuvent être effectuées simultanément. L'activation chimique consiste à imprégner le précurseur par des agents oxydants tels que : $ZnCl_2$, H_3PO_4 , H_2SO_4 , etc.

Ensuite le calciné à une température comprise entre 400 et 600°C. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation (masse de l'oxydant /masse du précurseur).

Plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [15-16] .

I.4. Utilisations

I.4.1. Filtration

- Décontamination de l'eau potable : le charbon actif retient un grand nombre de composés organiques, tels les pesticides.

Cet usage représente 20 % du marché mondial.

- masques à gaz.
- filtres à cigarettes.
- Egaleme nt utilisé pour filtrer les polluants organiques.
 - systèmes de filtration de l'air contaminé notamment dans les abris antiatomiques .
 - filtres utilisés dans les installations de ventilation en circuit fermé (par exemple, hotte de cuisine) [17].



Figure 6: Filtre à cartouche de charbon activé.

I.4.2. Chimie

- Décoloration des eaux : eau potable et autres liquides alimentaires (boissons gazeuses, etc).
- Décoloration du sucre.
- Décaféination du café.
- Support pour métaux catalytiques ultra divisés, par exemple, platine sur le charbon actif.
- Elimination des hydrocarbures dans l'eau[18].

I.4.3. Industrie

- Extraction de l'or de ses minerais.
- Stockage de l'hydrogène (nano fibre de charbon actif).
- extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif).
- stockage de l'hydrogène (nanofibres de charbon actif ou de dérivés du charbon).
- balais (frotteurs) dans les générateurs et moteurs (utilisation de plus en plus rare) .
- Utilisé comme Tamis moléculaire adsorbant dans les Adsorbants par inversion de pression (PSA) notamment dans les générateurs d'azote industriels[19].

I.4.4. Autres utilisations

Le charbon actif a été employé dans le traitement à grande échelle des eaux usées, dont l'influence de l'industrie synthétique de colorant est un bon exemple.

La fabrication synthétique de colorant implique des réactions des produits chimiques aromatiques, et les réactifs et les produits sont parfois toxiques. En plus d'un goût et d'une odeur désagréable donnée à l'eau, cette perte est également très coloré, complexe, et très difficile à dégrader.

Heureusement, plusieurs composés aromatiques réfractaires sont non polaires, la propriété qui permet l'adsorption sur le charbon actif. Dans les années 1970, trois larges fabrications du charbon actif utilisés par New Jersey pour enlever des composés aromatiques et même des oligo-métaux tels que le plomb et le cadmium toxiques des eaux usées.

•Le charbon actif a également trouvé l'application large dans la boisson pharmaceutique (Epuration digestive et abaissement du taux de cholestérol, Traitement de l'intoxication alimentaire , Antidote en cas d'intoxication par médicaments) et alcoolisée, et les industries de galvanoplastie; dans le déplacement des pesticides et gaspillage de fabrication de pesticide; pour le traitement de l'eau usagée du pétrole et le secteur textile; et pour la remédiation des eaux souterraines polluées. Bien que le charbon actif soit manufacturé pour des usages spécifiques, il est difficile de le caractériser quantitativement. En conséquence, les épreuves de laboratoire et les expériences d'installation pilote sur un type de rebut spécifique précèdent normalement l'installation des équipements de charbon actif.



Figure 7 :application le charbon actif dans le domaine pharmaceutique

I.4.5. Alimentation

Le nombre d'applications du charbon actif dans le secteur alimentaire est infini. Les bons aliments doivent avoir un aspect, une odeur et un goût agréable.

C'est fondamental pour la qualité des aliments comme pour leur commercialisation.

C'est pourquoi le charbon actif est l'agent par excellence d'élimination des produits contaminants organiques indésirables pour toute une gamme de matières premières ou intermédiaires et de produits finis du secteur alimentaire.

Nous présentons une sélection des principales applications pour la purification des produits alimentaires[20].

I.5.Conclusion

Comme nous venons de le voir, de par ses propriétés physico-chimiques particulières, le charbon actif peut jouer ;différents rôles en traitement des eaux : adsorbant, mais aussi catalyseur direct d'oxydation pour certains polluants. On peut conclure que l'application industrielle du charbon actif dans l'adsorption de certains polluants chimiques susceptibles d'être présents dans les effluents industriels liquides et gazeux est importante vue sa grande surface spécifique, sa disponibilité et son faible coût [21].

En revanche la surface spécifique et la structure poreuse de charbon actif dépendent beaucoup des matières de départ et du mode de traitement.les dechets agroalimentaires sont considérés comme un bon précurseur utilisé dans le domaine de fabrication du charbon actif [22].

II. Caractérisation du charbon actif

Introduction

La surface spécifique disponible pour l'adsorption dans la structure poreuse du charbon actif peut être mesurée par plusieurs méthodes. Le poids des différentes substances standards telles que l'azote, iode, la mélasse, le phénol, ou le bleu de méthylène peut être utilisé pour mesurer la surface spécifique dans certaines fractions de tous les pores [23]. L'adsorption de l'azote par le modèle de Brunauer-Emmett-Teller (BET) mesure la surface spécifique du charbon actif, elle est utilisée comme un premier indicateur de niveau d'activité, elle est basée sur le principe que plus la surface spécifique est grande, plus le nombre des sites d'adsorption est disponible. Les autres adsorbats sont utilisés pour mesurer la surface spécifique liée à la taille donnée des pores. L'iode est adsorbé dans les pores relativement petits (micropores) et est ainsi une mesure approximative de la surface spécifique totale, par contre le phénol et le bleu de méthylène sont adsorbés dans les macropores et les mésopores.

II.1. Détermination de la surface spécifique

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m^2/g . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption N_{am} de l'adsorbant en question, correspondant un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [24].

II.1.1. Méthode de Brunauer-Emmett-Teller

L'hypothèse de BET repose sur la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées, ainsi les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone inter faciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées. La première couche d'adsorbat se comporte comme un substrat pour une adsorption ultérieure et libère une chaleur différentielle H_j constante, tandis que pour les molécules de toutes les autres couches, la chaleur d'adsorption est égale à l'enthalpie de liquéfaction H_L (chaleur latente).

L'isotherme de Brunauer-Emmett-Teller (BET) peut être mise à profit pour estimer la surface spécifique d'un adsorbant ou son aire spécifique. L'isotherme BET est donnée par la relation :

Chapitre II : caractérisation du charbon actif

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (2)$$

ou

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \cdot P}{(P_0 - P) \left[1 + (C-1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (3)$$

où V est le volume de gaz adsorbé, P la pression du gaz, P_0 la pression de vapeur au dessus de plusieurs couches de molécules adsorbées et V_m le volume nécessaire pour former une couche monomoléculaire complète sur la surface d'un gramme de solide.

C est la constante donnée par l'expression :

$$C = \exp\left(\frac{H_J - H_L}{RT}\right) \quad (4)$$

où H_J : chaleur différentielle (cal).

H_L : chaleur latente d'évaporation (cal).

En traçant $P/V \cdot (P_0 - P)$ en fonction de P/P_0 , on doit obtenir une droite de pente $C-1/C \cdot V_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/C \cdot V_m$. Ceci est calculé dans la zone d'application où P/P_0 est compris entre 0.05 et 0.35.

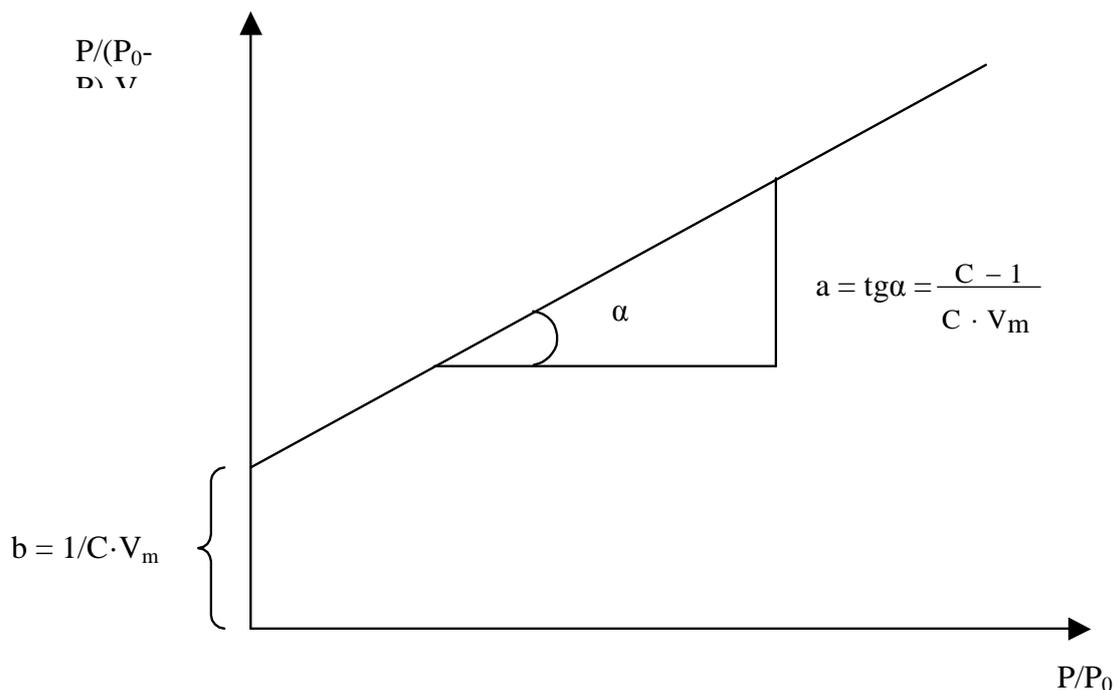


Figure 8 : Représentation linéaire de l'isotherme de BET.

