

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



# Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Génie des procédés des matériaux**

Intitulé de mémoire

**L'élimination de 2, 4,6-trichlorophénol par  
adsorption sur charbon actif (noyau de datte) :  
Etude comparative avec le charbon commercial**

Présenté par :

Chouika Imene

Mesbah Samar

Encadré par :

Dr. Z.Chennouf

Année universitaire 2019/2020

## RESUME

Ce travail présente un double aspect environnemental, d'une part la valorisation des matériaux ligno-cellulosiques (noyaux de dattes), utilisés comme précurseurs pour la préparation des charbons actifs. Et d'autre part leurs applications comme adsorbants pour l'élimination des polluants organiques phénoliques en particulier le 2,4,6-trichlorophénol.

Les paramètres opératoires tels que la température, temps d'activation, la vitesse de chauffage ainsi que le rapport adsorbant/adsorbé ont été maintenus à travers les travaux de recherches faites auparavant.

Le matériau obtenu après les premiers traitements (charbon actif brut) a été caractérisé par différentes méthodes physico-chimiques (taux d'humidité, mesure de la densité, mesure de pH, indice d'iode). Il a été montré que ce dernier présente un taux d'humidité de 2,38%, à un pH de 6,73, une densité de 0,519 et enfin un indice d'iode de 727,91mg/g.

**Mots clés :** Charbon actif, noyau de datte, activation chimique, adsorption, le 2,4,6-trichlorophénol.

## ABSTRACT

This work has a twofold environmental aspect, on the one hand, the recovery of ligno-cellulosic materials (dating nuts) used as precursors for the preparation of active coals. On the other hand, their applications as adsorbents for the elimination of phenolic organic pollutants, in particular 2,4,6-trichlorophenol.

The operating parameters such as temperature, activation time, heating rate and adsorber/adsorbate ratio have been maintained through previous research work.

The material obtained after the first treatments (raw activated carbon) was characterized by different physico-chemical methods (moisture content, density measurement, pH measurement, and iodine index). It has been shown to have a moisture content of 2,38%, a pH of 6,73, a density of 0,519 and an iodine value of 727,91mg/g.

**Keywords:** Active carbon, datum nucleus, chemical activation, adsorption, 2,4,6-trichlorophenol.

## ملخص

عملنا له جانب بيئي مزدوج، أولاً عن طريق إعادة تدوير المخلفات الزراعية وذلك عن طريق تحضير الكربون المنشط على أساس مشتقات اللجنوسليلوز وثانياً استخدامه كمتص من أجل القضاء على الملوثات العضوية 2,4,6 ثلاثي كلورو الفينول.

تم الحفاظ على معلمات التشغيل مثل درجة الحرارة وأوقات التنشيط ومعدل التسخين وكذلك نسبة الممتص / الممتصة من خلال أعمال البحث السابقة.

المادة التي تم الحصول عليها بعد المعالجات الأولى (الكربون المنشط الخام) تميزت بطرق فيزيائية كيميائية مختلفة (مستوى الرطوبة، قياس الكثافة، قياس الأس الهيدروجيني، رقم اليود). وقد ثبت أن الأخير يحتوي على رطوبة 2,38% ودرجة حموضة 6,73 وكثافة 0,519 وأخيراً رقم اليود 727,91 مغ / غ.

**الكلمات المفتاحية:** الكربون المنشط، نواة التمر، التنشيط الكيميائي، الامتصاص، 2، 4،6 ثلاثي كلورو الفينول.

## REMERCIEMENTS

*Tout d'abords je rends grâce à Allah de m'avoir donné la vie, la force nécessaire pour réaliser ce travail.*

*Je tiens à remercier ici toutes les personnes m'ayant aidé de près ou de loin.*

*En premier lieu, je tiens à remercier vivement notre directrice de mémoire **Dr Zohra ABDELLATIF CHENNOUF** pour sa disponibilité, sa gentillesse et d'avoir consacré une partie de son temps à la direction de ce travail ainsi qu'à la confiance qu'elle nous a accordée pendant la réalisation de ce mémoire.*

*Je remercie Madame **Boutmak Khalida** (Chef de département de génie des procédés) de m'avoir accueilli dans les laboratoires pédagogiques.*

*Je remercie madame **Zermane Faiza**, professeur à l'université de Saad Dahleb Blida 1, chef d'option de génie des procédés des matériaux pour tout leur aide et leur disponibilité.*

*Je remercie également le professeur Mr **Cheknane Omar**, Vice-recteur à l'université Saad Dahleb Blida1, pour son l'aide et les précieux conseils dont nous avons bénéficiés tout au long de la formation de notre master*

*Je remercie tous les enseignants du département de génie des procédés qui nous ont donné de leurs savoir et nous ont soutenu tout au long de notre cursus.*

*Je remercie **Ahrar Fatiha** L'ingénieur de laboratoire PFE de génie des procédés des matériaux et l'ensemble des techniciennes de laboratoires pour leur soutien technique pour votre disponibilité et votre gentillesse.*

*Je remercie tous les membres de jury, d'avoir accepté de juger notre travail.*

*Afin de n'oublier personne, mes vifs remerciements s'adressent à nos Amis et tous ceux qui nous ont aidés à la réalisation de ce modeste mémoire.*

# Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour ma réussite, Que dieu te garde dans ma vie, à toi mon *père*.

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; *maman* que j'adore.

Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour :  
A **Younes** et **Hamza**

A mes sœurs **Nor El Houda, Manel, Zola Chaima et Maria**  
A mes frères **Moumen** et **Sid Ahmed**

A mes amies **Nesrine, Hadjer, Chafika**, que dieux vous protège.

Et aux familles

**MESBAH ET CHOUIKA**

## LISTE DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENTS	
DEDICACES	
LISTE DES FIGURES	
LISTE DES TABLEAUX	
LISTE DES SYMBOLES ET D'ABREVIATIONS	

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

### CHAPITRE1 : Synthèse Bibliographique

<b>1. Les noyaux de dattes</b> .....	3
<b>1.1. Introduction</b> .....	3
<b>1.2. Définition et description des noyaux de dattes</b> .....	3
<b>1.3. Caractérisation physico-chimique et minérales des noyaux de dattes</b> .....	4
<b>1.4. La valorisation de noyaux de datte</b> .....	5
<b>2. Notion de base sur le charbon actif</b> .....	11
<b>2.1. Introduction</b> .....	11
<b>2.2. Aperçus bibliographiques sur le charbon actif</b> .....	11
<b>2.3. Définition d'un charbon actif</b> .....	17
<b>2.4. Elaboration de charbon actif</b> .....	17
<b>2.4.1. Matières premières</b> .....	17
<b>2.4.2. Pyrolyse</b> .....	18
<b>2.4.3. Activation</b> .....	19
<b>2.5. Description et propriété des charbons actifs</b> .....	21
<b>2.6. Caractérisation des charbons actifs</b> .....	22
<b>2.7. Application des charbons actifs</b> .....	22
<b>3. Le phénomène d'adsorption</b> .....	24
<b>3.1. Introduction</b> .....	24
<b>3.2. Aperçu bibliographique sur l'adsorption</b> .....	24
<b>3.3. Généralité sur l'adsorption</b> .....	29

<b>3.4.</b>	<b>Types d'adsorption.....</b>	<b>30</b>
<b>3.4.1.</b>	<b>Adsorption physique ou physisorption .....</b>	<b>30</b>
<b>3.4.2.</b>	<b>Adsorption chimique ou chimisorption .....</b>	<b>30</b>
<b>3.5.</b>	<b>Description du mécanisme d'adsorption (cinétique d'adsorption) .....</b>	<b>31</b>
<b>3.6.</b>	<b>Les facteurs influents l'adsorption .....</b>	<b>32</b>
<b>3.7.</b>	<b>Isothermes d'adsorption.....</b>	<b>33</b>
<b>3.7.1.</b>	<b>Classification des isothermes d'adsorption .....</b>	<b>33</b>
<b>3.7.1.1.</b>	<b>Isotherme de type I .....</b>	<b>34</b>
<b>3.7.1.2.</b>	<b>Isotherme de types II .....</b>	<b>34</b>
<b>3.7.1.3.</b>	<b>Isotherme de type III .....</b>	<b>34</b>
<b>3.7.1.4.</b>	<b>Isotherme de type IV .....</b>	<b>34</b>
<b>3.7.1.5.</b>	<b>Isotherme de type V .....</b>	<b>34</b>
<b>4.</b>	<b>Les composés phénoliques.....</b>	<b>36</b>
<b>4.1.</b>	<b>Phénol et dérivés phénoliques .....</b>	<b>36</b>
<b>4.2.</b>	<b>Origine et composition.....</b>	<b>36</b>
<b>4.3.</b>	<b>Propriétés physico-chimique, extraction et caractérisation.....</b>	<b>36</b>
<b>4.4.</b>	<b>Pollutions par les dérivés phénoliques .....</b>	<b>37</b>

## **Chapitre2 : Matériels et méthodes**

<b>2.1.</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>39</b>
<b>2.2.</b>	<b>Choix de l'adsorbat.....</b>	<b>39</b>
<b>2.3.</b>	<b>Choix de Adsorbant .....</b>	<b>40</b>
<b>2.2.</b>	<b>La méthodologie de préparation du charbon à partir des noyaux de dattes.</b>	<b>40</b>
<b>2.2.1.</b>	<b>Préparation de noyaux .....</b>	<b>40</b>
<b>2.2.2.</b>	<b>Activation chimique .....</b>	<b>40</b>
<b>2.3.</b>	<b>Description des différentes techniques de caractérisation .....</b>	<b>42</b>
<b>2.3.1.</b>	<b>Taux d'humidité.....</b>	<b>42</b>
<b>2.3.2.</b>	<b>Mesure de pH .....</b>	<b>42</b>
<b>2.3.3.</b>	<b>Mesure de densité.....</b>	<b>43</b>
<b>2.3.4.</b>	<b>L'indice d'iode.....</b>	<b>43</b>
<b>2.4.</b>	<b>Résultats et interprétation .....</b>	<b>45</b>

<b>2.4.1.</b>	<b>Etude de l'humidité :</b> .....	<b>45</b>
<b>2.4.2.</b>	<b>Mesure de pH et densité :</b> .....	<b>46</b>
<b>2.6.3.</b>	<b>L'indice d'iode :</b> .....	<b>46</b>
	<b>Conclusion générale</b> .....	<b>47</b>
	<b>Références</b> .....	<b>48</b>

## Liste des figures

<b>Figure 1.1</b> : Noyaux de dattes du palmier dattier.....	3
<b>Figure 1.2</b> : Charbon actif.....	17
<b>Figure 1.3</b> : les étapes de fabrication du charbon actif.....	20
<b>Figure 1.4</b> : Le phénomène d'adsorption sur la surface d'un pore.....	30
<b>Figure 1.5</b> : Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain.....	31
<b>Figure 1.6</b> : Classes des isothermes d'après Gilles et Coll .....	33
<b>Figure 2.1</b> : Structure du 2, 4, 6-trichlorophénol .....	39
<b>Figure 2.2</b> : Dispositif d'imprégnation de la poudre des Noyaux de Dattes.....	41
<b>Figure 2.3</b> : Lavage de charbon par soxhlet.....	41
<b>Figure 2.4</b> : Shéma du protocole expérimentale de l'activation chimique.....	42

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1.1 :</b> Composition chimique des noyaux de dattes.....	4
<b>Tableau 1.2 :</b> Composition en éléments minéraux des noyaux de dattes.....	5
<b>Tableau 1.3 :</b> Les avantages et les inconvénients du CAP.....	21
<b>Tableau 1.4 :</b> Les avantages et les inconvénients de CAG.....	21
<b>Tableau 1.5 :</b> Classification de la taille des différents pores selon L'IUPAC.....	22
<b>Tableau 1.6 :</b> Propriétés physico-chimiques des composés phénoliques .....	37
<b>Tableau 2.1:</b> Variation de la masse de charbon brut en fonction du temps à 105°C.....	45
<b>Tableau 2.2 :</b> pH et densité (d) du charbon brut préparé à base de noyaux de dattes seulement.....	46
<b>Tableau 2.3:</b> Valeur de l'indice d'iode du charbon brut préparé à base de noyaux de dattes.....	46

## Liste des symboles et abréviations

- BE : Biomasse *Balanites Egyptiaca*.
- BET : Brumauer-Emmett-teller.
- BM : Bleu de méthylène.
- CA : Charbon actif.
- CAN : Charbon actif noyau de datte.
- CAM : Charbon actif mésoporeux.
- CAP : Charbon actif en poudre.
- CAG : Charbon actif en grain.
- D : Fraction de correction .
- GOI : Grignons d'olive à concentration initial.
- $K_{ads}$  : Constante d'adsorption.
- M : Molarité.
- ND : Noyau de datte.
- NDI : Noyaux de datte à concentration initial.
- RC : Rouge Congo.
- RN : Réseau de neurones bouclé à trois couches.
- RND : Réseau neurones dynamique.
- RNS : Réseau neurones statique
- ZM : Biomasse *Zizuphus Mauritiana*.



## 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, en particulier à partir des déchets végétaux.

Les matières premières servant de précurseurs sont d'origines variées : i) dérivé ligno-cellulosiques (les bois, les coques de noix de coco, les coques d'amandes de noisettes et de noix, les noyaux d'abricot, pulpe de pomme, les noyaux de pêches ainsi que les noyaux d'olives, les noyaux de dattes [1].

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des composés organiques à partir 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 de ces déchets végétaux est pourtant très intéressante du point de vue économique, car nous profitons à partir de transformations simples, à une application directe de ces matériaux de départ [2].

Une quantité importante de noyaux de datte sont générées chaque année et constituent une source significative de déchets agricoles. De tels sous-produits correspondants à cette perte sont pourtant susceptibles de présenter un intérêt économique non négligeable. Il s'avère, ainsi, important de valoriser de tels déchets [1].

Les composés phénoliques tels que le phénol, le 4-chlorophénol et le pentachlorophénol qui sont les produits de dégradation des phénoxyherbicides, ont été largement utilisés en tant qu'insecticides, herbicides et fongicides. Plusieurs travaux scientifiques ont montré que certains pesticides persistent dans les sols et les eaux naturelles avec des concentrations pouvant atteindre plusieurs g/kg alors que les normes de rejet, toujours variables suivant les pays, imposent des limites admissibles très sévères. Les possibilités d'élimination des pesticides des eaux sont limitées car même les procédés d'oxydation par l'ozone ou l'eau oxygénée conduisent à la formation de dérivés pouvant présenter également une certaine toxicité. Une méthode d'élimination fiable et performante est l'utilisation du charbon actif

comme adsorbants pour leurs piègeages. Celle-ci requiert toutefois une filière complète de traitement pour éliminer les traces de matières organiques qui sont en compétition avec les pesticides sur les sites d'adsorption de l'adsorbant en considération [2].

L'objectif de cette étude est d'améliorer le pouvoir d'adsorption de noyaux de dattes en tant que déchet valorisé pour adsorber les polluants organiques et comparer sa performance par rapport au charbon actif commercial de Merck.

Cette étude comprend deux chapitres :

Le premier chapitre, est consacré à une recherche bibliographique sur les charbons actifs, l'adsorption, les matériaux adsorbants et les composés phénoliques utilisés y sont décrits aussi.

Le deuxième chapitre est consacré à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse chimique utilisés y seront présentés ainsi que les procédures expérimentales utilisées pour la préparation et la caractérisation des charbons actifs préparés au laboratoire et enfin les résultats de cette caractérisation.

Ce travail est clôturé par une conclusion générale qui résume les résultats de notre travail et les perspectives envisagées.

