

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي



**FACULTE DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE ET
SCIENCES DE LA
TERRE ET DE L'UNIVERS**

DÉPARTEMENT D'AGRONOMIE

MEMOIRE

Présenté par :

SOLTANI Kawther

CHIALI Omar

En vue de l'obtention du diplôme de Master

En Agroalimentaire et Contrôle de Qualité

Sur le thème

**Valorisation des grignons d'olive dans
l'amélioration de la qualité des eaux**

Soutenu le 29/06 /2025 à Tlemcen devant le jury composé de :

Présidente	Mme GHANEMI Fatima Zohra	MCA	Université de Tlemcen
Examinatrice	Mme ABY AYAD Fatima Zahra	MAA	Université de Tlemcen
Encadrante	Mme MERGHACHE Salima	Pr	Université de Tlemcen

Année universitaire : 2024/2025

REMERCIEMENTS

En premier lieu, nous exprimons notre gratitude à **Dieu** Tout-Puissant de nous avoir accompagnés, donné la force, le courage et la détermination nécessaires pour réaliser ce travail avec succès.

Nous tenons également à remercier chaleureusement les membres du jury **Madame GHANEMI Fatima Zohra** et **Madame ABI AYAD Fatima Zahra** qui ont consenti à examiner notre travail et à l'enrichir par leurs commentaires judicieux

Nous exprimons notre sincère gratitude à notre encadrante, **Pr Merghache Salima**, pour ses précieux conseils, son accompagnement bienveillant tout au long de ce travail.

Nous tenons à remercier sincèrement le personnel de l'entreprise **l'Exquise** pour son accueil chaleureux et sa précieuse collaboration tout au long de notre travail. Grâce à la mise à disposition des échantillons et aux informations fournies, nous avons pu mener à bien notre.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à **Monsieur Benguella Belkacem**, directeur du Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE), pour nous avoir permis de réaliser ce travail au sein de son laboratoire et pour les moyens mis à notre disposition.

Nous remercions également chaleureusement **Monsieur Mohamed**, technicien du laboratoire LCIE, pour son accompagnement technique, sa disponibilité et ses précieux conseils tout au long de la phase expérimentale.

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance envers nos parents bien-aimés. Leur amour, leur soutien indéfectible et leur confiance en nous ont constitué des fondements cruciaux. Sans leur soutien, nous n'aurions probablement jamais cru que nous pourrions atteindre ce stade. Un grand merci du fond du cœur.

Dans l'impossible de citer tous les noms, nos sincères remerciements à toute les personnes de près et de loin pour leurs encouragements et leurs conseils pour la réussite de ce travail.

DEDICACE

A nos chers parents.

A tous ceux que nous aimons.

A tous ceux qui ont cru en nous.

A toutes les personnes qui nous ont aidés.

“Chaque jour à sa science qu’il t’offre“

Anne Barratin

Résumé :

Cette étude s'inscrit dans une démarche de valorisation des déchets organiques, notamment les grignons d'olive issus de l'industrie oléicole. Ces sous-produits ont été utilisés comme matière première pour la préparation d'un charbon actif, obtenu par activation chimique à l'acide phosphorique (H_3PO_4) suivie d'une activation thermique. Le charbon actif ainsi développé a servi d'adsorbant pour l'élimination de la dureté de l'eau, un problème courant qui affecte la qualité de l'eau potable et industrielle. L'influence de plusieurs paramètres expérimentaux a été étudiée : la masse d'adsorbant, le pH, la durée de contact et la vitesse d'agitation. Les conditions optimales ont été déterminées : une quantité de 2.4g de charbon actif, un pH acide ($pH = 2$), un temps de contact de 120 minutes et l'absence d'agitation. La dureté résiduelle a été mesurée par dosage complexométrique à l'EDTA. Les résultats confirment le potentiel du charbon actif dérivé des grignons d'olive comme solution économique et écologique pour le traitement des eaux dures.

Mots-clés : Grignon d'olive, charbon actif, adsorption, dureté de l'eau, activation chimique, EDTA, valorisation, traitement des eaux.

Abstract:

This study is part of an approach aimed at valorizing organic waste, particularly olive pomace generated by the olive oil industry. These by-products were used as raw material for the preparation of activated carbon, obtained through chemical activation with phosphoric acid (H_3PO_4) followed by thermal activation. The resulting activated carbon was used as an adsorbent for the removal of water hardness, a common issue affecting the quality of both drinking and industrial water. The influence of several experimental parameters was investigated: adsorbent mass, pH, contact time, and stirring speed. The optimal conditions were identified as 2.4g a quantity of activated carbon, an acidic pH ($\text{pH} = 2$), a contact time of 120 minutes, and no agitation. The residual hardness was measured using complexometric titration with EDTA. The results highlight the potential of activated carbon derived from olive pomace as an economical and ecological solution for hard water treatment.

Key words: Keywords: olive pomace, activated carbon, adsorption, water hardness, chemical activation, EDTA, valorization, water treatment.

الملخص :

تندرج هذه الدراسة ضمن إطار ترمين النفايات العضوية، ولا سيما ثفل الزيتون الناتج عن صناعة زيت الزيتون. وقد متبوع (H₃PO₄) استُخدم هذا الناتج الثانوي كمادة أولية لتحضير فحم منشط من خلال تنشيط كيميائي بحمض الفوسفوريك بتنشيط حراري. استعمل الفحم المنشط المحضر كمادة ممتازة لإزالة عسر الماء، وهي مشكلة شائعة تؤثر على جودة المياه الصالحة للشرب والمياه الصناعية. تم دراسة تأثير عدة عوامل تشغيلية: كمية الفحم المنشط، درجة الحموضة، مدة التماس، وسرعة التحريك. وأظهرت النتائج أن أفضل الظروف لتحقيق كفاءة عالية للإزالة كانت باستخدام كمية 2.4 g من الفحم المنشط، ووسط حمضي (درجة الحموضة = 2)، ومدة تماس 120 دقيقة، وبدون تحريك. تم تحديد العسر المتبقي بواسطة وتؤكد النتائج إمكانية استخدام الفحم المنشط المشتق من نفايات زراعية كحل. EDTA المعايير المعقدة باستخدام الـ اقتصادي وبيئي لمعالجة المياه العسرة.

الكلمات المفتاحية: ثفل الزيتون، الفحم المنشط، الامتزاز، عسر الماء، التنشيط الكيميائي، الترمين، معالجة المياه، EDTA.

TABLE DES MATIERES

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction Générale.....	1
Chapitre 1 : Synthèse Bibliographique	
I.1 Généralités sur l'eau.....	4
I.1.1 L'eau dure	5
I.1.2 L'eau adoucie.....	6
I.2 Généralités sur le Charbon actif	6
I.2.1 Définition.....	6
I.2.2 Origine du charbon actif	7
a) Source végétale.....	7
b) Source animale.....	7
c) Source minérale.....	7
I.2.3 Différentes formes du Charbon Actif.....	8
a) Charbon actif en poudre(CAP).....	8
b) Charbon actif granulaire(CAG).....	8
c) Charbon actif extrudé (CAE).....	9
I.2.4 Procédés de fabrication du charbon actif	9
a) Séchage.....	9
b) Activation.....	10
c) Carbonisation.....	10
I.2.5 Texture du charbon actif.....	11
a) Macropores.....	11
b) Mésopores.....	12
c) Micropores.....	12
I.2.6 Surface spécifique d'un charbon actif.....	12
I.2.7 Utilisation du charbon actif.....	13
I.3 Généralités sur l'adsorption.....	13
I.3.1 Définition.....	13
I.3.2 Types d'adsorption.....	14
a) Adsorption physique (physisorption).....	14
b) Adsorption chimique (chimisorption).....	15
I.3.3 Les modes d'adsorption	16

	a) Adsorption en mode statique.....	16
	b) Adsorption en mode dynamique.....	16
I.3.4	Le mécanisme.....	17
	a) Diffusion externe.....	17
	b) Diffusion interne.....	17
	c) Diffusion de surface.....	17
I.3.5	Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	18
	a) La surface spécifique.....	18
	b) La porosité.....	18
	c) La taille de la particule.....	18
	d) Le pH.....	18
	e) La vitesse d'agitation	19
	f) La masse d'adsorbant.....	19
	g) La température.....	19
	h) La concentration initiale.....	19
	i) Le temps de contact	19
I.4	Grignons d'olive.....	20
	I.4.1 Définition	20
	I.4.2 Valorisation des grignons d'olive.....	20
	a) Utilisation comme combustible.....	20
	b) Utilisation du grignon d'olive en alimentation animale.....	21
	c) Utilisation des grignons comme adsorbant.....	21

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1	Introduction	23
II.2	Instruments	23
II.3	Préparation de la matière première.....	24
	II.3.1 Collecte	24
	II.3.2. Nettoyage	24
	II.3.3 Séchage dans l'étuve	24
	II.3.4 Broyage	25
II.4	Préparation du charbon actif	25
	II.4.1 Activation chimique	25
	II.4.2 Carbonisation	25
	II.2.3 Lavage et filtration.....	26
	II.2.4 Séchage	27
	II.2.5 Tamisage	27
	II.2.6 Rendement de carbonisation	28

II.5	Caractérisation du charbon actif	29
II.5.1	La masse volumique	29
II.5.2	La teneur en humidité.....	29
II.5.3	La teneur en cendre	29
II.5.4	pH de l'adsorbant.....	30
II.5.5	la spectrométrie UV-visible.....	30
II.5.6	Indice de bleu de méthylène	31
II.5.7	Indice d'iode.....	32
II.6	Amélioration de la qualité d'une eau industrielle.....	33
II.6.1	Mode opératoire d'adsorption	33
II.6.2	Le rendement d'élimination (adsorption).....	33
 Chapitre III : Résultats et discussions		
III.1.	Introduction	35
III.2	Caractérisation du charbon	35
III.2.1	les propriétés physicochimique du charbon actif.....	35
III.3	Amélioration de la qualité d'une eau utilisée dans une industrie de boissons.....	37
III.3.1	Les propriétés physicochimiques de différentes eaux utilisées dans d'industrie des boissons.....	38
III.3.2	Effet de la masse du charbon actif sur la dureté de l'eau	39
III.3.3	Effet de la vitesse d'agitation sur la dureté de l'eau	40
III.3.4	Effet du pH sur la dureté de l'eau	41
III.3.5	Effet du temps de contact sur la dureté de l'eau	42
I.1	Conclusion	44
 Conclusion Générale.....		45
 Références Bibliographiques.....		48
Annexes.....		54

LISTE DES FIGURES

I.1	L'eau dure.....	6
I.2	Les différentes origines du charbon actif	7
I.3	Charbon actif en poudre	8
I.4	Charbon actif granulaire.....	9
I.5	Charbon actif extrudé.....	9
I.6	Processus d'activation du charbon actif	10
I.7	Structure des pores d'un charbon actif	11
I.8	Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant	13
I.9	Représentation schématique du phénomène d'adsorption	14
I.10	Phénomène d'adsorption	15
I.11	Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain.....	17
I.12	Grignons d'olive	20
II.1	Séchage des noyaux d'olives	24
II.2	Activation chimique	25
II.3	L'échantillon préparé pour la carbonisation.....	26
II.4	Étapes de lavage et filtration.....	26
II.5	Processus de tamisage	27
II.6	Schéma des étapes de préparation d'un charbon actif	28
II.7	Test du bleu de méthylène.....	31
III.1	Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène	36
III.2	Variation du rendement d'élimination de la dureté de l'eau en fonction de la masse du charbon	39
III.3	Variation du rendement d'élimination de la dureté de l'eau en fonction de la vitesse d'agitation.....	40
III.4	Influence du pH sur le rendement d'élimination de la dureté de l'eau	41
III.5	Effet de la variation du temps de contact sur le rendement d'élimination de la dureté de l'eau.....	43

LISTE DES TABLEAUX

I.1	Comparaison entre les deux types d'adsorption	16
II.1	Instruments et équipements utilisés dans cette étude.....	23
III.1	Propriétés physicochimiques du charbon actif.....	35
III.2	Indices d'adsorption du charbon actif préparé et commercial.....	36
III.3	Propriétés physicochimiques des différentes eaux utilisées dans l'industrie.....	38
III.4	Effet de la masse du charbon actif sur la dureté de l'eau.....	39
III.5	Effet de la vitesse d'agitation sur la dureté de l'eau	40
III.6	Effet du pH sur la dureté de l'eau.....	41
III.7	Effet du temps de contact sur la dureté de l'eau	42

LISTE DES ABREVIATIONS

Abréviation	Signification
--------------------	----------------------

FAO	Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture
CAG	Charbon actif granulaire
CAP	Charbon actif en poudre
CAE	Charbon Actif Extrudé
CA	Charbon Actif
pH	Potentiel d'Hydrogène
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chem

INTRODUCTION GENERALE

L'eau, élément indispensable à l'existence, possède une importance capitale dans les domaines domestique, industriel et agricole. Toutefois, cette ressource est constamment mise en danger par différentes formes de pollution et des déséquilibres chimiques, en particulier la surabondance de certains ions tels que le calcium (Ca^{2+}) et le magnésium (Mg^{2+}), qui sont à l'origine de la dureté de l'eau [1].