Chapitre II : caractérisation du charbon actif

On calcule le volume correspondant à un recouvrement total V_m , par la relation :

$$V_m = \frac{1}{a+b} \quad (5)$$

où a et b sont la pente et l'ordonnée à l'origine.

La surface spécifique A_{sp} peut être directement calculée de V_m en utilisant la relation suivante :

$$A_{sp} = \frac{P_m V_m}{RT_m} \times 6.023 \times 10^{23} \times \sigma_0 \quad (6)$$

où P_m et T_m sont la pression et la température du gaz adsorbé, et σ_0 la surface occupée par une molécule. σ_0 peut être exprimée par la relation suivante :

$$\sigma_0 = 1.09 \times \left[\frac{M}{6.023 \times 10^{23} \times \rho} \right]^{2/3} \quad (7)$$

où M est la masse moléculaire du gaz adsorbé, ρ la masse volumique du liquide pur à la température de l'expérience. Par exemple pour l'azote à -195.8°C , $\rho = 0.808 \text{ g/cm}^3$.

II.2. Distribution de la taille de particules

Une procédure normalisée pour la détermination de la distribution de la taille de particule est décrite par la norme D2862. Deux critères de taille de particules sont la taille effective, qui correspond à la taille du tamis traversé par 10 % du matériau, et le coefficient d'uniformité, qui est le rapport entre la taille du tamis qui laissera passer 60 % du matériau et la taille effective. En général, le taux d'adsorption augmentera lorsque la taille de la particule diminue, car la diffusion vers la surface du charbon devrait être favorisée pour les particules plus petites. Cependant, ceci n'est pas vérifié dans tous les cas, car la nature poreuse des particules de charbon engendre des surfaces importantes pour toutes les tailles de particules de charbon. La perte de charge à travers un lit de charbon augmente lorsque la taille des particules diminue et le coefficient d'uniformité augmente.

II.3. Indice d'iode

Pour les charbons actifs destinés à des applications en traitement des eaux l'indice d'iode représente la qualité d'iode, exprimée en mg, adsorbée sur charbon actif [25].

Des charbons actifs ayant un indice d'iode élevé conviendraient pour l'adsorption à partir de solutions aqueuses des substances de faible poids moléculaire, la molécule d'iode ayant une surface 4.4 \AA^2 , ce qui correspond avec la surface spécifique dans les pores avec des diamètres moins de 10 \AA . Cet indice est très important pour la caractérisation des charbons actifs par ce qu'il donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille (micropores).

$$A_{sp} = \frac{1}{319.87} \cdot \frac{1}{200} (0.5 \cdot N) A_v \cdot A_{MB} \cdot \frac{1}{10} \quad (8)$$

où N est l'indice du bleu de méthylène, A_v et le nombre d'Avogadro (6.023×10^{23}), et A_{MB} la surface occupée par une molécule du bleu de méthylène (130 \AA^2). L'accessibilité du bleu de méthylène qui indique la mésoporosité de charbon actif, généralement pour les substances de taille $\leq 130 \text{ \AA}^2$. La valeur minimum de l'indice du bleu de méthylène exprimée en (mg/g) est : 190, 200, 220, 250, ou 260 [26].

II.5. Méthode de Boehm

La détermination des groupements acido-basiques à la surface du charbon actif peut être faite par l'utilisation de la méthode de Boehm [27].

Les groupements fonctionnels oxygénés présents à la surface du charbon actif sont de différente acidité qui pourrait être évaluée par titrage avec des solutions basiques de force différente. Une base d'une certaine force neutralisée seulement les acides de pK_a supérieur ou égal à celui de la base [28]. Les bases utilisées dans la méthode de Boehm sont : le bicarbonate de sodium, NaHCO_3 ($pK_a = 6.37$) ; carbonate de sodium, Na_2CO_3 ($pK_a = 10.25$) ; hydroxyde de sodium, NaOH ($pK_a = 15.74$) ; et éthoxyde de sodium, NaOC_2H_5 ($pK_a = 20.58$) [29].

Le bicarbonate est supposé neutraliser seulement les groupes carboxyliques, le carbonate de sodium ; les groupes carboxyliques et les lactones, la soude ; les groupes phénoliques en plus de deux derniers et enfin l'éthoxyde de sodium est supposé réagir avec toutes les espèces oxygénées (de $pK_a < 20.58$ acide extrêmement faible).

III.1.INTRODUCTION

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus, les molécules d'un fluide appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant.

Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [30-32].

III.2.Mécanisme d'adsorption

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption, les liaisons (composés-adsorbant) sont de deux types :

Liaisons de fortes énergies ($>80 \text{ kJ. mol}^{-1}$) : liaisons ioniques et échanges de ligands ; Liaisons de faibles énergies ($< 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes (Figure N°01) dont une ou plusieurs peuvent être déterminante de la cinétique globale du processus :

1-Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté 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. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

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

4- Adsorption proprement dite [33].

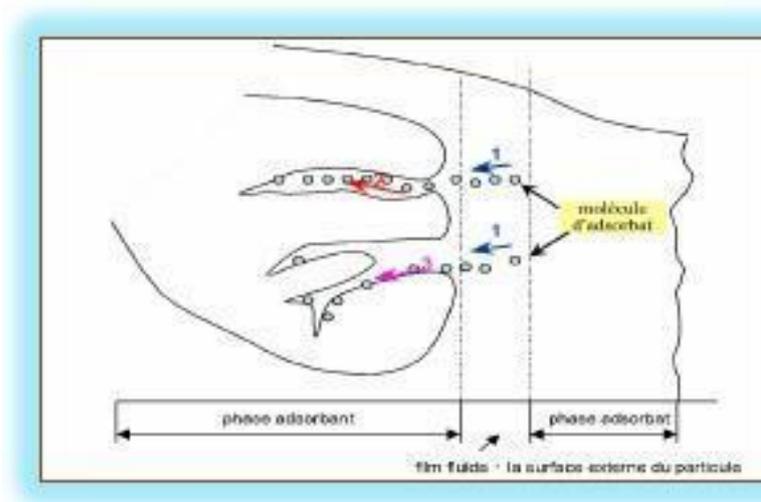


Figure 9 : Mécanisme de transport de l'adsorbant au sein d'un grain

III.3. Définition

L'adsorption est définie comme étant un enrichissement d'un constituant ou l'augmentation de la densité d'un fluide (liquide ou gaz) au voisinage d'une interface. Le solide sur lequel l'adsorption a lieu est appelé adsorbant et le fluide qui va s'adsorber l'adsorbant [34].

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se traduit par une modification de concentration à l'interface de surface de deux phases + quel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) et appelées adsorbant, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbant sont appelés sites actifs [1].

L'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbant est due à deux types de liaisons : chimique ou physique, on parle de l'adsorption physique, pour la différencier de l'adsorption chimique qui met en jeu des forces de plus grandes intensités (du type liaison covalente), et qui modifie la structure moléculaire du soluté (contrairement à l'adsorption physique) ; ce qui rend en général le processus irréversible.

III.5. Différents types d'adsorption

Les forces agissant à la surface d'un solide qu'il soit catalyseur ou pas proviennent d'une insaturation.

Quand un solide est exposé à un gaz, la concentration de ce gaz à la surface du solide est très supérieure à celle en phase gazeuse. Cette concentration très importante des molécules de gaz est appelée l'adsorption, selon la force de cette adsorption et la nature des liaisons qui unissent les molécules adsorbées au solide. Il est possible de distinguer deux types d'adsorption :

- Adsorption chimique (chimisorption).

- Adsorption physique (physisorption).

III.5.1. Adsorption physique

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol⁻¹ ce qui est considéré comme faible.

Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion.

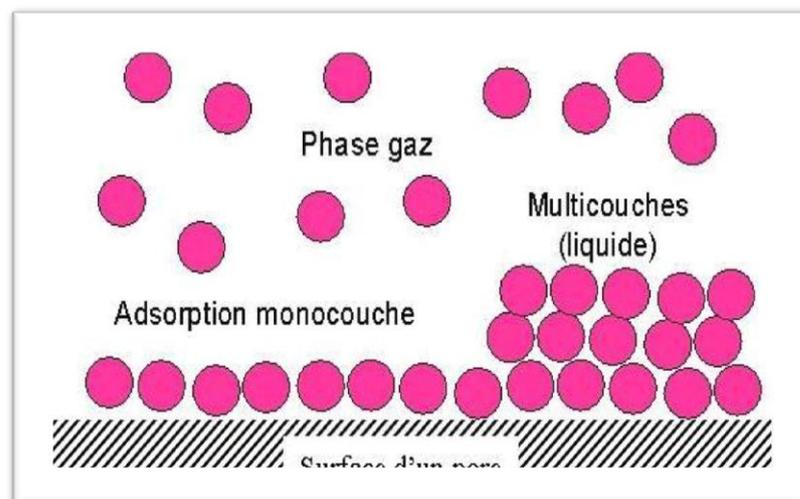


Figure10 :adsorption physique

III.5.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique (ou chimisorption) implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant.

Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol⁻¹. Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile.

L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement mono moléculaire car la présence de liaisons de valence entre l'adsorbant et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.

Le tableau (III.1) regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique.

Tableau 2 : Distinction entre l'adsorption physique et chimique [12]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Liaisons	Physiques : Van der Waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	mono ou multicouches	Uniquement monocouches

- La polarité Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires.
- L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [35 ,36].
- La structure de l'adsorbant L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.
- La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.
- Masse de l'adsorbant La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide – solide optimal est recommandé [37].

