



FACULTE DE SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
N° :.....

DOMAINE: Science de Matière
FILIERE: Chimie
OPTION: Chimie pharmaceutique

Mémoire
Présenté pour l'obtention du
diplôme de Master Académique
Par: Guendouz Khawla et Mekideche Taieb

Thème

**ETUDE DE LA FABRICATION, CARACTÉRISATION ET
TEST BIOLOGIQUE DES CARBONES ACTIVÉS
ANTISEPTIQUES À BASE DE BIOMASSE.**

Soutenu devant le jury composé de:

Mr. GUEMACHE. A	Université de M'sila	Président
Mr. REFFAS. A	Université de M'sila	Rapporteur
Mr. LAIB. N	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire: 2019 /2020

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir donné le souffle et l'aptitude pour mener à terme ce travail.

Nous exprimons notre plus profonde gratitude à Monsieur REFFAS. A qui nous encadrés et orientée, nous le remercions pour tous ses conseils, et son aide à progresser dans nos recherches grâce à son esprit critique et son soutien tout le long de la réalisation de ce modeste travail.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Nous remercions tous les professeurs pour les efforts, fournis afin de nous assurer un bon enseignement, aussi pour leur aides et assistance durant notre cursus universitaire.

Nous exprimons aussi nos sincères remerciements à chacune des deux familles (parents, frères et sœurs) qui nous soutenus et surtout supporté tout le long de nos études.

En fin, nous exprimons notre profonde reconnaissance envers tous ceux et celles qui ont participé à la réalisation de ce travail de près ou de loin.

Merci à tous.

DÉDICACE

J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail À :

A mes chers parents

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de vos sacrifices que vous avez consentis pour mon éducation et ma formation le long de ces années.

A mes très chers frères.

A mes très chères sœurs.

*A toute ma famille surtout mon cousin **MALEK**.*

A tous ceux qui nous ont aidés pour la réalisation de ce travail surtout ma sœur

***HAYET** et son marié **ADEL** et mon frère **AMMAR**.*

*A toutes mes amies et mes collègues le long de mes Études et surtout mes très chères **AMINA, KALTOUM, HALIMA, SABAH, IMANE, NADJOUA, MANEL**.*

A Tous nos proches qu'on n'a pas cités mais qui sont dans nos cœurs.

A tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin dans notre parcours d'étude.

KHAWLA



DÉDICACE

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments les plus pénibles de ce long chemin, ma mère qui a été à mes côtés et ma soutenu durant toute ma vie, et mon père qui a sacrifié toute sa vie afin de me voir devenir ce que je suis, merci mes parents.

A mes très chères sœurs.

A mes chers frères.

A toute ma famille.

A toute mes amies et mes collègues le long de mes Études.

A tous ceux qui sont dans mes pensées et que je n'ai pas cités.

A tous ceux qui nous a aidés de près ou de loin dans notre parcours d'étude.

TAIEB

Liste des figures

Figure I.1: Exemples de réarrangements lors des réactions de carbonisation d'un matériau carboné.....	7
Figure I.2: Réactions types rencontrées lors l'activation physique.....	7
Figure I.1: Charbon actif.....	8
Figure I.4: diagramme schématique de processus de la production du charbon actif.....	13
Figure I.5: Représentation schématique d'une particule de charbon : (1) fractures et pores ouverts, (2) pores fermés.....	15
Figure I.6: structures possibles des fonctions de surface dans le charbon actif, d'après Boehm.....	16
Figure I.7: représentation schématique des fonctions de surface du charbon actif en phase aqueuse, d'après Radovic et col.....	17
Figure I.8: Voies chimiques. Les voies de régénération des charbons actifs. Adapté des travaux de Miguet, 2015.....	18
Figure I.9: Concentration d'E coli avant et après traitement.....	20
Figure I.10: Quelques familles de bactéries.....	21
Figure I.11: Schéma de l'adsorption physique	23
Figure I.12: Représentation schématique des phénomènes d'adsorption dans une structure poreuse.....	25
Figure I.13: Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur Allure.....	29
Figure II.1: Composition de la biomasse.....	41
Figure II.2: Classification des isothermes d'adsorption d'après l'IUPAC.....	43
Figure II.3: Images de microscopie électronique à balayage de la structure d'un charbon actif.....	47
Figure II.4: Groupes de surface d'un carbone activé et leurs produits de décompositions par DTP.....	57
Figure II.5: Profils de dégagements gazeux pour le SO ₂ , le CO ₂ et le CO et déconvolution des contributions (DTP).....	58
Figure II.6 : Photo de Bactéries gram-, gram + après traitement.....	61

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Distinction entre l'adsorption physique et chimique.....	24
Tableau II.1 : Caractéristiques de biomasse.....	38
Tableau II.2 : Teneurs approximatives d'humidité de biomasse.....	40
Tableau II.3 : Concentrations et quantités de métal dans les biomasses.....	42
Tableau II.4 : les valeurs de la densité apparente.....	48
Tableau II.5 : Caractéristiques chimiques de surface des carbones activés.....	51
Tableau II.6 : Energies de liaisons correspondant aux principaux groupes oxygénés présents en surface de matériaux carbonés.....	55
Tableau II.7 : Températures de décomposition des groupes de surface d'un carbone activé par DTP et gaz détectés.....	58

LISTE DES ABREVIATIONS

CA : Charbon actif

CAPA : Charbon Actif à Propriétés Antiseptiques

CAP : Charbon actif en poudre

CA-AA : Charbon actif Arachides argent

CA_CA : charbon actif coco argent

CA-BA : charbon actif bois argent

BI-CA :charbon actif Bunium incrassatum

BM: Bleu de Méthylène

Ph : Phényle

I.U.P.A.C: International union of pure and applied chemistry

PHpzc :pH de point de charge nulle)

EDX :Energy Dispersive Xrayanalysis

BET :Brunauer, Emmett et Teller

IR TF: Infrarouge de transformer de Fourier

MEB : microscopie électronique balayage

AFM : microscope à force atomique

XPS : spectroscopie de photoélectrons X

TPD : température de désorption programmée

Sommaire

Liste des figures	I
Liste des tableaux	II
Abréviation.....	III
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques de l'introduction générale.....	3

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.Biomasses.....	5
I.1.1.Définitions.....	5
I.1.2.Imprégnation des biomasses par des agents antiseptiques (ZnCl ₂ , AgNO ₃)....	5
I.1.3.Pyrolyse.....	6
I.1.4.L'Activation.....	7
I.1.4.1.Activation physique	7
I.1.4.2.Activation chimique	8
I.2.Carbones activés (charbons actifs)	8
I.2.1.Définitions	8
I.2.2.Domaines d'utilisation.....	9
I.2.3.Fabrication du charbon actif.....	11
I.2.3.1.Introduction.....	11
I.2.3.2.Procédés de fabrications.....	11
I.2.4.Production du charbon actif.....	12
I.2.5.Propriétés des carbones activés.....	13
I.2.5.1.Propriétés physiques (porosité)	13
I.2.5.2.Propriétés chimiques (chimie de surface)	15

I.2.6.Régénération et recyclage des carbones activés (charbons actifs)	17
I.2.7.Les carbones activés (charbons actifs) à propriétés antiseptiques.....	18
I.2.7.1.Définitions.....	18
I.2.7.1.Domaines d'utilisation.....	19
I.3.Bactéries.....	20
I.3.1.Définition.....	20
I.3.2.Quelques familles de Bactéries.....	21
I.3.3.Choix d'E. Coli	21
I.4.Adsorption	22
I.4.1.Types d'adsorption.....	22
I.4.1.1. Adsorption physique.....	22
I.4.1.2. Adsorption chimique.....	23
I.4.2.Mécanisme d'adsorption.....	24
I.4.3.Principaux facteurs influençant sur l'adsorption.....	25
I .4.3.1. La température.....	25
I .4.3.2. La nature de l'adsorbant.....	25
I .4.3.3. La Nature de l'adsorbât	26
I .4.3.4. La Surface spécifique.....	26
I.4.3.5. Le pH.....	26
I.4.3.6. Polarité.....	27
I.4.4.Isothermes d'adsorption.....	27
I.4.4.1. Classification des isothermes d'adsorption dans la phase liquide.....	28
I.4.4.2. Modélisation de l'équation d'adsorption.....	30
Références bibliographiques du chapitre I.....	33

CHAPITRE II

Méthodes de caractérisation de la biomasse, les carbones activés et test biologique

II.2. Analyses élémentaires de biomasse.....	38
II.2.1. Analyse de la cendre.....	38
II.2.2. Analyse de l'humidité.....	39
II.2.3. Analyse de la matière volatile.....	40
II.2.4. Analyse du carbone fixé.....	41
II.3. Dosage des métaux (minéralisation) dans les biomasses	41
II.4. Caractérisation des carbones activés (charbons actifs)	42
II.4.1. Analyse texturale des carbonés activés (charbons actifs)	42
II.4.1.1. Analyse texturale par adsorption physique de gaz	42
II.4.1.2. Test à l'indice d'iode	43
II.4.1.3. Test au bleu de méthylène	44
II.4.1.4. Capacité d'adsorption.....	45
II.4.1.5. Surface spécifique.....	46
II.4.1.6. Microscopie électronique à balayage.....	47
II.4.1.7. Analyse par microscopie à force atomique (AFM).....	47
II.4.1.8. Densité apparente.....	48
II.4.1.9. Matière volatile.....	49
II.4.2. Caractérisation chimique des matériaux carbonés (charbons actifs)	49
II.4.2.1. PH d'adsorbant.....	49
II.4.2.2. PH de point de charge nulle (pH_{pzc})	49
II.4.2.3. Titration sélective (méthode de BOHEM)	50

II.4.2.4. Test de phénol.....	51
II.4.2.5. Analyse élémentaire par Rayon-X	52
II.4.2.6. Analyse élémentaire par EDX (EDS)	53
II.4.2.7. Analyse élémentaire C. H. N.....	53
II.4.2.8. Analyse de la cendre	54
II.4.2.9. Analyse IR de groupe de surface.....	54
II.4.2.10. Analyse de surface par la méthode de spectroscopie de photoémission.....	55
II.4.2.11. Analyse de surface par la méthode de la température de désorption programmée TPD.....	56
II.5. Procédure de test biologique.....	59
II.6. Résultats de test biologique.....	60
Références bibliographique du chapitre II.....	62
Conclusion générale	67
Résumé	

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés industriels de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication de charbon actif à partir de résidus naturels lignocellulosiques, en particulier les déchets agricoles et agroalimentaires. Ces déchets sont largement disponibles, bon marché et constituent par nature une source potentielle de matériaux renouvelables respectueux de l'environnement.

Il y a un grand intérêt à étudier la synthèse de charbons actifs à partir de la biomasse, en particulier issue de déchets agricoles et industriels, peu onéreux et disponibles localement.

De nombreux travaux durant les dix dernières années ont été réalisés sur la production de charbon actif végétal à partir de résidus issus des filières agricoles et agroindustrielles tels que les balles de riz [1], la bagasse de canne à sucre [2], les graines de sorgho [3], les noyaux de pêches [4], les coques d'arachides [5, 6], le bois de tamarin [7], du bois d'eucalyptus [8], des coques de noix de coco [9, 10] de la lignine [11], des coques de jatropha[12].

Les charbons actifs sont très connus et très utilisés dans le monde industriel. Ce sont des matériaux carbonés poreux obtenus par pyrolyse de biomasses, qui subissent ensuite une oxydation contrôlée appelée activation qui leur confère une structure poreuse interne très développée. L'étude des conditions de pyrolyse (nature de la biomasse, température, vitesse de chauffe) et d'activation (physique ou chimique) permettent d'optimiser la porosité (en termes de surface spécifique, taille et nombre de pores). De par leur forte porosité, les charbons actifs sont de très bons adsorbants qui sont utilisés généralement en milieux aqueux ou gazeux pour l'adsorption de composés organiques (dépollution, décoloration et/ou désodorisation) et de complexes ou ions métalliques (dépollution ou extraction sélective de métaux nobles dans le secteur minier).

L'emploi de charbons actifs comme adsorbants nécessite une connaissance structurale et texturale du matériau. Tout adsorbant carboné se caractérise par des propriétés physiques et chimiques intrinsèques. L'adsorption est un phénomène de surface d'où l'intérêt des structures poreuses. L'essentiel des propriétés physiques d'un matériau adsorbant se rapporte à la description de sa porosité. Ainsi, un volume poreux important évoque une forte capacité

INTRODUCTION GENERALE

d'adsorption [13]. C'est aussi le signe de pores de gros diamètres, moins efficaces que les petits. Ces derniers, en revanche, développent une grande surface, mais ne sont pas toujours accessibles. La connaissance de ces paramètres de caractérisation aide à l'explication de phénomènes qui régissent l'efficacité et la durabilité du charbon utilisé [14-17]. Enfin, le choix d'un adsorbant se fait pour un adsorbat identifié, en considération des propriétés physicochimiques de celui-ci. Les caractéristiques des charbons actifs incluant la surface BET, le volume des pores et la chimie de surface ont été passés en revue dans cette étude.

L'objet de ce travail est l'étude bibliographique de la fabrication, caractérisation et test biologique des carbones activés antiseptiques à base de biomasse. Cette dernière a été imprégnée par d'autres chercheurs par des agents antiseptiques ($ZnCl_2$, $AgNO_3$) pour obtenir des charbons actifs à propriétés antiseptiques qui détruisent les bactéries.

Le travail présenté dans ce mémoire comporte deux chapitres.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur les biomasses, le charbon actif, les bactéries et l'adsorption.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude bibliographique de l'analyse élémentaire de la biomasse et la caractérisation des carbones activés (charbons actifs) à partir de l'analyse physicochimique (texturale) et des différentes méthodes de caractérisation de la chimie de surface. Ainsi une étude bibliographique sur un test biologique de bactéries Gram- et Gram+ sur un charbon actif de rapport d'imprégnation relativement faible (CAP60).

A la fin se trouve une conclusion générale mentionnant sur ce travail.

Références bibliographiques de l'introduction générale

- [1] Gonzalez, J.F., et al. Pyrolysis of various biomasse residues and char utilisation for the production of activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009. 85(1-2): p. 134-141.
- [2] YuluDiao, W.P. Walawender, and L.T. Fan, Activated carbons prepared from phosphoric acid of grain sorghum *Bioresource Technology* 2000. 81 (2002): p. 45-52.
- [3] Cases, J.-M., F. Villiers, and L. Michot, Les phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention à l'interface solide-solution aqueuse.1. Connaissance des propriétés structurales, texturales et superficielles des solides. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Séries IIA - Earth and Planetary Science*, 2000. 331(12): p. 763-773.
- [4] Martin, C., et al., Dynamic adsorption on activated carbons of SO₂ traces in air: I. Adsorption capacities. *Carbon*, 2002. 40(12): p. 2235-2246.
- [5] Dias, J.M., et al., Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal of Environmental Management*, 2007. 85(4): p. 833-846.
- [6] DimitriosKalderis, et al., Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. *Bioresource Technology*, 2008.
- [7] Babel, S. and T.A. Kurniawan, Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. *Chemosphere*, 2004. 54(7): p. 951-967.
- [8] Jusoh, A., et al., Study on the removal of pesticide in agricultural runoff by granular activated carbon. *Bioresource Technology*, 2011. 102(9): p. 5312-5318.
- [9] Stoeckli, F., *Carbon*, 1990. 28(1).
- [10] Ru-Ling Tseng and S.-K. Tseng, Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005. 287: p. 428-437.
- [11] Y. Chen, et al., Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process—A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011. 163: p. 39-52.
- [12] Flood, E.A., Ed. *The Solid-Gas Interface*. Ed. M.D. INC. 1967: New-York.
- [13] Su W., Zhou L., Zhou Y. (2006) Preparation of microporous activated carbon from raw coconut shell by two-step procedure. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 14: 266-269.
- [14] Lua A.C., Lau F.Y., Guo J. (2006) Influence of pyrolysis conditions on pore development of oil-palm-shell activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 76: 96-102.
- [15] Sahu J.N., Acharya J., Meikap B.C. (2010) Optimization of production conditions for activated carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology. *Bioresource Technology* 101: 1974-1982.
- [16] Karaman I., Yagmur E., Banford A., Aktas Z. (2014) The effect of process parameters on the carbon dioxide based production of activated carbon from lignite in a rotary reactor. *Fuel Processing Technology* 118: 34-41
- [17] Schrestha S., Son G., Lee S.H., Lee T.G. (2013) Isotherm and thermodynamic studies of Zn (II) adsorption on lignite and coconut shell-based activated carbon. *Chemosphere* 92: 1053-1061.

CHAPITRE I
ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.Biomasses

I.1.1.Définition

La biomasse est le terme utilisé pour décrire l'ensemble des êtres vivants (végétal ou animal). Elle peut être employée comme combustible solide, ou être convertie en formes liquides ou gazeuses pour la production de l'électricité, de la chaleur, des produits chimiques ou des carburants. La biomasselignocellulosique représente une des ressources renouvelables les plus abondantes sur terre. L'homme, pendant des milliers d'années, à exploité la biomasse pour extraire de l'énergie [1].

Le charbon actif végétal est obtenu par pyrolyse de différents composés: noix de coco, noyaux de fruits, bois, par le processus de carbonisation qui se réalise à température élevée en absence de l'oxygène et la présence d'un flux de gaz inerte, ce processus est suivi d'une activation en présence d'un agent actif pour que la surface d'adsorption du charbon soit augmentée [2]. Les chercheurs caractérisent les divers types de biomasse de différentes manières, on constate alors quelques types principaux:

Plantes de type bois.

Plantes herbacées.

Plantes aquatiques.

La catégorie des plantes herbacées peut encore être divisée en deux types (sèche et humide) [3].

I.1.2.Imprégnation des biomasses par des agents antiseptiques ($ZnCl_2$, $AgNO_3$)

La matière première est imprégnée avec des sels de métaux et mis sous forme de pâte puis ce mélange est agité pour une homogénéisation. La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation ; plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand. Il existe plusieurs types d'imprégnations qui sont l'imprégnation à pression atmosphérique, l'imprégnation sous vide et l'imprégnation sous vide avec agitation qui ont chacune ses avantages et ses inconvénients

compte tenu des critères choisis et des paramètres désirés. Après la carbonisation totale des échantillons des biomasses imprégnées de chlorure de zinc ont été diluées avec l'acide chlorhydrique à 20% sur un thermostat agitateur à 90°C jusqu'à la dissolution totale. Après agitation le mélange est refroidi, filtré, puis lavé avec de l'eau distillée. Les biomasses imprégnées avec du nitrate d'argent ont ensuite été traitées avec HNO₃ à la concentration de 20% et est agité à 90°C [4] jusqu'à la dissolution totale. Après agitation, le mélange est refroidi, filtré, puis lavé soigneusement avec de l'eau distillée.