La dureté de l'eau constitue un enjeu majeur, notamment dans le secteur agroalimentaire comme celui des boissons gazeuses. En effet, une eau trop dure peut modifier le goût du produit, engendrer l'accumulation de calcaire au sein des installations et amoindrir l'efficacité des processus de production. Les industries des boissons gazeuses, experte en production de sodas, fait face à ce défi, ce qui rend crucial l'élaboration de solutions de gestion appropriées, rentables et écologiquement responsables [2].

De nombreuses techniques disponibles, l'adsorption se distingue comme une méthode efficace et facile à mettre en œuvre pour la suppression des ions qui causent la dureté. Cette méthode s'appuie sur l'emploi d'un matériau solide, appelé adsorbant, qui a la capacité de retenir les ions présents dans l'eau. Dans cette perspective, les résidus agricoles comme les grignons d'olive, qui sont des sous-produits importants de l'industrie de l'huile d'olive, constituent une ressource intéressante pour la fabrication de charbon actif à coût réduit [3].

De ce fait, ce projet a pour but principal, d'une part, d'exploiter les grignons d'olive en les convertissant en charbon actif par activation thermique. D'autre part, il s'agit aussi d'évaluer l'efficacité de ce charbon actif dans la diminution des niveaux de calcium et de magnésium présents dans l'eau dure provenant d'une industrie de boissons.

Ce mémoire se structure autour de trois chapitres majeurs :

Le premier chapitre est dédié à une étude théorique qui aborde les aspects généraux liés à l'eau, le charbon actif et ses propriétés, au phénomène d'adsorption, ainsi qu'aux grignons d'olive en tant que biomasse issue d'un déchet agroalimentaire.

Le chapitre deux se concentre sur les matériaux employés, les techniques expérimentales mises en œuvre pour la fabrication du charbon actif à partir des résidus d'olive, et sur l'amélioration de la qualité d'une eau industrielle et ce en diminuant sa dureté.

Le dernier chapitre, est dédié à la section sur les résultats et les discussions. Ce travail se concentre sur l'évaluation de la capacité d'adsorption des ions qui causent la dureté (calcium et magnésium) par le charbon actif préparé à partir des résidus d'olive. On a examiné l'impact de divers facteurs opérationnels, tels que la quantité d'adsorbant, le pH, la durée de contact et la vitesse d'agitation, dans le but de définir les conditions idéales pour le processus d'élimination de ces ions.

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

I.1 Généralités sur l'eau :

L'insuffisance d'eau a des répercussions sur les écosystèmes tout autant que sur les communautés humaines. Cependant, la consommation d'eau et l'accroissement de la population mondiale vont de pair. Le changement climatique affecte également directement les ressources hydriques, entraînant des résultats variés : crues, périodes de sécheresse et parfois, une combinaison des deux [4].

En réponse aux enjeux liés à l'eau, nous avons mené des recherches et voici les résultats : D'après les chiffres de la FAO, on estime que la consommation mondiale d'eau douce atteint approximativement 4 000 km³ par an, ce qui équivaut à 4 000 milliards de m³ [5].

La répartition de cette consommation est la suivante :

- 70 % est destinée à l'agriculture.
- 20 % à l'industrie.
- 10 % pour les applications domestiques.

Étant donné l'usage de l'eau dans divers domaines, son application varie selon les exigences et les processus industriels. Généralement, l'eau est utilisée pour le refroidissement des machines, le nettoyage, production de la vapeur, transformation des matières premières, fabrication des médicaments, préparation des solutions injectables, ainsi que pour diverses réactions chimiques et biologiques. Plus spécifiquement dans le secteur agro-alimentaire, les usages de l'eau sont nombreux. Elle peut être employée dans le processus de production et donc entrer en contact direct avec les aliments (par exemple : pour le nettoyage des matières premières agricoles) et/ou est intégrée directement comme ingrédient lors de la préparation des aliments, qu'elle soit sous forme liquide, glacée ou à la vapeur. Elle est également utilisée, entre autres, pour le nettoyage des matériels et des locaux et pour l'hygiène du personnel de l'entreprise [6].

En Algérie, le secteur des boissons est considéré comme l'un des plus actifs au sein de l'industrie agroalimentaire. En 2022, la consommation globale de boissons a frôlé les 4,57 milliards de litres, ce qui équivaut à environ 114,25 litres par habitant [7].

Dans le domaine des boissons gazeuses, l'eau est l'élément principal, représentant plus de 90% du contenu des sodas et autres breuvages pétillants. Elle joue un rôle crucial à diverses étapes du processus de production : pour diluer les concentrés et arômes, dissoudre le dioxyde de carbone (CO₂) lors de la carbonatation, ainsi que pour nettoyer les équipements et bouteilles afin d'assurer des standards d'hygiène stricts.

Il est crucial d'utiliser de l'eau de premier choix, exempte d'impuretés et répondant aux critères sanitaires, afin de maintenir l'équilibre gustatif, garantir la sûreté des produits et assurer leur préservation.

I.1.1 L'eau dure :

La présence de contaminants dans l'eau, comme les sels de calcium et de magnésium sont particulièrement préoccupant, car ils participent à sa dureté. Plusieurs régions du monde sont touchées par ce problème. Les régions côtières sont particulièrement touchées par la dureté, car les roches riches en ions de calcium et de magnésium ont tendance à se dissoudre facilement dans les eaux souterraines leur conférant ainsi une certaine dureté (voir figure I.1).

Par définition, la dureté de l'eau est due à la présence de cations métalliques de différentes valences, notamment le calcium et le magnésium. L'eau dure est fréquemment associée à différents inconvénients quotidiens tels que la difficulté de créer de la mousse avec du savon, le dépôt de calcaire dans les canalisations, les chaudières et les machines à laver, ainsi un goût déplaisant peut être présent dans les boissons, y compris celles qui sont gazeuses [8].

Il a également été signalé que l'utilisation continue de l'eau dure pourrait causer d'importants problèmes de santé comme les maladies cardiovasculaires et les calculs rénaux. Des études sont actuellement en cours sur l'adoucissement, car la dureté de l'eau pose d'importants problèmes [9].



FIGURE I.1 – L'eau dure (site 1)

I.1.2 L'eau adoucie :

L'eau adoucie est une eau dont la dureté a été diminuée grâce à des méthodes particulières, destinées à supprimer ou réduire la teneur en ions calcium et magnésium. L'adoucissement de l'eau contribue donc à éviter la création de tartre, à optimiser l'efficacité des équipements domestiques et industriels, et à rendre l'eau plus appropriée pour les usages quotidiens [8].

Des méthodes ont été employées pour adoucir l'eau. Cela inclut des techniques telles que l'échange d'ions, la filtration par membranes et les méthodes électrochimiques. Cependant, ces techniques entraînent des dépenses significatives en termes d'installation et d'entretien.

L'approche d'adoucissement par adsorption à l'aide de charbon actif dérivé de résidus agricoles tels que les grignons d'olive offre une grande promesse en raison de sa disponibilité locale et à faible coût. On peut fabriquer du charbon actif à partir de ces résidus et l'utiliser pour le traitement de l'eau [9].

I.2 Généralités sur le Charbon Actif :

I.2.1 Définition :

Le terme « charbon actif » fait référence à tout matériau carboné, qu'il soit d'origine animale ou végétale, qui a été soumis à des processus spécifiques (comme la carbonisation et l'activation) pour lui conférer la capacité d'adsorber des gaz, des vapeurs, des liquides ou des solutés [10].

En résumé, un charbon activé est un matériau solide capable de résister à des températures élevées et dont la capacité d'adsorption est déterminée par le volume des pores et les groupes fonctionnels, principalement oxygénés, présents à sa surface [11].

I.2.2 Origine du charbon actif :

a) Source végétale :

Une grande variété de produits d'origine végétale peut participer à la synthèse des Charbon actif, se présentant sous diverses formes. Exemple de déchets agricoles tels que : noyaux de fruits, coquilles de noix de coco, résidus d'olive, et pulpe de café.

b) Source animale :

Les charbons actifs sont principalement dérivés de restes d'animaux, mais peuvent également être obtenus à partir de leur sang, os ou même de leur chair [12].

c) Source minérale :

La plupart des charbons actifs sont fabriqués à partir de matières combustibles telles que le charbon minéral (houille, résidus pétroliers, coke) ou la tourbe (figure I.2) [13].

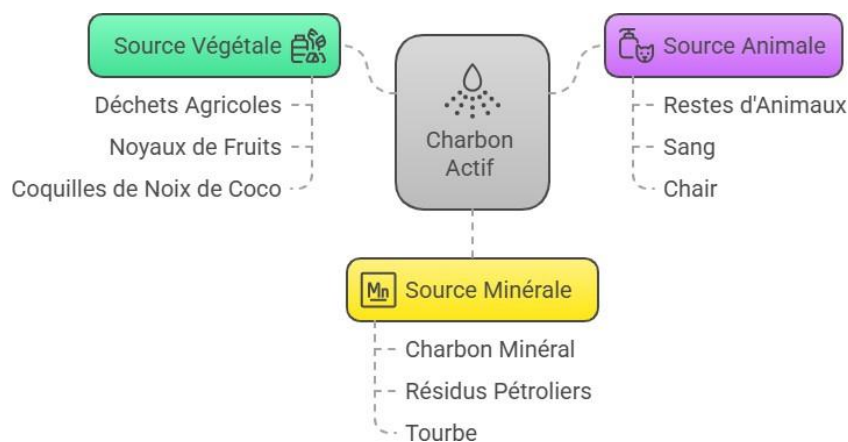


FIGURE I.2 – Les différentes origines du charbon actif (Originale réalisée par DrawIO)

I.2.3 Différentes formes du charbon actif :

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit en grains, soit sous forme extrudée.

a) Charbon actif en poudre (CAP) :

Les poudres de charbon actif (CAP) ont généralement des particules allant de 5 à 150 Å, bien que certaines tailles périphériques soient également proposées (figure I.3). On les utilise principalement pour l'adsorption en phase liquide, dans le domaine pharmaceutique, ainsi que pour la décoloration de diverses substances telles que les huiles, les graisses, les sucres et bon nombre d'autres liquides organiques [14].



FIGURE I.3 – charbon actif en poudre (site2)

b) Charbon actif granulaire (CAG) :

Les charbons actifs sous forme granulée (figure I.4) possèdent généralement des particules allant de 0,2 mm à 5 mm et peuvent être employés tant dans des contextes gazeux que liquides.

Les CAG sont prisés en raison de leur manipulation aisée et de leur durabilité supérieure aux CAP. De plus, grâce à leur résistance accrue (dureté) et à leur capacité de régénération et de réutilisation, ils sont fréquemment employés dans les processus de traitement des eaux [14].



FIGURE I.4 – Charbon actif granulaire (site 3).

c) Charbon actif extrudé (CAE) :

Le charbon actif extrudé (figure I.5) se présente sous forme cylindrique, avec des diamètres qui varient de 0.8 mm à 5 mm. On l'utilise principalement pour des applications en phase gazeuse grâce à sa faible déperdition de charge, son importante robustesse mécanique et son faible niveau de poussière [15].



FIGURE I.5 – Charbon actif extrudé (site 4).

I.2.4 Procédés de fabrication du charbon actif :

a) Séchage :

Le séchage d'une matière première pour fabriquer du charbon actif sert à éliminer l'humidité avant la carbonisation. Il se fait à l'air libre ou avec des séchoirs, de manière progressive pour préserver la qualité de la matière. Cette étape est essentielle pour obtenir un charbon actif efficace.

b) Activation :

Ce processus est effectué en utilisant des agents oxydants physiques ou chimiques pour garantir une expansion optimale des volumes de pores (figure I.6), ce qui améliore la surface spécifique ainsi que la structure poreuse déjà établie lors de l'étape de carbonisation [16].

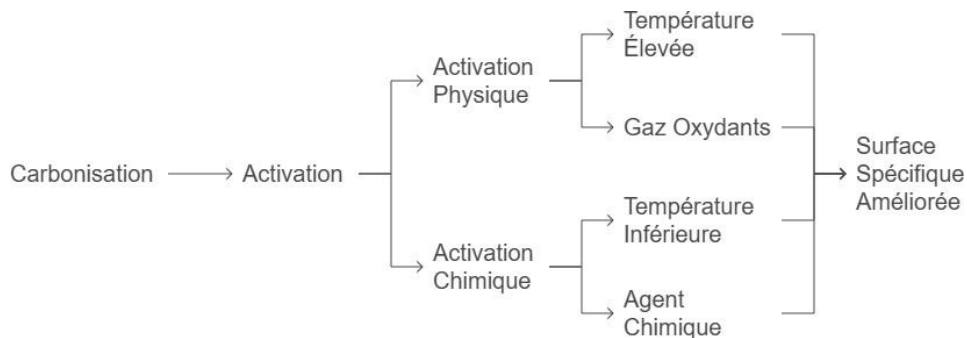


FIGURE I.6 – Processus d'activation du charbon actif (Originale réalisée par Draw IO).