III.4. Paramètres influant sur l'adsorption

III.4.1 Caractéristiques de la molécule

a) Taille des molécules adsorbés : la disposition des molécules sur la surface du matériau peut fortement affecter le processus d'adsorption. Nous citons comme exemple la fixation, sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat

En effet, d'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

b) Solubilité : plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importants quand la solubilité du composé diminue. D'autres chercheurs, présentent un certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique.

c) pKa : un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles. Le pH conditionne donc la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Ainsi, ce ne sont pas les mêmes éléments de la matrice qui interviendront dans le mécanisme d'adsorption. La majorité des études, montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pKa. Toutefois, il ne faut pas confondre le pH de l'eau et le pH à la surface des sédiments. En général, ce dernier est inférieur d'environ deux unités, car il dépend de la qualité de groupements carboxyliques et phénoliques

Le pH reste cependant un facteur limitant du milieu puisqu'il ne peut pas être facilement modifié.

d) Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée : l'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués.

Des études importantes ont été entreprises afin de déterminer des relations quantitatives entre la structure moléculaire et les paramètres d'adsorption (capacité d'adsorption, énergie d'interaction

La forte réactivité de certaines molécules peut donner lieu à des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui joue alors le rôle de catalyseur. Un mélange de composés impliquera donc

une compétition d'adsorption entre les divers composés et réduire les capacités unitaires d'adsorption.

III.4.2. Structure de l'adsorbant

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande. Ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux.

Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice..) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules organiques...). Ainsi certaines argiles comme les bentonites (Montmorillonite par exemple) ont une surface, accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800 m².g⁻¹. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel

Les adsorbants industriels (essentiellement les charbons actifs) développent des surfaces spécifiques énormes (600 à environ 1200 m².g⁻¹) caractéristiques d'une très forte microporosité. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques formés au cours de la coagulation-floculation développent eux aussi de très grandes surfaces dont l'extension est étroitement dépendante du pH [Memento technique, 1989]. Dans ce cas la capacité d'adsorption de la molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. Plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées. Il convient d'utiliser un adsorbant majoritairement microporeux (diamètre de pore < 2 nm) pour la plupart des applications en traitement de l'air afin d'obtenir une bonne adsorption.

Les caractéristiques de la molécule et la structure de l'adsorbant peuvent affecter directement:

- La nature de la liaison adsorbat-adsorbant, c'est-à-dire de l'énergie libre d'interaction G entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface.

- La capacité d'échange cationique (CEC) : Il n'existe pas de règle générale qui lie la nature du cation à son pouvoir adsorbant mais il est à noter que l'adsorption dépend de l'électronégativité du cation compensateur.

D'autres facteurs, comme la température qui définit la nature de l'adsorption, peuvent

également influencer la capacité d'adsorption. Du fait de l'exothermicité de la réaction d'adsorption, celle-ci est moins efficace lorsque la température augmente.

Il est toujours intéressant d'effectuer l'opération d'adsorption à une température la plus basse possible, ce qui permet d'augmenter les capacités d'adsorption.

Le travail à des températures inférieures à 40 °C est préconisé.

III-3-Cinétique d'adsorption

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétiques doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbé de la phase liquide vers un site d'adsorption [36], représenté par la (Figure III.3) fait intervenir les étapes suivantes :

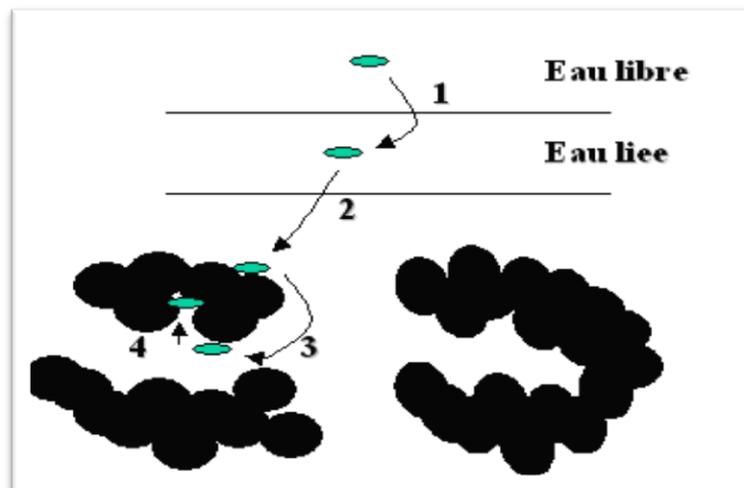


Figure11: Étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption

Étape n°1 : Transfert de la particule de la couche externe d'hydratation vers la couche interne (Étape très rapide).

Étape n°2 : Déplacement de l'eau liée jusqu'au contact avec le charbon. (Étape rapide).

Étape n°3 : Diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration. (Étape lente).

Étape n°4 : Adsorption dans un micropore. (Étape très rapide) [43].

III-5-Facteurs influençant le phénomène d'adsorption [44]

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

III-5-1-La température

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

III-5-2- Facteurs caractérisant l'adsorbant

- Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimique, mécanique et géométrique, les plus importantes sont les propriétés géométriques.
- Surface spécifique : Plus la surface spécifique est grande, plus on aura une meilleure adsorption, ceci a été montré dans l'étude d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif.
- La polarité : Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires.
- L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [45].
- La structure de l'adsorbant
- L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.
- La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.
- Masse de l'adsorbant : La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide –solide optimal est recommandé .

III-5-3- Facteurs caractérisant l'adsorbat

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

- De l'énergie de liaison de la substance à adsorber.
- De sa structure et taille des molécules ; un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat.

- De sa solubilité ; moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée.
- De sa concentration.

IV.1. Préparation de l'adsorbant

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi de valoriser un déchet végétal provenant du dénoyautage des olives. Les noyaux d'olive sont traditionnellement utilisés pour la combustion ou sont inutilisés. Ils sont durs et peuvent représenter un bon précurseur pour la préparation de charbon actif de bonne résistance mécanique, à faible teneur en cendre et capacité d'adsorption élevée, vis à vis des ions métalliques [43].

La préparation du matériau, reçu partiellement concassé, consiste en une activation chimique par un agent déshydratant. Cet agent est l'acide phosphorique de concentration massique 50 %. Le matériau est imprégné pendant 2 heures 30 minutes à une température de 170 °C. Cette imprégnation provoque la déshydratation et la stabilisation du précurseur. Le matériau est ensuite lavé une dizaine de fois jusqu'à ce que le test de l'eau de lavage avec l'acétate de plomb s'avère négatif. Après séchage, le matériau est activé en variant la température et la durée d'activation :

1. Températures d'activation : 600 puis 750 °C, durée d'activation : 2 heures.
2. Même domaine de températures d'activation mais durée d'activation : 3 heures.

Ce protocole a été adopté pour étudier l'influence de la durée d'activation et surtout la température d'activation sur le développement de la surface spécifique afin d'accroître au maximum la capacité d'adsorption des noyaux d'olive activés. La figure 12 schématise la procédure d'activation chimique appliquée au matériau.

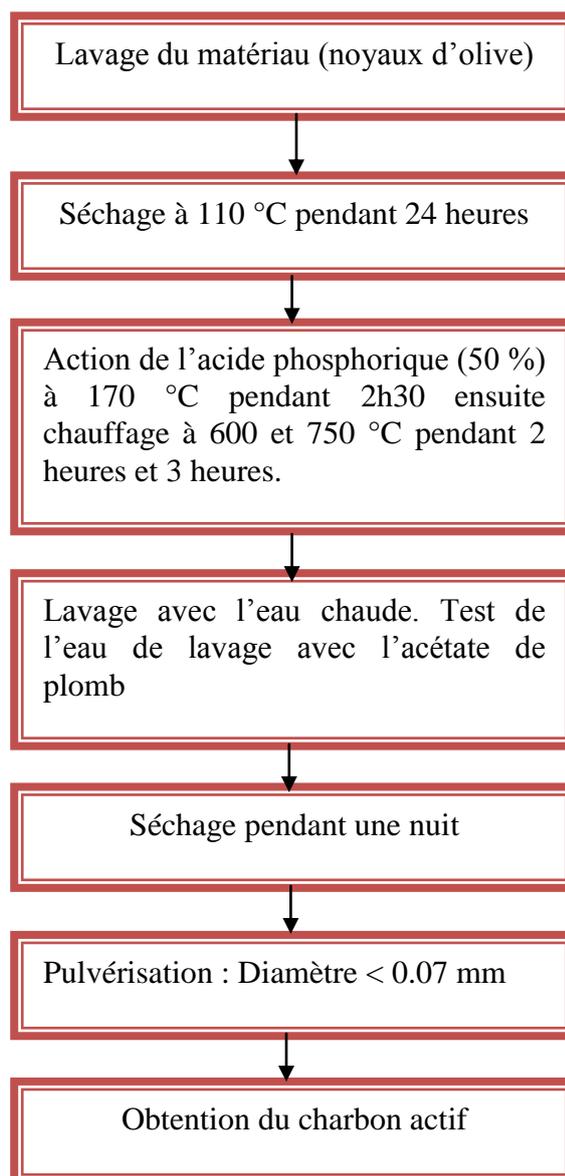


Figure 12 : Méthode d'activation imposée aux noyaux d'olive.

