



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ECHAHID HAMMA LAKHDAR, EL OUED



FACULTE DE LA TECHNOLOGIE

Département de Génie des Procédés et Pétrochimie

Mémoire de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Industrie pétrochimique

Spécialité : Génie de Raffinage

Thème

**Préparation du charbon actif à partir de coques
cacaahuètes**

Présenté par :

✚ BEY Karima

Soutenu publiquement le : **13/06/2022**

Devant le Jury composé de :

Mr BELGHITH Med Yazid	Président	M.C.A	Université d'El Oued
Mr BOUDOUH Issam	Examineur	M.C.A	Université d'El Oued
Me LAMI Nassima	Encadreur	M.A.A	Université d'El Oued

Année universitaire 2021 - 2022

Remerciements

*Nous voudrions présenter nos remerciements à notre encadreur **Dr. LAMI NASIMA**. Nous voudrions également lui témoigner notre gratitude*

Pour sa patience et son soutien qui nous a été précieux afin de mener notre travail à bon port.

*Nous remercions aussi Mlle. **Nour ElHouda** et Mlle. **Asma**, Ms **Abdelkader** pour leur Encouragement et leur aide à la cour de la réalisation de ce travail.*

*Nous remercions également le responsable du laboratoire **Dia Wahida et Karoui Radja***

En guise de reconnaissance, Nous tiens à témoigner nos sincères remerciements à Toutes les personnes qui ont contribués de près ou de loin au bon déroulement de notre Mémoire de fin d'étude et à l'élaboration de ce modeste travail.

Nous remercions aussi Les Membre de Jury,

Enfin, Nous n'oserions oublier de remercier tout le corps professoral d'Université D'ELOUED, Spécialement les Enseignants de Spécialité de raffinage pour le travail énorme qu'il effectue pour nous créer les conditions les plus favorables pour le déroulement de nos études.

Dédicace

Je dédie ce travail a,

*Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son
Soutien, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes
sentiments et de mon éternelle gratitude.*

*Mon père, qui peut être fier et de privations pour m'aider à avancer
Dans la vie.*

Mes sœurs et frères, Pour leur appui et leur encouragement.

A Mes Collègues de spécialité raffinage

A Mes enseignants.

*Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de
votre soutien infailible.*

Merci d'être toujours là pour moi.

Résumé :

Récemment, de nombreux chercheurs ont prouvé la capacité des déchets et des sous-produits de l'agriculture comme des matériaux adsorbants ou à éliminer de nombreux types de polluants y compris les hydrocarbures, en raison de leur faible coût et de leur abondance dans la nature.

Dans ce travail nous avons préparé des matériaux actifs, à partir des résidus de l'agriculture qui ont été activés chimiquement par différents acides (H_3PO_4 , H_2SO_4 et HNO_3). Des caractérisations physico-chimiques (MEB, DRX et FTIR) des charbons actifs préparés ont été effectuées montrant leurs structure amorphe riches en carbones avec le changement de porosité en passant du brut au activé.

Mots clés : résidus de l'agriculture, charbon actif, porosité, surface spécifique.

Abstract:

Recently, many researchers have proven the ability of agricultural wastes and by-products as adsorbent materials or to remove many types of pollutants including hydrocarbons, due to their low cost and abundance in nature.

In this work we have prepared active materials, from agricultural residues that have been chemically activated by different acids (H_3PO_4 , H_2SO_4 and HNO_3). Physico-chemical characterizations (MEB, DRX and FTIR) of the prepared activated carbons were carried out showing their amorphous structure rich in carbon with change of porosity passing from crude to activated.

Keywords: agricultural residues, activated carbon, porosity, specific surface.

ملخص :

في الآونة الأخيرة، أثبت العديد من الباحثين قدرة المخلفات الزراعية والمنتجات الثانوية كمواد ممتصة أو على إزالة العديد من أنواع الملوثات بما في ذلك الهيدروكربونات، بسبب انخفاض تكلفتها ووفرة في طبيعتها.

في هذا العمل، قمنا بإعداد مواد فعالة، من المخلفات الزراعية التي تم تنشيطها كيميائياً بواسطة أحماض مختلفة (H_3PO_4 و H_2SO_4 و HNO_3)

تم إجراء التوصيفات الفيزيائية والكيميائية (MEB و DRX و FTIR) للكربون النشط المحضر التي بينت هيكلها غير المتبلور الغني بالكربون مع تغير في المسامية تنتقل من الخام إلى المنشط.

الكلمات المفتاحية: المخلفات الزراعية، الكربون المنشط، المسامية، السطح النوعي.

Liste d'abréviation :

- MEB : microscopie électronique à balayage
- DRX : analyse par diffraction des rayons X
- FTIR : la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier
- MOF : matières organiques fermentescibles
- DDT : dichloro Diphényl Trichloro éthane
- BTEX : le Benzène, le Toluène, l'Ethyl benzène et les Xylènes.
- HAP : les hydrocarbures aromatiques polycycliques
- CA : le charbon actif
- CAC : le charbon actif commercial
- CAP : les charbons actifs en poudre
- CAG : les charbons actifs en grains
- EDX : la microanalyse par énergie dispersive de rayons X
- EDS : la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
- pH : le potentiel hydrogène.
- q_e : la quantité adsorbée sur le charbon actif par g de charbon actif (mol).

Liste des figures

Figure (I.1) : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	12
Figure (I.2) : classification Isothermes d'adsorption.....	13
Figure (I.3) : représentation schématique d'une liaison β (1 \rightarrow 4) de glucose (cellulose).....	22
Figure (I.4): structure de la cellulose dans la paroi cellulaire des plantes. Plusieurs molécules de cellulose forment des micelles regroupées en microfibrilles	22
Figure (I.5) : structure de l'hémicellulose. Les unités de glucose sont représentées en rose et quelques exemples de bifurcations des différents sucres en bleu.....	23
Figure (I.6) : Structure et interconnexions des polymères majoritaires dans la paroi de cellules végétales.	23
Figure (I.7) : Structure d'une molécule de lignine avec les liaisons covalentes formées entre différents groupes phénoliques. Les atomes soulignés en rouge sont liés à d'autres groupes	24
Figure (I.8) : Schéma de fabrication d'un charbon actif avec les traitements d'oxydation et de préoxydation.	29
Figure (I.9) : Représentation schématique des différents types de pores	30
Figure (II.1): (a) plante de cacahuètes, (b) fruits d'arachide, (c) les coquilles d'arachides	35
Figure (II.2): des coquilles d'arachides séchées.	36
Figure (II.3): Spectre <i>IR</i> de matériau brut	40
Figure (II.4): Spectre <i>IR</i> des charbons actifs préparés.....	41
Figure (II.5): Diagrammes de diffraction des rayons X du matériau brut et de différents charbons actifs préparés.....	43
Figure (II.6): Image <i>MEB</i> de l'échantillon brut.....	44
Figure (II.7): Spectre <i>EDS</i> de l'échantillon brut.....	44
Figure (II.8): Image <i>MEB</i> des charbons actifs.....	45
Figure (II.9): Spectre <i>EDS</i> des charbons actifs.....	46

Liste des tableaux

Tableau (I.1) : caractéristiques des principaux adsorbants industriels 18
Tableau (I.2) : Facteurs ayant une influence sur le processus de pyrolyse. 26

Sommaire

Remercîments..... i
 Dédicace.....ii
 Résumé :.....iii
 Liste des figuresiv
 Sommairevii

Chapitre I ÉTUDE BIBLIGRAPHIQUE

I.1.GÉNÉRALITÉS SUR LA POLLUTION..... 4
 I.1.1. Introduction..... 4
 I.1.2. Définition 4
 I.1.3. Classification des termes concernant la pollution..... 5
 I.1.3.1 Classification selon l’origine de la pollution 5
 I.1.3.2. Classification selon le type de polluant 6
 I.1.4. Hydrocarbures..... 7
 I.1.4.1. Les alcanes 7
 I.1.4.2. Les hydrocarbures aromatiques 8
 I.1.4.3. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques 8
 I.1.5. Dangers des hydrocarbures 9
 I.1.5.1 Pollution de sol 9
 I.1.5.2. Pollution de l’air 9
 I.1.5.3. Pollution de l’eau 9
 I.1.6. Méthodes de traitement des eaux polluées..... 9
 I.1.6.1. Traitements physiques 10
 I.1.6.2. Traitements biologiques..... 10
 I.1.6.3. Traitements chimiques..... 10
 I.2. ADSORPTION 11
 I.2.1. Définition 11
 I.2.2. Les différents types d’adsorption..... 11
 I.2.2.1. Adsorption physique 11
 I.2.2.2. Adsorption chimique..... 11
 I.2.3. Description du mécanisme d'adsorption 12
 I.2.4. Classification des isothermes d'adsorption 12

I.2.4.1 Modélisation de L'isotherme d'adsorption	14
I.2.5. Facteurs influents sur l'adsorption.....	16
I.2.6. Principaux types d'adsorbants	16
I.2.6.1 Types de l'adsorbant.....	18
I.2.6.2 Critères de choix l'adsorbant	19
I.3. CHARBON ACTIF	21
I.3.1. Généralités	21
I.3.2. Définition	21
I.3.3. Transformation d'un matériel végétal en charbon actif.....	21
I.3.3.1. Constitution des matériaux végétaux.....	21
I.3.3.2. Transformations chimiques et physicochimiques pendant la pyrolyse.	25
I.3.3.3. Les fonctions de surface (groupements de surface):.....	27
I.3.4. L'activation :	27
I.3.5. Structure et nature chimique de la surface des charbons actifs.	28
I.3.6. Modifications du processus d'activation :	29
I.3.6.1. Préoxydation.	29
I.3.6.2. Oxydations des charbons actifs.....	29
I.3.7. Propriétés du charbon actif.....	30
I.3.8. Production et activation du charbon	31
I.3.9. Principales applications	32
Chapitre II : Préparation & Caractérisation du charbon actif	
II.1. METHODES DE PRÉPARATION ET DE CARACTÉRISATION DU CHARBON ACTIF.....	35
II.1.1. Introduction	35
II.1.2. Nature de déchet traité :	35
II.1.3. Procédures de préparations des coquilles d'arachide.....	36
II.1.3.1. Lavage	36
II.1.3.2. Séchage.....	36
II.1.3.3. Activation	36
II.1.4. Techniques de Caractérisation des charbons actifs préparés.....	37
II.1.4.1. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier	37

Sommaire

II.1.4.2. Diffraction des rayons X	38
II.1.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	39
II.2.RESULTATS DE CARACTÉRISATION DU CHARBON ACTIF	40
II.2.1. Analyse par spectrométrie Infrarouge	40
II.2.1.1. Spectre (IRTF) du matériau brut	40
II.2.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	42
II.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	43
II.2.2.2. MEB des charbons actifs	45
Conclusion générale	49
Références bibliographiques	51

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'eau est le dissolvant universel, elle est utilisée et ensuite rejetée, contenant souvent des polluants en suspension, flottants et dissous suite à la croissance et l'expansion des secteurs industriels, l'assimilation de ces polluants par des processus naturels d'épuration dans les rivières et les lacs ne peut pas suffire pour éviter l'accroissement de la pollution. La qualité de l'eau constitue donc aujourd'hui un enjeu environnemental primordial. [1]

La gestion de l'eau pour la chaîne de production des carburants, de l'extraction des hydrocarbures jusqu'à leur raffinage, est donc devenue un enjeu majeur pour l'industrie pétrolière. Ces préoccupations sont largement prises en compte dans les programmes de gestion intégrée de l'eau qui ont été mis en place, à la fois en production et en raffinage. Ces programmes visent à limiter les rejets et les émissions et à minimiser les apports d'eau. [2]

Pour répondre à ses besoins spécifiques, cette industrie s'appuie sur le traitement des eaux polluées pour garantir la continuité de sa production et respecter les normes environnementales. [1]

Les effluents aqueux des raffineries contiennent une large gamme de polluants organiques et inorganiques. Ceux-ci comprennent les huiles, les sulfures, les composés azotés et phénoliques, les résidus de raffinage etc. Ils sont parfois non dégradables ou peu dégradables, ce qui rend les traitements biologiques difficilement applicables. Donc il est nécessaire de trouver des techniques d'efficacité importante et avec un coût pas très élevé. [3]

Les effets nocifs de ce type de pollution peuvent être considérablement réduits ou atténués en mettant en application des solutions parmi lesquelles figure le traitement par adsorption qui reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. Cependant, ce traitement n'est efficace qu'en utilisant un support solide performant en fonction de la qualité de l'eau à traiter afin de favoriser son traitement. Le charbon actif est considéré comme l'adsorbant le plus approprié en raison de sa grande capacité à absorber la matière organique. [4]

A l'heure actuelle la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux. Elaborer des charbons actifs à partir des déchets végétaux est pourtant très

intéressant du point de vue économique car nous profitons, à partir de transformations simples, d'une application directe de ces matériaux de départ. Ce qui a conduit à la production de charbon actif à partir de nombreuses matières végétales riches en carbone tels que : bois, écorce, pâte de bois, coques de noix de coco, coques de cacahuètes, noyaux d'olives, ou bien de houille, tourbe, lignite, résidus pétroliers, etc. L'avantage lié à l'utilisation de ces déchets sont nombreux et nous retenons [5] :

- ✓ La valorisation des agro-ressources en tant que matière première disponible, renouvelable et bon marché,
- ✓ La répercussion positive sur le prix de revient du ca obtenu,
- ✓ Un impact socio-économique certain sur les populations locales : création d'activités génératrices d'emploi et, dans la mesure du possible non polluantes, Un impact positif du point de vue écologique et environnemental.

Notre étude est constituée de deux parties :

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons donné une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur :

- ✦ la pollution des eaux usées ;
- ✦ l'adsorption ;
- ✦ le charbon actif ;

La deuxième partie porte sur

- ✦ Les matériels et méthodes utilisés ;
- ✦ La caractérisation des charbons actifs préparés.