## CHAPITRE1 : Synthèse Bibliographique

### 1. Les noyaux de dattes

#### 1.1. Introduction

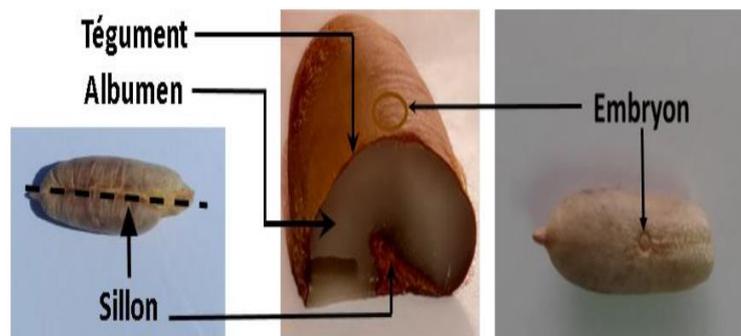
Les dattes, fruits du palmier dattier (*phoenix dactylifera L.*) très exploité en Afrique méditerranéenne, en particulier dans le sud algérien, constituent un aliment fondamental pour les musulmans durant toutes les saisons et particulièrement, pendant le mois sacré de ramadhan, et ce par sa richesse en différents éléments nutritifs indispensables à notre santé [3].

Les noyaux de palmier dattier sont des déchets de beaucoup d'industries de sa transformation, ils sont dans la plupart des pays producteurs de dattes jetés ou partiellement incorporés dans l'alimentation animale, leur valorisation dans l'alimentation humaine reste très faiblement explorée en dehors de quelques applications traditionnelles [4].

Dans le but de valoriser ces matériaux locaux en charbon actif, nous avons utilisé comme précurseur les noyaux de dattes provenant de notre patrimoine algérien (la région de Tolga).

#### 1.2. Définition et description des noyaux de dattes

Le noyau de datte (ou graine) est de forme allongée et de grosseur variable. Son poids moyen est environ d'un gramme, il représente 7 à 30 % du poids de la datte. Le noyau de datte, enveloppé dans l'endocarpe membraneux, est constitué d'un albumen corné d'une consistance dure protégé par une enveloppe cellulosique (Figure 1.1) [4].



**Figure 1.1** : Noyaux de dattes du palmier dattier

### **1.3. Caractérisation physico-chimique et minérales des noyaux de dattes**

La caractérisation physico-chimique et structurales nous semble nécessaire pour une meilleure compréhension des aptitudes technologiques des noyaux de dattes, n'oublions pas que notre intérêt pour le noyau est dicté par la recherche d'une formulation cosmétologique naturelle [5].

#### **A-Caractéristiques physiques du noyaux de dattes**

Une différence significative entre arbres a été relevée sur le diamètre, le poids, la longueur du noyau même si les palmiers pris en compte proviennent d'une même exploitation. De plus, ces différences peuvent être induites par les types de pollen utilisés par les phoeniciculteurs. Ce dernier auteur a démonté l'effet significatif des pollens sur les caractères morphologiques du noyau.

Les études effectuées par Acourene et Tama, ont montré que le poids du noyau de dattes algériennes (ziban) peut varier d'un cultivar à un autre selon différents paramètres : Poids : 0,6-1,69G, diamètre : 0,58-1 cm et longueur : 2,9-3,15 cm [5].

#### **B-Caractéristiques chimiques du noyaux de dattes**

##### ➤ **Composition chimique du noyau de datte**

Plusieurs auteurs ont étudié la composition chimique des noyaux de dattes le tableau 1.1 représente les différentes compositions chimique des noyaux de dattes [6,7].

**Tableau 1.1** : Composition chimique des noyaux de dattes

<b>Constituants</b>	<b>Munier, 1973</b>	<b>Besbes et al, 2004</b>
Eau	6,46	8,6-9,4
Glucide	62,51	81-83,1
Protides	5,22	5,17-5,56
Lipides	8,49	10,19-12,67
Cellulose	16,20	-
Cendre	1,12	1,12-1,15

Les noyaux constituent un sous-produit intéressant, En effet, de ces derniers, il est possible d'obtenir une farine dont la valeur fourragère est équivalente à celle de l'orge. Le noyau de datte contient jusqu'à 13,2.% de matière grasse. Cette dernière contient 14 types d'acides gras alors que seulement 8 sont présents dans la pulpe à des teneurs très faibles [8,9].

### ➤ **Composition en éléments minéraux**

L'analyse des éléments minéraux, montre que le potassium est le plus abondant dans le noyau de dattes suivi par le phosphore, le magnésium puis le calcium et enfin le sodium. Alors que parmi les micros éléments, le fer a la teneur la plus élevée (tableau 1.2) [10].

**Tableau 1.2 :** Composition en éléments minéraux des noyaux de dattes

<b>Eléments</b>	<b>mg/100 de matière sèche</b>
Potassium	230-290
Magnésium	50-60
Calcium	30-40
Phosphore	60-70
Sodium	10-11
Fer	2-2,5

#### **1.4. La valorisation de noyaux de datte**

Les sous-produits du palmier dattier (tronc, feuilles, pédicelles ...) sont exploités par les habitants du Sahara, en particulier, les noyaux des dattes sont valorisés à grande échelle (djerbi, 1994).

De nombreux travaux de recherche consacrés à la valorisation des noyaux de dattes sous forme d'acide acétique, de charbon actif, alimentation de bétail ; crème cosmétique à base de noyaux de dattes.

D'autres travaux s'intéressent aux métabolites primaires des noyaux de dattes, comme la matière grasse, les protéines, les acides aminés etc.

**S. Hazourli, et al. [11]** ont étudié la valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif préparé à base de déchets végétaux 'noyaux de dattes' du sud Algérien. Les différents résultats de caractérisation (taux humidité et cendre, surface spécifique, volume poreux, etc.) ont montré que les charbons obtenus par les noyaux de dattes sont comparables à ceux fabriqués industriellement et pourraient alors être essayés par exemple dans les filières de traitement des eaux.

**L. Boudechiche, et al. [12]** ont étudié la composition chimique des noyaux de dattes afin de les incorporer en alimentation animale. Ils ont montré que les noyaux de dattes peuvent être utilisés en alimentation animale dans les zones productrices, surtout chez les ruminants qui ont tendance à valoriser les aliments celluloseux mais à des taux limités.

**M.L.Sekrifa, M.Hadj.Mahammed [13]** ont présenté un double aspect environnemental, d'une part une valorisation de sous-produits naturels en l'occurrence les noyaux de dattes, et d'autre part, l'étude de l'efficacité adsorbants du charbon actif issu de ces noyaux. Une étude comparative avec un charbon actif commercial a été effectuée. Les résultats obtenus s'avèrent intéressants et des applications sur d'autres polluants dans les eaux de rejets sont en cours.

**B.Vanabelle, Y.Larondelle. [14]** ont étudié la valeur alimentaire des noyaux de dattes et l'effet du taux d'incorporation. Les résultats obtenus permettent d'optimiser la valeur alimentaire des noyaux de dattes avec une valeur énergétique maximale et les quantités volontairement ingérées.

**B.Bensekrane, et al. [15]** ont étudié l'effet des extraits de noyaux de dattes *Phoenix dactylifera* L. sur la cristallisation de la brushite dans l'urine totale. Cette étude se propose de déterminer l'effet des extraits aqueux de noyaux de dattes aux concentrations (0,0625 ; 0,125 ; 0,25 ; 0,5 ; 1,0 et 40) g/l, sur la cristallisation de la brushite (hydrogénophosphate de calcium dihydraté), dans l'urine totale, à pH modérément acide. La morphologie, la taille, l'agrégation et l'abondance des cristaux de brushite et d'autres phosphates calciques formés dans l'urine totale, en absence et en présence des différents extraits testés, ont été observés par microscopie électronique à balayage (MEB). La distinction des différents phosphates obtenus a été réalisée par spectroscopie infrarouge (IRTF). Il apparaît que, dans ce modèle biologique qu'est l'urine totale, l'extrait concentré (40 g/l) de poudre de noyaux de dattes possède un grand pouvoir inhibiteur vis-à-vis de la cristallisation de la brushite. Cette propriété de la plante est en faveur de corroborer le savoir traditionnel et pourrait être très intéressante dans la prévention des lithiases de brushite.

**H. Aksas, et al. [16]** ont étudié le potentiel d'utilisation de matériaux naturels (mélange homogène de noyaux de dattes et de grignons d'olives) issus de l'activité d'agriculture pour le traitement des eaux usées, chargées en polluant métallique: le chrome. Les résultats d'adsorption du chrome montrent : qu'elle est maximale à un pH =5,6, croit avec la température et avec la concentration initiale du chrome dans la solution. Le modèle de Langmuir stimule mieux les isothermes d'adsorption du chrome que d'autres modèles étudiés (avec un coefficient de corrélation de 0,9988 pour (88% NDI, 12% GOI). L'adsorption du chrome augmente avec l'augmentation du taux du grignon d'olive dans le mélange d'adsorbant (grignon d'olive et noyau de date).

**I. Adrar [17]** se sont intéressés à un résidu naturel lignocellulosique en l'occurrence les noyaux des dattes (ND) de palmier dattier. L'efficacité de ce matériau est testée, ils ont utilisé les ions de fer ( $Fe^{2+}$ ). Les différents paramètres influençant l'adsorption (temps de contact, masse de l'adsorbant, température, pH et concentration initiale de la solution) ont été étudiés. L'étude des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption du fer sur les ND. Le processus d'adsorption sur les ND est spontané et endothermique. Dans cette étude, la méthodologie des surfaces de réponses a été utilisée pour étudier l'adsorption en batch du fer sur les ND.

**M. Khali, et al. [18]** ont réalisé un essai de valorisation des noyaux de dattes par incorporation dans la farine de blé tendre commercial. Ils ont trouvé que la farine incorporée au taux de 10% a montré une diminution non significative comparativement au témoin en termes d'indice de chute (320 sec contre 328,67 sec), de gluten humide (25,19% pour 24,89%), de gluten sec (9,85% contre 9,92%) et de force boulangère (138 joules contre 202) alors que le taux de 20% a provoqué une diminution significative pour tous les paramètres analysés. Les valeurs de test de sédimentation de Zeleny et le test SDS sont similaires aux quatre taux d'incorporation. Les pains fabriqués sont tous dans l'ensemble acceptables en termes de saveur et de couleur, plus particulièrement le pain à 10%.

**O. Khelifi, et al. [19]** ont évalué les noyaux de dattes algériennes pour la préparation d'un biosorbant dans le but de les utiliser comme support naturel pour l'élimination du bleu de méthylène (BM) à partir des solutions aqueuses. Ils ont montré que l'équilibre est parfaitement décrit par le modèle de Freundlich dont le coefficient de corrélation est supérieur à 0,99. Les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G_0$ ), l'enthalpie ( $\Delta H_0$ ) et l'entropie ( $\Delta S_0$ ) ont été également évalués et ils ont montré que le processus d'adsorption était spontanément faisable et de nature endothermique. Les résultats de la présente étude montrent que les noyaux de datte peuvent être avantageusement utilisés comme un biosorbant à faible coût pour l'élimination du bleu de méthylène à partir des eaux et eaux usées.

**EL.Benmahdi, et al. [20]** ont travaillé sur la valorisation de noyaux de dattes par production de bioénergie dans la région d'Adrar. La valorisation des sous-produits des palmiers dattiers en biocarburant s'inscrit dans une démarche économique et environnementale. Ce travail se propose de produire du biodiesel à partir des huiles de noyaux des dattes de faible valeur marchande. Le procédé utilisé consiste à une extraction des huiles des noyaux de dattes par

solvant volatil par la méthode soxhlet. Les résultats obtenus montrent une teneur en huile de 4 à 5%, avec un indice d'acide très élevé de 8,9776, cela les impose de faire une réaction de l'estérification et trans-estérification. Le biodiesel obtenu un rendement de 91% et ses propriétés sont proches des normes reconnues par rapport aux études précédentes.

**D. Benraya, [21]** ont utilisé les noyaux de datte dans le domaine dépollution des eaux par adsorption. Le polluant étudié est le Crystal violet ; plusieurs paramètres d'adsorption telle que le pH de la solution, temps de contact, concentration initiale du colorant, et la température ont été étudiés. Les résultats de cette étude montre que le milieu acide est favorise mieux l'adsorption du colorant. L'étude cinétique montre que l'adsorption est rapide ou se déroule ou bout d'une heure le système adsorbant colorant atteint à l'équilibre. D'après les isothermes d'adsorption à 20°C, la capacité maximale d'adsorption des noyaux de datte est de 300 mg/g. La température a un effet endothermique sur l'adsorption.

**S. Meradi, et al. [22]** ont étudié les effets de l'incorporation de déchets de dattes locaux dans la ration alimentaire sur les performances de croissance de poulets de chair. Au total 240 poussins de souche F15 âgés de 1 jour ont été répartis en 4 groupes de 60, en fonction du taux de substitution du maïs par des déchets de dattes locaux (0 %, 10%, 20 % et 30%), pendant 49 jours. Aucun cas de mortalité n'a été observé quel que soit le groupe. Pour un taux de substitution de 20 %, ces paramètres n'ont pas été significativement altérés durant la phase de croissance (J15 à J42) et ils ont connu une amélioration pour le taux de substitution de 10% durant la phase de finition. Les déchets de dattes de variété locale incorporés dans la ration à 30 % ou plus retardent significativement les performances de croissance des poulets, et ce en raison du taux élevé de cellulose brute. L'utilisation de déchets des dattes peut entrer au moins jusqu'à 20 % en substitution du maïs durant la phase de croissance et à 10% durant la phase de finition dans les formules alimentaires du poulet de chair de souche Hubbard F15.

**H. Kemassi, et al. [23]** ont caractérisé les déchets de la production traditionnelle du vinaigre de dattes et du moût de dattes de faible valeur marchande "Tefeziwin" et ont déterminé des propriétés physicochimiques et des composés biochimiques de ces déchets. Les résultats montrent que les déchets de la production de moût ou de vinaigre de dattes Tefeziwin ont des valeurs différentes. Les déchets de moût sont plus riches en sucres et ont moins de cellulose, d'hémicellulose et de lignine que les déchets de vinaigre, mais sont très faibles en

protéines et en matières grasses et riches en éléments minéraux et cendres. Ces déchets semblent présenter un grand potentiel de valorisation, notamment dans l'industrie.

**M. Bouaziz, et al. [24]** ont étudié les profils de protéines et d'acides aminés des noyaux des variétés de dattiers les plus importantes et les plus intéressantes en Tunisie (Deglet Nour et Allig). Ils ont trouvé que les profils d'acides aminés ont indiqué que les noyaux de dattes Deglet Nour et Allig contenaient une majorité d'acides aminés essentiels : lysine, isoleucine, leucine, méthionine, thréonine, valine et phénylalanine. Dix-sept acides aminés ont été détectés dans les noyaux des deux cultivars étudiés. L'acide glutamique a été le principal acide aminé dans les noyaux de dattes de Deglet Nour et d'Allig.

**N. Babakhouya, et al. [25]** ont travaillé sur l'application d'un adsorbant naturel préparé à base de grignon d'olives et de noyaux de dattes à différents pourcentages dans le domaine de traitement des effluents liquides industriels. Une modélisation des isothermes d'adsorption a été effectuée à l'aide des modèles d'isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin et leur coefficient de corrélation obtenus, indiquent que le modèle de Langmuir est favorable pour la plupart des proportions d'adsorbants.

**Y. Boudebza, N. Ouchtati [26]** ont étudié les caractéristiques physico-chimiques des noyaux de dattes pour les utiliser dans la fabrication du succédané de café. Cette étude a montré l'absence d'effet significatif de la torréfaction et de son procédé sur les caractéristiques physico-chimiques des noyaux et du café respectivement. Le café de la poudre torréfiée des noyaux était le meilleur et le plus apprécié par le jury de dégustation.

**A. Dbik, et al. [27]** ont étudié la valorisation des noyaux des dattes et ils ont utilisé le bleu de méthylène (MB) pour tester l'efficacité de ce matériau. Les différents paramètres influençant l'adsorption (temps de contact, masse de l'adsorbant, température, pH et concentration initiale de la solution) ont été étudiés. L'étude des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption du MB sur les ND.

**F. Bensalah, W. Bensalah [28]** ont travaillé sur la valorisation des noyaux des dattes et son utilisation pour l'élimination du bleu de méthylène (BM) à partir des solutions aqueuses. L'étude cinétique d'adsorption a montré que le processus d'adsorption du BM sur les deux adsorbants est lent et il est de type pseudo-second ordre. L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption est spontanément faisable et elle est de nature exothermique pour le biosorbant et endothermique pour le charbon actif préparé. Les résultats de ce travail

montrent que les noyaux des dattes constituent une alternative très bénéfique pour les collectivités locales puisqu'ils vont leur permettent d'atteindre un triple objectif, diminuer la pollution, valoriser un déchet et recycler les eaux.

