

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF- M'SILA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° :/2019



DOMAINE: Science de Matière

FILIERE: Chimie

OPTION: Chimie pharmaceutique

Mémoire
présenté pour l'obtention Du
diplôme de Master Académique

Présenté Par: M^{elle}. Adjili Bouchera

Thème

**FABRICATION ET CARACTERISATION ET
TEST BIOLOGIQUE DE CHARBON ACTIF
MEDICAL A BASE DE MATIERE
VEGITALE**

Soutenu le: 11/09/2019

Soutenu devant le jury composé de:

Mr. MERTATE .F

Université de M'sila

Président

Mr. REFFAS. A

Université de M'sila

Rapporteur

Mr. GEMECH. A

Université de M'sila

Examineur

Année universitaire: 2018/2019

Dédicaces

*Je dédie ce travail à ma mère et mon père
défunt*

A mes frères et sœurs,

Merci pour tout.

REMERCIEMENTS

Avant tout, je remercie Dieu pour tout le courage et la force qu'il m'a donné pour faire
ce travail

Je remercie sincèrement mon encadreur Rafess Abdbaki, le soutien qui
m'ont apporté tout au long de la préparation de mon mémoire de fin de
cycle.

Je remercie tout l'ensemble du groupe du Laboratoire Chimie physique
Biologie pour leur collaboration franche durant tous mes travaux ;

Je remercie également tous mes camarades stagiaires qui étaient là dans le
cadre de leur stage auxquels j'ai eu recours à certain moment pour des
compléments d'informations.

Enfin je remercie ma famille et tous les amis qui m'ont soutenu tout au long
de cette épreuve.

Liste des figures

Figure I.1 : Charbon actif	3
Figure I.2 : formation du charbon	4
Figure I.3 : charbon actif en extrude	5
Figure I.4: charbon actif en poudre	5
Figure I.5: charbon actif en grain	5
Figure I.6: Structures des pores du charbon actif.....	7
Figure I.7: Les étapes de fabrication du charbon actif	16
Figure I.8: Quelques familles de bactéries	21
Figure. I.9.Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	23
Figure I.10 Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles et al (1960).....	25
Figure II.1: Biomasse utilisé pour la fabrication de nos charbons actifs	28
Figure III.1: Évolution du pH final en fonction du pH initial	40
Figure III.2: Spectres de IR TF de charbons actifs : CAP60, CAP100 et CAP150	44
Figure III.3 : pertes de masse (%) en fonction de la température (°C) obtenue par ATG sous atmosphère d'azote pour les charbons actifs CAP60 et CAP100.	46
Figure III.4: Surface spécifique de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par quatre charbons actifs.	48
Figure III.5: : Photo Bactéries gram- , gram +après traitement	49

Liste des tableaux

Tableau I.1. Avantages et inconvénients du charbon actif en poudre	13
Tableau II.1 : Quelques caractéristiques de <i>Bunium incrassatum</i>	19
Tableau II.2: Les rapports d'imprégnation de la biomasse (matière végétale)	27
Tableau II.3: Principale caractéristique physico-chimique du BM	29
Tableau III. 1: Valeurs de la quantité d'iode adsorbée par les charbons actifs	33
Tableau III.2: Les valeurs de pH du point de charge nulle (pH_{pzc}) des charbons actifs.	38
Tableau III.4: Paramètres de Langmuir pour une modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par quatre charbons actifs.	39

LISTE DES ABREVIATIONS

CA : *Charbon Actif*

CAP: *Charbon Actif en Poudre*

CAPA : *Charbon Actif à Propriétés Antiseptiques*

BM: *Bleu de Méthylène*

CABI: *Charbon Actif à partir *Bunium incrassatum**

UV: *Ultraviolet*

IRTF: *InfraRouge à transformée de Fourier*

ATG: *Analyse Thermo-Gravimétrique*

Sommaire

Liste des figures	I
Liste des tableaux	II
Abréviation.....	III
Introduction générale.....	1

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. 1. Charbon actif antiseptique:	3
I.2.1. Définitions :	3
I.3. Origine de charbon:.....	4
I.4. Propriétés	6
III.4.1. Le volume poreux et la taille des pores.....	6
I.4.2. Porosité du CA	6
I.4.3. Le degré d'activation	7
I.4.4. Surface spécifique	7
I.4.5. Les caractéristiques physiques	7
I.4.6. La granulométrie	7
I.4.7. La dureté	8
I.4.8. La masse volumique	8
I.4.9. Le taux de cendre	8
I.4.10. Les fonctions de surface.....	8
I.5. Les caractéristiques chimiques	9
I.5.1. Les différents types de charbons	9
I.5.1.1. Les charbons de type L	9
I.5.1.1. Les charbons de type H.....	9
I.6. Qualité et performances [13].....	9
I.6.1. Le taux d'humidité	9
I.6.2. L'indice d'iode.....	9
I.6.3. L'indice de bleu de méthylène	9
I.7. Utilisations	10
I.7.1. Filtration.....	10
I.7.2. Chimie.....	10
I.7.3. Industrie	11