Et finalement une Conclusion générale.

**Chapitre I ÉTUDE
BIBLIOGRAPHIQUE**

I.1.GÉNÉRALITÉS SUR LA POLLUTION

I.1.1. Introduction

Depuis plus d'un siècle, le développement accéléré des technologies et des activités humaines fait planer des menaces sur les équilibres de la planète, plus précisément l'influence apparue sur l'environnement.

Le mot « environnement » signifie l'ensemble des caractéristiques physiques, chimiques et biologiques des écosystèmes plus ou moins modifiées par l'action de l'homme.

L'histoire de l'environnement et de sa chimie est avant tout l'histoire de sa pollution. Pour une grande part, ce sont les changements opérés dans l'air, l'eau et le sol par les êtres humains qui en sont la base, à savoir la pollution due à la circulation, aux petites et grandes nécessités de l'agriculture.

La protection de l'environnement est depuis longtemps devenue un enjeu économique et politique majeur. Parmi les priorités figure la sauvegarde des ressources en eau.

Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tous secteurs par les responsables politiques en charge de l'environnement et l'opinion publique. Les contraintes sous forme législatives et normatives sont de plus en plus drastiques. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, l'industrie agroalimentaire, les tanneries, les détergents, la métallurgie et la papeterie produisent des effluents toxiques très divers qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés spécifiques.

I.1.2. Définition

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît comme le sous-produit d'une action humaine, à travers des effets directs et indirects. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou à travers des ressources en produits agricoles, en eau, et autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il détient, les possibilités reconstructrices du milieu ou encore en enlaidissant la nature [6].

I.1.3. Classification des termes concernant la pollution

On appelle pollution de l'eau toute modification de la composition de l'eau ayant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains. Cette modification peut être causée par l'ensemble des rejets de composés toxiques que l'homme libère dans l'écosphère. On peut utiliser divers critères de classification, reposant sur l'origine, la nature des polluants, la nature des nuisances créées (répercussions sur la santé publique, sur l'équilibre écologique en rivière ou en lac...), ou selon d'autres critères.

I.1.3.1 Classification selon l'origine de la pollution

Selon l'origine de la pollution, on distingue quatre catégories : pollution domestique, urbaine, agricole et pollution industrielle.

A. Pollution domestique

Elle est due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc.)

B. Pollution urbaine

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

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

C. Pollution agricole

L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture sont responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Ces contaminants comprennent à la fois des sédiments provenant de l'érosion des terres agricoles, des composés phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais commerciaux, notamment des nitrates.

Utilisation des engrais en agriculture : La modernisation de l'agriculture et son intensification ont été généralement accompagnées d'une utilisation abusive et non rationnelle des engrais azotés, notamment.

Utilisation des pesticides en agriculture : Les pesticides sont utilisés en agriculture pour protéger les cultures et les récoltes contre les insectes prédateurs afin d'augmenter les rendements. Le lessivage de ces produits phytosanitaires utilisés en agriculture entraîne la contamination des eaux par des substances toxiques (pesticides) [7]. Par ailleurs, les pesticides ne sont pas biodégradables.

D. Pollution industrielle

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante. En effet, celle-ci est devenue plus massive, plus variée et plus insidieuse. Devant l'extrême diversité de ces rejets, une investigation propre à chaque type d'industrie est nécessaire : il est donc primordial d'être parfaitement informé sur les procédés de fabrication et le circuit des réactifs et des produits [8] [9].

I.1.3.2. Classification selon le type de polluant

Il existe plusieurs manières de classer la pollution. Selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois catégories : pollution physique, pollution chimique et pollution biologique.

a. Matières organiques fermentescibles (MOF)

Constituent, de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) sont notamment issues des effluents domestiques, mais également des rejets industriels (industries agro-alimentaires en particulier). La première conséquence de cette pollution réside dans l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien compréhensibles sur la survie de la faune. [10]

b. Éléments minéraux nutritifs

(Nitrates et phosphates), provenant pour l'essentiel de l'agriculture et des effluents domestiques, mobilisent également l'attention des acteurs impliqués dans la gestion de l'eau. Ils posent en effet, tant au niveau de la dégradation de l'environnement résultant d'un envahissement par les végétaux (eutrophisation...), que des complications qu'ils engendrent lors de la production de l'eau potable [11].

c. Métaux lourds

(Mercure, cuivre, cadmium, etc.) Constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Non seulement leur toxicité peut être fort dommageable pour le milieu aquatique, mais leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire pourrait avoir des effets plus ou moins graves sur la santé humaine [12].

d. Pesticides

Les pesticides constituent un problème majeur pour l'environnement. On inclut dans les pesticides toutes les substances avec lesquelles on combat les animaux et végétaux nuisibles à l'Homme et aux êtres vivants supérieurs. Sur le plan chimique, on distingue plusieurs groupes de pesticides qui sont caractérisés par des persistances différentes. Les plus persistants sont les hydrocarbures chlorés comme le DDT (DichloroDiphénylTrichloroéthane) qui s'accumule dans les tissus graisseux [13].

e. Pollution des eaux par les composés organiques de synthèse

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

Les hydrocarbures peuvent contaminer les ressources en eau selon différentes modalités rejets industriels, rejets des garages et stations-service, ruissellement des chaussées, effluents domestiques [14].

I.1.4. Hydrocarbures

Les hydrocarbures (pétrole brut et gaz naturels) sont des molécules composées uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène. Selon l'architecture de la liaison entre l'atome de carbone et d'hydrogène, on distingue trois séries :

- Les alcanes ;
- Les hydrocarbures aromatiques ;
- Les hydrocarbures aromatiques polycycliques.

Dans ce qui suit on va présenter les caractéristiques des différentes classes d'hydrocarbures ainsi que leurs abondances dans un brut pétrolier [7].

I.1.4.1. Les alcanes

Parmi lesquels, on distingue

- Les alcanes linéaires (n-alcanes, C_nH_{2n+2}), dont la longueur de chaîne varie de 7 à 40 atomes de carbone, constituent une des classes les plus abondantes car ils constituent 10 à 40 % des hydrocarbures totaux d'un brut pétrolier. Par contre le pétrole brut d'origine fossile ne contient en général pas d'alcènes ou d'alcyne. Ils sont obtenus par distillation

destructive de substances naturelles complexes, telles que la houille, et sont formés en grande quantité par vapocraquage au cours du raffinage du pétrole.

- Les alcanes ramifiés: les plus abondants sont les iso-alcanes (groupement méthyle en position 2), les autres composés ramifiés antéiso (groupement méthyle en position 3) ou polyramifiés tels que les isoprénoïdes (exemple: pristane, phytane) sont beaucoup moins nombreux. Ces composés se trouvent dans le pétrole brut dans des proportions sensiblement égales à celles des n-alcanes.
- Les cycloalcanes: renferment des composés cycliques (à 5 ou 6 atomes de carbone) saturés et le plus souvent substitués. Quelques dérivés polycycliques sont aussi présents et certains d'entre eux tels les stéranes et les triterpanes sont caractéristiques d'un pétrole brut. Cette famille peut représenter entre 30 et 50 % des hydrocarbures totaux d'un pétrole brut [7].

I.1.4.2. Les hydrocarbures aromatiques

Les hydrocarbures aromatiques sont d'excellents solvants pour les lacs et les peintures. Le benzène est de loin le plus utilisé des hydrocarbures benzéniques. Il est en effet à la base de la fabrication de nombreux composés tels que les matières plastiques, résines, colorants, explosifs, détergents, insecticides, textiles, etc [8].

Les hydrocarbures aromatiques se distinguent des autres par un rapport C/H très élevé.

Ils sont constitués d'un cycle hexagonal de carbone, chacun étant lié à un unique atome d'hydrogène (cycle benzénique). Le plus simple d'entre eux est le benzène (C₆H₆). On peut aussi citer les TEX qui sont, en plus du benzène, les hydrocarbures aromatiques les plus rencontrés dans l'environnement. Le terme BTEX correspond donc aux quatre substances suivantes : le Benzène, le Toluène, l'Éthylbenzène et les Xylènes.

I.1.4.3. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Plusieurs familles d'hydrocarbures aromatiques et poly-aromatiques dont le nombre de noyaux varie de 2 à 6 sont présentes dans les pétroles bruts. Ces composés sont dominés par des composés mono-, di- et tri-aromatiques. En général, les hydrocarbures aromatiques sont moins abondants que les alcanes, et ne représentent que 10 à 30 % des hydrocarbures totaux d'un brut pétrolier [8].

Bien que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) font partie des hydrocarbures aromatique ils constituent de par leur toxicité à très faible dose, un groupe différent des autres hydrocarbures aromatiques. Ces composés sont des substances organiques constituées d'au moins deux anneaux aromatiques condensés. Ils sont divisés en

deux catégories : les composés à faible masse moléculaire formée de moins de quatre anneaux et les composés à masse moléculaire élevée, à quatre anneaux ou plus.

I.1.5. Dangers des hydrocarbures

I.1.5.1 Pollution de sol

Le degré de gravité de cette pollution dépend de la nature du sol et de son utilisation.

Ainsi, le déversement accidentel d'hydrocarbures liquides sur un terrain agricole peut le rendre momentanément impropre à la culture, au pâturage, ..., jusqu'à disparition (évaporation, infiltration ou nettoyage) des hydrocarbures [15].

I.1.5.2. Pollution de l'air

Elle est due à la vaporisation des fractions légères des hydrocarbures laissés ou rejetés à l'air libre, les fractions lourdes n'étant pas volatiles. Cette vaporisation est d'autant plus forte que la température ambiante est élevée. Cette pollution présente deux types de dangers:

- Dangers physiologiques
- Dangers d'incendie et d'explosion

L'acuité de ces dangers dépend du milieu, de l'ampleur de la pollution et bien entendu, de la nature de l'hydrocarbure [7].

I.1.5.3. Pollution de l'eau

Elle peut apparaître soit:

- À la suite d'un déversement direct dans un cours d'eau.
- Par ruissellement des eaux en contact avec des hydrocarbures.
- Par infiltration directe des hydrocarbures ou d'eau polluée.

Les deux premiers modes de pollution touchent les eaux de surface, l'infiltration atteint surtout les nappes souterraines.

Les hydrocarbures étant plus légers que l'eau et généralement non-miscibles, flottent à la surface. Ils ont un effet nuisible sur la faune et la flore et rendent les eaux impropres à la consommation humaine.

Ce problème est d'autant plus aigu qu'il suffit d'une infime quantité d'hydrocarbure pour polluer l'eau [7].

1.1.6. Méthodes de traitement des eaux polluées

Différentes méthodes de traitement des eaux polluées sont à ce jour disponibles. Nous pouvons les regrouper en traitements physiques, biologiques, physico-chimiques ou chimiques [16] [17].

I.1.6.1. Traitements physiques

Les traitements physiques sont appliqués pour une simple séparation mécanique solide-liquide, sans introduction de réactif chimique. Il s'agit de la décantation et de la filtration.

I.1.6.2. Traitements biologiques

Les traitements biologiques des effluents aqueux utilisent des micro-organismes (microflore de bactéries, microfaune d'animaux, protozoaires, métazoaires ...) pour éliminer les polluants biodégradables dans l'eau.

I.1.6.3. Traitements chimiques

Dans le cas des polluants non biodégradables, il est indispensable de trouver d'autres méthodes de traitement comme le traitement chimique qui consiste à extraire les polluants par exemple les métaux lourds par complexation ou par adsorption sur des matériaux minéraux [18].

I.2. ADSORPTION

I.2.1. Définition

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide (l'adsorbant). Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [19].

I.2.2. Les différents types d'adsorption

Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique (ou physisorption) et adsorption chimique (ou chimisorption).

I.2.2.1. Adsorption physique

Dite physisorption, est un phénomène réversible et rapide du à l'existence des forces d'attractions intermoléculaires entre les solides et la substance adsorbée d'origine électrostatique de type "Van Der-Waals". L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 kcal/ mol.

L'adsorption physique ne permet pas d'expliquer la totalité des phénomènes de fixation.

I.2.2.2. Adsorption chimique

Dite chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 kcal/ mol.

L'adsorption chimique ne concerne qu'une fraction très petite de la surface intraparticulaire totale.

I.2.3. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure (I.1) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

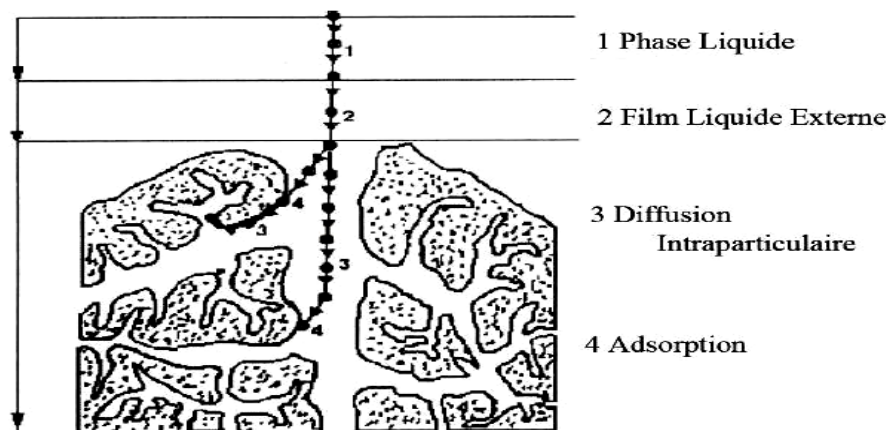


Figure (I.1) : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [8].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.2.4. Classification des isothermes d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbât sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes dans la phase liquide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase liquide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou

multicouches, interactions entre molécules adsorbées ou non et de nombreux modèles ont été développés afin de les représenter.

Des auteurs (1974) [20] ont proposé les modèles d'adsorption dans lesquels quatre types particuliers sont utilisés. Ils correspondent aux formes principales d'isothermes généralement observées qui sont représentées dans la figure suivante.