- **Activation physique :** Lors de l'activation physique, la matière carbonisée est activée à des températures avoisinant 850-1100°C dans des fours rotatifs ou à cuve, et ce, sous une atmosphère oxydante. On utilise généralement le dioxyde de carbone, le dioxygène, la vapeur d'eau ou une combinaison de ces gaz comme gaz oxydants [17].
- **Activation chimique :** Quant à elle, s'effectue à des températures inférieures grâce à l'incorporation d'un agent chimique (comme l'acide phosphorique H₃PO₄, l'acide sulfurique H₂SO₄ ou la soude NaOH) qui favorise l'ouverture des pores et l'oxydation de la surface. Cela permet d'obtenir une surface spécifique plus conséquente [18].

c) Carbonisation :

La pyrolyse, également connue sous le nom de carbonisation, fait référence à la décomposition thermique d'un matériau organique en l'absence d'air ou dans une atmosphère inerte (on a souvent recours à l'azote) à des températures oscillant entre 400 à 1000°C ; l'élimination des hétéroatomes (oxygène et hydrogène) due à la chaleur rend le matériau plus riche en carbone. Les atomes de carbone se trouvent dans les feuillets aromatiques qui ont une structure planaire spécifique.

Ces feuilles sont ensuite disposées de façon irrégulière, créant ainsi des espaces vides entre elles. Ces espaces créent une porosité primaire dans le produit carbonisé. Les facteurs qui influencent la qualité, les caractéristiques et le rendement du produit carbonisé sont :

- La rapidité de chauffe du four.
- La température finale durant la pyrolyse.
- La durée de présence dans le four.
- Le type de matériau initial.

En général, le produit de la carbonisation présente une porosité limitée et ne peut être utilisé comme adsorbant sans un processus d'activation supplémentaire qui augmenterait considérablement sa surface spécifique [19].

I.2.5 Texture du charbon actif :

Deux paramètres fondamentaux définissent essentiellement la texture du charbon actif: l'aire spécifique et la porosité. Ils sont indispensables pour définir les capacités et les cinétiques d'adsorption. On peut distinguer trois types de pores par une classification simple (voir figure I.7) [20].

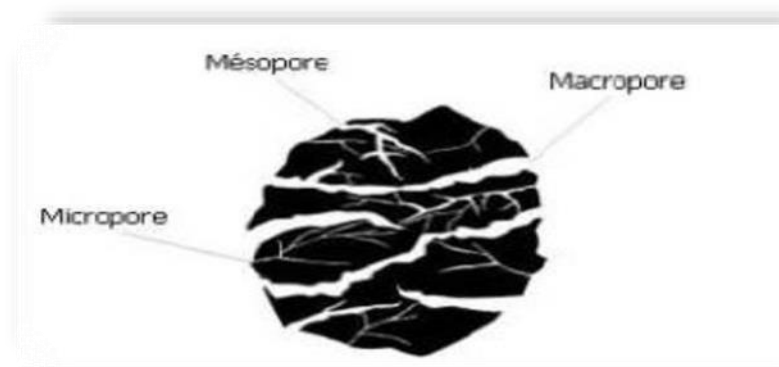


FIGURE I.7 – Structure de pores d'un charbon actif [21].

a) Macropores :

Leur rayon moyen varie de 500 à 1000 Å et peut aller jusqu'à 20000 Å. La capacité d'adsorption qu'ils possèdent est peu influencée, comme le démontre l'échelle de leurs aires massiques (0,5 à 2 m²/g).

b) Mésopores :

Leur rayon varie de 18-20 Å à 500-1000 Å. Leurs surfaces spécifiques (25 à 75 m²/g) indiquent qu'ils peuvent avoir une influence modérée sur la capacité d'adsorption. Effectivement, seul l'intérieur de ces mésopores peut être le lieu où se produisent les phénomènes de condensation capillaire. Ils sont perçus comme des pores de transition en régulant le mouvement des adsorbats vers les micropores.

c) Micropores :

Près de 95 % de la surface spécifique totale du charbon actif est constituée de micropores. Leur rayon, qui ne dépasse pas 18-20 Å, correspondante à la dimension des molécules individuelles, leur attribue un rôle crucial dans le mécanisme d'adsorption. Cependant, des recherches ont montré que la porosité du charbon actif peut limiter son pouvoir d'adsorption, en particulier face aux molécules complexes [22].

I.2.6 Surface spécifique d'un charbon actif :

Aire massique ou surface spécifique (en m².g⁻¹), il s'agit de la surface totale accessible aux molécules par unité de masse de l'adsorbant. Pour le calcul de la surface spécifique qui regroupe donc la surface intérieure de tous les pores formant l'adsorbant, on prend en compte l'intégralité de la surface des particules, y compris la porosité ouverte.

La surface spécifique englobe à la fois la surface extérieure et la surface intérieure d'un adsorbant. La surface interne se réfère à la surface microporeuse dépeinte par les parois des micropores. La surface externe se réfère à la surface qui n'est pas microporeuse, englobant les parois des mésopores et des macropores, tout comme la surface qui n'est pas poreuse de l'échantillon. Physiquement parlant, la distinction entre la surface interne et la surface externe réside dans le fait que l'énergie d'adsorption peut atteindre un double sur les parois des micropores comparativement à la surface externe.

Ce phénomène est dû à la présence de deux parois opposées à proximité, engendrant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore (voir figure I.8) [23].

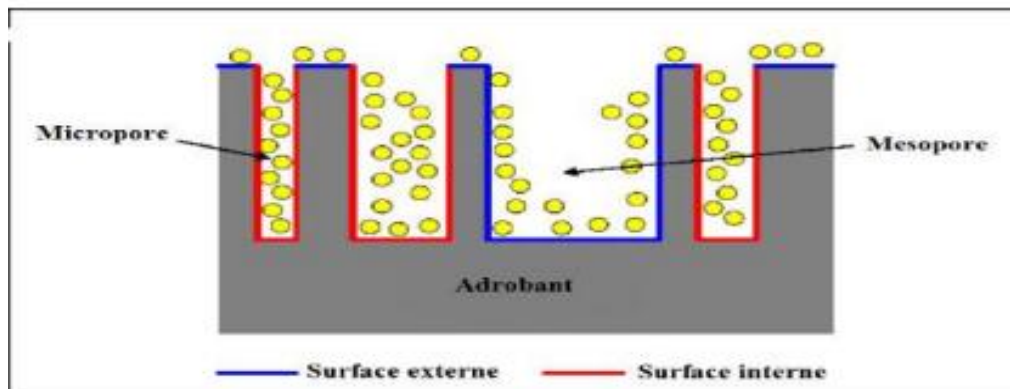


FIGURE I.8 – Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant [24].

I.2.7 Utilisation du charbon actif :

Les charbons actifs présentent d'excellentes propriétés d'adsorption. Suite à l'exposé des caractéristiques physico-chimiques du charbon actif, nous nous penchons désormais sur les applications potentielles de ce dernier.

Effectivement, les diverses propriétés du CA peuvent justifier son vaste éventail d'utilisations, y compris dans le domaine des traitements de l'eau et de l'air. Initialement apprécié pour son efficacité en tant qu'adsorbant de diverses molécules, il a aussi trouvé sa place dans de nombreuses applications comme support catalytique grâce à sa surface spécifique élevée qui favorise une dispersion homogène du métal. De plus, il est également utilisé comme catalyseur direct pour un grand nombre de réactions, notamment l'hydrogénation, l'oxydation, l'halogénéation, l'hydratation, l'isomérisation et la polymérisation.

Par ailleurs, le charbon actif est également employé comme support pour les métaux précieux, une application qui joue un rôle majeur dans la catalyse hétérogène [25].

I.3 Généralités sur l'adsorption :

I.3.1 Définition :

L'adsorption est un phénomène, de nature physico-chimique, au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelées adsorbats, se fixent à la surface d'un solide,

appelé adsorbant [26]. Ce phénomène spontané résulte de la présence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant, à l'interface de deux phases non miscibles (gaz/solide ou liquide/solide) [27]. Cela se manifeste notamment par un changement de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz/solide ou liquide/solide) [28] (voir figure I.9).

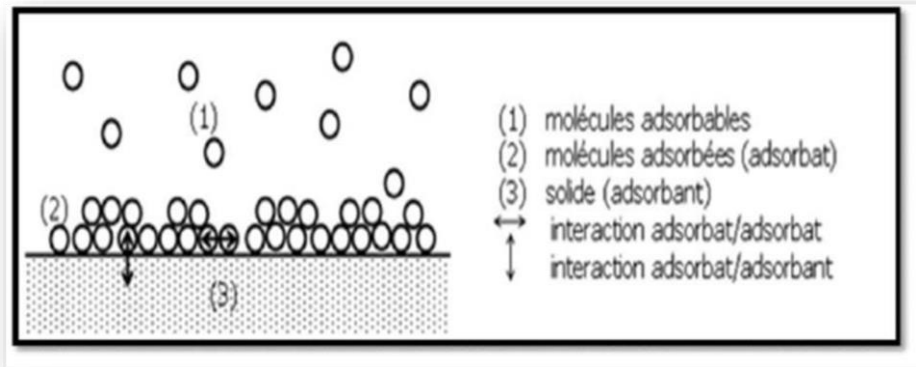


FIGURE I.9 – Représentation schématique du phénomène d'adsorption [29].

I.3.2 Types d'adsorption :

La distinction entre deux types d'adsorption est possible grâce à la nature des forces en action :

a) Adsorption physique (physisorption) :

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui découle de l'attraction entre les molécules d'adsorbants présents à la surface du solide et celles du soluté dans la phase fluide. Ces interactions sont de nature physique et reposent principalement sur les forces de Van der Waals, qui préservent l'intégrité des molécules adsorbées [30]. L'équilibre s'établit rapidement, accompagné d'une libération de chaleur, caractérisant un processus exothermique dont l'énergie d'adsorption est estimée entre 1 et 10 kcal/mol (Montgomery, 1985).

Ce phénomène se concentre fondamentalement sur la condensation de molécules à la surface du solide et est donc stimulé par une réduction de la température [31].

b) Adsorption chimique (chimisorption) :

L'adsorption chimique désigne une interaction spécifique entre l'adsorbant et l'adsorbat, marquée par des liaisons solides, à l'instar des liaisons covalentes. Les énergies de liaison impliquées dépassent généralement les 10 kcal/mol. Ce processus, en raison de son haut niveau d'énergie d'activation et de la chaleur qu'il dégage, ressemble à une réaction chimique entre les molécules en suspension et la surface du substrat.

L'adsorption chimique, à la différence de la physisorption, se caractérise par l'établissement de liaisons solides entre l'adsorbant et l'adsorbat, ce qui restreint l'adsorption à une seule couche. Ce processus est généralement plus lent et nécessite une énergie d'activation pour se produire [32].

Il convient de noter que la physisorption est généralement la première phase du processus de chimisorption. L'ajout d'une énergie d'activation, comme par exemple thermique, est nécessaire pour surmonter la barrière énergétique et établir le lien covalent entre la surface et l'adsorbat [33] (voir figure I.10 et tableau I.1).

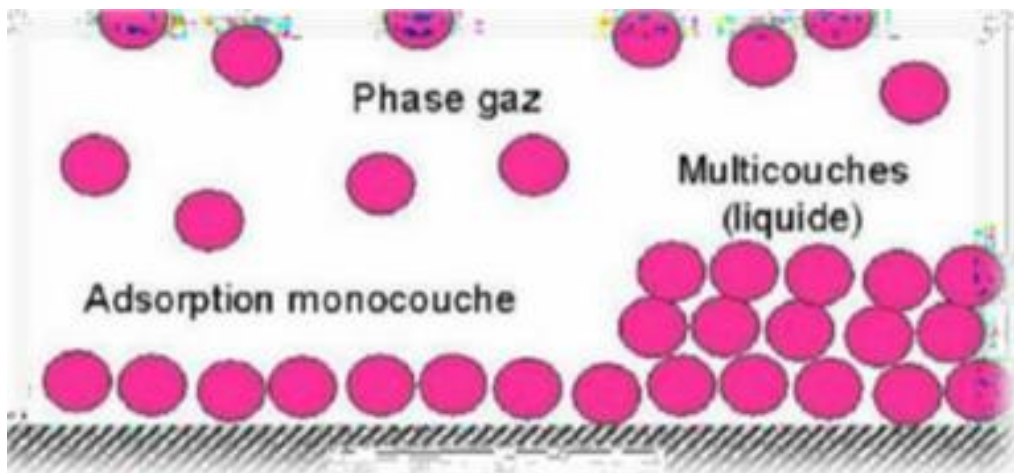


FIGURE I.10 – Phénomène d'adsorption [34].