I.7.4. Autres utilisations	11
I.7.5. Alimentation	11
I.8. Les avantage <i>et les inconvénients</i> du charbon actif en poudre	13
I.9. Les avantage <i>et les inconvénients</i> du charbon actif en grain	14
I10. Fabrication de charbon actif.....	15
I.10.1. Etape de calcination	16
I.10.2.l'activation chimique	17
III.3. Les précurseurs utilisés pour la fabrication de charbon actif	18
II.3.2.1. La thermogravimétrie	19
I.12.2.Spectroscopie infrarouge(IR):.....	19
I.12.2.1.Définition:	19
I.12.2.2.Application:.....	20
III.3) Tests au CA antiseptiques sur des échantillons d'eau polluée de bactéries.....	21
III.3.1) Généralités	21
II.3.2) Quelques familles de bactéries:.....	21
I.14.Adsorption	21
I.14.1 Introduction.....	21
I.14.2 Types d'adsorption	21
I.14.2.1 Adsorption physique	21
I.14.2.2 Adsorption chimique.....	21
I.14.3 Mécanisme d'adsorption.....	21
I.14.4 Principaux facteurs influençant sur l'adsorption	22
I.14.4.1 La température	22
I.14.4.2 La natures de l'adsorbant.....	22
I.14.4.3 La Natures de l'adsorbât	22
I.14.4.4 La Surface spécifique.....	22
I.14.4.5 Le Ph	23
I.14.4.6 Polarité	23
I.14.5 Isothermes d'adsorption.....	23
I.14.5.1 Classification des isothermes d'adsorption dans la phase liquide.....	24
I.14.5.2 Modélisation de l'équation d'adsorption	25

CHAPITRE II

MATERIEL ET METHODES

II.1. Origine de matériaux brut:.....	27
II.2. Préparation de la biomasse:	29
II.3. Activation avec le chlorure de zinc:	29
II.4. Caractérisation physico-chimiques des charbons actifs:	30
II.4.1. Indice d'iode	30
II.4.2. Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc})	31
II.4.3. Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm	32
II.4.4. Analyse Thermogravimétrique (ATG)	32
II.4.5. Analyse par spectrométrie infrarouge.....	32
II.4.6. Test au bleu de méthylène :	33
II.4.6. Procédure de test biologique:	34
Matériels :.....	35

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Caractérisation physico-chimiques des charbons actifs:.....	38
III.1.1. Indice d'iode	38
III.1.2. Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc})	38
III.1.3. Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm	41
III.1.4. Etude par spectrométrie infrarouge	41
III.1.4. Etude par analyse thermogravimétrique (ATG)	45
III.1.4. test biologique:	49
Conclusion générale	51
Références Bibliographiques	53
Résumé	

introduction générale

Introduction :

Introduction :

Les hommes et les plantes ont une histoire commune qui remonte à l'aube des temps. Depuis son apparition sur terre, il y a 4 millions d'années, l'homme n'a cessé de s'adapter à son environnement et de l'utiliser pour assurer sa survie. L'intérêt mondial croissant porté à la préservation de l'environnement des déchets solides induits par les différentes activités et transformations humaines, a suscité l'attention des industriels à trouver les moyens techniques pour réduire sinon valoriser ces déchets. Pour le cas des résidus lignocellulosiques : noyaux d'olive, de pêche, les coques d'amandes, etc..', les fabricants ont trouvé des applications dans la production de charbons actifs [1].

Les propriétés texturales des charbons activés dépendent du matériau de départ, et de la méthode de préparation. La production de charbon actif peut être par activation physique ou chimique. Dans l'activation physique le matériau est carbonisé sous atmosphère inerte puis à haute température en utilisant de la vapeur ou du dioxyde de carbone. L'activation chimique peut être réalisée en une seule étape en effectuant la décomposition thermique de la matière première avec des tels agents activant comme $ZnCl_2$ [2], KOH [3], H_3PO_4 [4] et HNO_3 [5]... L'activation chimique est préférée par rapport à l'activation physique en raison du rendement, de la simplicité, de la température et du temps d'activation plus courts, et du bon développement de la structure poreuse, Les carbones activés peuvent être produits à partir de différentes ressources [6], tels que déchets aux thé [7], Coquille de gland [8] .,

Le charbon actif est l'un des adsorbants les plus utilisés. Les systèmes d'adsorption impliquant le charbon actif ont gagné en importance au cours des dernières décennies [9], est un matériau carboné poreux qui possède une capacité d'adsorption élevée et qui est largement utilisé comme adsorbant dans la purification des liquides et des gaz et également comme catalyseur et support du catalyseur. Les capacités d'adsorption des charbons actifs dépendent fortement de leur porosité et de leur surface spécifique [10].

L'objet de ce travail est la fabrication et la caractérisation des charbons actifs à partir de matière végétale *Bunium incrassatum*. Cette dernière à été activé thermochimiquement en présence de chlorure zinc ($ZnCl_2$) comme agent activant. L'influence de la concentration de l'agent d'activation sur les caractéristiques les carbones activés fabriqués à été étudiée.

Le travail présenté dans ce mémoire est reparti en trois chapitres :

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

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude expérimentale concernant la fabrication et la caractérisation de nos charbons actifs obtenus en déterminant leurs porosités et surfaces spécifiques

Introduction :

par les méthodes de test de BM et de l'indice d'iode) ainsi que l'étude de la chimie de surface par IRTF et titrage de Boehm et ensuite un test biologique.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats et leurs discussions.