I.1.3. Pyrolyse

La pyrolyse ou la carbonisation est la décomposition thermique des matières organiques carbonées sous vide ou sous atmosphère inerte dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées comprises entre 600 et 800 °C pour obtenir un solide amorphe riche en carbone. La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Pour finir, la carbonisation est un processus durant lequel les matériaux de départ vont être modifiés [5] comme suit :

- Enrichissement du carbone et perte des composés volatils; lors de cette étape les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés et le matériau devient plus riche en carbone.
- Développement de la porosité interne ou de l'espace, résultant de la perte des volatiles
- Association croisée progressive du matériau enrichi en carbone et de cette manière créer un solide rigide.

Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné «carbonisât», avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation, de cette façon le carbonisât devient un carbone activé.

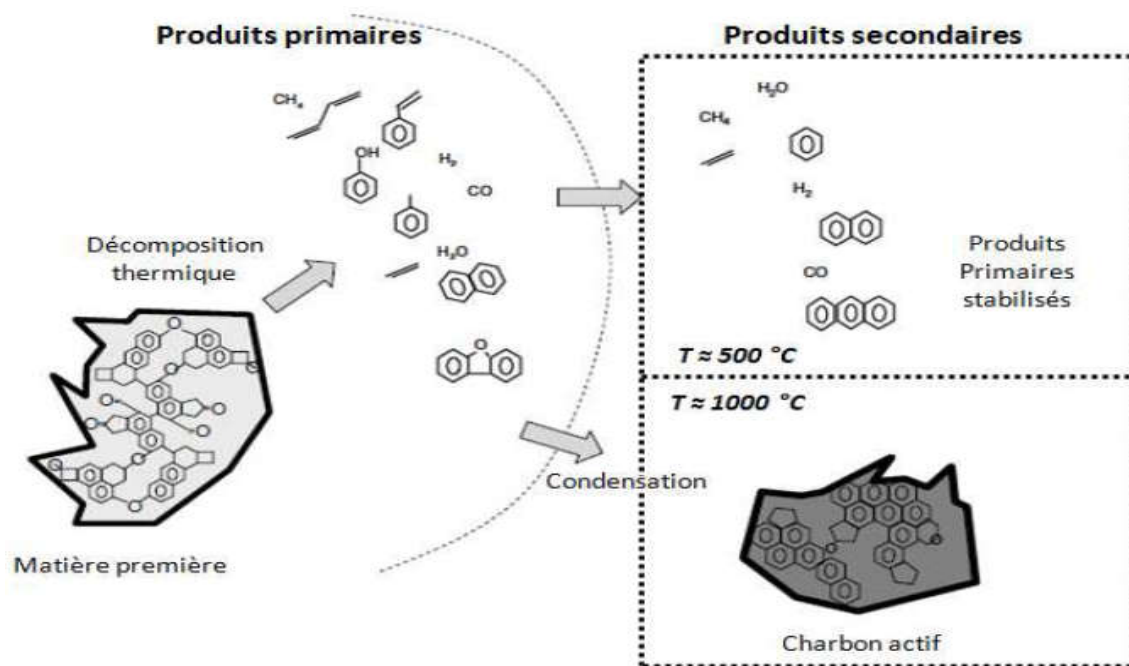


Figure I.1 : Exemples de réarrangements lors des réactions de carbonisation d'un matériau carboné [6]

I.1.4. L'activation

I.1.4.1. L'activation physique

L'activation physique consiste en une oxydation du charbon à haute température (800 à 1000°C) à l'aide d'un agent faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les réactifs gazeux principalement utilisés sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Tous ces gaz peuvent être employés seuls ou en mélange. Dans ce processus, les matières désorganisées carbonées obstruant les pores sont éliminées par la réaction suivante :

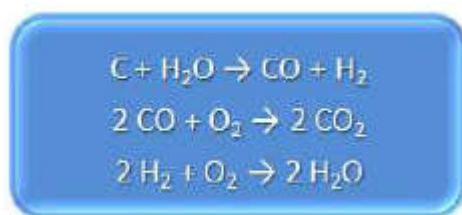


Figure I.2 : Réactions types rencontrées lors l'activation physique.

Le contrôle de la température est un paramètre important car au dessus de 1000°C, la réaction engendre une dégradation du matériau. En revanche, en dessous de 800°C la réaction est trop lente ou incomplète et donc économiquement inintéressante. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine (pores étroits)[7].

I.1.4.2.L'activation chimique

Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique est classiquement réalisée simultanément avec l'étape de carbonisation en présence de catalyseurs d'oxydation tels que l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, le sulfure de potassium, le chlorure de zinc, des sels de cuivre ou la potasse[8].Le matériau brut est imprégné d'un de ces agents chimiques puis chauffé sous atmosphère inerte entre 400°C et 600°C. La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. Les revues portant sur cette voie d'activation montrent que la taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [8,9] De plus, ces charbons actifs présentent une structure poreuse ouverte (les pores débouchent à la surface du grain), idéale pour l'adsorption de grosses molécules. Néanmoins, les carbones activés chimiquement gardent généralement des traces de l'agent responsable de l'oxydation de surface (phosphore, soufre, zinc, cuivre, potassium).

I.2.Carbones activés (charbons actifs)

I.2.1.définition

Le charbon actif également appelé carbone activé est un matériau noir principalement sous forme granulaire ou pulvérulente composé essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. De part cette porosité, la surface développée par le charbon actif est énorme, un gramme de charbon actif présente une surface interne pouvantatteindre plus de 1500m².g⁻¹et cette caractéristique unique est responsable de ses propriétés d'adsorption [10].



Figure I.3 : Charbon actif

I.2.2.domains d'utilisation

Les domaines d'application des charbons actifs sont nombreux et variés :

I.2.2.1.Filtration

- Décontamination de l'eau potable : le charbon actif retient un grand nombre de composés organiques, tels les pesticides. Cet usage représente 20 % du marché mondial.
- masques à gaz.
- filtres à cigarettes.
- Egalement utilisé pour filtrer les polluants organiques.

I.2.2.2.Médecine

- Anti-diarrhéique dans les cas des diarrhées.
- Aigreurs d'estomac, aérophagies, flatulences.
- Epuration digestive et abaissement du taux de cholestérol.
Traitement de l'intoxication alimentaire.
- Antidote en cas d'intoxication par médicaments, produits chimiques, métaux lourds, détergents, solvants organiques [11]
- Chélateur dans un grand nombre d'intoxications.
- Dans les cas de gastro-entérites, de gastralgies et dans les états d'infection de l'intestin accompagnés de constipation.

I.2.2.3.Agroalimentaire

- * Décoloration des eaux et autres liquides alimentaires tels que les boissons gazeuses.
- * Décoloration des édulcorants (glucose, saccharose), des acides organiques issus de procédés fermentaires, des acides aminés et des vitamines.
- * Purification des huiles végétales et animales.
- * Abattement de toxines dans les jus de fruits.
- * Détachage des vins blancs, comme le Champagne produit à partir de raisin noir.
- * Décoloration du sucre.

I.2.2.4. Industrie chimique

- * Stockage de l'hydrogène (nanofibres de charbon actif ou de dérivés du charbon).
- * Support pour métaux catalytiques ultra divisés (platine ou nickel sur charbon actif).
- * Elimination des hydrocarbures dans l'eau.
- * Extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif).
- * Balais (frotteurs) dans les générateurs et moteurs (utilisation de plus en plus rare).
- * Traitement des effluents liquides.
- * Traitements des gaz (composés organiques volatils COV) [12].

I.2.2.5. Chimie et pétrochimie

Le charbon actif est utilisé pour la purification de produits chimiques (organiques et minéraux...), la désulfuration du gaz naturel et des hydrocarbures. Le charbon actif utilisé comme support de catalyseur devient de plus en plus répandu dans ce domaine. Pour ce type d'application, le charbon actif doit avoir une forte résistance mécanique.

I.2.2.6. Autres

La force d'adsorption du charbon actif le rend intéressant pour purifier de nombreux produits pharmaceutiques (antibiotiques, vitamines, paracétamol...).

Il est aussi largement utilisé dans l'exploitation minière pour la récupération d'or. L'utilisation du charbon actif facilite grandement l'extraction d'or quand sa teneur est faible (quelques ppm).

Pendant la première guerre mondiale, le charbon actif était utilisé dans les masques à gaz. Aujourd'hui, la prolifération récente des armes chimiques entraîne le recours massif au charbon actif dans les équipements de protection.

I.2.3.Fabrication du charbon actif

I.2.3.1.Introduction

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés dans des nombreuses applications domestiques et industrielles [13] notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique et les groupements fonctionnels de surface, comme le rapportent [14]. Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction du précurseur (matériau de départ), de méthode de préparation et les conditions de traitement (température de pyrolyse et le temps d'activation...etc.). Ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : grain, poudre, ou fibres. La différence entre charbons actifs en grain et en poudre est établie sous la base de critères granulométriques : la taille moyenne des particules est inférieure à 0,18 mm pour le charbon actif en poudre et inférieure à 0,6 mm pour le charbon actif en grain. De nombreux matériaux carbonés, tels que le bois, les coquilles de noix de coco, le charbon naturel, les résidus d'agricultures sont utilisés comme précurseurs pour la préparation de charbons actifs [15]. Le processus de fabrication de ces adsorbants comporte deux grandes étapes : la carbonisation et l'activation. Il existe deux procédés d'activation qui sont l'activation physique et l'activation chimique. Cette dernière [14], permet d'obtenir un meilleur rendement, une plus grande surface spécifique et un meilleur développement de la structure poreuse du charbon actif.

I.2.3.2.Procèdes de fabrication:

I.2.3.2.1.La carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures inférieures à 700°C et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène) [16]. Lors de la carbonisation, la teneur en carbone du précurseur croît, l'oxygène et l'hydrogène étant éliminés sous l'effet de la chaleur. La carbonisation entraîne également une évolution de la structure du précurseur vers l'état cristallin du graphite, selon les conditions de traitement du matériau : plus la structure de celui-ci se rapproche de celle du graphite, plus elle est dite ordonnée. Les atomes de carbone restants se regroupent en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet, lesquels s'arrangent entre eux d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices : c'est la porosité primaire du matériau carbonisé [15].

I.2.3.2.2.L'activation

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation [14]. Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques. Le procédé d'activation qui utilise la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou l'oxygène correspond à la méthode physique. Elle consiste en une gazéification du matériau carbonisé au moyen du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau [17, 14]. La nature de l'agent d'activation influence la distribution poreuse du matériau, par exemple, l'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant, favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges [18], et la formation des groupements fonctionnels de surface généralement oxydés qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées [19,20]. En générale l'activation physique a été opérée à une température élevée et à un temps d'activation très long [21]. Par ailleurs, lors de l'activation chimique, la carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément. L'utilisation d'agents oxydants tels que l'acide phosphorique H_3PO_4 , le chlorure de Zinc $ZnCl_2$ ou l'acide sulfurique H_2SO_4 influence sur la décomposition pyrolytique, en jouant le rôle d'agent déshydratant [14]. Les conditions d'activation (température, durée, agent d'activation) influencent fortement la structure du produit final. En effet, les agents oxydants chimiques inhibent la formation de goudron et la production de composés volatils (méthanol, acide acétique, etc...), conduisant ainsi à un meilleur rendement [22]. Dans l'activation chimique la carbonisation et l'activation sont normalement réalisées à des températures plus basses. Le produit qui va résulter est un produit possédant un ensemble de paramètres au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (types de fonctions organiques présents à la surface). Ils sont essentiels dans le processus d'adsorption.

I.2.4.Production du charbon actif

Les charbons actifs sont des carbones que l'on a traités, "activés", afin d'accroître leur pouvoir adsorbant. La possibilité d'obtenir des substances carbonées douées d'un très grand pouvoir adsorbant est connue de longue date et a reçu de nombreuses applications. Il y a des siècles que l'on utilise des " charbons " pour décolorer des liquides et purifier l'eau.

Plusieurs centaines de brevets ont été pris pour la préparation des charbons actifs [23]

Les techniques préconisées comportent généralement trois stades:

- un séchage du matériau à 170°C pour éliminer l'eau (déshydratation).
- une carbonisation sur le matériau carboné, généralement d'origine végétale, est réalisée à 800°C en l'absence d'oxygène,
- puis une activation est faite sur le produit carbonisé.

Tous les matériaux carbonés peuvent être convertis en charbon actif, mais les propriétés du produit final dépendent de la nature du matériau d'origine, de la nature de l'agent d'activation et des conditions du processus d'activation [24]

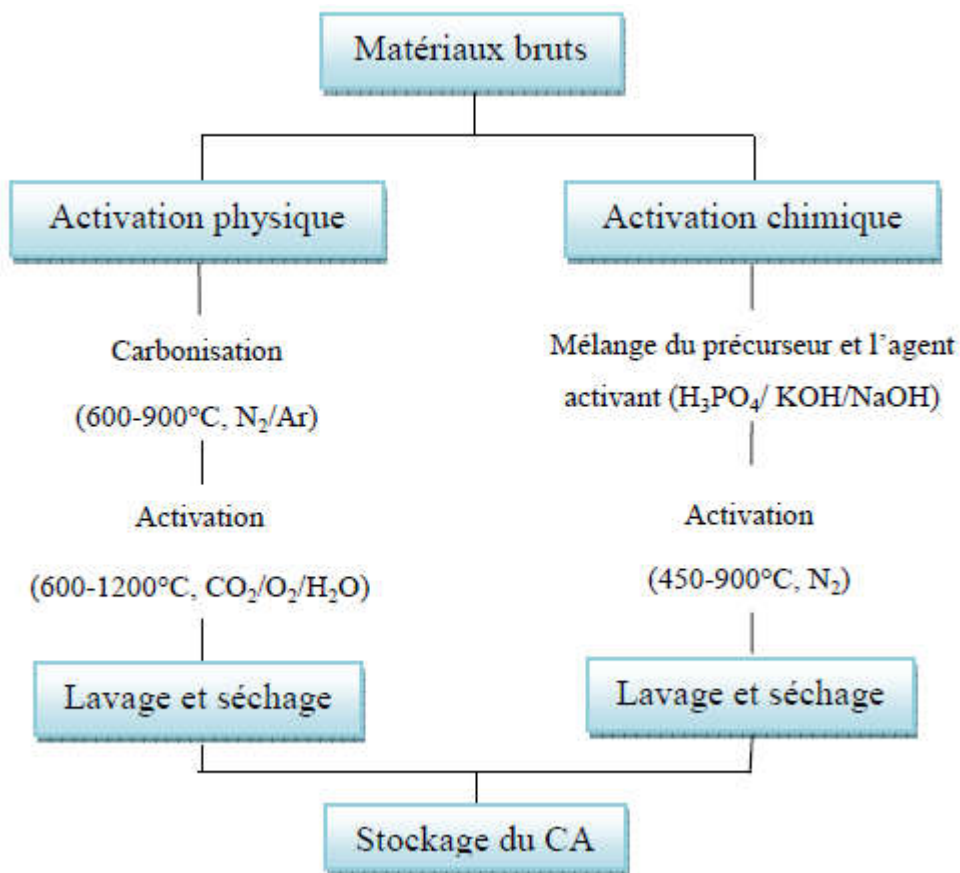


Figure I.4: diagramme schématique de processus de la production du charbon actif[21].

I.2.5. Propriétés des charbons actifs

I.2.5.1. Propriétés physiques (porosité)

La porosité d'une roche est exprimée par le rapport du volume des pores au volume apparent total. La détermination de ce paramètre est intéressante mais insuffisante pour caractériser un solide poreux car, elle ne prend pas en considération la forme des pores et les connexions

entre les pores. Le volume des pores du charbon peut être mesuré par un fluide particulier (He, Hg...) mais le résultat obtenu varie selon le fluide utilisé [25]. Aucune relation nette entre degré de houillification et porosité du charbon n'a été mise en évidence. C'est la répartition du volume de pore en fonction des dimensions des pores qui joue un rôle prépondérant pour la fixation du méthane [26]. Selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, 1972), les pores sont classés selon leur rayon moyen :

- nanopores ($r_{\text{moy}} < 0,8 \text{ nm}$).
- micropores ($0,8 \text{ nm} < r_{\text{moy}} < 2 \text{ nm}$).
- pores intermédiaires ou mésopores ($2 \text{ nm} < r_{\text{moy}} < 50 \text{ nm}$).
- macropores ($r_{\text{moy}} > 50 \text{ nm}$).

La macroporosité représente des ouvertures trop grandes pour faire partie de la structure moléculaire. Elle est constituée des fissures et des fractures. Celles-ci tendent à être parallèles au plan de clivage de la veine de charbon [27]. L'espace microporeux représente au moins 85 % de la porosité totale du charbon in situ. La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption.

Des nanopores conduit à une augmentation du potentiel d'adsorption à l'intérieur de ces cavités. Par conséquent, l'adsorption dans les nanopores/micropores est beaucoup plus grande que sur la surface des mésopores/macropores. La structure poreuse d'un charbon actif joue donc un rôle important. Elle est définie par la taille et la forme des pores ainsi que leur nombre. Les pores dans le charbon actif peuvent être divisés en deux classes [28] : les pores reliés à la surface du solide et ceux fermés, non reliés à la surface (Figure I.5). Selon Alexeev et al (1999), la porosité fermée peut atteindre 60% du volume poreux pour les charbons actifs à 40% de matières volatiles. Ces pores sont difficilement accessibles, seuls les fluides ayant une forte interaction avec le charbon actif, peuvent pénétrer dans la matrice solide et atteindre ces pores [29].

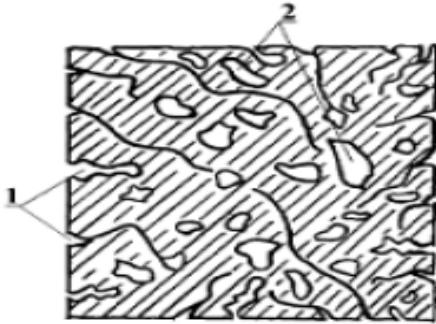


Figure I.5 : Représentation schématique d'une particule de charbon actif : (1) fractures et pores ouverts, (2) pores fermés [28]

De plus, le volume des différents types de porosité changerait selon le degré de métamorphisme du charbon actif [30]:

* pour les charbons actifs contenant moins de 75% de carbone, la porosité est liée au volume de macropores.

* pour les charbons actifs avec une teneur en carbone de 75-86%, la porosité est principalement attribuable à la présence des pores de transition (mésopores) et des macropores.

* pour les charbons actifs avec un degré moyen de métamorphisme (85-91 % C), la microporosité semble être prédominante.

* pour les anthracites (%C > 91 %), la microporosité prédomine.