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes [21] :

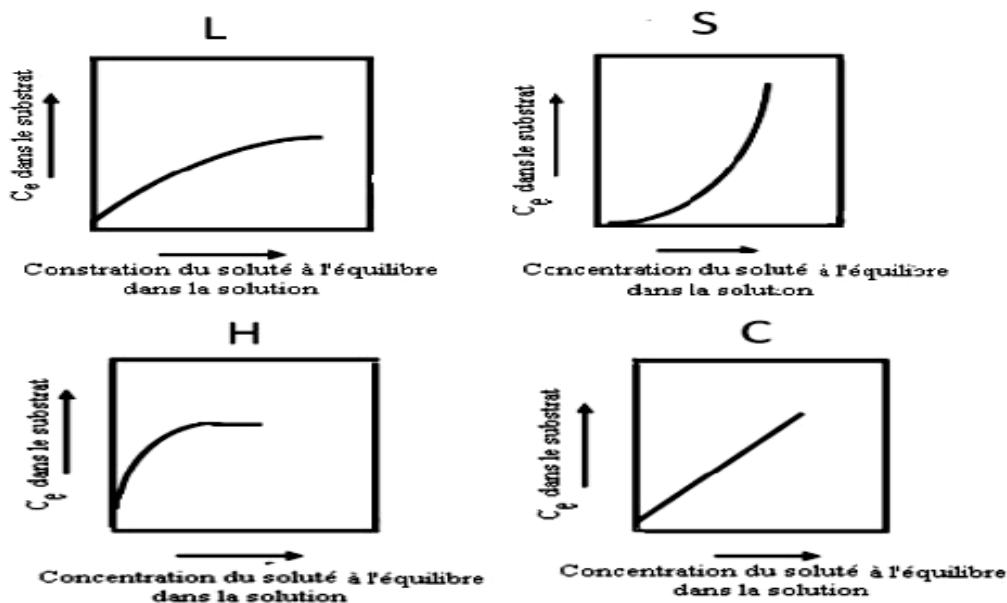


Figure (I.2) : classification Isothermes d'adsorption.

- La forme de l'isotherme.
- L'existence de paliers sur les isothermes.
- Le type d'adsorption (mono ou poly-moléculaire).
- L'orientation des molécules adsorbées.

Le tracé des isothermes de type C « partition Constante » donne une droite passant par l'origine.

L'allure du graphe (droite) indique que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même pour n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution « K_d ». Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer moins dans les pores pour déplacer le solvant [22].

L'isotherme de type L « *Langmuir* » indique l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles. Le rapport entre la concentration résiduelle en solution et celle adsorbée

diminue lorsque la concentration du soluté augmente, elle donne ainsi une courbe concave. Cette courbe suggère une saturation progressive de l'adsorbant [22].

L'isotherme de type **H** «haute affinité» est un cas particulier de l'isotherme de type L, où la pente initiale est très élevée. Ce cas spécial est différent des autres cas parce que le soluté montre parfois une affinité élevée vis-à-vis de l'adsorbant.

Pour isotherme de type **S** «Sigmoide» 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 faible affinité pour les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement [20].

1.2.4.1 Modélisation de L'isotherme d'adsorption

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant. Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir et Freundlich.

a) Modèle de Freundlich

Les données d'adsorption obtenues à partir des isothermes sont analysées par le modèle de Freundlich. Ce dernier a développé une équation empirique pour décrire l'isotherme d'adsorption. Sa théorie est basée sur le fait que la surface hétérogène de l'adsorbant est constituée de différents sites d'adsorption, l'adsorption dans chaque site suit le modèle de Langmuir.

Freundlich a démontré que le rapport entre la quantité de soluté adsorbée sur une masse de l'adsorbant et la concentration de soluté en solution n'est pas constant pour différentes concentrations.

L'isotherme d'adsorption de Freundlich est donnée par l'équation suivante [23] :

$$q_e = KC_e^{1/n} \dots\dots\dots (I.1)$$

Où :

Q_e : la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant.

C_e : concentration du soluté en solution à l'équilibre. **K** (L/g) et **n** (sans dimension) étant deux constantes.

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de 1/n et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la

valeur de $1/n$, diffèrent les allures des isothermes qui ont été définies auparavant ; ainsi on distingue :

- $1/n = 1$ l'isotherme linéaire de type C ;
- $1/n > 1$ l'isotherme concave de type S ;
- $1/n < 1$ l'isotherme convexe de type L ;
- $1/n \ll 1$ l'isotherme de type H.

Plus $1/n$ est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation suivante $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permettent de déterminer K et n , selon la réaction suivante :

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} C_e \dots \dots \dots (I.2)$$

b) Modèle de Langmuir

L'équation du modèle de Langmuir initialement obtenus des études cinétiques est basée sur l'hypothèse que la surface de l'adsorbant est constituée d'un nombre définie de sites d'adsorption homogènes ayant la même énergie d'adsorption. Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule de substrat, de la même manière que les autres sites et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Le modèle d'adsorption de Langmuir sert à déterminer la capacité maximale d'adsorption, lorsqu'elle n'est pas atteinte durant l'expérience. Elle est basée sur l'hypothèse physique suivante : la capacité d'adsorption maximale atteinte est traduite par une monocouche d'adsorption et que l'énergie d'adsorption est distribuée de façon homogène sur toute la surface de l'adsorbant. L'équation de Langmuir est donnée par la formule suivante [24]:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \dots \dots \dots (I.3)$$

Avec :

Q_m : la capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées).

B : Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant des conditions expérimentales.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (1.4) en $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ permettent de déterminer q_m et b .

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m} \frac{1}{C_e} \dots \dots \dots (I.4)$$

I.2.5. Facteurs influents sur l'adsorption

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption, parmi eux on distingue les facteurs liés à :

a) Nature de l'adsorbant :

- La surface spécifique;
- La densité et la nature des groupes fonctionnels qui se trouve à sa surface ;
- La distribution de la taille des pores ;
- Le taux de cendre [25].

b) Nature de l'adsorbat:

- Sa masse moléculaire;
- Sa polarité;
- Sa solubilité;
- La taille des molécules;
- La nature des groupements fonctionnels (acides ou basiques) [26].

c) Conditions opératoires:

- La concentration en adsorbant et en adsorbat ;
- La température de la solution ;
- La présence d'espèces compétitives pour les mêmes sites d'adsorption (cas des mélanges) ;
- Le pH du milieu;
- Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat ;
- La vitesse d'agitation [16]

I.2.6. Principaux types d'adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau suivant.

Tableau (I.1) : caractéristiques des principaux adsorbants industriels [16].

Adsorbant	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
<i>Charbon actif</i>	400 à 2000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8
<i>Zéolithes</i>	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4
<i>Gels de silice</i>	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5
<i>Alumines</i>	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6
<i>activées</i>			

I.2.6.1 Types de l'adsorbant

a. Charbons actifs:

Le matériau adsorbant le plus utilisé dans le traitement des eaux polluées est le charbon actif (CA) ou le charbon actif commercial (CAC). Ces adsorbants sont des matériaux carbonés. Les charbons sont produits à partir de différentes ressources comme le bois (exemple : le pin maritime des Landes), les coques de noix de coco, la houille bitumeuse, la tourbe ou le lignite. En fait, toute matière organique à base de carbone peut produire un adsorbant carboné.

La disponibilité et le coût de ces matières premières ainsi que les propriétés recherchées sur le produit final orientent le choix.

Les charbons actifs en poudre (CAP) et les charbons actifs en grains (CAG) sont des adsorbants hydrophobes à très large spectre qui permettent d'éliminer les micropolluants d'origine anthropique comme les pesticides, les dérivés aromatiques et phénoliques, les hydrocarbures dont les chlorés ou les tensioactifs, les minéraux dont les métaux lourds (Cd, Pb, Cu, Ni, Hg, As, Zn, etc.), ou encore les molécules responsables de la couleur, du goût ou des odeurs. Les charbons interagissent également avec les dérivés soufrés et tous types de solvants [17].

b. Les silices :

Des adsorbants synthétiques très hydrophiles à porosité contrôlable et de surface spécifique entre 300 et 800 m² g⁻¹. Les silices sont utilisées pour complexer les hydrocarbures dont les halogénés, et les colorants [27].

c. Les zéolites:

Elles sont constituées d'un squelette cristallin alumino-silicaté et se présentent sous la forme de poudre, granulés ou extrudés. On les appelle également tamis moléculaires du fait

de leur porosité à dispersion nulle et dont le diamètre est de l'ordre de dimensions des molécules.

Ces adsorbants sont hydrophiles ou hydrophobes selon les besoins et moins sensibles à la chaleur que les charbons. Ils ont un coût relativement plus intéressant que les charbons et présentent également une excellente sélectivité mais des capacités d'adsorption limitées en raison notamment de surfaces spécifiques plus faibles que les charbons ($\sim 900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Les zéolites possèdent d'excellentes propriétés de complexations des composés soufrés et des molécules de colorants [13].

d. Alumines activées:

(Surface spécifique $\sim 300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sont essentiellement utilisées comme déshydratant en phase gazeuse bien que certaines applications pour éliminer des ions comme le fluor sont prometteuses pour les filières industrielles. Les alumines sont utilisées pour complexer les hydrocarbures et les composés soufrés [28].

e. Résines organiques commerciales:

Les résines sont des matériaux à très large spectre, capable d'interagir aussi bien avec les métaux, les colorants qu'avec les molécules polycycliques aromatiques, avec une grande efficacité et d'excellentes sélectivités. Cependant, l'inconvénient présenté par ce type d'adsorbant est leur prix élevés [10].

f. Bio-Adsorbants:

L'idée d'utiliser des substances naturelles appelées bio-adsorbants (bioproduits, bio polymères) pour le traitement des eaux n'est pas nouvelle puisqu'ils sont utilisés en Inde, en Afrique et en Chine pour clarifier l'eau depuis plus de 2000 ans. Elles sont abondantes, renouvelables, biodégradables et peu coûteuses. D'un point de vue chimique, elles contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives [10].

I.2.6.2 Critères de choix l'adsorbant

Les critères doivent être pris en compte. En effet, pour être utilisé comme adsorbant, un matériau solide devrait posséder le maximum de caractéristiques (avantages) suivantes [11] :

- + être bon marché et facilement disponible ;
- + posséder des caractéristiques texturales particulières en termes de granulométrie, de porosité et de surface spécifique ;
- + être modulable (versatile) en fonction des utilisations potentielles tout en étant stable d'un point de vue chimique, thermique et/ou mécanique ;

- + présenter de fortes capacités d'adsorption vis-à-vis d'une large gamme de polluants tout en ayant des cinétiques d'adsorption rapides ;
- + présenter des sélectivités importantes ;
- + être efficace tout en étant indépendant des conditions physico-chimiques de la solution (Concentration, pH, force ionique, température, présence éventuelle de compétiteurs ou d'inhibiteurs...);
- + être facilement régénérable si besoin.

I.3. CHARBON ACTIF

I.3.1. Généralités

Les charbons actifs sont utilisés pour l'adsorption des traces de nombreux composés organiques, les métaux lourds et les colorants présents dans les eaux. D'un charbon actif à l'autre, les propriétés peuvent être extrêmement différentes. A cette fin, chaque charbon actif doit être adapté aux polluants (métaux lourds et colorants) que l'on cherche à extraire [29].

Les charbons actifs ont été les premiers matériaux adsorbants à être utilisés à l'échelle industrielle. En 1860, le charbon de bois a été employé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux distribuées en Angleterre par les municipalités. Suite à la première guerre mondiale (usage du masque à gaz) et à l'évolution industrielle du XXème siècle, les charbons actifs ont fait l'objet de nombreuses recherches qui en a fait un produit industriel conventionnel mais aussi de haute technologie.

Ils sont utilisés dans une très large variété de procédés comme l'élaboration de produits alimentaires, l'élaboration de produits pharmaceutiques, dans le domaine de la pétrochimie et pour le traitement des eaux résiduaires et domestiques. Il est à signaler également l'utilisation des charbons actifs pour l'adsorption des traces de nombreux composés organiques, les métaux lourds et les colorants dans les eaux [30].

I.3.2. Définition

Le charbon actif ou charbon activé est tout charbon ayant subi une préparation particulière et qui, de ce fait, possède à un haut degré la propriété d'adsorber des fluides amenés à son contact. Il s'agit d'une structure amorphe composée principalement d'atomes de carbone, généralement obtenue après une étape de carbonisation à haute température et présentant une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant [12] [31].

I.3.3. Transformation d'un matériel végétal en charbon actif

I.3.3.1. Constitution des matériaux végétaux

Une paroi cellulaire végétale est constituée essentiellement de quatre composants : la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et des pectines. La cellulose est une structure polymérique linéaire composée de résidus de glucose (entre 300 et 3000) liés par des liaisons β (1 \rightarrow 4) glucosidiques.

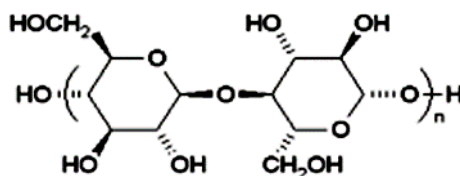


Figure (I.3) : représentation schématique d'une liaison β (1 \rightarrow 4) de glucose (cellulose).

A cause de cette orientation, la conformation de la structure globale est sous une forme linéaire (Figure I.3). Plusieurs molécules de cellulose se regroupent en paquets et l'on obtient des structures appelées «micelles». Les micelles vont se grouper de façon parallèle et sont liées transversalement par des liaisons hydrogène pour former les « microfibrilles » de quelques microns de diamètre.