A la fin se trouve une conclusion générale mentionnant les résultats discutés.

CHAPITRE I

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

Etude bibliographique

I.1. Généralité sur charbon:

il existe plusieurs types d'adsorbants tels les argiles, les apatites, la silice, l'alumine, les zéolithe [11].et quelques roches [12].; mais le charbon actif reste de loin le plus utilisé dans l'industrielle.

Le charbon est historiquement parlant, le premier matériau adsorbant, il a été utilisé depuis des milliers d'années pour améliorer le goût de l'eau et pour en enlever les odeurs désagréables. Mais les premières applications industrielles ont vu le jour à la fin du dix-huitième siècle dans l'industrie de la canne à sucre. Ainsi, l'usage du charbon dans l'industrie du sucre se développa donnant naissance à une industrie nouvelle. On avait remarqué également dans les tanneries que le noir animal avait une propriété décolorante très marquée.

I.1.1.Définition

Le **charbon actif** (ou activated carbon) ou encore **charbon activé** est une poudre noire, légère, constituée essentiellement de matière carbonée à structure microporeuse (figure I.2). C'est, en fait, une sorte de charbon de bois présentant une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant



FigureI.1 : Charbon actif

Le charbon actif est disponible sous **trois** formes différentes: en **poudre** ou en **granulé** ou **extrude**

I.1. 2. Charbon actif antiseptique:

I.1.2. 1.Définitions :

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) les 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 colorée 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*. [13].

I.2. Origine de charbon:

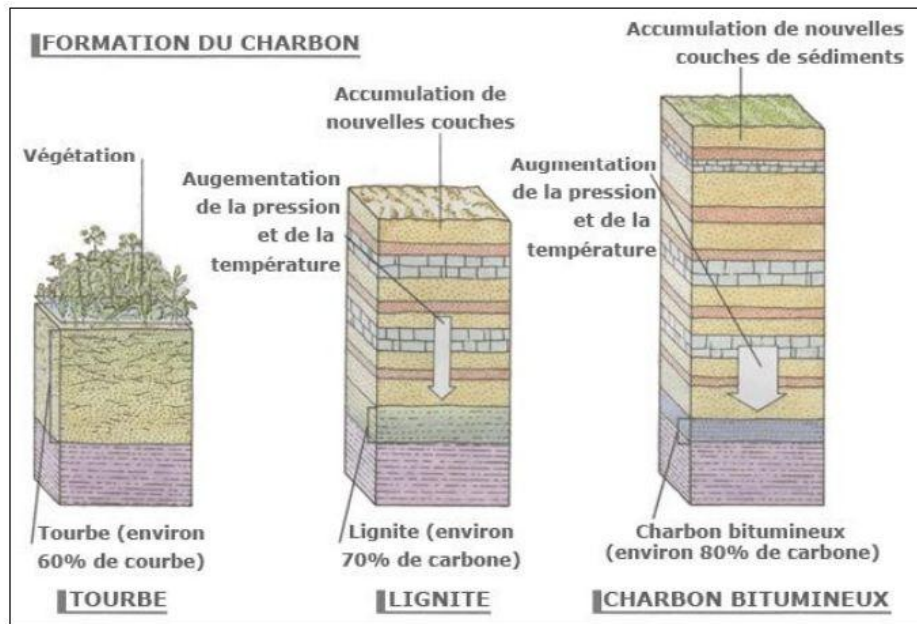


Figure I.2 : formation du charbon [14]

Au cours de plusieurs millions d'années, l'accumulation et la sédimentation de débris végétaux dans un environnement de type tourbière provoque une modification graduelle des conditions de température, de pression et d'oxydoréduction dans la couche de charbon qui conduit, par carbonisation, à la formation de composés de plus en plus riches en carbone : la tourbe (50 à 55 %), le lignite (55 à 75 %), la houille (75 à 90 %) et l'antracite (> 90 %) (figure I.2). La formation des plus importants gisements de charbon commença au carbonifère, environ de -360 à -295 Ma. Dans son appellation courante, le terme désigne généralement la houille. Autrefois, il était appelé charbon de terre en opposition au charbon de bois.

I.3. Les différentes formes du charbon actif

Les formes du charbon actif les plus utilisés sont :

I.3.1. Le charbon actif extrudé

Le charbon actif extrudé est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0,8 mm à 5 mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa

faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [15].

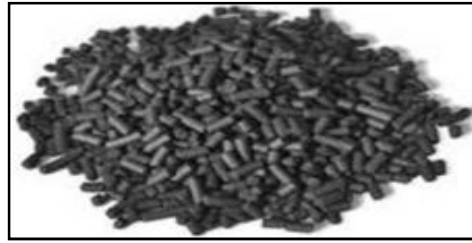


Figure I.3 : charbon actif en extrude [15].

I.3.2. Les charbons actifs en poudre

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 μm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide [15]



Figure I.4: charbon actif en poudre[15]

I.3.2. Le charbon actif engrain

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1mm, un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption [15].



Figure I.5: charbon actif en grain[15]

I.4. Propriétés

La surface développée par le charbon actif est énorme : un gramme de charbon actif a une surface spécifique comprise entre 400 et 2 500 m². Il est hydrophobe.

