

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université SAAD DAHLEB BLIDA 1

Faculté de technologie

Département Génie des procédés



Mémoire de Fin D'études

Pour L'obtention du Diplôme de Master en

Génie des procédés

Spécialité : Génie Chimique

THEME

*Elaboration et fonctionnement d'un charbon actif obtenu à partir des noyaux
d'olives*

Réaliser par :

Melle HADEDU MAROUA

Mr LACHEMI MOHAMED

Encadrer par : **Pr ISSAADI RACHID**

Année 2022/2023

ملخص

حظي استخدام المخلفات الزراعية لإنتاج مواد مستدامة باهتمام خاص في السنوات الأخيرة. تركز هذه الدراسة على تحضير وتوصيف وتطبيق الكربون المنشط المشتق من نوى الزيتون باستخدام طرق الكربنة والتفعيل الفيزيائي. الهدف من هذا البحث هو التحقق في إمكانات الكربون المنشط المصنوع من نوى الزيتون كمتناز لإزالة برتقالي الميثيل ، وهو ملوث عضوي شائع ، من المحاليل المائية.

تم تمييز الكربون المنشط الذي تم الحصول عليه من خلال قياس قيمة اليود لتحديد سعة الامتزاز وإجراء تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) لدراسة التركيب البلوري وتشكل السطح.

كشفت نتائج التوصيف عن ارتفاع قيمة اليود ، مما يشير إلى قدرة امتصاص كبيرة للكربون المنشط المصنوع من نوى الزيتون. أكد تحليل XRD الإكمال الناجح لعملية الكربنة وتشكيل الكربون المنشط ، وكشف عن وجود قمم مميزة مرتبطة بالمواد الكربونية.

تم تقييم إمكانات تطبيق الكربون المنشط من خلال تجارب الامتزاز. تم الحصول على متساوي حرارة الامتزاز عن طريق قياس سعة امتصاص التوازن. بالإضافة إلى ذلك ، أجريت تجارب امتصاص العمود لتقييم أداء الامتزاز في نظام التدفق المستمر.

أظهرت النتائج أن الكربون المنشط المصنوع من نوى الزيتون أظهر قدرة امتصاص ممتازة لبرتقالي الميثيل ، مع كفاءة إزالة عالية. أظهرت تجارب الامتزاز العمودية الإزالة الفعالة لبرتقال الميثيل من المحلول المائي ، مما يؤكد إمكانات الكربون المنشط لتطبيقات معالجة مياه الصرف الصحي.

الكلمات المفتاحية: الكربون المنشط ، نوى الزيتون ، الكربنة ، التنشيط الفيزيائي ، الامتصاص ، برتقال الميثيل ، التوصيف.

Résumé

L'utilisation des déchets agricoles pour la production de matériaux durables a fait l'objet d'une attention particulière au cours des dernières années. Cette étude se concentre sur la préparation, la caractérisation et l'application du charbon actif dérivé des noyaux d'olive en utilisant des méthodes de carbonisation et d'activation physique. L'objectif de cette recherche est d'étudier le potentiel du charbon actif à base de noyaux d'olive en tant qu'adsorbant pour l'élimination du méthyl orange, un polluant organique commun, des solutions aqueuses.

Le charbon actif obtenu a été caractérisé en mesurant l'indice d'iode pour déterminer la capacité d'adsorption et en effectuant une analyse par diffraction des rayons X (DRX) pour étudier la structure cristalline et la morphologie de la surface.

Les résultats de la caractérisation ont révélé un indice d'iode élevé, indiquant une capacité d'adsorption significative du charbon actif à base de noyaux d'olive. L'analyse DRX a confirmé la réussite du processus de carbonisation et la formation de charbon actif, révélant la présence de pics caractéristiques associés aux matériaux carbonés. Le potentiel d'application du charbon actif a été évalué par des expériences d'adsorption. Des isothermes d'adsorption ont été obtenues en mesurant la capacité d'adsorption à l'équilibre. En outre, des expériences d'adsorption en colonne ont été menées pour évaluer les performances d'adsorption dans un système à flux continu.

Les résultats ont démontré que le charbon actif à base de noyaux d'olive présentait une excellente capacité d'adsorption pour le méthyl orange, avec une efficacité d'élimination élevée. Les expériences d'adsorption en colonne ont montré une élimination efficace de l'orange de méthyle de la solution aqueuse, confirmant le potentiel du charbon actif pour les applications de traitement des eaux usées.

Mots-clés : Charbon actif, noyaux d'olive, carbonisation, activation physique, adsorption, méthyl orange, caractérisation.

Abstract

The use of agricultural wastes for the production of sustainable materials has received considerable attention in recent years. This study focuses on the preparation, characterization and application of activated carbon derived from olive stones using carbonization and physical activation methods. The aim of this research is to investigate the potential of olive kernel-based activated carbon as an adsorbent for the removal of methyl orange, a common organic pollutant, from aqueous solutions.

The resulting activated carbon was characterized by measuring the iodine number to determine adsorption capacity, and by performing X-ray diffraction (XRD) analysis to study crystal structure and surface morphology.

The results of the characterization revealed a high iodine value, indicating a significant adsorption capacity of olive stone activated carbon. XRD analysis confirmed the success of the carbonization process and the formation of activated carbon, revealing the presence of characteristic peaks associated with carbonaceous materials.

The application potential of activated carbon was assessed by adsorption experiments. Adsorption isotherms were obtained by measuring equilibrium adsorption capacity. In addition, column adsorption experiments were carried out to evaluate adsorption performance in a continuous flow system.

The results showed that olive kernel-based activated carbon exhibited excellent adsorption capacity for methyl orange, with high removal efficiency. Column adsorption experiments showed efficient removal of methyl orange from aqueous solution, confirming the potential of activated carbon for wastewater treatment applications.

Keywords: Activated carbon, olive stones, carbonization, physical activation, adsorption, methyl orange, characterization.

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, nous tenons à exprimer nos vifs remerciements, En premier lieu, nous souhaitons exprimer notre gratitude envers Allah le Tout-Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'Il nous a accordées pour réaliser ce modeste travail.

Nous adressons nos remerciements les plus sincères à Monsieur **ISSAADI Rachid** pour nous avoir accueillis dans le laboratoire, pour ses conseils précieux, ses encouragements constants et son suivi attentif tout au long de ce travail. Sa disponibilité et sa bienveillance ont été d'une aide inestimable, et nous lui sommes profondément reconnaissants.

Nos remerciements les plus chaleureux sont également adressés aux membres du jury qui ont accepté d'être les examinateurs de cette mémoire.

Nous tenons également à associer à cette œuvre tous nos collègues, nos enseignants, les ingénieurs et les techniciens. Nous souhaitons exprimer notre gratitude spéciale envers Monsieur Bouras et Madame Hamitouche, ainsi que toutes les personnes qui nous ont accordé un peu de leur temps pendant la réalisation de ce mémoire. Leurs échanges, leurs idées et leur soutien ont été précieux, et nous leur sommes reconnaissants pour leur contribution.

Notre gratitude va également à toute notre famille et nos amis qui ont cru en nous, nous ont encouragés et nous ont donné la force de poursuivre jusqu'au bout. Leur soutien indéfectible et leur amour ont été des sources d'inspiration et de motivation constantes.

Enfin, nous souhaitons remercier sincèrement toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail. Leur implication, leurs conseils et leur confiance ont été essentiels à notre parcours.

DEDICACE

A mon père.

A ma chère mère.

A toute la famille HADEDOU

et AMRAN. A tous mes amis

spécialement :

Djaouida , Maroua , Amina , Takwa, Lamia ,

Houda et Linda, et toute la promotion

2022/2023 génie chimique.

Maroua.

Listes des figures

Figure 1.1: Schéma de l'adsorption physique.

Figure 1.2: Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant.

Figure 1.3: Les différentes courbes des isothermes d'adsorptions d'après Giles et al, 1960.

Figure 2.1: Représentation schématique de la microstructure du charbon actif.

Figure 2.2: Réseau cristallin du graphite.

Figure 2.3: Structure de type turbostratique.

Figure 2.4: Unité Structurale de Base.

Figure 2.5: Structure schématique des pores de Charbon Actif en grains (CAG).

Figure 2.6: Classification en taille de pores.

Figure 2.7 : Principales fonctions oxydées présentes au niveau des charbons actifs.

Figure 3.1 : Schéma de fabrication d'un charbon activé.

Figure 3.2: Représentation schématique du montage utilisé pour les deux procédés du pyrolyse et d'activation.

Figure 3.3: Diagrammes de diffraction des rayons X du charbon actif de référence et de charbon actif préparé.

Figure 3.4: Représente la charge de surface Q en fonction de pH.

Figure 3.5: structure chimique de méthyle orange (MO).

Figure 3.6: courbe d'étalonnage du méthyle orange.

Figure 3.7: Isotherme d'adsorption du Méthyle Orange.

Figure 3.8: Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du Méthyle Orange.

Figure 3.9: Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Méthyle Orange.

Figure 3.10: Dispositif expérimental pour l'étude de l'adsorption en mode dynamique.

Figure 3.11: Courbe de percée obtenue sur une colonne à lit fixe de charbon actif (14 g) de 20 cm de hauteur pour un débit de 10 mL/min du méthyl orange.

Liste des abréviations (en ordre alphabétique)

CA

MO

Listes des tableaux

Tableau 1.1: Différents types d'adsorbants.

Tableau 2.1: Composition de quelques matières ligno-cellulosiques.

Tableau 2.2: Les composants principaux des noyaux d'olive.

Tableau 3.1: Représente les résultats de l'indice d'iode.

Tableau 3.2: Propriétés physico-chimique du colorant azoïque méthyle orange.

Tableau 3.3: Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du Méthyle Orange ($\lambda_{\max} = 463 \text{ nm}$)

Tableau 3.4: Constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du Méthyle Orange.

Sommaire

Listes des tableaux

Liste des figures

Sommaire

Introduction générale.....1

Chapitre 1 : Phénomène d'adsorption

1.1. Introduction.....3

1.2. Définition3

1.3. Types.....3

1.3.1. Adsorption physique3

1.3.2. Adsorption chimique4

1.4. Mécanisme.....4

1.5. Paramètres influant sur l'adsorption.....6

1.6. Isothermes d'adsorption.....8

1.6.1. Types des isothermes.....9

1.6.1.2. Les isothermes de type L.....9

1.6.1.3. Les isothermes de type H.....9

1.6.1.4. Les isothermes de type S.....9

1.7. Modèles des isothermes.....10

1.7.1. Modèle de Langmuir.....10

1.7.2. Modèle de Freundlich.....10

1.7.3. Modèle de Temkin.....11

Chapitre 2: Généralités sur les charbons actifs

2.1. Introduction.....12

2.2. Définition.....12

2.3. Origines.....12

2.4. Caractéristiques.....13

2.4.1. Structure des charbons actifs.....13

2.4.2. Nature chimique de la surface d'un charbon activé	15
2.5. Formes.....	16
2.6. Elaboration.....	16
2.6.1. Procédés de préparation du charbon actif.....	16
2.6.2. La carbonisation (la pyrolyse)	16
2.6.3. L'activation.....	17
2.7. Charbon actif par noyaux d'olives.....	18
2.7.1. Le noyau d'olive.....	18
2.7.2. Leur utilisation	18

Chapitre 3: Procédures expérimentales

3.1. Introduction.....	20
3.2. Préparation de l'adsorbant.....	20
3.2.1. Broyage et tamisage	20
3.2.2. Elaboration du charbon actif.....	20
3.2.2.1. Pyrolyse.....	21
3.2.2.2. Activation.....	21
3.2.3. Séchage.....	22
3.3. Caractérisation du charbon actif.....	22
3.3.1. Indice d'iode.....	22
3.3.2. Diffractométrie de rayons X (DRX)	24
3.3.3. Détermination du point de charge nulle pHpzc.....	25
3.4. Essais de l'adsorption du colorant sur le charbon actif.....	27
3.4.1. Choix de l'adsorbat.....	27
3.4.2. Détermination du courbe d'étalonnage.....	27
3.4.3. Isotherme d'adsorption.....	29
3.4.3.1. Modélisation.....	30
3.4.4. Etude de l'adsorption sur colonne.....	32

Conclusion générale.....34

Références bibliographiques

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Le terme «charbon actif» ou CA définit une catégorie de matériaux carbonés amorphes à haute porosité et surface interne. Le charbon actif peut être produit à partir de n'importe quel matériau carboné, et jusqu'à récemment, l'antracite et les charbons bitumineux étaient les principales sources. Les charbons actifs sont les adsorbants les plus largement utilisés pour le traitement des eaux usées et des émissions.

Le développement de la conscience environnementale a conduit à une évolution dans la fabrication des charbons actifs. Auparavant, les matières premières utilisées étaient principalement le charbon, le charbon osseux, la tourbe, le coke de pétrole, le lignite et le bois. Cependant, aujourd'hui, la gamme de précurseurs s'est élargie pour inclure des déchets agricoles et des vieux pneus. De nombreux matériaux à haute teneur en carbone et à faible teneur en inorganiques peuvent être utilisés. Les charbons actifs granulaires et en poudre sont efficaces dans le traitement des eaux usées, car ils jouent un rôle essentiel dans la décoloration, l'élimination des odeurs, la récupération des métaux et l'adsorption des matières organiques. Cette évolution offre des possibilités d'utilisation de matériaux abondants et peu coûteux pour la production de charbon actif, contribuant ainsi à une approche plus durable et respectueuse de l'environnement[1].