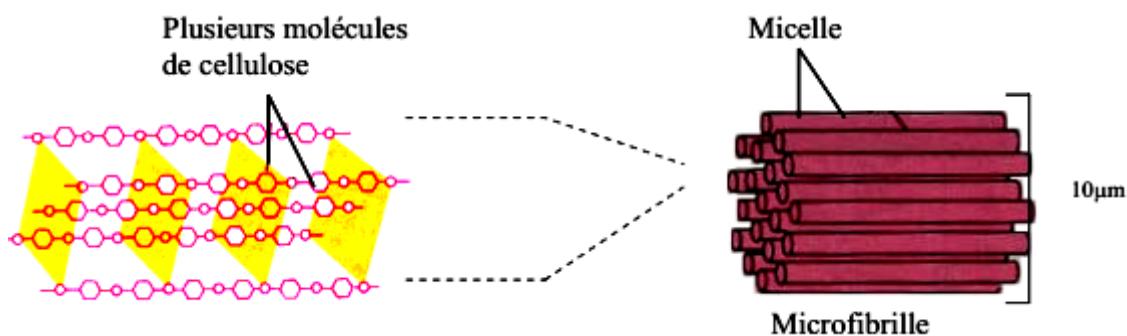


Figure (I.4): structure de la cellulose dans la paroi cellulaire des plantes. Plusieurs molécules de cellulose forment des micelles regroupées en microfibrilles [32].

L'hémicellulose est constituée d'environ 50 unités de sucres simples, où le composant majoritaire est le xylane, liés par des liaisons β (1 \rightarrow 4) glucosidiques. L'hémicellulose et les pectines sont perpendiculaires à ces microfibrilles et se disposent en formant un réseau.

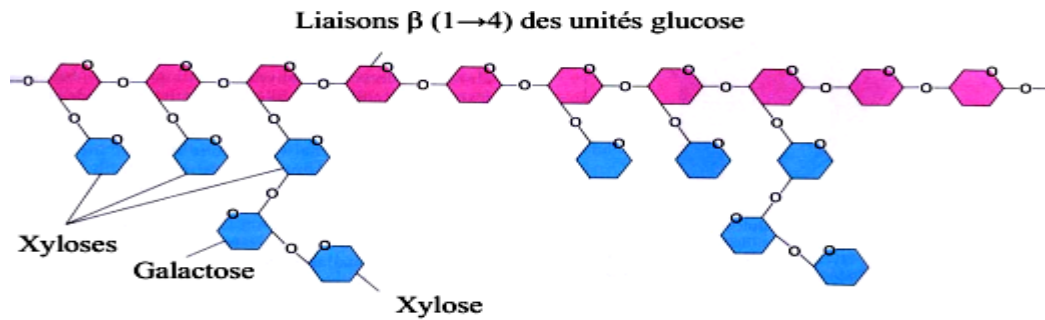


Figure (I.5) : structure de l’hémicellulose. Les unités de glucose sont représentées en rose et quelques exemples de bifurcations des différents sucres en bleu.

L’hémicellulose est liée à la cellulose par des liaisons hydrogène situées à la surface des microfibrilles. Les pectines et l’hémicellulose sont liées de façon croisée, ce qui conduit à un réseau sur la paroi des cellules végétales.

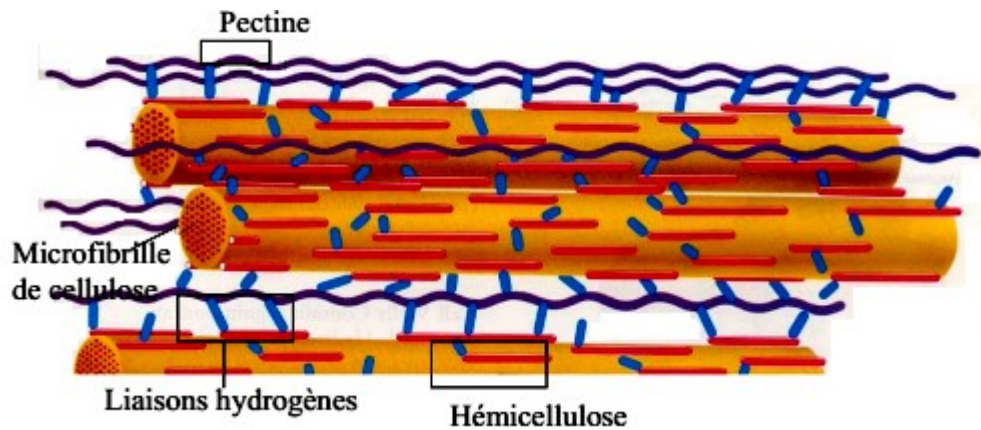


Figure (I.6) : Structure et interconnexions des polymères majoritaires dans la paroi de cellules végétales.

La lignine est un matériel de soutien spécialement abondant dans le bois, où elle se trouve également en proportions importantes dans les parois primaires et secondaires.

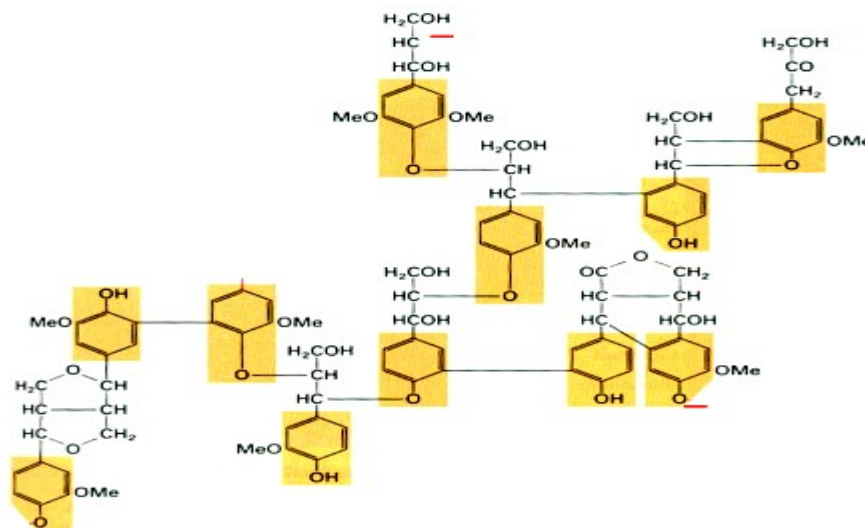


Figure (I.7) : Structure d'une molécule de lignine avec les liaisons covalentes formées entre différents groupes phénoliques. Les atomes soulignés en rouge sont liés à d'autres groupes [7].

Chacun de ces composants se trouve dans les végétaux dans une proportion spécifique. Ainsi, la proportion de cellulose, d'hémicellulose et de lignine peut déterminer dans une certaine mesure les propriétés d'un charbon activé obtenu à partir d'un matériel végétal donné.

I.3.3.2. Transformations chimiques et physicochimiques pendant la pyrolyse.**A. Décomposition thermique des matériaux végétaux.**

La cellulose, l'hémicellulose et la lignine subissent une décomposition thermique dans un domaine de températures bien défini. Avec l'utilisation de techniques telles que la spectroscopie d'absorption, la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique, l'étude de l'évolution des gaz pendant la décomposition thermique ainsi que l'étude des propriétés physiques, les chercheurs ont postulé un mécanisme de conversion de la cellulose en carbone. Ce mécanisme consiste en quatre étapes successives:

1. la désorption de l'eau adsorbée à partir de 150°C ;
2. la perte de l'eau structurale de la cellulose entre 150 et 300°C ;
3. la rupture des chaînes ou dépolymérisation, et rupture des liaisons C-O et C-Centre 240 et 400°C ; et finalement,
4. l'aromatisation à partir de 400°C, qui aboutit à la formation des couches de type graphitique. le mécanisme a été simplifié et toujours travaillé avec des vitesses de chauffage assez douces [33].

On peut donc suivre ce processus par trois grandes étapes : décomposition thermique de l'hémicellulose entre 200 et 260°C, suivie par celle de la cellulose entre 240 et 350°C et finalement la dégradation de la lignine entre 280 et 500°C [25].

Si le chauffage a lieu sous atmosphère oxydante, on réalise une combustion du matériau. A la fin de cette combustion, on obtient une quantité de produits inorganiques solides: les cendres (on exprime la composition des cendres en pourcentage du poids initial). Cette quantité de masse (entre 0 et 15%) sera toujours présente dans nos produits. Si le chauffage a lieu sous atmosphère inerte, on parle de pyrolyse [34].

B. Pyrolyse

La pyrolyse est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte, de manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils (liquides et gazeux). Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation.

Dans l'étude de la pyrolyse, il existe une série de facteurs externes (Tableau I.2) qui vont influencer le processus de pyrolyse ainsi que d'autres qui dépendent uniquement de la nature du matériau de départ.

Tableau (I.2) : Facteurs ayant une influence sur le processus de pyrolyse.

Variables externes (propres à toutes les pyrolyses)	Variables internes (propres au matériau)
<ul style="list-style-type: none"> • Vitesse de chauffage (°C/min) • Température finale (°C) • Temps de résidence (h ou min) 	<ul style="list-style-type: none"> • Décomposition thermique des composants chimiques (°C) • Conductivité thermique (J m-1s-1°C-1) : taille de particule • Traitements préalables réalisés dans le matériau original

Le produit d'une pyrolyse est fortement influencé par la vitesse de chauffage et par la température finale.

Pour des vitesses de chauffage douces on obtient, en général, peu des composés volatils et on retient, dans une certaine mesure, la structure originale. Le contraire est observé à mesure que la vitesse de chauffage augmente.

La température finale détermine la perte de masse [26] et l'aspect de la surface du charbon. Pour déterminer la température finale idéale, on tient compte des trois paramètres suivants :

1. Il existe une température de pyrolyse pour chaque matériau à partir de laquelle le rendement (ci-dessous) reste constant.

$$\text{Rendement}(\%) = \frac{\text{masse}_{\text{initiale}} - (\text{masse}_{\text{initiale}} - \text{masse}_{\text{finale}})}{\text{masse}_{\text{initiale}}} \times 100 \dots \dots \dots (I.5)$$

2. La température finale minimale pour des matériaux végétaux est donnée par la température à laquelle se forment les couches polyaromatiques
3. Le volume du produit présente une microporosité maximale à une température fixe, mais différente pour chaque matériau La carbonisation est un processus durant lequel les matériaux de départ vont être modifiés comme suit :
 - ↗ Enrichissement du carbone et perte des composés volatils [35].
 - ↗ Développement de la porosité interne ou de l'espace, résultant de la perte des volatiles.
 - ↗ Association croisée progressive du matériau enrichi en carbone et de cette manière créer un solide rigide.
 - ↗ Une tendance vers la graphitisation en deux dimensions avec l'incrément de la température et logiquement vers la fermeture de la porosité initiale [35].

I.3.3.3. Les fonctions de surface (groupements de surface):

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

- Les charbons possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique.
- La connaissance de la nature chimique de la surface est essentielle pour comprendre l'adsorption de certains composés inorganiques en solutions aqueuses, par des charbons actifs.
- La nature des groupements fonctionnels ainsi que les propriétés qui en découlent (acidité, basicité, polarité) sont dépendantes de la composition du précurseur et du processus de fabrication (carbonisation et activation). Ces groupements sont de trois sortes : acides, basique ou neutre.
- Les plus fréquemment identifiés sont les groupements acides.
- Les processus d'oxydation augmentent la concentration en surface de ces groupes chimiques.
- Les groupes fonctionnels basiques de surface sont moins connus [14].

I.3.4. L'activation :

La réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à produire un produit poreux de masse inférieure. Cette perte de masse indique le degré d'activation (ou taux d'activation) habituellement appelé « burn-off »

$$\text{Burn-off}(\%) = \frac{(\text{masse}_{\text{initiale}} - \text{masse}_{\text{finale}})}{\text{masse}_{\text{initiale}}} \times 100 \dots\dots\dots (I.6)$$

Le taux de « Burn-off » augmente avec la durée de la réaction d'activation.

Méthodes générales pour l'obtention d'un charbon actif :

1. La gazéification partielle à haute température qui suit la carbonisation, appelée « activation physique » : un matériau avec un haut contenu en carbone est soumis à une pyrolyse et fournit un résidu solide appelé carbonisat. Sa structure poreuse est rudimentaire, c'est pourquoi on applique un processus d'activation. De cette façon le carbonisat devient un « charbon actif ». Les agents activants les plus utilisés sont la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone, ou une combinaison de ceux-ci.

2. Si l'on ajoute un agent déshydratant à haute température, on obtient, en une seule étape, un produit ayant de bonnes qualités adsorbantes. Cette voie est appelée généralement « activation chimique ». L'agent activant peut être $ZnCl_2$, H_3PO_4 , KOH , K_2S . Cet agent est ajouté en grande quantité, puis éliminé par lavage [36].

I.3.5. Structure et nature chimique de la surface des charbons actifs.

La structure et la nature chimique d'un charbon actif évoluent au long des processus de carbonisation et d'activation. Les processus de polymérisation et de polycondensation débutent vers $400^\circ C$, avec une augmentation de la teneur en carbone sous la forme de cycles aromatiques condensés. La montée de température facilite le réarrangement de la matière organique et conduit à une structure poreuse.

En continuant à chauffer, la structure devient de plus en plus poreuse, ce qui provoque une compression sur les parois des différents pores et par conséquent diminue leur volume. Au-delà de $1000^\circ C$, on aboutit à une structure cristalline de type graphitique. En revanche l'ordre dans lequel les feuillets sont arrangés est moins parfait que dans le cas du graphite. Cette structure finale, turbostratique, est appelée « noir de carbone ».

La structure d'un charbon actif contient des feuillets polyaromatiques, appelés plans basaux, croisés qui contiennent différents groupes fonctionnels. La capacité d'adsorption d'un charbon activé est due à l'existence d'un volume poreux et de groupes fonctionnels à sa surface [37].

A la surface des charbons actifs 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 actif 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. Il est important de relever que les complexes carbone-oxygène sont différents de leurs analogues en chimie organique.