I.2.5.2. Propriétés chimiques (chimie de surface)

La surface d'un charbon actif peut être soit hydrophobe (la surface propre), soit hydrophile quand la quantité de groupes de surface oxygénés augmente (surface modifiée), ceci dépend du mode de préparation. Le matériau pourra ainsi présenter un caractère acidobasique. En effet, les charbons actifs peuvent avoir des quantités considérables d'oxygène et d'hydrogène, et également des atomes de chlore, de soufre et d'azote, mais en quantités plus petites. Ces éléments sont normalement présents dans le matériau précurseur et deviennent partie intégrante de la structure chimique des charbons actifs pendant les processus de carbonisation. La chimie de surface va donc jouer un rôle fondamental dans la sélectivité du charbon actif dans les processus d'adsorption. Il est donc nécessaire de caractériser les propriétés de surface des charbons actifs, en particulier il faut connaître la nature des liaisons entre les hétéroatomes

et les atomes de carbone. L'hétéroatome prédominant en bordure des plans de graphène est, le plus souvent, l'oxygène sous différentes formes (on parle de groupes fonctionnels de surface) [31]. Les premiers travaux portant sur l'identification et la quantification des fonctions de surface ont été réalisés par les groupes de Boehm [32] et de Donnet[33] dans les années 60. Dans un article plus récent, Boehm[34]a mis en évidence les fonctions acides de surface suivantes : (a) acide carboxylique, (b) anhydride carboxylique, (c) lactone, (d) lactol, (e) hydroxyle, (f) carbonyle, (g) quinone et (h) type éther (xanthène) (Figure .I. 6).

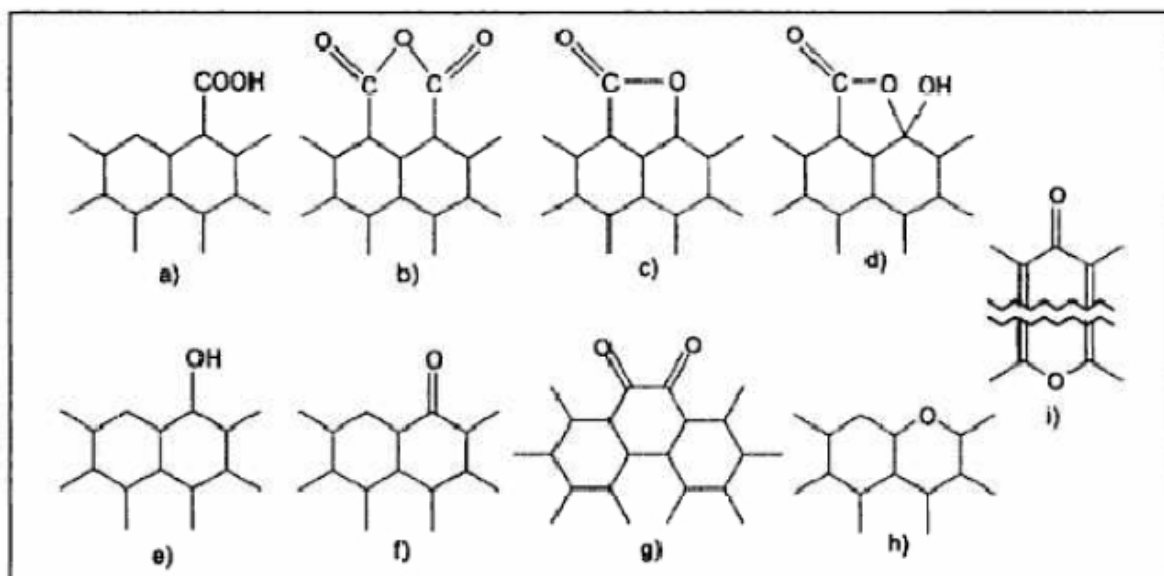


Figure I.6: Structures possibles des fonctions de surface dans le charbon actif, d'après Boehm [31].

Les fonctions de surface, en majorité de caractère acide, sont responsables du caractère amphotère des charbons actifs, qui dépend du pH du milieu. La surface d'un charbon actif peut donc développer soit des charges positives soit des charges négatives, comme on peut l'observer dans la Figure I.7. Ces charges sont responsables de la présence des forces électrostatiques d'attraction ou répulsion entre le soluté et l'adsorbant.

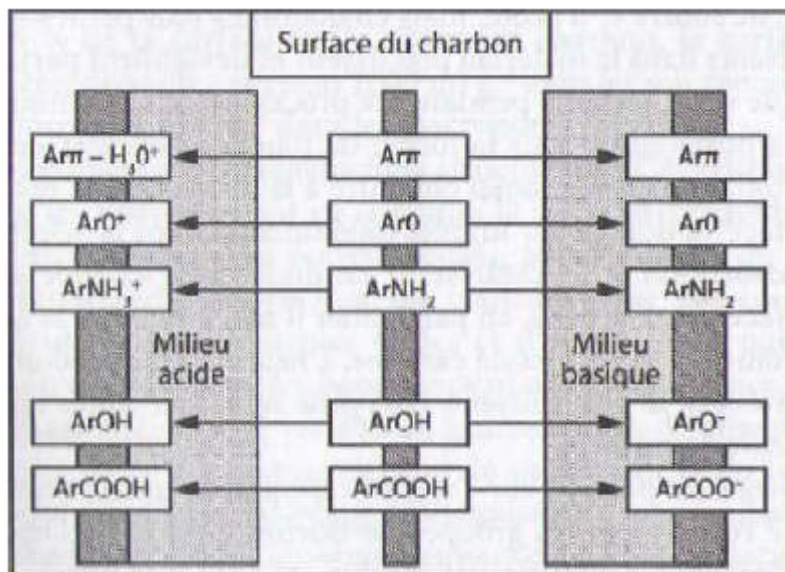


Figure I.7 : Représentation schématique des fonctions de surface du charbon actif en phase aqueuse, d'après Radovic et coll.[35].

La Figure I.7 montre également les contributions des fonctions de surface et des électrons π des plans de base ($Ar\pi$) pour la charge développée à la surface des charbons actifs en solution aqueuse. Une charge négative en surface du charbon actif résulte de la présence de groupements carboxyliques ($Ar-COOH$), phénoliques ($Ar-OH$), carbonyles ($Ar-C=O$). Ces fonctions donnent au charbon actif un caractère acide et des propriétés hydrophiles [36]. Les groupements carboxyliques et lactoniques ont tendance à polariser la surface, diminuant l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse [37-39].

I.2.6.régénération et recyclage:

En dépit de nombreux avantages reconnus aux charbons actifs, notamment par rapport à d'autres matériaux adsorbants, son utilisation industrielle nécessite des étapes de régénération [40,41]. La régénération est un procédé qui consiste à désorber ou à détruire les polluants retenus sur le charbon actifsaturé afin de le rendre à nouveau réutilisable. Il permet l'utilisation répétée du charbon actif sur plusieurs mois et représente une part importante des coûts liés à l'utilisation du charbon actif. Pour un cycle de vie de six mois, la régénération thermique du charbon actifreprésente environ 85% des couts opérationnels [42]. Ces coûts sont liés à l'énergie thermique mobilisée, au transport vers les centres de régénération et à la main d'œuvre.

En fonction de la nature du polluant (organique ou inorganique), de sa dégradation ou non pendant le processus de régénération et de la technique mise en œuvre, il existe plusieurs voies de régénération des charbons actifs (Figure I.8). D'une manière générale, elles peuvent être classées en trois grands groupes: la régénération par voie physique, la régénération microbiologique et la régénération chimique.

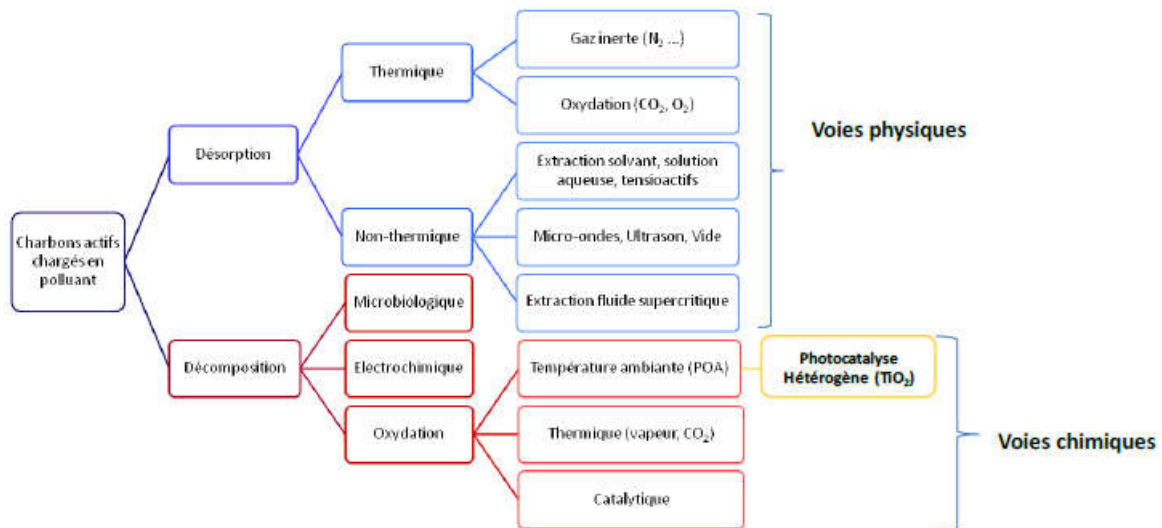


Figure I.8 : Les voies de régénération des charbons actifs (adapté des travaux de Miguet, 2015) [43].

Il est aussi important de penser à recycler les charbons actifs quand à un moment ils ne peuvent plus être régénérés, afin qu'ils puissent servir de nouveau pour la fabrication de nouveaux charbons actifs ou pour servir de compost ou qu'ils soient complètement incinérés en respectant les normes environnementales. Comme technique de recyclage, l'utilisation d'un séparateur électrostatique ou la méthode de dégradation électrochimique peut être envisagée [44].

I.2.7. Les carbones activés (charbons actifs) à propriétés antiseptiques

I.2.7.1. Définition

Le charbon actif à propriétés antiseptiques (CAPA) est un charbon qui a les capacités à travers ses agents chimiques de détruire (bactéricide) ou de paralyser ou empêcher la multiplication (bactériostatique) des microorganismes pathogènes tels que les bactéries, responsables des infections. Les sels de métaux ont des propriétés antiseptiques qui détruisent les bacilles anaérobies. Les acides utilisés sont tous bactéricides notamment l'acide chlorhydrique et

l'acide nitrique (utilisé aussi comme virucide). La coloration par la méthode de Gram permet de différencier les bactéries. C'est une préparation coloré au violet de gentiane plus une solution iodo-iodurée qu'on lave à l'alcool, certaines se décolorent, ce sont les gram- tel que le E. coli et les gram+ tel que le S.aureus [45].

I.2.7.2.Domains d'utilisation

La fabrication des charbons actifs à partir des sous-produits agricoles a un double objectif notamment la conversion de déchets non désirés et du surplus agricoles en matériau adsorbant efficace pour la suppression des polluants organiques des eaux usées.

Les charbons actifs à propriétés antiseptiques sont utilisés dans le domaine industriel, agricole, minier et principalement dans le domaine de la santé publique pour dépolluer, désodoriser, décolorer l'air et ou les eaux usées polluées de toutes sortes d'éléments inorganiques et microorganismes. Les charbons actifs sont principalement utilisés à des fins d'adsorption, une tâche pour laquelle il est bien conçu, mais son travail d'adsorption est limité à deux phases :

La phase gaz/vapeur (généralement de l'air) ou la phase liquide (généralement de l'eau).

L'adsorption dans une solution, comparativement à l'adsorption dans l'air est relativement simple à faire expérimentalement, car il n'y a aucuns changements de volume et les techniques modernes d'analyse peuvent être facilement adaptées aux changements de concentration dans les solutions mesurées, aussi complexe soient ils. L'adsorption compétitive peut se produire entre le solvant et le soluté. L'adsorption de la solution peut être encore plus compliquée parce que le soluté peut changer chimiquement, ou sa concentration peut varier dans la solution.

Les atomes du charbon actif ont une grande surface interne qui créent des forces d'attraction vers l'extérieur appelées forces de Van der Waals. Ces forces entraînent l'adsorption des molécules présentes dans les milieux gazeux et liquides environnants. Certaines molécules ont des structures qui les rendent plus facilement adsorbables que d'autres [46].

I.3. Bactéries

I.3.1. Définition

Les bactéries sont des agents pathogènes responsables de beaucoup de maladies. Elles constituent de ce fait un problème de santé publique sur lequel il faut porter une attention particulière afin d'apporter une solution ou tout moins contribuer à minimiser ce problème. La principale source de contamination est l'eau et principalement les eaux usées polluées d'origine industrielles, agricoles, minières et «hospitalières». Ainsi l'étude portera sur la dévitalisation et la l'adsorption de bactéries E. coli par l'utilisation de charbon actif à propriétés antiseptiques. La bactérie E. coli est un indicateur bactérien de contamination fécale dans l'eau et milieu aqueux. Les bactéries E. coli sont les bactéries les plus couramment rencontrées et sont responsables de nombreuses maladies telles les fièvres typhoïdes et maladies diarrhéiques. En effet la présente étude est menée afin de déterminer la capacité de dévitalisation et d'adsorption des charbons actifs à propriétés antiseptiques sur E.Coli afin de déterminer les différentes concentrations pendant le traitement [47].

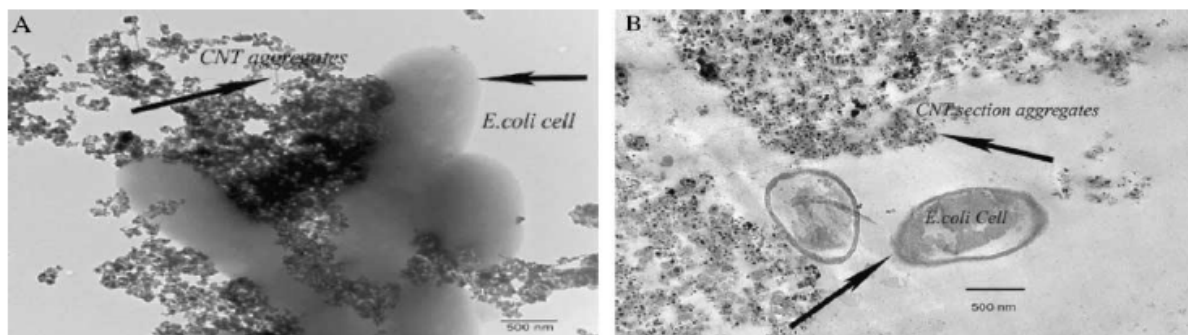


Figure I. 9: Concentration d'E.Coli avant et après traitement

I.3.2. Quelques familles de Bactéries

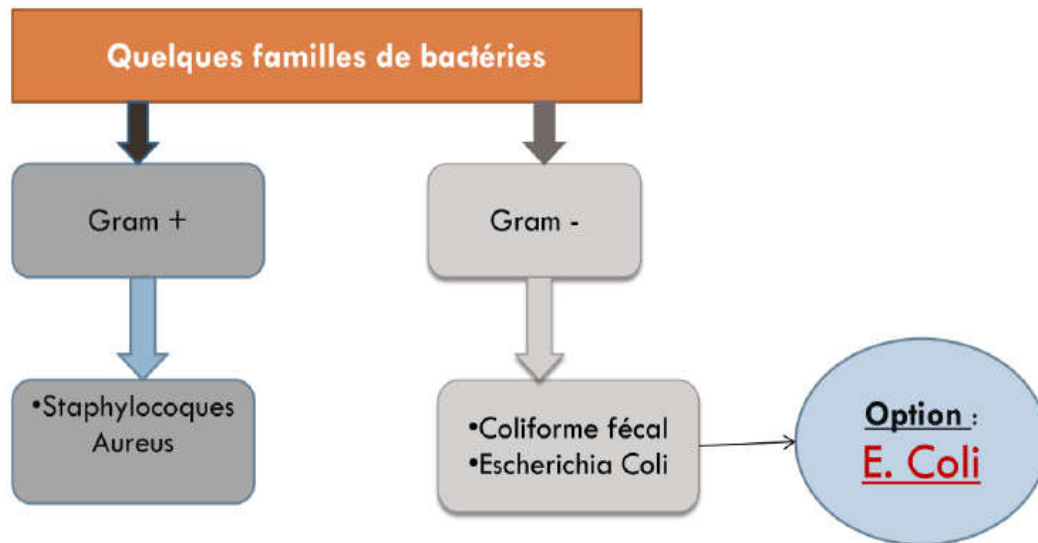


Figure I.10: Quelques familles de bactéries

I.3.3. Choix d'E.Coli

Parmi les nombreuses bactéries responsables de problème de santé publique, il y a les coliformes totaux et les coliformes fécaux parmi lesquels se trouve E. coli. E. coli est un indicateur de contamination fécale dans l'eau et les milieux aqueux. C'est une bactérie dont l'isolation et la culture biologique de la souche est relativement simple et facile. Alors il est plus adapté pour l'étude et les expérimentations sur les bactéries et surtout de la même famille notamment les gram-.

I.4. Adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Keyser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse [48]. L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) et appelées adsorbât, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant, les sites où se fixent les molécules d'adsorbât sont appelés sites actifs [49]. Alors tout atome ou molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison entre la particule et la surface. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [48]. Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

I.4.1. Types d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsorbât-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption [50].

I.4.1.1. Adsorption physique

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ce qui est considéré comme faible [49]. L'adsorption se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbât dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals [51], sans modification de la structure moléculaire et peut se faire en monocouche ou multicouche. Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- Une réversibilité relativement facile.

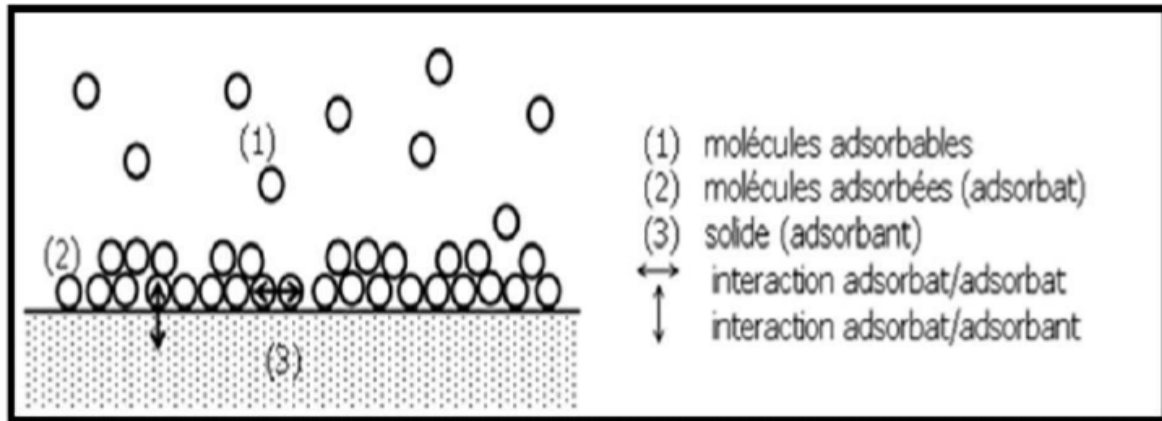


Figure I.11: Schéma de l'adsorption physique [52]

Contrairement à la chimisorption, la physisorption est un phénomène non spécifique donnant lieu à la formation de multicouches: la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent l'interaction adsorbat/adsorbat. La physisorption présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à des critères [53].