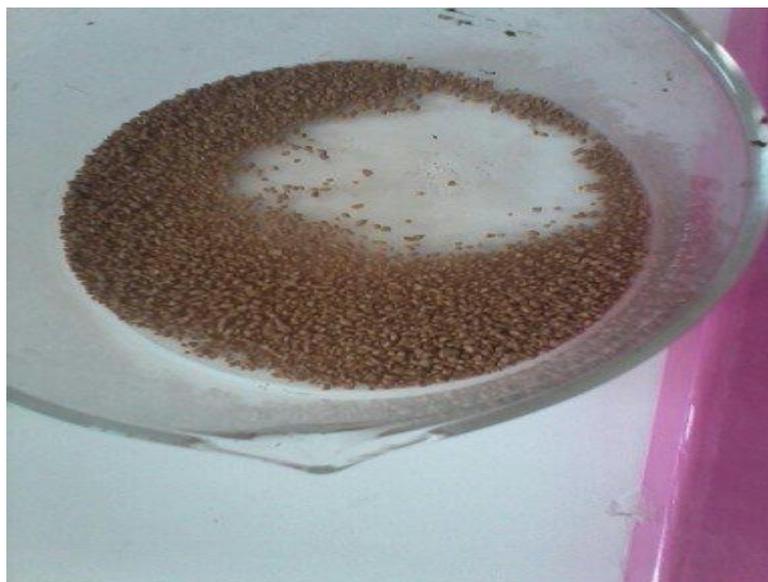


Figure 13 :Noir du carbone en poudre

IV.1.1.Procédé d'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physico-chimique de fixation des molécules sur la surface d'un solide) pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces. Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieure.

Pour l'adsorption en milieu aqueux nous avons choisi le colorant (bleu de méthylène), puis que c'est une grande molécule avec des caractéristiques.

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



Figure 14 :La solution mère de bleu de méthylène utilise avec le charbon actif.

IV.1.2. Teneur en Cendres

La teneur en cendres est le critère utilisé pour la détermination de la contamination en produits inorganiques dans les matériaux de départ. Le contenu en cendres est déterminé selon la norme N°D3174 –73 de la ASTM : un échantillon, entre 1 et 2 g, tamisé entre 0.15 et 0.25 mm, est séché à l'étuve pendant 12 heures, puis placé dans une capsule de porcelaine. Cette capsule est introduite dans un four horizontal ouvert à l'air. On chauffe pendant une demi-heure jusqu'à 500°C et pendant 4 heures jusqu'à 812°C. Une fois que l'incinération est terminée on laisse refroidir le four et on pèse la capsule. La teneur en cendre des noyaux d'olive est donnée dans le tableau 7.

Tableau 3 : Taux de cendres des noyaux d'olive.

Matériau	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	Taux de cendres (%)
Noyaux d'olive	2	0.0616	3.08

Les déchets végétaux durs (noyaux d'olive) présentent en général une plus faible teneur en cendres par rapport aux déchets mous. La valeur de 3 % est relativement élevée, vu que cette teneur peut affecter la surface spécifique et par conséquent la capacité d'adsorption par remplissage ou blocage d'une partie importante du volume microporeux.

IV.1.3. Taux d'activation (burn-off)

Le taux d'activation (burn-off) des noyaux d'olive activés a été déterminé en chauffant les échantillons aux températures de 600 et 750 °C pendant 2 heures, puis 3 heures. Les pertes de masse (%) sont résumées dans le tableau 8 et représentées graphiquement sur la figure 13.

Tableau 4 : Taux d'activation en fonction de la température et le temps d'activation.

Adsorbant	Température de chauffage (°C)	Temps d'activation (h)	burn-off (%)
Noyaux d'olive activés chimiquement par H ₃ PO ₄ (50%)	600	2	66
		3	75.9
	750	2	76.6
		3	81.1

Nous observons que le taux de burn-off augmente avec l'élévation de la température de chauffage et temps d'activation. Le taux d'activation est très élevé pour le chauffage à température 750 °C (3 heures), ce qui indique que cette température de chauffage est suffisante pour enlever presque tous les volatils. Nous pouvons signaler les observations suivantes pour les deux courbes :

Nous observons que pour 700 et 750 °C (2 heures) le burn-off est presque semblable (77.33 et 76.6 % respectivement). Pour 3 heures, nous observons une augmentation de burn-off jusqu'à 81.1% à la température 750 °C, nous pouvons affirmer que cette température de chauffage est intéressante pour la fabrication de charbon actif à partir de noyaux d'olive.

IV.2. Méthode de caractérisation

Les méthodes de caractérisation adaptées sont : la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) pour la détermination de la surface spécifique, la détermination de l'indice d'iode pour la microporosité et l'indice du bleu de méthylène pour la mésoporosité, enfin la détermination des groupements fonctionnels de la surface par la méthode de Boehm.

IV.2.1. Méthode BET

La détermination de la surface spécifique par la méthode BET s'est faite sur l'appareil micrometrics ASAP 2000 (France). L'isotherme d'adsorption de l'azote (à $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$) permet d'accéder à la surface spécifique S_{BET} (m^2/g) des matériaux étudiés. La surface spécifique peut être directement calculée à partir de l'isotherme de BET linéarisé dans la zone d'application où P/P_0 est compris entre 0.0554 et 0.2787. La représentation linéaire de l'isotherme de BET pour les deux charbons actifs montrée sur la figure 14. Le tableau 9 résume les résultats pour les deux adsorbants.

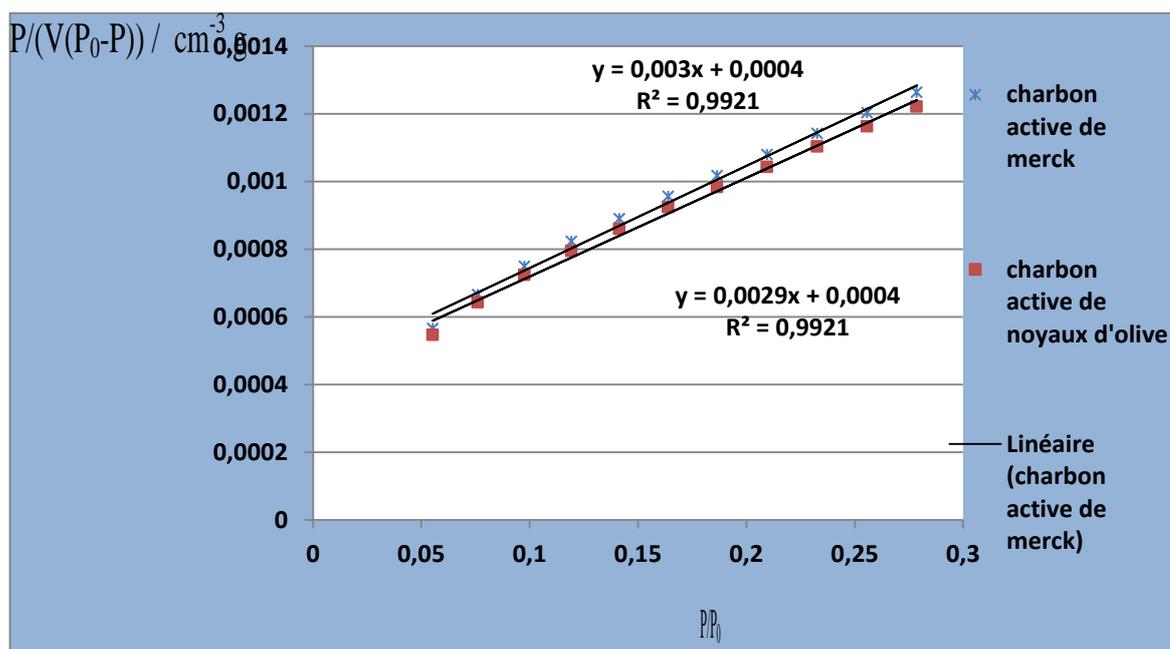


Figure 15 : Isotherme BET pour les deux charbons actifs. (Gaz adsorbé : l'azote).

Tableau 5 : Surface BET des deux adsorbants.

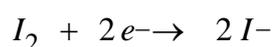
Adsorbant	Equation $Y = P/(V(P_0-P))/\text{cm}^{-3} \cdot \text{g}$ $x = P/P_0$	R^2	Surface spécifique (m^2/g)
Charbon actif (Merck)	$Y = 3.030 \cdot 10^{-3}x$	0.992	1301
Noyaux d'olive activés	$Y = 2.000 \cdot 10^{-3}x$	0.992	1257

La méthode d'activation adaptée ici a permis d'obtenir une surface spécifique (disponible pour l'azote) de $1257 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui est très appréciable. Cependant, la valeur obtenue de charbon actif commercial (Merck), mais laisse augurer une grande capacité d'adsorption.

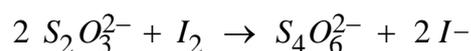
IV.2.2. Indice d'iode

L'indice d'iode ou le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0.02 N (Référence : IAS 2752 a été déterminé par iodométrie.

L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. L'iodométrie est reliée au titrage de l'iode libéré dans les réactions chimiques :



Des agents fortement réducteurs tels que le chlorure stanneux, l'acide sulfureux, le sulfure d'hydrogène et le thiosulfate de sodium réagissent avec l'iode même en solution acide.



Une solution d'iode dans une solution d'iodure aqueuse de potassium a une couleur intense jaune à marron. Une goutte d'une solution 0.1 N d'iode confère une couleur pâle jaune à 100 mL d'eau de telle sorte que l'iode peut lui même servir d'indicateur dans une solution incolore.