Le noyau d'olive est un sous-produit important généré lors de l'extraction de l'huile d'olive. Il est produit à grande échelle, et il existe un marché étendu pour la vente de produits d'olive sans noyau. Le noyau d'olive représente environ 10% en poids de l'olive, et il contient une quantité élevée de carbone fixe et élémentaire, soit environ 16% et 47% en poids respectivement. Cette teneur en carbone est considérée comme l'une des plus élevées parmi les différents noyaux de fruits [2].

À ce jour, plus d'une centaine d'articles de recherche ont été publiés sur la production de charbon actif à partir de noyaux d'olive, par conséquent, ce travail couvre la faisabilité de la production des charbons actifs par noyaux d'olive avec des capacités d'adsorption des micropolluants acceptable.

Ce mémoire est composé de 3 chapitres :

Le chapitre 1 porte sur l'adsorption, en définissant clairement ce phénomène et en explorant les types d'adsorption. Le mécanisme de l'adsorption, les paramètres influençant ce processus et les différentes isothermes d'adsorption sont également abordés.

Ensuite, dans le chapitre 2, nous passerons en revue les caractéristiques des charbons actifs, notamment leur structure et la nature chimique de leur surface, ainsi que les différentes formes de charbons actifs disponibles. Les procédés de préparation des charbons actifs, tels que la carbonisation et l'activation, sont également abordés.

Enfin, le chapitre 3 se concentre sur les procédures expérimentales utilisées dans l'étude, telles que la préparation de l'adsorbant, la caractérisation du charbon actif et les essais d'adsorption du colorant. Une attention particulière est accordée à l'étude de l'adsorption sur colonne, permettant une analyse plus approfondie des performances du charbon actif.

À travers ces trois chapitres, nous espérons fournir une compréhension approfondie du phénomène d'adsorption et des charbons actifs, ainsi qu'une méthodologie claire pour mener des expériences d'adsorption.

Chapitre 1 : Phénomène d'adsorption

1.1. Introduction

L'adsorption est un processus fondamental qui trouve de nombreuses applications dans divers secteurs industriels et domaines scientifiques. Il consiste en l'accumulation de molécules ou de particules à la surface d'un matériau solide, formant ainsi une fine couche appelée adsorbant [3].

Ce chapitre offre un aperçu des phénomènes d'adsorption, incluant les types, les mécanismes et les facteurs influençant les processus d'adsorption. Nous explorerons la compréhension des interactions adsorbant-adsorbé, les considérations d'équilibre et la cinétique impliquée dans l'adsorption.

En développant une compréhension approfondie des phénomènes d'adsorption, nous pourrions poser les bases des discussions ultérieures sur l'utilisation du charbon actif en tant que matériau adsorbant efficace.

1.2. Définition

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Au cours de ce processus, il y aura un transfert de matière de la phase vers la surface solide. Le solide acquiert des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophile) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [4].

1.3. Type d'adsorption :

La force d'adsorption et la nature des liens qui unissent les molécules adsorbées au solide varient dans une grande proportion selon les systèmes. Il est cependant possible de séparer l'adsorption en deux types :

1.3.1. Adsorption physique

Elle est appelée également physisorption. Elle est due principalement aux liaisons de Van der Waals, qui prennent forme dans le cas où les forces d'interaction moléculaires entre un solide et un gaz deviennent supérieures aux forces reliant les molécules de gaz entre elles [5], ces forces sont :

- Les forces de dispersion (Van der Waals, London).
- Les forces polaires résultant de la présence de champ électrique dans les micropores.

En outre, ce type d'adsorption se caractérise par sa réversibilité relativement facile ainsi que par son manque de spécificité. L'adsorption est en général très rapide. La chaleur libérée (phénomène exothermique) est de l'ordre de 1 à 10 kcal/mole[5].

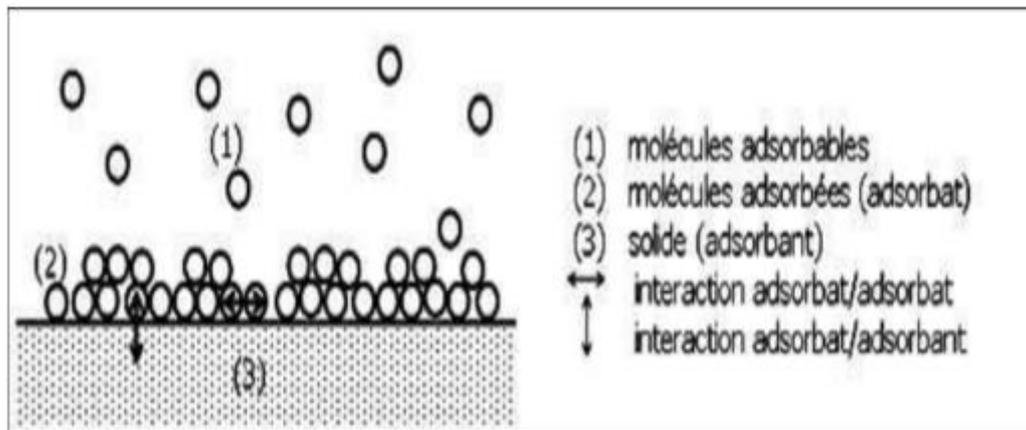


Figure 1.1: Schéma de l'adsorption physique[6].

1.3.2. Adsorption chimique

Dans la chimisorption, la liaison entre l'adsorbant et l'adsorbat est due à des forces chimiques. Ces forces sont plus grandes que les forces de Van der Waals. Le phénomène est généralement irréversible. Donc, la désorption est plus difficile. Les molécules adsorbées subissent, généralement des changements dans leurs structures chimiques [7].

L'énergie mise en jeu au cours d'un processus de chimisorption est plus conséquente que celle mise en jeu au cours d'un processus de physisorption. L'adsorption chimique est un phénomène qui dépend de l'affinité particulière entre un adsorbat et un adsorbant. Sa chaleur libérée est de l'ordre de 20 à 50 kcal/mole[5,8].

1.4. Mécanisme

L'adsorption est un phénomène tout à fait général qui se produit chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à la surface (sans qu'il y ait réaction chimique entre eux).

Quand un corps solide est plongé dans un liquide contenant des corps dissous, on constate dans certaines circonstances que la composition chimique du liquide varie au voisinage de la surface du solide dû à la fixation de certains corps dissous sur les solides.

Cette adhérence de corps adsorbés sur la surface solide doit être reliée au champ de force moléculaire se créant à la surface du solide : c'est le phénomène d'adsorption qui se déroule comme suit [9]:

- Diffusion des molécules à travers le film liquide entourant les particules de charbon actif.
- Diffusion le long des parois des macropores et des mésopores.
- Diffusion dans les micropores : cette étape est la plus lente et déterminante.
- Au niveau de la surface du charbon actif, les centres actifs du charbon rivalisent avec le solvant pour s'associer à la substance dissoute, dans le but de briser l'association substance dissoute – solvant et d'établir une association substance dissoute – substrat solide [9].

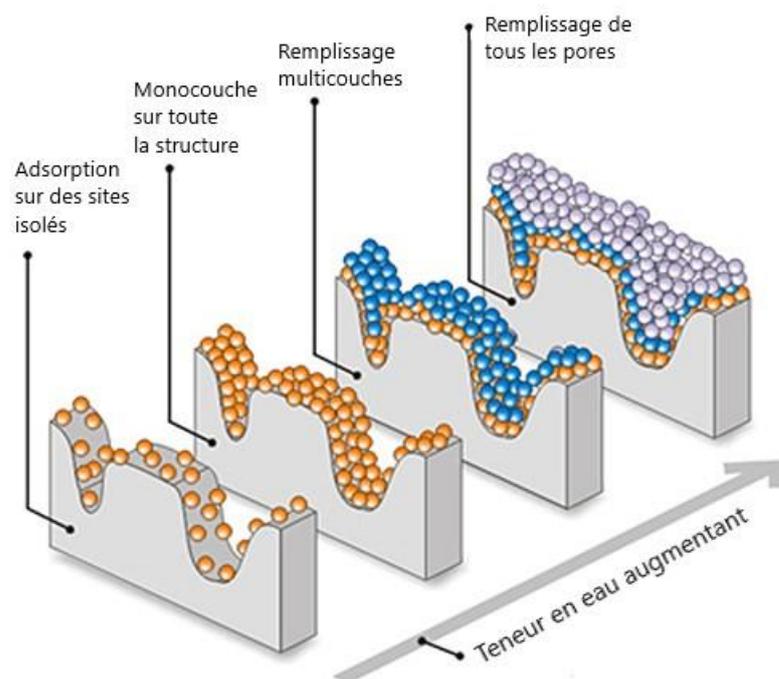


Figure 1.2: Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant [10].

1.5. Paramètres influant sur l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat dépend de nombreux paramètres qui sont:

- **Surface spécifique**

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en (m^2/g). L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique d'adsorption [11].

Cette surface dépend de la surface spécifique géométrique, de la surface des crevasses, des marches, des pores et autres imperfections de surface. Elle dépend aussi de la taille des solides (adsorbant). Chaque fois qu'un solide est divisé en particules plus petites, il y a augmentation de la surface exposée.

- **pH**

L'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec les molécules d'eau y sont minimales. De même, une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre chargée [9].

- **Nature de l'adsorbat**

D'après la règle de LUNDELIUS : « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Pour qu'une molécule soit adsorbée, il faut d'abord rompre le lien avec le solvant [9].

- **Température**

Le phénomène d'adsorption est exothermique, ainsi les résultats sont meilleurs à froid. La vitesse d'adsorption est une fonction de la température du type Arrhenius [11].

- **Nature de l'adsorbant**

Toute surface solide, y compris la surface miroitante des cristaux se présente rugueuse à l'échelle microscopique. Donc « tout solide est un adsorbant potentiel », mais la capacité d'adsorption varie d'un adsorbant à un autre vis-à-vis du même adsorbat [11].

Les caractéristiques propres de l'adsorbant jouent un grand rôle dans le processus d'adsorption, en particulier:

- ✓ Les fonctions de surface acido-basiques, les charges électriques.
- ✓ Le volume des pores et leur distribution.
- ✓ La surface spécifique, variant généralement de 600 à 1500 m^2/g

- **Cas de mélanges**

Ils peuvent favoriser ou gêner l'adsorption. Ils constituent la matrice de la solution qui retient ou chasse l'adsorbat. C'est un des aspects les moins bien connus de la théorie de l'adsorption [11].

- **Polarité**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon lequel il est le plus polaire [11].

- **Types d'adsorbants**

Plusieurs matériaux sont utilisés en traitement des eaux pour les techniques de l'adsorption. Certains adsorbants ont une origine minérale : argile, bauxite, alumine et gel de silice alors que d'autres sont d'origine organique (noir animal, charbons végétaux, résines synthétiques)

Comme le montre le **tableau 1.1**, on distingue cinq grands types d'adsorbants " physiques" : les charbons actifs, les zéolithes, les aluminés, les gels de silice et les argiles activées[12].

Tableau 1.1: Différents types d'adsorbants [12].

Types d'adsorbants	Caractéristiques	
	Origine (précurseur)	Méthodes d'obtention et principales caractéristiques
Charbons actifs	-Charbon ou matériau végétal.	- Préparés par pyrolyse. - plusieurs centaines de qualités suivant le précurseur et les conditions de traitement
Zéolithes	-Aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale ($AlO_2 M, n SiO_2$). (M est un métal alcalin ou alcalino-terreux, $n \geq 1$).	- Cristaux de synthèse. - plus de 100 espèces différentes par la valeur de n et la structure cristallographique.

Alumines activées	$\text{Al}_2\text{O}_3, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$.	<ul style="list-style-type: none"> - produit de synthèse. - Surface couverte de groupements Al OH. - Adsorption préférentielle par liaison hydrogène. - Adsorbants amorphes, moyennement polaire et hydrophiles. - surface spécifique 150 à 300m²/g.
Gels de silice	$(\text{SiO}_2)_n, (\text{H}_2\text{O})_x$	<ul style="list-style-type: none"> - Procédé hydrothermal (formation du $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ puis polycondensation progressive) - Surface couverte de groupements Si OH. - Adsorption préférentielle par liaison hydrogène. - surface spécifique 350 à 800m²/g.
Noir animal	Os d'animaux	<ul style="list-style-type: none"> - Carbonisation en absence d'air - surface spécifique de l'ordre de 120 m²/g.
Argiles activées	Aluminosilicates de formule brute proche des zéolithes.	<ul style="list-style-type: none"> - produits naturels, utilisés surtout pour le séchage. - structure cristalline différente de celle des Zéolithes.

1.6. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse).

Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques [13,14], elles permettent essentiellement :

- De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbé.

Cependant, il convient de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux [13].

1.6.1. Types des isothermes

Pour l'adsorption à l'interface liquide-solide, Gilles et coll ont proposé une classification des isothermes d'adsorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale [15]. Parmi les formes d'isothermes, quatre sont généralement observées :

1.6.1.1. Les isothermes de type C

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution K_d (L.kg⁻¹). Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant [16].

1.6.1.2. Les isothermes de type L

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles. Le rapport entre la concentration résiduelle en solution et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggère une saturation progressive de l'adsorbant [16].

1.6.1.3. Les isothermes de type H :

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L, où la pente initiale est très haute. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique [16].