TABLEAU I.1 – Comparaison entre les deux types d’adsorption [35].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d’adsorption	Relativement basse	Plus élevée
Température	1 et 10 kcal/mol	>10 kcal/mol environ
Nature de liaison	Physique Van Der Wall	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Etat de surface	Formation de multi-couches	Uniquement mono-couches
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique

I.3.3 Les modes d’adsorption :

a) Adsorption en mode statique :

Dans le cas de l’adsorption statique, autrement dit : Quand on expose un fluide à un adsorbant, une réduction de la concentration du composé adsorbé dans le mélange est observée jusqu’à atteindre l’équilibre.

Cette réduction pourrait être assez significative pour qu’un simple contact dans un récipient agité soit utilisé pour réaliser une purification du produit que l’on souhaite purifier. La vitesse à laquelle l’équilibre d’adsorption d’un mélange liquide est atteint peut varier en fonction de la rapidité de l’adsorption. On considère que c’est le transfert de masse externe et interne qui détermine la vitesse totale d’adsorption [36].

b) Adsorption en mode dynamique :

Le procédé d’adsorption sur colonne est à la fois performant et peu coûteux, grâce à sa double fonction. D’une part, il permet l’adsorption des particules qui montrent une affinité pour l’adsorbant.

D'autre part, il agit comme un filtre qui bloque le passage de matières organiques et de nombreux composés.

Le procédé d'adsorption sur lit fixe est le plus couramment employé dans le contact solide - fluide [37].

I.3.4 Le mécanisme :

L'adsorption se passe généralement en trois phases majeures (voir figure I.11) :

a) Diffusion externe :

Elle concerne le déplacement du soluté de l'intérieur de la solution vers la surface externe de l'adsorbant. Ce transfert de matière externe est conditionné par les conditions hydrodynamiques du flux d'un fluide à travers un lit d'adsorbant. Cette phase est rapide.

b) Diffusion interne :

Sous l'effet du gradient de concentration du soluté, les particules du fluide se propagent à travers la structure poreuse de la surface externe des grains vers les sites actifs. Cette phase progresse lentement.

c) Diffusion de surface :

Il s'agit de l'adhésion des molécules à la surface des pores. Une fois qu'elles ont été adsorbées, les molécules sont jugées comme étant fixes. Cette phase se déroule très rapidement [38].

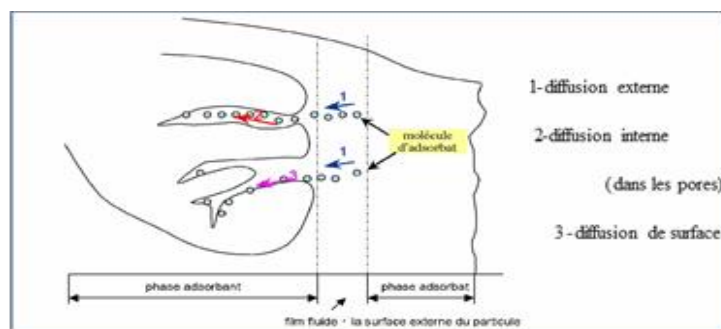


FIGURE I.11 – Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain [39].

I.3.5 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :

a) La surface spécifique :

On définit la surface spécifique d'un solide comme étant sa surface par rapport à son unité de masse. Elle est donnée en (m^2/g). Il existe une relation proportionnelle directe entre l'adsorption et la surface spécifique d'adsorption. Cette superficie est déterminée par la surface géométrique spécifique, la surface des fissures, des transitions, des pores et d'autres défauts de surface. Elle dépend aussi de la taille des solides (adsorbant). Chaque fois qu'un matériau est fractionné en particules plus petites, sa surface exposée s'accroît [40].

b) La porosité :

La structure interne des adsorbants microporeux est représentée par la répartition des tailles de pores qui détermine leur porosité [41].

c) La taille de la particule :

L'efficacité de l'adsorption est directement affectée par la dimension des particules (granulométrie) dans un matériau adsorbant. Des particules fines ayant une surface plus grande interagissent plus efficacement avec les contaminants et favorisent l'adsorption, mais risquent de provoquer une saturation rapide de l'adsorbant. Des particules plus grandes, tout en maîtrisant la diffusion et minimisant la perte de charge, ralentissent l'adsorption à cause d'une diffusion des contaminants plus lente.

d) Le pH :

Le pH de l'environnement agit comme un facteur influant à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que sur le processus d'adsorption lui-même. Ainsi, il est perçu comme un des facteurs clés régulant le processus d'adsorption. Dans la majorité des situations, les résultats optimaux sont obtenus à des pH plus bas. Cette caractéristique s'applique spécifiquement à l'adsorption de substances acides [42].

e) La vitesse d'agitation :

En régime statique, l'augmentation de la vitesse d'agitation améliore l'efficacité de l'adsorption en facilitant un contact plus étroit entre les molécules contaminants et les sites d'adsorption. Un brassage approprié favorise la propagation des molécules vers l'adsorbant, renforce la dynamique d'adsorption et évite l'engorgement local du matériau [43].

f) La masse d'adsorbant :

Plus la masse de l'adsorbant dans la solution est importante, plus sa capacité d'adsorption est élevée. Étant donné la dépense élevée des adsorbants, il est conseillé d'opter pour un rapport liquide-solide optimal [44].

g) La température :

L'adsorption étant un processus exothermique, les résultats sont plus meilleurs à basse température. La vitesse d'adsorption suit une relation du type Arrhenius, dépendante de la température [45].

h) La concentration initiale :

Le gradient de concentration entre la solution et la surface de l'adsorbant est conditionné par la concentration initiale du polluant, un facteur crucial influençant la capacité d'adsorption. Une forte concentration peut accélérer un processus d'adsorption jusqu'à saturation du matériau, alors qu'une concentration basse peut prolonger le délai requis pour arriver à l'équilibre d'adsorption [46].

i) Le temps de contact :

La durée de contact entre l'élément adsorbé et l'adsorbant détermine la quantité d'élément qui est adsorbée. Par conséquent, un contact prolongé favorise l'adsorption et renforce liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [47].

I.4 Grignons d'olive :

I.4.1 Définition :

Le grignon d'olive, de teinte brune, est un résidu solide issu de l'extraction de l'huile d'olive par pressage mécanique des olives, sans appliquer à aucun traitement chimique. Il est composé de la coque du noyau broyé, de la peau et de la pulpe de l'olive ; il renferme également un certain volume de matières grasses et une quantité considérable d'eau qui fluctue en fonction du type d'olives et du procédé d'extraction employé [48] (voir figure I.12).



FIGURE I.12 – Grignon d'olive (prise par l'auteur).

I.4.2 Valorisation des grignons d'olive :

Le grignon d'olive, considéré comme un déchet, peut également être perçu comme une ressource renouvelable. Il existe diverses méthodes pour en assurer la valorisation.

a) Utilisation comme combustible :

Dans la plupart des pays producteurs d'huile d'olive, le grignon d'olive est principalement utilisé pour sa valorisation énergétique. Traditionnellement, il est utilisé à l'échelle domestique ou directement dans les huileries comme source de chaleur durant le processus d'extraction. Actuellement, son utilisation s'est étendue et il est fréquemment employé comme source d'énergie dans des chaudières centrales ou à lit fluidisé pour la production d'électricité [49].

b) Utilisation du grignon d'olive en alimentation animale :

De nombreux auteurs s'accordent à dire que l'ingestion de grignons d'olives (non raffinés) peut provoquer chez l'animal un ralentissement de croissance en raison d'une mauvaise assimilation digestive et métabolique. Il est possible d'augmenter la valeur nutritive du grignon d'olive à l'aide de procédés physiques, chimiques et biologiques [50].

c) Utilisation des grignons comme adsorbant :

Les charbons actifs disponibles sur le marché, souvent utilisés pour élimination des substances nocives, en particulier pour le traitement des eaux industrielles et de l'eau potable [51], sont onéreux et leur accès à grande échelle est compliqué, ce qui a poussé à la quête d'adsorbants plus abordables. Dans les exploitations, les grignons d'olive, qui sont disponibles en abondance, offrent une solution biodégradable et naturelle. Plusieurs recherches ont étudié la fabrication de charbon actif à partir de ces sous-produits, soulignant son efficacité en tant que bio-adsorbant économique [52].

La conversion des coques d'olive en charbon actif présente un grand intérêt, non seulement du fait de la demande importante en adsorbants dans l'industrie, mais également parce que les bio-adsorbants offrent une efficacité notable à un coût réduit[53].

Chapitre II

Matériels et méthodes

II.1 Introduction :

Ce chapitre décrit les équipements employés et les diverses techniques expérimentales appliquées. Il expose les techniques de préparation de l'échantillon du charbon actif à partir des grignons d'olive, notre matière première. Le charbon actif préparé est utilisé par la suite pour améliorer la qualité d'une eau issue d'une industrie des boissons en diminuant sa dureté par le processus d'adsorption. Les protocoles expérimentaux sont exposés avec précision. Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE).

II.2 Instruments :

Le tableau II.1 présente les équipements et les outils utilisés lors des expériences et des analyses :

TABLEAU II.1 – Instruments et équipements utilisés dans cette étude.

Appareillages	Verreries et équipements mineurs
<ul style="list-style-type: none"> • Étuve (memmert UFE 400) • Balance analytique (OHRUSTM - PIONEER) • Plaque d'agitation magnétique et chauffante (VELP) • Spectrophotomètre UV-visible (7300 JENWAY) • Four (Miditherm TH) • Vibreur électrique (Stuart) • pH mètre (STARTER 2100) • Centrifugeuse (SIGMA 1-6 P) • Conductimètre (Consort C5010) • FT-IR (spectrophotomètre Perkin Elmer) 	<ul style="list-style-type: none"> • Tubes à essais • Bêchers (500 mL-250 mL-100 ml) • Erlenmeyer (250mL-100 mL-25mL) • Éprouvettes graduées (10 mL-50 mL) • Burette graduée (50 mL) • Entonnoirs, Büchner • Verre de montre, spatule, pissette • Pipette, mortier et pilon • Fioles jaugées (10 ml-500 mL-1000 mL) • Tamis de 0.200 mm. • Cuves en plastique pour le spectrophotomètre • Papier filtre • Creusets en céramique

II.3 Préparation de la matière première :

II.3.1 Collecte :

Dans cette recherche, les grignons d'olives ont été obtenus auprès d'une huilerie locale située à Chetouane (localisation : 34° 55' 13" nord, 1° 17' 23" ouest) Tlemcen.

II.3.2 Nettoyage :

Nous effectuons un nettoyage approfondi des résidus d'olives avec de l'eau du robinet jusqu'à ce que l'eau soit transparente, puis nous utilisons de l'eau distillée pour éliminer complètement toute poussière ou impureté adhérente.

II.3.3 Séchage dans étuve :

Les noyaux d'olives sont séchés dans une étuve à une température de 62 °C pendant plusieurs heures (voir figure II.1).



FIGURE II.1 – Séchage des noyaux d'olives (prise par l'auteur).

II.3.4 Broyage :

Les grignons sont par la suite broyés à l'aide d'un moulin pour obtenir une base uniforme et lisse et d'optimiser la surface de contact.

II.4 Préparation du charbon actif :

II.4.1 Activation chimique :

97 g des grignons d'olive sont imprégnés dans 97 ml d'une solution aqueuse d'acide phosphorique (H_3PO_4 : 68%), la température de la solution se maintient à un niveau ambiant, loin des rayons pendant 48 heures (voir figure II.2).



FIGURE II.2 – Activation chimique (prise par l'auteur).

II.4.2 Carbonisation :

Après un temps de repos de 48 heures, le charbon est introduit pendant une heure, dans un four chauffé préalablement à 500 °C, ce qui permet d'activer le matériau en augmentant sa porosité.



FIGURE II.3 – L'échantillon préparé pour la carbonisation (prise par l'auteur).

II.4.3 Lavage et filtration :

Après carbonisation, le solide obtenu est lavé plusieurs fois par l'eau distillée chaude jusqu'à ce que le pH de l'eau de rinçage soit proche à celui de l'eau distillée. Ensuite, le solide est séparé de la phase aqueuse par filtration grâce à un filtre et un entonnoir Büchner.



(a) Creusets contenant le charbon après carbonisation



(b) Processus de filtration

FIGURE II.4 – Étapes de lavage et filtration après carbonisation (prise par l'auteur).

II.4.4 Séchage :

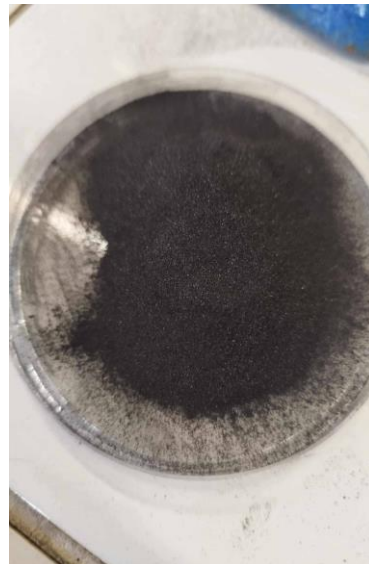
Le séchage du charbon actif a été fait dans une étuve à 105 °C pendant 12 heures après le lavage.