Pour déterminer l'indice d'iode des divers adsorbants que nous avons étudiés, les étapes suivantes ont été suivies :

1. Prendre environ six grammes d'échantillon, broyer finement ;
2. Peser avec précision 0.2 gramme de charbon en poudre et l'introduire dans le flacon à iode ;
3. Ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique et agiter jusqu'à ce que le charbon soit mouillé ;
4. Placer le flacon sur une plaque chauffante, faire bouillir pendant 30 secondes ;
5. Laisser refroidir à la température ambiante et ajouter 100 mL de la solution titrée de l'iode 0.1 N ;
6. Boucher le flacon immédiatement et agiter rigoureusement pendant trente secondes ;
7. Filtrer à travers le papier Whatman N° 2 ;
8. Mélanger le filtrat et en prendre 50 mL pour transférer dans un Erlen de 250 mL ;
9. Titrer avec la solution titrée de thiosulfate. Ajouter à la fin du titrage 2 mL d'empois d'amidon ;
10. Enregistrer le volume final de thiosulfate ajouté et calculer l'indice d'iode comme suit :

$$\text{Indice d'iode} = ((V_2 - V_1) \times N \times 126.93) / m \quad (18)$$

où

m : La masse de charbon actif (g).

V_2 : Volume de thiosulfate pour le titrage à blanc.

V_1 : Volume de thiosulfate pour le titrage après adsorption.

N : La normalité de la solution de thiosulfate utilisée.

Calcul de l'indice d'iode dans le cas où la concentration de l'iode résiduaire du filtrat diffère de 0.02 N :

- Calculer la molarité résiduaire du filtrat R :
- $R = V_2 \times 0.001$ où V_2 est le volume de thiosulfate de sodium pour le titrage de l'iode après adsorption. Si R n'est pas compris entre 0.004 et 0.017 M, la procédure doit être répétée en utilisant une masse d'échantillon différente. Si R est compris entre 0.004 et 0.017 M, calculer le facteur de correction D.

$$D = \left[\frac{0.01}{R} \right] 0.165 \quad (19)$$

Calculer l'indice d'iode en mg d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant :

$$\text{Indice d'iode} = \frac{(1269.3 - (V \times 27.92)) \times D}{m} \quad (20)$$

où m est la masse de l'échantillon.

Le tableau 10 résume les valeurs d'indice d'iode pour les noyaux d'olive activés à différentes températures et le temps d'activation. Les résultats complets figurent dans l'annexe B. La figure 15 représente ces résultats sous forme d'histogrammes.

Tableau 6 : Indice d'iode de charbon actif issu des noyaux d'olive.

Température de chauffage (°C)	Durée d'activation			
	2 heures		3 heures	
	Coefficient de correction	Indice d'iode (mg/g)	Coefficient de correction	Indice d'iode (mg/g)
600	0.9075	677.52	0.9034	679.88
750	0.980	934.532	1.000	1012.4

Comme il a déjà été mentionné préalablement, l'indice d'iode est un paramètre très important dans la caractérisation des charbons actifs.

le tableau 10 montre clairement que l'indice d'iode le plus élevé a été obtenu pour une température et une durée d'activation de 750 °C et 3 heures respectivement. Cette valeur de 1012

mg/g montre que nous avons obtenu un matériau de grande microporosité et par conséquent, une surface spécifique importante s'est développée.

Afin de comparer le matériau obtenu avec le charbon actif commercial, nous avons mesuré cet indice pour ce adsorbant et le avons regroupé dans le tableau 11.

Tableau 7: Détermination de l'indice d'iode des deux charbons actifs.

Adsorbant	Noyaux d'olive activés	Charbon actif (Merck)
Indice d'iode (mg/g)	1012.4	883.426

Les résultats montrent que le charbon actif (merck) présente la valeur d'indice d'iode la plus élevée, suivi Noyaux d'olive activés.

IV.2.4. Méthode de Boehm

Parmi les nombreuses méthodes de détermination des groupements fonctionnels à la surface des charbons actifs, nous avons choisi celle de Boehm, car elle est facile à mettre en œuvre tout en nécessitant peu de produits. Elle permet de doser pratiquement tous les groupements acides oxygénés. Boehm a mis en évidence quatre groupes de fonction acides sur les charbons actifs. La distinction entre les acides de force différente se fait au moyen de bases de basicité croissante ; les bases sont NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH , et NaOC_2H_5 .

Des masses de 0.2 g de charbon actif testé sont mises successivement dans des fioles jaugées de 50 mL. Dans chaque fiole, 20 mL de chaque base de concentration 0.1 N sont ajoutés et l'agitation est maintenue pendant 72 heures à la température de $(22 \pm 2) ^\circ\text{C}$. Après filtration, la quantité de base consommée par le charbon actif est déterminée par titrage d'un volume connu de filtrat (8 mL) par l'acide chlorhydrique (0.1 N). Les résultats expérimentaux sont tabulés dans l'annexe C. Le tableau 12 résume les résultats obtenus en consommation de base en milliéquivalents grammes par gramme de charbon actif préparé en fonction de la température d'activation.

Tableau 8 : Détermination des groupements fonctionnels à la surface de charbon actif de noyaux d’olive.

Température d'activation (c°)	Temps(h)	H2O	NaHCO3	Na2CO3	NAOH	Acide carboxylique	Lactones	Phénols
600	2	0.125	2.25	3.25	3.875	2.125	0.875	0.5
	3	0.1875	2.625	2.625	4.5625	2.4375	1.875	0.0625
750	2	0.1875	2.4375	3.9375	4.125	2.25	0.5625	0.75
	3	0.125	2.5625	3.8125	4.125	2.4375	1.25	0.3125

Donc, la surface des noyaux d’olive contient beaucoup de groupements acides carboxyliques à la température de chauffage 750 °C, avec une concentration maximale de 2.4375 meqg/g, suivies des phénols avec une concentration maximale de 0.3125 meqg/g.

Les résultats expérimentaux de la méthode de Boehm de charbon actif de Merckest regroupés dans l’annexe C, et le tableau 13 regroupe la concentration des groupements fonctionnels exprimée en (meqg/g), correspondant aux deux charbons actifs.

Tableau 9 : Identification des groupements fonctionnels des deux charbons actifs.

Adsorbant	Acides carboxyliques		
		Lactones	Phénols
Charbon actif (Merck)	2.4375	1.25	0.3125
Noyaux d’olive activés	0.125	1.375	1.5625

Dans cet ensemble de résultats, on peut constater que nos échantillons présentent des différences en concentration des groupements fonctionnels. est le Charbon actif (Merck) plus riche en groupements acides carboxyliques. Le Noyaux d’olive activés est le plus riche en groupements

phénols. Par contre Charbon actif(Merck), le charbon Noyaux d'olive activés contient beaucoup des fonctions lactones.

IV.3. Application à l'adsorption

IV.3.1. Choix des molécules organiques étudiées

Nous avons examiné l'adsorption sur les deux charbons actifs, utilisant d'un polluant organique tels que le bleu de méthylène. Le bleu de méthylène constitue en outre un colorant exemplaire pour la caractérisation et l'étude de la performance des charbons actifs [].

IV.3.1.1. Le bleu de méthylène

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est $C_{16}H_{18}N_3S^{+}Cl^{-}$ et sa masse molaire est de $319,85 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$. C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines [25]. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne.. La nomenclature chimique du bleu de méthylène est le chlorure de méthylthionium ou thiazine, et sa formule brute est $C_{16}H_{18}Cl.N_3S$ Son spectre visible .

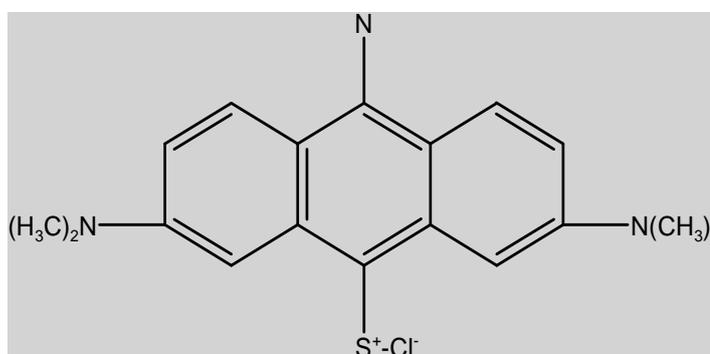


Figure 16 : Structure du bleu de méthylène.

Tableau 10 : Caractéristiques du bleu de méthylène utilisé.

	Masse molaire (g/mol)	Couleur	Odeur	Température de fusion (°C)	Densité apparente (kg/m ³)	Solubilité (g/L) à 20 °C	
						Dans l'eau	Dans l'éthanol
Bleu de méthylène	319.86	Bleu foncé	Inodore	180	400 à 600	50	10

Le bleu de méthylène est largement utilisé dans le domaine des textiles comme colorant, et est utilisé spécialement dans les décors. On peut l'utiliser en prévention contre toutes les maladies dues à un champignon (par exemple l'ichtyophiriose et points blancs). On peut aussi l'utiliser pour protéger les poissons contre les changements de température qui provoquent souvent l'apparition de maladies dues à des champignons. La dose à utiliser est de 0.15 à 0.2 mg par litre, la dose toxique pour les poissons est de dix fois la précédente, ce qui le rend le produit peu dangereux à manipuler [44].

IV.4. Préparation des solutions

Les solutions aqueuses des polluants étudiées de concentrations connues ont été préparées en dissolvant des quantités exactes par pesée dans l'eau distillée.

IV.5. Dosage par spectrophotométrie

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la concentration d'un constituant. De la proportion d'intensité lumineuse absorbée par la solution, on déduit la concentration de la substance absorbante. Dans l'analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique.