1.6.1.4. Les isothermes de type S

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins de deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique ; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative [16].

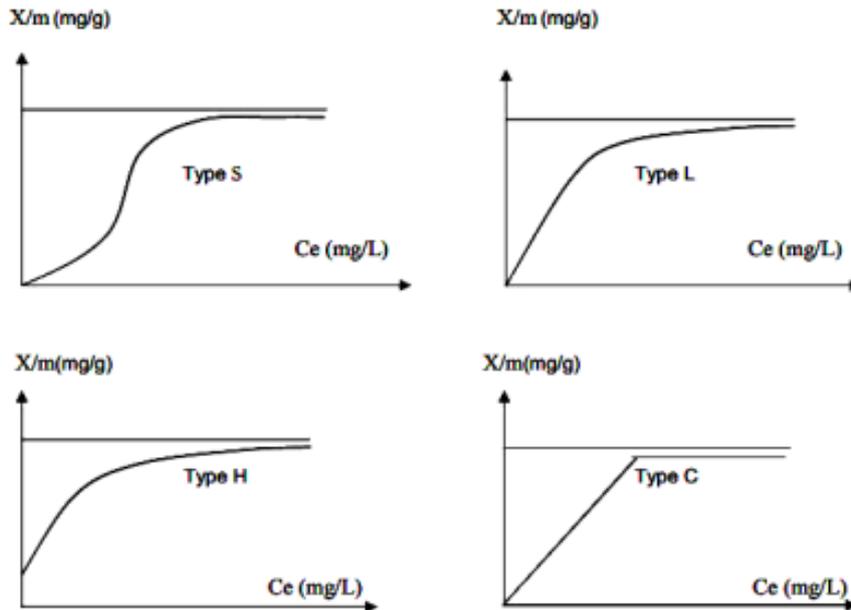


Figure 1.3: Les différentes courbes des isothermes d'adsorptions d'après Giles et al, 1960

1.7. Modelés des isothermes

1.7.1. Modèle de Langmuir :

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono moléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant ;

C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies:

- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;

L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins [17]

Il est décrit par l'expression suivante :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \dots\dots\dots \text{équation 1}$$

1.7.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme représentée selon le modèle de Freundlich peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption en solution [17].

L'équation de Freundlich est donnée sous la forme :

$$Q_e = K_F \cdot C_e^n \dots \dots \dots \text{équation 2}$$

1.7.3. Modèle de Temkin :

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique comme dans le cas des systèmes conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement ; Cette linéarité peut être due à :

- La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme
- L'hétérogénéité de la surface

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante[17]:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{(RT)}{(\Delta Q)} \cdot \ln K_T \cdot C_e \dots \dots \dots \text{équation 3}$$

Chapitre 2: Généralités sur les charbons actifs

2.1. Introduction

Depuis deux siècles, les charbons ont été étudiés avec détails dans le but d'une meilleure exploitation (rendement, risque, pollution). Il est considéré par l'agence de protection environnementale comme une des meilleures technologies de « control environnemental » [18]

Aujourd'hui, la production mondiale annuelle en charbons actifs atteint 420 000 tonnes. Le faible coût des charbons actifs et leur caractère non sélectif leur assurent leur place sur le marché des adsorbants [19]

2.2. Définition

Le charbon actif également appelé charbon activé est un matériau noir principalement sous forme granulaire ou pulvérulente composé essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. De part cette porosité, la surface développée par le charbon actif est énorme, un gramme de charbon actif présente une surface interne pouvant atteindre plus de 1500 m²g⁻¹ et cette caractéristique unique est responsable de ses propriétés d'adsorption[20].

2.3. Origines

Le charbon actif est défini par ses propriétés ainsi que par sa source, et il peut être produit à partir de presque n'importe quelle substance organique à forte teneur en carbone.

De nombreux sous-produits agricoles ont été utilisés comme source de charbon actif comme les coquilles de noix de coco[21], le bois[22], les coquilles d'amande et épluchure d'orange[23], les noyaux d'olive[24], les noyaux de dattes[25], etc..

La biomasse ligneuse contient, en proportion variable, de l'hémicellulose, de la cellulose et de la lignine, ainsi que de petites quantités de sucre, de protéines, d'amidons et de lipides simples[26].

Tableau 2.1: Composition de quelques matières ligno-cellulosiques.

Matière ligno-cellulosique	Hémicellulose (%)	Cellulose (%)	Lignine (%)
Ecorce de noix de coco	23,70 ± 0,62	0,52 ± 0,01	3,54 ± 0,01
Bambou	15-26	26-43	21-31
Canne à sucre	27-32	32-44	19-24
Coquille de tournesol	34,6	48,4	17
Bois	24-40	40-50	25-35

2.4. Caractéristiques

2.4.1. Structure des charbons actifs

Les charbons actifs ont des textures poreuses très différents. Au cours de la carbonisation, les atomes de carbone se réarrangent pour former une structure condensée. Dans cette structure, les atomes de carbone sont organisés sous forme de plans de cycles aromatique.

Le nuage d'électrons délocalise sur ces cycles donne au charbon son excellente qualité d'adsorption. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait de façon aléatoire ce qui entraîne la formation d'interstices entre les feuillets, également appelés pores (**Figure 2.1**)

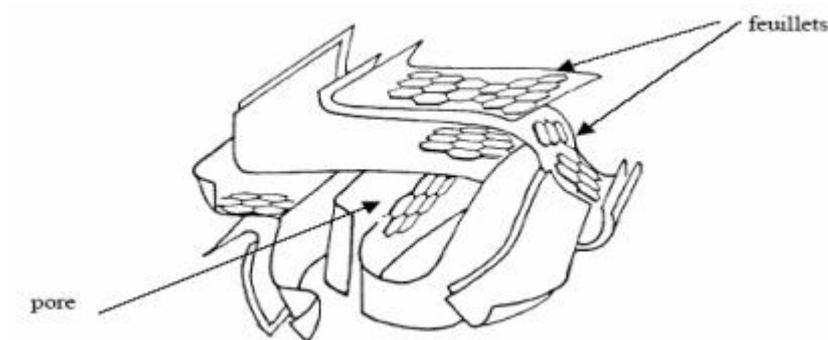


Figure 2.1: Représentation schématique de la microstructure du charbon actif [27]

Le charbon actif ne possède pas l'arrangement hexagonal du graphite avec empilement des plans de base de type ABA (**Figure 2.2**). La structure est toujours lamellaire mais l'ordre à longue distance n'est plus respecté et l'écartement des plans aromatiques est supérieur à 3.36 \AA . La plupart de ces plans sont désorientés les uns par rapport aux autres ce qui confère aux charbons actifs une structure de type turbostratique (**Figure 2.3**) et le taux d'imperfections structurales des domaines microcristallins est très important.

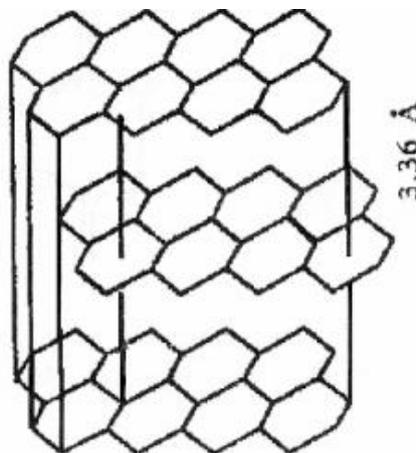


Figure 2.2: Réseau cristallin du graphite.

La structure de charbon actif est caractérisée par l'organisation interne du solide au niveau atomique. Elle peut être de nature amorphe, cristalline ou partiellement cristallisée[28]. Elle dérive en tous cas de la structure idéale du graphite parfaitement connue à l'aide de la diffraction des rayons X. (**Figure 2.3 et 2.4**).

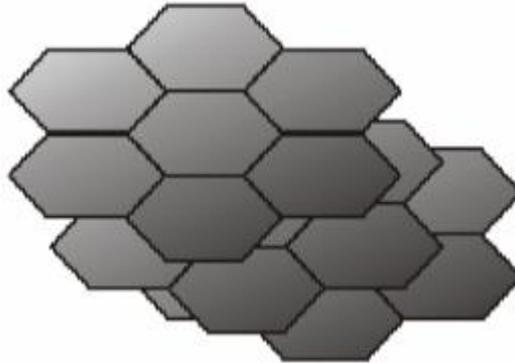
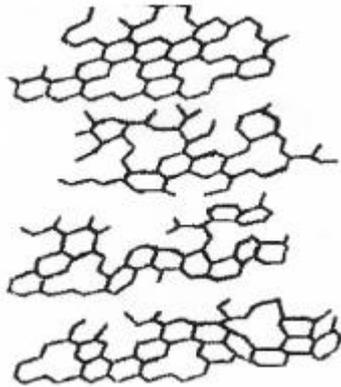


Figure 2.3: Structure de type turbostratique

Figure 2.4: Unité Structurale de Base

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Ces pores sont caractérisés par leur volume massique (cm^3/g), leur rayon (nm), et leur surface (m^2/g). Ils sont généralement classés en trois catégories selon l'IUPAC (the International Union of Pure and Applied Chemistry) [29]:

- **Les micropores:** ont des rayons < 2 nm, et sont responsables de la grande capacité d'adsorption des molécules de faible poids moléculaire.
- **Les mésopores :** ou les pores de transition ont des rayons variant de 20 à 500 nm.
- **Les macropores:** ont des rayons > 500 nm. Ces macropores jouent le rôle de couloirs de passage pour les molécules du soluté, vers les mésopores et micropores.

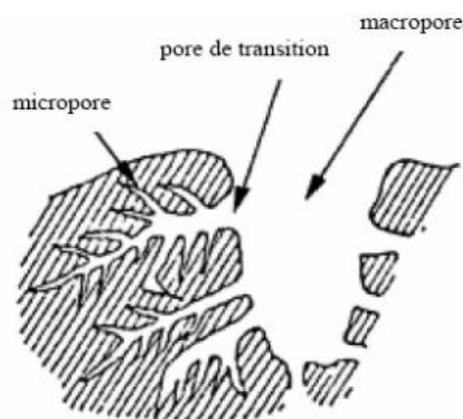


Figure 2.5: Structure schématique des pores de Charbon Actif en grains (CAG) [30]

La texture poreuse dépend bien entendu des pores (formes et tailles) ; on remarque qu'il existe d'autres types de pores intermédiaires, supermicropores et ultramicropores ; la classification la plus usuelle est celle recommandée par l' IUPAC [29], (**Figure 2.6**).

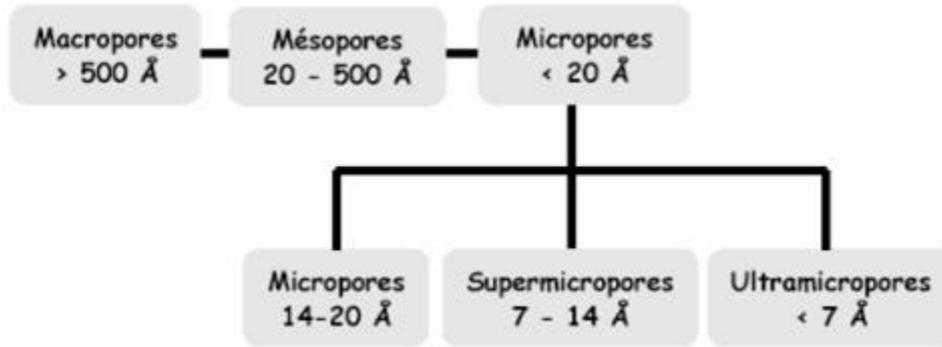


Figure 2.6: Classification en taille de pores.

2.4.2. Nature chimique de la surface d'un charbon activé

A la surface des charbons activés on trouve principalement des sites oxygénés et, éventuellement des sites aminés. Si le charbon a reçu un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement. Les complexes oxygénés sont formés quand le charbon activé est traité avec des agents oxydants en phase gazeuse ou en solution. Ces traitements créent trois types d'oxydes à la surface acides, basiques et neutres. Les sites de type acide sont des groupes carboxyliques, phénoliques, anhydrides, éther, quinone et lactoniques, (**figure 2.7**). Les sites acides rendent le charbon activé plus hydrophile, diminuent le pH en suspension aqueuse et augmentent la densité de charge négative à la surface[31]. La connaissance de la nature chimique de la surface est essentielle pour comprendre le phénomène d'adsorption de certains composés inorganiques et organiques, en solution aqueuse, par des charbons activés[32].

La spectroscopie infrarouge, R.M.N , les mesures calorimétriques etc... montrent que la surface du charbon actif présente des fonctions superficielles dont la majorité comporte l'élément oxygène, d'où le nom de fonctions oxygénées superficielles. De nombreuses suggestions de fonctions de surface ont été faites ; celle de MATTSON[33] résume l'ensemble de propositions concernant les oxydes à caractère acide (**Figure 2.7**).