- La chaleur d'adsorption dégagée est de l'ordre de 20 kJ / mole.
- La vitesse du processus d'adsorption est très rapide.
- La quantité adsorbée décroît avec l'élévation de la température.
- L'adsorption physique est complètement réversible.
- L'adsorption se fait en plusieurs couches possibles.

I.4.1.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique (ou chimisorption) implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol⁻¹[49]. La chimisorption est généralement produisant une modification des molécules adsorbées, ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche, par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [54]. La chimisorption se caractérise par:

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.

- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique;
- Le non réversibilité.
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.
- L'adsorption chimique est caractérisée par la rupture et la création de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

Tableau I.1 : Distinction entre l'adsorption physique et chimique [55].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Liaisons	Physiques : Wan der Waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	mono ou multicouches	Uniquement monocouches

I.4.2. Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en trois étapes [56]:

1- Diffusion externe: elle correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant. Ce transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant. Cette étape est rapide.

2- Diffusion interne: les particules du fluide diffusent dans la structure poreuse de la surface externe des grains vers les sites actifs sous l'influence du gradient de concentration du soluté. Cette étape est lente.

3- Réaction d'adsorption: elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. Une fois adsorbées, les molécules sont considérées comme immobiles. Cette étape est très rapide.

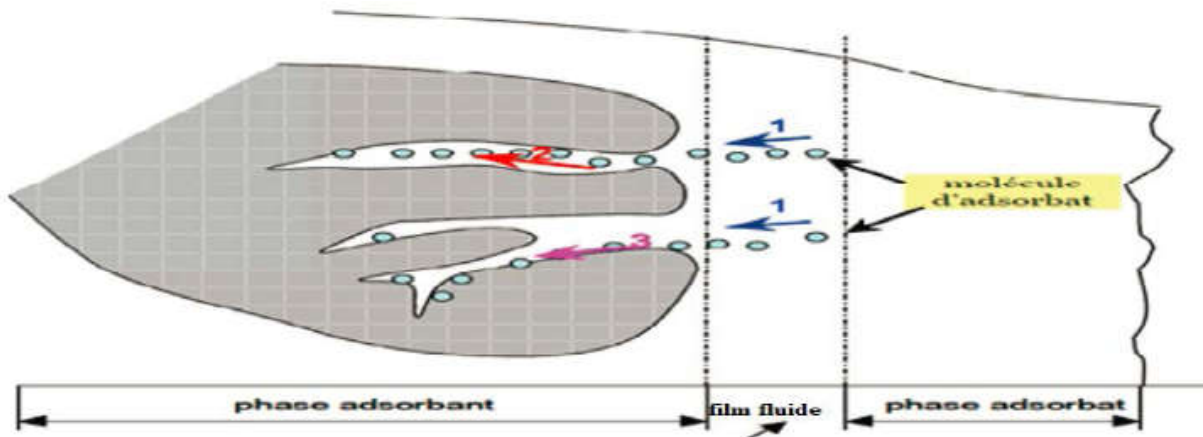


Figure I.12 :Représentation schématique des phénomènes d'adsorption dans une structure poreuse[57,58].

I.4.3.Principaux facteurs influençant sur l'adsorption

L'équilibre d'adsorption, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après: surface spécifique, porosité, nature de l'adsorbat, polarité, pH, température.

I.4.3.1.La température

La température qui définit la nature de l'adsorption, peuvent également influencer la capacité d'adsorption [59, 60]. Du fait de l'exo thermicité de la réaction d'adsorption, celle-ci est moins efficace lorsque la température augmente. Il est toujours intéressant d'effectuer l'opération d'adsorption à une température la plus basse possible, ce qui permet d'augmenter les capacités d'adsorption. Le travail à des températures inférieures à 40 °C est préconisé.

I.4.3.2.La nature de l'adsorbant

La structure de l'adsorbant qui joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet, plus la taille est petite, plus la surface de contact sera

grande. Ce qui va donc augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux. Les caractéristiques de l'adsorbant ont des effets sur l'adsorption physique (distribution de la taille des pores, surface accessible) mais aussi sur l'adsorption chimique à cause des groupements fonctionnels à la surface du charbon actif. Enfin, de nombreux auteurs ont montré que la granulométrie du charbon actif n'avait pas d'effet sur les équilibres d'adsorption [61]. Le broyage du charbon actif ne joue pas sur le volume poreux, la surface spécifique et le diamètre moyen des pores. Par contre, la taille des particules de charbon actif a un effet majeur sur la cinétique d'adsorption d'où l'importance du choix du temps de contact pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

I.4.3.3. La nature de l'adsorbat

L'adsorption d'un soluté sur charbon actif est fortement liée à la nature du soluté (taille de la molécule, polarité, nature et position de ses groupements fonctionnels, présence d'insaturation, solubilité). La taille de molécules (ou la masse molaire) de l'adsorbat qui peut influencer grandement le processus d'adsorption par leur disposition sur la surface du matériau. Nous citons en exemple, la fixation sur un support est à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat dans ces conditions. Pour une même famille de composés, plus la masse molaire est grande plus l'adsorption du composé est facile [62]. D'après la règle de Lundenius: "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". La solubilité joue un rôle important, puisque plus elle est forte plus l'adsorption est facile [63].

I.4.3.4. La surface spécifique

Plus la surface spécifique et grande, plus on aura une meilleure adsorption, ceci a été montré dans l'étude d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif [64].

I.4.3.5. Le pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencé à la fois sur la structure de l'adsorbant, ainsi que le mécanisme d'adsorption, ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leur traitement. Donc il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH. Chaque adsorbat à un pH spécifique, l'élimination

optimale de la tyrosine sur charbon actif en poudre est observée à des pH acides inférieurs à 6 [65].

I.4.3.6. La polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [66,67].

I.4.4. Isotherme d'adsorption

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption. En effet quand une solution est mise en contact prolongé avec un adsorbant, on atteint un équilibre thermodynamique entre les molécules adsorbées et celles présentes en phase liquide. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. Pour une espèce donnée, l'isotherme d'adsorption exprime la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (q_e) en fonction de la concentration dans la phase liquide à l'équilibre (C_e). Les isothermes d'adsorption sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [60]. Elles permettent essentiellement :

- * De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- * D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- * De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat. Cependant, les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux [54].

L'IUPAC a répertorié cinq types d'isothermes dans le cas de l'adsorption de molécules en phase gaz [68] tandis que Giles et Smith (1974) [69] en ont répertorié quatre dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide.

I.4.4.1. Classification des isothermes d'adsorption dans la phase liquide

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Giles et al, ont proposé des modèles d'adsorption en phase liquide. On distingue quatre classes principales nommées: S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (Partition constante). La Figure I.13 présente cette classification [70].

a - Classe L

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [70].

b- Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

c- Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [70].

d- Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [70].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre hypothèses :

- * Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- * Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- * L'orientation des molécules à la surface est prise en considération, le cas, par exemple, où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- * Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

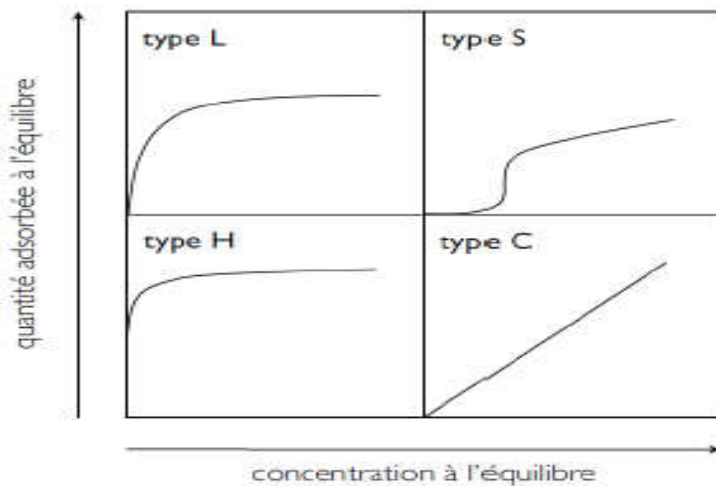


Figure I.13 : Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption [69].

I.4.4.2. Modélisation de l'équation d'adsorption

Afin de décrire les caractéristiques d'un système adsorbant/adsorbat, plusieurs modèles théoriques et empiriques ont été développés. Les plus utilisés sont les suivants.

- **Modèle de Langmuir (1916)**

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. L'isotherme de Langmuir est appliquée pour l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes [71]. Elle repose sur les hypothèses suivantes [72].

- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).
 - Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du support.
 - L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène).
 - Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule et par conséquent, une seule couche de molécule peut être adsorbée (l'adsorption est monocouche).
 - Chacun des sites à la même affinité pour les molécules en solution.
 - Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$q = q_m \times [K \times C_e / (1 + K \times C_e)]$$

Avec :

q : la quantité adsorbée est liée à la capacité maximale ; q_m : la capacité maximale d'adsorption (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche ; K : la constante de l'équilibre d'adsorption (L/ mg) ; C_e : la concentration de la substance adsorbée à l'équilibre (mg/L). La linéarisation de cette fonction par passage aux inverses donne :

$$1/q = [(1/q_m \times K) \times (1/ C_e)] + (1/ q_m)$$

En portant $1/q$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $(1/q_m \times K)$ et d'ordonnée à l'origine : $1/q_m$ ce qui permet de déterminer les deux paramètres caractéristiques de l'équilibre q_m et K. On peut également déduire q_m à partir de la courbe expérimentale représentée par

$q = f(C_e)$ qui n'est rien d'autre que l'adsorption isotherme. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation.

- **Modèle de Freundlich**

L'isotherme de Freundlich est un modèle empirique largement utilisé pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption dans des systèmes aqueux. Elle ne repose sur aucune base théorique, on utilise le modèle d'adsorption de Freundlich dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène (sites d'adsorption énergétiquement différents). Il est représenté par une équation à deux paramètres (K_f et $1/n$). Ce modèle consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [73]. Elle repose sur l'équation empirique suivante :

$$q = K_f \times (1/n) C_e$$

q : quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g) ; C_e : concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/L) ; K_f : constante de Freundlich caractéristique de l'efficacité d'un adsorbant ; $1/n$: l'affinité du soluté pour l'adsorbant ; constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques ($n < 1$). Cette relation, proposée par Baedeker (1859) et par Kuster (1894) est généralement appelée équation de Freundlich (1909) qui le premier à l'étudier et l'appliquer. La constante n est toujours inférieure à 1, elle est souvent de l'ordre de 0,3 – 0,5. $1/n > 1$ on a une forte adsorption tandis que pour $1/n < 1$ on a une faible adsorption. La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique:

$$\ln q = \ln K_f + 1/n \ln C_e$$

En traçant $\ln q$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] J.Bergans, J. Cornet (faculté de Gembloux).chimie verte, étude réalisée à la demandede monsieur guylutgen ; Belgique (1993), p 185.
- [2] K. Gergova, S. Eser. Effets of activation method on the pore structure of activatedCarbons from apricot stones; carbon 34 (7) (1996), pp 879- 888.
- [3] T.H.Pépin. Energies Renouvelables et cogénération pour le développement durable enAfrique, pp 2-17.
- [4] Peanut Shell Activated Carbon: Characterization, Surface Modification and Adsorption of Pb²⁺ from Aqueous Solution. XU Tao, a.L.X. s.l.: Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008, Vol. 16.
- [5]Byrne C, Nagle D.C., Carbonized wood monoliths-characterization, Carbon, 1997, 35, p.267–273.
- [6] J.A. Menendez Diaz , I. Martín-Gullón, Interface Science and Technology, vol. 7, Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation Edited by Teresa J. Bandoz The City College of New York, USA, p. 572.
- [7] A. Ahmadpour, D.D. Do, Carbon, 1996, 34, 471.
- [8] J.M. Dias, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, M. Sanchez- Polo, J. Environ. Manage., 2007, 85, 833.
- [9] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, Renewable&SustainableEnergyReviews, 2007, 11, 1966.
- [10]F. Rodriguez-Reinoso, Carbon, 1998, 36, 159.
- [11] Epuration digestive lors des intoxications digestives, Nîmes, le 27 novembre (1992).
- [12] S. Degrémont, Mémento technique de l'eau, Edition du cinquantenaire (1989).
- [13] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli. Active Carbon, New York, (1988).
- [14] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate. Adsorption of malachite green on groundnut shellwaste based powdered activated carbon. Waste Management, 27 (2007) 1129-1138.
- [15] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement Parbiosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).
- [16] Y.M. Slokar, A.M. LE Marechal. Methods of Decoloration of Textile wastewaters. Dyes and Pigments, 37 (1998) 335-356.
- [15] Tzong-HorngLiou. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. Chem.Eng.J. 158 (2010) 129–142.
- [16] V. Boonamnuayvitaya, S. Sae-ung, W. Tanthapanichakoon. Preparation of activatedCarbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. Separation and PurificationTechnology 42 (2005) 159-168.
- [17] N. Syna, M. Valix. Modelling of gold (I) cyanide adsorption based on the properties ofactivated bagasse. Minerals Engineering, 16 (2003) 421-427.

- [18] K.V. Tomas, T. W. Fileman, J. W. Readman, M. Waldoek. Antifouling paint biocides in the UK Coastal environment and potential risks of biological effects, *Mar. Pollut. Bull.*, 42(2001) 677 – 68
- [19] L.M. Sun et F. Meunier. Adsorption : aspects théoriques Techniques de l'ingénieur,(2007). J 2 730.
- [20] C.C. Manole. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (Par adsorption puis oxydation catalytique), thèse de doctorat, Polytechnique de Toulouse(2007).
- [21] A. Demirbas. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 1–9.
- [22] M. Molina- Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, F. Caturla, M.J. Sellès. Development of Porosity in combined phosphoric acid-carbon dioxide activation. *Carbon*, 34 (1996) 457-462.
- [23] BASTICK M. Les charbons actifs. Les carbones, Edition Masson, 1965.
- [24] BANSAL R.C., DONNET J.B., STOECKLI F. Activecarbon. Edition Dekker, 1988.
- [25] Marsh H., 1965. The determination of surface area of coals – some physicochemical Considerations. *Fuel* 44, 253-268.
- [26] Vandeloise R., 1970. Adsorption et désorption du méthane. Application au contrôle du dégagement du grisou dans les travaux souterrains. Communication présentée aux journées d'information : "Recherche Charbonnière – Applications à la technique minière – Base pour nouveaux produits" organisées par la CEE (Luxembourg), 8-9 décembre.
- [27] Rojey A., Jaffrey C., Cornot-Gandolphe S., Durand B., Jullian S., Vallais M., 1997. *Natural Gas: Production, Processing, Transport*. Editions Technip, Paris, 429 pp.
- [28] Gregg S.J., Sink K.S.W., 1982. *Adsorption, surface area and porosity*. Academic press, N.Y.
- [29] Larsen J.W., Hall P., Wernett P.C., 1995. Pore structure of the Argonne Premium coals. *Energy & Fuels* 9, 324-330
- [30] Crosdale P.J., Beamish B.B., Valix M., 1998. Coalbed methane sorption related to coal composition. *International Journal of Coal Geology* 35, 147-158.
- [31] Grégorio Crini et Pierre-Marie Badot, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*, 13 novembre 2007, Éditeur Presses Universitaires de Franche-Comté (13 novembre 2007)
- [32] H.P. Boehm, E. Diehl, W. Heckk, *Proc. 2nd London Carbon and Graphite, Conference*(1965).
- [33] J.B. Donnet. The chemical reactivity of carbons, *Carbon*, 6 (2) (1968) 161-176.
- [34] H.P Boehm. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon*, 32 (5) (1994) 759-769.
- [35] L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions in: *Chemistry and Physics of Carbon*. Radovic, L.R, ed. Marcel Dekker. New York, 27 (2000) 227.
- [36] C.A. Leon, J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic. Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon, *Carbon*, 30 (5) (1992) 797-811.

- [40] C. Manole, Procédé AD-OX D'élimination de Polluants Organiques Non Biodégradables (par Adsorption Puis Oxydation Catalytique), Institut Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [41] J. Rivera-Utrilla, M.A. Ferro-Garcà, I. Bautista-Toledo, C. Sanchez-Jiménez, F. Salvador, M.D. Merchán, *Water Res.* 37 (2003) 1905–1911.
- [42] F. Çeçen, Ö. Aktaş, in: *Act. Carbon Water Wastewater Treat.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, pp. i–xxviii.
- [43] C.G. Djerma, *Liaison Energ. Francoph.* (2013) 26–32.
- [44] Combined electrochemical degradation and activated carbon adsorption treatments for wastewater containing mixed phenolic compounds. D. Rajkumar, K. Palanivelu, and N. Balasubramanian. *s.l. J. Environ. Eng. Sci.*, 2005, Vol. 4.
- [45] SOME Seozoumé Evariste Mémoire de fin de cycle d'ingénierie Option Energie.
- [46] Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants. (F. Stüber, J. Fonta, A. Fortuny, C. Bengoaa, A. Eftaxiasa, and A. Fabregata,).
- [47] Adsorption kinetics of *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* on single-walled carbon nanotube aggregates. Venkata K. K. Upadhyayula, Shuguang Deng, Martha C. Mitchell, Geoffrey B. Smith, Vinod K. Nair and Soumitra Ghoshroy). *s.l.: Water Science & Technology—WST*, 2008, Vol. 58.1.
- [48] N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008).
- [49] T. Richard, Carburant pour véhicule, *Technique de l'ingénieur*, 2592, 2008, P 1-14.
- [50] C.E. Chitour, *Physico-chimie des surfaces*, Volume 2, Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, Édition O.P.U. Alger. (1992).
- [51] E. Koller, 2001 «Génie chimique», Edition Dunon.
- [52] E. Koller, Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNOD. Avril (2005) 364-366.
- [53] C.S.A. Diana, et al. Microporous activated carbon prepared from coconut shell using Chemical activation with zinc chloride. *Microporous and Mesoporous Materials*, 23 March (2007). 100(1-3).
- [54] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron* 31 (1980) 385-427.
- [55] Mukana, al, Préparation des charbons actifs à partir des sciures de Bagasse de canne à sucre, des bois de Ntola et Lifaki imprégnées dans des solutions de soude caustique. *Rev. Cong. Sci. Nul*, (2000), 16(1) : p. 84-92.
- [56] Rachidi M. H. (1994). Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA.
- [57] Belaid Ouahiba, Utilisation d'un charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes locales dans l'épuration des eaux usées urbaines. Influence de la variété de dattes, thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah – Ouargla, 2017.
- [58] Carmen Creanga-Manole, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse de doctorat, INP, Toulouse, France, 2007.

