

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE AKLI MOAND OULHADJE-BOUIRA**



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées  
Département de chimie

**Mémoire de fin d'étude**

Présenté par :  
Laali Mohamed  
Yahoui Meraim

En vue de l'obtention du diplôme de **Master** en :

Filière : CHIMIE  
Option : chimie des matériaux

**Thème :**

**Modification de la surface des grignons d'olives calcinés applications aux traitements des eaux**

**Soutenu publiquement le 27/11/2019**

**Devant le jury composé de :**

Md. Mansouri	MCB	UAMOB	Président
Mr. Ferhat	MCB	UAMOB	Encadreur
Mr. Boudaa	MAA	UAMOB	Examineur
Md. Hamri	MAA	UAMOB	Examineur

**Année Universitaire 2018/2019**



## **Résumé**

Le travail entrepris est axé dans le cadre de la préparation, caractérisation et étude des propriétés d'adsorption des charbons actifs a porté dans un premier temps sur la préparation de huit charbons actifs à partir de grignons d'olives algériennes par activation chimique à  $\text{HNO}_3$  et  $\text{NaOH}$  à différentes températures. Les charbons actifs obtenus ont été caractérisés par l'analyse chimique : pH au point de charge nulle  $\text{pH}_{(\text{PCN})}$ , les sites acides et basiques, l'indice d'iode et l'analyse spectroscopique IR.

En dernier, comporte une étude des propriétés d'adsorption des charbons actifs préparés en l'appliquant sur l'eau usée d'OUED D'HOUS

Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption des charbons actifs dépend de la surface spécifique, de la porosité du charbon actif qui dépend aussi de la nature de l'adjuvant chimique.

Mot Clé : valorisation, grignon d'olive, charbon actif, l'activation chimique, l'adsorption

## **Abstract**

Work undertaken is focused within the framework of "preparation, characterization and study adsorption properties of activated carbons. At initially focused on the preparation of eight activated carbons from olive pomace by chemical activation at  $\text{HNO}_3$  and  $\text{NaOH}$  at different temperatures. Activated carbons obtained have been characterized by physico-chemical analysis: PH at the point of zero charge  $\text{pH}_{(\text{PCN})}$ , the acidic and basic sites, the iodine index and IR spectroscopic analysis.

Lastly, involves a study of the adsorption properties of activated carbons prepared by applying to OUED D'HOUS wastewater.

The results obtained show that the adsorption capacity of activated carbons depends on the specific surface area, the porosity of the activated carbon which also depends on the nature of the chemical adjuvant.

Key Words: valorisation, Olive pomace, activated carbon, chemical activation, adsorption

# *Remerciements*

Nous remercions dieu de m'avoir donné la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce mémoire n'aurait pas été réalisé

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie Appliquée de l'Université AKLI MOHAND OULHADJ de Bouira.

Nous voulons remercier Monsieur MOURAD FERHAT le promoteur de mon travail, pour avoir su m'encadrer durant notre travail, pour ses conseils précieux, pour la confiance qu'il nous a donnée et pour nous donner une grande liberté dans notre travail nous permettant ainsi d'acquérir l'autonomie nécessaire à tout travail de recherche.

Nous remercions infiniment Monsieur BESTANI professeur à l'université AKLI MOHAND OULHADJ de Bouira et Monsieur KENNOUCHE professeur à l'université AKLI MOHAND OULHADJ de Bouira pour avoir su écouter et discuter et pour sa grande disponibilité

Nous adressons nos remerciements et notre reconnaissance à toute l'équipe du Laboratoire de Chimie, pour leur accueil et tout ce qu'ils font.

Que l'ensemble de nos enseignants soient remerciés, en particulier Monsieur BOUDA

Enfin nos remerciements vont aux membres du jury

Nous remercions vivement tous ceux ou celles qui ont participé discrètement à l'accomplissement de ce mémoire.

# Dédicaces

- ❖ À tout ma famille YAHOUI
- ❖ À mon mari BOUKHALFA SAMIR
- ❖ À mon cher fils BOUKHALFA MOHAMED YACINE
- ❖ À tous ceux qui m'ont été d'un soutien moral ou matériel.

# Dédicaces

- ❖ À tout ma famille ~~LAALI~~
- ❖ À toute la promotion de chimie des matériaux 2018/2019
- ❖ À tous mes chers collègues de chimie

# Sommaire

Résumé	
Remerciements	
Dédicaces	
Dédicaces	
Liste des tableaux .....	A
Liste des figures .....	B
Liste des abréviations .....	D
Liste des matériels et réactifs .....	E
Introduction Générale.....	1
References bibliographiques .....	3
<b>Partie théorique</b>	
<b>Chapitre I : Généralité sur le charbon actif</b>	
I.1. Grignon d'olives .....	6
I.1.1. Présentation .....	6
I.1.2. Différents types de grignon d'olive .....	6
I.1.3. Composition chimique de grignon d'olives.....	6
I.1.4. Valorisation de grignon d'olives .....	7
· Utilisation comme combustible : .....	7
· Élaboration du charbon actif : .....	7
I.2.1. Le charbon actif .....	7
I.2.1.1. Définition : .....	8
I.2.1.2. Forme du charbon actif.....	8
★ Charbon actif en poudre (CAP).....	8
★Charbon actif granulé (CAG) .....	9
I.2.1.3. Source du charbon actif .....	11
I.2.1.4. Préparation des carbones activés .....	11
a.Pyrolyse .....	11
b.Activation .....	12
I.2.1.5. Tissu de carbone activé.....	12
I.2.1.6. Structure poreuse .....	12
I.2.1.7. Nature chimique de la surface d'un charbon activé.....	14
I.2.1.8. Descriptions des différentes techniques de Caractérisation de charbon actif.....	15
a.Méthode de Brunauer-Emmett-Teller : .....	16
b.Indice d'iode .....	16

c. Indice de bleu de méthylène .....	16
d. Indice du phénol .....	16
References bibliographiques .....	18

## Partie expérimentale

### Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1. Matière première.....	23
II.2. Préparation du charbon actif de grignon d'olive (CA).....	23
II.2.1. Préparation de la matière première.....	24
II.2.2. Carbonisation .....	24
II.2.3. Activation chimique .....	24
a. L'activation par l'hydroxyde de sodium NaOH .....	25
b. L'activation par l'acide nitrique HNO <sub>3</sub> .....	25
II.2.4. Lavage .....	25
II.2.5. Séchage.....	26
II.3. Caractérisation des charbons actifs élaborés .....	26
II.3.1. PH au point de charge nulle .....	26
II.3.2. Méthode de Boehm (Fonction de surface) .....	27
II.3.3. Essais d'adsorption de l'iode .....	28
★ Indice d'iode.....	28
★ Mode opératoire .....	28
★ Evaluation de l'indice d'iode .....	29
II.3.4. Analyse structurale par spectroscopie IRT F .....	29
II.4. Application du charbon préparé au traitement de l'eau (Tests d'adsorption) .....	30

### Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. PH au point de charge nulle .....	32
III.2. Nombre de sites actifs (par la méthode de boehm) .....	33
III.3. L'indice de l'iode.....	36
III.4. Analyse structurale par spectroscopie IRTF .....	37
★ Identification du spectres et comparaisons .....	39
III.5. Application des charbons actifs élaborés aux traitements des eaux usées .....	41
References bibliographies .....	42

Conclusion Générale .....	44
---------------------------	----

## Liste des tableaux

Tableau III.1 : pH finals des échantillons à pH initials du 2à 12 après 3jours.....	32
Tableau III.2: pH(PCN) des charbons actifs préparés et un charbon commercial.....	33
Tableau III.3 : Quantification des sites acides et basiques des différents échantillons en mmol. g <sup>-1</sup> .....	36
Tableau III.4 : Valeurs de l'indice d'iode pour les charbons actifs préparés et le charbon actif commercial.....	36
Tableau III.5 : Attribution des spectres IR des charbons actifs élaborés.....	40
Tableau III.6 : Valeurs d'adsorption au cours de temps des charbons actifs Préparés.....	41

## Liste des figures

Figure I. 1: Structure du charbon actif .....	8
Figure I. 2 : Charbon actif en poudre .....	9
Figure I. 3 : Charbon actif granulé .....	10
Figure I. 4: Représentation schématique de la structure poreuse de charbon actif .....	13
Figure I. 5 : Fonctionnalités de surface d'un charbon activé .....	14
Figure II. 1 : Protocole opératoire d'obtention du CA .....	22
Figure II. 2 : les grignons d'olive après la carbonisation .....	23
Figure II. 3 : Le dispositif d'activation par l'acide nitrique et par l'hydroxyde de sodium.....	24
Figure II. 4 : lavage des charbons actifs élaborés jusqu'à $\text{pH} \approx 7$ .....	24
Figure II. 5 : Séchage des charbon actifs élaborés.....	25
Figure II.6: Les séries de 11 tubes à essai pour chaque échantillon laissées à 25 °C pendant 3 jours.....	25
Figure II. 7 : filtration des suspensions .....	26
Figure II. 8 : dosage d'iode par le thiosulfate .....	28
Figure II. 9 : spectromètre à transformée de Fourier.....	29
Figure II .10 : filtration de l'eau usée d'Oued D'hous.....	29
Figure III .1 :PH finals tracés en fonction du pH initials .....	32
Figure III. 2 : Dosage conductimétrique des différents grignons imprégnés dans $\text{NaHCO}_3$ .....	34
Figure III. 3 : Dosage conductimétrique des différents grignons imprégnés dans $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .....	34
Figure III. 4 : Dosage conductimétrique des différents grignons imprégnés dans $\text{Na OH}$ .....	35
Figure III. 5 : Dosage conductimétrique des différents grignons imprégnés dans $\text{HCl}$ .....	35
Figure III. 6 : Spectres IR des CAHS 1, CAAN 1 et SA .....	37
Figure III. 7 : Spectres IR des CAHS 2, CAAN 2 et SA .....	37

Figure III. 8 : Spectres IR des CAHS 3, CAAN 3 et SA .....	38
Figure III. 9 : Spectres IR des CAHS 4, CAAN 4 et SA. ....	38
Figure III. 10 : Spectres IR des CAAN 1, CAAN 2, CAAN 3, CAAN 4 et SA.....	39
Figure III. 11 : Spectres IR des CAHS 1, CAHS 2, CaHS 3, CAHS 4 et SA.....	39
Figure III. 12 : Cinétique d'adsorption par les charbons actifs élaborés .....	41

## Liste des abréviations

CA : charbon actif

CAP : charbon actif en poudre

CAG : charbon actif granulé

CAC : charbon actif commerciale

CAGV : charbon actif granulé valorisé

SA : grignon d'olive calcinés (sans activation)

CAHS 1 : grignon d'olive apprégnés dans NaOH à 25° C

CAHS2 : grignon d'olive imprégnés dans NaOH à 50° C

CAHS3 : grignon d'olive imprégnés dans NaOH à 100° C

CAHS4 : grignon d'olive imprégnés dans NaOH à 150° C

CAAN 1 : grignon d'olive imprégnés dans HNO<sub>3</sub> à 25° C

CAAN 2 : grignon d'olive imprégnés dans HNO<sub>3</sub> à 50° C

CAAN3 : grignon d'olive imprégnés dans HNO<sub>3</sub> à 100° C

CAAN4 : grignon d'olive imprégnés dans HNO<sub>3</sub> à 150° C

IR : infrarouge

UV : ultraviolet

## Liste des matériels et réactifs

Ballon muni d'unréfrigérant

Four

PH mètre

Spectroscopie UV

Spectromètre à transformée de fourrier de type 'Jasko FT/IR -4200 ' couplé à un ordinateur

Hydroxyde de sodium NaOH(10% ) , (0,1mol/L) et (0,01mol/L)

Acide nitrique HNO<sub>3</sub>(5N)

Agitateur thermique

Solutions aqueuses de NaCl(0,1 mol/L)

HCl(0,1mol/L) et(0,01mol/L)

Carbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

Hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO<sub>3</sub>)

Solution d'iode (0,1N)

Thiosulfate

Eaux de la station de filtrage Oued d'hous de bouira

---

## *Introduction générale*

---

## Introduction Générale

Les charbons actifs sont des substances de grand intérêt, leurs propriétés merveilleuses sont utilisées pour séparer des composés minéraux, organiques ou pour purifier des solutions liquides par extraction de polluants [1,2], Les applications industrielles sont nombreuses : traitement des eaux, raffinage des sucres [3], récupération des métaux précieux [3].