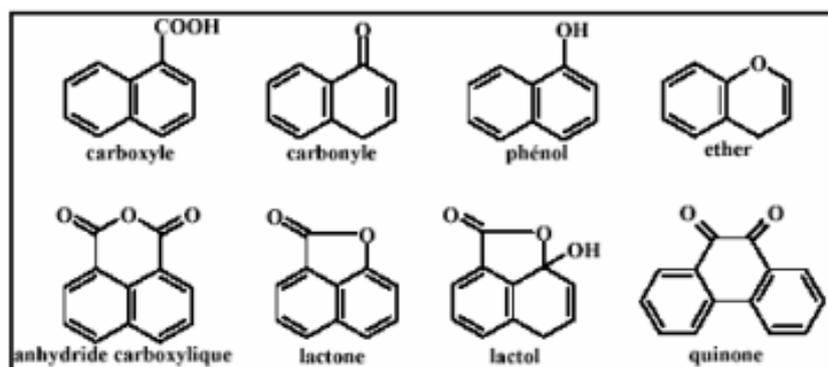


Figure 2.7 :Principales fonctions oxydées présentes au niveau des charbons actifs.

Il convient d'ajouter les oxydes basiques chromènes et pyrones proposés par BOEHM et coll [34,35]. Une étude faite par POLANIA-L et coll[36] montre qu'il est possible de modifier sensiblement la teneur en groupements oxygénés de surface des charbons activés ; cela peut se faire par un traitement thermique sous gaz (N₂), un traitement acide, une estérification avec du méthanol ou une oxydation ; ces traitements entraînent l'augmentation ou la diminution du nombre des groupes acides ou basiques.

2.5. Forme d'un charbon actif

Il existe différents types de charbons actifs, selon le matériau source et selon leur forme physique, on peut le trouver sous forme de [37]:

a) Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre prend la forme de grains de taille comprise 10 et 50 µm et il est généralement utilisé dans les traitements clarificateurs. Le CAP est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculant. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon actif et l'eau [37]

b) Charbon actif en granulé (CAG)

L'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique est l'enjeu majeur de l'emploi du CAG [37].

c) Charbon actif extrudé (CAE)

Le charbon actif extrudé est obtenu en combinant le charbon actif en poudre avec un liant, qui sont fusionnés ensemble et extrudés en un bloc cylindrique de carbone en forme activée d'un diamètre de 0,8 à 130 mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse en raison de sa faible chute de pression, résistance mécanique élevée et faible teneur en poussière. CAE est également utilisé dans les bassins de mélange rapide et dans le traitement des eaux usées en général [37].

2.6. Elaboration

2.6.1. Procédés de préparation du charbon actif

Le charbon actif (CA) peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique[38].

2.6.2. La carbonisation (la pyrolyse)

C'est un processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte, sert à dégager l'humidité et les matières volatiles telles que le monoxyde de carbone, l'hydrogène, le méthane et d'autres hydrocarbures, dont le résultat est un résidu solide à haute teneur en carbone, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation. La pyrolyse mène aussi à une ouverture initiale de la structure carbonée du précurseur.

Les principaux paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du pyrolysat sont:

- La vitesse du chauffage du four (°C/min).
- La température finale de pyrolyse (°C).
- Le temps de résidence dans le four (h ou min).
- La nature du matériau de départ.

La vitesse de chauffage influe sur le processus de pyrolyse, pour une vitesse assez douce on obtient peu de composés volatils et on retient, dans une certaine mesure, la structure originale[39]

La température finale détermine la perte de masse[40] et l'aspect de la surface du charbon.

Le volume du produit présente alors une microporosité maximale à une température fixe, mais différente pour chaque matériau[41,42]

En conclusion, le temps de résidence minimum nécessaire correspond à la durée d'égalisation de la température entre l'intérieur et l'extérieur de la particule en question.

Le but d'un traitement préalable du matériau est d'obtenir un carbone avec des caractéristiques thermiques différentes, des groupes fonctionnels différents à la surface, ou un contenu en cendres plus faible.

2.6.3. L'activation

A pour but le développement de la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, élargir les pores créés durant le processus de carbonisation, et à créer les fonctions de surface (généralement oxyde) qui sont à l'origine des interactions entre les solides et les solutés adsorbés.

Les paramètres d'activation se différencient selon le type:

a. Activation physique: l'activation physique consiste en une oxydation à haute température (800-1000°C) par un agent oxydant gazeux. Les gaz principalement utilisés sont: l'air, la vapeur d'eau, ainsi que le dioxyde de carbone (CO₂), ou encore un mélange de ces gaz.

b. Activation chimique: met en jeu un agent chimique tel que le chlorure de zinc, l'acide phosphorique ou sulfurique, le KOH...etc. Elle favorise la déshydratation puis une réorganisation structurale à des températures comprises entre (400°C et 800°C), ces températures sont inférieures à celles du procédé physique.

Ces traitements d'activation ont pour but de développer et de moduler la structure poreuse du charbon et conduisent à une très forte augmentation de sa surface spécifique. [43]

2.7. Charbon actif par noyaux d'olives

2.7.1. Le noyau d'olive

Le noyau d'olive est un matériau lignocellulosique composé d'hémicellulose, de cellulose, de lignine, ainsi que de quantités appréciables de composés phénoliques et de protéines[44], les principaux composants des noyaux d'olives sont présentés dans le **tableau 2.2**[45,46,47], qui comprend l'analyse ultime, immédiate et lignocellulosique. Il représente environ 10 % en poids d'olives [48]. Le haut pourcentage de carbone fait du noyau d'olive un précurseur attrayant pour la production de charbon actif. En outre, il existe une grande industrie dans la production d'olives sans pépins/sans noyau, et cette industrie fournit un approvisionnement important et continu de déchets de noyaux d'olive.

Tableau 2.2: Les composants principaux des noyaux d'olive.

Analyse	%
Analyse ultime	
C	46.5
H	6.4
N	0.4
S	0
Cl	0.34
Analyses approximative	
Carbon fixe	16.2
Matière volatile	72.7
Cendres	2.3
Humidité	8.8
Cellulose	28.1-40.4
Hémicellulose	18.5-32.2
Lignine	25.3-27.2
PCS* (MJ/kg)	19.4
*Pouvoir calorifique supérieur	

2.7.2. Leur utilisation

L'utilisation du noyau d'olive comme ressource absorbante pour les ions métalliques dans les solutions aqueuses a été démontrée avec succès[49]. Les principes de conception pour obtenir une bonne capacité d'adsorption des ions métalliques incluent : une surface spécifique élevée et une fonctionnalisation de surface appropriée pour une meilleure interaction avec les ions métalliques. La carbonisation est une approche qui génère une surface spécifique élevée, conduisant à une bonne capacité d'adsorption. Dans un processus typique, le noyau d'olive est soumis à une température élevée (normalement 300 à 800°C) dans une atmosphère de gaz inerte (comprend N₂, CO₂, H₂O, etc.) [50]. Des activations chimiques ou physiques sont souvent incluses dans le but d'améliorer la surface spécifique. Avec cette approche, le coût de production élevé et le faible rendement (normalement moins de 50% en poids) sont des restrictions pour la production à grande échelle. Plus d'informations sur l'adsorbant à base de noyaux d'olive carbonisés peuvent être trouvées dans une revue récente[51]. Une autre stratégie pour améliorer la capacité d'adsorption des ions métalliques est l'introduction de groupes fonctionnels de surface (groupes carboxyliques, groupes carbonyle, groupes acide sulfonique, etc.). Traitement acide à haute concentration[52]et greffage d'acide succinique [53] a été reporté. Cependant, les problèmes de sécurité et de corrosion associés à l'acide concentré et le processus de modification chimique complexe avec le noyau d'olive succinylé sont des obstacles pour d'autres applications.

Chapitre 3: Procédures expérimentales

3.1. Introduction

Dans la première partie de ce travail on va procéder à une élaboration d'un échantillon de charbons actifs. Les grignons d'olive sont parfaitement adaptés à cet effet vu leur abondance dans notre pays ainsi que leur faible coût.

La préparation des charbons actifs peut se faire soit par activation chimique ou physique, cette dernière a été adoptée pour la réalisation de notre travail en raison de ses avantages : l'activation physique est rentable car elle nécessite moins de produits chimiques, ce qui la rend économiquement viable pour une production à grande échelle, elle est également plus respectueuse de l'environnement, réduisant l'utilisation et l'élimination de produits chimiques potentiellement nocifs, en plus, le processus est plus simple à mettre en œuvre et offre une flexibilité dans le contrôle des conditions d'activation, permettant d'optimiser les propriétés en fonction des applications spécifiques.

Dans l'ensemble, l'activation physique offre une méthode rentable, respectueuse de l'environnement et polyvalente pour produire du charbon actif.

La seconde étape de cette étude consiste à caractériser la porosité des échantillons élaborés par la détermination de quelques propriétés.

Finalement, Nous allons aussi présenter quelques modèles empiriques concernant les isothermes d'équilibre dans un réacteur batch et de l'adsorption sur colonne.

3.2. Préparation de l'adsorbant

3.2.1. Broyage et tamisage

Les grignons d'olives proviennent de « Tipaza ». Ils ont été reçu partiellement concassé et ils ont subi aucun traitement chimique. Les grignons d'olives sont lavés plusieurs fois avec de l'eau chaude puis à l'eau distillée et ce pour éliminer les débris collés et la matière grasse. Par la suite, ils sont séchés dans une étuve pendant 48 heures à une température de 105°C avec une perte de poids d'environ 15-20%.

Après cette étape, les grignons d'olives sont broyés dans un broyeur pour diminuer leur taille.

Le produit obtenu après le broyage est tamisé dans un tamiseur pour obtenir des coupes granulométriques différentes variant de 0.2 à 2 mm.

3.2.2. Elaboration du charbon actif

Pour la fabrication de tous nos charbons activés nous avons choisi l'activation physique en deux étapes : la pyrolyse, puis l'activation physique au moyen de N_2 + vapeur d'eau.

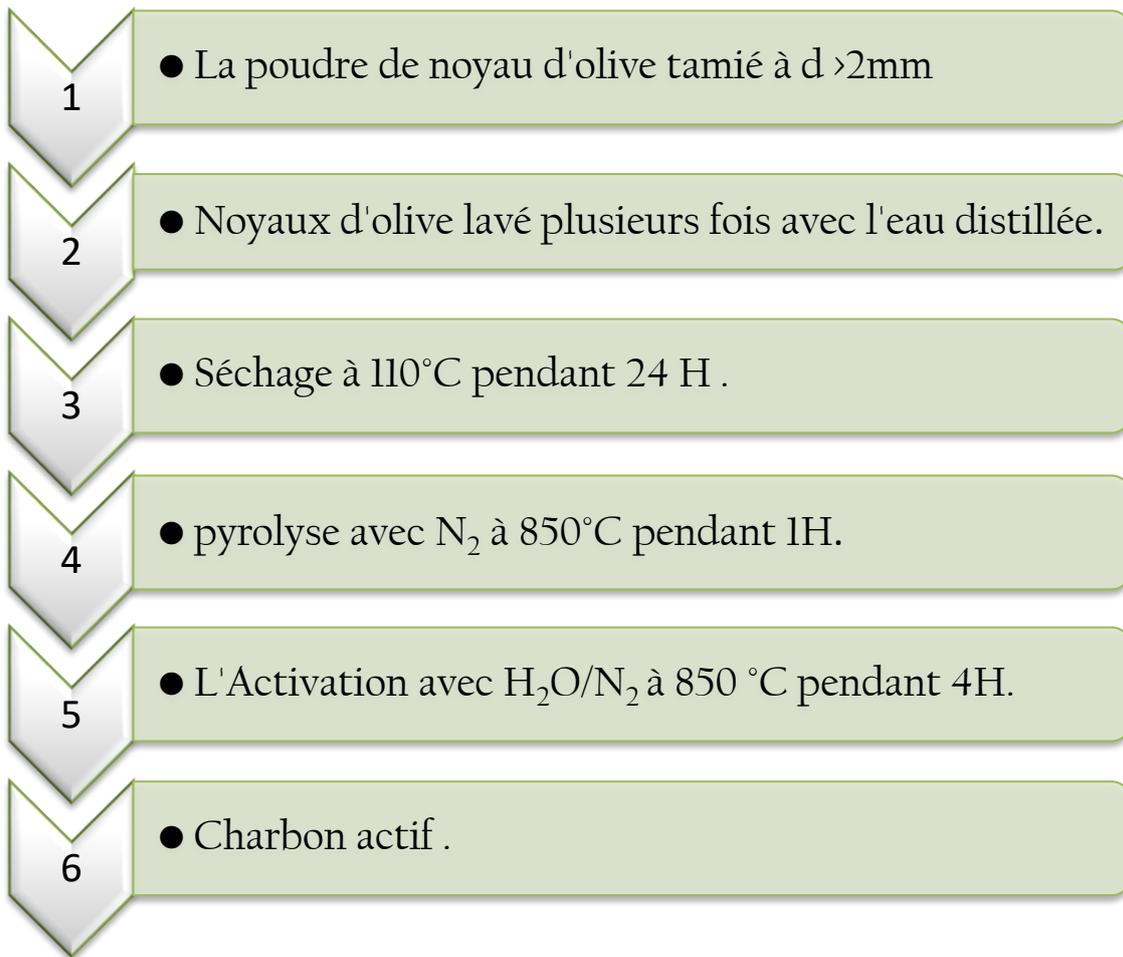


Figure 3.1 : Schéma de fabrication d'un charbon activé.

3.2.2.1. Pyrolyse

Les noyaux d'olives sont calcinés dans un four tubulaire de type NABERTHERM RT50-250/13 pour un palier de 850°C pendant 1h. Cette étape conduit à la création des pores dans la surface de charbon.