L'absorption a pris une importance plus grande que la volumétrie, c'est aujourd'hui la méthode d'analyse la plus importante. Ses principaux avantages sont les suivants :

- Elle est d'un emploi très général. Si le corps à doser est peu absorbant on lui ajoute un réactif convenable afin qu'il lui donne un composé absorbant.
- C'est le plus souvent la méthode de choix pour le dosage des traces.
- Elle peut être extrêmement rapide par suite de son utilisation pour mesures directes sans addition de solution titrée et de la facilité de la mesure.

La colorimétrie est un cas particulier de la spectrophotométrie dans le domaine du visible, on utilise une source de lumière blanche et les déterminations sont faites à l'aide d'un instrument simple appelé colorimètre. Une cellule photoélectrique permet d'apprécier l'intensité de la coloration, on utilise une lumière dont les longueurs d'ondes se situent dans un domaine spectral relativement étroit grâce à des filtres qui ne transmettent que des longueurs d'ondes d'une petite région du spectre.



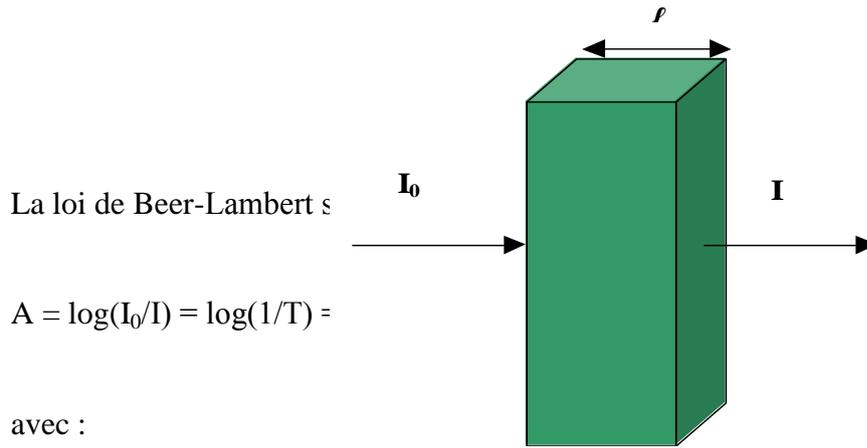
Figure 17 : Spectrophotomètre

IV.5.1. Loi d'absorption

Les lois générales d'absorption sont valables pour les spectres d'absorption dans les domaines ultra violet et visible dans les mêmes conditions que dans le domaine infrarouge.

IV.5.2.1. Loi de Beer-Lambert

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur l de solution d'un corps adsorbant. Soit I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et I la puissance rayonnante à la sortie, C la concentration du corps absorbant et ℓ l'épaisseur de la cuve.



La loi de Beer-Lambert s

$$A = \log(I_0/I) = \log(1/T) =$$

avec :

T : facteur de transmission ou transmittance.

A : absorbance ou densité optique.

C : concentration massique du composé dosé.

I, I_0 : intensité du faisceau émergent et incident.

k : coefficient spécifique d'absorbance.

l : épaisseur de la cuve.

Tableau 11 : Valeurs de l'absorbance correspondant aux concentrations étalons du bleu de méthylène.

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Concentration (□ mol/L)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15
Absorbance (A)	0	0.073	0.130	0.165	0.185	0.210	0.255	0.275	0.320	0.380	0.420	0.490	0.600

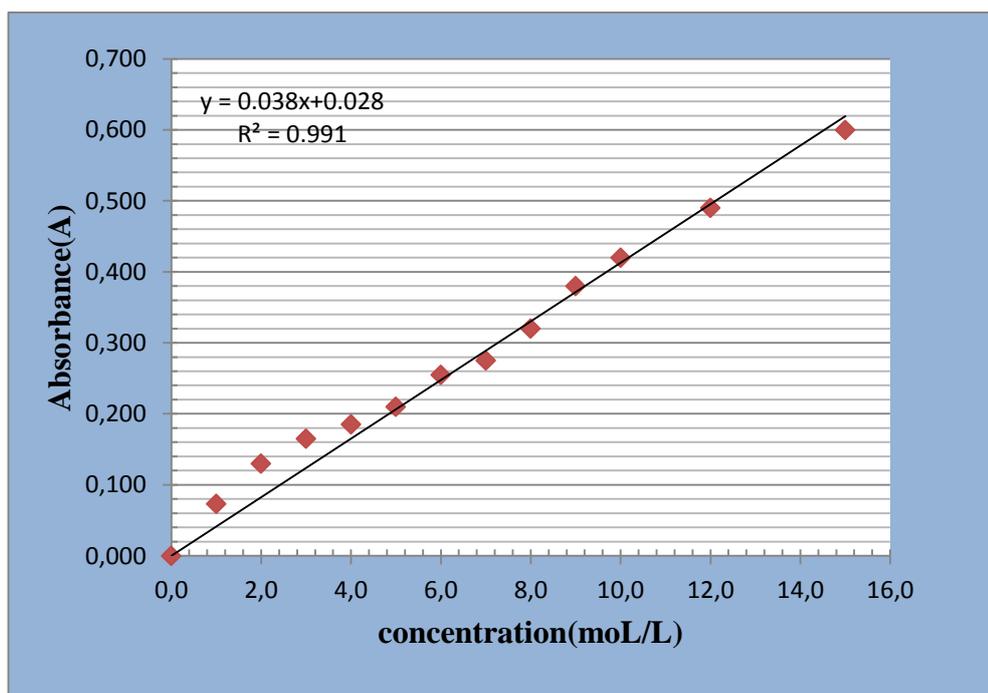


FIGURE 18 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène- $\lambda_{\max} = 660 \text{ nm}$.

Remarque : L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration du bleu de méthylène est : $A = 0.0413 \times C$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0.9821$, ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution donnée.

IV.6. Etudes de la cinétique d'adsorption

IV.6.1. Détermination des temps d'équilibre d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

Cette étude a été menée de manière à déterminer la quantité fixée de bleu de méthylène, de depuis leur mise en contact jusqu'à 6 heures d'agitation. Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25 mL prélevés des solutions concernées de concentrations de 479.79 mg/L pour le bleu de méthylène. Les solutions de ces composés ont été successivement mises en contact avec 0.1 g de chacun des adsorbants utilisés. Les solutions ont été analysées au bout de 1, 2, 4, et 6 heures. Les différents résultats obtenus sont tracés graphiquement sous la forme de la concentration relative $C_{eq}/C_0 = f(t)$:

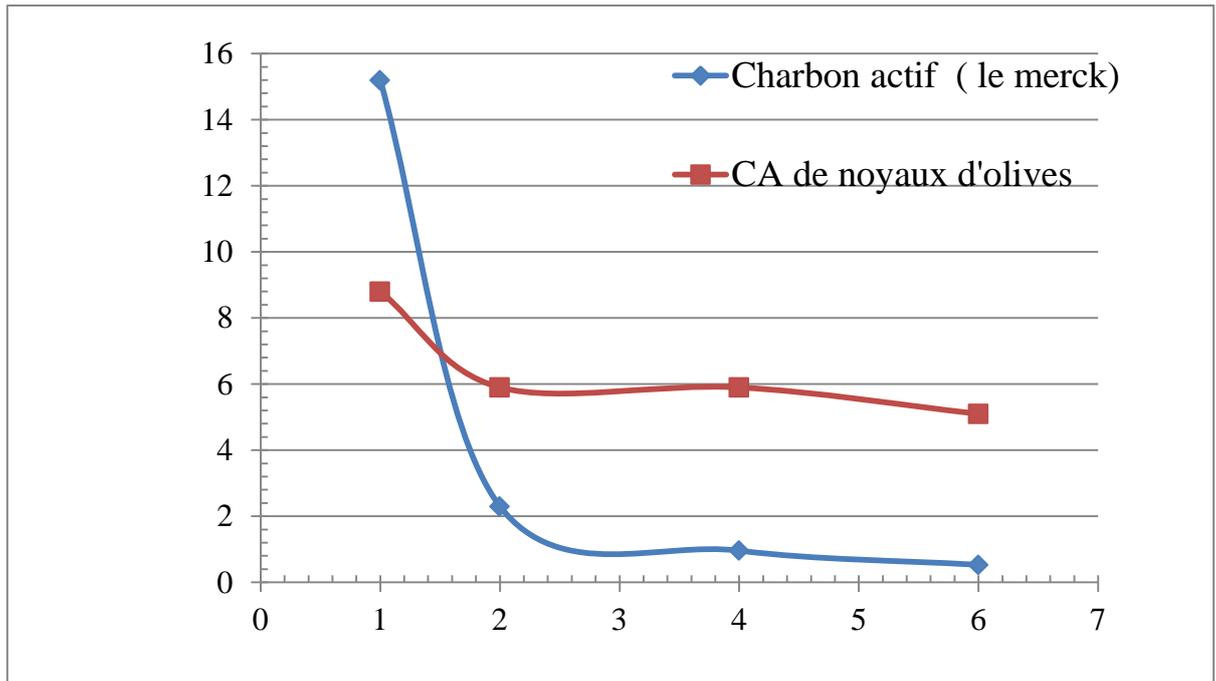


Figure 19: Concentration relative à l'équilibre en fonction du temps de contact pour l'adsorption du bleu de méthylène ($C_0 = 479.79 \text{ mg/L}$).

On constate que le temps d'équilibre pour les deux charbon est environ 3heurs.

IV.6.2. Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène peut servir à caractériser la mésoporosité des charbons actifs. La surface d'une molécule de bleu de méthylène étant supposée égale à 130 \AA^2 .