Ce sont donc des adsorbants constitués d'un matériau carboné essentiellement amorphe, doté d'une porosité très développée, ils sont obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux à base de carbone d'origine végétale, animale ou minérale. Parmi les matières végétales, le tourteau ou grignon d'olive peut constituer un précurseur pour la fabrication des charbons actifs [4], En effet, ce déchet est disponible en Algérie et produit en centaines de milliers de tonnes par an [5], de plus, ce sous-produit est composé principalement de débris de noyaux de fruits et de pulpe épuisés.

Actuellement, l'eau usée contient des quantités relativement importantes des polluants, constitue un problème de plus en plus préoccupant. De ce fait, il est important de mettre l'accent sur la nécessité de mise en œuvre des traitements adéquats pour réduire les différents types de pollution, En générale, l'élimination des polluants nécessite le recours au traitement par adsorption sur charbon actif. En effet, son emploi sous forme granulaire élimine une gamme très vaste de polluants [6]. Son utilisation systématique n'est devenue possible qu'après les années 50 et ce pour deux raisons essentielles [7].

★La création d'une technologie performante d'activation du charbon.

★L'abaissement du coût de traitement de l'eau par réutilisation de charbon après régénération.

★Ce travail est exposé en cinq chapitres.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique ciblée tout d'abord sur le grignon d'olive : présentation, différents types, composition chimique et valorisation des grignons d'olive

★ensuite une étude bibliographique relative à la texture et aux propriétés de surface des charbons activés.

★Le second et le troisième chapitre sont consacrés à l'étude expérimentale,

Les méthodes de préparation : l'activation chimique par l'hydroxyde de sodium et par l'acide nitrique, la caractérisation des différents charbons actifs élaborés :  $pH_{(PCN)}$ , nombre des sites acides et basiques, l'indice d'iode, l'analyse spectroscopie par IR et l'application des charbons actifs élaborés aux traitements des eaux usées été étudiées dans le second chapitre.

★Dans le dernier chapitre, nous présentons les résultats d'études expérimentales sur les différents charbons actifs préparés.

★En fin, une conclusion générale met en lumière les résultats les plus importants, notamment l'effet d'acide nitrique et l'hydroxyde de sodium dans l'activation chimique des charbons actifs.

**References bibliographies**

- [1]. W.HASLLER, "chemical publishing company", Inc, New York, 1974.
- [2]. JT. COOKSON, "In carbon adsorption handbook", edited by P.N cheremisoff and F.
- [3]. M.PIRBAZARI. and W.JR.WEBER. reprinted for chemistry in water, edited by W.J C OOPER. By ann. Arbor science Publisher Michigan. 1981.
- [4]. H.HGARIB, A. OHEDERNI, transformation du grignon d'olive Tunisienne en charbon actifs par voie chimique à l'acide phosphorique, Récents progrès en Génie des procédés, N 92, Paris (France). 2005.
- [5]. Statistique Agricoles, Superficies et productions série A2004, Edité en Janvier 2005.
- [6]. K.BENRACHEDI , ma désinfection des eaux, étude de l'adsorption du phénol sur un déchet de café-boisson transformé en charbon actif, Edition JORHANTE, France, 1997.
- [7] A.NAMANE , contribution de l'étude de l'adsorption dynamique du système phénol sur marc de café transformé en charbon actif en poudre, thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger , 1991.

---

## *Partie bibliographique*

---

---

*Chapitre I : Généralité sur le  
charbon actif*

---

## **I.1. Grignon d'olives**

La production d'huile d'olive a toujours été concentrée dans les pays du pourtour Méditerranéen [1] : Espagne, Portugal, Italie, Grèce, Turquie, Tunisie et Maroc. A eux seuls ces pays représentent plus de 90% de la production mondiale. L'Oléiculture en Algérie actuellement se concentre dans certaines wilayas comme Bejaïa, actuellement et Bouira qui ont produit en 2008, 179180 hectolitres sur une superficie de 102 893 ha, soit 51% de la production nationale et environ 44% du verger national oléicole [2]. Ces trois wilayas sont spécialisées beaucoup plus dans la production d'huile. Durant la campagne 2009/2010, la production oléicole Algérienne était de 50000 tonnes d'huile soit 1,7% de la production mondiale. [2]

### **I.1.1. Présentation**

Le grignon d'olives est un sous-produit du processus d'extraction de l'huile d'olive composé des peaux, des résidus de la pulpe et des fragments des noyaux. Les grignons sont les résidus solides résultant de l'extraction d'huile, alors que les résidus liquides sont dénommés margines. Depuis les années 1990, où les exigences environnementales relatives aux rejets liquides à charge polluante non nulle ont pris de l'ampleur. Les huileries rejettent de moins en moins des margines, mais au contraire des grignons à teneur en eau plus élevée, appelés « grignons pâteux » ou « marginions » (contraction de margines et grignons). Le terme « grignons » est cependant le seul utilisé dans les textes réglementaires, la seule différence entre les grignons classiques et les grignons pâteux étant la teneur en eau [3].

### **I.1.2. Différents types de grignon d'olive**

★ Le grignon brut est le résidu de la première extraction de l'huile par pression de l'olive entière, ses teneurs relativement élevées en eau (24%) et en huile (9%) favorisent son altération rapide lorsqu'il est laissé à l'air libre.

★ Le grignon épuisé est le résidu obtenu après déshuilage de grignon brut par un solvant qui est généralement l'hexane. Le grignon partiellement dénoyauté résulte de la séparation partielle du noyau de la pulpe par tamisage ou ventilation [3].

### **I.1.3. Composition chimique de grignon d'olives**

La composition chimique du grignon d'olives varie dans de très larges proportions, non

seulement d'un produit à l'autre mais également d'un échantillon à l'autre pour un même sous-produit. Elle dépend des facteurs inhérents au fruit (variété, stade de maturité), au procédé de l'extraction de l'huile et aussi de l'épuisement par solvant.

Contrairement aux autres tourteaux oléagineux, les grignons bruts sont pauvres en matières Azotées et riches en cellulose brute. Ils restent relativement riches en matières grasses. L'épuisement par les solvants diminue la teneur en matières grasses et augmente relativement les autres teneurs. Le dénoyautage partiel par tamisage ou ventilation réduit les teneurs en cellulose brute.

#### **I.1.4. Valorisation de grignon d'olives**

La valorisation du grignon d'olives constitue une source potentielle de revenu complémentaire pouvant contribuer à l'amélioration de la rentabilité des exploitations oléicoles.

Parmi les possibilités de revalorisation de grignon d'olives nous pouvons citer :

- **Utilisation comme combustible :**

C'est l'application la plus courante dans la majorité des pays producteurs d'huile d'olives. Traditionnellement, le grignon est utilisé à l'échelle domestique ou dans les huileries pour la production de chaleur lors du processus d'extraction. De nos jours, il trouve des applications comme combustible dans des chaudières centrales et à lit fluidisé pour générer de l'énergie électrique. Cependant, le grignon est un combustible de valeur calorifique modeste (2900 à 3000 kcal/kg), cette chaleur est principalement apportée par la coque [4].

- **Élaboration du charbon actif :** La préparation du charbon actif à partir de grignon d'olive a fait l'objet de plusieurs recherches. L'utilisation de ce charbon a été étudiée pour l'adsorption du phénol ainsi que pour l'adsorption des métaux lourds [5,6,7] Selon Spahis [8], le charbon actif produit à partir de grignon d'olive est un excellent décontaminant des eaux polluées.

#### **I.2.1. Le charbon actif**

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.

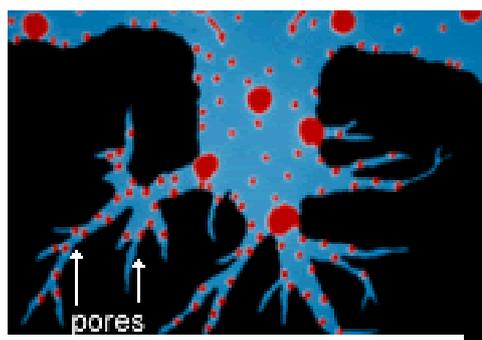
Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en grande partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques [9].

### I.2.1.1. Définition :

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé industriellement. Il est considéré par l'US Environmental Protection Agency comme une des meilleures technologies de "control environnemental" [10]. Il est caractérisé par une surface quasi non polaire, qui lui permet d'adsorber préférentiellement les composés organiques ou non polaires par rapport aux composés polaires tels que l'eau. Il peut ainsi être utilisé pour des opérations de séparation/purification de gaz sans déshumidification préalable contrairement à la plupart des autres adsorbants. L'énergie de liaison adsorbat/adsorbant est généralement plus faible pour le charbon actif que pour les autres adsorbants, ce qui diminue la quantité d'énergie nécessaire pour la phase de régénération [11].

Le charbon actif présente une faible sélectivité (capacité à séparer deux composés) par rapport aux autres adsorbants du fait de sa large distribution de tailles de pores.

Cependant cette grande distribution permet d'adsorber de nombreuses espèces chimiques en particulier les composés organiques volatiles (COV) [11]. Il peut être obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone organique d'origine animale, végétale ou minérale, y compris (les matières bitumineuses et lignite), la tourbe, le bois, ou les coques. Le principe est de créer une structure rigide et poreuse.



**Figure I.1:** Structure du charbon actif [11].

### I.2.1.2. Forme du charbon actif

Le charbon actif est disponible généralement sous deux formes poudre et granulé

#### ★ Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains, 95-100 % de ces particules traverseront un tamis de maille donnée. Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0.17 comme CAP.