II.4.5 Tamisage :

Le charbon actif ainsi obtenu, a subi un tamisage pour obtenir des grains de taille uniforme, avec une granulométrie définie à 0,2 mm. Après leur tamisage, le solide a été stocké dans un contenant étanche jusqu'à son utilisation (voir figure II.5)



(a) Étape 1 du tamisage (prise par l'auteur)



(b) Étape 2 du tamisage (prise par l'auteur)



(c) Étape 3 du tamisage (prise par l'auteur)

FIGURE II.5 – Processus de tamisage.

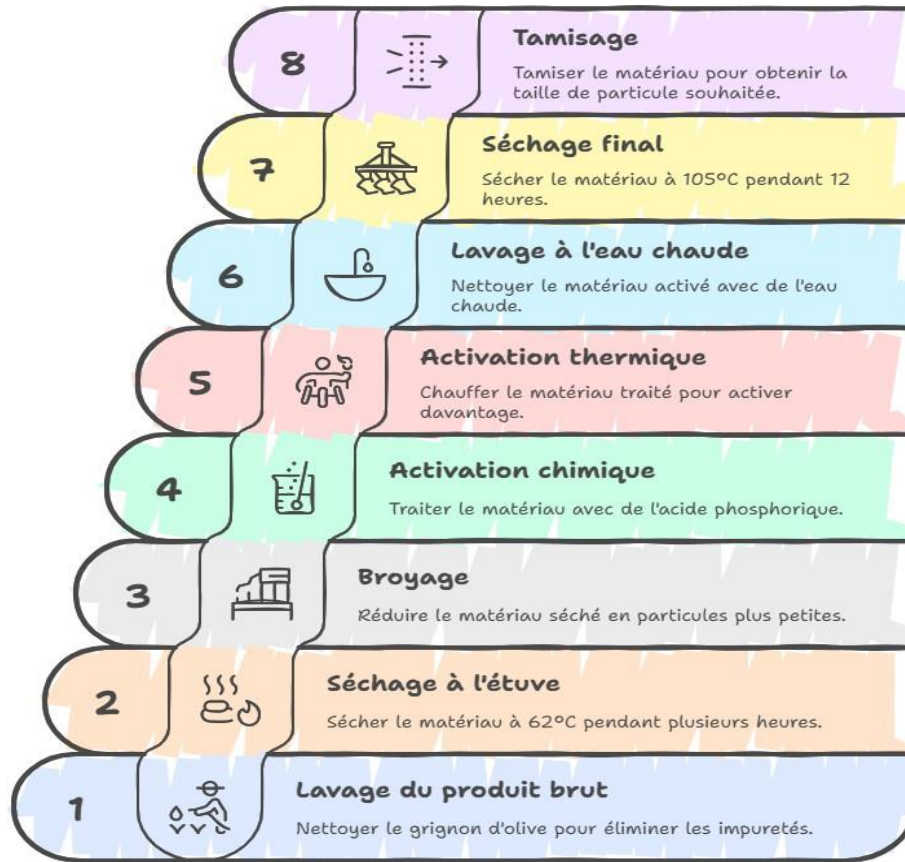


FIGURE II.6 – Schéma des étapes de préparation du charbon actif (originale, réalisée par DrawIO)

II.4.6 Rendement de carbonisation :

Le rendement de la pyrolyse pour le charbon actif est calculé par la relation suivante:

$$R_{carb} = \frac{m_f}{m_i} \times 100$$

Avec : R_{carb} : le rendement de la carbonisation (%) ; m_i : masse initiale des grignons d'olive en g ; m_f : masse finale du charbon actif après séchage en g.

II.5 Caractérisation du charbon actif :

II.5.1 La masse volumique :

La densité apparente ou la masse volumique apparente désigne la densité du matériau traité dans son état sec, considérant à la fois sa portion solide et ses pores.

Mode opératoire : Le processus implique de peser une fiole de 10 ml vide, de le remplir avec de la poudre de charbon actif jusqu'à 10 mL, et ensuite de le repeser.

Méthode de calcul :

$$\rho_{\text{apparente}} = \frac{m_f - m_0}{V}$$

Où :

— m_f = masse de la fiole avec du charbon

— m_0 = masse de fiole vide

— V = volume de la fiole

II.5.2 La teneur en humidité :

Quand un solide entre en contact avec l'air, il absorbe une certaine humidité. La méthode pour déterminer le niveau de cette humidité est d'utiliser 1g de charbon actif dans une étuve à 100°C, et de le peser à plusieurs reprises jusqu'à obtenir un poids constant.

Méthode de calcul :

$$H(\%) = \frac{m_{\text{initiale}} - m_{\text{seche}}}{m_{\text{initiale}}} \times 100$$

— m_{initiale} = masse de l'échantillon avant séchage (en g)

— m_{seche} = masse de l'échantillon après séchage (en g)

II.5.3 La teneur cendre :

On se sert du taux de cendres pour évaluer la présence de substances inorganiques dans la poudre du matériau d'origine.

Mode opératoire : Pour évaluer la quantité de cendres, un gramme d'échantillon de charbon actif est déposé dans un creuset en porcelaine et ensuite inséré dans un four chauffé à 500°C pour une durée de deux heures.

Méthode de calcul :

$$C\% = \frac{m_r}{m_b} \times 100$$

Avec : C% : Teneur en cendre ; m_b : Masse du produit (g); m_r : Masse du produit après calcination (g).

II.5.4 pH adsorbant :

Pour évaluer le pH de notre adsorbant, nous avons incorporé 0,25 g de charbon actif dans un erlenmeyer qui contenait 25 ml d'eau distillée. Après une heure d'agitation du mélange, le pH final a été déterminé avec un pH-mètre.

II.5.5. La spectrométrie UV-visible :

La spectrophotométrie est une méthode d'analyse basée sur l'examen de la variation de l'absorption de la lumière UV-visible par un milieu en relation avec la concentration d'un composé chimique [54].

Loi de Beer-Lambert : La loi de Beer-Lambert établit un lien entre l'absorbance

(A) d'une solution et la concentration (C) de l'espèce qui absorbe. Elle rend donc plus simple le calcul de la quantité de lumière qui passe à travers un récipient d'une largeur déterminée, en considérant qu'il n'absorbe pas la lumière, conformément à l'expression ci-après [55].

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

Où :

- A : L'absorbance, sans unité;
- ε : Le coefficient d'extinction molaire (L/ mol.cm);
- l : L'épaisseur de la cuve (cm);

— C : La concentration de la solution (mol/L).

II.5.6 Indice de bleu de méthylène (BM) :

L'indice du Bleu de Méthylène, exprimé en mg/g, indique la capacité d'adsorption des molécules de taille intermédiaire pour évaluer les mésopores et les macropores. La méthode employée est celle du Centre Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique [56].

Test de l'indice de BM :

Peser 0,05 g de charbon actif est mis en contact avec 100 ml de solution de BM à 6,5 ppm dans un flacon Erlenmeyer d'une capacité de 250 mL. On agite le mélange pendant 20 minutes avant de le filtrer. On mesure l'absorbance à une longueur d'onde de 620 nm. Le même processus est mis en œuvre avec du charbon actif commercial (voir figure II.7).



FIGURE II.7 – Test du bleu de méthylène (prise par l'auteur).

La capacité d'adsorption du charbon actif est mesurée comme suit :

$$I_{BM} = [(C_0 - C) \times V] / m_{CA} \times 100$$

Avec :

- I_{BM} : indice de bleu de méthylène
- C_0 : La concentration initiale du BM en mg/L
- V : Le volume de la solution en L
- m_{CA} : Masse de charbon activé en g
- C : Concentration de la solution en mg/L

II.5.7 Indice d'iode :

L'indice d'iode désigne l'évaluation de la proportion d'iode absorbée (mg/g de char- bon actif). Ce phénomène signale l'existence de micropores accessibles aux molécules de petite taille comme celle d'I₂, et permet d'évaluer l'impact de l'activation sur l'accroissement de la porosité. Cet indice est utilisé pour mesurer l'efficacité du charbon actif dans les applications liées à l'eau.

Test de l'indice d'iode :

- Peser 0,4 g de charbon actif et l'ajouter le à 40 ml de solution de diiode (I₂, 0,01 M) dans un bécher, en agitant pendant une durée de 5 minutes. Puis, procédez au filtrage du mélange.
- Prélever 10 ml du filtrat et effectuer plusieurs titrages en utilisant une solution de thiosulfate de sodium à 0,1 N.

La formule ci-après indique la quantité d'I₂ adsorbée (indice d'iode) :

$$I_{I_2} = \frac{(C_0 - \frac{C_{thio}V_{eq}}{2V_{I_2}}) \times M_{I_2} \times V_{ads}}{m_{CA}}$$

Où :

I_{I₂} : La capacité d'adsorption de I₂ en mg/g

C₀ : La concentration initiale de I₂ (mol/L)

V_{ads} : Le volume de la solution (ml)

M_{I₂} : La masse molaire de I₂ (g/mol.)

m_{CA} : La masse de charbon activé en g

C_{thio} : La concentration de la solution de Na₂S₂O₃ (mol/L)

V_{eq} : Le volume équivalent dans le dosage (mL)

V_{I₂} : Le volume d'iode dosé (mL).

II.6 Amélioration de la qualité d'une eau industrielle:

L'objectif de cette étude est de réduire partiellement la dureté de l'eau utilisée par une industrie de boissons, afin d'améliorer la qualité du produit. La technique employée se base sur l'adsorption des ions qui causent la dureté, principalement le calcium (Ca^{2+}) et le magnésium (Mg^{2+}). Ceci est réalisé grâce à un charbon actif fabriqué à partir des grignons d'olive, un déchet agricole recyclé. Le but est de mesurer l'efficacité de ce matériau dans l'adoucissement de l'eau dure.

II.6.1 Mode opératoire d'adsorption :

Une quantité spécifique d'eau (10 mL) a été mélangée à une masse déterminée de charbon actif dans un erlenmeyer. Le mélange a été agité à une vitesse stable de 150 tours par minutes (rpm) pendant trois heures, afin de favoriser l'adsorption partielle des ions qui confèrent la dureté à l'eau, comme les ions calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}). Suite à l'agitation, l'adsorbant a été séparé par centrifugation, suivie d'un filtrage. La dureté résiduelle de l'eau a ensuite été déterminée en prélevant 2 ml d'eau avec 2 ml de la solution tampon puis titrés à l'aide de l'EDTA 0.001M, conformément à une procédure normalisée, en utilisant le noir ériochrome T comme indicateur. Plusieurs essais ont été effectués. Nous avons examiné divers facteurs opérationnels pour déterminer leur influence sur l'efficacité de l'adsorption : la quantité de charbon actif, la vitesse de l'agitation, le pH et la durée du contact.

II.6.2 Le rendement d'élimination (adsorption) :

Le rendement d'élimination $R(\%)$ est calculé selon la formule suivante :

$$R_{(\%) } = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} * 100$$

Où :

- C_0 est la concentration initiale de l'eau en mg de CaCO_3 /L
- C_f est la concentration après adsorption en mg de CaCO_3 /L .

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introduction :

Ce chapitre expose tous les résultats expérimentaux obtenus grâce à la mise en œuvre du protocole d'adsorption de la dureté de l'eau sur le charbon actif, fabriqué à partir de résidus d'olive. Nous examinons aussi l'impact de divers facteurs sur le processus d'adsorption.

III.2 Caractérisation du charbon :

III.2.1 Les propriétés physicochimiques du Charbon actif :

Les propriétés physicochimiques du charbon actif (CA) sont données dans le tableau III.1.

TABLEAU III.1 – Propriétés physicochimiques du charbon actif.

Propriétés	Rendement de la préparation (%)	Masse volumique (g/mL)	Taux d'humidité (%)	Taux de cendres (%)	pH
CA	39.18	0.4892	5.10	8.89	3.71

Le charbon actif produit présente un rendement de 39,18 % qui est comparable à ceux donnés par la littérature pour les charbons actifs issus de la biomasse, CA possède une masse volumique faible (0,4892 g/mL), ce qui indique qu'il possède une structure poreuse propice à l'adsorption. Il présente un taux d'humidité de 5,10% Une valeur classique de la teneur en eau varie entre 1 à 5 % en masse. Notre taux d'humidité est de 5.1 %, cette eau provient probablement de l'air ambiant.

IL possède une teneur en cendres de 8,89 %, ce qui demeure acceptable. Ses propriétés d'adsorption peuvent être influencées aussi par son pH légèrement acide (3,71). Ces résultats indiquent que ce charbon actif est approprié pour le traitement des eaux.