IV.6.2.1. influence de la température d'activation sur la capacité d'adsorption

Dans cette partie, on étudie l'influence de la température sur la capacité d'adsorption pour le bleu de méthylène des noyaux d'olive activés aux températures d'activation de 600 et 750 °C pendant deux durées d'activation de 2 heures et 3 heures. La procédure est la suivante :

Dans une série de béchers, on introduit successivement 0.1 g de charbon actif à base de noyaux d'olive qui est mis en contact avec 25 mL de la solution du bleu de méthylène de concentration initiale C_0 variant de 10^{-3} mol/L à $9 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, l'ensemble est agité pendant un temps de contact de 3 heures. Puis centrifuger la quantité x/m (masse adsorbée par gramme d'adsorbant) déterminée par l'équation suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m \times 1000} \times V \quad (22)$$

où C_0 : concentration initial de l'adsorbat (mg/L).

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume d'adsorbat (mL).

1000 : coefficient de conversion.

Les résultats d'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif de noyaux d'olive est représentés graphiquement sur les figures 20 et 21 L'adaptation du modèle de Langmuir

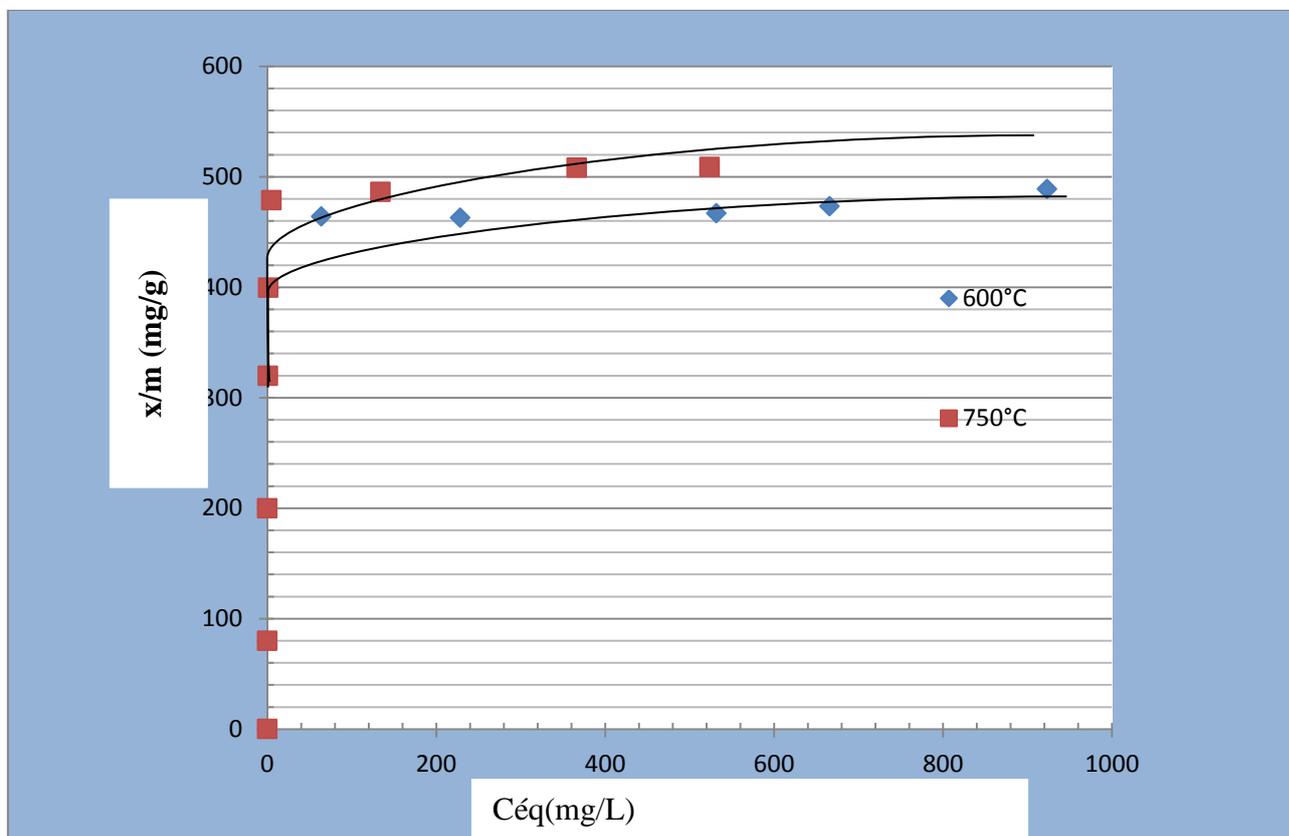


Figure 20 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif de noyaux d'olive en fonction de la température.

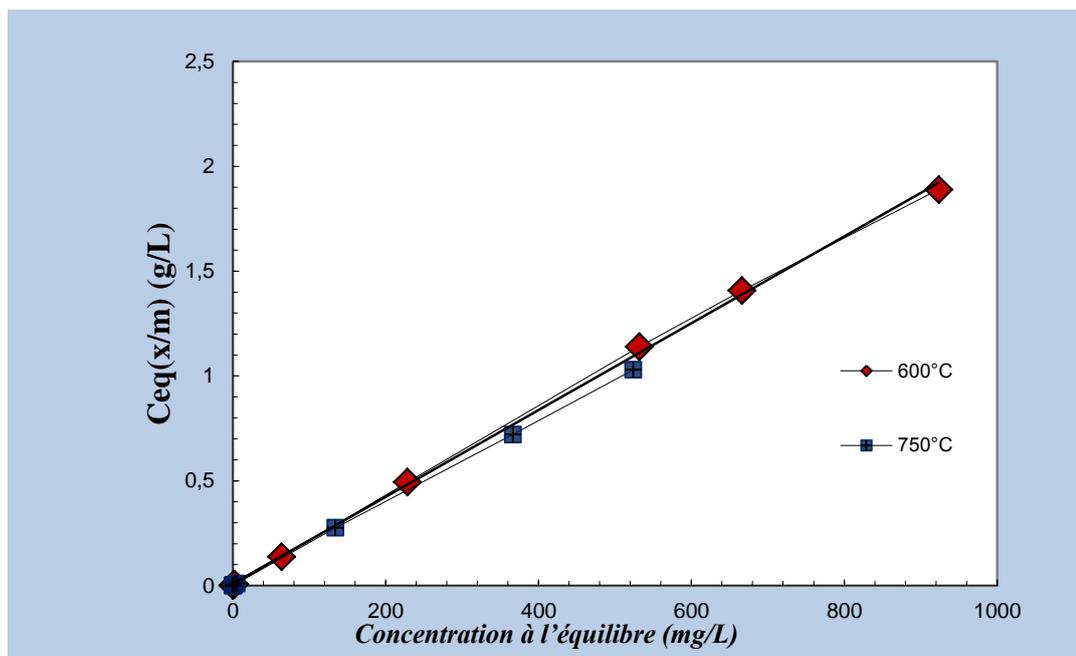


Figure 21 : Isotherme de Langmuir linéarisée pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif de noyaux d'olive.

Le tableau 12 donne les équations des droites obtenues ainsi que les constantes de Langmuir. Les coefficients de corrélation pour les droites obtenues de $R^2 > 0.98$, indiquent que l'adsorption du bleu de méthylène est bien décrite par le modèle de Langmuir. La pente de la droite est reliée à la capacité d'adsorption de telle manière que plus la valeur de la pente est basse, plus la capacité d'adsorption est élevée. La capacité d'adsorption du bleu de méthylène par les noyaux d'olive activés augmente avec la température et le temps d'activation. On observe que la capacité maximale d'adsorption a atteint une valeur de 476.19 mg/g pour les conditions de température de 750°C et de temps d'activation de 2 heures. Cette valeur représente une capacité d'adsorption pour le bleu de méthylène très élevée, ce qui laisse déduire que le charbon actif produit dans ces conditions présente une grande mésoporosité.

Tableau 12 : Equations et constantes de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les noyaux d'olive activés.

Température d'activation (°C)	Temps (h)	Equation de Langmuir $Y = C_{eq}/(x/m), x = C_{eq}$	R^2	K (L/mg)	b (mg/g)
600	2	$Y = 0.0088+0.0021 x$	0.9993	0.2386	476.19
750	2	$Y = 0.008+0.0021 x$	0.9993	0.2625	476.190

Conclusion

Dans ce travail nous avons synthétisé des charbons actifs à partir de déchet agroalimentaire (noyaux d'olive).

Cette étude a été réalisée en deux étapes, la première est de fabriquer le charbon actif à base de noyaux d'olive, la seconde étape est de caractériser les charbons obtenus. La bonne préparation des échantillons par carbonisation à différentes températures et au traitement chimique par l'acide phosphorique a permis d'obtenir des charbons avec des propriétés physico-chimiques et structurelles comparables avec celles trouvés dans la littérature.

Les résultats obtenus sont:

1. Le taux de cendre atteint 3.08%, et le taux d'activation (burn-off) augmente proportionnellement avec l'augmentation de la température et le temps d'activation.
2. La surface spécifique du charbon actif élaboré déterminé par la méthode de BET est $1257\text{m}^2/\text{g}$, elle est comparable avec celui du charbon actif commercial.
3. L'indice d'iode est de $1012.4\text{mg}/\text{g}$ ce qui montre que nous avons un matériau de très grande microporosité.
4. la surface des noyaux d'olive contient beaucoup de groupements acides carboxyliques à la température de chauffage $750\text{ }^\circ\text{C}$, avec une concentration maximale de $2.4375\text{ meq}/\text{g}$, des fonctions lactones 1.25 suivies des phénols avec une concentration maximale de $0.3125\text{ meq}/\text{g}$.
5. L'étude de la cinétique d'adsorption montre que la méso-porosité du charbon obtenu est très important avec une capacité maximale d'adsorption atteint $479.19\text{mg}/\text{g}$.