L'adsorption des gaz nécessite des pores de 1 à 2 nm, alors que des pores de 2 à 10 nm suffisent pour l'adsorption des liquides.

Cette poudre de charbon actif (comme tout charbon de bois) est très salissante.

Un charbon actif est un matériau poreux, c'est-à-dire qu'il possède des cavités ou des canaux, appelés pores, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique.

Un pore est par définition une cavité plus profonde que large qui existe dans un grain de matière. L'étendue de l'interface existant entre un solide poreux et une phase fluide doit tenir compte de l'aire latérale de tous les pores appelée surface interne par opposition à la surface externe qui est l'enveloppe des particules. La somme de la surface externe et de la surface interne est la surface totale.

Plusieurs paramètres permettent de caractériser un charbon actif.

I.4.1. Le volume poreux et la taille des pores [16]

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée, supposée liquide, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert débouche à la surface du grain et est donc accessible au fluide.

Ce volume poreux est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte. Il est habituellement exprimé en centimètres cube par gramme d'adsorbant.

Selon la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes (voir figures I.3, I.4 et I.5):

- (a) les pores de largeur excédant 50nm appelés macropores.
- (b) les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés mésopores.
- (c) les pores de largeur inférieure à 2 nm appelés micropores (ou nanopores).

A partir du CA obtenu, on détermine les différentes porosités tels que les microporeux, les méso poreux ou les macroporeux [17].

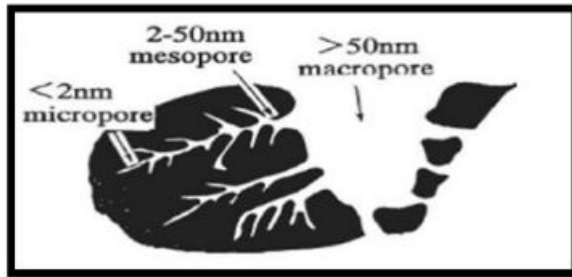


Figure I.6: Structures des pores du charbon actif

Le charbon actif est caractérisé par un vaste système de pores de taille moléculaire dont la surface interne varie de 400 m²/g à plus de 2000 m²/g.

La structure des pores dépend du choix de la matière première. Les différentes structures poreuses peuvent être obtenues en faisant varier le degré d'activation du charbon actif [17].

I.4.2. Le degré d'activation [18]

Le degré d'activation (ou taux d'activation) est un facteur important. Il est souvent appelé « burn-off » et caractérise la qualité de la porosité. En effet, la réaction d'activation produit un matériau poreux de masse inférieure à sa masse initiale.

Le degré d'activation ou le burn-off augmente avec la durée de l'activation. Il est exprimé selon l'équation suivante:

$$\text{Burn-off (\%)} = ((\text{masse initiale}) - (\text{masse finale})) \times 100 / (\text{masse initiale})$$

I.4.3. Surface spécifique

La surface spécifique d'un solide est étroitement liée à sa structure poreuse. Charbons actifs utilisés pour fabrication de catalyseur ont généralement une surface spécifique de 800 à 1200m²/g, selon le degré d'activation.

La surface spécifique (m²/g) de carbone poreux est plus souvent déterminée partir de la mesure d'adsorption de gaz à l'aide de la théorie Brunauer-Emmett-Teller BET (Hu et Srinivasan, 1999). La méthode la plus couramment employée pour caractériser ces aspects structurels de la porosité est basée sur l'interprétation de l'isotherme d'adsorption d'azote.

I.4.4. Les caractéristiques physiques

Les caractéristiques physiques du grain de charbon actif permettent de déterminer les conditions d'utilisation du charbon actif [19].

I.4.5. La granulométrie

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

I.4.6. La dureté

La dureté du matériau exprime la résistance du charbon actif à l'abrasion, au tassement, à l'attrition et aux vibrations. C'est un facteur important dans le design du système de traitement et sa durée de vie puisqu'il permet d'évaluer la formation de fines poussières nuisibles au fonctionnement des installations (colmatage du lit, dépôt dans les vannes et tuyaux...). Il dépend de la matière première et du niveau d'activation.

I.4.7. La masse volumique

Est aussi un paramètre à prendre en compte lors du remplissage des installations et de la manipulation.

I.4.8. Le taux de cendre

Est aussi à déterminer. Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable présente dans le charbon actif. Souvent, les cendres sont constituées de sels de calcium et d'oxydes métalliques. Plus le taux de cendre est bas, meilleur est le charbon actif. Ce taux augmente généralement avec l'étape de régénération.

I.4.9. Les fonctions de surface

Les propriétés acido-basiques de surface du charbon actif sont très importantes et semblent même prévaloir sur les caractéristiques de sa porosité dans le cas de l'adsorption de composés organiques en phase aqueuse. La chimie de surface du charbon résulte de l'existence d'hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, le chlore, le soufre et le phosphore. Ces hétéroatomes forment des groupes organiques fonctionnels (fonctions pendantes), tels que les cétones, les éthers, les amines et les phosphates situés sur les pourtours des cristallites de charbon. Leur teneur dépend de l'origine du charbon et de sa méthode d'activation, et détermine l'acidité ou la basicité du matériau : leur présence a un effet non négligeable sur l'adsorption de molécules polaires. En outre, ces radicaux peuvent affecter les capacités catalytiques du matériau et gêner physiquement l'adsorption de molécules non polaires.