**Figure I.2:** Charbon actif en poudre [10].

#### **a. 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.

#### **b. 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.

#### **★Charbon actif granulé (CAG)**

Le CAG peut être soit en forme granulée soit extrudée il est représenté par des tailles telles -que 8x20, 20x40, ou 8x30 pour des applications en phase liquide et par 4x6, 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur. Par exemple, un charbon 20x40 est formé de particules traversant une maille standard américaine N° 20 (0.84 mm) mais retenues par une maille N° 40 (0.42 mm).



**Figure I. 3 :** Charbon actif granulé [10].

**a. Avantages du charbon actif granulé**

- La durée de vie du charbon actif granulé dépend de l'abattement 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.
- 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.

**b. Inconvénients du charbon actif granulé**

- Durée de vie limitée.
- Les carburants dissous et matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon, nécessitant un prétraitement dans la plupart des cas.
- Le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé plus cher que le stripping pour des concentrations élevées de contaminants.
- 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.

### **I.2.1.3. Source du charbon actif**

Le charbon actif est obtenu à partir de biomasse ou les sous-produits agricoles, qui coûtent moins cher que les charbons actifs issus de matières fossiles. Par ailleurs, il peut être fabriqué à partir de beaucoup de substances ayant une grande teneur en carbone comme les coques de grains, les déchets de maïs, les coques de noix [12]. A l'heure actuelle la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux [13].

Parmi les matières de base (précurseurs) utilisées aujourd'hui pour fabriquer le charbon actif, figurent la sciure de bois, la tourbe, le lignite, la houille, la cellulose [14], les résines échangeuses d'ions épuisées telles que les polymères styrène-divinyle benzène [15], et les résines phénol formaldéhyde [16], les pneus automobiles usagés [17,18], les boues [19], et le marc de café [20]. Le charbon actif obtenu à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressant du point de vue économique, comme l'ont montré différentes études [21,22,23].

Les matériaux les plus effectifs et commercialement viables sont les coques de noix et les noyaux de fruits, les coques d'amande [24,25,26], les noyaux d'olives ; les noyaux de pêches [26], et le coque de pécan [27,28]. Les sous-produits agricoles de grains, h1. Abricots, et de coton sont aussi des sources pour la production de charbon actif. Par exemple : l'épi de maïs [28], cosses de riz et cosses de graines de soja [26], les noyaux d'abricots [29,30], sont disponibles facilement dans beaucoup d'endroits.

### **I.2.1.4. Préparation des carbones activés**

La fabrication du charbon actif s'effectue soit par activation physique ou bien par activation chimique. Dans le cas de l'activation chimique, il y a généralement une seule étape de traitement thermique combiné à un traitement chimique. Dans le cas de l'activation physique, la préparation se fait selon deux étapes : la pyrolyse de différentes matières premières carbonées suivie d'une activation physique.

#### **a. Pyrolyse**

La pyrolyse est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées (généralement entre 400 et 900°C) sous un courant continu de gaz inerte, de manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils. Elle fournit des matériaux (les carbonisats) ayant une structure poreuse limitée qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation [31].

### **b. Activation**

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 fortement poreux. Les procédés divers de préparation des charbons actifs se rattachent à l'un des deux modes d'activation dénommés activation physique et activation chimique.

L'activation physique suit deux phases. La première phase, dite de carbonisation, est en général menée à des températures relativement modérées (400 à 500 °C). Elle a pour but l'élimination de composés organiques et la formation d'un carbonisat. Ensuite, le matériau subit une activation poussée par traitement à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone à 800 °C ou encore par un mélange de ces gaz. Cette seconde phase conduit à l'ouverture des pores et à l'obtention d'une très grande surface spécifique (entre 500 et 3000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), alors que le carbonisat original n'a en général qu'une surface spécifique faible (de 50 à 250 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) [32].

Dans l'activation chimique, les matières carbonées brutes telles que les sciures de bois, la tourbe, les mélasses et les déchets végétaux sont mélangées avec des produits chimiques tel que l'acide sulfurique, le chlorure de calcium, le chlorure de zinc, l'acide phosphorique, l'hydroxyde de potassium, etc. Après carbonisation (400 à 500°C), le carbone est séparé de la substance inorganique active en dissolvant cette dernière par un lavage approprié. Le chlorure de zinc et l'acide phosphorique sont les agents activant les plus couramment utilisés.

#### **I.2.1.5. Tissu de carbone activé**

Les tissus de carbone activé sont préparés à partir de tissus synthétiques ou fabriqués à partir de fibres végétales (par exemple à partir de rayonne tissée), carbonisés à haute température puis activés. Depuis quelques années, l'intérêt pour ces matériaux est croissant car ils présentent des cinétiques et des capacités d'adsorption supérieures aux charbons en Grains et en poudre [33]. Ils possèdent des structures microporeuses très développées, une surface spécifique très élevée pouvant atteindre 2000 m<sup>2</sup>/g et sont facilement manipulables [34].

#### **I.2.1.6. Structure poreuse**

Un charbon actif est un matériau poreux, qui possède des cavités ou des canaux (Figure I. 4), appelés pores, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique. Un pore est par définition une cavité plus profonde que large, qui existe dans un

grain de matière. Un volume poreux ouvert peut être défini à partir du volume d'une substance fluide adsorbée, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide.

Un pore ouvert débouchant à la surface du grain sera accessible au fluide. Ce volume poreux ouvert est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte.

Selon la classification de l'UICPA (International Union of Pure and Applied Chemistry), les pores sont répartis en trois groupes [35] :

- les pores de diamètres supérieurs à 50 nm appelés macropores,
- les pores de diamètres compris entre 2 et 50 nm appelés mésopores,
- Les pores de diamètres inférieurs à 2 nm appelés micropores. Les micropores sont divisés en deux sous-groupes : les supermicropores dont la largeur des pores est comprise entre 0,7 et 2 nm et les ultramicropores de largeur inférieure à 0,7 nm [36].



**Figure I. 4 :** Représentation schématique de la structure poreuse du charbon actif [36].

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse, généralement exprimée en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , représentant l'aire disponible pour adsorber une monocouche de molécules. Pour le charbon actif, cette aire spécifique est comprise entre 500 et 2500  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Ce sont essentiellement les micro- et méso- pores qui créent de la surface.

Plus la surface d'adsorption est grande, plus la quantité de matière adsorbée est importante.

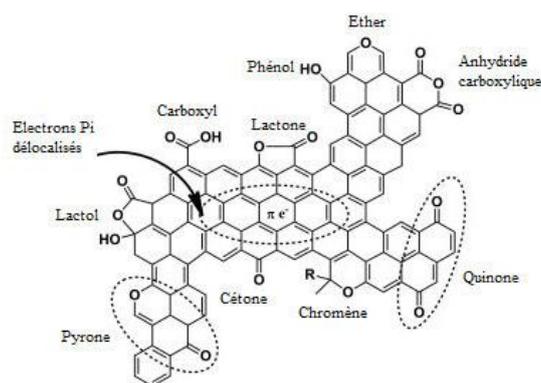
La surface spécifique est obtenue en appliquant la théorie de Brunauer, Emmett et Teller, dite méthode BET [37], à partir des mesures effectuées par adsorption-désorption d'azote à 77 K.

### I.2.1.7. Nature chimique de la surface d'un charbon activé

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation mais elles dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. A la surface des charbons actifs on trouve principalement des sites oxygénés et, éventuellement des sites aminés. Si le carbone activé a subi un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement. Les groupements oxygénés additionnels sont formés quand le charbon actif est traité avec des agents oxydants en phase gazeuse ou en solution. Ces traitements créent trois types de sites à la surface : acides, basiques et neutres. Les sites de type acide sont des groupes carboxyliques, phénoliques, carbonyliques, anhydrides, éther, quinone et lactoniques (Figure I.5). Les sites acides rendent le charbon actif plus hydrophile, diminuent le pH en suspension aqueuse et augmentent la densité de charge négative à la surface.

Les sites basiques sont essentiellement du type de Lewis associés à des régions riches en électrons  $\pi$  situées aux plans basaux. Ces derniers représentent les feuillets polyaromatiques constituant la structure du charbon actif. Le processus d'oxydation augmente la proportion \* en oxygène et, par conséquent, décroît la basicité à la surface.

La caractérisation des propriétés de surface est indispensable pour comprendre l'adsorption de molécules ou ions en solution aqueuse par des carbones activés. Le caractère acide ou basique de la surface d'un carbone activé peut être étudié par une variété de techniques : méthode de Boehm [38], pH de charge nulle, IRTF (Infra Rouge à Transformée de Fourier), XPS (spectroscopie de photoélectron X) et distribution des pKa.



*Figure I. 5: Fonctionnalités de surface d'un carbone activé[38].*

### **I.2.1.8. Descriptions des différentes techniques de Caractérisation de charbon actif**

Bien que les propriétés précédemment citées (surface spécifique et la porosité) jouent un rôle primordial dans la capacité d'adsorption sur les charbons actifs, ce sont les groupements fonctionnels présents à la surface de charbon actif qui influencent majoritairement la capacité d'adsorption. Les groupements fonctionnels de surface les plus couramment identifiés sont des fonctions oxygénées, se formant lorsque le charbon actif est traité par un agent oxydant. Ces traitements créent trois types d'oxydes à la surface : acides, basiques et neutres [39]. Les processus d'oxydation augmentent la concentration en surface de ces groupes chimiques [40]. Les principaux groupements acides faisant partie de la composition de surface de charbon actif sont les fonctions carboxyle, lactone, hydroxyle / phénol, carbonyle.

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 standard 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 [41].

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.

**a. 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 interfaciale 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  $HJ$  constante, tandis que pour les molécules de toutes les autres couches, la chaleur d'adsorption est égale à l'enthalpie de liquéfaction  $\Delta HL$  (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.

**b. Indice d'iode**

L'indice d'iode est une mesure du volume poreux présent pour le domaine de diamètre 10 à 28 Å. Cet indice se réfère à la quantité en milligrammes d'iode adsorbés par un gramme de charbon actif, lorsque la concentration à l'équilibre est de 0,02 normale (ASTM D4607, LAS2752). 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  $4.4 \text{ \AA}^2$ , ce qui correspond avec la surface spécifique dans les pores avec des diamètres moins de 10 Å. 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).

**c. Indice de bleu de méthylène**

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène est égale à 1 mg/L [42]. L'indice du bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et mésoporeux. La surface occupée par une molécule du bleu de méthylène est  $130 \text{ \AA}^2$  [43].

**d. Indice du phénol**

L'indice du phénol est le nombre de milligrammes du phénol adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du phénol est égale à 1 mg/L. Le phénol utilisé comme une première espèce pour simuler certains produits chimiques

toxiques dans l'étude de l'adsorption en phase solide-liquide, et ainsi que pour mesurer la porosité du charbon actif.

