

RECUPERATION DU CALCIUM DE LACTOSERUM SUR CHARBON ACTIF FABRIQUE A BASE DE NOYAUX DE DATTES

S. Zeroual, S. Hazourli, K. Guerfi

Laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels, département de chimie,
Université de Badji-Mokhtar, Annaba.
E-mail : zeroualsabrina@yahoo.fr

Résumé

L'objectif de cette étude est l'adsorption de sous produits de lactosérum issu de l'activité fromagère dans la laiterie « Edough »- Annaba- sur un charbon fabriqué à base de noyaux de dattes prétraité thermiquement. Deux types de charbons sont étudiés : le charbon brut pyrolysé à 600°C et l'autre activé à 1000°C.

Après une caractérisation de ses charbons, des essais de rétention du calcium du lactosérum sont réalisés avec l'influence de quelques paramètres : pH et température.

Les résultats obtenus montrent que le charbon prétraité thermiquement donne des capacités d'adsorptions supérieures à celle trouvée pour le charbon non traité. Le milieu acide provoque une augmentation de la quantité adsorbée alors que l'augmentation de la température défavorise l'adsorption de calcium quelque soit le type de charbon.

Indépendamment de l'aspect structurel et textural du charbon fabriqué, le matériau obtenu à des capacités d'adsorption considérables, à prendre en considération pour des valorisation et applications éventuelles.

Mots clés : Valorisation, calcium. Adsorption, Charbon, Noyaux de dattes.

Abstract

This work aims to study the adsorption of some whey by-products of cheese activity from "Edough" dairy, on fabricated carbon prepared from date stone by thermally pretreatment. Two carbons types are studied, the raw carbon pyrolyse at 600°C and activated at 1000°C.

After characterizing to these carbons a series of calcium retention have been carried out with some parameters influence: pH and temperature.

The obtained results showed that whatever, the studied compound, the thermally pretreated carbons are an adsorption capacities higher than those of raw or untreated carbon, The pH acid provoke the increase of the adsorbed quantity for the compound studied, but the increase of the temperature disfavored of the adsorption.

Regardless the structural and textural aspects, the obtained material has considerable adsorption capacities that can be exploited in for possible valorization and applications.

Keywords: Valorization, Calcium, Adsorption, Carbon, Date stones.

1. Introduction

La laiterie « Edough » Annaba est un exemple qui rejette malheureusement son lactosérum dans l'oued « Seybouse ». Ce dernier est un résidu des processus de transformation du lait en fromage, il est très riche en protéines, calcium, phosphore, potassium, ...etc. [1]. Compte tenu de sa concentration élevée en matière organique, il présente une source

polluante grave pour le milieu aquatique à cause de la biodégradation de ses constituants, cette charge polluante est alors dépendante de la récupération du lactosérum [2].

Dans notre étude nous avons essayé de traiter le lactosérum par adsorption sur charbon actif fabriqué à base de noyaux de dattes.

Elaborer des charbons activés à partir des déchets végétaux est très intéressants du point de vue économique car nous profitons, à partir de transformations simples, d'une application directe de ces matériaux de départ. Tous les résultats seront exposés et discutés pour montrer l'intérêt d'utiliser le charbon actif dans la valorisation des éléments enrichissants.

2. Matériels et méthodes

2.1. Prétraitement de la matière première

Après avoir séparé les noyaux de dattes de leurs fruits, ils sont nettoyés des résidus du fruit et lavés. Ils sont séchés à température ambiante pendant 6 heures, puis dans une étuve à 105°C pendant 24 heures. On obtient un matériau sec, d'une couleur marron foncé homogène qu'on concasse à des fractions comprises entre 0,5 – 2,5 mm.