La méthode de dosage de Boehm, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie photo électronique XPS sont utilisées afin de connaître les fonctions de surface [20].

I.5. Les caractéristiques chimiques

Les propriétés chimiques superficielles d'un charbon actif dépendent fortement de la présence et de la nature des complexes oxygénés. Ceux-ci sont responsables en grande partie de ses propriétés acido-basiques superficielles. Lesquelles jouent un rôle important dans le

phénomène d'adsorption [21].

I.5.1. Les différents types de charbons

Les charbons sont classés en deux types, selon leur caractère acido-basique :

I.5.1.1. Les charbons de type L qui présentent un caractère acide, et qui possèdent des caractéristiques de nature hydrophile

I.5.1.1. Les charbons de type H au caractère basique possédant une surface de nature hydrophobe

I.6. Qualité et performances [22]

Outre la surface spécifique, la taille des pores, la densité et le taux de cendre présentés dans les propriétés des charbons actifs, plusieurs caractéristiques sont primordiales pour la définition de la qualité d'un charbon actif et ses performances

I.6.1. Le taux d'humidité

Rend compte de l'eau physiquement liée au charbon actif. Une valeur classique de la teneur en eau varie entre 1 à 5 % en masse.

I.6.2. L'indice d'iode

(En mg.g permet de mesurer la microporosité d'un charbon actif grâce à une solution d'iode. Cette valeur est à corrélérer avec la surface spécifique BET. Elle traduit l'affinité d'adsorption du matériau pour de petites molécules.

I.6.3. L'indice de bleu de méthylène

En (mg.g⁴) peut aussi être mesuré pour chiffrer les mésopores et les macropores. Il est synonyme d'une capacité d'adsorption forte pour de grosses molécules.

I.7. Utilisations [23]

Le charbon actif est utilisé dans de nombreux domaines :

I.7.1. Filtration

- systèmes de filtration de l'air contaminé notamment dans les abris antiatomiques .
- 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.
- filtres utilisés dans les installations de ventilation en circuit fermé (par exemple, hotte de cuisine).
- filtration de polluants organiques (en particulier les traitements médicamenteux).

- système de filtration pour aquarium.

I.7.2. Chimie

- déchloration des eaux : eau potable et autres liquides alimentaires (bière, boissons gazeuses, etc.). Le chlore des oxydants chlorés (chlore : Cl_2 ; acide hypochloreux : HClO ; hypochlorite : ClO^-) est réduit en chlorures (Cl^-) par une action catalytique .
- traitement des effluents liquides.
- détachage des vins blancs, comme le Champagne produit à partir de pinot noir (raisin noir à jus blanc), les pigments de la peau du raisin, qui peuvent colorer le jus, sont absorbés par un charbon activé chimiquement et exempt de fer afin d'éviter la casse ferrique du vin .
- décoloration du sucre .
- décaféination du café : avec de l'eau.
- stockage de l'hydrogène (nanofibres de charbon actif ou de dérivés du charbon).
- support pour métaux catalytiques ultra divisés (par exemple : platine ou nickel sur charbon actif).
- l'élimination des hydrocarbures dans l'eau.

I.7.3. Industrie

- extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif).
- stockage de l'hydrogène (nanofibres de charbon actif ou de dérivés du charbon).
- balais (frotteurs) dans les générateurs et moteurs (utilisation de plus en plus rare).

I.7.4. Autres utilisations

- Le charbon actif a été employé dans le traitement à grande échelle des eaux usées, dont l'influence de l'industrie synthétique de colorant est un bon exemple. La fabrication synthétique de colorant implique des réactions des produits chimiques aromatiques, et les réactifs et les produits sont parfois toxiques. En plus d'un goût et d'une odeur désagréable donnée à l'eau, cette perte est également très coloré, complexe, et très difficile à dégrader. Heureusement, plusieurs composés aromatiques réfractaires sont non polaires, la propriété qui permet l'adsorption sur le charbon actif. Dans les années 1970, trois larges fabrications du charbon actif utilisés par New Jersey pour enlever des composés aromatiques et même des oligo-métaux tels que le plomb et le cadmium toxiques des eaux usées.
- Le charbon actif a également trouvé l'application large dans la boisson pharmaceutique et alcoolisée, et les industries de galvanoplastie; dans le déplacement des pesticides et gaspillage de fabrication de pesticide; pour le traitement de l'eau usagée du pétrole et le facteur textile; et pour la remédiation des eaux souterraines polluées. Bien que le charbon actif soit manufacturé

pour des usages spécifiques, il est difficile de le caractériser quantitativement. En conséquence, les épreuves de laboratoire et les expériences d'installation pilote sur un type de rebut spécifique précèdent normalement l'installation des équipements de charbon actif [24]

I.7.5. Alimentation

Le nombre d'applications du charbon actif dans le secteur alimentaire est infini.

Les bons aliments doivent avoir un aspect, une odeur et un goût agréable. C'est fondamental pour la qualité des aliments comme pour leur commercialisation. C'est pourquoi le charbon actif est l'agent par excellence d'élimination des produits contaminants organiques indésirables pour toute une gamme de matières premières ou intermédiaires et de produits finis du secteur alimentaire.

Nous présentons une sélection des principales applications pour la purification des produits alimentaires.