Conditions générales de la pyrolyse utilisée dans ce travail :

- Vitesse de chauffage : Entre 11 et $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- Débit d'azote : Entre 0.2 et $0.29\text{ L}/\text{min}$
- Température de la pyrolyse : 850°C

3.2.2.2. Activation

Pour réaliser une activation physique avec $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ on utilise le montage représenté dans la **figure 3.1**. Un échantillon d'environ 40g du pyrolysât est placé dans une cuvette tubulaire, introduite dans un four tubulaire. Une fois la nacelle dans le four et le système isolé, on passe

un courant d'azote pendant 15 minutes à température ambiante. Le système est ensuite chauffé à jusqu'à la température d'activation choisie.

Conditions générales de l'activation à la vapeur d'eau et au N_2 :

- Vitesse de chauffage : Entre 11 et 15°C/min
- Débit de N_2 : Entre 0.2 et 0.29 L/min
- Température dans l'évaporateur : 250°C
- Débit de vapeur d'eau : 0.0025 L/min
- Température d'activation : 850°C
- Le temps d'activation 4h

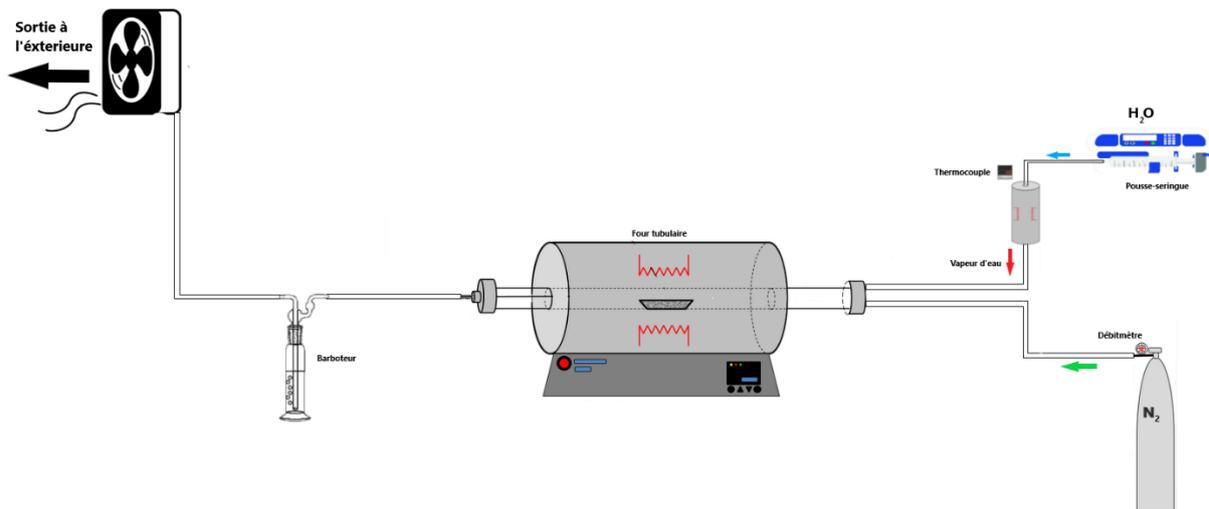


Figure 3.2: Représentation schématique du montage utilisé pour les deux procédés du pyrolyse et d'activation.

3.2.3. Séchage

Le charbon actif est ensuite séché à une température de 105°C pendant 24 h à l'aide d'une étuve.

3.3. Caractérisation du charbon actif

3.3.1. Indice d'iode

L'indice d'iode (mg/g) est le mg d'iode adsorbé par gramme de charbon dans une solution aqueuse avec une normalité d'iode de 0,02 N. Il caractérise les régions accessibles Particules de toute taille supérieure ou égale à la taille moléculaire de l'iode, en particulier les micro- De petites particules responsables du goût et de l'odeur peuvent pénétrer dans les micropores.

Le programme utilisé est Méthode du Centre d'Etude de Duchet, adaptée de la méthode et norme CEFIC 1989 AWWA B 600-78.

Pour préparer la solution d'iode de 0.02N :

- On Pèse 3.32 g d'iodure de potassium pour préparer une solution d'iode 0,02N Cristalliser KI et dissoudre dans une certaine quantité d'eau. Nous avons ensuite également pesé 2.53 g d'iode I₂ et ajouter une pastille à la fois à la solution précédente à l'aide d'un entonnoir et remuer 24 heures. Après agitation, l'iode est complètement dissous et dissous jusqu'au trait avec de l'eau distillée (1L).

Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0.1N :

- On pèse 24.817g de Na₂S₂O₃ , 5H₂O et introduit dans une fiole jaugée de 1000ml et on ajoute l'eau distillé jusqu'à la dissolution du sel. On complète au trait de jauge et comme ça notre solution et prête.

procédure expérimental

Dans un bécher de 100 ml, on pèse 0.2 g de notre charbon actif qui a déjà sécher dans un étuve pendant 24 h à 115°C.

Puis on ajoute avec une pipette 20 ml de solution d'iode à notre charbon et on agite pendant 4 à 5 min.

Ensuit on filtre ce dernier avec une pompe sous vide avec papier filtrat et on prélève 10 ml de filtrat qui l'on met dans un Erlenmeyer.

A partir à la burette, on verse du thiosulfate de sodium dans l'Erlenmeyer contenant le filtrat jusqu'a la décoloration totale de la solution, soit V_n le volume en ml de thiosulfate juste nécessaire.

La quantité d'iode adsorbée (mg/g) est donné par la relation suivante:

$$Id = \frac{\left(c_0 - \frac{c_n \cdot V_n}{2V_{I_2}}\right) \cdot M_{I_2} \cdot V_{CA}}{m_{CA}} \dots \dots \dots \text{équation 4}$$

Avec :

v_n : Le volume de thiosulfate de sodium (en ml)

c_n : La concentration de thiosulfate de sodium (0,1 mol /l)

c_0 : La concentration de la solution initiale d'iode (0,02mol/l)

v_{I_2} : Le volume d'iode dosé (10ml)

M_{I_2} : La masse molaire de l'iode (253,81 g/mol)

$V_{CA} = V_{ads}$: Le volume d'adsorption (charbon actif) (20ml)

m_{CA} : La masse de charbon actif (en g)

Nous avons fait une comparaison entre notre charbon actif (A) et un charbon référence (B) et nous avons obtenu ces résultats qui représentent dans le tableau suivant :

Tableau 3.1: Représente les résultats de l'indice d'iode

Les échantillons	Vég=Vn (mL)	Indice d'iode (mg/g)
A	0.1	2525.41
B	0.6	2461.95

D'après le résultat de l'indice d'iode, le charbon activé a une structure microporeuse développée de 2525.41 mg/g. La distribution de la taille des pores indique que la texture du charbon actif est constituée principalement de micropores, il peut être un excellent adsorbant pour les molécules organiques de petites tailles.

Il ressort de la littérature que les charbons actifs qui ont un indice d'iode supérieur à 950 mg/g ont un pouvoir d'adsorption de petites molécules telles que celles qui sont responsables des goûts et des odeurs (Mamane et al. 2016). De telles valeurs constituent un bon indicateur pour l'obtention de charbon activé de très bonne qualité et confirme que la poudre de noyaux d'olive a un pouvoir adsorbant intéressant aussi.

3.3.2. Diffractométrie de rayons X (DRX)

A. Principe

La diffractométrie de rayons X est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière [52]. Elle permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

B. Méthode

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes ; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence ; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Å), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X [54].

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \dots\dots\dots\text{équation 5}$$

Avec :

d: distance interréticulaire en hkl, la distance entre deux plans cristallographiques ;

θ : angle d'incidence des Rayons X ;

n: ordre de réflexion (nombre entier) ;

λ : longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 1.54181 \text{ \AA}$)

Les résultats de diffraction des rayons X des différents charbons actifs, l'un obtenu par l'activation CAP et l'autre de référence CAR représentés sur la **figure 3.2**.

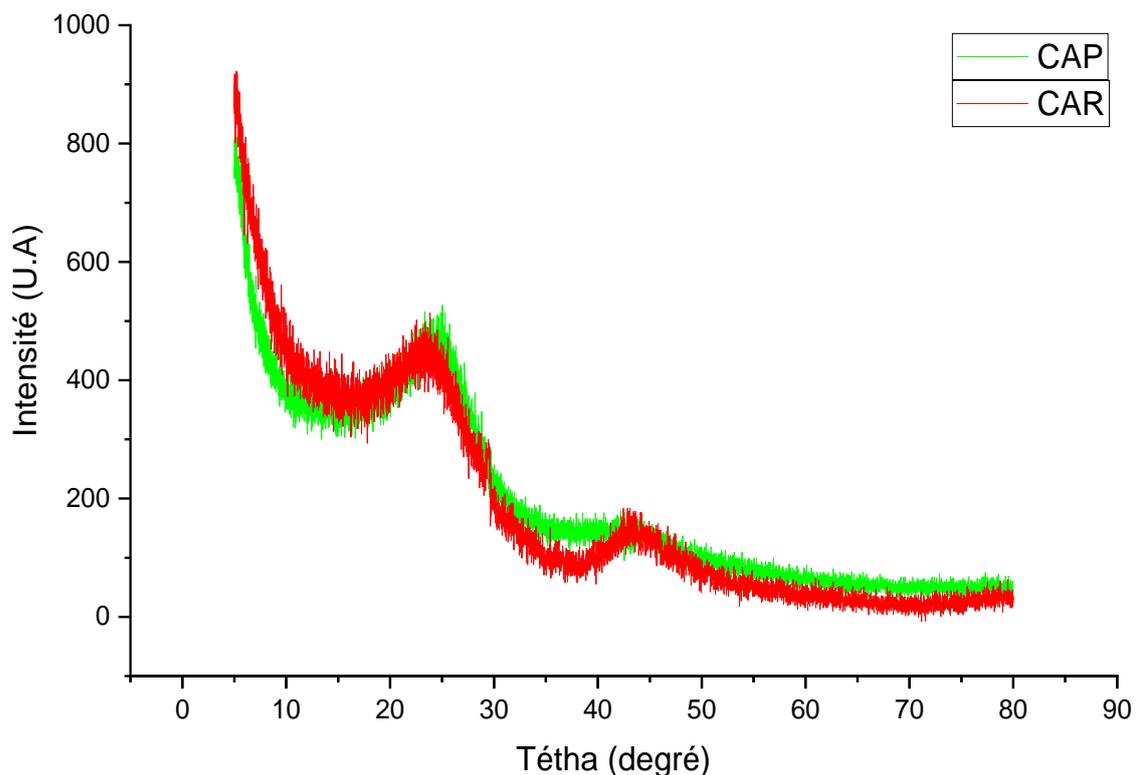


Figure 3.3: Diagrammes de diffraction des rayons X du charbon actif de référence et de charbon actif préparé.

Les diagrammes de diffraction présentent un pic à 24° qui est attribué à la présence de la cellulose native, les diagrammes de diffraction de différents charbons actifs montrent presque la même allure et présentent les mêmes pics de diffraction à 25 et 45 ° qui sont attribués respectivement à la présence du carbone / graphite et l'hémicellulose déshydratée [55].

D'autre ce déplacement du pic principal de de 24 à 25° et l'apparition d'un pic à 45° montre que le processus d'activation a été bien réalisé.

3.3.3. Détermination du point de charge nulle pH_{pzc}

Le pH_{pzc} est défini comme étant le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du charbon actif. L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH_{pzc} de la surface de l'adsorbant utilisé.

Procédure expérimental :

On fait un titrage avec deux solutions HNO₃ et NaOH pour déterminer le pH et pour tracer la courbe $Q = f(\text{pH})$ c'est-à-dire la charge de surface Q en fonction du pH des solutions.

D'abord on prélève 100 ml d'eau distillée dans un bécher puis on ajoute 0.5 g de notre charbon actif, d'autre coté on remplit la burette par la solution d'acide nitrique HNO₃ (0.01M) déjà préparée, on détermine le pH initial de charbon actif + eau distillée, ensuite on dose ce dernier avec l'HNO₃ goutte à goutte, et pour chaque 3 ml, on mesure le pH jusqu'à la stabilisation totale de la valeur de pH.

On fait les mêmes étapes pour la solution d'hydroxyde de sodium NaOH (0.01M).