Les sites de type acide sont des groupes carboxyliques ($Ph-COOH$), phénoliques ($Ph-OH$), carbonyliques ($Ph-C=O$), anhydrides ($Ph-(C=O-O-O=C)$), éther ($Ph(-O-)Ph'$), quinone ($O=Ph=O$) et lactoniques ($Ph-C=OO-Ph'$). Les sites acides rendent le charbon actif plus hydrophile, diminuent le pH en suspension aqueuse et augmentent la densité de charge négative à la surface

La connaissance de la nature chimique de la surface est essentielle pour comprendre l'adsorption de certains composés inorganiques en solution aqueuse, par des charbons actifs [38].

I.3.6. Modifications du processus d'activation :

La nature chimique d'un charbon actif peut être modifiée par une préoxydation [23], avant la pyrolyse, ainsi que par l'oxydation du charbon activé. Schématiquement :

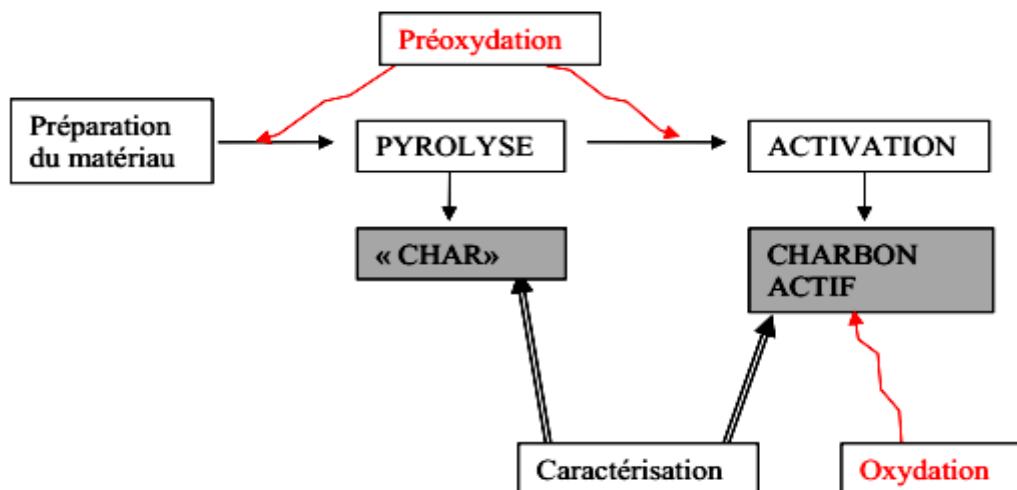


Figure (I.8) : Schéma de fabrication d'un charbon actif avec les traitements d'oxydation et de préoxydation.

I.3.6.1. Préoxydation.

La préoxydation est un processus d'oxydation aérien du matériau de départ à température relativement élevée (entre 100 et 400°C). La réaction principale de la préoxydation est la combustion à la surface externe. Cette réaction est contrôlée par diffusion et par la chimie d'O₂.

I.3.6.2. Oxydations des charbons actifs

L'oxydation des charbons actifs est réalisée après le processus d'activation. Cette oxydation a lieu avec des agents oxydants par traitement gazeux ou en solution. Dans le cas des oxydations en solution, le peroxydisulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈), l'acide nitrique (HNO₃) ou l'eau oxygénée (H₂O₂) sont très utilisés [39].

Le processus d'oxydation conduit principalement à la formation des sites carboxyliques, ou la transformation des sites oxygènes en sites carboxyliques. Exp le peroxydisulfate d'ammonium oxyde la surface sans modifier la structure poreuse [39,40,41,42].

I.3.7. Propriétés du charbon actif

Parmi les propriétés physico-chimiques qui caractérisent un charbon actif, on peut citer: la surface spécifique, la porosité, la texture poreuse (la taille et la forme des pores), la dureté, le taux de cendre et l'indice d'iode.

❖ Taille des pores

Selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes : les micropores (diamètre < 2 nm), les mésopores (diamètre compris entre 2 et 50 nm) et les macropores (diamètre > 50 nm) [11] [30].

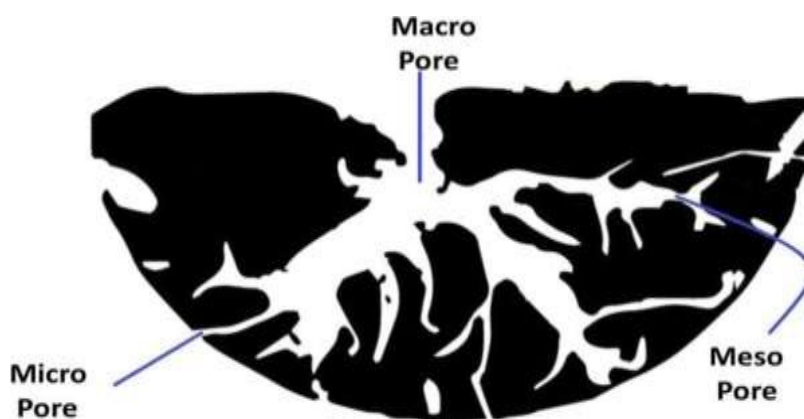


Figure (I.9) : Représentation schématique des différents types de pores [43].

❖ Surface spécifique

Elle correspond à la surface des pores. Le volume poreux étant important, la surface développée est énorme : de 500 à 1500 m²/g. Ce sont essentiellement les micropores et mésopores qui créent de la surface. La capacité d'adsorption est proportionnelle à la surface [44] [31].

❖ La taille des grains

Elle conditionne la vitesse d'adsorption (plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide) et la perte de charge à travers le lit.

❖ La dureté

Elle représente la résistance au tassement, à la friction et aux vibrations pendant la phase de lavage.

❖ La densité

Plus le charbon est activé, plus il est léger. La densité indique le niveau d'activation du charbon actif. Elle conditionne l'efficacité des traitements et c'est également un élément déterminant de son prix. La densité du charbon actif utilisé pour le traitement de l'eau est en général comprise entre 0.20 et 0.55 g/cm³. L'expérience montre que quand la densité est supérieure à 0.35 g/cm³, le lit du charbon actif fonctionne mieux [45].

❖ **Indice d'iode**

La performance du charbon actif est évaluée par sa capacité d'adsorption de l'iode, prise comme substance de référence. L'indice est proportionnel au nombre de micropores. Plus il est grand, meilleur est le niveau d'activation et donc meilleure sera la capacité d'adsorption.

❖ **La teneur en cendres**

Elle est importante car elle peut gêner la mise en place du charbon. La teneur en cendres du charbon actif appliqué au traitement de l'eau devra être la plus basse possible, surtout si l'eau est dure, et en aucun cas, dépasser 10% [45] [30].

❖ **La Régénération**

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

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

I.3.8. Production et activation du charbon

Le charbon actif se rapporte à l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée (700-1500 m²/g) et une porosité également très élevée. Cela explique pourquoi ce matériau est très utilisé dans le traitement des eaux potables, des eaux résiduaires tertiaires (urbaines) et enfin des eaux résiduaires industrielles. Nous rappelons de façon très brève les étapes de production de cet absorbant

- Le séchage de la matière première : tourbe, bois, noix de coco, charbon bitumeux etc.

- La carbonisation sous atmosphère contrôlée (absence d'air) à une température de 400 à 600 °C. Celle-ci permet l'élimination de toutes les matières organiques volatiles.
- L'activation obtenue par une oxydation ménagée à une température de 400 °C environ. Elle peut être également obtenue avec le gaz carbonique (CO₂) et la vapeur d'eau (H₂O) à des températures élevées. Le produit final possédera un ensemble de paramètres, au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (types de fonctions organiques présents à la surface, essentiels dans le processus d'adsorption [46]).

Les charbons actifs sont disponibles sous plusieurs formes :

- en grain (taille de 0.2 mm à 5 mm) utilisés pour des applications en phase liquide et gazeuse;
- en poudre (taille de moins de 0.18 mm), employés principalement pour des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux ;
- en charbon Actif Extrudé (diamètres de 0.8 mm à 5 mm) principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse [6] [20].

1.3.9. Principales applications

Les charbons actifs sont utilisés dans les filières de traitement des eaux, de purification de produits alimentaires, et de purification de gaz. Il permet d'éliminer par adsorption des micropolluants organiques ou minéraux dans des fluides liquides ou gazeux.

Plus précisément, les charbons actifs produits à partir de précurseurs lignocellulosiques ont été utilisés pour éliminer les colorants, les ions métalliques et les polluants organiques et inorganiques tels que le phénol, le chlorophénol, le nitrophénol, le fluor [47].

Les charbons actifs sont également utilisés dans les filtres de cigarettes pour adsorber une partie du nuisible des composants de tabac, et en tant que catalyseur ou support de catalyseur [48].

**Chapitre II : Préparation &
Caractérisation du charbon
actif**

II.1.METHODES DE PRÉPARATION ET DE CARACTÉRISATION DU CHARBON ACTIF

II.1.1. Introduction

Cette première partie a pour but de présenter les différents matériaux adsorbants traités à partir des résidus de l'agriculture. Ensuite, nous décrivons les techniques d'analyses utilisées pour caractériser ces adsorbants. Pour cela, nous avons utilisé les méthodes suivantes: la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (*IRTF*), la Diffraction des Rayons X (DRX) et la Microscopie Electronique à Balayage (*MEB*).

II.1.2. Nature de déchet traité :

Beaucoup de travaux sont déjà effectués en utilisant des matériaux naturels, à titre d'exemple les dérivés de déchets agricoles comme supports d'adsorption, tel que les peaux d'orange [49] tiges de maïs [50] et les sciures de bois d'eucalyptus [51] .

Concernant le choix du déchet agricole utilisé comme adsorbant dans ce présent travail notamment les coques d'arachide, on a pris en considération les deux paramètres suivants :

- La disponibilité locale de ces substances en grande quantité.
- Leurs faibles coûts et ne sont pas destinées à une autre utilisation .

L'arachide est une plante annuelle de la famille des légumineuses, elle produit des fleurs jaunes qui une fois fécondées donneront naissance à des fruits souterrains, nommés « cacahuètes ». Elle ne sera vraiment productive que dans les régions les plus chaudes [52].



Figure (II.1): (a) plante de cacahuètes, (b) fruits d'arachide, (c) les coquilles d'arachides

II.1.3. Procédures de préparations des coquilles d'arachide

II.1.3.1. Lavage

Au début d'opération, les coquilles d'arachide sont broyées par un mortier pour obtenir des morceaux de petite dimension.

10 grammes du déchet soumis au contact avec 1 litre d'eau distillée dans un bécher pendant 15 minutes. Puis une agitation manuelle assure l'immersion du déchet peu dense (si non cette dernière flotte en surface) et les échanges avec la phase liquide.

Après filtration (au-dessus d'une simple passoire de cuisine), le déchet est rincé à l'eau distillée (avec plusieurs jets de pissette, toujours au-dessus de la passoire).

L'opération se répète 8 fois jusqu'à avoir des filtrats incolores et sans turbidité.

II.1.3.2. séchage

Après lavage, On coupe des coupes des coquilles d'arachides en petits morceaux, puis séchés à l'air libre.



Figure (II.2) : des coquilles d'arachides séchées.

II.1.3.3. Activation

Plusieurs agents d'activation ont été utilisés mais l'acide phosphorique est parmi les agents qui ont été très largement utilisés pour l'activation des charbons [53] [54] [55]. Dans notre étude nous avons utilisé différents acides pour l'activation de la matière végétale en procédant de la manière suivante :

30 g du matériau brut (poudre des coquilles d'arachides séchées) a été mélangé avec 120 g de la solution de H_3PO_4 (5 mol/l) / H_2SO_4 (5 mol/l) / HNO_3 (7.8 mol/l) (40 % en poids) et maintenu sous agitation pendant 10 h. Les mélanges sont mis à l'étuve pendant 24 h à 110 °C puis ont été mis dans un four à calcination maintenu à température 450 °C pendant une heure (1 h), avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. Les produits obtenus sont lavés avec l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à ce que le pH du surnageant devienne 6,5 et sont ensuite séchés à 110 °C pendant 24 h [56]. Les matériaux obtenus sont notés : $CA_{H_3PO_4}$, $CA_{H_2SO_4}$ et CA_{HNO_3} .

II.1.4. Techniques de Caractérisation des charbons actifs préparés

Dans cette partie, différentes techniques seront utilisées pour caractériser les matériaux telles que :

- + La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (*IRTF*),
- + La Diffraction des Rayons X (*DRX*)
- + La Microscopie Electronique à Balayage (*MEB*).

II.1.4.1. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier

A. Principe

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (*IRTF*) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

B. Méthode

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. Cette technique présente des avantages inhérents par rapport à la spectroscopie dispersive :

- * En *IRTF*, toutes les fréquences de la radiation *IR* émise sont reçues par le détecteur simultanément. Au contraire, dans les spectromètres classiques, le spectre est enregistré en mesurant l'intensité pour chaque nombre d'onde sélectionné par le monochromateur. L'enregistrement d'un spectre est donc beaucoup plus rapide en *IRTF*.
- * Les ouvertures des faisceaux utilisés en *IRTF* sont plus larges que celles permises par l'emploi d'un monochromateur. L'intensité reçue par le détecteur est donc supérieure, ce qui améliore le rapport signal/bruit.

Compte tenu de ces deux propriétés de l'*IRTF*, il est possible d'enregistrer l'ensemble du spectre *IR* ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) en 20 ms environ avec une résolution de 4 cm.

Les nombres d'onde auxquels l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents .

L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

En évaluant l'aire d'une bande de vibration on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons.

De même si on a une composition constante il est possible d'avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres. Pour avoir une mesure absolue, il convient d'étalonner auparavant les couches par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre intensité du signal et proportion ou épaisseur.

Au cours de notre étude la spectrométrie *FTIR* nous permettra d'identifier les fonctions présentes avant et après l'activation de la poudre des coquilles d'arachide.

II.1.4.2. Diffraction des rayons X

A. Principe

La diffractométrie de rayons X (*DRX*) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière [57]. 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 [57].