## References bibliographies

- [1] CNUCED. Information sur l'huile d'olive ; le marché : production et consommation. <http://www.olivierdeprovence.com/odpce-fr/huile-olive-classification.php>.
- [2] Conseil Oléicole International., 2009a. Production mondiale d'huile d'olive, tableau 1. Novembre 2009.
- [3] R, Sansoucy ; Problèmes généraux de l'utilisation des sous-produits agroindustriels en alimentation animale dans la région méditerranéenne 1991.
- [4] Valorisation énergétique des grignons. [http://www.afidoltek.org/index.php/Olea\\_2020](http://www.afidoltek.org/index.php/Olea_2020)
- [5] S, Hemsas ; Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisés. Etude dynamique. Mémoire de Magister (2007-2008)
- [6] Charbon actif à partir des grignons d'olive. <http://lettre.imist.ma/spip.php?article133>.
- [7] H, Gharib. A, Ouederni ; 2005. Transformation du grignon d'olive Tunisien en charbon actif par voie chimique à l'acide phosphorique. Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 92 – 2005. ISBN 2-910239-66-7, Ed. SFGP, Paris, France
- [8] N, Spahis. A, Addoun. H, Mmahmoudi. N, Ghaffour; Purification of water by activated carbon prepared from olive stones. Desalination 222, 519-527, 2008.
- [9] Carmen Manole Crenga. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, 2009.
- [10] Sarah Khirani. Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse ,2007
- [11] Marc Clause. Etude d'un procédé d'adsorption TSA (Température swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects, Thèse de doctorat, 2008
- [12] Young, C.T. 1996. Nuts. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 17: 521-579.

- [13] K. Gergova, N. Petrov, S. Eser. Carbon 32, 4 (1994) 693-702.
- [14] Lambiotte, A. 1942. Process of continuous carbonation of cellulosic materials. US Patent # 2,289,917.
- [15] Von Blucher, H. and De Ruiter De. 1999. Process for producing granulated activate carbon. US Patent # 5,977,016. s
- [16] Teng, H. and Wang, S-C. 2000. Preparation of porous carbons from phenolformaldehyde resins with chemical and physical activation. Carbon 38: 817-824.
- [17] Whittaker, M.PM and Grindstaff, L.I. 1974. Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent # 3,822,218.
- [18] Teng, C.L. and Wang F-S. 1999. Intermittent contiguous method for recovering refined activated carbon from waste tires and the like and the device therefor. US Patent # 5,976,484.
- [19] Khalili, N.R., Arastoopour, H., and Walhof, L.K. 2000. Synthesizing carbon from sludge. US Patent # 6,030,922.
- [20] A. Nanane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, A. Hellal. Dermination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds chemical activation with  $ZnCl_2$  and  $H_3PO_4$ . Journal of Hazardous Mterials, B119 (2005) 189-194.
- [21] Laila B. Khalil. Adsorption Sci. and Technol., Vol.17, No 9, (2004).
- [22] K. Gergova, N. Petrov, S. Eser. Carbon 32, 4 (1994) 693-702.
- [23] F. Rodriguez-Reinoso, J.M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, I. Perz-Lledo, C. Prado-Burguete. Carbon 23, 1 (2005) 19-24.
- [24] Laine, J. and Calafat, A. 1991. Factors affecting the preparation of activated carbons from coconut shells catalyzed by potassium. Carbon 29: 949-953.
- [25] Mozammel, H.M. Marsahiro, O., and SC. B. 2002. Activated charcoal from coconut shell using  $ZnCl$  activation. Biomass and Bioenergy 22: 397-400.
- [26] 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.

- [27] Ahmadena, M., Marshall, W.E., and Rao, R.M. 2001. Granular Activated Carbons From Agricultural By-Products. Preparation, Properties, and Application in Cane Sugar Refining. Baton Rouge. LSU Ag Center Bulletin 809.
- [28] Shawabkeh, R., Rackstraw, D.A., and Bhada, R.K. 2001. Activated Carbon feedstock. U S Patent # 6,225,256.
- [29] E. Demirbas a, M. Kobya b, M.T. Sulak b, Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon, 2008. Bioresource Technology 99 , 5368–5373
- [30] Mansooreh Soleimani, Tahereh Kaghazchi \* Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of olives stones – An agricultural waste. 2008, Bioresource Technology 99 , 5374–5383
- [31] Elena Fernandez Ibanez, Thèse de Doctorat de la Faculté des Sciences de Granada, 2002.
- [32] Stéphane Madrau, Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 1999.
- [33] C, Moreno-Castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, Carbon 42 (2004) 83–94.
- [34] E. Ayranci, O. Duman, Adsorption of aromatic organic acids onto high area activated carbon cloth in relation to wastewater purification. J Hazard Mater. B136 , 542–552, 2006.
- [35] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska, Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems, with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, PAC 57(1985) 603–619.
- [36] Y.K. Ryu, K.L. Kim, C.H. Lee, Ind. Eng. Chem. 39(2000) 2510-2518.
- [37] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, “Adsorption of gases in multimolecular layers” JACS 60 (1938) 309-319.
- [38] H.P. Boehm Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. Carbon 40 (2002) 145-149.

[39] V.A. Garten, D.E. Weiss, Rev. Pure Appl. Chem. 7 (1957) 69.

[40] Hélène LE Pape, S 2003. Etude des propriétés germicides de fibres de carbone activé «Application à la décontamination de l'air en cabine d'avion ». ph.d , thèse, E.D252.S.T.S, Université de Limoge.

[41] Michele Clements. F 2002. Granular activated carbon management at a water treatment plant. Magister Ingenieriae, Faculty of engineering, Rand Afrikaans University.

[42] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.

[43] 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.

---

## *Chapitre II: matériels et méthodes*

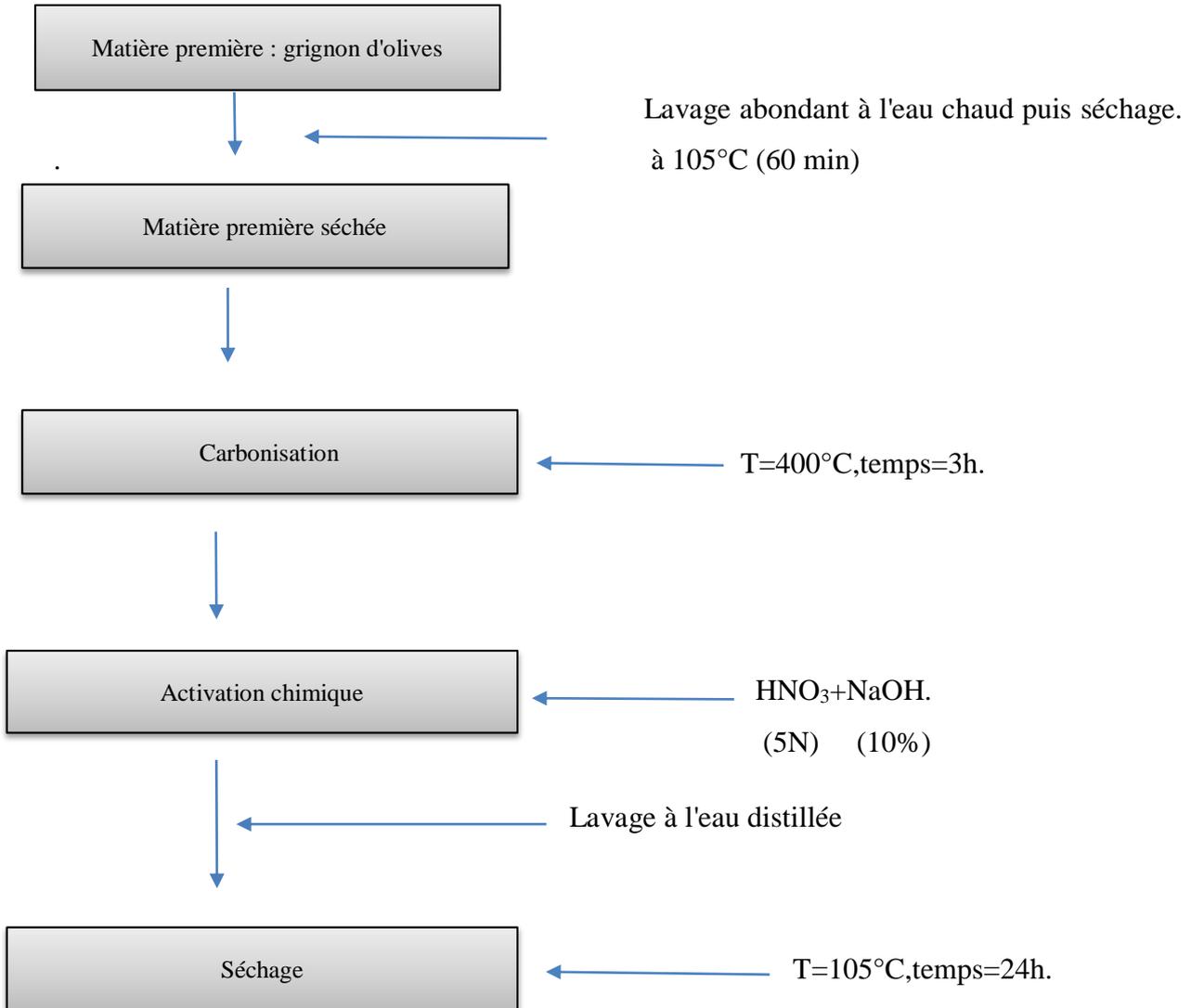
---

## II.1. Matière première

Le grignon d'olive utilisé dans cette étude est collecté dans la région de l'akhdaria ,bouira.

## II.2. Préparation du charbon actif de grignon d'olive (CA)

Le grignon d'olive collecté est transformé en charbon actif en subissant les opérations chimiques et physiques comme indiqué sur le schéma suivant.



*Figure II. 1 : Protocole opératoire d'obtention du CA.*

### II.2.1. Préparation de la matière première

Les grignons d'olives collectés sont lavés à l'eau chaude afin d'éliminer toute sorte de poussières ou d'impuretés adhérentes ainsi que les substances hydrosolubles jusqu'à obtention d'une eau de lavage claire. Puis on procède au rinçage avec de l'eau distillée. Enfin, on leur fait subir un séchage à 105°C pendant une durée de 1 heure.

### II.2.2. Carbonisation

La matière première ainsi lavée et séchée est ensuite carbonisée à une température de 400°C dans un four pendant une durée déterminée préalablement et qui est de 3h à une vitesse de calcination de 5C° /min (Figure II.2).



*Figure II. 2 : Grignon d'olives après la carbonisation.*

A ce stade, il se produit une modification du matériau grâce à des réactions chimiques multiples et complexes et qui permettent de donner un charbon presque pur.

### II.2.3. Activation chimique

On fait subir à ce charbon une opération très importante qui est l'activation chimique aux moyens d'agents activant appropriés et selon différentes proportions. Notre choix s'est incliné sur l'hydroxyde de sodium NaOH (10%) et l'acide nitrique HNO<sub>3</sub> (5N) en raison de leur caractère déshydratant.