- [59]Bellir K., Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, UniversitéMentourConstantine,ThèseMagistère,(2002).
- [60]Slejko E. L. and Dekker M., Adsorption Technology; A step by step approach to process a valuation and application (Chap 2, P 37) Ed M. Dekker, New York (1985).
- [61]Warta C.L, Papadimas S.P, Sorial G.A, Suidan M.T, Speth T.F., The effect of molecular oxygen on the activated carbon adsorption of natural organic matter in Ohio River Water, Water Research, 1995, 29, p. 551-562.
- [62]Yaacoubi A, Mazet M, Dusart O., Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif : cas du dodecyl sulfate de sodium, des alcools, des phénols, Water Research, 1991, 25, p. 929-937.
- [63].Cookson J.T., Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in carbon adsorption, Vol 7, Ann Arbor Science Publishers-USA, 1978, p. 241-279.
- [64] Riaz Q, Abdul Hameed R, 2002 .A study of adsorption of phenol by activated carbonFrom aqueous solution. Turk J Chem.26, pp, 357-361.
- [65] Boulkrah H, 2008. Mémoire de Magister. Etude comparatives de l'adsorption des ionsplomb sur différents adsorbants.
- [66] DegremontsMemoto-Technique de l'eau Lavoisier et documentation (1989).
- [67] C.E Chittour, Physicochimie des surface : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide,P.415-17.
- [68] B.B. Balbuena, C. Lastoskie, K.E. Gubbina, N. Quirke, Theoretical interpretation andClassification of adsorption isotherms for simple fluids, Fundamentals of adsorption (1992),Kyoto.
- [69] H. Giles, D. Smith, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, I. Theoretical, Journal of Colloid and Interface Science (1974), 47, 755-765.
- [70] N. Bouziane, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et paradsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister En Chimie,Université Mentouri de Constantine. (2007).
- [71].Yu B, Zhang Y, Alka Shukla, Shyam S, Kenneth L, Dorris M., The removal of heavymetals from aqueous solution by sawdust adsorption – removal of copper, J. Hazardous Material, 2000, B80, p.33-42.
- [72].Weber W. J, McGinley R.M, Katz L.E., Sorption phenomena in effects on contaminant transport, Water. Research, 1991, 25, p.499-528.
- [73].Calvet R, Terce M, Arvieu J.C., Adsorption des pesticides par les sols, Ann. Argon, 1980, 31, p.239-257.

CHAPITRE II :
Méthodes de caractérisation de la biomasse, les carbones
activés et test biologique

II.2. Analyse élémentaire de biomasse

Les principaux éléments chimiques constituant la biomasse sont: le carbone, l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le soufre, l'humidité et les composés des cendres. Les cendres sont généralement constitués des éléments inorganiques comme le phosphore, le silicium, le chlore, le potassium, le sodium, des métaux alcalino-terreux et des métaux de transition (cuivre, fer, zinc,...). Ces éléments inorganiques sont absorbés, sous forme de sels minéraux par les végétaux. Ils remplissent des fonctions variées dans la biomasse [1].

II.2.1. Analyse de la cendre

La décomposition d'une biomasse par un processus thermochimique ou un processus biologique produit un résidu solide. Lorsqu'il est produit par la combustion à l'air, ce résidu s'appelle «cendre» et est utilisé comme paramètre de référence pour les combustibles solides et liquides. La teneur ainsi que la composition des cendres ont une importance primordiale. Les minéraux présents dans la biomasse catalysent des réactions de pyrolyse ou de gazéification du charbon. De plus, les minéraux après oxydation (cendres) peuvent entraîner des problèmes d'agglomération dans les réacteurs de combustion ou de gazéification de la biomasse [2].

Les principaux éléments présents dans la matière minérale des biomasses sont généralement à base de calcium (Ca), de silicium (Si) et de potassium (K) [3]. La teneur en cendres dépend du type de plante et de ses conditions de croissance. Le contenu en cendres des bois dur et tendre sont d'environ 0,45 et 0,3% en masse, respectivement (tableau II.1). La teneur en cendres influence directement le contenu énergétique disponible de la biomasse [2].

Tableau II.1 : Caractéristiques de biomasse [2]

Biomasse	Cendre (%mas. Sur masse sèche)	Soufre (%)	Potassium (%)	Valeur calorifique(MJ/kg)
Miscanthus	1,5-4,5	0,1	0,37-1,12	17,1-19,4
Peuplier hybride	0,5-1,5	0,03	0,3	19,0
Peuplier hybride	0,3	0,01		19,6

Bois dur	0,45	0,009	0,04	20,5
Bagasse decanne à Sucre	3,2-5,5	0,10-0,15	0,73-0,97	18,1
Sorgho doux	5,5			15,4
Cannes de maïs	5,6			17,6

Le taux de cendres a été déterminé en pesant une masse m_1 de creuset vide dans lequel 1g de biomasse est introduit et est noté la masse m_2 . L'ensemble était porté au four à 800 °C jusqu'à l'obtention de cendres. Enfin, la masse m_3 était notée après refroidissement. Le taux de cendres est donné par l'équation 1:

$$C\% = [(m_3 - m_2) / (m_2 - m_1) \times 100]$$

Ces paramètres ont été déterminés avec une biomasse de diamètre inférieur à 200 μm [4].

II.2.2. Analyse de l'humidité

La teneur en humidité de la biomasse est la quantité d'eau dans le matériau, exprimée en pourcentage du poids du matériau. Ce poids peut être calculé sur une base humide, sur une base sèche, et sur une base sèche et sans cendres. Lorsque la biomasse est coupée, la respiration se poursuit pendant un certain temps avec échauffement (si stockage en tas) et réduction de l'humidité. Ainsi, la biomasse coupée peut être laissée sur le sol pendant un certain temps pour réduire sa teneur en eau.

Puisque la teneur en humidité affecte la qualité de la biomasse comme combustible, la base sur laquelle la teneur en humidité est mesurée doit toujours être mentionnée. Ceci est particulièrement important parce que les matériaux de la biomasse présentent un large éventail de teneur en humidité (sur une base humide), allant de moins de 10% de la paille de céréales à 50-70% pour les résidus forestiers [5]. Le tableau .II.2 regroupe les teneurs en eau de quelques biomasses.

Tableau II.2 : Teneurs approximatives d'humidité de biomasse

Biomasse	Humidité	
	(masse% base humide)	(masse% base sèche)
bois, vert	40-60	67-150
Pailles	15	17
Tiges, épis, coques	15	17
Bagasse	70	230

Des creusets en porcelaine ont été portés au four à 1000 °C pendant 3 h puis refroidit dans un dessiccateur. Le poids P de ces creusets a été pesé à l'aide d'une balance de précision au 1/10000. Une masse d'environ 2 g de biomasse a été introduite et le poids P₁ a été noté. Ensuite, ils ont été placés (creusets + biomasse) à l'étuve à 105 °C pendant 24 h. Après refroidissement, le poids P₂ était pesé. Le taux d'humidité est donné par l'équation suivante :

$$H\% = [(P_1 - P_2) / (P_1 - P)] \times 100$$

II.2.3. Analyse de la matière volatile

Les analyses de combustibles ont historiquement été développées sur la base des combustibles solides, tel que le charbon, qui se compose d'énergie chimique stockée sous deux formes : le «carbone fixe» et les matières volatiles.

La matière volatile (MV) est définie comme étant la partie dégagée par un matériau sous forme de gaz ou de vapeur. La biomasse a typiquement une teneur élevée en matières volatiles (jusqu'à 80 pour cent), alors que le charbon fossile a une plus faible teneur en matières volatiles [6].

Les matières volatiles ont été obtenues en portant les creusets refroidit du taux d'humidité au four à 1000 °C pendant 3 h. Enfin, un poids P₃ a été noté après refroidissement. L'équation donne le taux de matières volatiles de la biomasse[4].

$$(P.F \%) = [(P_2 - P_3) / (P_2 + P)] \times 100$$

P représente le poids du creuset vide.

II.2.4. Analyse du carbone fixé

Le carbone fixe (CF) est la masse restante après la libération des substances volatiles (excluant l'humidité et les cendres)[6]. La teneur en carbone fixe a été obtenue en soustrayant les taux d'humidité, de matières volatiles et de cendres contenu dans la biomasse de 100%.

Taux de carbone fixe = 100% - (taux d'humidité + taux de matières volatiles + taux de cendre) [7].

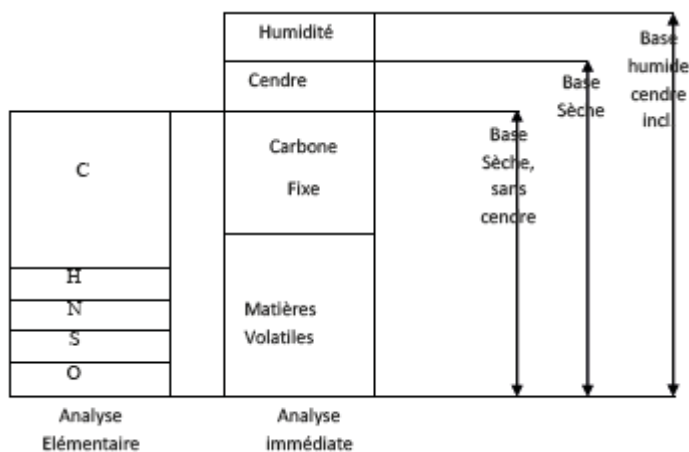


Figure II.1: Composition de la biomasse [6].

II.3. Dosage des métaux (minéralisation dans les biomasses)

La minéralisation consiste principalement à déterminer le taux de métaux contenu dans la biomasse imprégnée.

Le produit carbonisé des biomasses imprégnées de chlorure de zinc a été agité avec de l'acide chlorhydrique (HCl) à 20% de concentration, tandis que celui de celles imprégnées de nitrate d'argent ont été agitées avec de l'acide nitrique à 20% de concentration. Tous ces produits ont été agités à 70°C sur un agitateur magnétique avec un système de chauffage pendant 30 min puis il a été filtré. Puis toutes les solutions obtenues ont été diluées avec de l'acide nitrique à 0,1 mol/L à différentes concentrations [8].

Tableau II. 3: Concentrations et quantités de métal dans les biomasses [8]

CE	Echantillon carbonisé (g)	concentration moyenne (mg/L)	Taux de métaux (mg/g)
CA	5,0041	2,833	7,820883452
AA	1,5017	2,494	33,03635528
BA1	1,4055	2,62	54,42242046
BA2	1,4061	2,79	64,65759157

II.4.Caractérisation des carbones activés

II.4.1.Analyse texturale des carbones activités

La texture du charbon actif est définie par la figure géométrique que constitue l'arrangement des particules microscopiques et des pores dans un grain de charbon actif. Diverses techniques permettent d'analyser la texture du charbon actif et des solides poreux en général, on cite : la chromatographie gaz – solide, les rayons X, la microscopie électronique, la prosimètre au mercure, etc.

On rend compte de cette texture par deux paramètres : la surface spécifique et ladistribution poreuse [9].

II.4.1.1. Analyse texturale par adsorption physique de gaz

La spécification texturale des charbons actifs est habituellement effectuée à partir de l'analyse des isothermes d'équilibre d'adsorption d'azote à 77 K. Les isothermes acquises sont souvent du type I, typiques des solides microporeux [10]. La surface spécifique du charbon (S_s) est souvent déterminée par la méthode BET (du nom de ses auteurs: Brunauer, Emmett et Teller). La valeur de S_s est une valeur de référence, nécessaire pour la comparaison des différents échantillons à savoir que cette méthode (BET) n'est pas appropriée pour la caractérisation de solides microporeux. L'IUPAC a établi une classification des isothermes d'adsorption en phase gazeuse sur divers adsorbants [11]. La Figure II.2 illustre cette classification. Il faut noter qu'une isotherme d'adsorption indique la quantité d'adsorbat

retenu en fonction de la pression relative P/P° de l'adsorbat à l'équilibre, à une température fixe. L'isotherme de type I indique une adsorption du type monocouche sur le plateau. L'isotherme de type II étend cette adsorption monocouche à une adsorption multicouche vers les plus hautes pressions, au-delà du point caractéristique B. L'adsorption augmente sans limite jusqu'à la pression saturante, pour l'isotherme du type III. Les interactions adsorbat/adsorbat sont plus puissantes que les interactions adsorbat/adsorbant. Les types IV et V exposent des boucles d'hystérèses: Elles coïncident avec l'isotherme de désorption. Il faudrait baisser la pression de désorption à des valeurs plus faibles, et cela pour une même quantité d'adsorbat fixé sur l'adsorbant. Ceci est dû aux forces capillaires qui détiennent les molécules. En conséquence, cette propriété de pression s'accorde avec la condensation capillaire de l'adsorbat dans les mesopores. Enfin, plusieurs adsorptions monocouches successives par palier sont illustrés par isotherme de type VI.

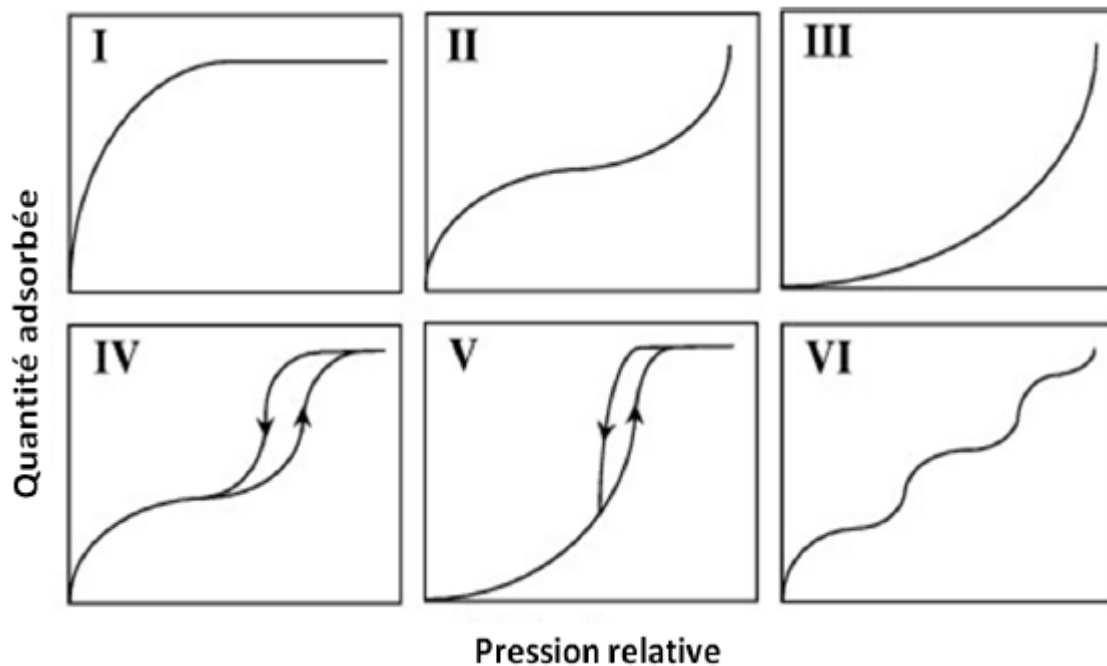


Figure II.2. Classification des isothermes d'adsorption d'après l'IUPAC.

II.4.1.2. Le test de l'indice d'iode

Le test d'indice d'iode a pour but de déterminer la capacité du charbon à adsorber les petites molécules. Il caractérise les micropores accessibles aux petites particules. Ce test a été réalisé

suivant la norme AWWA B 600-78 tirée des travaux de Maazou et al (2017)[12]. L'indice d'iode (en mg/g) est la quantité en milligramme d'iode adsorbé par gramme de charbon dans une solution aqueuse dont la normalité en iode est 0,02 N. L'indice d'iode ou la quantité d'iode adsorbée (mg/g) par 1g de charbon actif est donné par la relation suivante [13]:

$$Q_{I_2} = \frac{\left[C_0 - \frac{C_n V_n}{2V_{I_2}} \right] * M_{I_2} * V_{abs}}{m_{CA}}$$

V_n : le volume de thiosulfate de sodium (en ml)

C_n : la concentration de thiosulfate de sodium (0,1mol /L)

C_0 : la concentration de la solution initiale d'iode (0,02mol/L)

V_{I_2} : le volume d'iode dosé (10ml)

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

V_{abs} : le volume d'adsorption (20ml)

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

II.4.1.3.Le test du bleu de méthylène

L'indice de bleu de méthylène (mg/g) est un indicateur de la capacité du charbon à adsorber les moyennes et grandes molécules organiques. Il caractérise les mésopores du charbon actif. Pour la détermination de cet indice ils ont utilisé la méthode du Centre Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (CEFIC, 1986) tirée des travaux de Maman et al (2016)[14].L'indice de bleu de méthylène (MB) (en mg/g) peut être mesuré pour quantifier les mésopores et les macropores. Il est synonyme d'une capacité d'adsorption forte pour de grosses molécules. L'indice de bleu est défini comme étant le volume, en millilitre, de solution standard de bleu de méthylène décoloré par 0,1 g de charbon anhydre. L'indice de bleu de méthylène ou la capacité d'adsorption du charbon actif est calculé à l'aide de la relation ci-après [15].

$$Q_{BM} = \frac{(C_i - C_e).V.M_{BM}}{m_{CA}}$$

C_i : concentration initiale de la solution de bleu de méthylène (BM)

C_e : concentration résiduelle de la solution de BM

V : volume de la solution de BM

m_{CA} : masse du charbon actif utilisée.

II.4.1.4.Capacité d'adsorption

L'indice d'iode et l'indice du bleu de méthylène servent à évaluer la capacité d'adsorption des charbons actifs et à spécifier leur domaine d'utilisation. L'indice d'iode reflète le degré de développement de la surface d'adsorption, du fait qu'il augmente avec la microporosité du charbon actif [16]. Le di-iode, occupant une surface de 0,4 nm², est la molécule modèle pour l'adsorption de contaminants de petite taille (< 2 nm) à partir des milieux aqueux. Quant à la molécule de bleu de méthylène, immobilisant une surface de 2,08 nm² par molécule, elle est le modèle des adsorbats de taille entre 2 et 50 nm [17]. Ne pouvant accéder aux micropores, cette dernière est souvent utilisée pour caractériser la structure des matériaux mésoporeux[16]. Pour les précurseurs provenant de l'industrie oléicole, ils ont pu atteindre 1720 mg/g pour l'indice d'iode et 420 mg/g pour l'indice de bleu de méthylène, par activation chimique au K₂CO₃[18]. L'utilisation d'acide phosphorique sur des grignons d'olive a permis d'atteindre un indice d'iode de 1311 mg/g[19] et un indice de bleu de méthylène de 312,5 mg/g [16]. La capacité d'adsorption d'un adsorbant est la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Plusieurs facteurs doivent être pris en compte aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc....) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules le constituant etc....).