2.2. Carbonisation

La matière première « **Noyaux de dattes** » concassé est mise dans des creusets en porcelaines dans l'enceinte d'un four tubulaire (CYOL), les essais préliminaires ont montré qu'une température de 600°C et un temps de contact de 1 heure donnent une efficacité convenable pour ce type d'expérience. Plusieurs auteurs [3,4] affirment qu'à cette température optimisée, le matériau acquis une structure de charbon et rend compte qu'à partir de 400°C, il perd pratiquement la totalité des composés volatiles

Le but de la carbonisation est d'obtenir un produit fortement carboné, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation.

2.3. Activation

Par charbons activés on entend les matériaux carbonés possédant une porosité bien développée et une accessibilité à la structure interne du pore.

Cette étape est nécessaire pour avoir une structure graphitique avec un volume poreux et une surface spécifique importante. Dans notre cas, l'activation est réalisée par voie thermique à

1000°C, le degré d'activation obtenu est de l'ordre de 30 %, d'après certains auteurs [5, 6,7] l'augmentation de ce degré à partir d'une valeur de 20 % l'activation produit des charbons activés avec un développement prononcé de la méso porosité au détriment de la microporosité, et entraîne une augmentation du volume poreux. Ce qui confirme la mise en structure et texture de notre matériau de départ.

2.4. Protocole d'adsorption

Les échantillons de charbon obtenus sont broyés, tamisé, puis séchés à l'étuve à 110°C pendant 24h. Leur refroidissement est effectué dans un dessiccateur.

Dans des erlenmeyers, on place une masse $m = 1g$ de charbon, 50 ml de lactosérum avec une concentration de calcium préalablement connue. Ces erlenmeyers sont ensuite fermés hermétiquement, placés dans un bain thermostaté réglé à une température voulue et agités de façon régulière pendant 1 heure. Les mélanges sont enfin filtrés après une heure sans agitation. A l'issue de la filtration, un volume de 10 ml de solution est analysé par spectrophotomètre de flamme (JENWAY PEP 7).

La quantité de Calcium adsorbé est déterminée par la méthode de reste qui est basée sur une variation de concentration avant et après adsorption et qui est exprimée par la relation suivante :

$$Q_e = V. (C_0 - C_e) / m \quad (01)$$

3. Résultats et discussion

3.1. Description de charbon fabriqué

La connaissance des caractéristiques de charbon actif est nécessaire pour contribuer à la compréhension de beaucoup de phénomènes comme l'adsorption, désorption, échange ou autres. Nous présentons dans ce qui suit quelques unes de ces caractéristiques.

D'après la composition chimique des noyaux de dattes représentée dans le tableau I, nous remarquons que la cellulose est le principal

constituant, et comme beaucoup de coques ; les noyaux de datte est constitué : de cellulose, l'hémicellulose, la lignine, protéines, les sucres avec un faible pourcentage de minéraux et de métaux sous forme de traces.

La majorité de ces composants peuvent se retrouver en partie dans la structure carbonée 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 [8].

Tableau I : Composition chimique des noyaux de dattes utilisés.

Eléments	Valeur (%)
Eau	15,760
Cellulose	43,920
Sucres totaux	14,060
Protéines	12,710
Sucres réducteurs	6,500
Lipides	5,210
Cendres	1,740
K	0,670
P	0,325
Ca	0,230
Na	0,200
Mg	0,056

Généralement lors d'un processus de pyrolyse ; les éléments organiques de départ sont volatilisés et transformés pour certains en carbone, une analyse élémentaire après carbonisation et activation est nécessaire afin de vérifier le taux de carbone.

Le tableau II regroupe les résultats de l'analyse élémentaire de nos échantillons fabriqués. On peut noter cependant, qu'en dépit de certaines variations entre les taux de certains éléments, le taux de carbone est suffisamment élevée et presque stable que ce soit pour la carbonisation ou l'activation, ceci permet d'expliquer que durant le processus de pyrolyse nous avons retiré la majeure partie de l'hydrogène et de l'oxygène, sous la forme de

CO, CO₂ et principalement d'H₂O, et le produit ainsi obtenu se trouve plus riche en carbone.