Le charbon actif a été aussi caractérisé par ses indices de bleu de méthylène et d'iode. La détermination de l'indice de bleu de méthylène nécessite le tracé d'une courbe d'étalonnage. Cette dernière est représentée sur la figure III.1.

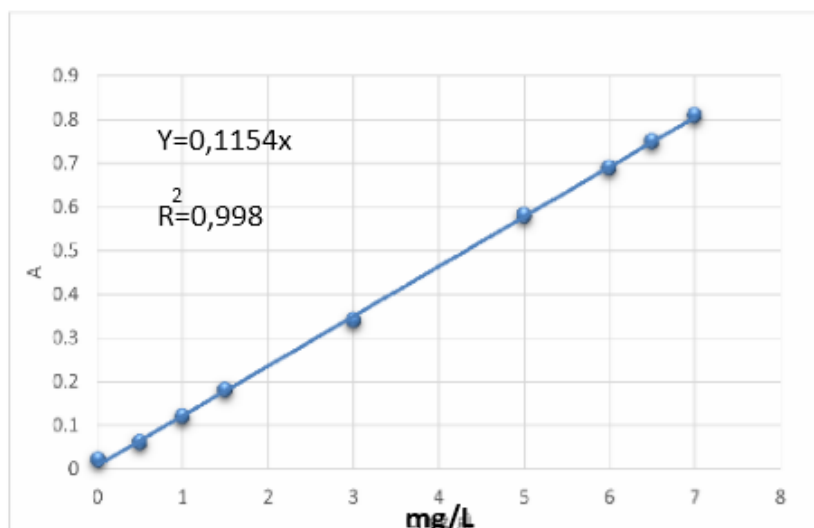


FIGURE III.1 – Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

L'étalonnage réalisé a donné une courbe linéaire qui passe par l'origine, avec un coefficient de corrélation de 0,9984, ce qui atteste de la justesse de la loi de Beer-Lambert.

Les valeurs des indices de bleu de méthylène et indice d'iode sont représentées dans le tableau III.2.

TABLE III.2 – Indices de bleu de méthylène et d'iode du charbon actif préparé et commercial.

Adsorbants	CA	Charbon actif commercial
Indice d'iode I_2	31.75	63.5
Indice de bleu de méthylène I_{BM}	1170.364	1259.619

Le charbon actif issu des grignons d'olive a un indice d'iode de 31,75 et un indice de bleu de méthylène de 1170,364. En revanche, le charbon actif commercialisé sur le marché présente des indices plus élevés : 63,5 pour l'iode et 1259,619 pour le bleu de méthylène. Cette analyse indique que le charbon commercial a une capacité d'adsorption légèrement plus élevée, tant pour les micropores (iode) que pour les mésopores (bleu de méthylène). Cependant, les performances du charbon de grignons sont jugées satisfaisantes, particulièrement en ce qui concerne la mésoporosité. Cela en fait un adsorbant attractif à prix abordable et provenant d'un déchet valorisé sur place.

III.3 Amélioration de la qualité d'une eau utilisée dans une industrie des boissons :

L'eau de forage, extraite à une profondeur de 240 mètres, est initialement mise en stockage temporaire avant d'être soumise à diverses étapes de filtration. On trouve parmi les filtres le filtrage au charbon actif qui a la capacité de retirer le calcium, le magnésium, les saveurs indésirables et le tartre, ce qui rend l'eau plus douce. La dureté de l'eau (C_{eau}) est déterminée en utilisant la méthode du dosage par l'EDTA. Elle est exprimée par mg de CaCO_3 équivalent/L. Elle est calculée de la façon suivante :

$$V_{\text{EDTA}} \times C_{\text{EDTA}} = V_{\text{eau}} \times C_{\text{eau}}$$

$$C_{\text{eau}} (\text{g CaCO}_3/\text{L}) = \frac{V_{\text{EDTA}} \times C_{\text{EDTA}}}{V_{\text{eau}}}$$

$$C_{\text{eau}} (\text{g/L CaCO}_3) = C_{\text{eau}} (\text{mol/L}) \times M_{\text{CaCO}_3}$$

$$C_{\text{eau}} (\text{g CaCO}_3/\text{L}) = \frac{V_{\text{EDTA}} \times C_{\text{EDTA}}}{V_{\text{eau}}} \times M_{\text{CaCO}_3}$$

$$C_{\text{eau}} (\text{mg CaCO}_3/\text{L}) = 50.05 \times V_{\text{EDTA}}$$

Avec : V_{EDTA} : volume de l'EDTA versé par la burette ; C_{EDTA} : concentration de la solution de l'EDTA = 0.001M ; V_{eau} : le volume d'eau = 2mL.

La dureté de l'eau peut être exprimée en degré français ($^{\circ}\text{F}$) par l'équation suivante :

$$\text{Dureté en } ^{\circ}\text{F} = \frac{\text{Dureté}}{10}$$

Les critères pour définir une eau dure

Une eau dure est donc une eau calcaire. Une eau est dite dure quand son titre hydrotimétrique mesurant le calcium et magnésium dans l'eau, est supérieur à 15 $^{\circ}\text{F}$. 1 $^{\circ}\text{F}$ (degré français) correspond à 10 milligrammes de calcaire. Par opposition, une eau qui comporte peu de calcaire est dite « adoucie ».

De 0 à 8 $^{\circ}\text{F}$: eau très douce. De 8 à 15 $^{\circ}\text{F}$: eau douce. De 15 à 30 $^{\circ}\text{F}$: eau moyennement dure.

Eau supérieure à 30 $^{\circ}\text{F}$: eau très dure

III.3.1 Les propriétés physicochimiques de différentes eaux utilisées dans industrie des boissons :

Les propriétés physicochimiques des différentes eaux utilisées dans les industries des boissons sont données sur le tableau III.3

TABEAU III.3 – Propriétés physicochimiques de différentes eaux dans l'industrie des boissons.

Eaux	Masse volumique (g/mL)	pH	Conductivité électrique (mS/cm)	Dureté de l'eau en mg de CaCO₃/L	Dureté de l'eau en °F
Eau de source	0.9499	7.46	1.09	305.3	30.5
Eau avant l'utilisation du charbon	1.0045	7.56	1.07	295.3	29.5
Eau après l'utilisation du charbon	0.9499	7.63	1.08	288.3	28.8
Eau adoucie	0.9917	7.63	1.11	210.2	21.0

Le tableau ci-dessus résume les propriétés physicochimiques de différentes eaux utilisées par l'industrie des boissons. On constate une diminution de la densité après le traitement au charbon actif (de 1.0045 à 0.9499 g/cm³), ce qui indique une réduction de la concentration en minéraux. Le pH connaît une petite augmentation, passant de 7.56 à 7.63, ce qui indique une eau légèrement plus basique. La conductivité électrique demeure assez constante entre 1.07 et 1.11 mS/cm, ce qui indique que le charbon actif ne supprime pas l'intégralité des ions en solution. Au cours des traitements, la dureté de l'eau se réduit graduellement : passant de 305.3 mg/L dans l'eau de source à 288.3 mg/L après l'usage du charbon, pour finir à 210.2 mg/L dans l'eau adoucie. Cela prouve que le charbon actif diminue partiellement les ions liés à la dureté (calcium et magnésium), tandis que le procédé d'adoucissement favorise une élimination plus efficace.

III.3.2 Effet de la masse du charbon actif sur la dureté de l'eau :

Les résultats de cette étude sont représentés dans le tableau III.4 et la figure III.2.

TABLEAU III.4 – Effet de la masse du charbon actif sur la dureté de l'eau.

Masse du charbon (g)	1.2	1.8	2.4	3.0
Dureté de l'eau (mg de CaCO ₃ /L)	130.1	130.1	120.1	65.1
Dureté de l'eau (°F)	13.0	13.0	12.0	6.5
Rendement d'élimination de la dureté R(%)	55.9	55.9	59.3	78.0

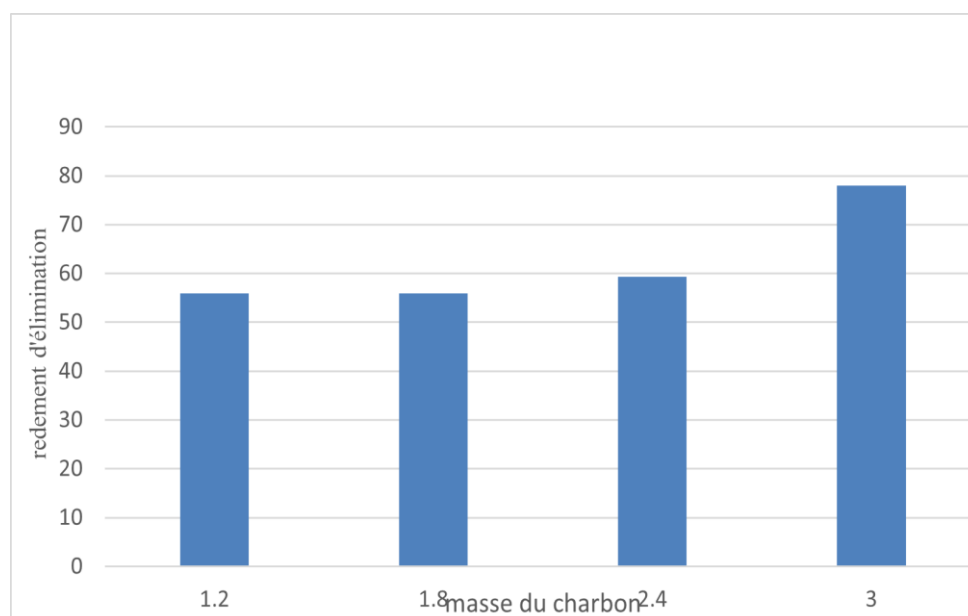


FIGURE III.2 – Variation du rendement d'élimination de la dureté de l'eau en fonction de la masse du CA.

On observe que l'accroissement de la quantité de charbon actif a un effet bénéfique sur l'efficacité de l'élimination du calcium et du magnésium. Pour des masses de 1,2 g et 1,8 g, le rendement demeure constant à 55,9 %, ce qui suggère un nombre insuffisant de sites actifs. Dès 2,4 g, une amélioration subtile est notée, et à 3,0 g, l'efficacité atteint 78 %, indiquant une adsorption plus performante (voir figure III.2). Cette amélioration est due à une plus grande surface spécifique et à une augmentation du nombre de pores capables d'attraper les ions qui causent la dureté de l'eau.

Ces résultats sont en cohérence avec ceux obtenus par d'Adewuyi et Olabanji [57],

qui ont constaté que le rendement maximal (80 %) d'élimination du calcium est atteint à une dose optimale de 1,2 g. Au-delà de cette valeur (1,5 g et 1,8 g), l'efficacité stagne, voire diminue légèrement. Les auteurs expliquent cette baisse par un déséquilibre entre le volume d'eau et la masse d'adsorbant, ce qui ralentit la diffusion et la disponibilité des sites actifs. Ainsi, bien que la tendance générale d'amélioration avec l'augmentation de la dose soit similaire, les quantités optimales diffèrent, probablement en raison de différences de porosité, de surface spécifique ou de nature chimique entre les deux types de charbon actif (Grignons d'olive vs coques de noix de coco).

III.3.3 Effet de la vitesse d'agitation sur la dureté de l'eau :

Les résultats de cette étude sont représentés dans le tableau III.5 et la figure III.3.

TABLEAU III.5 – Effet de la vitesse d'agitation sur la dureté de l'eau.