**A. Ghenabzia, M. Meraghni [29]** ont étudié l'effet toxique de xylène et de valider l'effet protecteur d'extrait aqueux des noyaux des dattes " phoenix dactilifera L " niveau de la glande thyroïdienne et le foie chez des rattes Wistar Albinos. Les résultats révèlent également une diminution de taux GSH, l'activité des CAT, GST, avec une augmentation du taux de MDA dans les foies qui indique une perturbation des paramètres de stress oxydatif hépatique. En outre, les résultats obtenus d'après l'étude histologique, montrent la présence d'une inflammation dans les foies, et la présence d'une nécrose hépatique induit par le stress oxydatif. Cependant, l'administration orale d'extrait des noyaux des dattes à différent cultivars a provoqué une diminution de l'effet toxique de xylène.

**M. Ziati, et al. [6]** ont étudié l'élimination de l'arsenic (III) contenu dans une eau, par adsorption sur du charbon activé, préparé à partir d'un déchet naturel ligno-cellulosique en l'occurrence « les noyaux de dattes ». Les résultats des essais d'adsorption, ont donné une capacité d'adsorption de l'ordre de 21mg/g pour la matière activée tandis que celle de la matière carbonisée n'atteint guère les 2mg/g. Les conditions opératoires satisfaisantes sont réalisées à pH avoisinant la neutralité et une température ambiante de 20°C. Ce résultat est similaire à celui trouvé dans la littérature mais pour d'autres biosorbants. L'adsorption optimale de l'arsenic (III) suit les modèles de Langmuir et de Freundlich. La cinétique d'adsorption est lente, du second ordre, avec une valeur de constante d'adsorption  $k_{ads}$  égale à  $1,16.10^{-2} h^{-1}$ .

## 2. Notion de base sur le charbon actif

### 2.1. Introduction

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. Elaborer des charbons activés à partir des déchets végétaux est intéressant du point de vue économique car c'est à partir de transformation simple qu'est effectuée une application directe de ces matériaux de base [30].

Différentes études ont été consacrées à la production et la caractérisation de charbons activés provenant de matériaux de différentes sources végétales [31, 32, 33].

Les charbons actifs sont les premiers matériaux adsorbants utilisés à l'échelle industrielle notamment pour la décoloration de sirop de sucre en Angleterre dès 1794. Suite à la première guerre mondiale (usage du masque à gaz) et à l'évolution industrielle du XX<sup>ème</sup> siècle, ils ont fait l'objet de nombreuses recherches leurs permettent de devenir un produit industriel conventionnel, mais aussi de haute technologie. Ils sont actuellement utilisés dans un grand nombre de procédés de traitement de l'eau [34].

### 2.2. Aperçus bibliographiques sur le charbon actif

Plusieurs études publiées concernant l'adsorption des polluants par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus d'agriculture, nous présentons quelques études. Permis ces derniers, on cite :

**El Nemr et al. [35]** ont étudié l'adsorption de direct N bleu 106 sur charbon actif synthétisé à partir de pelés d'orange, ils ont trouvé que ce charbon actif a un avenir comme adsorbant pour l'élimination des colorants anioniques.

**S.Dawood et T.Sen [36]** ont étudié l'élimination du rouge Congo à partir des solutions aqueuses par pin cru et un cône de pin traité par un acide (HCl). Ils ont constaté que l'adsorption de rouge Congo sur les deux adsorbants augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de RC, le temps de contact, la température de système diminue avec l'augmentation de pH de la solution et la quantité d'adsorbant utilisée.

**BH.Hameed et N.Nasuha [37]** ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur un charbon actif préparé à partir de résidu du thé, modifié par hydroxyde de sodium (NaOH). Les

résultats montrent une bonne élimination des colorants cationiques avec un adsorbant moins cher et avec une quantité adsorbée maximale de 242,11 mg/g.

**N. Gaspard et al. [38]** ont fait une étude comparative de l'adsorption de bleu de méthylène et du phénol sur un charbon actif préparé à partir de racine de vétiver par voie chimique. Ils ont utilisé  $H_3PO_4$  comme agent activant. Le but été de déterminer les principales caractéristiques du charbon préparé à savoir la porosité, les groupes fonctionnels à la surface entre la structure poreuse de l'adsorbant et les polluants. Les résultats ont montré que le BM (masse moléculaire élevée 373,9 g/mol) s'adsorbe mieux que le phénol (94,1 g/mol) sur les mésopores ou les micropores du charbon actif et les groupements acide tel que le groupement carboxylique favorise l'adsorption du BM et les groupement basiques favorise l'adsorption du phénol.

**M. Abdullah et al. [39]** Ont étudié l'élimination des colorants cationique sur un charbon actif préparé à partir de la bagasse de canne à sucre. L'étude a conclu que leur groupements fonctionnels à la surface et 0,026 pour la basicité et 0,381 pour l'acidité. Les colorants cationiques d'acidité élevée lorsque  $pH > pH_{pzc}$ , la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation du pH de la solution.

**M.A. Ahmed et N.K. Rahman [40]** ont étudié la préparation du charbon actif à partir de résidu du café par activation physico-chimique pour l'élimination de l'orange de remazol 3R (ROB3R) à partir de solutions aqueuses. Les résultats ont montré que l'adsorption de ROB3R est favorable à pH acide et la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de ROB3R, le temps de contact et la température de solution. Les résultats ont montré aussi que les isothermes d'adsorption obtenues sont de type Langmuir.

**Pérez et al. [41]** ont trouvé que le charbon actif obtenu par voie chimique à partir des noyaux d'olives, en présence de KOH est très efficace pour l'élimination des métaux lourde et d'autres polluants des eaux. La comparaison de leurs résultats avec ceux d'autres chercheurs qui ont utilisés le charbon actif commercial a montré que le pouvoir d'adsorption du charbon actif préparé par les noyaux d'olives est plus élevé par rapport à d'autres charbons actifs commerciaux. Les isothermes d'adsorption sont de type I.

**M. Asadullah et al. [42]** ont trouvé que le charbon actif préparé par activation chimique des bâtons de jute employant le  $ZnCl_2$  comme activant possède une surface spécifique élevée ( $2304 m^2/g$ ) et fortement poreux, qui est plus favorable pour l'adsorption du colorant (vert

brillant) en solution. Le facteur de séparation de Langmuir a été obtenu entre 0 et 1, qui est une valeur favorable pour une adsorption efficace du colorant.

**Lei Yu et yong-ming Luo [43]** ont préparé un charbon actif mésoporeux (CAM) par activation chimique en présence de  $ZnCl_2$ . Le résultat a montré que l'adsorbant est efficace pour l'élimination des colorants anioniques et cationiques dans le soluté. Les données d'équilibre pour les deux colorants (bleu de méthylène et méthyle orange) ont été mieux décrites par le modèle d'isotherme de Langmuir. L'énergie libre d'adsorption calculée à partir du modèle de Dubinin-Radushkevich indique que le processus d'adsorption est de nature physique. Encore mieux l'étude thermodynamique confirme que le processus d'adsorption des deux colorants est spontané et suit le modèle cinétique du pseudo-second ordre.

**C. Djilali et al. [44]** ont démontré que les résidus d'agricultures, résidus du café, grains de melon et peau d'orange, peut-être employé comme les matières premières pour produire les charbons actifs peu coûteux et efficaces. L'efficacité de ces matériaux a été examinée en utilisant deux polluants organiques communs : o-nitrophénol et p-nitrotoluène. L'élimination de ces composés s'est étendue de 70 à 90% pour tous les adsorbants, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption est entre 75 et 135 minutes. Une analyse cinétique a prouvé que le mécanisme de l'adsorption dépend de l'adsorbant et que chacun des trois matériaux montre des capacités très semblables d'adsorption. L'adsorption d'o-nitrophénol peut être décrite par le modèle de pseudo-second-ordre. Ce modèle peut être employé pour décrire l'adsorption du p-nitrotoluène dans les solutions diluées seulement. En conclusion, les charbons actifs obtenus à partir des résidus du café, grains de melon et de peau d'orange peuvent être employés pour purifier les eaux résiduaires contenant des polluants organiques.

**A. Reffas et al. [45]** ont adsorbé le bleu de méthylène et rouge nylosan sur un charbon active préparé à partir du résidu du café ; par pyrolyse et activation avec  $H_3PO_4$  pour différents rapports d'imprégnation : 30, 60, 120, et 180% en poids. Les résidus du café ont été comparés à un charbon actif commercial et ils ont trouvé que pour le rapport 180%, le charbon obtenu avait une surface spécifique très proche de celle du charbon actif commercial, de ce fait les quantités adsorbées sur le charbon préparé étaient comparable à celle adsorbées sur le charbon actif commercial.

**A. Haouas, et al. [46]** ont étudié l'élimination du bleu de méthylène (BM) en solution aqueuse par adsorption sur le charbon actif commercial CECA40. Ils ont trouvé qu'il y a absence d'effet de la température sur l'équilibre d'adsorption, les cinétiques d'adsorption et de diffusion intraparticulaire ont été étudiées, l'adsorption est nettement meilleur en milieu basique qu'en milieu acide. Elle est meilleure, également pour la granulométrie la plus fine.

**M. Zarrouki et G. Thomas [47]** ont étudié l'adsorption de l'ion dicyanoaurate pur sur charbon actif Norit. L'étude a montré que la cinétique d'adsorption et la quantité adsorbée à l'équilibre sont influencées par les facteurs : température, rapport des quantités de solide et de liquide, concentration initial, la nature des gaz en contact avec la solution et la présence d'autres substances étrangères. Ils ont trouvé que le phénomène d'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur charbon actif Norit peut être interprété par le modèle de Freundlich. L'analyse des échantillons mis en contact avec des solutions contenant des ions dicyanoaurates par fluorescence X et microscopie électronique ont permis de mettre en évidence la présence de l'or en phase adsorbée. L'étude du potentiel zéta a montré que l'or est probablement adsorbé sous sa forme ionique sans changement de structure moléculaire.

**K. Gaid, et al. [48]** ont étudié l'observation au microscope électronique des populations bactériennes sur le charbon actif. Le but de ce travail est essentiellement de présenter l'état des populations bactériennes sur le charbon actif. Ils ont utilisé les techniques d'observation au microscope électronique à balayage et à transmission. Ils ont montré que la formation d'un micro-environnement favorisant la croissance des bactéries. Elles mettent en évidence la discontinuité du film biologique avec une disparité suivant le relief.

**G. Patrick Atheba [49]** a étudié le traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif. L'étude portée sur la mise au point d'un photoréacteur simple fabriqué à partir des chutes de polymères et de valoriser les déchets de coques de noix de coco, ils les transformant en charbons actif, pour le traitement des eaux usées. Ils ont développé une méthode qui tient compte du facteur coût et performance du produit. Des tests de caractérisations chimiques et physiques ont été effectués. Les études cinétiques d'adsorption du Diuron ont montré que ce charbon optimisé à une bonne affinité avec la molécule sonde. Ils ont pu réaliser un procédé de photocatalyse le jour et d'adsorption la nuit.

**S. Hamzaoui [50]** ont étudié l'effet des paramètres réactionnels sur l'élimination de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques par adsorption sur charbon actif. Les résultats obtenus ont bien montré que l'introduction des substances humiques au cours de l'adsorption de la tyrosine et de l'histidine sur charbon actif en poudre et en grains met en évidence une interaction de nature compétitive entre Tyrosine/Substances Humiques et Histidine/Substances Humiques. Par application des modèles de la cinétique de Lagergren, pseudo premier ordre et pseudo-second ordre, les résultats ont montré que l'équation de Lagergren pseudo-premier ordre n'est pas applicable dans ce cas. Mais l'équation de deuxième ordre a montré que le modèle de Lagergren est applicable pour leurs résultats expérimentaux. Donc, ils ont pu dire que la minéralisation a affectée le phénomène d'adsorption soit globalement soit par le biais des éléments minéraux en présence. En fin, leur travail permet de préciser les phénomènes d'adsorption pouvant intervenir entre divers micropolluants susceptibles de s'adsorber simultanément sur charbon actif lors du traitement des eaux naturelles.

**T. Masmoudi [51]** L'objectif de cette étude est d'apporter une contribution à la connaissance de l'incidence de la présence de deux bases azotées (cytosine et caféine) sur la chloration des substances humiques et d'enregistrer les performances du charbon actif dans la rétention et l'élimination des substances humiques par adsorption en présence de ces deux bases azotées dans des milieux de minéralisation variables. Différents paramètres réactionnels ont été contrôlés. Un procédé hybride a été testé, couplant l'adsorption et la chloration dans le but de réduire les composés précurseurs des trihalométhanes. Les résultats des essais expérimentaux montrent que la réactivité du chlore vis-à-vis des substances humiques en présence de la caféine ou de la cytosine, est très importante aussi bien en distillée qu'en en eaux minéralisées et quel que soit la variation des différents paramètres.

**K. Boutadara, L. Benali [52]** ont étudié l'évaluation des biomasses ligno-cellulosiques dans les charbons actifs préparés à partir de déchets de palmiers dattiers issus des palmeraies traditionnelles d'Adrar : pétioles, tiges florales, fibrillum et spathes, par différentes méthodes, un prétraitement de la biomasse ensuite l'activation du charbon par imprégnation chimique à 40 % acide phosphorique. Un test d'absorption des charbons actifs a été évalué par le test d'élimination des nitrates. Les résultats montrent que le charbon actif provenant des tiges florales et des pétioles contient les quantités les plus élevées de nitrate adsorbé, qui sont corrélées avec les rendements d'élimination les plus élevés.

**A.Cougnaud, et al. [53]** ont étudié la modélisation des courbes de percée de filtres charbons actifs à lits fixes pour l'adsorption de pesticides, en milieux aqueux, par un modèle déterministe classique, et par deux réseaux de neurones (RN) : un réseau de neurones bouclé à trois couches ou réseau de neurones dynamique (RND) et un réseau de neurones non bouclé à trois couches ou réseau de neurone statique (RNS). L'objectif est de modéliser le comportement de filtres industriels utilisés dans le traitement d'eau potable. Les mesures sont réalisées, à température ambiante, sur 5 charbons actifs commerciaux aux caractéristiques physico-chimiques variées, avec 3 pesticides aux propriétés différentes (atrazine, déséthyl-atrazine et triflurosulfuron-méthyl) et des conditions opératoires variables en termes de vitesse de flux (5, 10 ou 20 m.h<sup>-1</sup>) et de concentrations initiale (1 ou 15 mg.L<sup>-1</sup>). D'après les résultats trouvés ils ont montré l'intérêt d'utiliser un modèle statistique bouclé pour décrire le comportement dynamique du procédé d'adsorption.

**J.Ayele, et al. [54]** ont étudié l'adsorption de l'atrazine sur le charbon actif en poudre en présence de tensioactifs. Les résultats ont montré que quel que soit la nature du tensioactif, celui-ci diminue toujours l'adsorption de l'atrazine pour des pH variant de 3,5 à 10, ce qui a pour conséquence une diminution à la fois de la constante de vitesse (Adams et Bohart) et de la capacité d'adsorption (Langmuir). L'étude de l'influence de l'ordre d'introduction des différents éléments participant à l'adsorption (CAP, atrazine, tensioactif) a montré que la fixation préalable de DSS anionique, favorisée en milieu acide, inhibe davantage l'élimination de l'atrazine. L'application des modèles d'adsorption compétitive et non compétitive de Langmuir n'a pas permis de définir avec certitude la nature des interactions entre l'herbicide et les différents tensioactifs.