Le mélange charbon actif /agent activant est introduit ensuite dans un ballon muni hydroxyde de sodium NaOH (10%) et l'acide nitrique. On soumet l'ensemble à une agitation thermique en le laissant bouillir pendant 5 heures (à différentes températures).

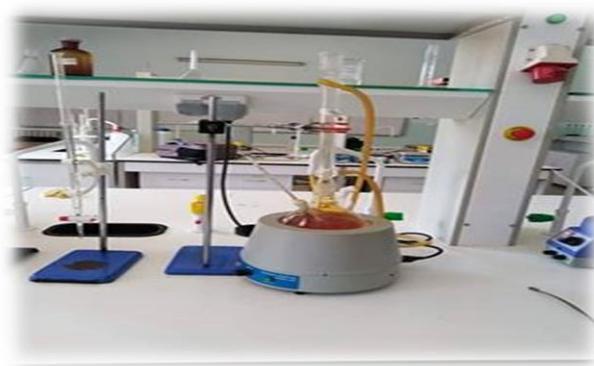
**a. L'activation par l'hydroxyde de sodium NaOH**

Les grignons calcinés ont été imprégnés dans une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (10%) à différentes températures (température ambiante, 50, 100 et 150 ° C)

**b. L'activation par l'acide nitrique HNO<sub>3</sub>**

Les grignons calcinés ont été imprégnés dans une solution d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> (5N) avec un rapport massique de 1/1 à différentes températures (température ambiante, 50, 100 et 150 ° C)

Le dispositif d'activation utilisé est illustré dans la figure II.3.



*Figure II.3: Dispositif d'activation par HNO<sub>3</sub> et NaOH.*

**II.2.4. Lavage**

Après refroidissement, le charbon actif (CAGV) est lavé ensuite abondamment à l'eau Distillée afin d'éliminer l'excès d'agent activant ainsi que la fraction soluble des cendres et ce en mesurant le pH après chaque lavage jusqu'à obtention d'un pH $\approx$ 7 (figure II.4).



*Figure II.4 : Lavage des charbons actifs élaborés jusqu'à pH $\approx$ 7.*

### II.2.5. Séchage

Le charbon actif proprement dit est ensuite séché à une température de 105°C pendant 24h (figure II.5).



*Figure II.5 : Séchage des charbons actifs élaborés.*

## II.3. Caractérisation des charbons actifs élaborés

### II.3.1. PH au point de charge nulle

Le  $pH_{PZC}$  (valeur de pH à laquelle la surface a une charge nette nulle) a été déterminée par la méthode de dérive du pH [1]. Le pH des solutions aqueuses de NaCl (45ml, à  $C= 0,1 \text{ mol/L}$ ) a été ajustés à des valeurs initiales successives entre 2 et 12 en ajoutant soit 0,1 mol/L de HCl ou de NaOH. Les suspensions ont été préparées en ajoutant du charbon actif (0,1 g) pour chaque solution., puis l'agitation pendant 15 min. Après 3 jours le pH final a été mesuré et tracée en fonction du pH initial. Le  $pH_{PZC}$  a été déterminée à la valeur pour laquelle le  $pH_{\text{final}}$  est égal au  $pH_{\text{initial}}$ . (Le  $pH_{PZC}$  est le point où la courbe  $pH_{\text{final}} = pH_{\text{initial}}$  intercepte la ligne  $pH_{\text{final}} = pH_{\text{initial}}$ )[1]. (Figure II.6).



*Figure II.6 : Les séries de 11 tubes à essai pour chaque échantillon laissées à 25 °C pendant 3 jours.*

### II.3.2. Méthode de Boehm (Fonction de surface)

Les titrages de Boehm quantifient les groupes de surface acides oxygénés et basiques sur les charbons actifs. Dans cette étude, des groupes fonctionnels de surface carboxyliques ( $R-COOH$ ), lactone ( $R-OCO$ ), phénol ( $Ar-OH$ ), et les groupes basiques ont été déterminés.

Trois réactifs basiques différents ont été utilisés : hydroxyde de sodium ( $NaOH$ ), carbonate de sodium ( $Na_2CO_3$ ) et hydrogénocarbonate de sodium ( $NaHCO_3$ ). Les groupes fonctionnels ont été quantifiés en supposant que :  $Na_2CO_3$  ne réagit pas avec les groupes de  $R-OH$ , et que  $NaHCO_3$  seulement réagi avec des groupes  $R-COOH$ . Le charbon a été également titré par l'acide chlorhydrique ( $HCl$ ) afin d'estimer la quantité de groupes basiques dans les matériaux [1].

Du point de vue expérimental, environ 0,5 g de chaque échantillon a été mélangé dans un flacon fermé avec 25 ml d'une solution aqueuse 0,1 mol/L de réactif de ( $NaOH$ , ou  $Na_2CO_3$  ou  $NaHCO_3$ , ou  $HCl$ ).

Les mélanges ont été agités pendant 24 h à une vitesse constante de 650 tours/min et à une température de 20 °C. Ensuite, les suspensions ont été filtrées. Pour déterminer la teneur en groupe oxygéné, des titrages en retour du filtrat (10 ml) ont été réalisés avec  $HCl$  (0,01 mol/L). Les teneurs des groupes basiques ont été également déterminées par le titrage en retour du filtrat avec  $NaOH$  (0,01 mol/L) après agitation du charbon actif (0,5 g) dans  $HCl$  (0,01 mol/L) pendant 24 h. (figure II.7).



*Figure II.7 : Filtration des suspensions.*

Le gaz carbonique dissous dans l'eau lors de la préparation des solutions, susceptible de fausser les mesures peut être éliminé par ébullition avant la mise en contact avec l'échantillon.

### II.3.3. Essais d'adsorption de l'iode

#### ★ Indice d'iode

L'adsorption de l'iode aqueux est utilisée pour l'évaluation de la capacité d'adsorption du charbon actif. L'indice d'iode (iodine number) est la quantité d'iode en mg adsorbée par 1g de charbon actif quand la concentration d'iode dans la solution résiduelle (filtrat) est de 0,02 N à partir de 100 ml d'une solution à 0.1 N.

Pour des charbons actifs destinés à des applications en traitement des eaux, l'indice d'iode représente la quantité de charbon (exprimé en mg) adsorbée par 100g de charbon, séché à 105°C et passant entièrement au tamis de 1000 et 400µm.

La méthode analytique adoptée repose sur la technique volumétrique (Iodométrie). Elle repose sur des phénomènes redox liés à la transformation de I<sub>2</sub> en I<sup>-</sup> ou inversement [2].

L'iode élémentaire est réduit en I<sup>-</sup> selon la réaction suivante :



#### ★ Mode opératoire

Dans un erlenmeyer de 250 ml, on met 1g de charbon actif de chaque échantillon. On y ajoute 10 ml de HCl à 5% en agitant et en chauffant jusqu'à ébullition pendant une minute, puis on laisse refroidir. Ce traitement augmente la mouillabilité du charbon.

Dans un second temps, 100 ml d'une solution d'iode 0,1 N sont mis dans l'erlenmeyer sous agitation pendant 30 min. Après, on filtre immédiatement et on dose l'iode dans le filtrat en présence de quelques ml d'une solution d'empois d'amidon comme indicateur jusqu'à la disparition de la coloration bleue. Ensuite, on dose l'iode libre par le thiosulfate. (figure II.8)



*Figure II.8 : Dosage d'iode par le thiosulfate*

#### ★ Evaluation de l'indice d'iode

$$I_1 = [(V_t - V_e) \cdot 0.0127 / p] \cdot 1000$$

$(V_t - V_e)$  : différence des résultats du titrage à l'essai blanc et à l'essai avec le charbon actif (en ml de thiosulfate 0,1 N).

$p$  : poids du charbon actif (exprimé en g).

0,0127 : nombre de grammes d'iode correspondant à 1 ml de thiosulfate à 0,1 N.

1000 : correspond la conversion de grammes en milligrammes.

L'indice d'iode renseigne sur la capacité adsorption du charbon actif (sa microporosité)[2].

#### II.3.4. Analyse structurale par spectroscopie IRT F

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales qui permet l'identification des groupements fonctionnels

Les analyses par spectroscopie IR ont été effectuées au niveau des laboratoires de Chimie de la faculté des SSA de Bouira à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type " Jasko FT/IR -4200 " couplé à un ordinateur digital permettant le tracé des spectres entre [ 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  ] .(Figure II.9).



*Figure II.9: Spectromètre à transformée de Fourier.*

#### **II.4. Application du charbon préparé au traitement de l'eau (Tests d'adsorption)**

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la possibilité de traiter de l'eau polluée. L'objectif principal est de vérifier la capacité du charbon préparé à partir des grignons d'olive à adsorber le polluant présent dans l'eau usée ; surtout de déterminer la quantité de charbon et le temps nécessaire pour une élimination totale du polluant. Les eaux usées utilisées dans cette expérience sont les eaux de la station de filtrage Oued d'hous de Bouira, l'eau est placée immédiatement après l'avoir extraite dans un petit réfrigérateur pour ne pas être affectée.

Le protocole expérimental employé pour ce faire est décrit comme suit :

- Préparation des cartouches à charbon en mettant 1 g de chaque échantillon dans une petite seringue
- Versement goutte à goutte de l'eau usée préalablement filtré dans chaque seringue en se servant d'une ampoule à décanter.
- Récupération du filtrat à différents temps dans des tubes à essais afin de les analyser par spectroscopie UV en se servant de paramètre UV<sub>254</sub>