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:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{Eq (II.1)}$$

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 ($\lambda = 1.54181 \text{ \AA}$)

II.1.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet de voir la répartition des cavités et les sites permettant la fixation du polluant par les forces d'attraction électrostatiques.

Le principe de la technique est basé sur la focalisation d'un faisceau lumineux vers l'échantillon à travers un système optique composé de fentes, l'échantillon absorbe une certaine quantité de la lumière due au phénomène d'absorption et réfléchit une autre quantité grâce à son pouvoir réflecteur. Cette réflexion dépend de la composition et de la nature de l'échantillon, elle se traduit par des contrastes de différentes intensités formant ainsi des images. Cette analyse nous renseigne sur la forme, la couleur et la microstructure des différentes phases formées.

II.2. RESULTATS DE CARACTÉRISATION DU CHARBON ACTIF

II.2.1. Analyse par spectrométrie Infrarouge

II.2.1.1. Spectre (IRTF) du matériau brut

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels. Le spectre infrarouge de la poudre des coquilles d'arachides lavées et séchées (M_{Brut}) est illustré sur la figure figure II.3, d'après cette figure nous remarquons :

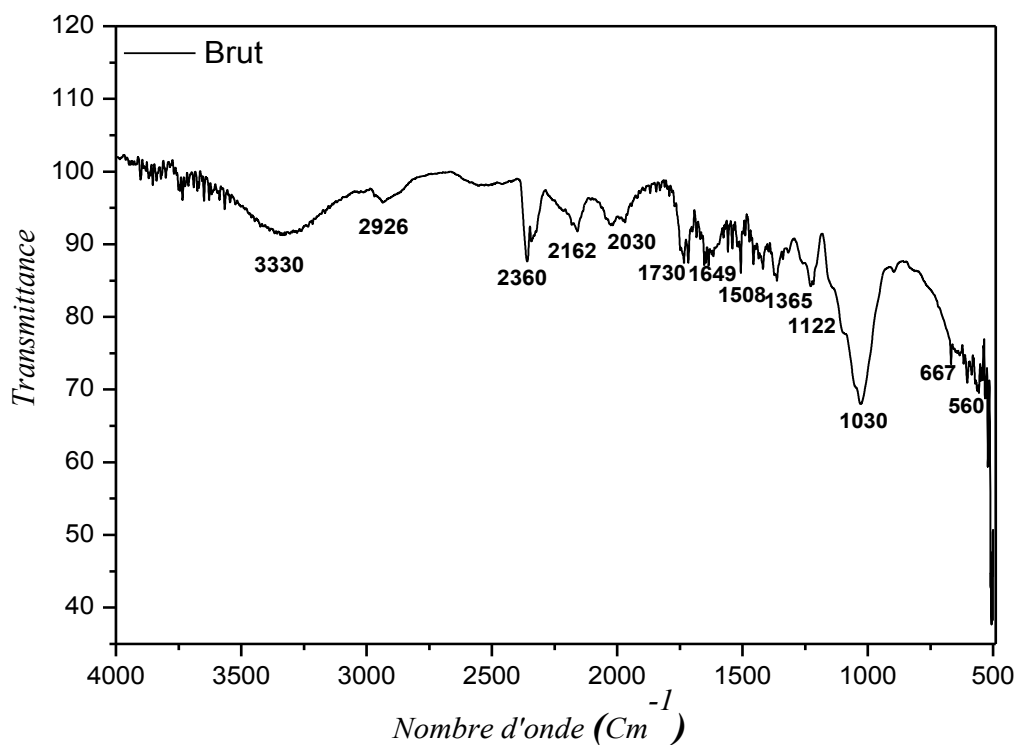


Figure (II.3): Spectre IR de matériau brut

✓ une moyenne bande d'adsorption centré à 3330 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H (de carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau adsorbée. Elle correspond aussi vibration d'élongation de O-H de cellulose, pectine et lignine [58]

✓ La bande centré à 2326 cm^{-1} est attribué à l'élongation des groupements C-H aliphatiques,

✓ Les bandes à 2330 cm^{-1} et 2162 cm^{-1} figure II.3 sont attribuées aux groupes aliphatiques sont aussi attribution elongation symétrique et asymétrique de CH_2 .

- ✓ La bande à 1730 cm^{-1} attribuée aux groupes carboxyliques (C=O).
- ✓ Les vibrations oléfiniques (C=C) causent l'apparition de la bande à environ 1649 cm^{-1} .
- ✓ Les petites bandes d'absorption aux environs 1508 cm^{-1} due aux vibrations d'élongation des liaisons C=C dans les cycles aromatiques.
- ✓ Les petites bandes d'absorption aux environs de 1365 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation dans le plan de CH_3 et CH_2 .
- ✓ Une bande à 1122 cm^{-1} peut être attribuée aux esters (par exemple R-CO-O-R'), éthers (par exemple R-O-R') ou des groupes phenols. [59].
- ✓ La bande relativement intense à 1030 peut être attribuée aux groupes d'alcool (R-OH).
- ✓ Les petites bandes entre 667 et 560 cm^{-1} sont dues au mode de déformation hors du plan de C-H dans des cycles aromatiques. [53] [60].

II.2.1.2. Spectre (IRTF) des charbons actifs

Les spectres infrarouges des $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, $\text{CA}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ et CA_{HNO_3} sont donnés sur la figure II.4.

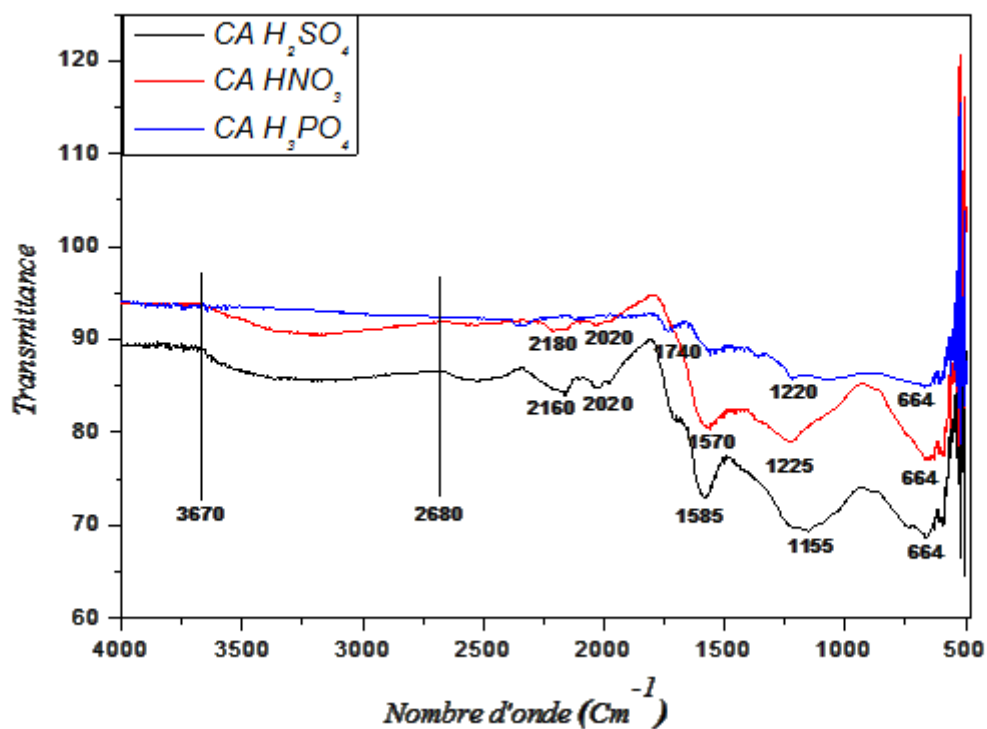


Figure (II.4): Spectre IR des charbons actifs préparés.

En comparant cette figure avec celle du matériau brut, nous pouvons montrer qu'il y a des modifications profondes dans le domaine entre $1700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. Ces modifications rendent le spectre du charbon actif moins compliqué que celui de l'échantillon brut. D'après les spectres des échantillons activés, on peut remarquer :

✓ Une diminution de l'intensité de la bande correspondant à des groupes C=O ($\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$). Ceci montre que les charbons activés par les trios acides contiennent moins de groupe C=O par rapport à la matière première. La diminution de la quantité de groupes carbonyle peut être dû à l'effet de l'hydrolyse des acides. [53]

✓ Une disparition des bandes situées entre 1500 et 1200 cm^{-1} , et un déplacement de la bande R-OH de 1030 aux environs de 1155 et 1220 cm^{-1} .

✓ Une disparition de la bande oléfinique C=C (1508 cm^{-1}) et l'apparition d'une forte bande d'absorption (entre 1585 et 1570 cm^{-1}) correspondant à des groupes aromatiques C=C. Ceci se traduit par le fait que la structure des charbons actifs est plus riche en composés aromatiques. [61]

D'après l'interprétation de ces spectres, on peut conclure que l'imprégnation de l'acide dans la matière première, suivie par une étape de pyrolyse conduit à une structure plus carbonée et aromatique en raison de l'effet de déshydratation des acides et la disparition des matières volatiles.

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

II.2.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les résultats de diffraction des rayons X du matériau brut et des différents charbons actifs obtenus par l'activation avec H_3PO_4 , H_2SO_4 et HNO_3 sont représentés sur la Figure II-5.

La figure montre en générale une structure amorphe de tous les matériaux et une faible cristallinité des matériaux dans le domaine allant de 10 à 45° . Pour le matériau brut, les diagrammes de diffraction présentent un pic à 22° qui est attribué à la présence de la cellulose native. Les diagrammes de diffraction de différents charbons actifs préparés 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 [60]. D'autre ce déplacement du pic principal de 22 à 25° et l'apparition d'un pic à 45° montre que le processus d'activation a été bien réalisé.

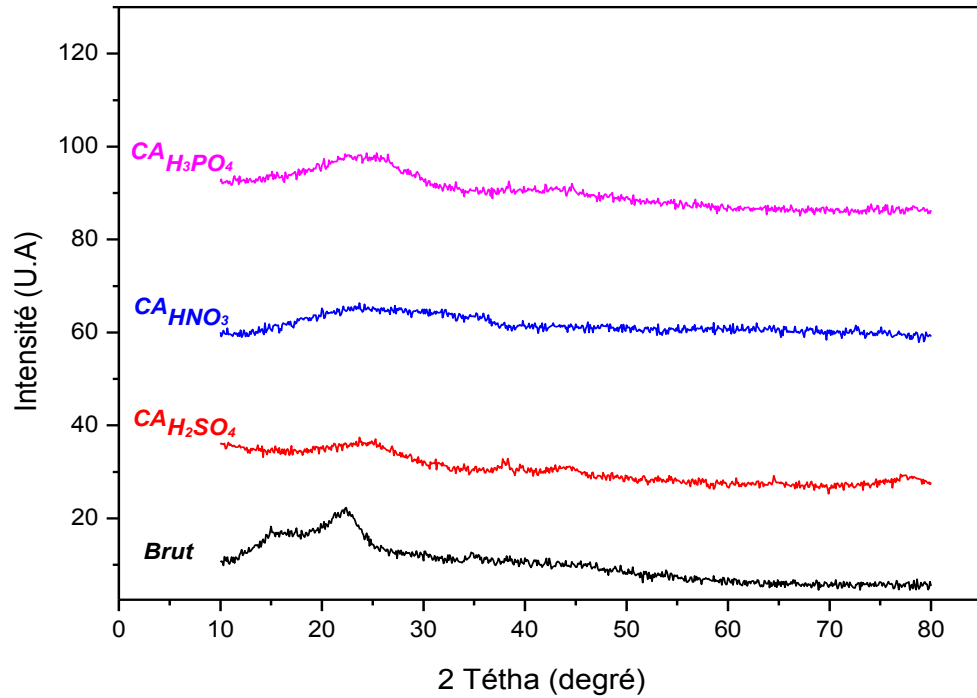


Figure (II.5): Diagrammes de diffraction des rayons X du matériau brut et de différents charbons actifs préparés.

II.2.2. Microscopie électronique à balayage (*MEB*)

La morphologie des différents matériaux a été évaluée par la microscopie électronique à balayage (*MEB*) associée à la microanalyse par énergie dispersive de rayons X (*EDX*). La microscopie électronique à balayage (*MEB*) permet l'acquisition d'images de topographie de surface en balayant l'échantillon avec un faisceau d'électrons de haute énergie. Il est également possible d'obtenir des informations sur sa composition grâce à l'interaction entre les électrons incidents et les atomes de la surface de l'échantillon. La microanalyse par énergie dispersive de rayons X (*EDX*) permet d'effectuer des analyses élémentaires du matériau.

II.2.2.1. *MEB* du matériau brut

La photographie *MEB* présentée à la figure II.6 a été prise à différents grossissements pour observer les morphologies de surface du déchet des coquilles d'arachides.