On a déterminé ces résultats de pH et de Q d'après la loi suivante :

$$Q = (C_a - C_b + [OH^-] - [H^+])/m \dots\dots\dots\text{équation 6}$$

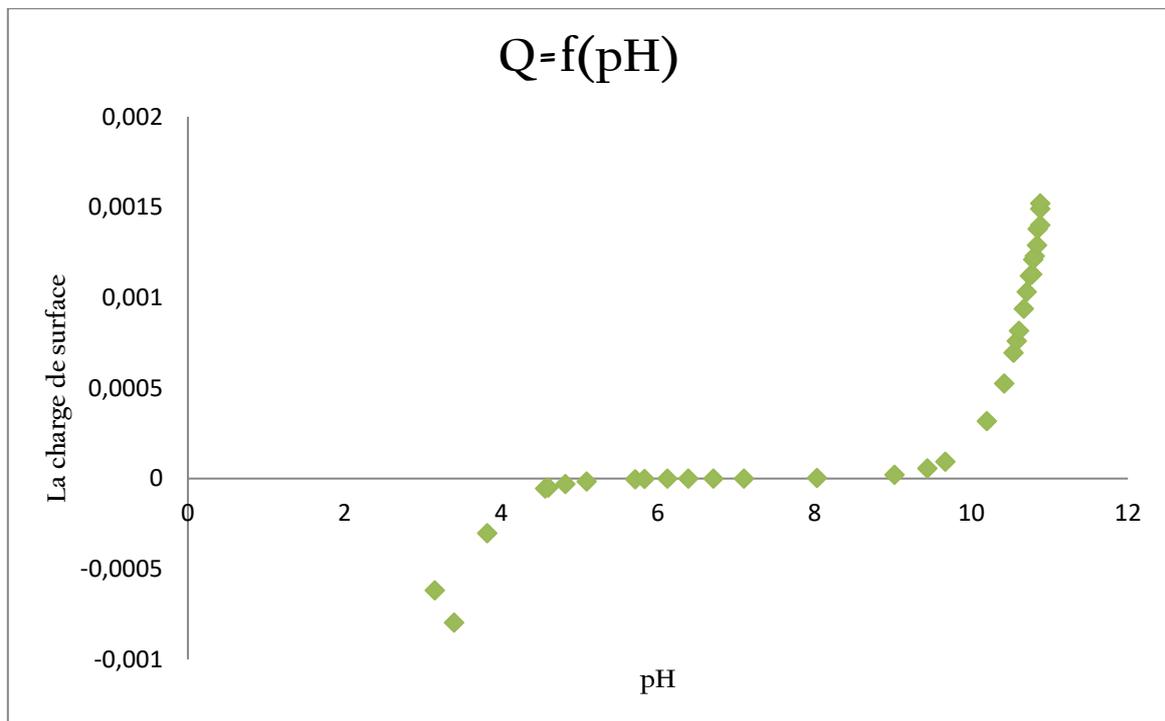


Figure 3.4: Représente la charge de surface Q en fonction de pH.

Le pHPzc du charbon préparé est de 6.9 et le pH de milieu est 7.13, on remarque que la valeur du pH de soluté inférieur au pHPzc (pH < pHPzc), la surface du charbon étant chargée négativement. Et à pH de soluté supérieur au pHPzc (pH > pHPzc), la surface du charbon étant chargée positivement, Ces valeurs de pHPzc obtenus nous indiquent si l'adsorption est favorisée ou pas.

Si la substance à éliminer est chargée négativement, à pH du soluté inférieur au pHPzc, il y a répulsion. Donc, une diminution de la capacité d'adsorption en résulte par contre à pH du soluté supérieur au pHPzc, il y a attraction et par conséquent augmentation de la capacité d'adsorption et l'inverse si la substance à éliminer est chargée positivement.

3.4. Essais de l'adsorption du colorant sur le charbon actif

3.4.1. Choix de l'adsorbat

Le méthyle orange :

Le méthylorange (MO) autrement appelé L'hélianthine est un indicateur coloré utilisé en chimie pour les dosages acido-basique sa formule chimique est $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$ lorsqu'il est sous forme de sel.

Le couple acide-base correspondant est $C_{14}H_{14}N_3O_2S - OH / C_{14}H_{14}N_3O_3S - O -$.

Le pKa de ce couple est 3.39.

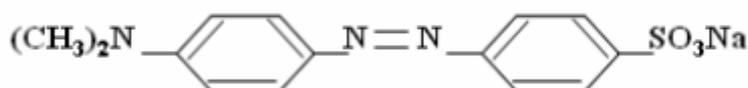


Figure 3.5: structure chimique de méthyle orange (MO)

Les propriétés physico-chimiques du méthyle orange sont regroupées dans le tableau :

Tableau 3.2: Propriétés physico-chimique du colorant azoïque méthyle orange [56]

Paramètre	Méthylorange
Noms chimiques	Acide 4-, benzène sulfonique (forme acide) 4-, benzène sulfonate de sodium (sel de sodium)
Nombre de CAS	547-58-0
Indice de couleur (CI)	CI Acid Orange 52
Formule chimique	$C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	327,33
λ_{max}^a (nm)	463
pK_a^b	3,30
Solubilité dans l'eau à 20 °C ($g \cdot L^{-1}$)	5,20
Taille moléculaire ^c (Å^3)	$14,38 \times 6,56 \times 4,04$

3.4.2. Détermination du courbe d'étalonnage

Pour le composant étudié, nous avons utilisé une solution mère de concentration donnée 1000 mg/ L au pH du milieu, à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives, une série de solutions filles de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant l'absorbance (A), au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration (C_0) et qui obéit à la relation de BEERLAMBEET.

$$A = \epsilon \cdot L \cdot C \dots\dots\dots \text{équation 7}$$

A: l'absorbance.

ϵ : coefficient d'extinction.

L: longueur de la cuve en (cm).

Les quantités de colorant adsorbé (mg/g) sont déduites des absorbances de la solution initiale et de la solution finale surnageante.

Le spectre d'absorption en UV-visible a été obtenu par un balayage spectral sur un spectrophotomètre Shimadzu uv-1280, entre 400 et 800 nm, d'une solution de colorant à 10 mg/L. Ce spectre montre bien la longueur d'onde du maximum d'absorption de 463 nm.

Tableau 3.3: Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du Méthyle Orange ($\lambda_{\text{max}} = 463 \text{ nm}$)

Co (mg/l)	1	2	5	7	10
Abs	0.098	0.168	0.36	0.515	0.738

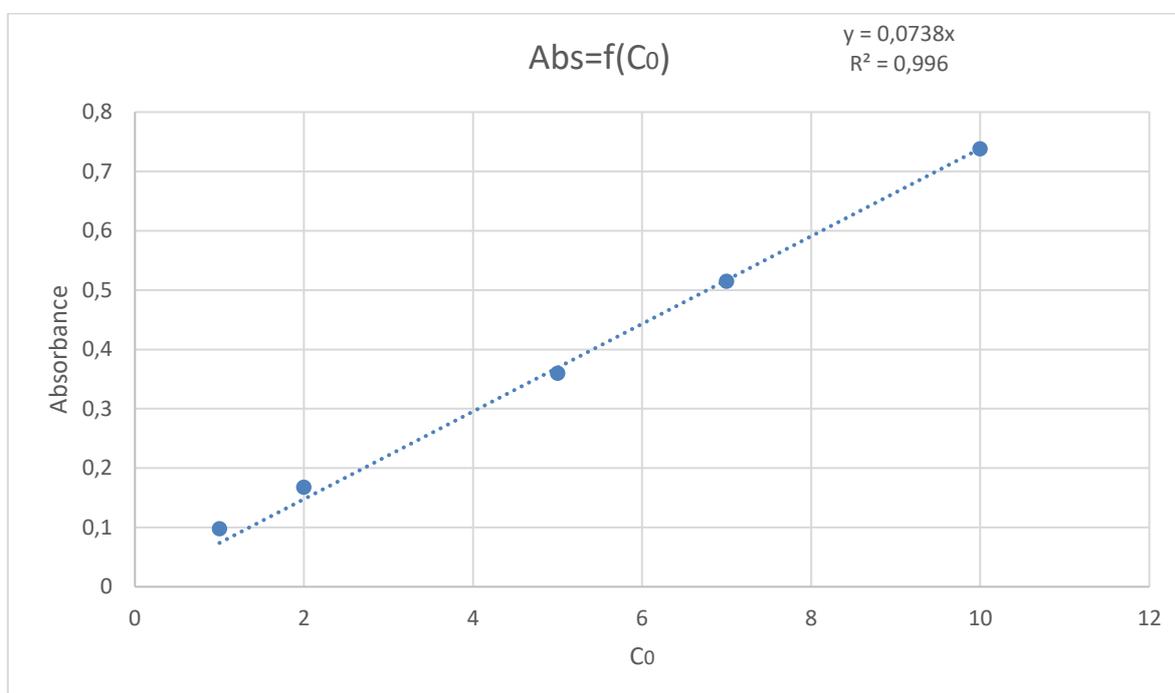


Figure 3.6: courbe d'étalonnage du méthyle orange.

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration de l'orange de méthylène avec un coefficient de régression R^2 , cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution donnée.

3.4.3. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été obtenues par la technique de l'équilibre discontinu Batch. 100 mg de charbon actif de noyaux d'olive ont été pesés et placés dans des erlenmeyers, puis ceux-ci ont été remplis avec 25 ml de solutions aqueuses de Méthyl orange (pH du milieu) dont la concentration variait de 0 à 1 000 mg/l. Les mélanges ont été agités pendant 4 heures à température ambiante, filtrés et les concentrations de colorants dans le surnageant ont été déterminées.

Les échantillons ont été filtrés avant l'analyse afin de minimiser l'interférence des fines de carbone avec l'analyse. Chaque expérience a été répétée dans des conditions identiques. La quantité d'adsorption à l'équilibre, q_e (mg/g), a été calculée comme suit :

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) * V}{w} \dots\dots\dots \text{équation 8}$$

Où C_0 et C_e (mg/l) sont les concentrations du colorant dans la phase liquide, respectivement au moment de l'adsorption initiale et de l'adsorption à l'équilibre. V est le volume de la solution et w est la masse d'adsorbant sec utilisée (g).

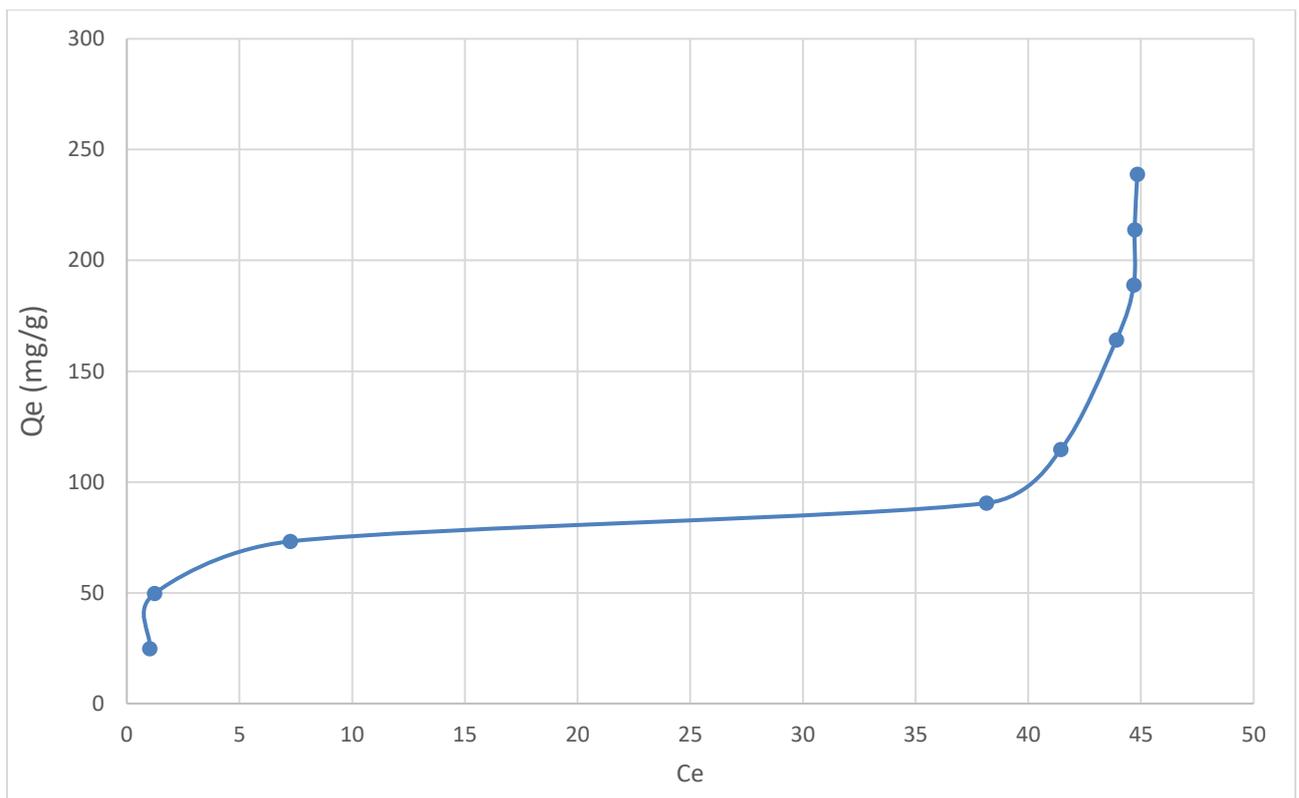


Figure 3.7: Isotherme d'adsorption du Méthyle Orange.

L'isotherme d'adsorption de méthyl orange sur le charbon actif préparé peut s'approcher du type S.

Entre les concentrations d'équilibre de 0 à 48 ppm, la courbe a montré une valeur relativement constante d'adsorption à environ 75 mg/g. Cela indique une vitesse d'adsorption lente pour cette plage de faibles concentrations initiales.

Cependant, à partir de 48 ppm, la courbe présente une augmentation exponentielle de l'adsorption jusqu'à atteindre une valeur d'environ 250 mg/g à 56 ppm. Cette augmentation abrupte indique une capacité d'adsorption accrue du charbon actif à des concentrations plus élevées de méthyl orange. Il est possible que cette augmentation exponentielle soit due à la disponibilité accrue de sites d'adsorption ou à une interaction plus favorable entre le charbon actif et le colorant à mesure que la concentration en méthyl orange augmente.

Il est important de noter que la capacité d'adsorption maximale de 250 mg/g semble être atteinte à une concentration d'environ 56 ppm, car la courbe atteint un plateau à ce niveau. Cela suggère que les sites d'adsorption du charbon actif sont progressivement saturés à mesure que la concentration en méthyl orange augmente au-delà de ce point.