I.7.5.1. Raffinage de la canne à sucre

Les qualités CAP et CAG sont adaptées à la décoloration des sirops de canne à sucre avant la cristallisation des sucres granulés blancs raffinés. Ils absorbent les pigments des plants de canne à sucre et les couleurs apparues en cours de traitement (par ex. mélanodines et caramels).

I.7.5.2. Produits alimentaires biochimiques

Des qualités spéciales de CAP et CAG adsorbent notamment les autres colorants des mélasses des acides citrique et lactique ainsi que d'autres produits alimentaires biochimiques. Le CAP peut également servir à favoriser la conversion biochimique lors du processus de fermentation. Pour la purification finale des lactates et des gluconates, des produits charbon actif de haute pureté sont appliqués pour respecter des impératifs de pureté extrêmement stricts.

I.7.5.3. Lactose

Des qualités de CAP spécifiques sont utilisées dans le cadre de processus par lot typiques pour la purification du lactose comestible afin d'obtenir un lactose de qualité pharmaceutique aux cristaux blancs purs. Le lactose comestible ou sucre laitier est généralement produit à partir d'un petit lait contenant environ 6,5 % de matière sèche.

Il est clarifié et concentré à 55-65 % de solides totaux.

Après refroidissement, la plupart se cristallisent sous forme de monohydrate de lactose. Le charbon actif sert en l'occurrence à éliminer du lactose comestible la riboflavine (vitamine B2 de couleur jaune), les protéines résiduelles et leurs produits de dégradation.

I.7.5.4.Aromatisants

Les protéines végétales hydrolysées (PVH) et le glutamate de sodium sont des aromatisants très communs, notamment pour la cuisine.

Les PVH sont habituellement décolorées avec charbon actif en poudres spécifiques. Pour la purification du glutamate de sodium, le CAP comme le CAG sont utilisés, selon les conditions de traitement, soit pour purifier la solution de glutamate/acide glutamique, soit pour décolorer la liqueur mère recyclée.

I.7.5.5.Huiles végétales et huiles de poissons

Afin d'éliminer les polluants organiques persistants (POP) comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les dioxines et les diphényles polychlorés, il a été démontré que des qualités de CAP spécifiques pouvaient rendre les huiles végétales et de poissons conformes aux normes de pureté réglementaires. Les qualités de CAP sont souvent exploitées conjointement avec des terres décolorantes dans le cadre des processus de raffinage des huiles végétales. Elles servent également à la détoxification sélective des huiles de poissons crus pour la production d'aliments pour poissons.

I.8. Les avantages et les inconvénients du charbon actif en poudre^[25]

Tableau I.1. Avantages et inconvénients du charbon actif en poudre

<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon en granulé	le charbon actif ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.
Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.	Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.
L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.	la détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée à 80 mg.L ⁻¹

I.9. Les avantages et les inconvénients du charbon actif en grain:[26]**Tableau I.2. Avantages et inconvénients du charbon actif en poudre**

<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
La durée de vie du charbon actif granulé dépend de l'abattement de la matière organique et du lissage des points de pesticide. Le choix du type de charbon actif est également déterminant sur le rendement de l'élimination	Durée de vie limitée.
Le charbon actif granulé a une capacité d'adsorber une partie de presque toutes les vapeurs.	Préfiltration : Les carburants dissous et matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon, nécessitant un prétraitement dans la plupart des cas.
Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants.	<ul style="list-style-type: none"> Coût: Le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé plus cher que le stripping pour des concentrations élevées de contaminants.
Il retient un grand nombre de substances chimiques en même temps.	<ul style="list-style-type: none"> Déchets dangereux : tout le charbon doit être finalement jeté, puisque il ne peut être régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas du tout dans le cas de l'adsorption de métaux ou de résidus d'explosifs. Selon les caractéristiques du charbon épuisé, il peut être jeté comme déchet dangereux, ce qui augmenterait le coût et responsabilité
Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité.	

Il est facilement disponible et de bon marché.	
Il est inerte et on peut l'utiliser en toute sécurité.	

I.10. Fabrication de charbon actif

La structure et la nature chimique d'un charbon actif évoluent tout au long des processus de fabrication. Sa structure est formée de feuillets de carbone arrangés de manière irrégulière laissant des interstices entre eux. Ainsi, le matériau ne possède qu'une porosité rudimentaire dite primaire (pores trop petits ou en nombre restreint) et ne peut être employé comme adsorbant sans un traitement complémentaire. En conséquence, le pouvoir adsorbant du charbon est créé ou augmenté en éliminant par un procédé d'activation les goudrons et autres matières carbonées désorganisées issues de la décomposition du composé organique qui obstruent les pores. La structure interne du composé activé est constituée d'un assemblage aléatoire de « cristallites » polyaromatiques appelés Unités Structurales de Base (USB). Comme l'ordre dans lequel les feuillets sont empilés est moins parfait que dans le cas du graphite, on parle d'une structure turbostratique que l'on retrouve dans les noirs de carbone. L'espace libre entre ces feuillets constitue la microporosité du matériau [27].