*Figure II.10: Filtration de l'eau usée d'Oued D'hous.*

---

## *Chapitre III : Résultats et discussions*

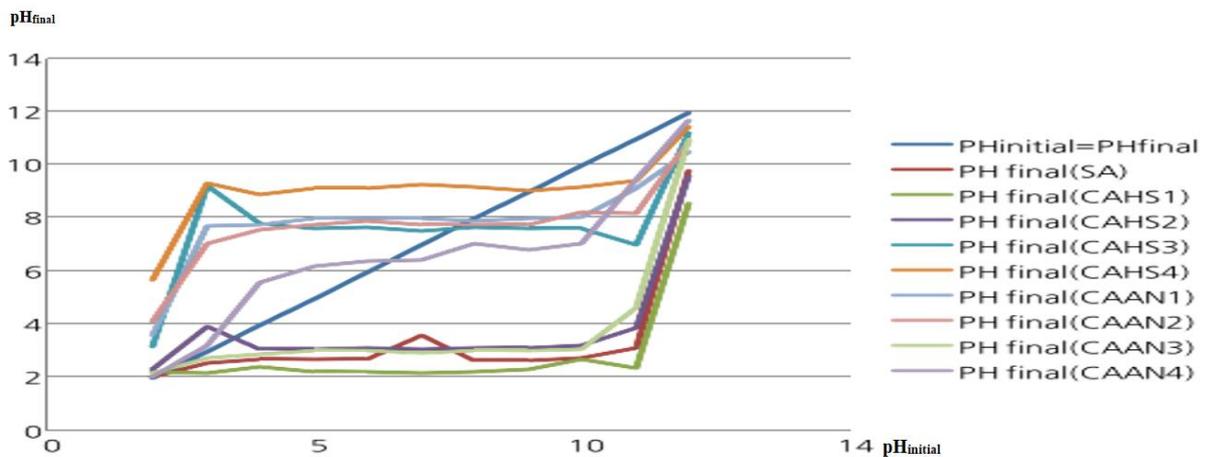
---

**Tableau III.1 : PH finals des échantillons à pH initial du 2 à 12 après 3jours**

pH initial	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<b>pH<sub>final</sub></b> <b>(SA)</b>	2,063	3,25	5,62	6,206	6,43	6,45	7,06	6,824	7,074	9,484	11,707
<b>pH<sub>final</sub></b> <b>(CAHS1)</b>	3,2	9,27	7,84	7,64	7,67	7,53	7,7	7,66	7,66	7,04	11,21
<b>pH<sub>final</sub></b> <b>(CAHS2)</b>	5,684	9,361	8,909	9,132	9,161	9,294	9,177	9,071	9,209	9,435	11,452
<b>pH<sub>final</sub></b> <b>(CAHS3)</b>	3,62	7,71	7,77	8,01	8	8,01	7,94	8	8,08	9,16	10,5
<b>pH<sub>final</sub></b> <b>(CAHS4)</b>	4,15	7,06	7,57	7,79	7,91	7,77	7,76	7,77	8,24	8,22	10,92
<b>pH<sub>final</sub></b> <b>(CAAN1)</b>	2,34	3,96	3,1	3,11	3,14	3,08	3,13	3,15	3,22	3,91	9,63
<b>pH<sub>final</sub></b> <b>(CAAN2)</b>	2,25	2,211	2,45	2,227	2,255	2,212	2,24	2,333	2,723	2,365	8,605
<b>pH<sub>final</sub></b> <b>(CAAN 3)</b>	2,037	2,593	2,702	2,718	2,738	3,628	2,673	2,682	2,749	3,14	9,792
<b>pH<sub>final</sub></b> <b>(CAAN4)</b>	2,183	2,784	2,928	3,034	3,029	2,971	3,067	3,061	3,089	4,648	10,9802

### III.1. PH au point de charge nulle

Les résultats obtenus sont illustrés sur les tableaux III. 1, III. 2 et figure III.



**Figure III. 1 :PH finals tracés en fonction du pH initial.**

**Tableau III. 2 :** pH(PCN) des charbons actifs préparés et un charbon commercial.

Echantillons	SA	CAHS1	CAHS2	CAHS3	CAHS4	CAAN1	CAAN2	CAAN3	CAAN4	CAC
pH (PCN)	6.4	7.6	9	7.9	7.7	7.6	2.1	2	2.1	7.13

Les résultats du tableau III. 2 montrent que les valeurs du pH(PCN) des charbons actifs dépendent du choix d'agent d'activation et pas de la température d'activation. Ces résultats concordent avec ceux trouvés dans la littérature. De ces résultats on suggère que les surfaces des charbons actifs obtenus par l'activation avec NaOH peuvent avoir un comportement basique tandis que les surfaces des charbons actifs obtenus par l'activation avec HNO<sub>3</sub> peuvent avoir un comportement acide

### III.2. Nombre de sites actifs (par la méthode de boehm)

Les résultats de dosages des sites actifs sont représentés sur les figures (III.2, III.3, III.4, III.5), et le tableau III. 3.

On peut quantifier chaque type de fonction en utilisant la formule ci-après :

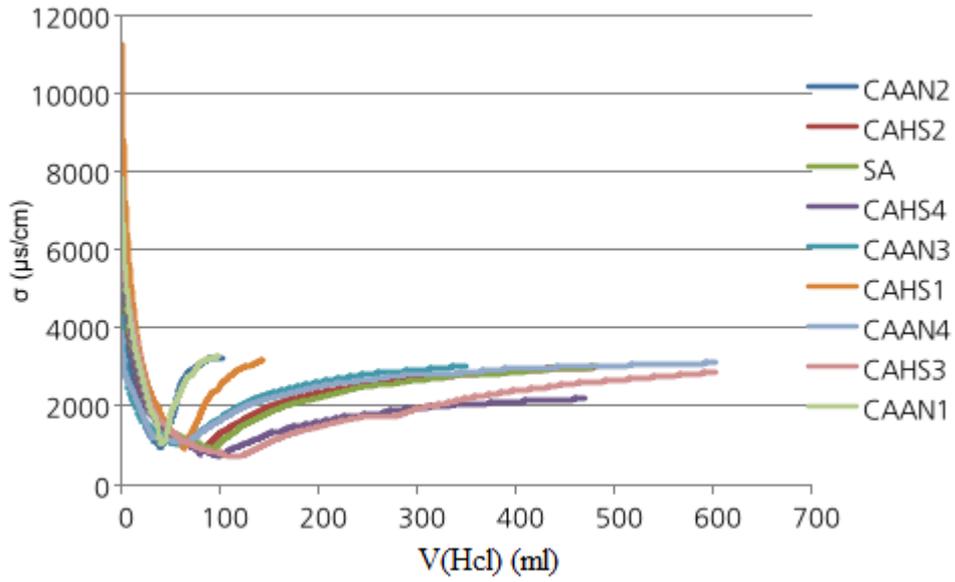
$$C_0V_0 - C_f V_f = nR$$

Avec :

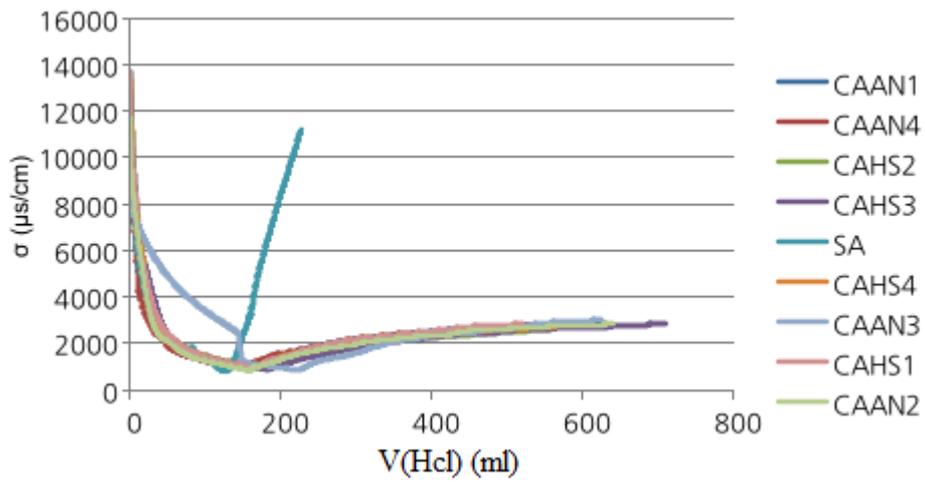
$C_0V_0$  le nombre de mole avant la réaction

$N_f V_0$  le nombre de mole après la réaction

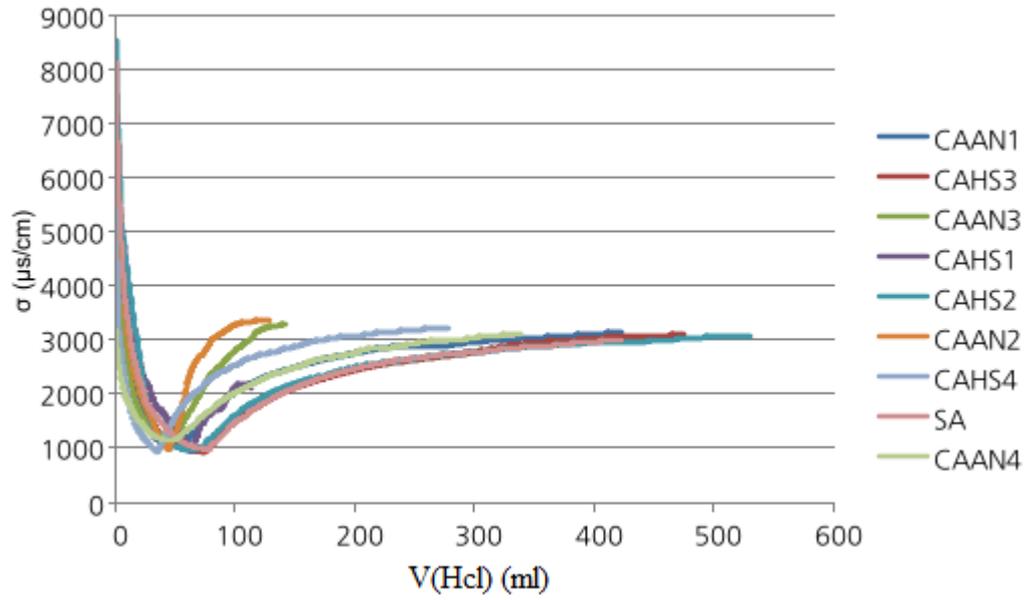
$nR$  le nombre de mole ayant réagi [3].



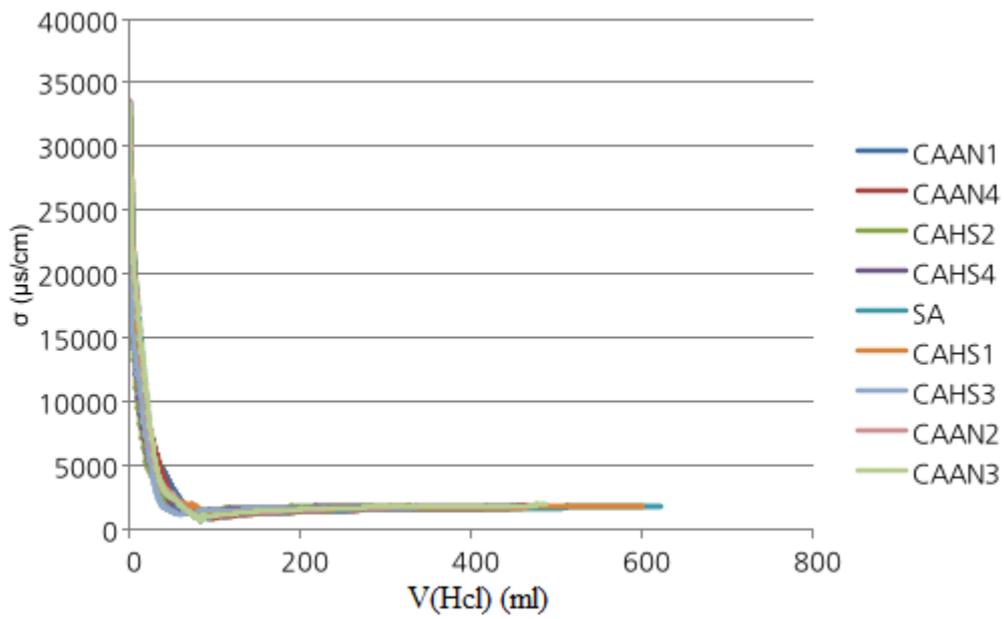
**Figure III. 2 :** Dosage conductimétrique des différents grignons imprégnés dans  $\text{NaHCO}_3$



**Figure III. 3 :** Dosage conductimétrique des différents grignons imprégnés dans  $\text{Na}_2\text{CO}$



*Figure III. 4 : Dosage conductimétrique des différents grignons imprégnés dans Na OH*



*Figure III. 5 : Dosage conductimétrique des différents grignons imprégnés dans HCl*

**Tableau III. 3** : Quantification des sites acides et basiques des différents échantillons en mmol. g<sup>-1</sup>.

échantillon	carboxylique	Lactone	phénolique	Basicité totale	Acidité totale
SA	0,30	2,90	1,10	0,90	4,30
CAHS1	1,50	0,05	1,70	0,15	3,25
CAHS2	0,85	0,2	1,35	1,25	2,40
CAHS3	1,05	0,3	1,3	1,6	2,65
CAHS4	3,10	3,55	3,30	1,775	9,95
CAAN1	3,00	0,50	1,65	0,50	5,15
CAAN2	2,95	0,40	2,75	0,85	6,10
CAAN3	2,00	2,20	2,40	0,775	6,60
CAAN4	1,60	0,60	2,85	0,25	5,05
CAC	1,85	1,30	3,87	7,94	7,025

Ces résultats confirment le caractère basique des charbons actifs activés avec NaOH et le caractère acide des charbons actifs activés avec HNO<sub>3</sub>.