3.4.3.1. Modélisation

La partie monocouche de l'isotherme obtenue est modélisée par les équations de Langmuir et de Freundlich représentées sur les **figure 3.7** et **3.8** respectivement. Les résultats d'adsorption ont été traités à l'aide de la relation de Langmuir linéaire avec ces constantes K_L (L/mg) et b (mg/g) obtenues à partir des pentes et ordonnées à l'origine sur les figures ainsi que pour la relation linéaire de Freundlich avec ces constantes K_F et n .

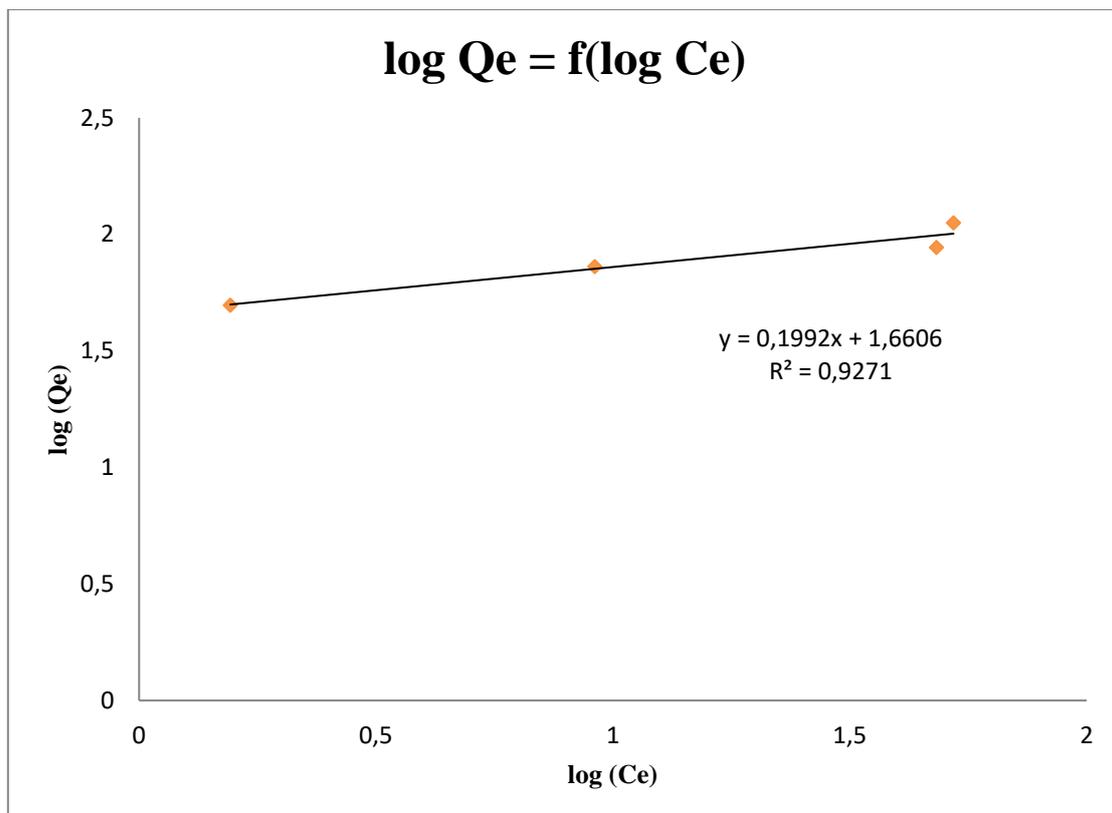


Figure 3.8: Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du Méthyle Orange.

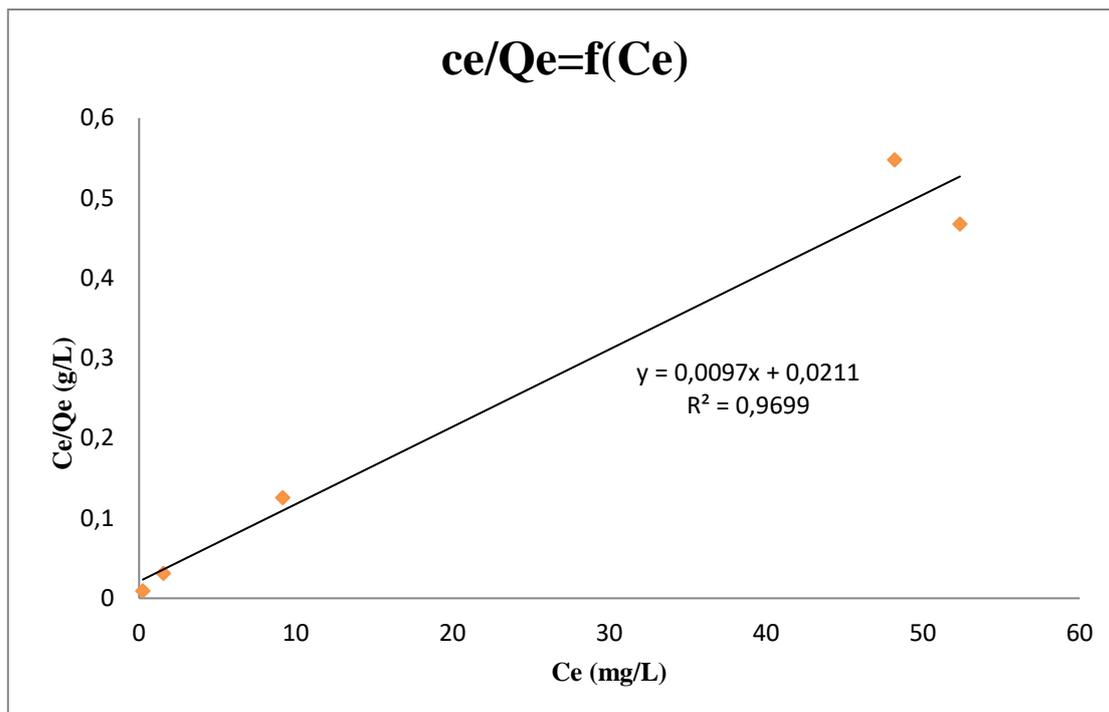


Figure 3.9: Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Méthyle Orange.

Tableau 3.4: Constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du Méthyle Orange.

	Le méthyle orange		Le méthyle orange
Equation de Langmuir	$y = 0,005x + 0,047$	Equation de Freundlich	$y = 0,341x + 1,599$
Q_{max} (mg/g)	245	n	3
K_L (L/mg)	0,011	K_F(mg/g)	33.11
R^2	0.9699	R^2	0.9271

Modèle de Langmuir

Lors de la modélisation par le modèle de Langmuir, on a obtenu une constante d'adsorption (K_L) de 0,02 L/mg et une capacité maximale d'adsorption (Q_{max}) de 245 mg/g.

Les résultats obtenus à partir du modèle de Langmuir indiquent une affinité relativement élevée du charbon actif pour le méthyl orange, avec une constante d'adsorption (K_L) de 0,011 L/mg. Cela suggère que le charbon actif a une forte capacité d'adsorption du méthyl orange. De plus, la capacité maximale d'adsorption (Q_{max}) de 245 mg/g indique que lorsque tous les sites d'adsorption sont occupés, le charbon actif peut adsorber jusqu'à cette quantité maximale de méthyl orange.

Modèle de Freundlich

Lors de la modélisation par le modèle de Freundlich, on a obtenu un coefficient d'adsorption (K_F) de 33.11 mg/g et un exposant de Freundlich (n) de 3.

Les résultats obtenus à partir du modèle de Freundlich indiquent également une affinité significative du charbon actif pour le méthyl orange, avec un coefficient d'adsorption (K_F) de 33.11 mg/g. Cela suggère que le charbon actif a une capacité élevée d'adsorption du méthyl orange, de plus, l'exposant de Freundlich (n) de 3 indique une adsorption favorable et une non-linéarité du processus d'adsorption, ce qui peut être dû à l'hétérogénéité des sites d'adsorption sur le charbon actif.

3.4.4. Etude de l'adsorption sur colonne en mode dynamique

Le charbon actif en grains est utilisé sous forme de lit fixe traversé par la solution contenant le soluté. Le charbon va se saturer progressivement : la limite entre la zone saturée et celle non saturée est le front d'adsorption. La courbe de perçage correspond à l'évolution de la concentration en sortie d'un lit fixe, notée ici C , alimenté en continu par une solution de concentration C_0 (**Figure 3.9**).

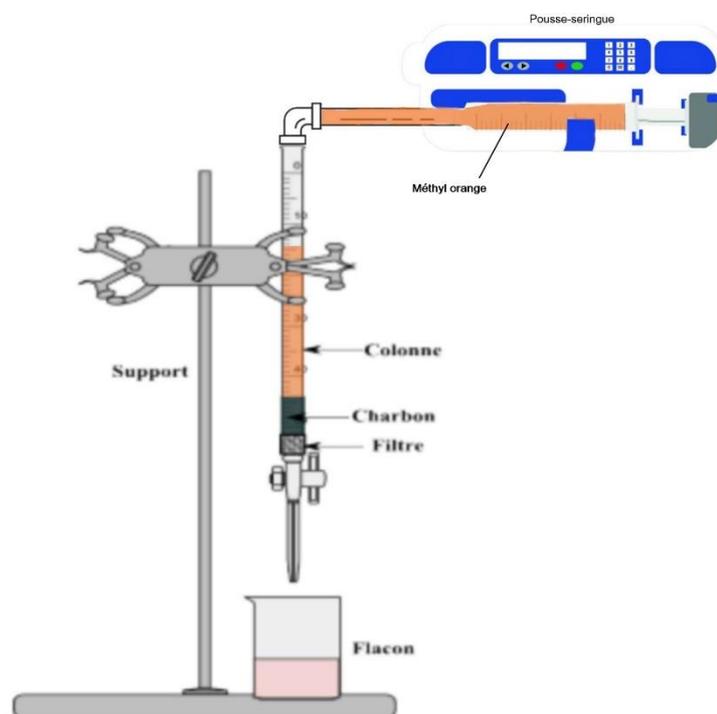


Figure 3.10: Dispositif expérimental pour l'étude de l'adsorption en mode dynamique.

La colonne est alimentée avec un débit de 10 ml/min d'une solution à 100 mg/l de méthyl orange. Les courbes de percée sont réalisées pour une hauteur de lit de charbon actif de 20 cm d'hauteur. La concentration initiale en polluant est constante à l'entrée. On prélève toutes 2 min, un échantillon à la sortie de la colonne dans un tube d'essai puis on l'analyse par spectrophotométrie visible à la longueur d'onde 463 nm. La saturation est obtenue quand l'évolution de la concentration du méthyl orange à la sortie de la colonne est très proche de la concentration initiale (C_0). Le tracé de C/C_0 en fonction du temps de prélèvement donne une courbe de percée de ce colorant présentée sur la **figure 3.10**.

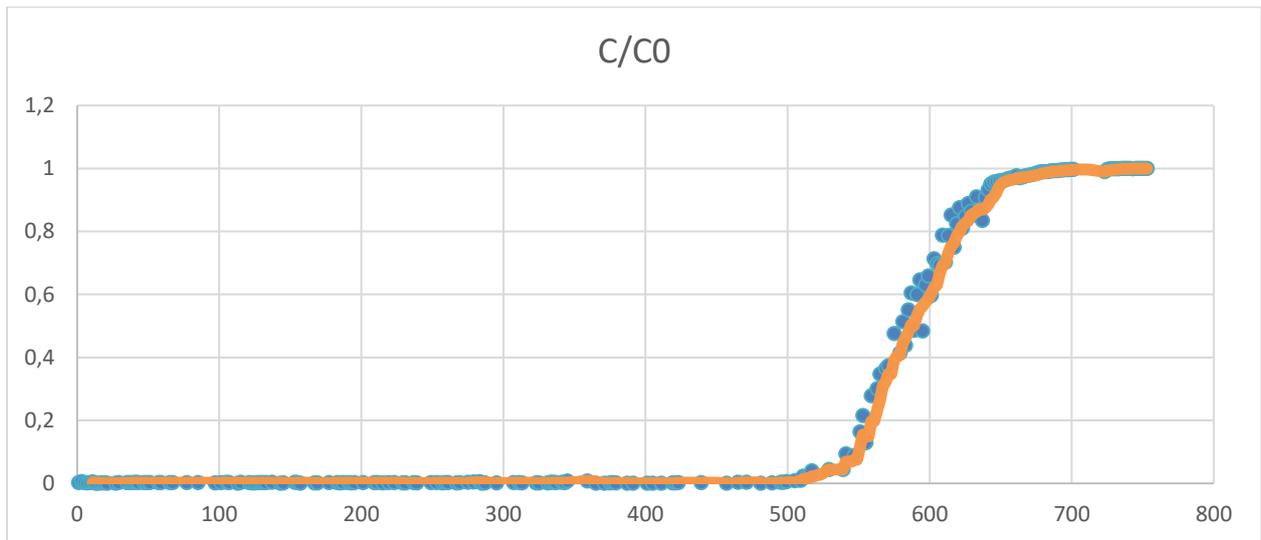


Figure 3.11: Courbe de percée obtenue sur une colonne à lit fixe de charbon actif (6.5 g) de 20 cm de hauteur pour un débit de 10 mL/min du méthyl orange.