Elle peut être généralement exprimée par l'équation suivante [20]:

$$Q = [(C_0 - C_t) / m] V$$

Q : capacité d'adsorption du support (mg/g)

C_0 : concentration initiale du substrat (mg/L) à $t = 0$

C_t : concentration du substrat (mg/L) à l'instant t du processus d'adsorption

V : volume de la solution (substrat) (L)

M : masse du support (g)

D'autres paramètres comme le pH, la température et la force ionique peuvent influencer la capacité d'adsorption [20,21].

II.4.1.5. La surface spécifique

La surface spécifique appelée également aire massique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes ou aux molécules d'adsorbat. La connaissance de la surface spécifique est d'une grande importance dans la caractérisation des charbons actifs. Elle peut être déterminée expérimentalement par la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmett et Teller)[22]. Ces auteurs ont montré qu'il existait une relation entre la quantité de gaz adsorbée par unité de masse du solide étudié, la pression d'équilibre, la température, la nature du gaz et celle du solide lui même. Cette relation entre les différents paramètres est la suivante

$$P / (P - P_0) V = [(C - 1) / V_m \cdot C] P / P_0 + 1 / V_m \cdot C \quad (1)$$

avec C la constante BET qui traduit l'énergie d'adsorption de la première couche sur le solide, V le volume adsorbé, V_m le volume à la monocouche

Une fois le volume à la monocouche déterminé par la méthode B E T, la surface spécifique (S_{BET} en $m^2 \cdot g^{-1}$) peut être calculé selon la formule suivante:

$$S_{BET} = V_m \cdot N \cdot \sigma / V_M \quad (2)$$

Où

V_m est le volume à la monocouche (cm^3), N le nombre d'Avogadro, σ la surface occupée par une molécule d'adsorbat (m^2), V_M le volume molaire du gaz adsorbé ($22400 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Bien que cette technique soit largement utilisée dans la littérature, elle a été sujette à discussions pour le cas des charbons actifs [23, 24]. Par exemple, certains auteurs [25, 26] ont montré que dans le cas de charbons actifs microporeux, le concept BET n'était plus valable car la condensation capillaire se produisait par remplissage des micropores. Contrairement à Chroma [27] et Jankowska et al [28] pour que cette méthode est parfaitement applicable pour les charbons actifs microporeux et mésoporeux lorsque la relation (1) donne une valeur expérimentale de V_m cohérente.

II.4.1.6. La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique balayage (MEB ou en anglais SEM, Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons matière, capable de produire des images de la surface d'un échantillon. Fondé sur les travaux de Max Knoll et Manfred von Ardenne dans les années 1930, le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, émet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Suite à l'excitation des atomes présents dans le matériau par interaction avec les électrons incidents, des photons sont émis (processus des excitations). Le volume d'émission des photons, de l'ordre du μm^3 , dépend de l'énergie des électrons incidents, du numéro atomique moyen de l'échantillon cible et de l'énergie du niveau initialement ionisé [29].

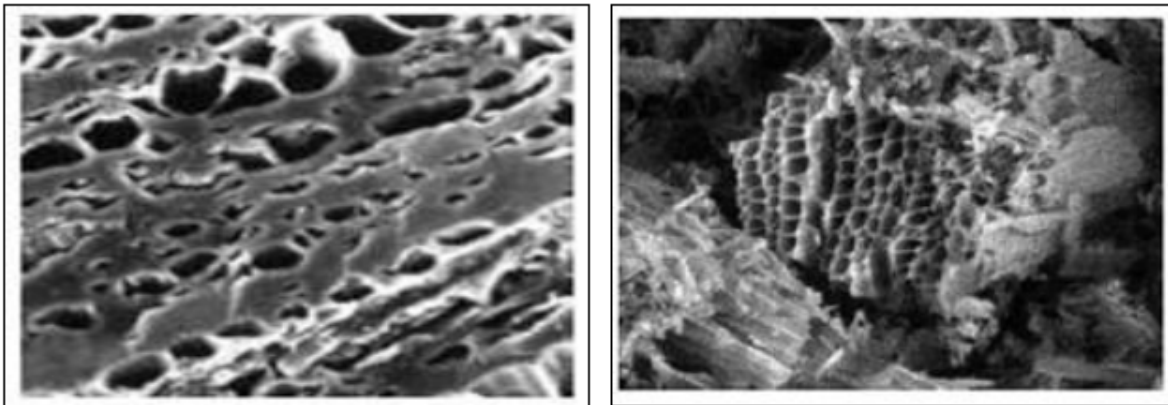


Figure II.3: Images de microscopie électronique à balayage de la structure d'un charbon actif [30]

II.4.1.7. Analyse par microscope à force atomique

L'AFM est une technique de caractérisation qui consiste essentiellement à obtenir des images topographiques en effectuant des balayages d'une sonde sur une surface donnée. Sur un plan de surface définie par les coordonnées x-y, l'image de topographie obtenue correspond aux valeurs de hauteur mesurées entre la surface et la sonde. Chaque valeur de hauteur est associée à une paire de coordonnées de surface z (x, y) et l'image peut être décrite par une

matrice de N lignes et M colonnes qui correspond aux points de surface (x, y) et les éléments de cette matrice étant la hauteur z (x, y).

La caractérisation des matériaux par leur rugosité permet d'obtenir des informations sur leur efficacité dans divers domaines d'application. Les propriétés liées à la surface sont importantes pour la réalisation du processus d'adsorption. La rugosité de la surface des nano fibres est un facteur proportionnel à la force de liaison avec les métaux lourds [31]. La morphologie de la surface d'un matériau joue également un rôle important pour l'adhérence [32]. L'adhérence est un phénomène physico-chimique résultant de l'union de deux surfaces lorsqu'elles entrent en contact. L'augmentation de la rugosité diminue la zone d'interaction active entre deux corps solides, car seules les régions avec des pics entrent en contact, réduisant ainsi l'adhérence. La rugosité d'un matériau peut être caractérisée par plusieurs paramètres et fonctions tels que les paramètres de hauteur z (x, y).

II.4.1.8. Densité apparent

Elle rend compte de la masse de matériau contenue dans un volume donné, comprenant le volume d'air interstitiel. Une valeur élevée de densité apparente indique normalement une meilleure qualité de CAP. Elle est exprimée en kg/m^3 [33].

La densité apparente est l'ensemble des fractions solides et pores. On peut calculer par la formule suivant [34]:

$$D (\%) = \frac{\text{masse volumique du liège}}{\text{masse volumique de l'eau}}$$

Tableau II.4 : Les valeurs de la densité apparente [34]

Le charbon actif	La densité
350°C/ (3h)	0,07
350°C/ (4h)	0,06
400°C/ (2h)	0,07
400°C/ (4h)	0,06
500°C/ (90min)	0,05
600°C/ (1h)	0,05

II.4.1.9. Matière volatile

Le charbon actif en dehors de l'humidité, du carbone fixe et des cendres contient d'autres matières telles que les goudrons et autres composés organiques obstruant les pores qui sont appelés matières volatiles. Pour déterminer le taux de MV, l'échantillon a été placé dans un four tubulaire à 950°C pendant 6 min pour déterminer la quantité de matières volatiles. Le creuset couvert a été retiré du four et refroidie à tube chambre la température dans un dessiccateur [35]. L'échantillon est mis dans un creuset fermé. Il est ensuite chauffé dans un four à moufle à 925° pendant 8 minutes. Le poids initial de l'échantillon P_i et le poids final P_f sont utilisés pour la détermination du taux des matières volatiles [7].

Taux des matières volatiles = $[(P_i - P_f)/P_i] \times 100$ - taux d'humidité

II.4.2. Caractérisation chimiques des matériaux carbonés

II.4.2.1. pH d'adsorbant

Le pH est une notion qui permet de façon commode et précise de désigner le caractère acide, basique ou neutre d'une solution. On met 1g de l'adsorbant dans un litre d'eau distillée puis on le laisse au repos pendant 24h, ensuite on mesure son pH à l'aide d'un pH mètre à la température ambiante [36].

II.4.2.2. Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour la quelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle [41]. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} est de placer 50 ml de l'eau distillée en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0.1M). On ajoute ensuite à chaque flacon 50 mg d'échantillon de matériau à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé. On porte sur un graphe $pH_f = f(pH_i)$ où $pH_f = (pH_f - pH_i)$, l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique. Des travaux antérieurs montrent que les points isoélectriques (pH_{pzc}) des différents matériaux étudiés sont acides et légèrement acides ainsi que la teneur de l'acidité en mmol/g est plus grande que celle de la basicité en mmol/g [38]. La

nature de charbon actif peut être acide, neutre ou basique selon le pH_{pzc} et le pH_{pzc} dépend de l'origine de précurseur et de la méthode de préparation (chimique ou bien physique), le pH_{pzc} est un bon indicateur des propriétés chimique et électronique des groupes fonctionnels [39].

II.4.2.3. Titration sélective (méthode Boehm)

La méthode de neutralisation sélective, appelée titrage de Boehm [40, 41], consiste à neutraliser les fonctions de surface oxygénées selon leur caractère acide avec des bases, en utilisant une gamme élargie de valeurs de pK_a de l'acide conjugué : une base ayant une valeur donnée de pK_a pour l'acide conjugué neutralisera seulement les fonctions de surface qui ont des valeurs de pK_a inférieures à celle-là. Les bases normalement utilisées sont des solutions de bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$), de carbonate de sodium (Na_2CO_3), d'hydroxyde de sodium ($NaOH$) ou d'éthoxyde de sodium ($NaOC_2H_5$). La méthode se base sur l'hypothèse que les fonctions présentes sur la surface du charbon actif se comporteront de façon semblable aux composés organiques en solution. Chaque base utilisée se comportera alors de façon sélective : l'utilisation de bases de différentes forces pour neutraliser les fonctions acides en surface permet de proposer une distribution de constantes d'acidité. Le $NaHCO_3$ titre seulement les fonctions carboxyliques, le Na_2CO_3 les fonctions carboxyliques et les lactones, le $NaOH$ titre les fonctions carboxyliques, lactones et phénoliques, et le $NaOC_2H_5$ titre les fonctions carboxyliques, lactones, phénoliques et carbonyles. La quantité de chaque fonction peut être alors estimée à partir des différences appropriées. L'acide chlorhydrique est utilisé pour déterminer la quantité des groupements avec caractère basique. La détermination de la quantité des fonctions de surface par cette méthode a des inconvénients. Il y a plusieurs sources d'erreur : i) les temps d'équilibre sont longs, surtout pour les matériaux très microporeux ; ii) la proximité des fonctions voisines change les propriétés des groupes en raison de phénomènes de chélation ; et iii) la propre structure du charbon actif, surtout dans les bords des couches des graphènes change les propriétés des groupements par résonance [42]. On a ainsi vérifié des problèmes de reproductibilité surtout quand on utilise de faibles quantités d'échantillons. Un autre facteur important est que la quantité d'oxygène, déterminée par cette méthode de dosage, est généralement en dessous de la moitié de l'oxygène total déterminé par analyse élémentaire [43 - 45].

Tableau II.5 : Caractéristiques chimiques de surface des carbones activés [46]

L'échantillon	CAP 30	CAP 60	CAP100	CAP 150
Groupes basiques (eq-g.g ⁻¹)	0,0086	0,0026	0,0043	0,0075
Groupes acides (eq-g.g ⁻¹)	0,00533	0,004	0,0053	0,0073
pH _{pzc}	3,30	3,43	3,56	3,77
Ph	3,10	3,37	3,50	3,50

II.4.2.4. Test de phénol

En prélude aux tests de photo catalyse, des solutions de phénol ont été utilisées pour évaluer la capacité d'adsorption des carbones activés élaborés. Le phénol est également considéré comme un polluant modèle, le noyau aromatique de sa structure chimique faisant de lui un composé biorécalcitrant. Des tests d'adsorption ont été effectués suivant le même protocole utilisé pour la détermination de BM mais avec des concentrations initiales plus élevées en phénol (100 mg/L).

Grâce à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le carbone activé est capable d'adsorber toutes sortes de composés organiques et inorganiques. Cependant, comme le précisent Dabrowski et al [47]. L'adsorption est un phénomène qui dépend non seulement de la nature physique et chimique de l'adsorbant, mais aussi de la nature de l'adsorbat (pKa, groupes fonctionnels présents, polarité, poids moléculaire, taille) et de la solution (pH, force ionique, concentration en adsorbat). La plupart des auteurs considèrent que l'adsorption du phénol se fait «à plat» sur les couches de graphène. Seuls quelques auteurs proposent un mécanisme différent à forte concentration, avec une orientation verticale des molécules par des interactions latérales entre les molécules de phénol[48].La nature des interactions mises en jeu au cours de l'adsorption sur charbon actif a été l'objet de nombreuses études. Globalement, trois mécanismes ont été proposés

pour expliquer l'adsorption du phénol sur charbon actif: la formation d'un complexe donneur-accepteur, les interactions dites et l'effet de solvant.

La capacité d'adsorption $Q_{ads}(mg.g^{-1})$ dans toutes les expériences se détermine par la formule suivante [49] :

$$Q_{ads} = (C_0 - C_e) V/m$$

V : volume de la solution (ml)

M : masse d'adsorbant (g)

C_0 : concentration initiale du phénol en solution ($mg.L^{-1}$)

C_e : concentration à l'équilibre du phénol en solution ($mg.L^{-1}$)

II.4.2.5. Analyse élémentaire par Rayon X

La spectrométrie de fluorescence X (FX ou XRF pour X-ray fluorescence) est une technique permettant l'analyse élémentaire [50], c'est-à-dire que l'on peut savoir qu'elle quantité on a de tel ou tel atome, mais on ne sait pas sous quelle forme chimique. Cette technique utilise des phénomènes physiques qui ont été découverts et développés dans le domaine de la physique quantique (effet photoélectrique, émission spontanée, diffraction des rayons X). Cette technique permet de mesurer des échantillons très variés: minéraux, métaux, huiles, eau, ciments, polymères, verres... Cependant, elle ne peut pas détecter les éléments légers (faible numéro atomique Z) : l'analyse de l'hydrogène H, du lithium Li et du béryllium Be est impossible, celle du bore B, du carbone C, de l'azote N, de l'oxygène O et du fluor F est délicate [51] et nécessite l'utilisation de canaux spécifiques à ces éléments.

Globalement, l'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet des rayons X, l'échantillon «entre en résonance» et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres - c'est la fluorescence. Si l'on regarde le spectre en énergie des rayons X fluorescents, on voit des pics caractéristiques des éléments présents, on sait donc quels éléments on a, et la hauteur des pics permet de déterminer en quelle quantité [52].

II.4.2.6. Analyse élémentaire par EDX (EDS)

L'analyse chimique par EDX (Energy Dispersive X-ray analysis) consiste en une détection de ces photons en utilisant un détecteur solide SiLi (détection par dispersion d'énergie). L'énergie de ces photons X, X est caractéristique des atomes dont ils sont issus, d'où la possibilité de réaliser une analyse élémentaire. On obtient un spectre de raies (en réalité une succession de pics), chacune correspondant à des photons X d'énergie donnée, donc à un élément donné. L'intensité des raies caractéristiques étant proportionnelle à la concentration de l'élément dans le volume analysé, cette analyse est en théorie quantitative. Cependant interviennent des facteurs de correction qui dépendent des paramètres expérimentaux (énergie du faisceau incident, angle d'échappement...) et de la composition de l'échantillon, et qu'il est donc difficile de calculer. C'est pour quoi on parle plus souvent d'analyse semi quantitative. La limite de détection est alentours de 0,1% à 1% de concentration (pour les éléments à poids atomique moyens ou légers et sauf superposition malheureuse de pics caractéristiques). Les détecteurs actuels permettent de détecter les éléments légers (C, O, N, ...) et même à la limite le bore, mais le rendement est très faible. Car les photons de bore sont absorbés par la fenêtre qui protège le détecteur [29].

II.4.2.7. Analyse élémentaire C.H.N

Cette technique permet de quantifier la proportion ou le pourcentage massique d'hétéroatomes présents dans le matériau carboné. La détermination de la proportion en carbone, azote, hydrogène et soufre est réalisée indépendamment de l'oxygène. En effet, l'analyse de ces hétéroatomes repose sur une combustion de l'échantillon carboné à haute température (de l'ordre de 950 °C). La combustion complète de l'échantillon en présence d'un excès d'oxygène permet de transformer le carbone en dioxyde de carbone (CO₂), l'hydrogène en vapeur d'eau (H₂O), le soufre en dioxyde de soufre (SO₂) alors que l'azote quant à lui est réduit par le cuivre (rôle de catalyseur) en diazote (N₂). Les gaz générés sont entraînés à l'aide d'un gaz vecteur (Hélium) jusqu'à une colonne chromatographique (colonne remplie) puis ensuite détectés grâce à un catharomètre. En général, le pourcentage massique en oxygène peut être évalué indirectement par la différence avec le pourcentage massique dû aux autres hétéroatomes (C, H, N, S). Ceci ne permet pas toutefois de prendre en considération la présence éventuelle d'autres hétéroatomes présents dans l'échantillon tels que des éléments provenant d'un traitement de surface (ensimage) des fibres (zinc, aluminium,

phosphore ...). Le pourcentage massique en oxygène est obtenu avec précision par pyrolyse sous atmosphère d'argon ou décomposition thermique de l'échantillon à haute température (de l'ordre de 1100 °C) en absence d'oxygène afin d'éviter l'oxydation et la combustion de l'échantillon [53].

II.4.2.8. Analyse de la cendre

La teneur en cendres des charbons actifs est généralement comprise dans l'intervalle 1 à 20 %, en fonction principalement de la nature du précurseur [54]. En tant qu'adsorbant, plus le taux de cendres est faible, meilleur est le charbon actif [55 - 58]. Les cendres constituent une charge inactive qui réduit la capacité d'adsorption du charbon actif, en obstruant les pores et en occupant la surface d'adsorption. D'après des travaux antérieurs sur la préparation des quatre charbons actifs, les valeurs enregistrées restent inférieures à 10% [59]. Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable, présente dans le charbon actif. La teneur en cendre des charbons est déterminée selon la méthode ASTM (American Standards Technology Method) [60]. Les échantillons de charbons actifs sont calcinés à 650°C dans un four à moufle pendant 7h. Le taux de cendre est donné par la relation suivante :

$$\text{Le taux de cendre} = [(m_3 - m_2) / m_1] \times 100$$

m_1 : la masse initiale du charbon actif utilisée en (g)

m_2 : la masse du creuset avant carbonisation en (g)

m_3 : la masse du creuset rempli après carbonisation en (g) [61]

II.4.2.9. Analyse IR de groupe de surface

L'utilisation de l'IRTF permet l'étude des fonctions de surface des charbons actifs par l'identification des fonctions présentes, issues des modifications résultantes des traitements effectués et des réactions de surface. Cependant, la méthode présente plusieurs inconvénients : i) le charbon actif est un matériau noir qui absorbe la plus grande partie de l'énergie; ii) il y a une bande d'absorption complète dans toute la région du visible, en terminant dans la région de l'infrarouge [62]; et iii) l'interprétation des spectres reste délicate en raison d'une superposition des bandes d'absorption et d'une intensité du signal faible en raison du caractère de corps noir du charbon actif. De plus, l'identification par cette technique est aussi compliquée car il est irréaliste de considérer les fonctions de surface comme des groupements

isolés, comme dans la chimie organique classique [63, 64]. Dans la majorité des travaux publiés, on trouve généralement trois bandes à $\approx 1750\text{ cm}^{-1}$, $\approx 1600\text{ cm}^{-1}$ et une bande plus large centrée à 1250 cm^{-1} [65, 66]. La bande à 1750 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=O dans les acides carboxyliques, anhydrides et lactones. La bande à 1250 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-O dans les acides carboxyliques, anhydrides, phénols, lactones et éthers. La bande à 1600 cm^{-1} est attribuée aux fonctions carbonyle/quinone [63-65], bien que certains auteurs l'associent aussi à la vibration d'élongation C=C dans des systèmes polyaromatiques[66].