La fabrication de charbon actif comporte plusieurs étapes (figure I.7). La matière première une fois lavée et séchée elle est envoyée vers section broyage puis tamisage d'où deux fractions distinctes sont obtenues selon leur granulométrie; fraction en poudre et fraction en granulés; ensuite elle subit un traitement de calcination et/ou activation dans le but d'améliorer son pouvoir adsorbant. Ces deux étapes sont essentielles dans le procédé de fabrication du charbon actif:

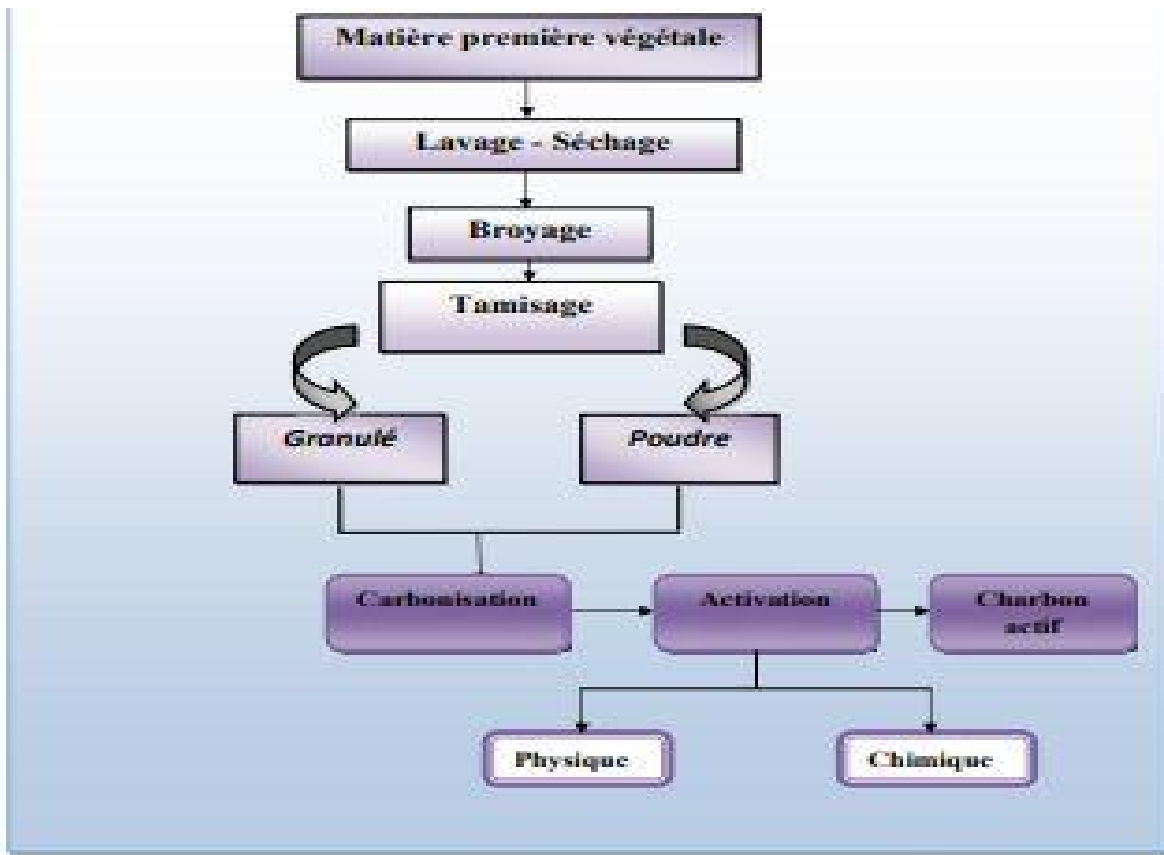


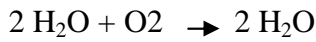
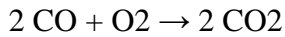
Figure I.7: Les étapes de fabrication du charbon actif

I.10.1. Etape de calcination ou carbonisation (ou pyrolyse), cette étape est nécessaire pour transformer la matière première en charbon carbonisé qui est la première étape pour faire du charbon actif.

Le charbon issu de matières premières carbonées est très caractéristique : c'est une matière qui présente une infinité de pores (quelques Angströms) obstrués par de Tamisage Broyage Granulé Poudre Matière première végétale v Carbonisation Activation Physique Chimique Charbon actif Lavage - Séchage matière organique. Pour être transformée en charbon activé, cette matière carbonée doit être débarrassée de tous ces produits organiques. Pour cela, on chauffe à haute température (300°C) dans un four rotatif ou vertical [28].

Etape d'activation consiste à augmenter le pouvoir adsorbant, notamment en éliminant les goudrons qui obstruent les pores et ce selon deux procédés distincts : l'activation physique: le matériau brut est carbonisé à une température d'environ 600°C pendant 6 à 8 heures. L'activation physique consiste en une oxydation du carbonisât obtenu à haute température (750-1000°C) par un agent gazeux faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde

de carbone. Ce procédé donne un charbon à pores étroits et va créer des millions de microscopiques alvéoles sur la surface du charbon, augmentant de façon très importante sa surface et son pouvoir d'adsorption, le carbone est consommé par les réactions : [28]



La réaction progresse plus facilement suivant les directions où le carbone est moins dense : elle crée ainsi des tunnels, développant la microporosité. Ce procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui peut conduire à une inhomogénéité de la porosité. Le contrôle de la température est un paramètre important : en dessous de 800°C, la vitesse de réaction est trop lente et économiquement inintéressante. Au-delà de 1000°C, la réaction érode le matériau dont la taille réduit considérablement tandis que l'intérieur du carbonisât reste inactivé. De plus, la maîtrise du procédé doit être complète pour créer une taille des pores bien définie, uniforme et adaptée aux applications visées. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine.