Au début de la courbe de percée, on observe une période d'adsorption initiale d'environ 500 min où la concentration en phase effluente est relativement faible. Cela indique que le charbon actif est capable de retenir efficacement le méthyl orange, et il y a une adsorption significative du colorant par le charbon actif au début de l'expérience.

Le point de percée sur la courbe correspond au $t_p = 500$ min où la concentration du composé adsorbé dans la phase effluente commence à augmenter rapidement. Cela se produit lorsque la capacité d'adsorption du charbon actif est atteinte, et le méthyl orange commence à être élué de la colonne.

A partir du point de saturation $t_s = 700$ min où la concentration atteint un plateau, indiquant que l'adsorption du méthyl orange par le charbon actif n'est plus efficace. La concentration du composé adsorbé dans l'éluât de sortie reste relativement constante et très proche à la concentration à l'entrée avec un rapport $C/C_0 \approx 1$, ce qui suggère que l'équilibre a été atteint entre l'adsorption et la désorption du méthyl orange.

L'exploitation de cette courbe de percée nous permet de définir la capacité adsorptionnelle de notre charbon actif. Les calculs nous donne une capacité de 35,7 mg de méthyl orange/gramme de charbon.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les résultats obtenus ont démontré que la méthode d'activation physique utilisée a conduit à la production d'un charbon actif présentant des caractéristiques prometteuses en termes d'adsorption par rapport à la simplicité de l'opération.

L'indice d'iode a révélé une capacité d'adsorption élevée, tandis que le pH PZC a permis de déterminer les conditions optimales pour l'adsorption. De plus, l'analyse par DRX a confirmé la structure cristalline du charbon actif.

Les résultats de l'isotherme mettent en évidence l'efficacité de l'adsorption du méthyl orange par le charbon actif préparé et sa capacité accrue à adsorber le colorant à des concentrations plus élevées, et après l'interprétation des résultats de la modélisation, on peut conclure que le charbon actif présente une affinité élevée pour le méthyl orange, ce qui est cohérent avec les observations de la courbe d'isotherme. Les modèles de Langmuir et Freundlich confirment tous deux une adsorption efficace du méthyl orange par le charbon actif, avec des capacités d'adsorption élevées et des affinités importantes entre le charbon actif et le colorant.

L'essai d'adsorption dynamique a démontré l'efficacité du charbon actif préparé dans la capture du colorant de méthyle orange, la courbe de percée obtenue a permis d'évaluer la performance de la colonne d'adsorption et de fournir des indications sur le rendement du procédé.

Cette recherche ouvre la voie à de nombreuses perspectives d'application du charbon actif à base de noyaux d'olive dans le domaine de la dépollution de l'eau et de l'élimination de colorants organiques. De plus, elle contribue à la valorisation des déchets agricoles en proposant une méthode durable et économiquement avantageuse pour la production de charbon actif.

Une maîtrise optimale des paramètres tout au long du processus de préparation du charbon actif, de l'activation physique des noyaux d'olive à l'application d'adsorption, joue un rôle essentiel dans l'optimisation de sa capacité d'adsorption. En identifiant et en optimisant des paramètres tels que la température, le temps de réaction et la concentration des réactifs, il est possible d'améliorer considérablement les performances d'adsorption du matériau.

Une meilleure maîtrise permet d'obtenir une structure poreuse optimale, une plus grande surface spécifique et une meilleure accessibilité aux sites d'adsorption, conduisant à une capacité d'adsorption accrue. De plus, l'optimisation des paramètres d'adsorption lors de la modélisation des isothermes et l'ajustement des débits et des temps de rétention dans les essais d'adsorption dynamique permettent d'améliorer l'efficacité globale du matériau. Une telle maîtrise optimale ouvre la voie à des applications plus efficaces et durables dans le domaine du traitement de l'eau et de la réduction des polluants organiques.

Références bibliographiques

- [1] Saleem, J., Shahid, U. B., Hijab, M., Mackey, H. R., & McKay, G. (2019b). Production and applications of activated carbons as adsorbents from olive stones. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 9(4), 775–802. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00473-7>
- [2] González JF, González-García CM, Ramiro A et al (2004) Combustion optimization of biomass residue pellets for domestic heating with a mural boiler. *Biomass Bioenergy* 27:145–154. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.01.004>
- [3] Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Douglas M. Ruthven, University OF New Brunswick, Fredericton.
- [4] R. Desjardins. Le traitement des eaux. 2^{ème} édition revue et améliorée, édition de l'Ecole polytechnique de Montréal (1990)
- [5] O. Ben Belkacem, " Valorisation du marc de café dans le domaine du traitement des effluents de l'ennoblissement textile ". Mémoire d'Ingénieur, Boumerdès, 1999
- [6] Lemaire, E.F. "Adsorption sélective et diffusion de paraffines linéaires et branchées en C6 sur la zéolithe ZSM-5: influence de la transition de phase monoclinique-orthorhombique du matériau poreux sur le processus d'adsorption". Physique : Dijon (2004)
- [7] A.Mekarzia, " Utilisation du charbon actif préparé à partir du marc de café dans le traitement et l'épuration des eaux " . Thèse de Magister. Ecole Nationale Polytechnique, 2000.
- [8] Degremont, " Mémento. Technique de l'eau ." 10^{ème} édition copyright, 2005.
- [9] N. Bouziane. Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire de magister en Chimie, Université Mentouri de Constantine (2007), pp 4-5,16
- [10] <http://www.lenntech.fr/adsorption.htm> (picture)
- [11] F. Edeline, " L'épuration physico-chimique des eaux ". (Théorie et technologie, 4^{ème} Edition. CEBEDOC. SPRI). Liège, 1998.
- [12] S. MOREAU, " L'adsorption et l'environnement ". ENS, 2003.
- [13] Bellir K., Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère, (2002).
- [14] Slejko E. L. and Dekker M., Adsorption Technology; A step by step approach to process evaluation and application (Chap 2, P 37) Ed M. Dekker, New York (1985).
- [15] Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755–765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)

- [16] G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknet, V. Barthèse, M. Krimissa "Sorption isotherms: a review on physical bases, modelling and measurement", *Applied Geochemistry*, vol. 22, 294-275, (2007).
- [17] F. Almardani, Etude de l'adsorption du pesticide Bromocil sur charbon actif en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques d'origine naturelles, Thèse doctorat, Université de Poitiers, 2008, p.
- [18] M. Clause, Etude d'un procédé d'adsorption TSA (Température swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects, Thèse de doctorat, IFFI-CNAM, 2003.
- [19] N. Moussa Et M. Belhakem, "Etude par FTIR des phénomènes d'adsorption", thèse magistère, Université de Mostaganem, 2012.
- [20] N. KANIA, Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyse dans l'eau, 2010.
- [21] Gratuito, M., Panyathanmaporn, T., Chumnanklang, R., Sirinuntawittaya, N., & Dutta, A. K. (2008). Production of activated carbon from coconut shell: Optimization using response surface methodology. *Bioresource Technology*, 99(11), 4887–4895.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.09.042> ,
- [22] Benaddi, H., Rodríguez-Castellón, E., Jagiello, J., Schwarz, J. A., Rouzaud, J., Legras, D., & Béguin, F. (2000). Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. *Carbon*, 38(5), 669–674. [https://doi.org/10.1016/s0008-6223\(99\)00134-7](https://doi.org/10.1016/s0008-6223(99)00134-7)
- [23] Hashemian, S., Salari, K., & Yazdi, Z. (2014). Preparation of activated carbon from agricultural wastes (almond shell and orange peel) for adsorption of 2-pic from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1892–1900.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.009>
- [24] Baçaoui, A., Yaacoubi, A., Dahbi, A., Bennouna, C., Luu, R. P. T., Maldonado-Hódar, F. J., Rivera-Utrilla, J., & Moreno-Castilla, C. (2001). Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. *Carbon*, 39(3), 425–432.
[https://doi.org/10.1016/s0008-6223\(00\)00135-4](https://doi.org/10.1016/s0008-6223(00)00135-4).
- [25] Hazourli, S., Ziaty, M., Hazourli, A., & Mouna, C. (2007). Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif-exemple des noyaux de dattes.
- [26] M. Hemati, L'adsorption industrielle, INP. ENSIACET. A7, cours in p encaset.
- [27] R. C. Bansal, J. B. Donnet, F. Stoeckli, «Active Carbon», Marcel Dekker, New York, (1988)
- [28] Rouquerol F, *Technique de l'ingénieur*, 3645-1 (1985)
- [29] M.M Dubinin, *Chem.*, 57,603 (1960).

- [30] Matatov-Meytal, Y. Et Sheintuch, M. Catal. Fiber. cloth. Appl Catal:A General.23-116 (2002).
- [31] Ma Elena Fernandez Ibañez Thèse l'Université de Granada (2002).
- [32] Ljubisa R. Radovic, Carlos Moreno-Castilla, Jose Rivera-Utrilla. Chemistry and Physics of Carbon; A series of Advances; volume 27; 4; 227-405.
- [33] MATTSON J.S, MARK H.B,-New York, Marcel DEKKER, Inc. (1971).
- [34] BOEMH. P, VOLL M carbon, 8, 228 (1970).
- [35] BOEHM. P, VOLL M carbon, , 9,473 (1971).
- [36] POLANIA-L., A., PAPIRER, E., DONNET, J.B. et DAGOIS, G. Carbon 31 (3) : 473-479 (1993).
- [37] Bansal ,RC, Donnet,J.B, Stoeckli,F,1988,Active Carbon ,New York, Marcel Decker.
- [38] H.Guedidi Ben Slama, Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques 2015
- [39] E. Soltes and T. Elder. Pyrolysis, in Organic Chemicals from Biomass. CRC press, Boca Raton, FL, 1981.
- [40] Molecular Cell Biology, Second Edition. J Darnell, H. Lodish, D. Baltimore.1990, Scientific American Books, Distributed by W.H. Freeman and Company.
- [41] C.E. Byrne and D.C. Nagle. Carbon 35, N°2 (1997) 267-273.
- [42] E. Fernandez1, T.A. Centeno, F. Stoeckli. Ads. Sci. & Tech. Vol.19, 8, (2001) 645-53..
- [43] Chenine, M., Préparation et caractérisation d'un charbon actif issu d'un déchet de café par voie chimique (effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master, université Kasdi Merbah Ouargla, 2012, p.9-10
- [44] Rodríguez-Gutiérrez, G., Rubio-Senent, F., Lama-Muñoz, A., García, A., & Fernández-Bolaños, J. (2014). Properties of Lignin, Cellulose, and Hemicelluloses Isolated from Olive Cake and Olive Stones: Binding of Water, Oil, Bile Acids, and Glucose. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 62(36), 8973–8981. <https://doi.org/10.1021/jf502062b>
- [45] González JF, González-García CM, Ramiro A et al (2004) Combustion optimisation of biomass residue pellets for domestic heating with a mural boiler. Biomass Bioenergy 27:145–154. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.01.004>
- [46] Rodríguez G, Lama A, Rodríguez R et al (2008) Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds. Bioresour Technol 99:5261–5269. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.027>

- [47] Matos M, Barreiro MF, Gandini A (2010) Olive stone as a renewable source of biopolyols. *Ind Crop Prod* 32:7–12. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.02.010>
- [48] Romero-García JM, Niño L, Martínez-Patiño C et al (2014) Biorefinery based on olive biomass. State of the art and future trends. *Bioresour Technol* 159:421–432. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.062>
- [49] Budinova, T., Ekinci, E., Yardim, F., Grimm, A., Björnbom, E., Minkova, V., & Goranova, M. (2006). Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation. *Fuel Processing Technology*, 87(10), 899–905. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.06.005>
- [50] Aziz, A., Ouali, M. S., Elandaloussi, E. H., De Ménorval, L., & Lindheimer, M. (2009). Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1), 441–447. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.117>
- [51] Saleem, J., Shahid, U. B., Hijab, M., Mackey, H. R., & McKay, G. (2019). Production and applications of activated carbons as adsorbents from olive stones. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 9(4), 775–802. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00473-7>
- [52] Martín-Lara, M. Á., Rico, I. L. R., De La Caridad Alomá Vicente, I., García, G., & De Hoces, M. C. (2010). Modification of the sorptive characteristics of sugarcane bagasse for removing lead from aqueous solutions. *Desalination*, 256(1–3), 58–63. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.02.015>
- [53] Belhalfaoui, B., Aziz, A., Elandaloussi, E. H., Ouali, M. S., & De Ménorval, L. (2009). Succinate-bonded cellulose: A regenerable and powerful sorbent for cadmium-removal from spiked high-hardness groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1–3), 831–837. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.021>
- [54] Laid Bouchaala, Nabil Charchar, and A Gherib. Ressources hydriques : traitement et réutilisation des eaux usées en algérie. *Algerian journal of arid environment*, 7(1) :84-95, 2017.
- [55] Chahrazed Djilani, Rachida Zaghoudi, Ali Modarressi, Marek Rogalski, Faycal Djazi, and Abdelaziz Lallam. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chemical Engineering Journal*, 189 :203-212, 2012.
- [56] Alaounia Nadjette/Dégradation photocatalytique de polluants organiques (Méthyle orange, Pentachlorophénol et Acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode solgel/ Université BADJI MOKHTAR-ANNABA/Faculté des Sciences de l'Ingénieur /Département de Génie des Procédés/Memoire de MAGISTER/Année 2009.