RÉSUMÉ

Le développement des procédés d'adsorption sur charbon actif a mené les chercheurs à élaborer des charbons de plus en plus spécifiques. Le charbon non traité n'a pas de propriétés adsorbantes particulièrement intéressantes. Par contre, s'il subit un traitement adapté, les modifications de la physico-chimie de surface lui octroient de nouvelles caractéristiques.

L'objectif de cette étude, est la valorisation d'un résidu du café en charbon actif préparé par l'agent activant hydroxyde de potassium. L'influence de taux de l'agent activant et La température de calcination, sur les propriétés adsorbantes ont été étudiées. Les résultats obtenus concernant la capacité d'élimination du phénol et la surface spécifique sont promoteur. Et pourraient être utilisé dans le traitement des eaux et de l'air.

ملخص

إن تطوير أساليب الامتزاز على الفحم النشطة قادت الباحثين لتحضير فحوم ذات خصائص فريدة. انالفحم الغير المعالج ليست لها خصائص ذات فائدة مهمة. في حين أننا إذا أخضعناه الى معالجة مكيفة, فإن التغييرات الفيزيوكيميائية للسطح سوف تكسيها خصائص جديدة..

الهدف من هذه الدراسة هو تميمينقيا البن و تحويلها الى فحم منشط و معالج باستعمال العامل المساعد هيدروكسيد البوتاسيوم. و قد تم دراسة تأثير نسبة العامل المساعد و كذا درجة حرارة الحرق على الخصائص الامتزازية لهذا الفحم. مختلف النتائج المحصل عليها فيما يخص التخفيض من نسبة الفينول في المحاليل المائية وكذا السطح النوعي كانت نتائج مشجعة. و عليها يمكن استعمالها في مجال معالجة المياه و الهواء.

ABSTRACT

The development of adsorption's processes on the activated carbon leads the researchers to prepare the carbons more specific. The activated carbon non-treated hasn't good properties. But if we treat it, the modifications of the physic-chemical of the area surface will give new characteristics.

The objective of this study is the valuation of coffee's waste in the activated carbon by using the hydroxide of potassium as an activated agent. The influences of ratio of activated agent and the carbonization's temperature on the proprieties of adsorbent have been studied.

The obtained results concerning the capacity of carbon elimination of phenol and specific area surface are encouraged. We can use these carbons in the treatment of water and the air.

Références bibliographiques

- [1] Teissié J. et al. Le charbon. Total-Fina-Elf. 2001
- [2] <http://www.worldcoal.org>
- [3] GUEYE Mbaye. Synthèse et étude des charbons actifs pour le traitement des eaux usées d'une tannerie. Mémoire. 2009.
- [4] : *L. Meljac*, 2004, **Etude d'un procédé d'imprégnation de fibre de carbones activés-modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène**, Thèse de Doctorat, Université de Jean Monnet, St-Etienne.
- [5] Carmen Manole Crenga. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques nonbiodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique).Thèse de doctorat, Institut nationalpolytechnique de Toulouse, 2009.
- [6] T. Wigmans ; *Carbone*, 27, 13, (1989).
- [7] [http://www.fr.wikipedia.org/wik/Carbon activé](http://www.fr.wikipedia.org/wik/Carbon_activé)
- [8] F. Rodriguez-Reinoso, *Carbon*, 1998, 36, 159.
- [9] N.Sedira, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Univ. Mohamed-Chérif Messaidia S/A, (2013), p1.
- [10] www.planete-energies.com/...charbon/la-formation-du-charbon-55.html.
- [11] Z. Belala, M. Jeguirim, M. Belhachemi, F. Addoun, G Ttouvé, Biosorption of basicdye from aqueous solutions by Date Stones ans Palm-Trees Waste : Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Desalination*. 271 (2011) 80-87.
- [12] M. A. Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de l'Université de Neuchâtel, Faculté Des Science. (2002).
- [13] Epuration digestive lors des intoxications digestives, Nimes, le 27 novembre (1992).
- [14] Subramani, << Adsorption of organic pollutant onto natural adsorbent >> Thesis of Master, University of Mississippi State, (2002).
- [15] T.M. Grant and C.J. King, *Industrial Engineering Chemical Research*, 29, p 264, (1990).

- [16] G.Couderc, <<Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux>>, Thèse de Doctorat, Université de Lyon I, (2002).
- [17] B.H. Hameed, A.A. Ahmed, N.Azziz, Isothermes, Kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash, *J Chem Eng*, 133(2007) 195-203.
- [18]. Gaid, K., Cavelier, C., & Martin, G. (1982). Mécanismes de l'épuration biologique sur charbon actif. *Water Research*, 16(1), 7-17 ([résumé](#) [[archive](#)])
- [19]. Gaid, K., Martin, G., & Cavelier, C. (1979). Observations au microscope électronique des populations bactériennes sur charbon actif. *Journal français d'hydrologie*, 10(2), 125-130 ([résumé](#) [[archive](#)]).
- [20] <http://www.atlascopco.com/nitrogenfr/products/nitrogengenerator/> [[archive](#)].
- [21] Document en ligne, disponible / sur <http://www.memoireonline.com/11/13/7701/m_Lutilisation-industrielle-du-charbon-actif10.html>.
- [22] N.Sedira, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Univ. Mohamed-Chérif Messaidia S/A, (2013), p73.
- [23] Rodriguez-Reinoso, F.J. and Molina-Sabio, M. 1992. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation : An overview. *Carbon* 30 : 1111-1118.
- [24] Michele Clements. F 2002. Granular activated carbon management at a water treatment plant. Magister Ingenieriae, Faculty of engineering, Rand Afrikaans University.
- [25] Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination, School of Chemistry, University of Bristol, U.K, (1969).
- [26] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. *Glossary of termes* [50] Michele Clements. F 2002. Granular activated carbon management at a water treatment plant. Magister Ingenieriae, Faculty of engineering, Rand Afrikaans University.
- [27] H.P. Boehm, E. Diehl, w. Heck, R. Sappok, Identification of functional groups in surface oxides of soot and other carbons, *Angew. Chem. Int. Ed* 3 (1966) 669.
- [28] V. Minkova, S.P. Marinov, R. Zanzi, E. Bjornbom, T. Budinova, M. Stefanova, L. Lakov. Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbon dioxide. *Fuel Processing Technology*, 62 (2000) 45–52. [51] H.P. Boehm, E. Diehl, w.

Heck, R. Sappok, Identification of functional groups in surface oxides of soot and other carbons, *Angew. Chem. Int. Ed* 3 (1966) 669.

[29] Louis Robert. Adsorption. Technique de l'ingénieur, Génie de procédé, Opération unitaire, J 2730

[30] R. Desjardins. Le traitement des eaux 2^{ème} édition revue. Édition de l'école polytechnique de Montréal, (1990).

[31] M.Arias, M. T. Barral, J. C Mejuto, J. Chemosphere, 48, 1081–1088, (2002).

[32] C.AYRAL, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, thèse de doctorat, université de Toulouse, 2009 p 42.

[33] C. Achaerandio, I. Guell, and F. Lopez, Continuous vinegar decolorization exchange resins. *Journal of Food Engineering* 51 (2002): 311-317.

[34] Julien Reungoat. Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone: Application au traitement d'effluents aqueux industriels. thèse de doctorat. Institut national des sciences appliquées de toulouse, Université de toulouse ,2007.

[35] C.E Chitour. Physicochimie des surfaces. Office des publications universitaires (2004). p: 87-100.

[36] Degremonts Memoto-Technique de l'eau Lavoisier et documentation (1989).

[37] C.E Chittour, Physicochimie des surface : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide, p.415-17.

[38] *Gao et coll., 1998 ; Chiouet coll.,1979 ; Karickhoff et coll., 1979 ; Pussemier, 1978*

[39] *El M'rabet, 2002 ; Seiber, 1987*

[40] *Bois et coll., 2003*

[41] *Houas et coll., 1996*

[42] *Bellir, 2002 ; Slejko et Dekker, 1985*

- C. CARDOT, "Les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques (Cours et problèmes) ."Edition Ellipses, (1999).
- [39] H. Montacer. Contribution à l'étude du devenir de la Therbutylazine dans le sol et l'eau (1999).
- [40] H. Boulkrah, Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Univ. 20 août 1955 SKIKDA (2008), p59.
- [41] L.Zhenwang , L.Zhenluc, L.jranjan . The pt dye molecular structure and itschromophoric lumnesences mechanisme. 15th word conference on non-destructive testing 15-21 october 2000, rome
- [42] E. Fernandez, T.A. Centeno, F. Stoeckli. *Ads. Sci. & Tech.* Vol.19, 8,(2001) 645-53.
- [43] www.chemical-engineering-design.com
- [44] Meenakshi Goyal□, Sukhmehar Singh and Roop C. Bansal. D 2004. Equilibrium and Dynamic Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Surface Modified Activated Carbons. *Journal of Carbon Science* Vol. 5, pp. 170-179.
- [45] Sastri, M. V. C. *Indian Instt. Science Quart. J.* 1942, 5,162.
- [46] Dai, M. J. *Colloid Interface Science* 1994, 164, 223.
- [47] Gao, S.; Tonada, S.; Abe, I.; Kitagawa, M.; Matrubara, J. *Tanso* 1994, 163, 138
- [48] Rivera-Utrilla, J. and Ferro-Garcia, M.A. 1987. Study of Cobalt Adsorption from Aqueous Solution on Activated Carbons from Almond Shells. *Carbon* 25, 645.
- [49] Tamai, H.; Yoshida, T.; Sasaki, M.; Yasuda, H. *Carbon* 1999, 37, 983.
- activated carbon.