### III.3. L'indice de l'iode

Le tableau III. 4 regroupe les valeurs d'indice d'iode pour les grignons d'olive activés chimiquement par hydroxyde de sodium et l'acide nitrique à différentes températures.

**Tableau III.4** : Valeurs de l'indice d'iode pour les charbons actifs préparés et le charbon actif commercial.

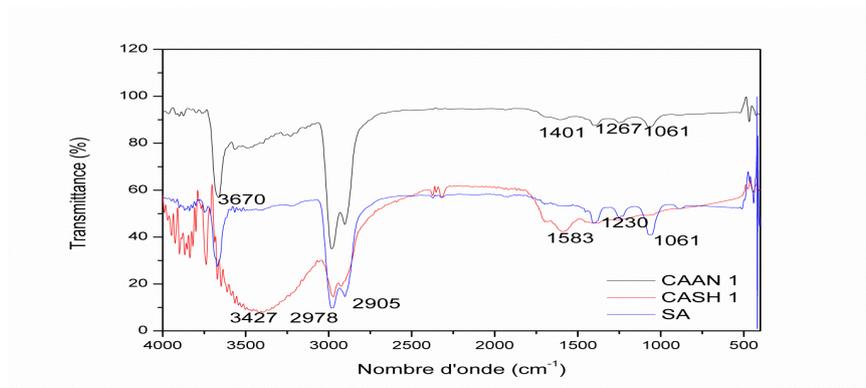
Echantillon	SA	CAHS1	CAHS2	CAHS3	CAHS4	CAAN1	CAAN2	CAAN3	CAAN4	CAC
Indice d'Iode (mg/g)	382	407	488	501	525	373	420	451	490	626

L'indice d'iode est un paramètre fondamental pour caractériser la performance des charbons actifs. Il donne une bonne idée sur la surface totale disponible pour l'adsorption des composés à faible poids moléculaire. Ces résultats montrent clairement que l'indice d'iode le plus élevé de 525 mg/g a été obtenu avec les grignons d'olives activées par l'hydroxyde de sodium.

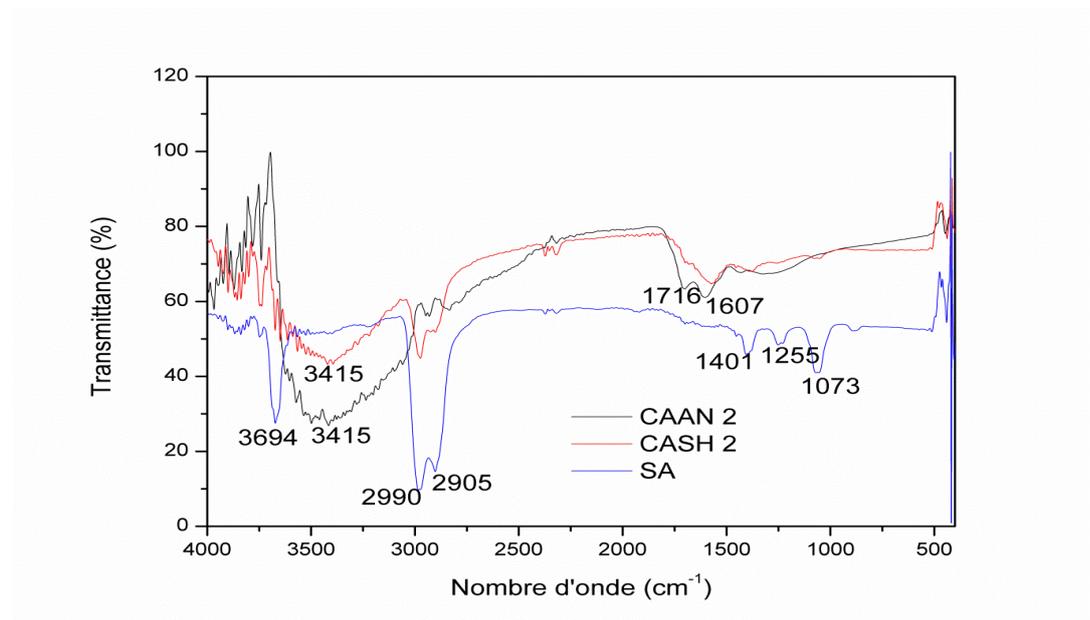
La valeur de 626 mg/g obtenu pour le charbon actif utilisé comme référence prouve que les charbons actifs obtenus à partir des grignons d'olives activés chimiquement par hydroxyde de sodium et l'acide nitrique sont des matériaux d'une microporosité moyenne.

### III.4. Analyse structurale par spectroscopie IRTF

Les spectres des différents échantillons obtenus sont portés dans les figure III.6 à III.11