Tableau II : Analyse élémentaire de charbon fabriqué.

Elément	Teneur (%)	
	C.C	C.A
Soufre	0,05	0,04
Carbone	85,09	87,11
SiO ₂	0,14	0,09
Al ₂ O ₃	1,11	0,69
Fe ₂ O ₃	traces	0,06
CaO	0,7	0,60
MnO	0,61	0,05

Les cendres permettent de déterminer les constituants inorganiques restent après pyrolyse dans les matériaux de départ. Si le pourcentage en cendres déterminé est trop élevé, on effectue un nettoyage du matériau avant son application. Les résultats obtenus (Tableau III) montrent que les taux de cendres obtenus varient entre 7 et 8 % ce qui semble assez correct pour des charbons actifs, le contenu diminue de 1/5 après nettoyage à l'acide chlorhydrique dans le cas de charbon activé. Ces taux obtenus sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature [9, 10], qui indique que le faible taux favorise la microporosité.

L'analyse granulométrique montre que Les deux charbons fabriqués présentent une répartition granulométrique continue, les tailles des particules sont comprises entre 0,2- 0,5mm, le taux d'humidité est faible 2,88% après l'activation à 1000°C, ceci peut être expliqué par la température d'activation élevée.

D'après le contrôle du pH de la suspension de charbon actif, nous remarquons que le pH de charbon activé tend vers des valeurs basiques, c'est un signe de la possibilité de la présence des groupements fonctionnels basiques. Ceci est en accord avec la littérature [11] qui indique que l'activation thermique à haute température déplace le pH vers des valeurs basiques et par conséquent favorisent la formation de groupements fonctionnels basiques.

Tableau III: Tableau récapitulatif des certains caractéristiques de charbon fabriqué

Valeur (%)	TC	TH	pH
C.C	7,14	9,17	5,81
C. A	8,67	2,88	9,05

3.2. Etude de la Capacité d'absorption en eau « CAE »

Le principe repose sur la détermination de la capacité du charbon à emmagasiner au sein de sa structure l'eau avec laquelle il entre en contact pendant un temps fixé.

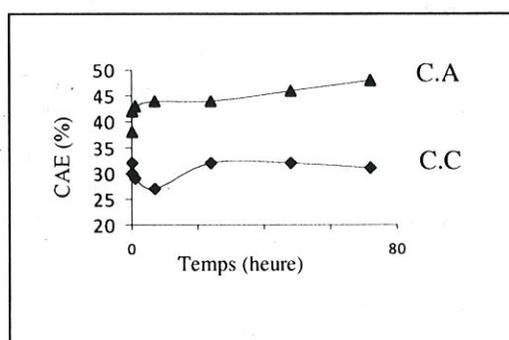
Pour déterminer la CAE ; nous avons travaillé en mode statique, où on laisse l'échantillon de charbon dans un volume d'eau sans renouvellement jusqu'à la fin de la période. Le charbon est susceptible d'être partiellement solubilisé par la solution de la série statique qui devient ainsi de plus en plus concentrée.

L'échantillon de charbon de masse environ 10 g sont mis en contact avec dix fois leur masse d'eau déminéralisée pendant des périodes de temps variant de 5 minutes à 3 jours.

La CAE est déterminée par la relation suivante :

$$CAE_t (\%) = \frac{m_t - [m_o (1 - FS_t / 100) - G]}{100 (02)} \cdot m_o (1 - FS_t / 100) - G$$

Figure 1: Capacité d'absorption en eau des différents charbons fabriqués.



Toutefois, l'absorption d'eau pour le charbon actif est un phénomène très rapide. En quelques minutes, le charbon activé à 1000°C

absorbe environ 38 % de sa masse en eau, en 24 heures 44% et la capacité d'absorption tend vers 48 % en 3 jours. Alors que l'autre charbon étudié présente le même comportement. La dispersion des résultats en fonction de l'échantillon est très faible.