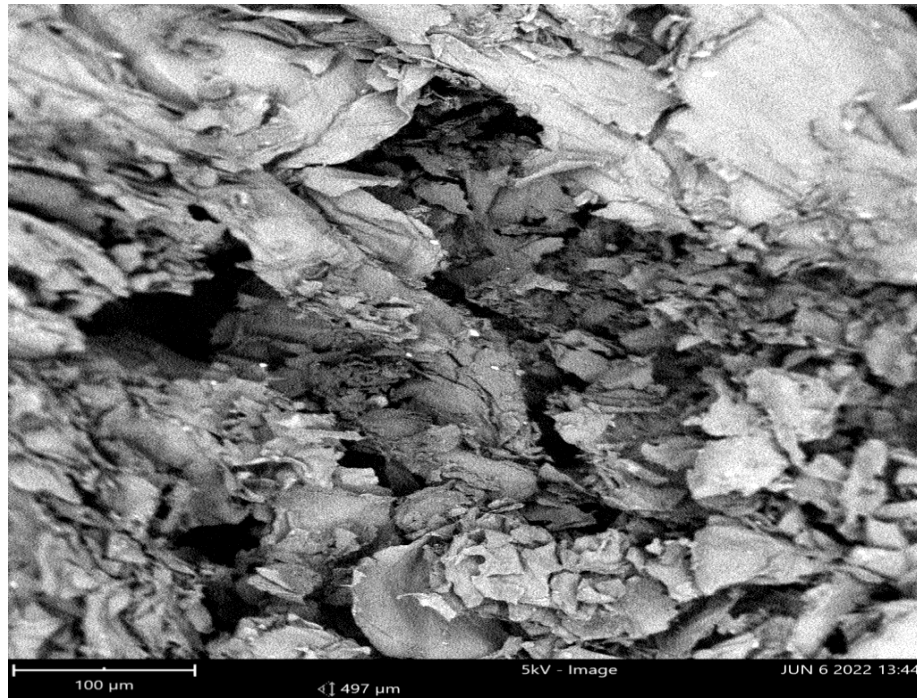


Figure (II.6): Image *MEB* de l'échantillon brut

La surface du matériau présente une morphologie hétérogène et montre une rugosité élevée avec des cavités creuses de tailles différentes, qui peuvent être éventuellement utilisées pour piéger les substances chimiques.

Les résultats *EDS* (figure II-7) ont confirmé la présence du matériau cellulosique, sur la base du rapport atomique et massique de carbone (C) et de l'oxygène (O). L'analyse *EDS* a révélé que l'échantillon brut contient environ 49.19% de C, 46.09 % de O (% masse). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus de la littérature pour le déchet du café, le pourcentage de carbone et d'oxygène sont respectivement 53.6% de C et 42.11% de O (% masse) [62]

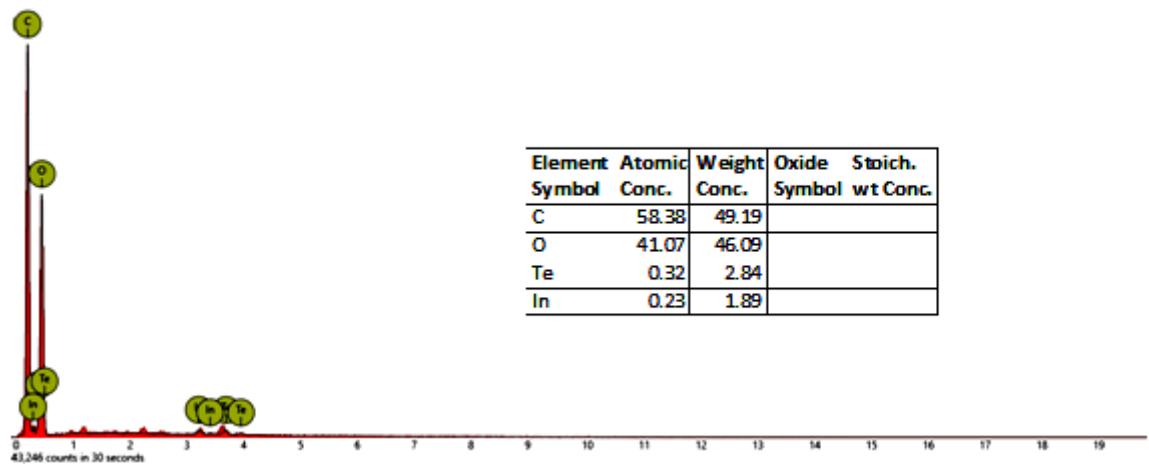


Figure (II.7): Spectre *EDS* de l'échantillon brut

II.2.2.2. *MEB* des charbons actifs

Les images de microscopie électronique à balayage de la surface externe des charbons actifs préparés sont présentées sur la figure (II.8)

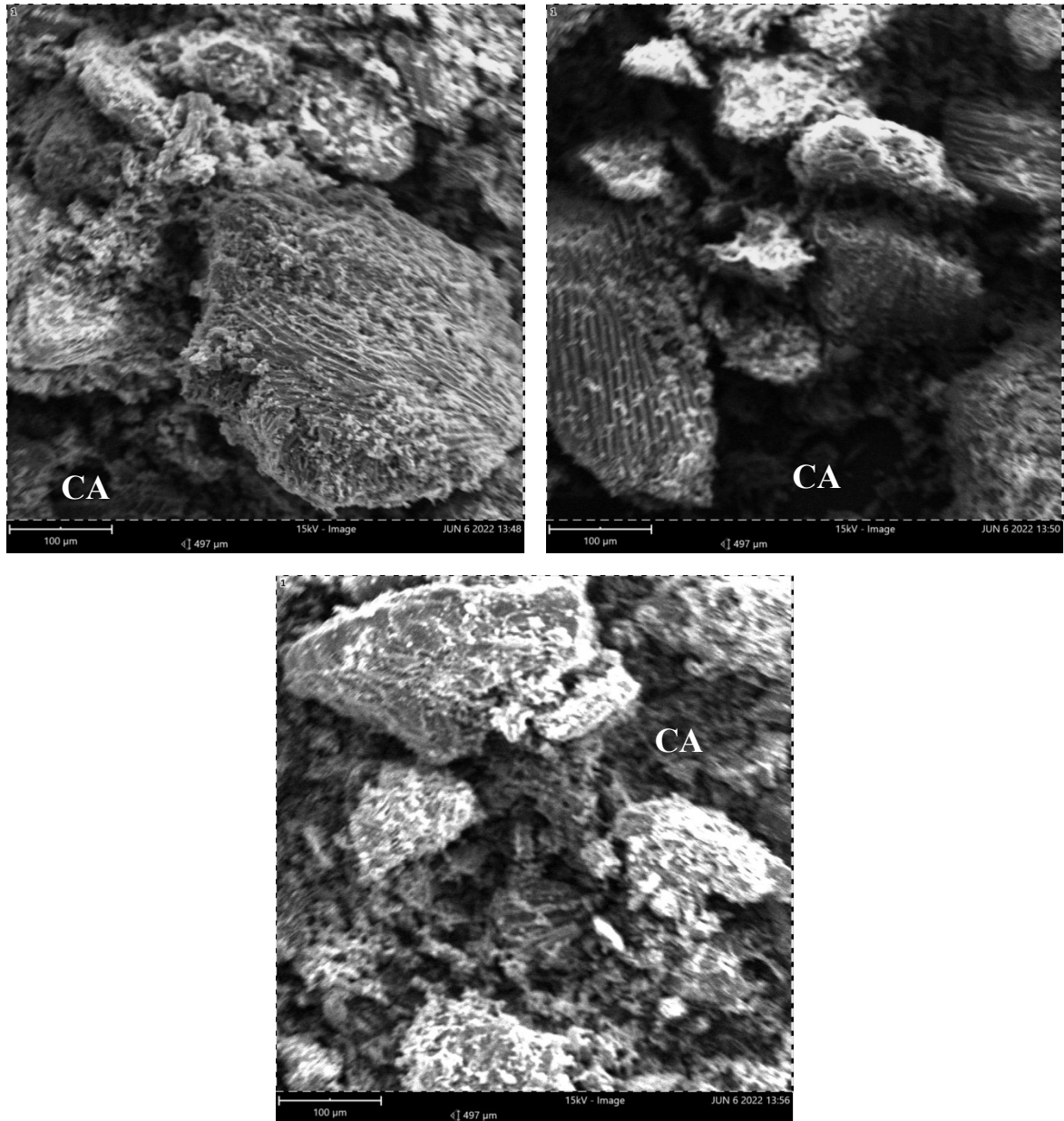


Figure (II.8): Image *MEB* des charbons actifs

Le but de l'examen par la *MEB* est d'illustrer la porosité, surtout celle créée par l'activation. Une porosité développée permet d'augmenter la surface spécifique du charbon et, en conséquence, le nombre de sites actifs sur lesquels peuvent se fixer éventuellement les molécules [54].

Les observations au *MEB* montrent que quelque soit le charbon étudié, on observe une porosité très développée sur toute la surface des échantillons avec une certaine hétérogénéité. En revanche, l'image de *MEB* de montre les pores relativement plus homogènes en forme de fente large avec un petit nombre des pores de diamètre grande (mésopore) qui résultent de la réaction de l'agent activateur sur la surface du charbon actif.

il faut noter que les images obtenues montrent seulement les pores de la surface et les ouvertures externes des macropores.

Il est clair qu'aux grossissements pratiqués, les micropores dont les diamètres sont inférieurs à 20 Å et les mésopores dont les diamètres sont compris entre 20 et quelques centaines de Å, ne pourront être mis en évidence.

Les résultats *EDS* (figure II-9) montrent que les charbons actifs sont composés principalement de carbone (pic majoritaire) mais aussi beaucoup d'oxygène provenant certainement des nombreuses fonctions oxygénées de surface.

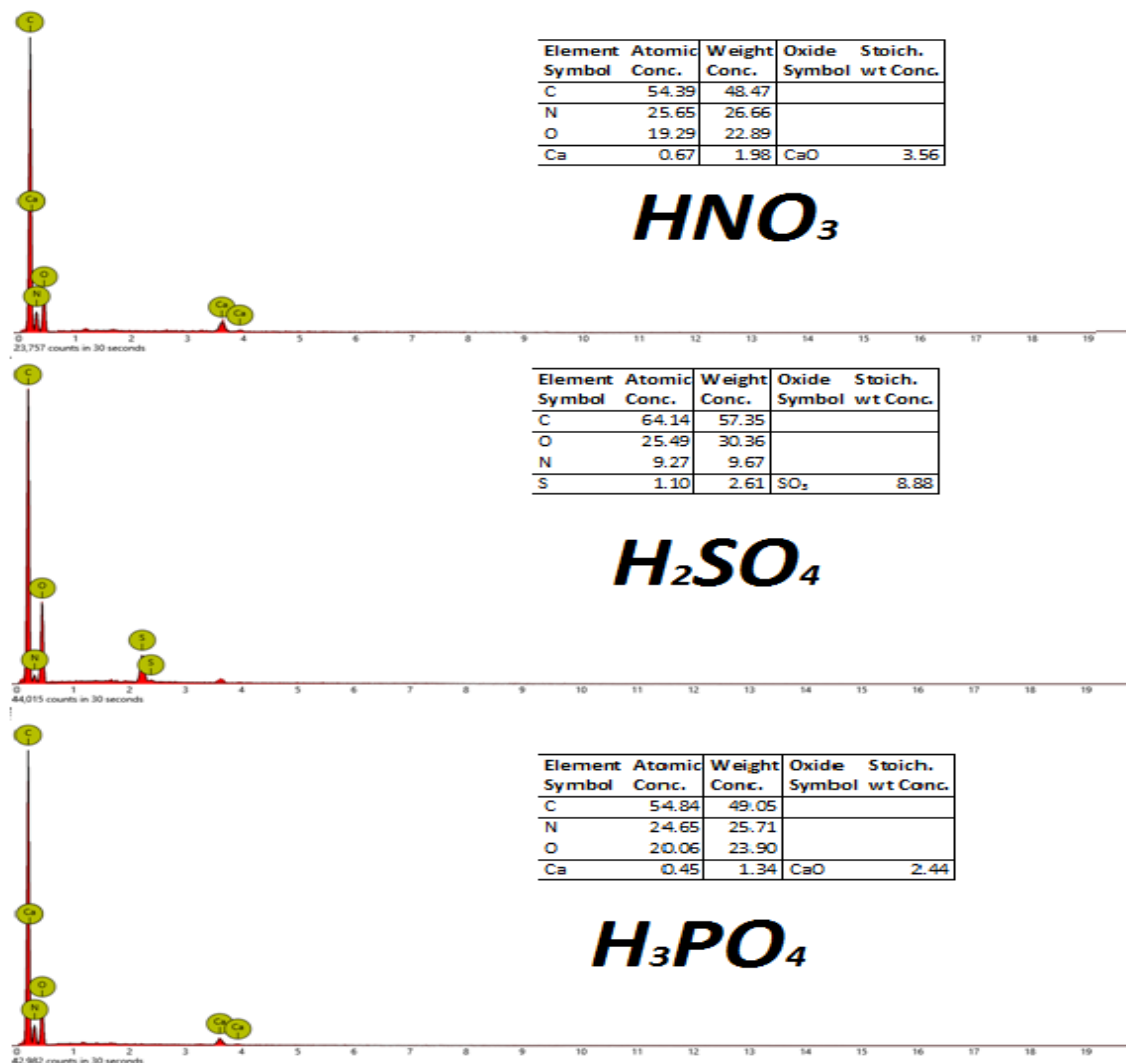


Figure (II.9): Spectre *EDS* des charbons actifs

On Remarque aussi la presence de soufre et d'azote qui provienderaient peut être du traitement aux acides d'activation qui ne sont pas bien débarassé au cours du lavage. Par contre l'absence du phosphore montre bien l'efficacité du lavage du matériau $CA_{H_3PO_4}$.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette étude consiste en la préparation des charbons actifs à partir de déchets de l'agriculture afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la dépollution des effluents utilisés dans l'industrie de raffinage (élimination des hydrocarbures). Les agents activant utilisés sont trois acides H_2SO_4 , HNO_3 et H_3PO_4 . Le matériau brut que nous avons utilisé comme adsorbant issu des résidus de l'agriculture. Il s'agit des coquilles d'arachides. Ces matériaux ont été caractérisés par différentes techniques.

Le choix de l'activation chimique vient de fait que la préparation du charbon actif se fait à basses températures et un coût d'activation moindre. En plus, ce procédé permet d'atteindre des charbons actifs de bonne qualité avec une structure poreuse très importante et de grande surface spécifique.