II.4.2.10. Analyse de surface par la méthode de spectroscopie de photoémission XPS (ESCA)

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une technique d'analyse de surface permettant de réaliser une analyse chimique élémentaire (profondeur sondée de l'ordre du nm) mais aussi d'obtenir des informations sur l'environnement local des espèces (nature des premiers voisins). Les énergies de liaisons vont permettre de remonter aux différentes fonctionnalités présentes à la surface d'un carbone activé. Ces énergies de liaisons vont dépendre de l'environnement local des hétéroatomes et de l'état des liaisons avec les plus proches voisins. Les énergies de liaisons correspondant aux principaux groupes présents en surface de matériaux carbonés sont rassemblées dans le Tableau II.6 [53].

Tableau II.6 : Energies de liaisons correspondant aux principaux groupes oxygénés présents en surface de matériaux carbonés

Pic	Composé	Position (eV)	Fonctions
C1s	Csp ²	284,2 – 284,9	Carbone aromatique (graphite)
	C*-COOR	284,6 – 285,5	Groupe carboxyle (carbone en α)
	C*-OR	285,4 – 286,1	Ether ou groupe phénolique
	C*=O	287,2 – 287,9	Cétone

	C*OOR	288,4– 289,5	Groupe carboxyle
	$\pi - \pi^*$	290 – 291,7	Transition $\pi - \pi^*$ des carbones aromatiques
O1s	C=O*	529,5 – 532,5	Fonction cétone
	C=O* carboxyle	530,1 – 533,1	Groupe carboxyle
	C-O*-C	533,2 – 533,8	Fonction éther
	C-O*R	531,7 – 534,7	Oxygène ponté
	H ₂ O	533,7 – 536,7	Eau physisorbée, chimisorbée

II.4.2.11. Analyse de surface par méthode de température de désorption programmée TPD

La désorption à température programmée (DTP ou TPD en anglais) consiste en un traitement thermique sous flux de gaz d'un échantillon suivant une rampe de température définie. Le but est d'induire la désorption thermique d'espèces adsorbées à la surface de l'échantillon carboné. Les effluents gazeux peuvent être analysés par des techniques telles que la spectrométrie de masse, spectroscopie infrarouge, chromatographie en phase gazeuse ou analyse gravimétrique. Cette technique permet d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur la nature et la quantité des groupements présents ou par exemple sur la nature des interactions d'une espèce adsorbée à la surface d'un carbone activé [67,68]. De par la présence importante de groupements oxygénés à la surface d'un carbone activé, les gaz majoritairement émis durant la désorption thermique sont principalement le dioxyde de carbone (CO₂), le monoxyde de carbone (CO) et la vapeur d'eau (H₂O) (Figure II.5 et Tableau II.7). Ces gaz sont facilement détectables par spectrométrie de masse à des valeurs respectives de m/z de 44, 28 et 18 g/mol. D'autres gaz peuvent être émis tels que le monoxyde d'azote (NO), le diazote (N₂), le dioxyde de soufre (SO₂) lorsque l'échantillon est dopé en azote ou en soufre. Le dioxyde de carbone se décompose à deux températures, caractéristiques de la présence d'entités chimiques différentes. En effet, les groupements carboxyliques se

décomposent thermiquement à faible température ($T < 430^{\circ}\text{C}$) tandis que les groupements anhydrides et lactones eux se décomposent à haute température ($430 - 630^{\circ}\text{C}$). De manière similaire, le monoxyde de carbone se décompose selon deux vagues bien distincts à 630 et 830°C correspondant à des groupements phénols, éthers et carbonyles (Tableau II.7, Figure II.5). En ce qui concerne la vapeur d'eau, un premier départ à faible température, correspondant généralement à la désorption d'eau physisorbée, peut être observée. À haute température, le départ d'eau peut provenir d'eau liée par liaisons hydrogène avec les groupements oxygénés de surface, de la désorption thermique correspondant à des groupements phénoliques ou des réactions de déshydratation de groupes carboxyliques pour donner des anhydrides d'acide carboxyliques [69-71].

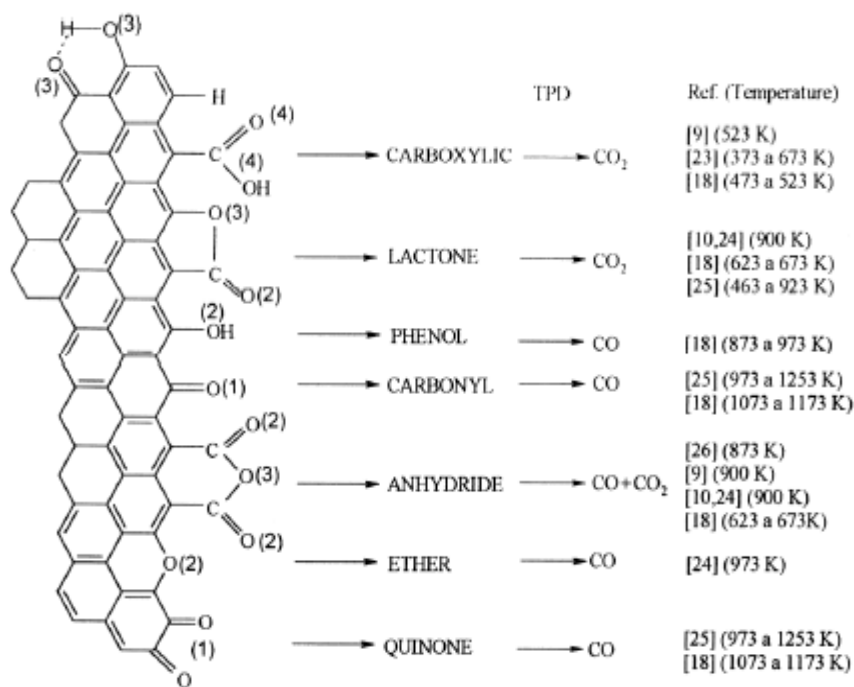


Figure II.4 : Groupes de surface d'un carbone activé et leurs produits de décompositions par DTP [72].

Tableau II.7 : Températures de décomposition des groupes de surface d'un carbone activé par DTP et gaz détectés [69].

Groupements de Surface	Dégagement gazeux	T décomposition (°C)
Acide Carboxyliques	CO ₂	200 – 250
Lactones	CO ₂	350 – 400
Phénols	CO	600 – 700
Carbonyles	CO	800 – 900
Anhydrides	CO + CO ₂	350 – 400
Ethers	CO	700
Quinones	CO	800 – 900

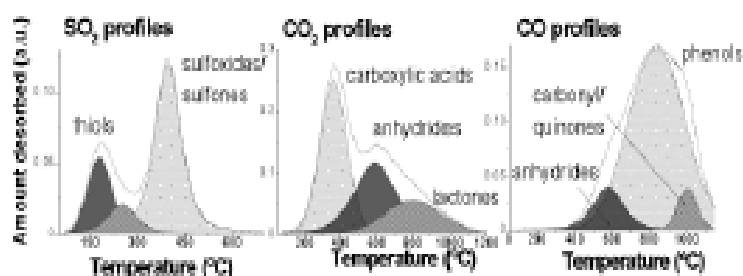


Figure II.5: Profils de dégagements gazeux pour le SO₂, le CO₂ et le CO et déconvolution des contributions (DTP) [73]

II.5. Procédure de test biologique [74]

Préparation d'un milieu liquide pour la culture en bouillon des microorganismes. Prélèvement de 20g d'eau peptonnée tamponnée sans indole (Buffered peptone water) pour un volume de 1000ml d'eau, préparation du milieu solide pour la culture en colonie des bactéries, prélèvement de 12g de Plat Count Agar (PCA) pour 500ml d'eau, agitation et chauffage jusqu'à la dissolution complète et laisser refroidir, stériliser dans l'autoclave à une température de 121°C pendant 15mn, racler la colonie de bactéries de la souche de culture pure et la placer dans un flacon de 250 ml contenant un milieu de culture liquide pour faire le bouillon de culture, repartir à un volume de 10 ml dans des éprouvettes selon le nombre désiré, tester en phase stationnaire pour voir l'inhibition, laisser incuber pendant 24h pour optimiser la prolifération des bactéries.

L'expérience a révélé que pour temps maximum de 4h et avec 1,5g ; le BI-CAa adsorbé totalement l'E. Coli qui était présent dans l'eau usée.

Le résultat du test montre l'efficacité des charbons actifs imprégnés de sel de métal $ZnCl_2$ à propriétés antiseptiques sur les bactéries de la famille des gram- et principalement sur E. coli.

Application biologique :

L'application antibactérienne :

L'étude de l'activité antibactérienne des différents complexes, a été effectuée au niveau de Laboratoire de biochimie, Université de M'sila. Les souches utilisées dans les tests font parties de deux groupes de microorganismes qui sont gram+, gram-. Ces dernières proviennent de l'American type Culture Collection. Escherichia coli et Bacillus cereus ATCC 10876, Staphylococcus aureus, Salmonella. La méthode utilisée c'est la diffusion sur milieu gélose.

Matériels :

- Disque stériles papier wattman
- Milieu gélose
- Suches asepté
- Pipette pasteur
- Boîtes de pétries
- Pince métallique
- Etuve
- Micropipettes
- L'eau physiologique

- Crayon
- Becbenson
- B -Mode opératoire :
- B-1-Préparation des disques:
 - On utilise le papier de Wattman coupé en disque de 6 mm
- B-2-Préparation de la souche du milieu:
 - Faire fondre le milieu Muller-Hinton (MH) dans un bain marie à 95°C
 - Verser respectivement la souche de milieu en suffusion dans des boites de pétrie de 3mm épaisseur.
 - Laisser refroidir et solidifier sur la paillasse.
- B-3-préparation de l'inculum:
 - -A partir d'une culture pure de 18 H sur milieu d'isolement d'une bactéries à étudier, racler à l'aide d'une anse de platine quelque colonie bien isolée et parfaitement identique
 - Agiter au vortex
 - La suspension bien homogénéisée et réglée à une opacité de densité optique qui doit être comprise entre 0,22 et 0,32 pour toutes les bactéries étudiées puis lecture à une longueur d'onde de 620 nm. Les valeurs comprises dans les intervalles cités ci-dessous correspondant à une concentration optimale de 10⁷-10⁸ germes/ml. Si une valeur trouvée à la première lecture n'est pas comprise dans l'intervalle, on ajuste soit en ajoutant de l'eau physiologique, si elle est supérieure à la valeur maximale doit être utilisé dans les 15 min qui suit sa préparation.
- B-4 Dépôt des disques :

On peut disposer les disques à 6mm dans les boites pétriesensemencées à l'aide d'une paire de pince stérile on peut également employer l'extrémité d'une aiguille stérile pour disposer les disques dans la boite.

 - mettre ensuite des puits sur les disques et on prélève 0,1g charbon actif pesé sur les puits.Mettre en contact le bouillon avec le charbon actif et placer à l'étuve à 37°C pour incubation.

II.6. Résultats de test biologique

Adjili et Reffas ont remarqué que les bactéries ne se développaient pas, alors qu'elles se trouvaient dans un milieu nutritif (figure II.6).

Le CAP60 a adsorbé totalement les bactéries qui étaient présentes dans le milieu gélose.

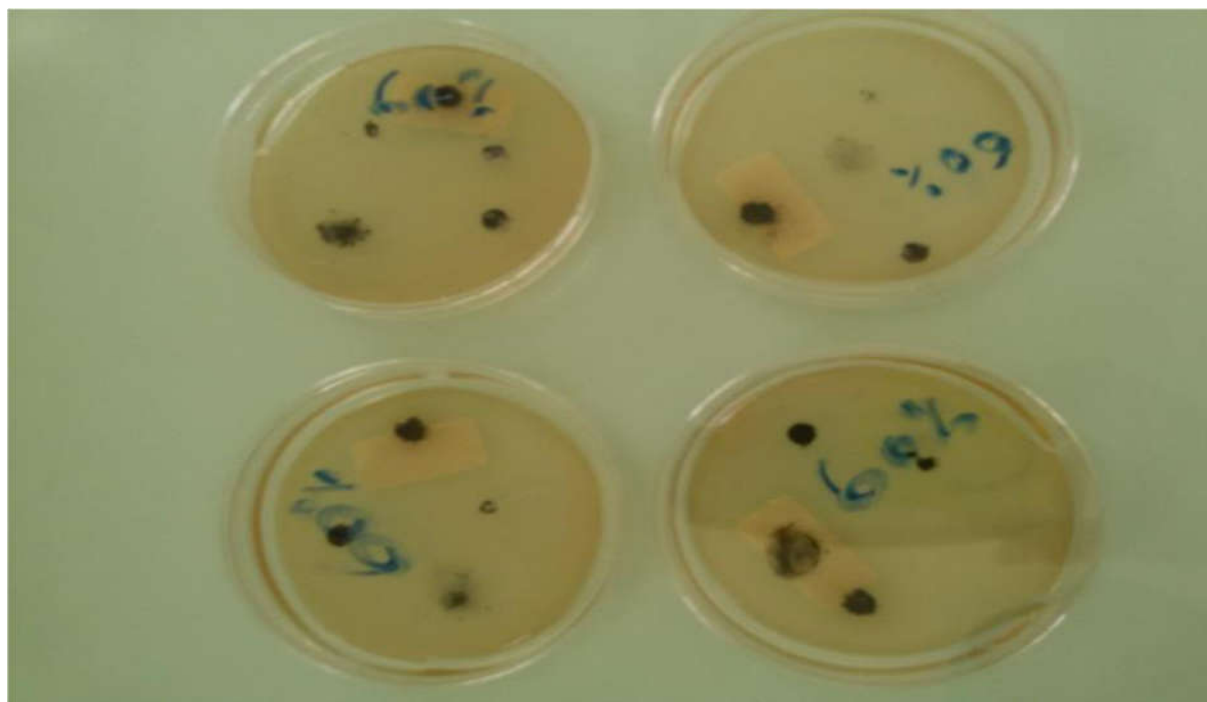


Figure II.6:Photo de Bactéries gram-, gram +après traitement [74]

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] Prabir B., (2013), Chapter 3 – Biomass Characteristics, Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction (Second Edition), Practical Design and Theory, page 47-86.
- [2] Gupta R. B., Demirbas A. Gasoline, Diesel, and Ethanol Biofuels from Grasses and Plants. Cambridge University Press, New York USA, 2010.
- [3] Miller B.B., Dugwell D.R., Kandiyoti R. Partitioning of trace elements during the combustion of coal and biomass in a suspension firing reactor. *Fuel*, 2002, 81, 159-171.
- [4] S D. B. MAAZOU et al. /*Int. J. Biol. Chem. Sci.* 11(6): 3050-3065, 2017.
- [5] Quaak P., Knoef H., Stassen H. Energy from Biomass: A Review of Combustion and Gasification Technologies. Edition the World Bank, Washington, USA, 1999.
- [6] Siedlecki M., De Jong W., Verkooijen A. H.M. Fluidized bed gasification as a mature and reliable technology for the production of bio-syngas and applied in the production of liquid transportation fuels—A review. *Energies*, 2011, 4, 389-434.
- [7] Niticharoenwong, B., Shotipruk, A., Mekasuwandumong. Oet. Characteristics of Activated Carbons Derived from Deoiled Ric Bran Residues. *Chemical Engineerin Communications*, 2013, vol.200, p.1309–1321.
- [8] SOME Seozoumé Evariste Mémoire de fin de cycle d'ingénierie Option Energie.
- [9] Slasli M. (2002). Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale; Thèse de Doctorat. Université de Neuchatel.
- [10] Baker, F.S M.C.E., Repik A.J., Tolles E.D., Active carbon, Kirk-Othmer Encyclopedias of Chemical Technology, 5th, ed. John Wiley & Sons 4, 741 (2001).
- [11] Allen, T., Particule size measurement. Ed. Chapman and Hall p 401 (1977).
- [12] Maazou B. D. S., Hima I. H., Malam A. M. M., Adamou Z. et Natatou I. (2017). Elimination du chrome par du charbon actif élaboré et caractérisé à partir de la coque du noyau de Balanites Aegyptiaca. *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 11(6) : 3050-3065.
- [13] Jean Francois MAREC : fabrication et caractérisation d'un charbon actif rustique issu de la biomasse ; Université de Technologie de Compiègne - option Génie des Procèdes Industriels– Année 1995/1996 ; (p 29 – 32).
- [14] Mamane O. S., Adamou Z., Ibrahim D., Ibrahim N. (2016). Préparation et caractérisation de charbon actif à base de coques de Balanites Eagyptiaca et de Zizyphus Mauritiana, *J. Soc. Ouest-Afr.Chim*, 041 : 59-67.
- [15] Kifiani Kia Mayeko, Mukana Wa Muanda: Adsorption de bleu de méthylène en solution aqueuse sur charbon actif obtenu a partir des sciures végétales ; *Revue Congolaise des Sciences Nucléaire*, Vol. 20 N°1/ 2 Juin-Décembre 2004.
- [16] Baccar R., Bouzid J., Feki M., Montiel A. (2009). Preparation of activated carbon from Tunisian olive waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 162: 1522-1529.
- [17] Alaya M.N., Hourieh M.A., Youssef A.M., El-Sejarah F. (2000). Adsorption properties of activated carbons prepared from olive stones by chemical and physical activation. *Adsorption Science & Technology*, 18: 27
- [18] Petrov N., Budinova T., Razvigorova M., Parra J., Galiatsatou P. (2008). Conversion of olive wastes to volatiles and carbon adsorbents. *Biomass and Bioenergy*, 32: 1303-1310.
- [19] Kaouah F., Boumaza S., Berrama T., Trari M., Bendjama Z. (2013). Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H₃PO₄ for the removal of Basic Red 46. *Journal of Cleaner Production*, 54: 296-306.