Vitesse d'agitation (rpm)	0	50	100	200	300
Dureté de l'eau (mg de CaCO ₃ /L)	105.1	120.1	120.1	120.1	120.1
Dureté de l'eau (°F)	10.5	12.0	12.0	12.0	12.0
Rendement d'élimination de la dureté R(%)	64.4	59.3	59.3	59.3	59.3

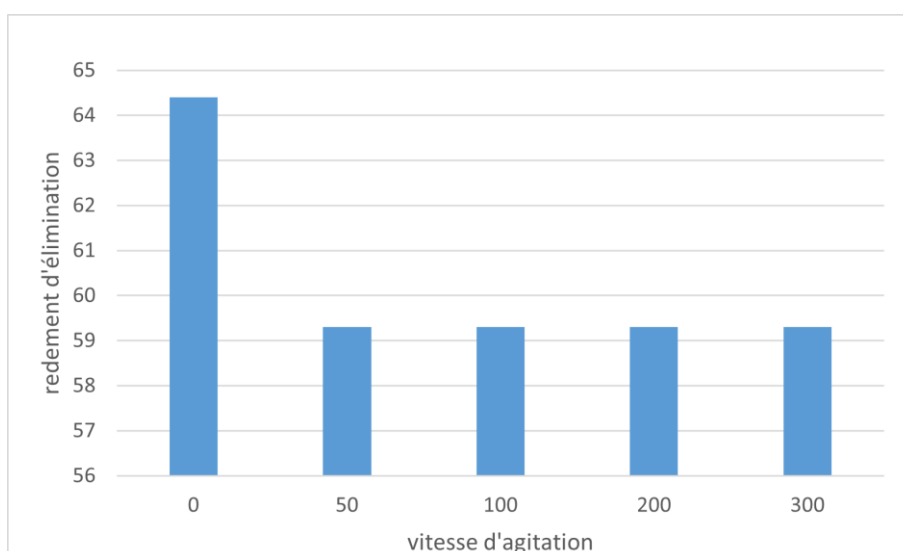


FIGURE III.3 – Variation du rendement d'élimination de la dureté de l'eau en fonction de vitesse d'agitation

L'analyse de l'effet de la vitesse d'agitation sur l'efficacité de l'élimination de la dureté révèle que le rendement optimal est atteint en l'absence d'agitation (0 rpm), avec un taux de 64,4%. Dès que l'agitation est mise en œuvre (à partir de 50 rpm), l'efficacité diminue et se stabilise à 59,3 %. Cette réduction pourrait être due au détachement des ions adsorbés ou à une altération de l'interaction entre l'adsorbant et les ions calcium et magnésium. Dans ce cas spécifique, une agitation rapide ne contribue pas à l'efficacité du traitement. Ces résultats contrastent fortement avec ceux rapportés par **Alaei Shahmirzadi et al [58]**, où l'augmentation de la vitesse d'agitation a amélioré l'élimination des ions magnésium jusqu'à 83,97 % à 300 rpm. Cette différence pourrait être attribuée à la nature distincte des adsorbants : alors que la bentonite, matériau argileux, bénéficie de l'agitation pour améliorer la diffusion et réduire la résistance à la surface, le charbon actif issu des grignons d'olive pourrait présenter des sites d'adsorption plus sensibles aux perturbations mécaniques, entraînant une désorption partielle ou une dispersion défavorable des particules dans la solution.

III.3.4 Effet du pH sur la dureté de l'eau :

Les résultats de cette étude sont représentés dans le tableau III.6 et la figure III.4.

III.4.

TABLEAU III.6 – Effet du pH sur la dureté de l'eau.

pH	2	6	8	10	12
Dureté de l'eau (mg de CaCO ₃ /L)	0.0	65.1	115.1	155.2	155.2
Dureté de l'eau (°f)	0.0	6.5	11.5	15.5	15.5
Rendement d'élimination de la dureté R(%)	100.0	78.0	61.0	47.4	47.4

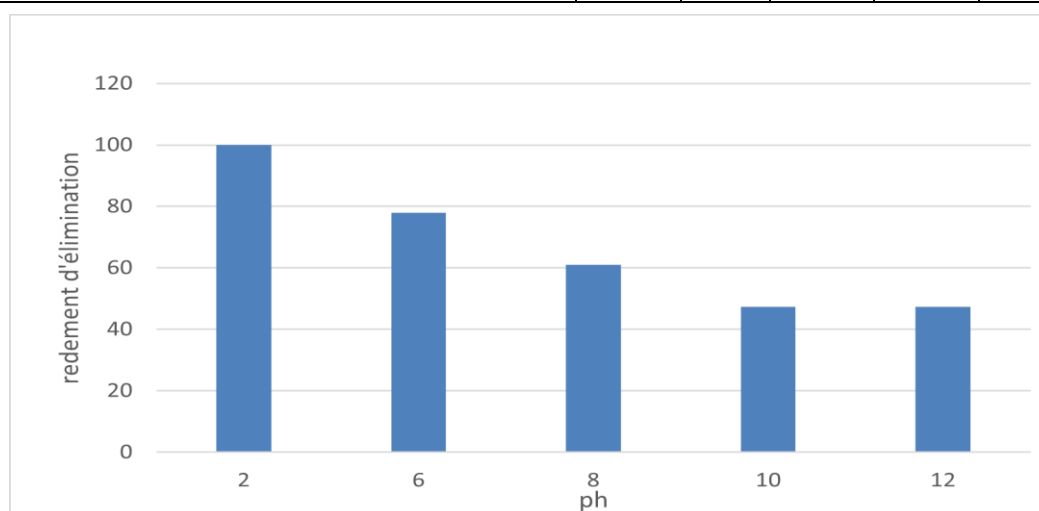


FIGURE III.4 – Influence du pH sur le rendement d'élimination de la dureté de l'eau

On observe une efficacité maximale à un pH= 2 avec un rendement de 100 %, ce qui démontre que l'environnement acide stimule fortement l'adsorption des ions calcium et magnésium. Au fur et à mesure que le pH s'élève, le rendement se réduit graduellement : 78 % au pH =6, 61 % au pH= 8, avant de diminuer à 47,4 % au pH =10 et pH=12. Cette diminution pourrait être due à la concurrence entre les ions hydroxyles (OH^-) et les ions de dureté pour l'occupation des sites actifs du charbon, ou à une altération de la surface de l'adsorbant dans un environnement basique. Par conséquent, un pH acide favorise davantage une élimination efficace de la dureté.

Des résultats similaires ont été obtenus par **Alaei Shahmirzadi, M. A. et al. [58]**, qui ont utilisé un charbon actif issu de résidus de moulins à huile d'olive libyens. Leur étude a montré que le rendement maximal d'élimination de la dureté totale (75 %) était atteint à pH= 3.

III.3.5 Effet du temps de contact sur la dureté de l'eau :

Les résultats de cette étude sont représentés dans le tableau III.7 et la figure III.5.

TABLE III.7 – Effet du temps de contact sur la dureté de l'eau

Temps de contact (min)	0	60	120	180
Dureté de l'eau (mg de CaCO_3/L)	295.3	180.2	73.4	120.1
Dureté de l'eau (°f)	29.5	18.0	7.3	12.0
Rendement d'élimination de la dureté R(%)	0.0	39.0	75.1	59.3

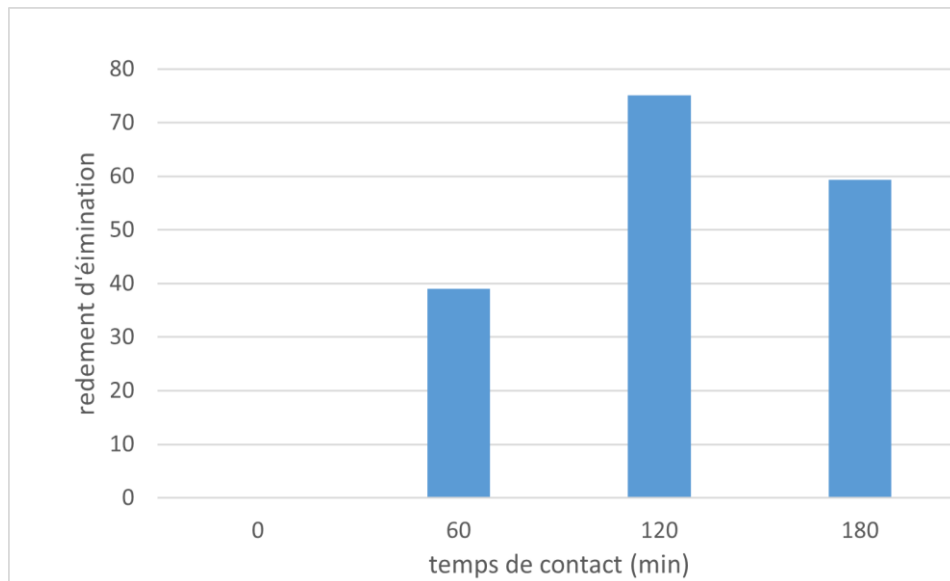


FIGURE III.5 – Effet de variation du temps de contact sur le rendement d'élimination de la dureté de l'eau.

L'élimination de la dureté s'améliore au fur et à mesure que le temps de contact augmente, jusqu'à un certain seuil. Il est à zéro minute, ce qui est tout à fait normal puisque aucun contact n'a encore été établi. Au bout de 60 minutes, le rendement est de 39 %, mais il augmente fortement à 75,1 % après 120 minutes, suggérant que l'adsorption s'avère plus performante avec une durée prolongée. Toutefois, au bout de 180 minutes, le rendement se réduit à 59,3 %, possiblement en raison d'une désorption partielle ou d'une saturation des sites actifs. Cela indique qu'un délai idéal d'environ 120 minutes favorise une élimination optimale du calcium et du magnésium (voir figure III.5).

Ces résultats sont en accord avec ceux d'**Adewuyi et Olabanji [57]**, qui ont rapporté un rendement maximal de 60,71 % pour la dureté totale et 60,44 % pour la dureté magnésium après seulement 60 minutes de contact. Dans leur étude, l'adsorption augmente rapidement durant les premières 30–45 minutes, puis tend à se stabiliser à 60 minutes. La cinétique rapide au début s'explique par la disponibilité des sites actifs non saturés. La différence avec notre étude, notamment la nécessité d'un temps plus long (120 min) pour atteindre un rendement supérieur, pourrait être attribuée à la nature différente du charbon actif (grignons d'olive vs coque de noix de coco), à une surface spécifique moindre ou à une différence dans la distribution des pores, influençant la vitesse de diffusion des ions vers l'intérieur de la matrice absorbante.

III.4 Conclusion :

L'analyse des divers facteurs opératoires a révélé les conditions idéales pour une suppression efficace de la dureté de l'eau grâce à l'utilisation de charbon actif dérivé de grignons d'olive. Les résultats indiquent que l'efficacité d'élimination est fortement influencée par la quantité d'adsorbant, le pH, la durée du contact et la vitesse de mélange. Les meilleures résultats ont été obtenues en utilisant une quantité supérieure de charbon actif, un pH acide (pH= 2), un temps de contact de 120 minutes et sans agitation. Ces constatations soulignent l'importance de régler avec précision les paramètres pour raffiner le processus d'adsorption et mettent en évidence la possibilité d'utiliser du charbon actif dérivé de déchets agricoles comme une solution à la fois économique et écologique pour le traitement des eaux dures.

CONCLUSION GENERALE

Au terme de ce travail, nous avons étudié la fabrication du charbon actif à partir des résidus d'olive et son utilisation dans le processus de traitement de l'eau. Notre approche expérimentale a conduit à plusieurs résultats captivants.

Initialement, nous avons réussi à produire du charbon actif à partir des résidus d'olive, un déchet agricole largement disponible dans notre région. La fabrication a nécessité diverses phases : le nettoyage, le séchage, le broyage, l'activation chimique par l'acide phosphorique, la carbonisation, suivis du lavage et du tamisage. Le rendement constaté était de 39,18%, ce qui est satisfaisant pour ce genre de matériau.

L'analyse du charbon actif préparé a mis en évidence des caractéristiques physicochimiques remarquables. Sa densité était de 0,4892 g/mL, accompagné d'un pourcentage d'humidité de 5,10% et d'un taux de cendres de 8,89%. Notre adsorbant présentait un pH de 3,71, témoignant d'une nature acide. L'indice d'iode (31,75) et l'indice de bleu de méthylène (1170,364) ont démontré une capacité d'adsorption respectable, quoique légèrement inférieure à celle du charbon actif commercial.

En ce qui concerne l'utilisation de notre charbon actif pour l'adoucissement de l'eau, nous avons noté une réduction de la dureté de l'eau suite au traitement. Les études des caractéristiques physico-chimiques de l'eau, pré et post-traitement, ont révélé des variations marquées, en particulier en ce qui concerne le pH et la conductivité électrique.

Nous avons aussi analysé l'impact de divers facteurs sur l'efficacité de l'adsorption, tels que la quantité d'adsorbant, la vitesse de mélange, le pH, la durée du contact. Tous ces éléments ont démontré une influence notable sur l'efficacité de la suppression des ions qui contribuent à la dureté de l'eau.

Le grignon d'olive, élément végétal, disponible, ne pose aucun problème de pollution environnementale. Aujourd'hui, on peut conclure que cet élément traité et carbonisé, représente un avantage majeur dans le domaine de l'environnement, et spécialement pour l'élimination de la dureté de l'eau par le phénomène d'adsorption.

Il pourrait être bénéfique, à l'avenir, d'examiner d'autres techniques d'activation pour optimiser les caractéristiques du charbon actif. Il pourrait

également être envisagé d'utiliser d'autres résidus agricoles afin de diversifier les sources de matières premières. Finalement, des tests à plus grande échelle seraient nécessaires pour évaluer l'applicabilité industrielle de notre procédé.