**O.Penalver [55]** ont étudié le procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. La comparaison des résultats obtenus avec ceux de méthodes classiques (ozonation et adsorption seules) a mis en évidence le fort potentiel du couplage ozone/charbon actif, qui permet d'obtenir une élimination rapide des polluants ainsi qu'une minéralisation et une détoxification avancées dans toutes les conditions expérimentales testées. Ce couplage c'est aussi révélé efficace lors du traitement de matrices plus complexes, telle qu'une eau de sortie de station d'épuration. En outre, cette étude a permis de déterminer les propriétés chimiques et texturales du charbon actif favorisant ce procédé. Il a aussi été montré que ce matériau joue un rôle d'initiateur et de promoteur de radicaux libres (les réactions sont très majoritairement de nature radicalaire)

ainsi que de support réactionnel. Enfin, cette étude a montré qu'une régénération in situ du matériau, économiquement très intéressante, pourrait être obtenue au cours du traitement.

### **2.3. Définition d'un charbon actif**

Le charbon actif est un carbone microporeux inerte qui a subi un traitement pour augmenter sa surface. Il possède la plus grande force d'adsorption physique et le plus important volume d'adsorption de tous les matériaux naturels ou synthétiques connus. La surface du charbon actif peut être supérieure à 1000 m<sup>2</sup>/g. Cela signifie que la surface développée par 3 g de charbon actif couvre la surface d'un terrain de football [56]. La figure 1.2 représente le charbon actif.



**Figure 1.2** : Charbon actif

### **2.4. Elaboration de charbon actif**

#### **2.4.1. Matières premières**

La fabrication du charbon actif passe nécessairement par l'identification et le choix de la matière première. Les matières premières peuvent être obtenues à partir d'un grand nombre de matériaux contenant le carbone d'origine végétale, animale ou minérale [57].

- **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 fruits, coque de noix de coco [58,59], bagasse de canne à sucre [60,61].
- Paille et enveloppes de céréales exemple : blé et riz [62].

➤ Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois exemple : bouleau, chêne, eucalyptus [61,63], lignite [64].

- **Origine animale**

Les charbons activés sont essentiellement obtenus à partir d'ossements d'animaux, mais aussi à partir de leur sang voire de leur chair [57].

- **Origine minérale**

Les charbons actifs sont obtenus en grande majorité à partir de matériaux combustibles comme le charbon minéral (houille, coke) ou la tourbe [57].

#### **2.4.2. Pyrolyse**

La pyrolyse ou la carbonisation est un craquage thermique sans produits oxydants. Sous l'action de la chaleur, elle décompose la biomasse en trois principales phases dont l'importance relative varie suivant les conditions opératoires.

- Une fraction de gaz non condensable (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>n</sub> H<sub>m</sub>) ;
- Une fraction de gaz condensable, elle-même séparée en deux phases : une phase aqueuse et organique, les goudrons.
- Une fraction de résidu solide : le char composé majoritairement carboné.

La quantité, la composition et les propriétés des produits de la pyrolyse diffèrent en fonction des paramètres opératoires, en particulier de la température et de la vitesse de chauffage. D'après les études d'Elena Fernandez [30].

Selon la littérature [65] nous distinguons généralement deux types de pyrolyse :

- La pyrolyse conventionnelle (ou lente), généralement réalisée à des vitesses de températures comprises entre 550 et 950 K avec des vitesses de chauffages comprises entre 0,1 et 1k/s.
- La pyrolyse rapide (ou flash), généralement réalisée à des températures comprises entre 1050 et 1250 K avec des vitesses de chauffages supérieures à 1000K/s.

La pyrolyse est une étape nécessaire pour transformer la matière en charbon. 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 être 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.

### **2.4.3. Activation**

Deux procédés d'activation peuvent être rencontrés pour la fabrication des charbons actifs.

#### ➤ **Activation physique :**

Au cours de ce procédé la matière carbonisée est activée à des températures de l'ordre de 850 -1100 C dans des fours rotatifs ou des fours à cuve, sous atmosphère oxydante. Les gaz oxydants généralement utilisés sont le dioxyde de carbone, le dioxygène, la vapeur d'eau ou le mélange des deux. Yang et al [66] ont comparé l'activation du noyau de pêche et du bois d'eucalyptus, à la vapeur d'eau et du CO<sub>2</sub>. Ils concluent que la vapeur d'eau favorise à la fois le développement des micros et des méso pores tandis que le CO<sub>2</sub> favorise sélectivement le développement des micropores. Un mélange de CO<sub>2</sub> et de vapeur d'eau est souvent utilisé pour l'activation à l'échelle industrielle. Les charbons activés physiquement ne présentent pas d'impuretés liées à l'agent d'activation utilisé. Leurs propriétés texturales dépendent fortement de la réactivité de l'atmosphère oxydante.

#### ➤ **Activation chimique :**

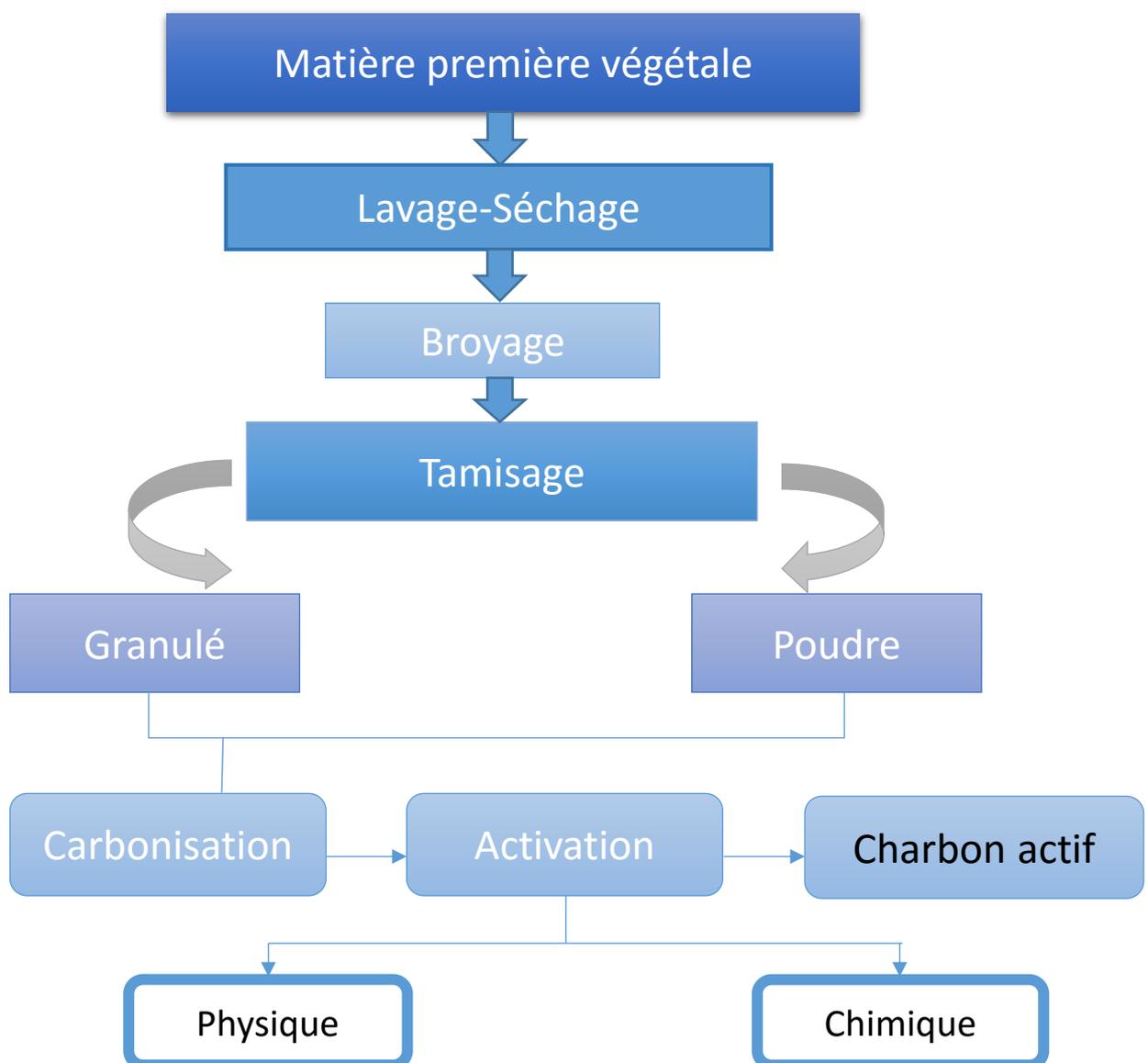
L'activation chimique est une activation en phase liquide : le matériau traité préalablement est imprégné dans l'agent activant puis pyrolyse sous atmosphère inerte. Les agents utilisés sont : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [62,67], ZnCl<sub>2</sub> [68], KOH [69,70], H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,... etc.

La carbonisation et l'activation proprement dite sont réunies en une seule étape. Elle ne nécessite qu'un seul traitement thermique à des températures comprises entre 400 et 800°C, valeurs inférieures aux températures usuelles d'activation physique.

L'agent activant, le taux d'imprégnation, la température et la durée de l'activation sont les principaux paramètres de l'activation chimique ; ils conditionnent les propriétés des charbons obtenus en termes de volume poreux, de répartition de taille des pores et de la composition chimique de la surface. Le contrôle de tous ces paramètres et la détermination de leur impact respectif sur les propriétés finales du produit activé ne sont pas aisés ; les caractéristiques chimiques et texturales des charbons activés chimiquement sont en réalité difficilement prévisibles.

L'acide phosphorique, le chlorure de zinc et l'acide sulfurique [71] comptent parmi les agents d'activation chimiques les plus utilisés.

Le choix de l'agent activant est bien souvent dicté par la nature des matériaux précurseurs (pour un précurseur donné certains agents activant sont mieux adaptés) et par les propriétés requises par le produit final. Tsang et al [69]. Ont montré que l'activation par KOH est plus efficace que par les agents classiques  $H_3PO_4$  et  $ZnCl_2$ . Le schéma ci-dessous résume les étapes de fabrication du charbon actif :



**Figure 1.3** : les étapes de fabrication du charbon actif

## 2.5. Description et propriété des charbons actifs

Ils se présentent sous plusieurs formes selon les applications

### ➤ **Charbon actif en poudre (CAP)**

Le charbon en poudre présente une granulométrie inférieure à  $100 \mu m$  avec un diamètre moyen situé entre  $15$  et  $25 \mu m$ . Il a une large surface externe et une faible profondeur de diffusion ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide [72]. Le tableau ci-dessous représente les avantages et les inconvénients du CAP :

**Tableau 1.3** : Les avantages et les inconvénients du CAP

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Les CAP sont environ 2 à 3 fois moins chers que les CAG (peu coûteux).</li> <li>- Leur dosage en quantité réglable peut suivre la concentration des polluants si celle-ci est connue.</li> <li>- Leur cinétique d'adsorption est rapide.</li> <li>- Favorise la décantation.</li> <li>- Leur emploi ne nécessite qu'un investissement réduit quand le traitement ne comporte qu'une étape de floculation-décantation.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-La régénération est impossible.</li> <li>-Il est difficile d'éliminer les dernières traces d'impuretés sans addition d'un excès.</li> <li>-La détection des points de pollution est problématique.</li> <li>-La concentration applicable est limitée à <math>80 \text{ mg/l}</math>.</li> <li>-Il est utilisé essentiellement à l'occasion de dosage discontinus ou de faible importance.</li> </ul>

### ➤ **Le charbon actif en grains (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 surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption [73]. Le tableau ci-dessous représente les avantages et les inconvénients de CAG.

**Tableau 1.4** : Les avantages et les inconvénients de CAG

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Le CAG est utilisé sous forme de lit filtrant.</li> <li>-Il est facile à manipuler.</li> <li>-Sa régénération est possible.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-La cinétique d'adsorption est lente.</li> <li>-Il est plus coûteux que le CAP.</li> </ul>

Selon la classification de [74] l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) les tailles de pores sont réparties en 3 groupes (Tableau 1.5) :

**Tableau 1.5** : Classification de la taille des différents pores selon L'IUPAC

Pores	Diamètre (nm)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)
<b>Macropores</b>	Supérieure à 50	0,2-0,8
<b>Mésopores</b>	Comprise entre 2-50	0,02-0,1
<b>Micropores</b>	Inférieure à 2	0,2-0,6

## 2.6. Caractérisation des charbons actifs

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, l'iode, la mélasse, ou le bleu de méthylène peuvent être utilisés pour mesurer la surface spécifique dans certaines fractions de tous les pores [75]. L'adsorption de l'azote en utilisant le modèle de Brunauer-Emmett-Teller (BET) est souvent utilisée pour mesurer 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 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 bleu de méthylène est adsorbé dans les macropores et les mésopores [76].

## 2.7. Application des charbons actifs

Les différentes caractéristiques du charbon actif peuvent expliquer son large spectre d'application incluant les traitements d'eau et d'air. D'abord reconnu pour son efficacité en tant qu'adsorbant de multiples molécules, il a été également utilisé dans de nombreuses applications en tant que support catalytique du fait de sa surface spécifique élevée permettant une bonne dispersion du métal, et aussi comme catalyseur direct de nombreuses réactions incluant hydrogénation, oxydation, halogénéation, isomérisation et polymérisation.

### **a-Traitements des eaux**

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en

exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.

- Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traitement biologique. Ce procédé est utilisé au niveau de la station d'épuration de l'unité Couvertex de Ain-Djasser, Wilaya de Batna, pour l'élimination des colorants.
- Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables [5].

### **b-Adsorbant**

Grace à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le charbon actif est capable d'adsorber toute sorte de composés organiques et inorganiques. Cependant, l'adsorption est un phénomène qui dépend non seulement de la nature physique et chimique de l'adsorbant, mais aussi de la nature de l'adsorbat (pKa, groupes fonctionnels présents, polarité, poids moléculaire, taille) et de la solution (pH, force ionique, concentration en adsorbat) [77].

### **c-Support catalytique**

Le charbon actif dispose de plusieurs avantages permettant de l'utiliser comme support catalytique : surface spécifique élevée, résistance à l'attrition, stabilité chimique à la fois en milieu acide et basique, stabilité thermique relativement importante, variété de formes (poudre, granules, extrudés, tissus, fibres,...). De plus, après réaction, le charbon actif peut être brûlé pour récupérer les métaux qui s'accumulent dans les cendres [78].

### **d-Catalyseur**

Le charbon peut agir comme catalyseur de différentes réactions (hydrogénation, oxydation et polymérisation) du fait de ses propriétés électroniques tantôt de conducteur, semi-conducteur ou d'isolant [5].

### **3. Le phénomène d'adsorption**

#### **3.1. Introduction**

L'objectif de ce premier chapitre est de présenter les connaissances fondamentales sur l'adsorption, isothermes d'adsorption et domaines d'application. Sur ces problématiques, la littérature est très riche, qu'il serait vain de vouloir en dresser une bibliographie exhaustive en quelques pages. Ainsi, nous nous référons à un nombre restreint de travaux, se rapporte directement au phénomène d'adsorption.

#### **3.2. Aperçu bibliographique sur l'adsorption**

**K. Kadirvelu, C. Namasivayam et al. [79]** ont étudié l'élimination des métaux lourds des eaux usées industrielles par adsorption sur du charbon actif préparé à partir d'un déchet solide agricole (fibre de coco) par procédé d'activation chimique. L'adsorption des métaux lourds toxiques, Hg(II), Cd(II), Ni(II), et Cu(II) a été étudié à l'aide de solutions synthétiques des eaux usées industrielles. Le pourcentage d'adsorption a augmenté avec l'augmentation du pH de 2 à 6 et est resté constant jusqu'à 10. Le charbon résultant a été prouvé comme un produit économique pour l'élimination des métaux lourds toxiques des eaux usées industrielles.

**G.Maurin et al. [80]** ont travaillé sur la microcalométrie par adsorption de gaz pour caractériser les zéolithes et les matériaux associés. C'est une technique expérimentale particulièrement précieuse, permettant d'une part, de connaître l'état de la surface des adsorbants avec une résolution très fine et, d'autre part, de suivre minutieusement les mécanismes d'adsorption mis en jeu ainsi que les éventuelles transitions de phases des adsorbants.