- [20]Weber, W.J., Morris, J.C., Kinetics of adsorption of carbon from solutions, J. Sanit, Eng, Div, Amer, Soc,Civ, Eng, 89, 31-63 (1963).
- [21]Low, M.J. D., Kinetics of Chemisorptions of Gases on Solids, Chem., Rev, 60, 267 (1960).
- [22]S. Brunauer S., P.H. Emmett, E.J. Teller, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309.
- [23]F. Stoeckli, T.A. Centeno, Carbon, 2005, 43, 1184.
- [24]F. Stoeckli,, D. Huguenin, P. Rebstein, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1991, 87, 1233.
- [25]B.P. Bering, N.N. Dubinin, V.V. Serpinski, J. Colloid Interface Sci., 1972, 39, 185.
- [26] M.M. Dubinin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1981, 9, 1.
- [27] J. Choma, Polish J. Chem., 1983, 57, 507.
- [28]H. Jankowska, A. Swiatkowsky, J. Choma, Active Carbon, Ellis Horwood, LTD, 1991.
- [29] Thèse Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif Catherine AYRAL Le 23 avril 2009.
- [30] S. M. Monacha et al. Porous carbon, vol 28, 2003, pp 335- 348.
- [31] De Oliveira, R., et al., Measurement of the nanoscale roughness by atomic forcemicroscopy: basic principles and applications, in Atomic force microscopy-imaging,measuring and manipulating surfaces at the atomic scale. 2012, InTech.
- [32]. Rahman, N., et al., Selective Cu (II) adsorption from aqueous solutions including Cu(II), Co (II), and Ni (II) by modified acrylic acid graffled PET film. ISRN PolymerScience, 2013. Vol. 2013.
- [33]OMLIN Julien, Lydie Chasaux, « Évaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines », Rapport de projet ; Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2010.
- [34] Thèse Elimination du chrome hexavalent Par adsorption sur le charbon actif obtenu à partir de liège.
- [35] Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. ViroteBoonamnuayvitayaa, *, SrisudaSae-ungb, WiwutTanthapanichakoonc. s.l.Department of Chemical Engineering.
- [36] Thèse Etude comparative entre un adsorbant utilisé à la station de traitement des eaux de Taksebt et des adsorbants préparés à base de grignon d'olive.
- [37] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron 31 (1980) 385-427.
- [38] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraj. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. Journal of EnvironmentalChemical Engineering, 1 (2013) 629–641.
- [39] S. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, J.-J. Ehrhardt, S. Gaspard. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetver roots activated carbon prepared by chemical activation. J. of Hazard. Mater. 165 (2009) 1029-1039.
- [40] Boehm, H.P, 1966, Chemical Identification of Surface Groups, Advances in Catalysis. Eley, DD, Pines, H,Weisz, PB, eds. Academic Press, New York, 16,179-274.
- [41] Boehm, H.P, Diehl, E, Heck, W, 1965, Proc. 2nd London Carbon & Graphit Conference.
- [42] Leon y Leon, C,Radovic, L.R, 1994, Chemistry and physics of carbon. Thrower PA,ed.Marcel Dekker New York, 24, 213.
- [43] Boehm, H.P, 1990, High Temperatures High Pressures, 22, 275.
- [44] Ehrburger, P,Vix-Guterl, C, 2001, Surface properties of carbons for advanced carbon based composites, in Design and control of structure of advanced carbon materials for enhanced performance. Rand B, Appleyard S.P, Yardim M.Y, eds. Kluwer Academic Publishers, E374, 85.
- [45]Papirer, E,Dentzer, J, Sheng, Li,Donnet, J.B, 1991, Surface groups on nitric acidoxidized carbon black samples determined by chemical and thermo desorption analyses, Carbon,29 (1), 69-72.

- [46] Fabrication et caractérisation des carbones activés à partir d'une coquille d'amande et leur adsorption des colorants, Mémoire présenté pour l'obtention Du diplôme de Master Académique, Elguerri Bakhti M et Debabi Said.
- [47] Dabrowski A., Podkoscielny P., Hubicki Z., Barczak M. (2005). Adsorption of phenol compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere*, 58, 1049-1070. Phenol.
- [48] Terzyk A.P. (2003). Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 268, 301-329.
- [49] Miyah Y., Idrissi M., Zerrouq F., J. Mater. Environ. Sci. 6 (3) (2015) 699-712.
- [50] Analyse structurale et chimique des matériaux.-P. Eberhart, édition. Dunod (Paris), 1997
- [51] Caractérisation expérimentale des matériaux – II, J.-L. Martin et A. George, vol. 3 de *Traité des matériaux*. Éd. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (Lausanne), 1998.
- [52] X-ray fluorescence spectrometry 2nd ed. R. Jenkins, vol. 152 in *Chemical Analysis: A series of monographs on analytical chemistry and its applications* (J. D. Winefordner editor) Éd. Wiley Interscience, 1999.
- [53] Thèse Biomatériaux hybrides : Tissu de fibres de carbone / Phosphates de calcium Synthèse, Caractérisation et Biocompatibilité Quentin PICARD
- [54] Sunanda, Tiwari D. P., Sharma D. N., Raunija Thakur Sudesh Kumar. (2013). Sapindus based activated carbon by chemical activation. *Research Journal of Material Sciences*, 1: 9-15
- [55] Soleimani M., Kaghazchi T. (2008). Activated hard shell of apricot stones: a promising adsorbent in gold recovery. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16: 112-118.
- [56] Shrestha Rajeshwar M., Yadav Amar P., Pokharel Bhadra P., Pradhananga Raja Ram. (2012). Preparation and characterization of activated carbon from lapsi (*Choerospondias axillaris*) seed stone by chemical activation with phosphoric acid. *Research Journal of Chemical Sciences*, 2: 80-86.
- [57] Al-Agha W.A. (2015). Utilization of agricultural waste for activated carbon preparation and application for water treatment in Gaza strip, Palestine. Master en « *Water and Environmental Sciences* », Al-Azhar University, Gaza, 94 p.
- [58] Thomas M., Patel S.P., Patel A.V., Patel J.V. (2017). A comparative study on the efficiency of KOH and H₃PO₄ impregnated jackfruit leaf based carbon as adsorbent for removal of Cr (VI) from its aqueous solution. *International Journal of Engineering Trends and Technology*, 45: 176-182.
- [59] Ouedrhiri et al. Préparation, caractérisation et évaluation des charbons actifs à partir des coques d'olives. *Rev. Mar. Sci. Agron. Vét.* (2018) 6 (3):362-373.
- [60] S. GUEU, *J. Applied Sci.*, 06 (13) (2006) 2789 – 2793
- [61] PINTA .M, BOURDOU .B, ROUSSELET.F. Spectrophotométrie d'absorption atomique .Paris : Masson et Arston .1980, p.478.
- [62] Zawadzki, J, 1988, *Chemistry and physics of carbon*. Thrower PA, ed. Marcel Dekker New York, 21, 147.
- [63] Ishizaki, C, Marti, I, 1981, *Surface oxide structures on a commercial activated carbon*, *Carbon*, 19 (6), 409-412.
- [64] Papirer, E, Guyon, E, Perol, N, 1978, *Contribution to the study of the surface groups on carbons—II: Spectroscopic methods*, *Carbon*, 16 (2), 133-140.
- [65] Driel, J.V, 1983, *Activated carbon -a fascinating material*. Capelle A, de Vooy F, eds. Amersfoort Norit.
- [66] Pereira, M.F.R, Órfão, J.J.M, Figueiredo, J.L, *Les charbons actifs dans le traitement des eaux*, Presses universitaires de Franche-Comté, Université de Franche-Comté, 2007, Chapitre 7, p 279.

- [67] Castillejos-López E, Nevskaia DM, Munoz V, Guerrero-Ruiz A. On the interactions of phenol, aniline and p-nitrophenol on activated carbon surfaces as detected by TPD. *Carbon*. Mai 2008; 46(6):870-5.
- [68] Pastrana-Martínez LM, Lopez-Ramón MV, Moreno-Castilla C. Adsorption and thermal desorption of the herbicide fluroxypyr on activated carbon fibers and cloth at different pH values. *J Colloid Interface Sci*. 1 mars 2009; 331(1):2-7.
- [69] Bandosz TJ, Ania CO. Surface chemistry of activated carbons and its characterization. *Acta Carbon Surf Environ Remediate*. 2006; 159-229.
- [70] Salame II, Bandosz TJ. Surface Chemistry of Activated Carbons: Combining the Results of Temperature-Programmed Desorption, Boehm, and Potentiometric Titrations. *J Colloid Interface Sci*. 1 août 2001; 240(1):252-8.
- [71] Gorgulho HF, Mesquita JP, Gonçalves F, Pereira MFR, Figueiredo JL. Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. *Carbon*. Oct 2008; 46(12):1544-55.
- [72] Figueiredo J., Pereira MF, Freitas MM, Órfão JJ. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*. 1999; 37(9):1379-89.
- [73] Rufford TE, Zhu J, Hulicova-Jurcakova D. Green carbon materials advances and applications. Pan Stanford Publishing. 2014.
- [74] Adjili Bouchera, Fabrication, caractérisation et test biologique de charbon actif médical à base de matière végétale, mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de master académique, 2019.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail bibliographique nous a permis de comprendre les méthodes d'élaboration, caractérisation des charbons actifs et leurs utilisations ainsi que le phénomène d'adsorption.

La première partie de l'étude bibliographique consiste à transformer le précurseur (la biomasse) en charbon actif. La connaissance du matériau utilisé est d'une grande importance pour les études expérimentales. Dans ce sens, on a élaboré une synthèse bibliographique approfondie qui a permis de bien mener cette investigation. Les recherches bibliographiques effectuées ont montré diverses méthodes de synthèse des charbons actifs mises en évidence par les différents procédés d'activation :

- Une méthode de fabrication par activation thermochimique caractérisée par une première phase d'imprégnation des matières premières avec des agents antiseptiques ($ZnCl_2$, $AgNO_3$) pour produire un charbon actif à propriétés antiseptiques sur les bactéries (par exemple, *E. coli*), une seconde phase de carbonisation sous un flux de gaz inerte à des températures de l'ordre de 400 à 600°C ;
- L'imprégnation chimique des précurseurs permet un accroissement de la surface spécifique du charbon actif.
- Une méthode de fabrication par activation thermophysique, caractérisée par une double phase de carbonisation sous flux de gaz inerte ; la première étape s'effectue à des températures modérées (environ 500 à 600°C) et la deuxième est menée avec de fortes températures (environ 900 à 1100°C).

Il ressort aussi des recherches bibliographiques étudiées l'adsorption et l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption.

Il est aussi apparu au cours des recherches bibliographiques effectuées que les capacités d'adsorption des charbons actifs sont fonction de l'espèce végétale d'origine et d'autre part, de l'encombrement stérique des molécules à adsorber. La caractérisation des principales propriétés adsorbantes des charbons actifs se fait en termes de surface spécifique et la porosité. Pour ce faire, la méthode BET (analyse par adsorption/désorption de N_2 à 77K, l'indice d'iode et le bleu de méthylène sont les différents tests qui sont d'usage dans de nombreux procédés pour l'analyse texturale et la détermination de capacités adsorbantes des charbons actifs. Le

CONCLUSION GENERALE

charbon ayant la plus grande capacité d'adsorption, à cause d'une structure microporeuse fine trop développée.

L'étude bibliographique aux différents analyses de la biomasse montre les principaux éléments chimiques constituant la biomasse tel que : le carbone, l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le soufre, l'humidité et les cendres.

D'après la bibliographie l'analyse de la surface de matières carbonées faites par l'utilisation des méthodes des caractérisations chimiques suivantes :

pH des charbons actifs, pH du point de charge nulle (pH_{PZC}), méthode de BOHEM, analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF).

D'après des travaux antérieurs, le titrage sélectif de BOHEM et l'analyse de l'infrarouge ont montré la présence de divers groupes fonctionnels sur la surface des charbons actifs.

D'après des travaux antérieurs également la capacité d'adsorption du phénol sur les charbons actifs dépend du degré d'activation des charbons actifs, des fonctions de surface de ces matériaux, du pH et de la température.

La caractérisation par XPS et TPD des travaux antérieurs confirment l'analyse chimique élémentaire sur la surface d'une matière carbonée. Ainsi un charbon actif de rapport d'imprégnation relativement faible le CAP60 est testé par Adjili et Reffas sur des bactéries Gram- et Gram+. Les résultats obtenus ont montré que le charbon actif CAP60 à base de *Bunium incassatum* imprégnées de chlorure de zinc a de meilleure action de dévitalisation et d'adsorption des bactéries. Nous avons conclu que ce charbon actif CAP60 a des propriétés antiseptiques. Les charbons actifs simples présentent des performances limitées lorsqu'il s'agit de dépolluer les eaux chargées de bactéries. D'où l'intérêt de l'utilisation des charbons actifs à propriétés antiseptiques, composés carbonés issus de transformation thermo-chimique de biomasses imprégnées de sels de métaux tels que $ZnCl_2$ et $AgNO_3$ reconnus pour leurs propriétés antiseptiques.

Résumé

Les charbons actifs sont des matériaux carbonés solides obtenus par pyrolyse de biomasses, qui subissent une oxydation contrôlée appelée activation qui leur confère une structure poreuse interne très développée. Cette porosité leur confère un haut pouvoir adsorbant de gaz, de vapeur, et de certains liquides. Les charbons actifs sont synthétisés sous deux modes d'activation, une activation thermophysique et une activation thermochimique. L'activation thermophysique est un procédé entièrement thermique et consiste en une double carbonisation alors que l'activation thermochimique comporte une première phase d'imprégnation chimique avec des agents activateurs déshydratants et une seconde phase de carbonisation ou les deux à la fois. Dans des études bibliographiques la fabrication consiste à utiliser des matières premières accessibles au moindre coût pour la production de charbons actifs ayant des propriétés adsorbantes. Le pouvoir adsorbant des charbons actifs est caractérisé dans des travaux anciens et récents par la surface spécifique totale (S_{BET}), l'indice iode, l'indice de bleu de méthylène, test de phénol, analyse des fonctions de surface par titrage sélectif de BOHEM et points isoélectriques (pH_{pzc}). Une caractérisation des charbons actifs par les méthodes analytiques de routine à savoir : analyse élémentaire, analyses des éléments par des rayons X, microscopie électronique à balayage et la spectroscopie infra rouge (IRTF), XPS et TPD. Dans cette étude bibliographique on a trouvé que des résultats obtenus à partir des travaux antérieurs ont montré que le charbon actif CAP60 de rapport d'imprégnation relativement faible à base de *Bunium incassatum* imprégnées de chlorure de zinc a de meilleure action de dévitalisation et d'adsorption de bactérie Gram- et Gram+. Nous avons conclu que ce charbon actif CAP60 a des propriétés antiseptiques.

Mots clés: Biomasse ; Charbons actifs antiseptiques de $ZnCl_2$; Chimie de surface ; Porosité ; Test biologique.

Abstract

Activated carbons are solid carbonaceous materials obtained by pyrolysis of biomasses, which undergo a controlled oxidation called activation which gives them a highly developed internal porous structure. This porosity gives them a high adsorbing power of gas, vapor, and certain liquids. Activated carbons are synthesized under two modes of activation, thermophysical activation and thermochemical activation. Thermophysical activation is a fully thermal process and consists of double carbonization while thermochemical activation involves a first phase of chemical impregnation with dehydrating activating agents and a second phase of carbonization or both at the same time. In bibliographical studies, the manufacture consists in using raw materials accessible at the lowest cost for the production of activated carbon having adsorbent properties. The adsorbing power of activated carbons is characterized in old and recent works by the total specific surface area (S_{BET}), the iodine index, the methylene blue index, phenol test, analysis of surface functions by selective titration of BOHEM and isoelectric points (pH_{pzc}). A characterization of activated carbons by routine analytical methods to know: elemental analysis, analysis of elements by X-rays, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy (FTIR), XPS and TPD. In this bibliographic study it was found that results obtained from previous works showed that the activated carbon CAP60 of relatively low impregnation ratio based on *Bunium crassatum* impregnated with zinc chloride has better devitalization and adsorption action of Gram- and Gram+ bacteria. We concluded that this CAP60 activated carbon has antiseptic properties.

Keywords: Biomass; $ZnCl_2$ antiseptic activated carbons; Surface chemistry; Porosity; Biological test.

ملخص

الفحوم المنشطة (الفعالة) عبارة عن مواد فحمية صلبة يتم الحصول عليها عن طريق الانحلال الحراري للكتل الحيوية (Biomasses)، والتي تخضع لأكسدة محكمة (controlée) تسمى التنشيط والتي تمنحها بنية مسامية داخلية كبيرة للغاية. تمنحهم هذه المسامية قوة امتزاز عالية للغاز والبخار وبعض السوائل. يتم اصطناع الفحم المنشط (الفعال) بطريقتين من التنشيط، التنشيط الفيزيائي الحراري والتفعيل الكيميائي الحراري. التنشيط الفيزيائي الحراري هو عملية حرارية بالكامل ويتكون من تفحيم مزدوج بينما يتضمن التنشيط الكيميائي الحراري مرحلة أولى من التبلل (التشريب) الكيميائي بعوامل منشطة نازعة للماء ومرحلة ثانية من التفحم أو كليهما في نفس الوقت. في الدراسات الببليوغرافية، يتكون التصنيع من استخدام المواد الخام التي يمكن الوصول إليها بأقل تكلفة لإنتاج الفحم المنشط ذي الخصائص الممتازة. ميزت قوة الامتزاز للفحوم المنشطة في الأعمال القديمة والحديثة بالمساحة النوعية الكلية (SBET) ومؤشر اليود ومؤشر المثيلين الأزرق و اختبار الفينول وتحليل وظائف السطح بواسطة المعايير الانتقائية لبوهم (BOHEM) والنقاط المتساوية كهربائياً (PHpzc). تتميز الفحوم المنشطة بالطرق التحليلية الروتينية وهي: تحليل العناصر بالأشعة السينية، الفحص المجهر الإلكتروني الماسح والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IRTF)، XPS و TPD. في هذه الدراسة الببليوغرافية، وجدنا أن النتائج التي تم الحصول عليها من الأعمال السابقة أظهرت أن الفحم المنشط CAP60 بنسبة تبلل (تشريب) منخفضة نسبياً على أساس Buniumincrassatum المبلل (المشرب) بكلوريد الزنك له تأثير أفضل على الامتزاز وإبطال مفعول البكتيريا Gram- و Gram+. خلصنا إلى أن هذا الكربون المنشط CAP60 له خصائص مطهرة.

الكلمات المفتاحية: الكتلة الحيوية (Biomasse)؛ الفحم المنشط المطهر ب $ZnCl_2$ ؛ كيمياء السطح؛ المسامية؛ اختبار بيولوجي.