*Figure III. 6 : Spectres IR des CAHS 1, CAAN 1, SA*



*Figure III. 7 : Spectres IR des CAHS 2, CAAN 2, SA*

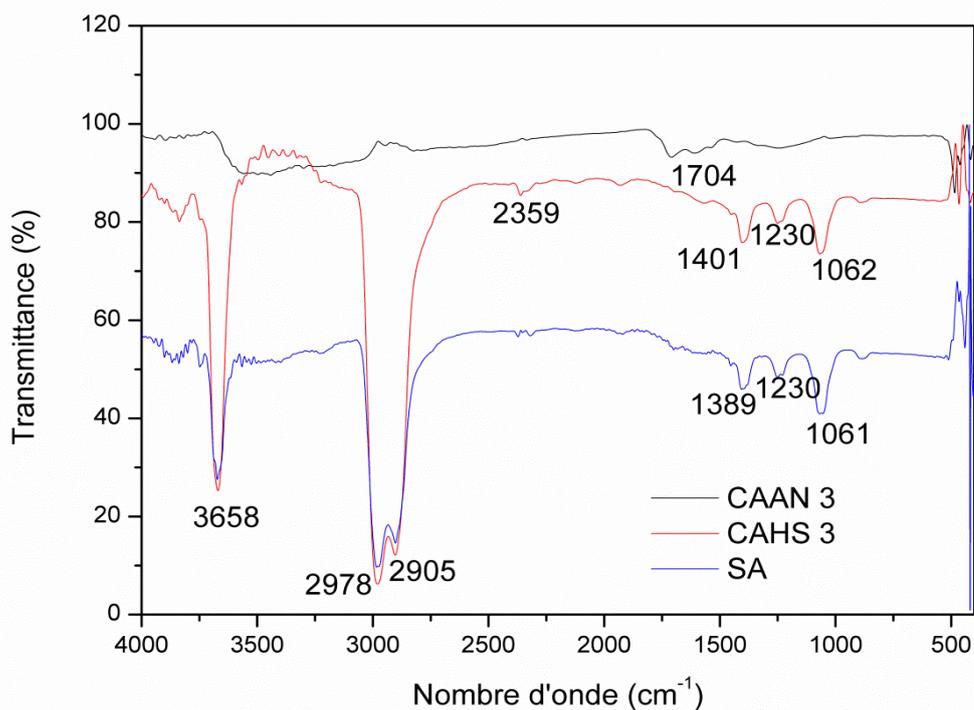


Figure III. 8 : Spectres IR des CAHS 3, CAAN 3, SA

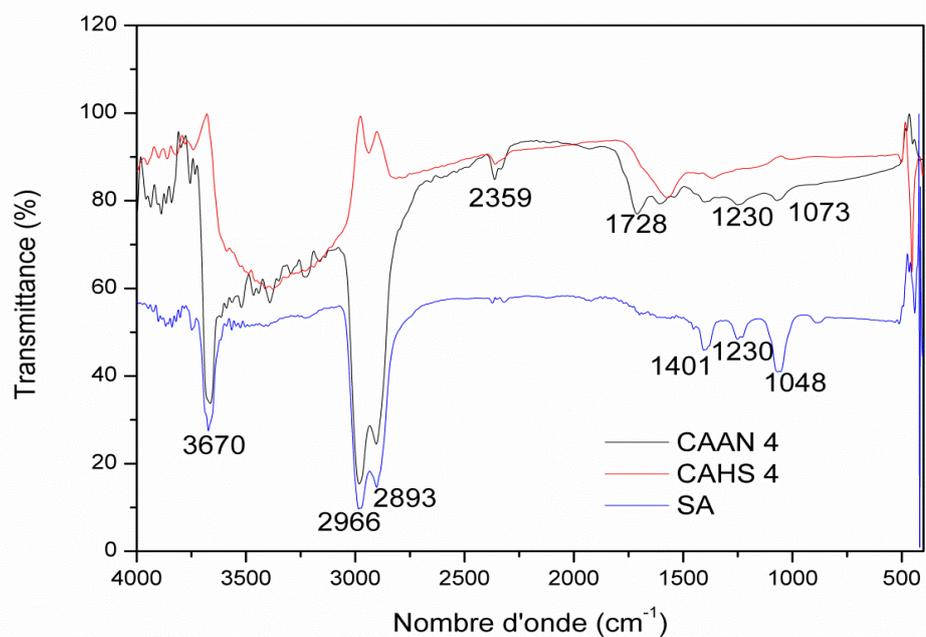


Figure III. 9 : Spectres IR des CAHS 4, CAAN 4, SA

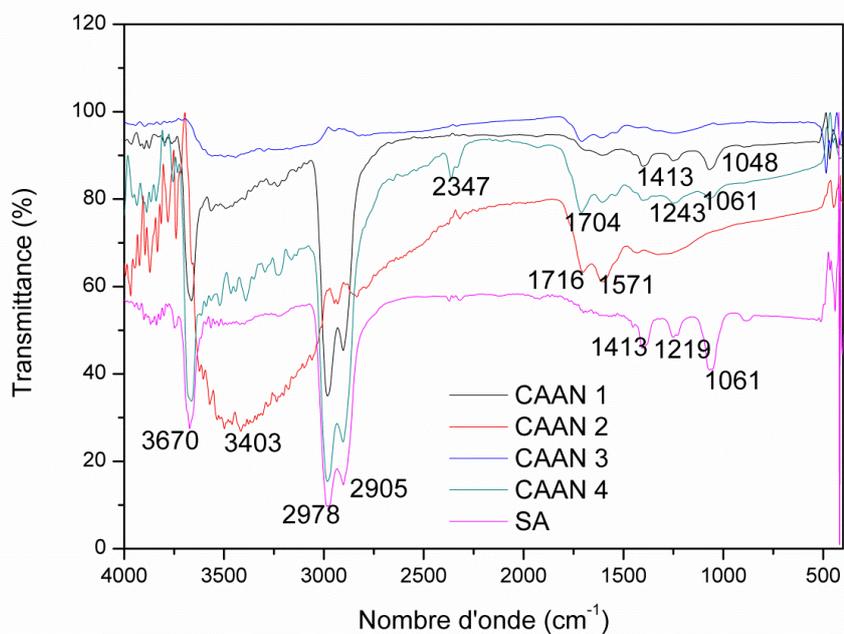


Figure III. 10 : Spectres IR des CAAN 1, CAAN 2, CAAN 3, CAAN 4, et SA

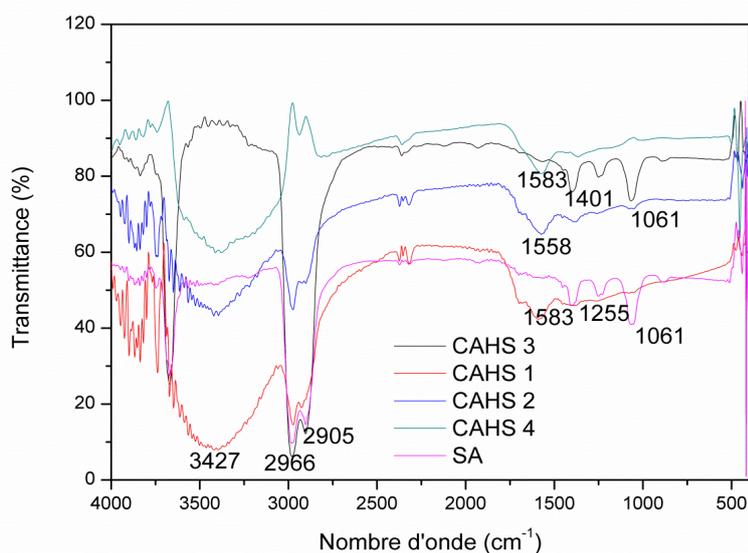


Figure III. 11 : Spectres IR des CAHS 1, CAHS 2, CAHS 3, CAHS 4, et SA

★ **Identification du spectres et comparaisons**

L'analyse de ces spectres montre la présence de nombreux groupements fonctionnels à la surface des charbons préparés (tableau III.5)

**Tableau III. 5** : Attribution des spectres IR des charbons actifs élaborés [4].

<b>Charbon actif</b>	<b>spectre (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Attribution</b>
<b>SA</b>	1048	v C-O (Alcool, acide )
	1243	v C-O (Alcool, acide )
	3670	v OH (Alcool aliphatique)
<b>CAHS1</b>	2978	v OH liés (acide carboxylique)
	3415	v OH liés (Alcool aliphatique)
<b>CAHS2</b>	2978	v OH liés (Acide carboxylique)
	3379	v OH liés (Alcool aliphatique)
<b>CAHS3</b>	1230	v C-O (Alcool, acide )
	2990	v OH liés (Acide carboxylique)
	3670	v OH (Alcool aliphatique)
<b>CAHS4</b>	1048	v C-O (Alcool, acide )
	1243	v C-O ( Alcool, acide )
	3670	v OH (Alcool aliphatique)
<b>CAAN1</b>	1073	v C-O (Alcool, acide )
	2990	v OH liés (Acide carboxylique)
	3670	v OH (Alcool aliphatique)
<b>CAAN2</b>	1670	v C=O (Acide carboxylique)
	3451	v OH ( Alcool aliphatique)
<b>CAAN3</b>	1709	v C=O (Acide carboxylique)
	3455	v OH liés (Alcool aliphatique)
<b>CAAN4</b>	1048	v C-O (Alcool, acide )
	1255	v C-O ( Alcool, acide )
	1728	v C=O (Acide aliphatique saturé )
	2978	v OH liés (Acide carboxylique)
	3670	v OH (Alcool aliphatique)

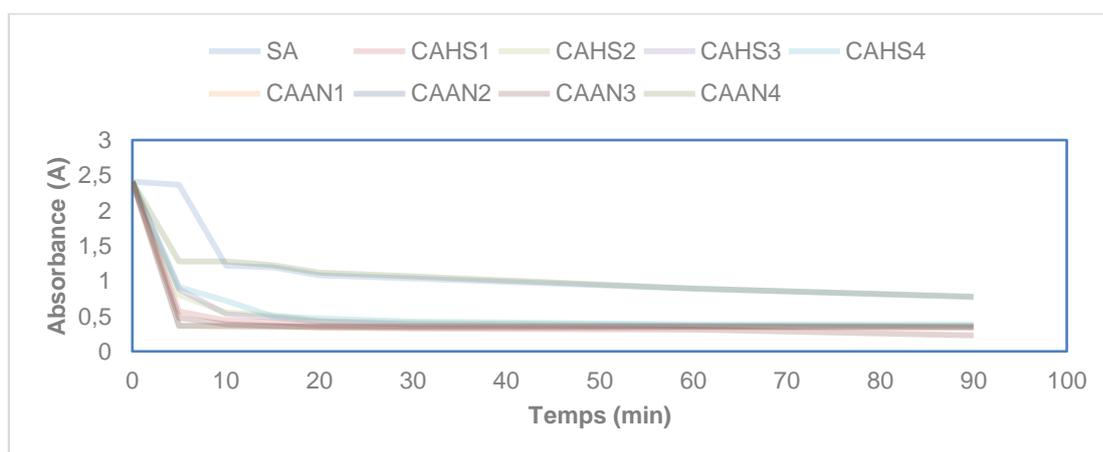
Ces résultats confirment bien le caractère acide ou basique des différents échantillons trouvés par la méthode du boehm

### III.5. Application des charbons actifs élaborés aux traitements des eaux usées

Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau III. 6 et la figure III. 12

**Tableau III. 6 :** Valeurs d'adsorption au cours de temps des charbons actifs préparés

Temps (min)	0	5	10	15	20	30	60	90
A (SA)	2,409	2,369	1,221	1,193	1,08	1,04	0,891	0,775
A (CAHS1)	2,409	0,568	0,439	0,415	0,375	0,352	0,348	0,342
A (CAHS2)	2,409	0,804	0,557	0,514	0,436	0,411	0,37	0,369
A (CAHS3)	2,409	0,887	0,531	0,483	0,426	0,391	0,365	0,345
A (CAHS4)	2,409	0,919	0,722	0,497	0,47	0,423	0,386	0,379
A (CAAN1)	2,409	0,364	0,351	0,349	0,345	0,344	0,343	0,342
A (CAAN2)	2,409	0,365	0,364	0,36	0,357	0,356	0,355	0,354
A (CAAN3)	2,409	0,475	0,391	0,363	0,345	0,326	0,309	0,227
A (CAAN4)	2,409	1,28	1,275	1,229	1,12	1,07	0,892	0,781



**Figure III. 12 :** Cinétique d'adsorption par les charbons actifs élaborés

Les résultats de la figure III. 12 montrent que la cinétique de sorption de ces grignons est très rapide. La capacité de sorption maximale de cet échantillon est atteinte dès les premières minutes de contact. On constate également, que cette capacité ne diminue pas au cours de temps de percolation, ce qui laisse à suggérer une durée de vie non négligeable de ces cartouches remplir en différents grignons modifiés.

**References bibliographies**

- [1] S, Hemsas ; Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisés. Etude dynamique. Mémoire de Magister (2007-2008).
- [2] Charbon actif à partir des grignons d'olive.<http://lettre.imist.ma/spip.php?article133>.
- [3] H, Gharib. A, Ouederni ; 2005. Transformation du grignon d'olive Tunisien en charbon actif par voie chimique à l'acide phosphorique. Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 92 – 2005. ISBN 2-910239-66-7, Ed. SFGP, Paris, France.
- [4] N, Spahis. A, Addoun. H, Mmahmoudi. N, Ghaffour; Purification of water by activated carbon prepared from olive stones. Desalination 222, 519-527,2008.

---

## *Conclusion générale*

---

## Conclusion Générale

A l'heure où les pays du monde sont conscients de la nécessité impérieuse de protection de la qualité de l'environnement, de plus en plus de travaux sont mis en œuvre pour trouver des solutions économiquement, socialement et environnementalement rentables.

Notre étude s'inscrit dans ce contexte de gestion durable de l'environnement, d'une part parce qu'elle prétend à dépolluer des eaux contaminées et d'autre part elle permet de valoriser un déchet abondamment disponible dans notre pays.

Au cours de cette étude, nous avons pu rassembler un certain nombre de données bibliographiques qui constituent un fond documentaire très utile pour les études ultérieures. Par ailleurs, le travail expérimental nous a permis de nous familiariser avec la technique d'adsorption et avec les méthodes de caractérisation via des équipements modernes.

Nos travaux avaient pour objectif principale la mise en évidence des qualités absorbantes d'un sous-produit alimentaire le « grignon d'olive » qu'on cherche à valoriser en l'utilisant comme charbon actif.

Ces travaux ont montrés qu'il peut être aisément transformé en charbon actif en utilisant comme nous l'avons fait le protocole d'obtention et l'activation chimique. Les charbons obtenus ont des caractéristiques physico-chimiques similaires à celle des charbons commerciaux utilisés dans la fabrication des filtres à charbon notamment en ce qui concerne les propriétés de surface caractérisées par l'indice d'iode et la détermination des fonctions acides et basique par la méthode de boehm et la spectroscopie IR.

L'étude de l'état de surface par les techniques précitées révèle que nos échantillons possèdent une porosité moyenne. Cependant, le traitement acide des grignons calcinés leur procure un caractère acide. Tandis que le traitement basique leur procure un caractère basique. L'étude de l'effet de la température d'incubation montre que cette dernière n'affecte pas de manière significative les propriétés de surface de ces grignons.

Malgré la modestie des moyens utilisés, notre étude a montré que la fabrication des charbons actifs à partir des sous-produits oléicoles est possible, ce qui augmentera la rentabilité des exploitations oléicoles dans notre pays notamment en région de Kabylie.