**J. Régnier, A.Thomy et al. [81]** ont étudié l'adsorption des gaz rares sur le graphite ainsi que la structure et la densité de la première couche d'adsorption après sa solidification, Les données fournies par l'isothermes et la calométrie montrant que la première couche d'adsorption des gaz rares sur la face de clivage du graphite est particulière à chaque gaz. Toutefois, la couche fine peut se trouver dans le même état : un état bidimensionnel solide autodéterminé ayant sensiblement la même structure et la même densité qu'un plan(111) du cristal normal de gaz rare qui se forme à saturation.

**A.thomy, X.duval et al. [82]** ont étudié l'adsorption de molécules simples sur graphite. Il existe un domaine de température dans lequel la première couche d'adsorption de gaz rares et de méthane sur graphite passe par trois états successifs avec une solution aqueuse lors de sa formation. Il s'agit très vraisemblablement d'états « gazeux », « liquide » et « solide » bidimensionnels. Il y aurait donc une analogie avec le cas tridimensionnel.

**C.Gavach, H.bellet et al. [83]** ont étudié l'adsorption à l'interface eau-nitrobenzène des halogénures d'alkyl-tri méthyl-ammonium à longue chaîne en solution dans le nitrobenzène, à partir de mesures de la tension inter-faciale de solutions d'halogénures d'alkyl-triméthyl-ammonium à longue chaîne dans nitrobenzène en contact d'halogénure de potassium. Ils ont trouvé que l'adsorption de ces agents de surface ionique à l'interface eau-nitrobenzène dépend principalement du caractère hydrophile de l'ion halogénure et ne dépend pratiquement pas du logeur de la chaîné hydrocarbonée.

**V. Meshko et al. [84]** ont étudié l'adsorption de colorants basiques sur charbon actif granulaire et zéolite naturelle à l'aide d'un adsorbent discontinu agité. L'influence de l'agitation, de la concentration initiale de colorant et de la masse d'adsorbant a été étudiée. Les paramètres des isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich ont été déterminés à l'aide des données d'adsorption. Un modèle de diffusion homogène combiné à une résistance de transfert de masse externe est proposé pour l'étude cinétique. La dépendance du coefficient de diffusion solide sur la concentration initiale et de l'adsorbant de masse est représentée par les équations empiriques simples.

**G.Guiochon ,A.Felinger et al. [85]** ont étudié la rétention de chélates métalliques en chromatographie gaz-liquide, les résultats indiquent que pour ces composés l'application d'une équation décrivant le volume de rétention comme une somme de contributions dues à la dissolution et à l'adsorption avec de coefficients respectifs constants ne peut être envisagée que dans des domaines limités du taux d'imprégnation correspondant à des dates géométriques définis de la phase stationnaire.

**S.Ricordel et al. [86]** ont étudié l'élimination des métaux lourds par adsorption sur le carbone des coques d'arachides, Le carbone préparé à partir des coques d'arachide (PHC) a été utilisé pour adsorption de  $Pb^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  et  $Cd^{+2}$ . La modélisation de la courbe cinétique et isotherme a également été étudiée. La constante de vitesse et l'ordre de réaction ont été calculés. Les résultats montrent que  $Pb^{+2}$  a la meilleure affinité pour PHC que  $Cd^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,

$Zn^{+2}$ . De ces résultats, un ordre de la capacité de sorption des ions métalliques sorbées a été dérivé.

**M.Ferhat,S. Kadouche et al. [87]** ont étudié l'adsorption compétitive de métaux toxiques sur la bentonite et utilisation de chitosane comme coagulant flocculant pour accélérer la décantation des suspensions d'argile générées. Les résultats obtenus montrant une adsorption cinétique rapide pour les deux métaux (moins 2 h) suivant le modèle de pseudo-second ordre avec des taux d'élimination élevés de 67,2 et 61,8% respectivement pour Cu et Zn. Les isothermes d'adsorptions analysées avec le modèle de Langmuir ont révélé une corrélation avec les valeurs expérimentales. Alors que l'utilisation du chitosane obtenu à température ambiante, comme coagulant flocculant, accélère la décantation des particules colloïdales en suspension générées après le processus d'adsorption.

**R.Ganho,H.Angelino et al. [88]** ont étudié la cinétique de l'adsorption du phénol en couche fluidisée de charbon actif, l'adsorption du phénol en solution aqueuse sur des canapés fluidisés de charbon actif. Ils ont tout d'abord déterminé les isothermes d'adsorption à 14 et 18°C et ils ont établi que les isothermes obéissent à une loi de Langmuir dont ils donnent l'équation pour trois granulométries de charbon actif  $d_s=0,129$  cm,  $d_s=0,093$  cm et  $d_s=0,071$  cm. Les auteurs ont ensuite étudié en faisant varier les débits de solution les mécanismes élémentaires de transfert intervenant au cours de l'adsorption (diffusion externe et/ ou diffusion interne).

**BH. Hameed et al. [89]** ont étudié l'adsorption d'un colorant basique (bleu de méthylène) sur du charbon actif préparé à partir de sciure de rotin. Les données expérimentales ont été analysées par les modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich. Les données d'équilibre correspondaient bien au modèle de Langmuir avec une capacité maximale d'adsorption monocouche de 294,14 mg/g. Le facteur sans dimension, RL révélé la nature favorable de l'isotherme du système de charbon activé par colorant. Les taux d'adsorption se sont révélés conformes à la cinétique du pseudo-second ordre avec une bonne corrélation. Les paramètres cinétiques de ce modèle le mieux adapté ont été calculés.

**Freng-Chin Wu et al. [90]** ont étudié la modélisation cinétique de l'adsorption cinétique en phase liquide de colorants réactifs et d'ions métalliques sur le chitosane. Ils ont trouvé que l'adsorption de colorants réactifs et de Cu (II) en absence d'agents complexant pourrait être mieux décrire par le modèle de diffusion intra-particulaire, tandis que celle de Cu (II) en

l'absence d'agents complexant tels que l'EDTA, l'acide citrique, et l'acide tartrique par l'équation de pseudo-second ordre.

**L. Coudurier et al. [91]** ont étudié rugosité atomique et adsorption chimique aux interfaces solide-liquide des systèmes métalliques binaires. Le modèle que nous présentons est basé sur la description de l'interface solide-liquide en monocouche et sur l'utilisation de la statistique de Bragg –Willialms. Il permet de calculer à la fois la rugosité atomique, l'adsorption chimique et la tension interfaciale des systèmes métalliques binaires. Ce modèle suppose la connaissance du diagramme de phases, ils ont montré que la variation de la rugosité atomique et de la tension d'interface d'un système en fonction de la concentration en soluté dépend de la façon dont la critique de la tendance de ce soluté s'adresse à un adsorbant préférentiellement à l'interface.

**M.Eloussaief, M.Benzina, I.Jarraya et al. [92]** ont étudié l'effet de la concentration d'équilibre de l'adsorbat (Bromacil) dans l'eau sur son adsorption sur le charbon actif. L'application de plusieurs modèles d'équilibre monosolubles (deux, trois paramètres ou plus) a généralement montré que l'adsorption de Bromacil est probablement efficace sur deux types de sites, sites à haute réactivité ( $10^3 \text{Lmg}^{-1}$ ) qui sont 10 à 20 moins présents à la surface de carbone que sites à faible réactivité ( $10 \text{L mg}^{-1}$ ), et  $190 \text{mg g}^{-1}$  cette valeur théorique est très proche de l'expérimentation.

**O.Dusart, H.Boubane et al. [93]** ont étudié adsorption sur charbon actif d'acides aminés dans l'eau. Les résultats expérimentaux de l'adsorption sur un charbon actif en milieu aqueux de deux acides aminés, la phénylalanine et tyrosine ont été traités par différentes équations (Bohart-Adams, Freundlich, Langmuir, Elovich). Les paramètres caractéristiques de l'adsorption ainsi obtenus ont été comparés entre eux. La capacité maximale d'adsorption et la constante d'équilibre ont été calculées ainsi que d'autres grandeurs tels la constante de vitesse et le coefficient de transfert de masse.

**C. djilani, M.Rogalski et al. [94]** ont étudié les propriétés d'adsorption d'un charbon actif préparé à partir de noyaux d'abricots par carbonisation avec un temps de 1h à  $700^\circ \text{C}$  par activation chimique avec un mélange ( $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ ), ensuite comparé à un charbon actif commercial. Les résultats de cette étude seront utiles pour une future mise à l'échelle, ce précurseur a été utilisé comme adsorbant à faible coût pour l'élimination des colorants cationiques et anioniques.

**C.DjiLani, R.Zaghdoudi et al. [95]** ont étudié l'adsorption des composés organiques volatiles chlorés par l'alumine et le charbon actif. Des eaux sont échantillonnées, traitées par le charbon actif et l'alumine activée dans différentes conditions, puis analysées par la chromatographie en phase gazeuse. Les résultats obtenus montrent des taux de rétention considérables vis-à-vis de la plupart des polluants. Une étude comparative a permis de conclure, quant à l'efficacité des adsorbants utilisés.

**A.Boucheta, M.Chaib, K.Soufi et al. [96]** ont étudié l'élimination du phénol par adsorption sur un charbon brut activé avec NaOH, ZnCl<sub>2</sub> et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dans la région de Béchar (sud –ouest de l'Algérie). Les résultats ont clairement montré que l'activation de la houille améliore grandement la fixation de phénol. Le taux du phénol adsorbé par le charbon actif préparé est beaucoup plus élevé que celui obtenu à partir de charbon brut. La porosité du charbon activé avec NaOH est beaucoup plus élevée que celle obtenue à partir de charbon activé par ZnCl<sub>2</sub> et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Ils ont montré que le charbon activé peut être un moyen efficace dans les sites d'élimination industriels, en évitant la migration des polluants organiques contenus dans ces déchets dans les eaux souterraines par le phénomène d'adsorption. L'isotherme d'adsorption obtenue à partir de charbons traités peut être représentée par les équations de Langmuir et de Freundlich pour le phénol en solution.

**O.Sanda Mamane, A.Zanguina, I.Daou et al. [97]** ont étudié la préparation de charbons actifs à base de coques de noyaux. Les analyses faites sur les deux biomasses *Balanites Eagyptiaca* (BE) et *Zizyphus Mauritiana* (ZE), matières premières de fabrication des charbons, ont montré qu'elles ont de faibles taux de cendre (6,66% pour BE et 7,33% pour ZM), de faible taux d'humidité (3% pour BE et 2,66% pour ZM) et une grande quantité de matière volatiles (99,14% pour BE et 97,14% pour ZM). Des tests ont été effectués pour déterminer les capacités d'adsorption d'iode (I<sub>2</sub>) et de bleu de méthylène (BM) des charbons actifs préparés. Un taux de décoloration du bleu de méthylène de 95,55% a été obtenu avec le charbon actif préparé par activation du *Zizyphus* par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à la concentration de 25%.

**A.Diemi Diallo, M.Bailo Diallo, C.Kante et al. [98]** ont étudié le traitement des eaux usées par adsorption sur charbons actifs en grain (CAG) préparé à partir des coques d'arachides. Les résultats ont prouvé que les charbons actifs ont été efficaces pour certains paramètres notamment la turbidité, la conductivité, les nitrites, les nitrates et l'oxygène dissous. Pour le traitement des métaux lourds (le fer, le plomb et le zinc), une diminution très nette de leurs concentrations a été observée alors que les CAG n'ont pas été très efficaces pour

l'élimination des phosphates et des polluants microbiologiques comme les coliformes Totaux et Fécaux. En fonction de l'activation des charbons, le meilleur charbon pour l'épuration des eaux usées a été celui activé. Les résultats ont montré que l'acide sulfurique est un bon activant. Cette étude nous a permis de conclure que le charbon actif en grain préparé à partir des coques d'arachide est une alternative sûre pour les pays en développement dans la maîtrise de la pollution des eaux et la protection de l'environnement par le recyclage des déchets agricoles.

**M.Eloissaief, B.Ikram Jarraya et al. [99]** ont étudié les effets du pH et de la température sur l'adsorption des ions cuivre sur les argiles vertes et rouges de Tejra-Esghira à Médenine, Tunisie. L'activation acide a été étudiée pour améliorer la capacité d'adsorption. La diffraction des rayons X a identifié la Kaolinite et l'illite comme principaux minéraux argileux à 20°C à pH 5,5. Avant l'activation la quantité adsorbée par les argiles vertes et rouges était de 28,3 et 13,2 mg.g<sup>-1</sup> respectivement puis elle a augmenté à 40,6 et 26,8 mg.g<sup>-1</sup> après activation. Les isothermes d'adsorption pourraient être décrites par le modèle de Langmuir. Les paramètres thermodynamiques ont montré que le processus d'adsorption était spontané et exothermique. En comparaison, le gel de silice adsorbe 27,15mg.g<sup>-1</sup> ions cuivre.

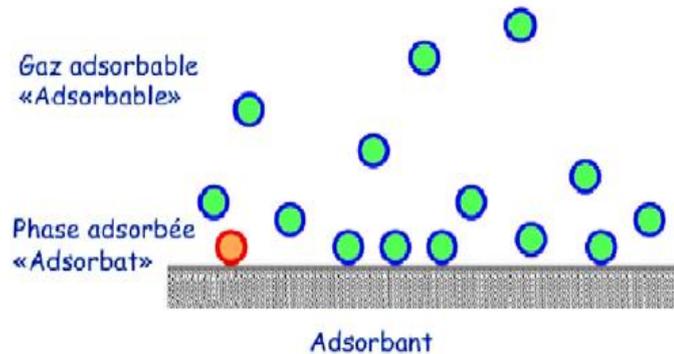
### **3.3. Généralité sur l'adsorption**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscible. L'adsorption phénomène de surface, est donc à distinguer de l'adsorption, phénomène de profondeur.

Il existe cinq types d'interfaces d'interface selon la nature des deux phases contiguës : gaz/liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide, et pour chacun de ces types d'interface, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges. Il sera examiné dans cette étude que les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der Waals.

Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le terme de «surface» doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux, à laquelle s'ajoute, pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeuse ou liquide.

Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant. Le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat. La figure 1.4 représente le phénomène d'adsorption sur la surface d'un pore.



**Figure 3.4:** Le phénomène d'adsorption sur la surface d'un pore

Dans le domaine du traitement des eaux, l'adsorption constitue une technique de choix pour l'élimination d'éléments dissous, le plus souvent organiques.

Les composés adsorbables sont donc en très faible concentration lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint. L'eau est alors considérée comme une solution diluée pour laquelle se produira une adsorption préférentielle d'un soluté par rapport aux autres solutés du mélange.

Ces phénomènes d'adsorption par les solides présentent un caractère universel et sont dus à des forces d'interaction essentiellement physiques [100].

### **3.4. Types d'adsorption**

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption :

#### **3.4.1. Adsorption physique ou physisorption**

L'adsorption physique ou adsorption de VAN DER WAALS est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée (Edeline, 1992).

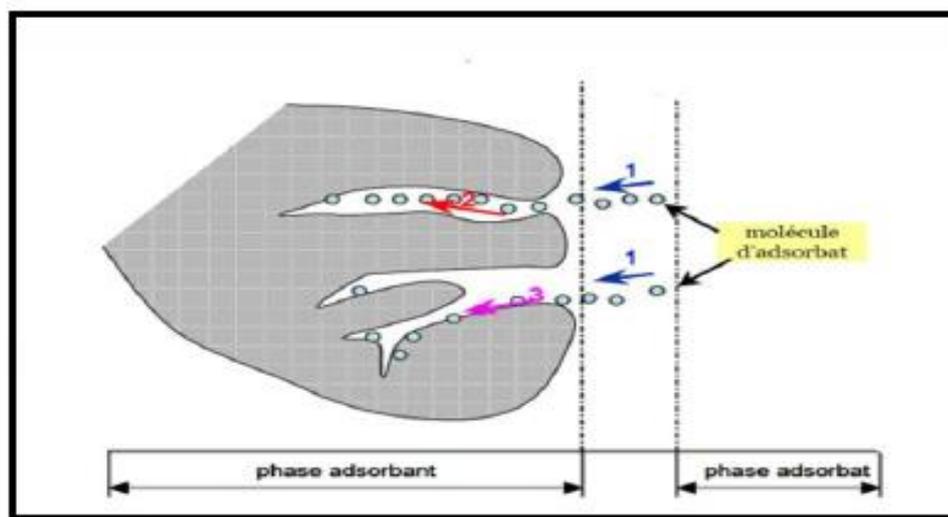
#### **3.4.2. Adsorption chimique ou chimisorption**

L'adsorption chimique est essentiellement irréversible et lente, très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation (Djebbar2014). L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de

la molécule adsorbée, les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques (Slasli2002).