Pour résumer, notre recherche a prouvé que les grignons d'olive peuvent être utilisés pour fabriquer du charbon actif efficace dans le processus d'adoucissement de l'eau. Cette méthode offre deux bénéfices : elle donne la possibilité de traiter un déchet agricole tout en fournissant une solution économique pour le traitement de l'eau dure. Ces résultats ouvrent la voie à de futures recherches dans le domaine de la valorisation des déchets agricoles pour des applications environnementales.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Organisation mondiale de la santé OMS. 2011. Guidelines for drinking-water quality 4th ed.
- [2] Beverage Industry Environmental Roundtable BIER. 2021. Water stewardship for beverage companies: Best practices.
- [3] Al-Asheh S., Aidan A. 2020. Agricultural wastes as low-cost adsorbents for the removal of hardness-causing ions from water: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8(6) 104491.
- [4] Anonyme. 2024. L'eau, une ressource vitale.
- [5] UNESCO. 2024. L'eau pour la prospérité et la paix.
- [6] Anonyme. 2014. Caractéristiques des eaux utilisées en industrie agroalimentaire.
- [7] les enjeux eco.dz. 2023 mars 7.
- [8] Diafi R. 2014. Étude expérimentale sur l'adoucissement de l'eau par précipitation chimique, Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid.
- [9] Rolence C., Machunda R. L., Njau K. N. 2014. Water hardness removal by coconut shell activated carbon.
- [10] Fernandez Ibanez E. 2002. Étude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel.
- [11] Mokedemi K. 2005. Étude spectroscopique d'un charbon actif, Mémoire de Master, Université Abou Bakr Blkaid.
- [12] Marou S. S. 2005. Préparation et caractérisation de charbons ferromagnétiques appliqués à l'élimination de la surfaméthazine par adsorption en milieu aqueux.
- [13] Jinyan L. 2005. Étude comparative sur les charbons actifs, Thèse de doctorat.
- [14] Carrie C., Walter H. 2016. Introduction to activated carbon.

- [15] Bassalah O., Ramdani A. 2020. Optimisation des paramètres d'adsorption d'un colorant par charbon actif, Mémoire, Université d'Adrar.
- [16] Malik R., Rametek D. S., Wate S. R. 2007. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon.
- [17] Meljac L. 2004. Étude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées, Thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint-Étienne.
- [18] Viswanathan B., Neel P. I., Varadarajan T. K. 2009. Methods of activation and specific applications of carbon materials.
- [19] Atheba G. P. 2009. Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif, Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine Metz.
- [20] Es-sahbany H., Hsissou R., El Hachimi M. L., Allaoui M., Nkhili S., Elyoubi M. S. 2021. Investigation of the adsorption of heavy metals Cu, Co, Ni and Pb in treatment synthetic wastewater using natural clay.
- [21] Manole C. C. 2007. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables.
- [22] Bouziane N. 2007. Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Master, Université Mentouri Constantine.
- [23] Nourai N. H. 2018. Élaboration d'un charbon actif à base des noyaux d'olive. Tests d'adsorption sur l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique, Mémoire.
- [24] Edeline F. 1992. L'épuration physico-chimique des eaux : théorie et technologie. CEBEDOC SPRL.
- [25] Elbasyouni D. 2018. Préparation de charbons actifs à partir de la biomasse et application comme support à l'argent dans la dépollution bactérienne, Mémoire.
- [26] Sun L. M., Meunier F. 2003. *Adsorption et adsorbants*.

- [27] Naidja L. 2010. Élimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire, Université Mentouri Constantine.
- [28] Anonyme. 2003. Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain.
- [29] Koller E. 2005. *Aide-mémoire Génie chimique*.
- [30] Menarzia A. 2000. Utilisation de charbon actif préparé à partir du marc de café dans le traitement et l'épuration des eaux.
- [31] Arris S. 2000. Étude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous-produits, Thèse de doctorat, Université de Constantine.
- [32] Nevskaia D. M., Guerrero-Ruiz A. 2001. Comparative study of the adsorption from aqueous solutions and the desorption of phenol and nonylphenol substrates on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science* 234 316–321.
- [33] Zhan W., Zhang X., Yuan Y., Weng Q., Song S., Martínez López M. J., Arauz Lara J. L., Jia F. 2024. Regulating chemisorption and electrosorption activity for efficient uptake of rare earth elements in low concentration on oxygen doped molybdenum disulfide. *ACS Nano* 18(9) 7298–7310.
- [34] Maiza H. 2000. Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Mémoire d'ingénieur, École Nationale Supérieure Polytechnique.
- [35] Yahiaoui N. 2008. Étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri.
- [36] Hamida A., Abcir F. 2000. Étude expérimentale de l'élimination d'un polluant issu de l'industrie. Application d'une approche statistique.
- [37] Daheb Z. M., Yaddadene M. 2000. Étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur une argile locale.

- [38] Boudries N. 1997. *Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne*, Thèse de Magister, ENP Alger.
- [39] Anonyme. 2014. Study of activated carbon and zeolite integrated application on biomethane production based on biogas.
- [40] Baize D. 2000. Guide des analyses en pédologie. INRA.
- [41] Edeline F. 1998. L'épuration physico-chimique des eaux : théorie et technologie 4e éd. CEBEDOC SPRL.
- [42] Ubago-Petrez R., Carrasco-Marin F., Fairen-Jimenez D., Moreno-Castilla C. 2006. Granular and monolithic carbons from KOH-activation of olive stones. *Microporous and Mesoporous Materials* 92 64–70.
- [43] Masschelein W. J. 2000. Processus unitaires du traitement de l'eau potable. CEBEDOC SPRL.
- [44] Bhatnagar A., Sillanpää M. 2010. Application of chitosan-based adsorbents for water treatment: A review. *Chemical Engineering Journal*.
- [45] Riaz Q., Abdul Hamed A. 2002. A study of adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solutions.
- [46] Maoui F. Z. 2022. Modification et élaboration de la Palygorskite et son application dans le traitement des effluents textile et pharmaceutique.
- [47] Ben Mansour H., Boughzala O., Drid D., Barillier D., Chekir-Ghedira L. M. 2011. Les colorantes textiles sources de contamination : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des Sciences de l'Eau*.
- [48] Anonyme. 1993. Optimisation de la synthèse en continu des phosphates de calcium, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [49] Sylla N. N. 2022. Valorisation des déchets de l'industrie oléicole : encapsulation des composés phénoliques de grignon d'olive et étude de l'influence de l'encapsulation sur leurs effets antioxydant et antidiabétique Thèse, Université Mohammed V, Rabat.

[50] Ghalmi N., Sifer. 2000. Essais d'adsorption du phénol et du cuivre sur charbon actif valorisé à base de grignon d'olives [Mémoire d'Ingéniorat, Boumerdès].

[51] Makhlouf T. 2015. Valorisation d'un déchet agroalimentaire : application à la filtration des eaux.

[52] Ouedrhiri M., Jaaouan K., El Mohtadi F., Benismail C., Achkari Begdouri A. 2018. Activated carbon from olive hulls Moroccan Picholine: Preparation, characterization and evaluation of its ability to depollute olive mill waste water.

[53] Skoog D. A., Holler F. J., Crouch S. R. 2017. Principles of instrumental analysis 7th ed. Cengage Learning.

[54] Pavia D. L., Lampman G. M., Kriz G. S., Vyvyan J. R. 2015. Introduction to spectroscopy 5th ed. Cengage Learning.

[55] Harris D. C., Lucy C. A. 2020. Quantitative chemical analysis 10th ed. W.H. Freeman and Company.

[56] Mokademi K. 2017. Étude spectroscopique d'un charbon actif par H₃PO₄ activation Mémoire de Master, Université Abdelhamid Ben Badis de Mostaganem.

[57] Adewuyi A. S., Olabanji T. O. 2022. The use of coconut shell based activated carbon as an adsorbent in the treatment of hard water. Journal of Applied Sciences and Environmental Management 26(3) 453–457.

[58] Alaei Shahmirzadi M. A., Hosseini S. S., Amin M. M. 2016. Enhancing removal and recovery of magnesium from aqueous solutions by using modified zeolite and bentonite and process optimization. Korean Journal of Chemical Engineering 33(12) 3529–3540.

Site1 : ([https://www.futurasciences.com/planete/questions-reponses/eau-sont-consequences - eau-dure-1718/](https://www.futurasciences.com/planete/questions-reponses/eau-sont-consequences-eau-dure-1718/)).

Site 2 : (<https://www.carbonactivo.com/fr/charbon-actif-en-poudre/>).

Site 3 : (<https://sercalia.com/fr/charbon-actif/>).

Site 4 : ([https://www.camfil.com/af-za/products/filtres-moleculaires/media/activated-carbon/charbon - extrud](https://www.camfil.com/af-za/products/filtres-moleculaires/media/activated-carbon/charbon-extrud/)).

Annexes

Préparation des solutions

— Préparation d'une solution de BM de (6.5 ppm) $1.944 \cdot 10^{-5}$ M

Dissoudre 0,0065 g de bleu de méthylène commercial dans de l'eau distillée et atteindre le volume total à 1 L en utilisant une fiole volumétrique.

— Préparations d'une solution d'iode

— Préparation d'une solution de d'iode (0,01 M) : Dans une fiole de 500 mL, dissoudre 1,6601 g de KI dans approximativement 250 mL d'eau distillée. Puis, on verse 1,2691 g de diiode (I_2) dans la solution précédente en mélangeant jusqu'à ce que la dissolution soit complète. Remplissez le contenant d'eau distillée jusqu'à atteindre 500 mL.

— Préparation d'une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$: dans une fiole jaugée de 1 L, on introduit 12,409g de thiosulfate de sodium penta hydraté $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ « Panreac », les dissoudre dans un peu d'eau distillée. On complète jusqu'au trait de jauge.

— Solution tampon 10

Dans une fiole 1 litre, mettez 6,7500g de chlore d'ammonium (NH_4Cl) + 57 ml d'ammoniaque 25% puis complétez par l'eau distillée.

— Solution l'EDTA

Dans une fiole de 1 litre, mettez 0.3722 g d'EDTA complétez par l'eau distillée.

Résumé :

Cette étude s'inscrit dans une démarche de valorisation des déchets organiques, notamment les grignons d'olive issus de l'industrie oléicole. Ces sous-produits ont été utilisés comme matière première pour la préparation d'un charbon actif, obtenu par activation chimique à l'acide phosphorique (H_3PO_4) suivie d'une activation thermique. Le charbon actif ainsi développé a servi d'adsorbant pour l'élimination de la dureté de l'eau, un problème courant qui affecte la qualité de l'eau potable et industrielle. L'influence de plusieurs paramètres expérimentaux a été étudiée : la masse d'adsorbant, le pH, la durée de contact et la vitesse d'agitation. Les conditions optimales ont été déterminées : une quantité de 2.4g de charbon actif, un pH acide ($pH = 2$), un temps de contact de 120 minutes et l'absence d'agitation. La dureté résiduelle a été mesurée par dosage complexométrique à l'EDTA. Les résultats confirment le potentiel du charbon actif dérivé des grignons d'olive comme solution économique et écologique pour le traitement des eaux dures.

Mots-clés : Grignon d'olive, charbon actif, adsorption, dureté de l'eau, activation chimique, EDTA, valorisation, traitement des eaux.

Abstract:

This study is part of an approach aimed at valorizing organic waste, particularly olive pomace generated by the olive oil industry. These by-products were used as raw material for the preparation of activated carbon, obtained through chemical activation with phosphoric acid (H_3PO_4) followed by thermal activation. The resulting activated carbon was used as an adsorbent for the removal of water hardness, a common issue affecting the quality of both drinking and industrial water. The influence of several experimental parameters was investigated: adsorbent mass, pH, contact time, and stirring speed. The optimal conditions were identified as 2.4g a quantity of activated carbon, an acidic pH ($pH = 2$), a contact time of 120 minutes, and no agitation. The residual hardness was measured using complexometric titration with EDTA. The results highlight the potential of activated carbon derived from olive pomace as an economical and ecological solution for hard water treatment.

Key words: Keywords: olive pomace, activated carbon, adsorption, water hardness, chemical activation, EDTA, valorization, water treatment.

المخلص :

تندرج هذه الدراسة ضمن إطار تئمين النفايات العضوية، ولا سيما ثقل الزيتون الناتج عن صناعة زيت الزيتون. وقد متبوع (H_3PO_4) استخدم هذا الناتج الثانوي كمادة أولية لتحضير فحم منشط من خلال تنشيط كيميائي بحمض الفوسفوريك بتنشيط حراري. استعمل الفحم المنشط المحضر كمادة ممتازة لإزالة عسر الماء، وهي مشكلة شائعة تؤثر على جودة المياه الصالحة للشرب والمياه الصناعية. تم دراسة تأثير عدة عوامل تشغيلية: كمية الفحم المنشط، درجة الحموضة، مدة التماس، وسرعة التحريك. وأظهرت النتائج أن أفضل الظروف لتحقيق كفاءة عالية للإزالة كانت باستخدام كمية 2.4 g من الفحم المنشط، ووسط حمضي (درجة الحموضة = 2)، ومدة تماس 120 دقيقة، وبدون تحريك. تم تحديد العسر المتبقي بواسطة وتؤكد النتائج إمكانية استخدام الفحم المنشط المشتق من نفايات زراعية كحل. EDTA المعايير المعقدة باستخدام الـ إقتصادي وبيئي لمعالجة المياه العسرة.

الكلمات المفتاحية: ثقل الزيتون، الفحم النشط، الامتزاز، عسر الماء، التنشيط الكيميائي، التئمين، معالجة المياه، EDTA.