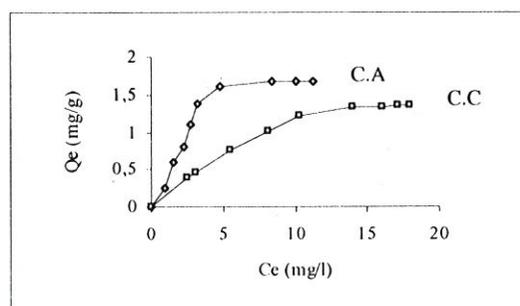
Les résultats moyens montrent que la capacité d'absorption en eau tend au bout de cinq minutes vers une valeur moyenne de 33%. Ces résultats sont très importants dans l'explication du comportement du charbon actif vis-à-vis d'une solution aqueuse.

3.3. Etude de la Capacité rétention du calcium de lactosérum

L'isotherme d'adsorption du calcium de lactosérum sur le charbon fabriqué (Figure 2) est Langmurienne ; type caractéristique de l'adsorbât microporeux (rayon des pores < 20 Å). L'adsorption semble être de type monomoléculaire, le solide étant saturé lors du remplissage de la monocouche. Il y aurait donc de faibles interactions à la surface de ces charbons car le nombre de couches adsorbées ne peut croître librement.

L'activation thermique à une température élevée «1000°C» améliore suffisamment le pouvoir adsorbant du charbon fabriqué ou la capacité maximale d'adsorption est de l'ordre de 1,68 mg/g pour une C_e de l'ordre de 11,25 mg/l, alors que le charbon obtenu par simple carbonisation, dans nos conditions d'utilisation, moins performants pour adsorber le calcium de lactosérum ou le taux d'adsorption est de 1,3 mg/g pour une C_e 18 mg/l.

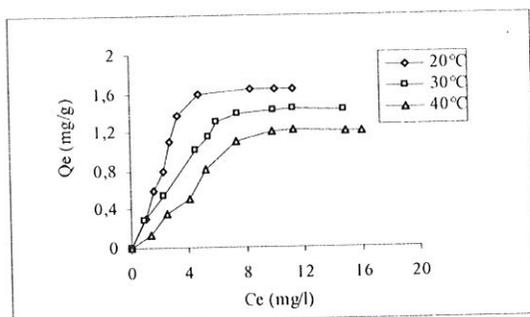
Figure 2 : Isotherme d'adsorption du calcium de lactosérum sur les deux types de charbon



3.3.1. Effet de la température

L'augmentation de la température vers 40°C engendre la diminution de la quantité adsorbée. Ceci peut être expliqué par la compétition des autres constituants de lactosérum qui deviennent solubles à température élevée et s'adsorbent préférentiellement.

Figure 3 : Isotherme d'adsorption du calcium de lactosérum sur C.A en fonction de température du milieu.

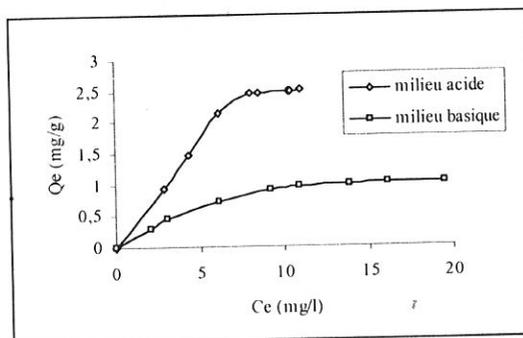


3.3.2. Effet du pH

Dans le but de montrer l'influence de pH sur la capacité adsorbante de nos charbons fabriqués, nous avons étudié l'adsorption à deux pH « acide et basique » ; car le pH de milieu naturel testé « lactosérum » n'est pas stable, il a varié en fonction de la nature de fromage préparé.