### 3.5. Description du mécanisme d'adsorption (cinétique d'adsorption)

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimension voisines du diamètre des molécules du fluide. 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 [101].



**Figure 3.5:** Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain (1-diffusion externe ,2-diffusion interne (dans les pores) ,3-diffusion de surface)

#### **Etape1 :**

Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.

#### **Etape2 :**

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

#### **Etape3 :**

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.

### **3.6. Les facteurs influents l'adsorption**

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbé dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

#### **a) Surface spécifique**

L'ampleur de l'adsorption est généralement considérée comme proportionnelle à la surface spécifique. La surface spécifique est la proportion de la surface totale disponible pour l'adsorption. Les adsorbants plus finement divisés et plus poreux devraient donner plus d'adsorption par unité de poids d'adsorbant. La surface peut être qualifiée d'externe lorsqu'il s'agit de renflements ou de cavités de largeur supérieure à la profondeur ou interne lorsqu'il s'agit de pores et de cavités de profondeur supérieure à la largeur [102].

#### **b) Température**

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé par un abaissement de température [103].

#### **c) pH**

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides. Le pH détermine le degré d'ionisation des métaux dans l'eau et par conséquent leurs mobilités qui influent sur leur adsorption [104].

#### **d) Concentration de l'adsorbé et la polarité**

L'adsorption d'une substance croît avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel car il se produit lentement. Pour qu'il ait une bonne adsorption il faut qu'il ait une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires.

Si les dimensions des pores de l'adsorbant sont inférieures aux diamètres des molécules de l'adsorbé, l'adsorption de ce composé ne se fait pas même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé [105].

e) **Structure moléculaire de l'adsorbat**

Plus la structure moléculaire des particules à fixer est grande plus, plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles. Ce qui fait diminuer le nombre des sites libres pour les autres molécules [106].

f) **Masse moléculaire de l'adsorbat**

Les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dans la masse moléculaire élevée donc leur chance d'être adsorbées est plus beaucoup plus grande [106].

### 3.7. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière, les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

#### 3.7.1. Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes peuvent être classées en cinq types selon leur allure, et chaque isotherme nous renseigne sur la nature de l'adsorption. On admet généralement la classification suivante (Figure 1.8) [107] :

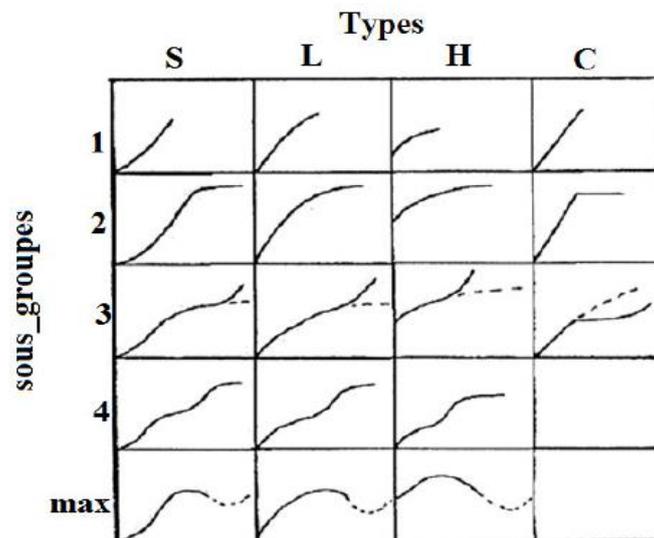


Figure 3.6: Classes des isothermes d'après Gilles et al

### **3.7.1.1. Isotherme de type I**

L'isotherme de type I s'explique par la formation d'une couche monomoléculaire à la surface de l'adsorbant, et se caractérise par le remplissage de micropores à faibles pressions relatives.

Ce type d'isotherme est souvent décrit par le model de Langmuir. Il peut y avoir de fortes interactions en jeu (des liaisons chimiques pures).

### **3.7.1.2. Isotherme de types II**

Cette isotherme est très répandue pour les solides non poreux et macroporeux. Il se forme d'abord une couche monomoléculaire suivie de multicouches à la surface de l'adsorbant .Le chemin de l'adsorption est le même que celui de la désorption.

### **3.7.1.3. Isotherme de type III**

Cette isotherme est caractéristique des adsorptions ou la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme relativement rare indique la formation de multicouches dès le début de l'adsorption et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche monomoléculaire. L'adsorption additionnelle est facilitée du fait que m'interaction de l'adsorbat avec la couche est plus importante que l'interaction de l'adsorbat avec la surface absorbante. Un tel comportement indique que la surface du solide n'est pas homogène, et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels ou les forces d'attraction sont plus intenses généralement. Les isothermes I, II, III sont réversibles, la désorption suit la même courbe que l'adsorption [108].

### **3.7.1.4. Isotherme de type IV**

Ce type d'isotherme résulte de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est presque complète.

### **3.7.1.5. Isotherme de type V**

Cette isotherme donne aussi lieu, comme l'isotherme de type IV, à une hystérésis. Elle est similaire à l'isotherme de type III, c'est-à-dire que la polycouche démarre bien avant que

la monocouche se forme .Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux ayant des diamètres de pore de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV.

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié .Les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et coll [109,110] en quatre principales classes :

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

## **4. Les composés phénoliques**

### **4.1. Phénol et dérivés phénoliques**

Les dérivés phénoliques sont rencontrés dans divers domaines, et sont utilisés comme désinfectants (savon, huiles de coupes), pour la fabrication de parfums, d'agents de conservation et d'herbicides, intermédiaire en synthèse organique pour la préparation des résines phénoliques et produits phytosanitaires et antioxydants. Ils interviennent aussi peuvent l'industrie textile comme produit de lavage. Leur utilisation comme herbicides peut provoquer une contamination des eaux de surface par ruissellement [76].

### **4.2. Origine et composition**

Les phénols et les crésols sont les principaux composés phénoliques. Mais, il convient également de mentionner le thymol, les naphthols, la phénolphtaléine, le trichlorophénol et le pentachlorophénol les composés naturels tels que la pyrocatechine, le gayacol et leurs dérivés dont l'adrénaline, sont bien connus.

Le phénol est présent à l'état naturel dans le bois et les aiguilles de pin, dans l'urine des herbivores (sulfate phénolique) et dans le goudron de houille. Les phénols monovalents forment dans la nature de nombreuses substances odorantes (par exemple vanille, thymol dans le thym, caryacol zingivérone dans le gingembre, aldéhyde salicylique). Parmi les phénols polyvalents de synthèse, l'hexachlorophène est particulièrement toxique. Le phénol est obtenu par distillation du goudron de houille (sel. ROMPP 1983, 1 tonne de houille permet d'obtenir environ 0,25 kg de phénol) [111]. Cependant, la méthode de synthèse qui prévaut à l'heure actuelle est la dissociation de l'hydroperoxyde de cumène, avec comme sous-produit l'acétone.

### **4.3. Propriétés physico-chimique, extraction et caractérisation**

La solubilité :

- Les phénols libres sont solubles dans les solvants organiques polaires (alcool, cétone, éther), les solutions d'hydroxyde de Na et de carbonate de Na.
- Les hétérosides sont solubles dans l'eau.

Les phénols sont des composés instables :

- Oxydation surtout en milieu alcalin,
- Isomérisation sous l'action des UV.

L'extraction :

- Ils sont extraits par l'alcool ou les solutions hydro-alcooliques à pH légèrement acide.

La caractérisation :

- Elle se fait par les réactifs généraux des phénols (FeCl<sub>3</sub>, vanilline sulfurique...),
- Par technique chromatographique (CCM- CPG- HPLC).

Le tableau ci-dessous représente des propriétés des quelques composés phénoliques.

**Tableau 1.6 :** Propriétés physico-chimiques des composés phénoliques

Composés phénoliques	Phénol	Parachlorophénol	Pentachlorophénol
Formule chimique	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCl	C <sub>6</sub> HOCl <sub>5</sub>
Masse moléculaire (g /mol)	94,11	128,56	266,34
Solubilité dans l'eau (g /L)	77,5	27,1	0,018
Point d'ébullition (°C)	182	220	309
Point de fusion (°C)	41	43,5	191
pKa	9,89	9,41	4,75
λ <sub>max</sub> (nm)	275	280	320

#### **4.4. Pollutions par les dérivés phénoliques**

Les dérivés phénoliques même décomposées suite à leur dégradation, constituent une source de pollution diffuse touchant l'environnement dans son ensemble.

##### ➤ **Le milieu aquatique :**

Les dérivés phénoliques sont plus lourds que l'eau et tendent à se déposer. Ils se dissolvent lentement et, même dilués, ils continuent à former des solutions toxiques.

##### ➤ **L'atmosphère :**

Un chauffage poussé entraîne la formation de mélange explosifs qui, étant plus lourds que l'air, rampent à la surface du sol. Pour cette raison, les dérivés phénoliques ne peuvent

migrer vers les couches supérieures de l'atmosphère et sont généralement lessivés par des précipitations. Ceci peut entraîner une pollution des eaux souterraines à proximité de sources importantes d'émissions. La plupart des dérivés du phénol font l'objet d'une dégradation photochimique.

➤ **Les sols :**

Dans le sol, les dérivés phénoliques subissent une dégradation microbienne aérobie ou anaérobie, de sorte que l'effet d'accumulation reste limité, ce qui favorise davantage leur diffusion et la pollution en profondeur. Cependant, leur accumulation est possible dans certains sols riches en minéraux argileux, car ils ont une forte affinité pour l'oxyde d'aluminium [76].

## Chapitre2 : Matériels et méthodes

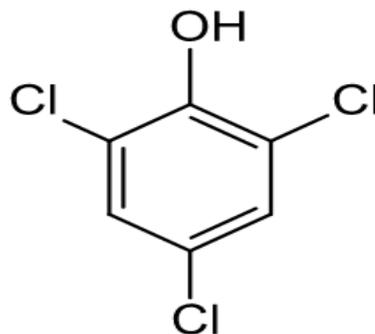
### 2.1. Introduction

Ce chapitre présente les matériaux et les méthodes employés pour l'étude de l'adsorption de 2, 4, 6-trichlorophénol sur le charbon actif commercial et charbon actif préparé à partir noyaux des dattes. Des tests physico-chimique ont été réalisés sur ces formulations et sont également décrites

### 2.2.Choix de l'adsorbat

Le 2, 4, 6-trichlorophénol est un chlorophénol de formule brute  $C_6H_3Cl_3O_1$ . C'est un fongicide utilisé pour la conservation du bois ainsi qu'un intermédiaire dans la synthèse de nombreux composés chimiques, obtenu par chloration du phénol avec du chlore gazeux. Il est suspecté d'être cancérigène[112]. C'est un polluant des eaux de surface et dans une moindre mesure de l'air, et il peut être bio accumulé par les plantes aquatiques (pas de données pour les espèces terrestres).

Il peut être trouvé dans certains effluents de l'industrie du plastique, de la métallurgie (production de fer, acier, composants électriques). On en trouve aussi dans les effluents d'unités d'équipements photographiques, pharmaceutiques des produits organiques, des matières plastiques et du papier [112]. La figure ci-dessous représente la structure de 2,4,6-trichlorophénol.



**Figure 2.1:** Structure du 2, 4, 6-trichlorophénol.

### **2.3.Choix de Adsorbant**

Afin de valoriser les matériaux locaux, nous avons utilisé les noyaux des dattes pour produire le charbon actif. La matière première provenant du sud d'Algérie de la région de Tolga, cette qualité des dattes est très bonne et aussi pas chers.

## **2.2. La méthodologie de préparation du charbon à partir des noyaux de dattes**

### **2.2.1. Préparation de noyaux**

Avant de commencer le procédé de fabrication du charbon, un prétraitement des noyaux des dattes est nécessaire :

#### **➤ Lavage**

Après la séparation pulpe-noyau, les noyaux de dattes sont lavés à l'eau chaude pour enlever les traces de pulpe et toutes sortes d'impuretés qui collent à ces derniers.

#### **➤ Séchage**

Après lavage les noyaux sont placés dans une étuve à 110°C pendant 24h pour faciliter le broyage.

#### **➤ Broyage et tamisage**

Le broyage a été réalisé à l'aide d'un broyeur à meules pour obtenir de petits fragments qui sont placés ensuite dans un mixeur électrique pendant un temps suffisant afin de réduire ses dimensions. Ensuite, une opération granulométrique (tamisage) à l'aide d'un tamiseuse pour obtenir les particules de taille souhaitée.

### **2.2.2. Activation chimique**

#### **A- L'imprégnation par l'agent activant (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)**

Les particules de diamètre 300 µm ont été mélangés avec l'acide phosphorique concentré (85%) dans un rapport d'imprégnation de (1g de la fraction choisie /2ml d'H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

Le mélange réactionnel est porté à reflux à une température de 85°C pendant un temps de contact de 2 heures, temps estimé suffisant pour que l'agent chimique activant puisse occuper toute la surface du substrat et amorcer la digestion du matériau. [113, 114].



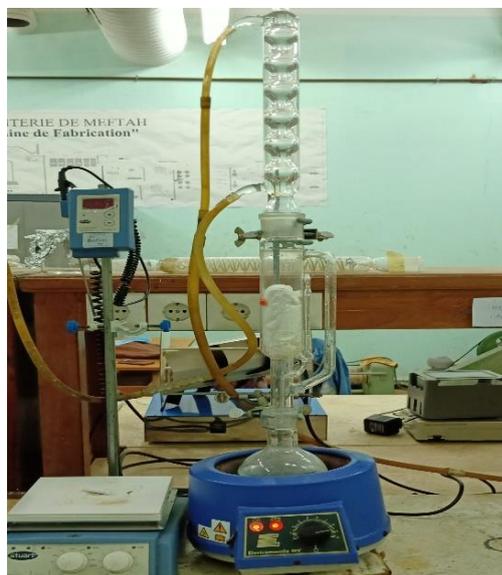
**Figure 2.2:** dispositif d'imprégnation de la poudre des Noyaux de Dattes

### **B- Calcination**

La calcination est faite dans un four à moufle, le mélange est soumis à une montée de température jusqu'à 550°C pendant 1heure (10°C/min).

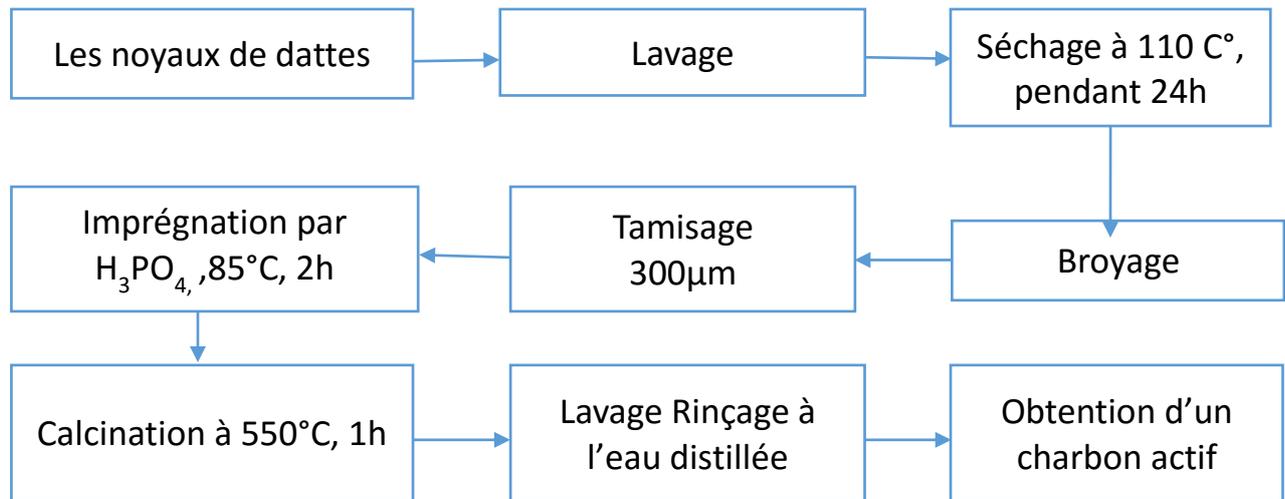
### **C- Lavage**

Le résidu obtenu est lavé à l'aide d'un soxhlet jusqu'à pH constant, ensuite séché dans une étuve à 120°C durant deux heures.