Les résultats et les discussions de caractérisation des différents charbons actifs préparés à partir des coquilles d'arachides décomposent en deux parties organisées comme suit :

1. La préparation de charbon actif est effectuée par le lavage, le broyage et le tamisage de la matière première puis activés chimiquement en présence de trois différents acides comme agent activant. Les résultats obtenus dans cette étude montrent qu'il est possible d'obtenir, à partir des coquilles d'arachides, un charbon activé par voie chimiques acide et sans recours au procédé de carbonisation à très haute température et pendant des heures.
2. les charbons résultants se caractérisent par des propriétés physico-chimiques globalement comparables aux charbons classiques issus d'autres types de biomatériaux. Ces matériaux ont été caractérisé par : Diffraction des Rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ($IRTF$) et microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats de caractérisation ont montré que :
 - ✓ les DRX des différents matériaux sont dans l'ensemble amorphes, et présente une faible cristallinité et ainsi montrent une même allure et présentent des mêmes pics qui sont attribués respectivement à la présence de la cellulose native, carbone et au graphite et à l'hémicellulose déshydratée.
 - ✓ Les spectres IR des charbons actifs comportent les bandes de vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H et de l'eau adsorbée cette bande correspond aussi vibration d'élongation de O-H de cellulose et de lignine. Ils montrent des autres groupes: C-H, C=O, C=C et C-O. On observe qu'après modification des

matériaux bruts une diminution de l'intensité de certains pics pour tous les charbons actifs, et disparition de l'autre pour le matériau brut due à la carbonisation.

- ✓ Sur les images de microscopie électronique à balayage *MEB*: On remarque une croissance de la porosité en passant du brut au activé. Ceci est révélé par l'apparition d'une certaine hétérogénéité superficielle. Et les spectres *EDS* montrent bien que la teneur en carbone dans nos charbons actifs est très élevé cela confirme l'effet de la carbonisation dans l'étape de synthèse de charbon.

Dans la présente étude les résultats obtenus confirment l'efficacité des trois acides utilisés pour l'activation des déchets agricoles mais ils restent moins efficaces pour déterminer l'acide le plus approprié parmi les trois utilisés afin de minimiser le cout de fabrication du charbon actif avec un grand pouvoir adsorbant. Donc, il serait intéressant de faire des mesures texturales pour déterminer la surface spécifique et la nature des pores existants dans les matériaux préparés pour le but de les appliquer par la suite pour le traitement des effluents industriels chargés en hydrocarbures.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Gloria Murielle Rostandi KPINSOTON, Elaboration de Charbons Actifs Fonctionnalisés Pour la Dégradation de Colorants D'effluents D'industries Textiles Par Procédé Fenton Hétérogène, Mémoire Pour L'obtention Du Master En Ingénierie De L'eau Et De L'environnement, Institut International d'Ingénierie, 2014.
- [2] https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/42/050/42050183.pdf
Consulté le : 05/06/2022.
- [3] Mahmoud Trachi, Nassima Bours, Salem Benamara, and Hassina Gougam. Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (*prunus amygdalus*) amère. BASE, 2014.
- [4] Elena Fernandez Ibanez. Etude de la carbonisation et de l'activation de précurseurs végétaux durs et mous. PhD thesis, Université de Neuchâtel, 2003.
- [5] David Léonce Kouadio, Moussa Diarra, Bi Tra Dieudonné Tra, Djamèché Paul Valéry Akesse, Baba Donafologo Soro, Kouassi Narcisse Aboua, Ladji Meite, Mamadou Kone, Ardjouma Dembele, and Karim Sory Traore. Adsorption du colorant textile jaune 11 sur du charbon actif issu de la coque d'arachide. *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 26(4) :1280-1292, 2019.
- [6] Gloria Murielle Rostandi Kpinsoton, Elaboration De Charbons Actifs fonctionnalisés Pour La Dégradation de Colorants D'effluents D'industries textiles Par Procédé Fenton hétérogène, Mémoire Pour L'obtention Dumaster En Ingénierie De L'eau Et De L'environnement, Institut International d'Ingénierie, 2013/2014.
- [7] Aïmen Agoudjil, Sami Agoudjil, and Ahlem Bendada. Adsorption d'un colorant bleu de méthylène en solution aqueuse sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles écorce d'orange. 2020.
- [8] Irwin H Suet et al. Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase. 1980.
- [9] Noura Oubagha. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et adjuvants par des matériaux. PhD thesis, Tizi-Ouzou, 2011.
- [10] Grégorio Crini, Antoine J Montiel, and Pierre-Marie Badot. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Presses Univ. Franche-Comté, 2007.
- [11] M Barczak and A Dabrowski. Adsorption of phenolic compounds on activated carbons. *Sorption Processes and Pollution*, pages 113-129, 2010.
- [12] Ousmaila Sanda Mamane, Adamou Zanguina, Ibrahim Daou, and Ibrahim Natatou. Préparation et caractérisation de charbons actifs à base de coques de noyaux de balanites égyptiennes et de *zizyphus mauritiana*/preparation and characterization of activated carbons

based on balanites egyptiaca and zizyphus mauritiana shell cores. Journal de la société ouest-africaine de chimie, 41 :59, 2016.

[13] Ibrahim M Banat, Poonam Nigam, Datel Singh, and Roger Marchant. Microbial decolorization of textile-dyecontaining e-ments: a review. Bioresource technology, 58(3):217227, 1996.

[14] Nihed Choualeb, Kenza Bouaziz, and Kamel Encadreur Rida. Etude de la régénération de charbon actif préparé à partir de la biomasse. PhD thesis, Université de Jijel, 2021.

[15] Noureddine Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur tio₂ supporté. Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc, 2008.

[16] F Meunier and Liang-Ming Sun. Adsorption aspects théoriques. Techniques de l'ingénieur Procédés de traitement des eaux potables, industrielles et urbaines base documentaire : TIB318DUO (ref. article : j2730), 2003.

[17] Trang NT Phan, Maryse Bacquet, and Michel Morcellet. The removal of organic pollutants from water using new silica-supported β -cyclodextrin derivatives. Reactive and Functional Polymers, 52(3) :117-125, 2002.

[18] DOUADI Mohammed, MEDAKENE Abderrahmane, Etude de l'adsorption d'une eau polluée par des hydrocarbures sur charbon actif, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA, 2017.

[19] Tonni Agustiono Kurniawan, Gilbert YS Chan, Wai-hung Lo, and Sandhya Babel. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. Science of the total environment, 366(2-3) :409-426, 2006.

[20] C Srinivasakannan and Mohamad Zailani Abu Bakar. Production of activated carbon from rubber wood sawdust. Biomass and bioenergy, 27(1) :89-96, 2004.

[21] Saeedeh Hashemian, Khatereh Salari, and Zahra Atashi Yazdi. 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, 2014.

[22] A Baçaoui, A Yaacoubi, A Dahbi, C Bennouna, R Phan Tan Luu, FJ Maldonado-Hodar, J RiveraUtrilla, and C Moreno-Castilla. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. Carbon, 39(3) :425-432, 2001.

[23] Walid K La. Production of activated carbon from acorns and olive seeds. Biomass and Bioenergy, 20(1) :57-62, 2001.

[24] NM Haimour and S Emeish. Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid. Waste management, 26(6) :651-660, 2006.

- [25] Abdellah Talidi. Etude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. 2006.
- [26] Anthony G Dixon and David L Cresswell. Model reduction for two-dimensional catalyst pellets with complex kinetics. *Industrial & engineering chemistry research*, 26(11) :23062312, 1987.
- [27] Sandhya Babel and Tonni Agustiono Kurniawan. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water : a review. *Journal of hazardous materials*, 97(1-3) :219-243, 2003.
- [28] Hafsa NASRI, Soumia BAHA, Omar KHELIFI, et al. Adsorption d'un colorant (Bleu de méthylène) par biosorbants. PhD thesis, Université Ahmed Draia-ADRAR, 2020.
- [29] A Mizi. Traitement des eaux de rejets d'une raffinerie des corps gras région de BEJAIA et valorisation des déchets oléicoles. PhD thesis, Thèse de doctorat. Université de Badji Mokhtar. ANNABA, 2006.
- [30] Moussa Abbas. Valorisation du noyau d'abricot dans la dépollution des eaux. PhD thesis, 2015.
- [31] Tarek Boukheris, Anis Milti, and Zoubida Encadreur Sfaksi. Comparaison entre charbon actif et biocharbon (Étude théorique). PhD thesis, Université de Jijel, 2020.
- [32] James Darnell. *Molecular cell biology*. 2nd edn., 1990.
- [33] M Mrn Tang and Roger Bacon. Carbonization of cellulose fibers-i. low temperature pyrolysis. *Carbon*, 2(3) :211-220, 1964.
- [34] Elena Fernandez, Teresa A Centeno, and Fritz Stoeckli. Chars and activated carbons prepared from asturian apple pulp. *Adsorption Science & Technology*, 19(8) :645-653, 2001.
- [35] Roop Chand Bansal, Jean-Baptiste Donnet, and Fritz Stoeckli. *Active carbon*. 1988.
- [36] DH Everett and LK Koopal. *International union of pure and applied chemistry. Polymer*, 31(8) :1598 1598, 2001.
- [37] Salima CHOUKCHOU BRAHAM Salima. Etude de l'adsorption du phénol par le charbon du bois brut et activé. PhD thesis, Université Ibn Khaldoun-Tiaret-, 2004.
- [38] KHADIDJA MOUSSAOUI, Hamza LAKSACI, et al. Modification de la structure chimique d'un matériau adsorbant au moyen de l'oxydation par l'acide nitrique. Application à l'adsorption en solution aqueuse. PhD thesis, université Ahmed Draia-ADRAR, 2021.
- [39] S Hazourli, M Ziati, A Hazourli, and M Cheri. Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif-exemple des noyaux de dattes. *Revue des énergies renouvelables, ICRES*, 7 :187-192, 2007.

Références bibliographiques

- [40] Teresa Alvarez, Antonio B Fuertes, JoséJ Pis, JoséB Parra, Jesús Pajares, and Rosa Menéndez. Influence of coal oxidation on the structure of char. *Fuel*, 73(8) :1358-1364, 1994.
- [41] B Ruiz, J áB Parra, JA Pajares, and JJ Pis. Effect of coal pre-oxidation on the optical texture and porosity of pyrolysis chars. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 75(1) :27-32, 2006.
- [42] Sagar P Patel, MTAV Patel, and Jigar V Patel. Study of koh impregnated jack fruit leaf based carbon as adsorbent for treatment of wastewater contaminated with nickel. *Int J. Recent Trends Eng. Resour*, 2 :219-229, 2016.
- [43] Rabia Baby, Bullo Saifullah, and Mohd Zobir Hussein. Carbon nanomaterials for the treatment of heavy metal-contaminated water and environmental remediation. *Nanoscale research letters*, 14(1) :1-17, 2019.
- [44] Tarek Boukheris, Anis Milti, and Zoubida Encadreur Sfaksi. Comparaison entre charbon actif et biocharbon (Étude théorique). PhD thesis, Université de Jijel, 2020.
- [45] Y RICHARD and F FIESSINGER. Chapter 3- la régénération du charbon. la technologie du traitement des eaux potables par le charbon actif granulé. *Techniques et sciences municipales*, (7) :8, 1970.
- [46] Lamri Naidja. Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. 2010.
- [47] H Benaddi, TJ Bandosz, J Jagiello, JA Schwarz, JN Rouzaud, D Legras, and F Béguin. Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. *Carbon*, 38(5) :669674, 2000.
- [48] MKB Gratuito, T Panyathanmaporn, R-A Chumnanklang, NB Sirinuntawittaya, and Animesh Dutta. Production of activated carbon from coconut shell : Optimization using response surface methodology. *Bioresource technology*, 99(11) :4887-4895, 2008.
- [49] Rajeev Kumar and MA Barakat. Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel. *Chemical engineering journal*, 226 :377-383, 2013.
- [50] Venkat S Mane and PV Vijay Babu. Studies on the adsorption of brilliant green dye from aqueous solution onto low-cost naoh treated saw dust. *Desalination*, 273(2-3) :321-329, 2011.
- [51] Ali Riza Dinçer, Yalçın Güne³, and Nusret Karakaya. Coal-based bottom ash (cbba) waste material as adsorbent for removal of textile dyestus from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3) :529-535, 2007.
- [52] Rabia BOUDIA et al. Etude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants : naturel et activé. PhD thesis, 2021.

Références bibliographiques

- [53] R Baccar, J Bouzid, M Feki, and A Montiel. Preparation of activated carbon from tunisian olivewaste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3) :1522-1529, 2009.
- [54] Mahmoud Trachi, Nassima Bours, Salem Benamara, and Hassina Gougam. Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (*prunus amygdalus*) amère. BASE, 2014.
- [55] ROUISSI Chaima. Valorisation des coproduits d'abricot (*prunus armeniaca* l.) de la wilaya de batna. 2018.
- [56] Augustine E Ofomaja. Sorptive removal of methylene blue from aqueous solution using palm kernel bre : Eect of bre dose. *Biochemical Engineering Journal*, 40(1) :8-18, 2008.
- [57] 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.
- [58] Peng Liao, Zainab Malik Ismael, Wenbiao Zhang, Songhu Yuan, Man Tong, Kun Wang, and Jianguo Bao. Adsorption of dyes from aqueous solutions by microwave modied bamboo charcoal. *Chemical Engineering Journal*, 195 :339-346, 2012.
- [59] SM Anisuzzaman, Collin G Joseph, YH Tauq-Yap, Duduku Krishnaiah, and VV Tay. Modication of commercial activated carbon for the removal of 2, 4-dichlorophenol from simulated wastewater. *Journal of King Saud University-Science*, 27(4) :318-330, 2015.
- [60] Chahrazed Djilani, Rachida Zaghdoudi, 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.
- [61] Yuanyuan Sun, Qinyan Yue, Baoyu Gao, Lihui Huang, Xing Xu, and Qian Li. Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons with h_3po_4 and $h_4p_2o_7$ activation employing *cyperus alternifolius* as precursor. *Chemical Engineering Journal*, 181 :790-797, 2012.
- [62] Basma G Alhogbi. Potential of coee husk biomass waste for the adsorption of pb (ii) ion from aqueous solutions. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 6 :21-25, 2017.