D'après les résultats d'adsorption à différents pH, nous constatons que l'adsorption du calcium en milieu acide est favorisée. Ceci est expliqué par la solubilité du calcium dans le milieu acide qui peut contribuer à l'augmentation de l'adsorbabilité de cet élément. Tandis que, en milieu basique, l'adsorption est défavorisée à cause de la précipitation du calcium.

Figure 4 : Isotherme d'adsorption du calcium de lactosérum sur C.A en fonction de pH du milieu.



4. Conclusion

Cette étude réalisée sur le traitement de lactosérum de la laiterie « EDOUGH - Annaba » par l'adsorption sur charbon actif a nécessité deux étapes : La première partie de ce travail a été consacrée à la fabrication de charbon actif à partir d'un déchet naturel d'origine végétal « les noyaux de dattes ». Dans la deuxième partie, on a étudié le taux de fixation de calcium de lactosérum issu de l'activité fromagère qui est considéré toujours comme un rejet nuisible mais il présente en même temps une richesse à gagné.

Les résultats obtenus avec le charbon actif fabriqué sont encourageants ; le taux de fixation de calcium, est très important. L'activation thermique a amélioré de plus la capacité d'adsorption est cela par l'augmentation de la porosité et le développement de la surface spécifique. L'établissement d'équilibre entre les deux phases est géré par une cinétique rapide, une heure est suffisante pour atteindre l'équilibre pour une masse de un gramme de charbon.

Une étude approfondie de structure, texture et la détermination des fonctions de surface de charbon fabriqué peut contribuer à la compréhension des mécanismes de fixation du calcium sur le charbon fabriqué.

Le choix de cette méthodologie est motivé par le fait que le charbon est un support régénérable, facile à extraire les éléments enrichissants adsorbés ; pour des raisons économiques et écologiques,

Références Bibliographiques

1]- Y. VRIGNAUD, « *Le lactosérum matière première noble pour les industries alimentaires humaines et animales* », Revue laitière française N° : 372, 1979.

2]- S. LOUISFERT, « *Recyclage du lactosérum issus de la transformation fromagère fermière dans l'alimentation des animaux* » analyse bibliographique, CR institut de l'élevage N° : 97045, 1994.

3]- F. R. REINOSO, A.L. SOLANO, « *Chemistry and Physics of carbon* », Edited: P.A. T. Marcel, Dekker, INC, New York Et Basel.

4]- T. WIGMANS, « *Carbon* », 1989.

5]- F. R. REINOSO, M. M. Sabio, M.T. Gonzalez, « *Carbon* », 1995.

6]- M. N. ALAYA, M. A. HOURIEH, A. M. YOUSSEF, F. EI-SEJARIAH, « *Adsorption* », *Scien & Tech* 2000.

7]- D. M. MACKAY, P.V.ROBERTS, « *Carbon* » 1982.

8]- W. W. ECHENFELDER, « *Technique de documentation* », Paris, 1982.

9]- V. A. CARTEN, D. E. WEISS, Rev. « *Pure Appli. Chem* », 1957.

10]- B.R. PURI, R.C.BANSAL, « *Carbon* », 1964.

11]- E. PAPIRER « *Application des procédé d'adsorption: texture et méthodes d'analyse des charbons actifs* », Séminaire de crutte, Mulhouse, 1981.

Notations

Symbole	Désignation
Q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre en mg/l
V	Volume de la solution en L
m	Masse de charbon en g
C_0	Concentration initiale de soluté en mg/l
C_e	Concentration finale de soluté en mg/l
C.C	Charbon carbonisé
C.A	Charbon activé
TC	Taux de cendres
TH	Teneur en humidité
CAE	Capacité d'absorption en eau
m_0	Masse initial avant l'absorption de l'eau
m_t	Masse final après l'absorption de l'eau
FS_t	Fraction soluble dans l'eau
G_t	Gâteau après filtration