**Figure 2.3 :** lavage de charbon par soxhlet

Le procédé de préparation du support absorbant est décrit par le schéma suivant :



**Figure 2.4 :** Schéma du protocole expérimental de l'activation chimique

### 2.3. Description des différentes techniques de caractérisation

Le charbon utilisé dans cette étude de caractérisation est : charbon brut. Les méthodes de caractérisation adaptées sont : étude de taux d'humidité, mesure de pH, mesure de densité, la détermination de l'indice d'iode.

#### 2.3.1. Taux d'humidité

Nous avons placé une masse ( $m_0$ ) du charbon dans l'étuve à  $105^\circ\text{C}$ , nous avons pesé la masse en fonction du temps chaque 5 min jusqu'à une stabilisation de masse ( $m_f$ ).

$$H(\%) = \frac{(m_0 - m_f)}{m_0} \times 100 \quad \text{Eq 2.1}$$

$m_0$  : la masse initiale du charbon (g).

$m_f$  : la masse finale du charbon (g).

#### 2.3.2. Mesure de pH

5g du charbon sont placés dans une fiole munie d'un bouchon, un volume d'eau distillé a été ajouté de façon à mouiller totalement le solide. On laisse le mélange en repos pendant 24h et on mesure le pH de la solution surnageant.

### 2.3.3. Mesure de densité

Nous avons pesé la masse équivalente à un volume de 10ml de charbon grâce à une fiole de 50ml puis, nous avons calculé la densité en termes de masse volumique par la formule suivante [115] :

$$\text{Densité} = \frac{\text{la masse volumique du charbon (g/cm}^3\text{)}}{\text{la masse volumique de l'eau (g/cm}^3\text{)}} \quad \text{Eq 2.2}$$

### 2.3.4. L'indice d'iode

L'indice d'iode ou le nombre de milligramme d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02 a été déterminé par iodométrie. Il donne une indication sur la surface disponible pour l'adsorption. Puisque l'iode est une petite molécule, cet indice nous indique la capacité d'un charbon à adsorber les plus petites molécules. L'iodométrie concerne la réaction avec une titrée d'iode. Elle 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 de potassium a une couleur intense jaune à marron. Une goutte d'une solution 0,1N 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. Le test peut être rendu plus sensible en utilisant une solution d'empois d'amidon (ou de thiodène). L'amidon réagit avec l'iode en présence d'iodure pour former un complexe bleu intensément coloré, qui est visible à des concentrations d'iode faibles.

Ainsi 100 ml d'eau contenant 0,05-0,1g d'iodure de potassium et quelque ml de solution d'amidon à 1% prend une coloration bleue distincte par l'addition d'une goutte de solution d'iode 0,1 normale. Le grand mérite de cette méthode est qu'elle est peu chère. Cependant, lors du titrage de l'iode, il faut ajouter la solution d'amidon juste avant le point d'équivalent car la formation d'un complexe insoluble avec l'iode empêche l'addition de l'indicateur plus tôt dans la réaction [76].

➤ **Réactifs :**

- Solution d'iode (0,1 N),
- Solution thiosulfate de sodium penta hydraté (0,1N),
- Solution d'amidon (1 %) dans l'eau bouillante,
- Acide chlorhydrique (5 % v/v),
- Solution bichromate de potassium (0,1 N),
- Solution d'iodure de potassium (0,1 N).

➤ **Mode opératoire :**

Pour déterminer l'indice d'iode de nos adsorbants nous avons suivi le protocole ci-dessous : Peser 1g de charbon en poudre et l'introduire dans un erlenmeyer de 250ml. Ajouter 10ml d'acide chlorhydrique et agiter jusqu'à ce que le charbon soit mouillé. Ensuite, placer l'erlenmeyer sur une plaque chauffante, faire bouillir pendant 30 secondes. Laisser refroidir à la température ambiante et ajouter 100 ml de la solution titrée de l'iode 0,1N, boucher le flacon immédiatement et agiter vigoureusement pendant trente seconde. Filtrer à travers le papier filtrant. Mélanger le filtrat et en prendre 50 ml pour transférer dans un autre erlenmeyer de 250ml puis titré avec la solution titrée de thiosulfate. Ajouter à la fin du titrage 2 ml d'empois d'amidon. Enregistrer le volume final de thiosulfate ajouté et calculé l'indice d'iode comme suit :

$$\text{Indice d'iode} = ((V_2 - V_1) \times N \times 126,93) / m \quad \text{Eq 2.5}$$

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  $D$ .

$$D = \left[ \frac{0,01}{R} \right]^{0,165} \quad \text{Eq 2.6}$$

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

$$\text{Indice D'iode} = \frac{[1269,3 - (V \times 27,92)]}{m} D \quad \text{Eq 2.7}$$

Ou m est la masse d'échantillon en (g).

## 2.4. Résultats et interprétation

Les résultats obtenus c'est pour le charbon brut préparé à base de noyaux de dattes.

### 2.4.1. Etude de l'humidité :

L'étude de l'humidité du charbon brut issu des noyaux de dattes nous a montré que la masse s'est stabilisée au bout de 80 minutes, les résultats sont indiqués dans le tableau suivant :

**Tableau 2.1:** Variation de la masse de charbon brut en fonction du temps à 105°C.

Temps (min)	10	20	30	40	50	60	70	80	H (%)
$\Delta m$ (g)	46,61	46,531	46,115	45,99	45,82	45,74	45,50	45,50	2,38

Les valeurs du taux d'humidité sont faibles ne dépassant pas les 3% ; cette eau correspond à l'eau libre d'hydratation qui s'évapore à partir de 100°C. En revanche on constate que l'humidité est inversement proportionnelle à la taille des grains, ceci peut être expliqué par le fait que le charbon le plus fin possède plus de surface de contact qui lui permet d'attirer plus molécules d'eau (tableau 2.1).

### 2.4.2. Mesure de pH et densité :

Les résultats obtenus pour le charbon brut sont illustrés sur le tableau 2.2

**Tableau 2.2 :** pH et densité (d) du charbon brut préparé à base de noyaux de dattes seulement

Echantillons	Charbon brut
Densité d (g/cm <sup>3</sup> )	0,519
pH	6,13

D'après les résultats de pH présentés dans le (tableau 2.2), on constate que le charbon brut est de nature neutre car la valeur obtenue (6,13) est très proche de celle de l'eau distillée utilisée.

### 2.6.3. L'indice d'iode :

L'indice d'iode est un paramètre très important dans la caractérisation des charbons actifs. Afin de comparer les charbons brut et actifs préparés avec le charbon actif commercial [76], nous avons mesuré l'indice d'iode juste pour le charbon brut les résultats sont groupés dans le tableau 2.3

**Tableau2.3:** Valeur de l'indice d'iode du charbon brut préparé à base de noyaux de dattes

Echantillons	Charbon brut
Indice d'iode (mg/g)	727,91

## Conclusion générale

L'objectif de cette étude est la fabrication d'un charbon actif à base des noyaux des dattes par activation chimique en présence d'acide phosphorique et son application dans le but d'éliminer un certain nombre de composés phénoliques entre autre le 2,4,6, trichlorophénol.

D'après la synthèse bibliographique étudiée nous avons conclu que :

- ✓ Les noyaux de dattes forment un résidu naturel non couteux représentant aujourd'hui un avantage majeur pour le traitement des eaux usées. En effet, il est possible de les utiliser comme des adsorbants moins onéreux et très efficaces pour l'élimination des polluants après leur carbonisation et activation dans des conditions optimales bien définies.
- ✓ Le charbon actif fabriqué à partir de noyaux de dattes est d'une efficacité aussi bonne que celle du charbon commercialisé.

Nos travaux réalisés nous ont montré que les noyaux de dattes peuvent être aisément transformé en charbon actif en utilisant comme nous l'avons fait le protocole d'obtention et l'activation chimique. Les propriétés physico-chimiques des charbons actifs dépendent de l'agent activant et de la nature des matières premières. En outre, la connaissance des différentes variables telles que : la température, l'agent activant et le diamètre des particules lors de l'activation est très importante dans le développement de la porosité du charbon actif.

Le charbon brut obtenu (ND) a des caractéristiques physico-chimiques notamment en ce qui concerne :

- Taux d'humidité (2,38%),
- Mesure de pH (6,73),
- Mesure de densité (0,519),
- L'indice d'iode (727,91 mg/g).

On n'a pas pu atteindre notre objectif, qui est l'application du charbon actif dans l'adsorption du polluant le 2, 4, 6-trichlorophénol, et la comparaison avec le charbon commercial. Pour des raisons que nous tous connaissons (Covide-19) donc on a juste préparé notre charbon actif.

## Références

- [1] B.Boukhari, Fabrication et application du charbon actif (carbone activé) à partir des noyaux de dattes, mémoire de master, Université-Biskra, (2015), p1.
- [2] N.Douara, Adsorption de composés phénoliques par un déchet traité chimiquement, thèse de doctorat, Université-Mostaganem, (2015), p1
- [3] A.Bessa,L.Benmoussa,M.Kerarma, Dosage biochimique de polyphénols dans les dattes et le miel récolte dans le sud Algérien,Université Djillali liabes-Sidi bel Abbes,(2008).
- [4] Z.Boussena, M.Khali. Extraction Et Composition Chimique D'huile De Noyaux De Dattes Algériennes. Thèse de doctorat. Université-Blida1, (2016), pp100-106.
- [5] A.Chergui. Modélisation de l'adsorption. Mémoire de master. Université-Blida1,( 2014), p21.
- [6] Mounir ziati,Sabir Hazourli,Sana Nouacer, Fatma Zohra Khelaifia, Nesrine Nait Merzoug « Adsorption de l'arsenic (iii) sur un résidu naturel ligno-cellulosique valorisé en charbon actif –exemple des noyaux de dattes .Université Badji-Mokhta, (2011), pp.12.
- [7] S.Al.hoodi,S.Sidhu, H.Gabazard [Chemical composition of seeds date fruits cultivars of united Arab Emirates.Journal of food science and technologie, vol(35), (1998), pp44-46.
- [8] Al.Showiman S.S.Chemical compsition of date palm seeds (phoenix Dactylifera L.) in Saoudi-Arabia. J.Chem.Soc, vol(12),( 1990), pp15-24.
- [9] M.Buelguedj, « Caractéristiques des cultivars de dattiers dans les palmeraies du sud-Est Algérien »Revue annuelle, N11, INRAA.El-Harrach, Alger, (2001), pp289.
- [10] Devshony, S.Etechola, et A.Shani, Characterisation and somepotential application of date palm (phoenix dactylifera L.) Seeds oil, JAOCS, 69,( 1992),pp595-597.
- [11] S.Hazourli, M.Ziati, A.Hazourli et M.Cherifi. Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en C.A- exemple des noyaux de dattes. Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen (2007). pp187 – 192.

- [12] L. Boudechiche, A .Araba, A .Tahar et R. Ouzrout. Etude de la composition chimique des noyaux de dattes en vue d'une incorporation en alimentation animale. *Livestock Research for Rural Development*.(2009). Vol21.
- [13] M.L.Sekirifa, M.Hadj.Mahammed. Etude de la capacité adsorbante d'un charbon actif issu de noyaux de dattes et un charbon actif commercial. *Laboratoire d'analyses physico-chimiques, Faculté des sciences de l'ingénieur. Université d'Ouargla, Algérie. B – N°23, juin (2005), pp. 55-59.*
- [14] B.Vanabelle, Y.larondelle. Valeur alimentaire des noyaux de dattes et effet du taux d'incorporation dans la ration. *Annales de zootechnie, INRA/EDP Sciences, (1996), 45 (Suppl1), pp.57-57*
- [15] B.Bensekrane, D.Gallart.Mateu, M. de La Guardia et D.Harrache. Effets des extraits de noyaux de dattes phœnix dactylifera L. Sur la cristallisation de la brushite dans l'urine totale. *Phytothérapie( 2015), p2–13 .*
- [16] H.Aksas,H.Cherifi-nacy, N.Babac et K.Louhab. Etude potentielle de mélange des adsorbants naturels (grignons d'olive et noyaux de dattes) pour l'adsorption du chrome. *Algerian journal of environmental science and technology, (2016), Vol(2), N°2, p48-57*
- [17] I.Adrar. Utilisation des noyaux de dattes pour l'élimination des ions Fe<sup>2+</sup> en solution aqueuse. Thèse de doctorat, Université mouloud mammeri de Tizi-ouzou.( 2016) .
- [18] M.Khali, Z.Boussena et L.Boutekrab, Effet de l'incorporation des noyaux de dattes sur les caractérisations technologiques et fonctionnelles de la farine de blé tendre. *Revue « Nature & Technologie ». B- Sciences Agronomiques et Biologiques, n° 12/ Janvier( 2015), pp16 à 26.*
- [19] O.Khelifi, I.Mahrez, W.Bensalah, et F.Bensalah. Etude de l'adsorption du BM à partir des solutions aqueuses sur un biosorbant préparé à partir des noyaux de dattes algérienne. *LARHYSS Journal (2017),Vol 13, No 4, pp 135-148.*
- [20] El.Benmahdi, R.Mebarki. Valorisation de noyaux de dattes par production de bioénergie dans la région d'Adrar. Mémoire de master. Université d'ADRAR.( 2019).
- [21] D.Benraya. La valorisation des co-produits végétaux « Noyaux de dattes » dans le domaine de préservation de l'environnement. Mémoire de master. Université Mohamed Boudiaf-M'Sila. (2019).

- [22] S.Meradi, F.Arbouche, F.Chekkal, Z.Benguigua, F.Mansoriet et R.Arbouche . Effets de l'incorporation de déchets de dattes locaux dans la ration sur a croissance de poulets de chair. Université Ahmed Draya Adrar, Adrar, Algérie. Centre de Recherche Scientifique et Technique sur les Régions Arides, Campus universitaire BP n°1682 R.P Biskra 07000 Algérie.
- [23]H.Kemassi, T.Idder , S.Babahani , K.Boukhris , Z.Sayah et Y.Arfa .Caractérisation des déchets ligno-cellulosiques des industries agro-alimentaires de dattes de la région de Ouargla (Sahara septentrional Est algérien). *Livestock Research for Rural Development*.(2020),Vol32.
- [24] M.Bouaziz, S.Besbes, C.Blecker, B.Wathelet, C.Deroanne et H.Attia. Le profil de protéine de d'acides aminés des noyaux de dattes de palmier tunisien Deglet-Nour et Allig. Cambridge University. Janvier (2008) ,Vol63. pp.37-43.
- [25] N.Babakhouya, S.Boughrara, F.Abed, N.Abai, et S.Midoune. Etude du potentiel des déchets agro-alimentaire, les grignons d'olives et les Noyaux de dattes pour récupération. *Algerian journal of environmental science and technology*. Vol 1, No 1, pp. 4-10
- [26] Y.Boudebza, N.Ouchtati. Valorisation des Noyaux de dattes dans la fabrication d'in café décaféiné. Mémoire de master. Univ-Guelma.dz. (2018).
- [27] A. Dbik, N. El Messaoudi et A. Lachera. Valorisation du bois des noyaux de dattes d'une variété de palmier de la région de Tinghir. *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (S2) (2014) 2510-2514
- [28] F.BEN Salah, W.BEN Salah. Contribution à la valorisation des noyaux de dattes pour la décoloration des eaux. Mémoire de master. Univ-Ahmed Draia-ADRAR. (2016).
- [29] A.Ghenabzia, M.Meraghni. Effet des extraits des différents noyaux de dattes « Phoenix dactylifera L » sur les hormones sous l'effet de xylène chez les rattes Wister albinos. Mémoire de master. Univ-eloued,(2019).
- [30] Eleana Fernandez. Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous. Thèse de doctorat. Université de Granada. (2002).
- [31] L.B.Khalil. *Adsorpti on Sci. And Technol* , (1999), Vol 17 ,No9.
- [32] K.Gergova, N.Petrov, S. Es er. *Carbon*, (1996), 693-702.

- [33] F.Rodriguez-Reinoso, J.M. Molina-Sabio, Perz-Liedo, C,Prado-Burguete, Carbon 23, (1985), 1, pp19-24.
- [34] N.K.Channey, AB. Ray and A. St John, Industrial and engineering chemistry, 15, 1244-1255.
- [35] K. Azza, A. El Nemer, A. EL-Sikaily, A. Ola. Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies, Hazardous Materials 165,(2009), pp100-110.
- [36] S. Dawood, T.K. Sen. Removal of anionic dye Gongo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent : Equilibrium, thermodynamic, kinetic, mechanism and process design, Water Research 46 ,(2012),pp1933-1946.
- [37] N. Nasuha, B.H. Hameed. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea, Chemical Engineering 166 ,(2011) ,pp783-786.
- [38] of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation, Hazardous Materials 165, (2009) ,pp1029-1039.
- [39] M. Farahani, S. R. S. Abdullah, S. Hosseini, S. Shojaeipour, M. Kashisaz. Adsorption based cationic dyes using the carbon active sugarcane bagasse. Procedia Environmental Sciences 10, (2011) ,pp203-208.
- [40] M. A. Ahmad, N. K. Rahman. Equilibrium, kinetic and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk- based activated carbon, Chemical Engineering 170, (2011), 154-161.
- [41] M.L. Martinez, M.M. Torres, C.A. Gusman, D.M. Maestri, Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells, Ind. Crops Prod., 23 (2006) .
- [42] M. Asadullah, M. Asaduzzaman, M.S. Kabir, M.G. Mostofa, T. Miyazawa. Chemical and structural evaluation of activated carbon prepared from jute sticks for Brilliant Green dye removal from aqueous solution. Journal of Hazardous Materials 174 ,(2010),pp 437–443.

- [43] L. Yu, Y-M Luo. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J. of Environmental chemical Engineering* 2, (2014),pp 220-229.
- [44] C. Djilani, R. Zaghdoudi, A. Modarressi, M. Rogalski, F. Djazi. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chem. Engin. J.* 189-190, (2012) ,pp203-212.
- [45] A. Reffas. Étude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir de marc du café, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-constantine, 12 (2010).
- [46] A.Houas, I.Bakir, M.Ksiri, E.Elaloui. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, mars (1999), Volume 96, Numéro 3, pp.479-486.
- [47] M.Zarrouki, G.Thomas. Etude de l'adsorption de complexes cyanurés sur charbon actif, *J. Chim. Phys.* (1990), Vol. 87 pp. 1715–1762.
- [48] K.Gaid, G.Martin, C.Cavelier. Observations au microscope électronique des populations bactériennes sur charbon actif. *Journal francais d'hydrologie*, (1979), Vol 10, No 2.
- [49] Grah. Patrick. Atheba. Traitement des eaux par action combinée la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé. Thèse de doctorat en Chimie. Univ-lorraine, (2009).
- [50] S.Hamzaoui. Effet des paramètres réactionnels sur l'élimination de la tyrosine et de l'histine en présence des substances humiques par adsorption sur charbon actif. *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n°23, September (2015), pp. 243-257.
- [51] T.Masmoudi. Etude de l'incidence de la présence simultanée de la cytonise et de la caféine au cours de la chloration et de l'adsorption sur charbon actif des substances humiques en eaux minéralisées. Masters these, Université Mohamed Khider Biskra. (2014).
- [52] K.Boutadara, L.Benali. Valorisation des déchets ligno-cellulosique issus du palmier dattier en charbon actif. Mémoire de master. Université Ahmed Draia – ADRAR. (2017).
- [53] A.Cougnaud, C.Faur et P.Le Cloirec. Modélisation de l'adsorption dynamique de pesticides sur filtre à charbon actif à l'aide de réseaux de neurones. *Récents Progrès en Génie des Procédés*, No 92,( 2005). ISBN 2-910239-66-7, Ed. Lavoisier, Paris, France.

- [54] J. Ayele, A. Mahi, & M. Mazet. Étude de l'adsorption de l'atrazine sur le charbon actif en poudre en présence de tensioactifs. *Revue des sciences de l'eau , Journal of Water Science*, (1995), 8 (3), 355–370.
- [55] P.Oliveira. Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/ charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Thèse de doctorat, Univ-Dorleans, (2011).
- [57] M.Sido, J.Blin. Synthèse et étude des charbons actifs pour le traitement des eaux usées d'une tannerie. Institut international d'ingénierie de l'eau et de l'environnement. (2009), Vol 51, p4.
- [58] Bosh.H, the production and characterization of activated carbon of from coonut shell catalized by potassium carbon.( 1994), 29, p. 949-953.
- [59] D.C.S.Azevedo, J.C.S.Araujo, M.Bastos-Neto, A.Torres, E.F.Jaguaribe, et C.L.Cavalcante. Microporous activated carbon prepared from coconut shell using chemical activation with zinc chlorie. *Microporous and MesoporousMateriels*, 23 March( 2007). 100(1-3).
- [60] M.Valix, W.H.Cheung, and G.Mckay, Preparation of activated carbon using low temperature carbonizationand physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. August (2004). 56(5), pp. 493-501.
- [61] D.Mukana, A.Kifuani Kia Mayeko, J.Noki Vesitulutaal, G.Ekoko Bakambo, B.Ilinga Lopaka et J.Mukinayi Mulangala. Préparation des charbons actifs à partir des sciures de Bagasse de canne à sucre, des bois de Ntola et Lifaki imprégnées dans des solutions de soude caustique. *Rev. Cong.Sci.Nul*, (2000). 16(1),pp. 84-92.
- [62] S.Satonaka, T.Isobe, and T.Kayama, Preparation of activated carbon with phosphoric acid from waste liquors, waste sludges and waste from deinking *Research Bulletins of the college Experiments Forests*. 2, (2000). 41,pp. 551-560.
- [63] Rodriguez, J. Preparation and caractérisation of actived carbon from eucalyptus fraft lignin. *carbon*, (1993). 31(1), pp. 87-95.
- [64] F.R.Reinoso, and M.M.Sabio, Activated carbons from lignocellosic materials by chemical and physical activation : an overview. *carbon*, (1992). 30(7), p. 1111-1118.

- [65] A.Trabucco, and F.Marquez. Structure of the glomerular tuft. J Urol, (1952). 67(3), pp. 235-55.
- [66] Yang, T. and A.C. Lua, Characteristics of activated carbons prepared from pistachionut shells by physical activation. J Colloid Interface Sci,( 2003). 267(2), pp. 408-17.
- [67] Y.Diao, W.P.Walawender, and L.T. Fan, Activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum. Bioresour Technol, (2002). 81(1), pp. 45-52.
- [68] Y.Onal, C.Akmil-Basar, C.Sarici-ozdemir et S.Erdogan. Textural development of sugar beet bagasse activated with ZnCl<sub>2</sub>. J. Hazard Mater,( 2007). 142(1-2), pp. 138-43.
- [69] R.L.Tseng, and S.K. Tsng, Pore structure performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob. 428-437, 15 july (2005). 287(2).
- [70] A.C.Lua, and T.Yang, Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell. J Colloid Interface Sci, (2004). 274(2),pp. 594-601.
- [71] M.Valix, W.H.Cheung, and G.McKay, Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. Chemosphere, (2004). 56(5), pp. 493-501.
- [72] Degremont, « Mémento. Technique de l'eau 10.» ème édition copyright, (2005).
- [73] N.Ghalmi et A.sifer, « Essais d'adsorption du phénol et du cuivre sur charbon actif valorisé à base de grignon d'olives ». Mémoire d'Ingéniorat, Boumerdès, (2006).
- [74] Internation, Union of Pure and applied Chemistry, Pure. chem, (1987). 57: pp. 603.
- [75] M.Clements. Granular activated carbon management at a water treatment Plant. Magister Ingenieriae, Faculty of engineering, Rand Afrikaans University. F (2002).
- [76] N.Douara, Adsorption de composés phénoliques par un déchet traité chimiquement, Univ-Mostaganem, (2015), Vol(134), pp.10-23.
- [77] F.Rodriguez-Reinoso, M.Molina-Sabio. Advances in Colloid and Interface Science. (1998).

- [78] A.Dabrowski, P.Podkoscienly, Z.Hubicki, M.Barczak. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon. (2005), pp43-92.
- [79] K Kadirvelu, C.Namasivayam, K.thamaraiselvi, élimination des métaux lourds des eaux usées industrielles par adsorption sur du charbon actif préparé à partir d'un déchet solide agricole ,Bioressources technologie ,(2001),Vol(76),N°1 ,pp63-65.
- [80] P.L.Llewellyn, G.Maurin. Microcalorimétrie et modélisation par adsorption de gaz pour caractériser les zéolites et les matériaux associés,compte rendus chimie ,(2005).
- [81] J.Régnier, A.Thomy et X.Duval. Adsorption des gaz rares sur le graphite, centre de cinétique Physique et chimique, (1977), Vol(74), pp 925-931.
- [82] A.Thomy et X.Duval. Adsorption de molécules simples sur graphite, J.Chim.Phys, (1970), Vol(67), pp 1101-1110.
- [83] C.Gavach, H.Bellet, N.Davion et P.Seta. Adsorption à l'interface eau-nitrobenzène des halogénures d'alkyl-triméthyl-ammonium à longue chaîne en solution dans le nitrobenzène.J.Chim.Phys,(1971),Vol(68),pp 1005-1007.
- [84] V.Meshko, L.Markovska, M.Mincheva. AE Rodrigues, Adsorption de colorants basiques sur charbon actif granulaire et zéolite naturelle, Recherche sur l'eau, (2001), Vol(35), N°14, pp3357-3366.
- [85] R.Fontaine, C.Pommier, G.Guiochon. Rétention de chélates métalliques en chromatographie gaz-liquide,Journal of chromatography,(1975),Vol(104),N°1,pp1-8.
- [86] S.Ricordel, S.Taha G.Dorange,I.Cissé, élimination des métaux lourds par adsorption sur le carbone des coques d'arachide, Technologie de séparation et de purification, Journal Science direct ,(2001), Vol(24), N°3, pp389-401.
- [87] M.Ferhat,S.Kadouche,N.Drouiche,K.Messaoudi,Adsorption compétitive de métaux toxiques sur la bentonite et utilisation de chitosane comme coagulant flocculant pour accélérer la décantation des suspensions d'argile générées , Chemosphere,(2016),Vol(165),pp87-93.
- [88] R.Ganho,H.Angelino,Cinetique de l'adsorption du phénol en couche fluidisée de charbon actif ,Chemical Engineering Science ,(1975),Vol(30),N°10,pp1231-1238.

- [89] BH.Hameed, A.L.Ahmad,K.N.A.Lattif ,Adsorption d'un colorant basique (bleu de méthylène ) sur le charbon actif préparé à partir de sciure de rotin, Teintures et pigments,Journal Science direct,(2007),Vol(75),N°1,pp143-49.
- [90] Ruey-Shin Juang,Ru-Ling Tseng,Feng-ChinWu,Shwu-Hwa Lee, Modélisation cinétique de l'adsorption en phase liquide de colorants réactifs et d'ions métalliques sur le chitosane, Recherche sur l'eau ,Journal Science direct ,(2001),Vol(35),N° 3pp 613-618.
- [91] L.coudurier, N.Eustathopoulos, P.Desre , A.Passerone. Rugosité atomique et adsorption chimique aux interfaces solide-liquide des systèmes métalliques binaires ,Acta Metallurgica,(1978),Vol(26),N°3,pp 465-475.
- [92] F.Al Mardini, B.Legube. Effet de la concentration d'équilibre de l'adsorbat (Bromacil) dans l'eau sur son adsorption sur le charbon actif en poudre ,Journal des matériaux dangereux ,(2009),Vol(170),N°2 à 3,pp744-753.
- [93]O.Dusart, H.Bouabane et M. Mazet, Adsorption sur charbon actif d'acide aminé dans l'eau, J.Chim Phys.(1991), Vol (88), pp259-270.
- [94] C.Djilani, R.Zaghdoudi, F.Djazi, B.Bouчекима. Adsorption de colorants sur charbon actifs préparés à partir de noyaux d'abricot et charbon actif commercial, Journal of taiwan Institute of Chemical Engineers,(2015),Vol(53),pp 112-121.
- [95]C.Djilani, R.Zaghdoudi, F.Djazi et B.Bouчекима. Adsorption des composés organiques volatils chlorés par l'alumine et le charbon actif ,Revue des Energies Renouvelables,(2012),Vol(15),N°3,pp407-415.
- [96] B.Abbes, B.Razika, C.Messaoud , S.Kacimi, N.Kadouri. Adsorption de phénol à partir de charbons bruts et actifs ,Journal of water Resource and Protection,(2010),Vol(2),N°9,pp2711-2716.
- [97] O.Sanda Mamane, A.Zanguina, I.Dadou, I.Nanatou, Préparation et caractérisation de charbons actifs à base de coques de noyaux de balanites Eagyptiaca et Zizyphus Mauritiana, Journal de la société Ouest-Africaine de chimie, (2016), Vol 041, N° 59-67.
- [98]A.Diallo, M.Diallo. Cellou Kante et Mafory BANGOURA,Traitement des eaux usées par adsorption sur charbon actif en grain (CAG) préparé à partir des coques d'arachides,Africe science,(2020),Vol(16),N°2,pp101-109.

- [99] M. Eloussaief, I. Benzina, Adsorption d'ions cuivre sur deux argiles tunisiennes effets pH et températures, *Applied Clay science*, (2009), Vol(46), N°4, pp 409-413.
- [100] B. Nabil «Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite», mémoire de magister, université de skikda, (2007).
- [101] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In : Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. McGuire.
- [102] F. Çeçen, Ö. Aktas, Activated carbon for water and wastewater treatment : Integration of adsorption and biological treatment. John Wiley & Sons, (2011).
- [103] A. Ramesh, D.J. Lee, J.W. Wong, Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents, *Colloid and interface science*, 291 (2). 205.588-592.
- [104] A. Abid, B. Guirida, étude de l'efficacité d'un charbon actif à base de noix de dattes sur adsorption des métaux (calcium), mémoire Master, Université de Ouargla, (2011).
- [105] S.J. Gregg, K.S.W. Sing. adsorption. surface area and porosity academic. New York, Curhon, NO1. (1987). Vol 25, 59-6X.
- [106] N. Yahiaoui. étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, (2012).
- [107] Naima Naib. Etude de procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience, Mémoire de Magister. Université M'hamed bougara, Boumerdes. Algérie. (2006).
- [108] Chitour C.E. Physico-chimie des surfaces : l'adsorption gaz-solide et liquide –solide. Tome 2, O.P.U (alger). (2004).
- [109] H. Maiza, Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, (2008), p.3.4.
- [110] A. Boivin, disponibilité spatio-temporelle et transfert des pesticides dans le sol, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2003), pp.36.
- [111] Y. Hafsi., Dosage des phénols en milieu biologique cas de cokerie SIDER, mémoire

ingénieur en chimie, (1994).

[113] Bouchenafa-Saib N., Grange, P., Verhasselt, P., Addoun, F., Dubois, V., “Effect of oxidant treatment of date pit active carbons used as Pd supports in catalytic hydrogenation of nitrobenzene”, *Applied Catalysis A: General* 286, (2005), pp167–174.

[114] Z.Abdellatif.Chennouf, “Préparation des charbons actifs à base de polymères synthétique et dérivés lignocellulosiques et application comme adsorbants de polluants organiques”, thèse de doctorat, Université de Blida-1, (2017), pp79.

[115] N.Sedira. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, mémoire de master, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras. (2013). Vol 119. pp 86.

## Références web

[56] [http://www.fr.wikipedia.org/wik/Carbon activé](http://www.fr.wikipedia.org/wik/Carbon_activé).

[112] [Fr.Wikipedia.org](http://fr.wikipedia.org) 2,4,6-trichlorophénol.