I.10.2.1'activation chimique

la carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 600°C en présence de catalyseurs d'oxydation : acide phosphorique, acide sulfurique, sulfure de potassium, chlorure de zinc (interdit pour les applications agroalimentaires), sels de cuivre, potasse..... Ces agents chimiques favorisent la déshydratation. Le matériau brut est imprégné de ces agents mis sous forme de pâte puis ce mélange est chauffé. La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une méso porosité 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. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation chimique présentent une structure poreuse ouverte (les pores débouchent à la surface du grain), idéale pour l'adsorption de grosses molécules

Le diamètre des pores dépend également des pores existant dans la matière première utilisée. Les coques de noix de coco et les bois très denses donnent des micro-pores (< 2 nm), les bois moyens à blanc donnent des mésopores (entre 2 et 50 nm) ou des macropores (> 50 nm) [28].

I.11. Les précurseurs utilisés pour la fabrication de charbon actif

La fabrication des charbons actifs provenant des différents matériaux de déchet végétal a pu atteindre le stage pratique où il a été accordé un grand intérêt à son application dans différents domaines de traitement des eaux et d'épuration des effluents industriels. Plusieurs chercheurs ont étudiés la fabrication de cet adsorbant à partir d'une variété de matériaux végétaux. L'inventaire que nous avons fait dans ce sens nous a permis de mieux connaître les sources de fabrication de charbon actif et leurs modes d'exploitation. Nous citons dans cette liste quelques origines avec quelques références bibliographiques.

- ◆◆◆ pulpe de pomme [29].
- ◆◆◆ noyaux des dattes [30,31, 32, 33,34,35].
- ◆◆◆ noyaux d'olives [36,37].
- ◆◆◆ les noyaux d'abricot [38, 39].
- ◆◆◆ les noyaux de pêche [40].
- ◆◆◆ biomasse des plantes (euphorbia rigida) [43].
- ◆◆◆ les écales de châtaigne [44].
- ◆◆◆ les grains de raisins [45].
- ◆◆◆ le café [46].
- ◆◆◆ le cône de pin [47].
- ◆◆◆ le nerprun de la mer [48].
- ◆◆◆ les écales de pécan [49].
- ◆◆◆ les écales de noix [50].
- ◆◆◆ les écales de riz [51].

I.12.Méthodes d'analyse physico-chimique:

I.12.1. La thermogravimétrie (ATG): L'analyse thermo-gravimétrique (ATG) est une technique d'analyse qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de l'augmentation de la température [53]. Pour comprendre le comportement d'un adsorbant et pour le caractériser, il est nécessaire de connaître les températures spécifiques qui lui sont propres. L'appareil utilisé est une thermobalance (Instrument GA) Q5000. L'élévation thermique des matériaux (CAP60, CAP100) est effectuée de la température ambiante jusqu'à 1000°C suivant une rampe de 20°C/min

I.12.2.Spectroscopie infrarouge(IR):

I.12.2.1.Définition:

Parmi les méthodes à la disposition du chimiste pour l'analyse structurale .Il faut découvrir en 1800 par Frédéric Wilhem Hershel. Est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des molécules.Ces radiation localisée au-delà des longueurs d'onde dans le rouge.

Les mouvement des atomes d'une molécule peuvent être classé en trois catégorie:

- les translation
- les rotations
- les vibration

Les spectroscopie infrarouge(IR) étudie les vibration des molécules lorsqu'elles sont irradiées par une onde électromagnétique de fréquence comprise dans le domaine de l'infrarouge: environ 0.8 et 1000µm .Cette zone spectrale est divisée en:

- infrarouge proche:(0.8 à 2.5 µm) soit 12500-4000cm⁻¹)
- infrarouge moyen:(2.5 à 25 µm soit 4000-400cm⁻¹)
- infrarouge lointain :(25 à 100 µm soit 400-10cm⁻¹)

Principe et appareillage:

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques.

Lorsque la molécule absorbe l'énergie fourni par radiation électromagnétique infrarouge, elle passe de son état énergétique initial à un état excité, sachant que l'énergie initial à un excité, sachant que l'énergie interne d'une molécule est composée des énergie de transition , de rotation et de vibration et l'énergie électronique, cette absorption se traduit par l'apparition des bandes caractéristiques de chaque composé organique une fréquence donnée. [52]

La région normal d'un spectre infrarouge se situé entre 4000 et 400cm⁻¹c'est la région la plus généralement exploitée par les chimistes organiciens pour l'analyse fonctionnelle. [53]

I.12.2.2.Application:

Les principales application de L'IR sont résumer dans ce qui suit:

Vérification des structures d'espèces inorganique et d'espèces organique et d'espèces organométalliques partir de mesure d'adsorption

Identification des groupement fonctionnels des produit inconnus.

Contrôle de la pureté d'un produit(par l'absence de bandes de composes étrangers)

Analyse qualitative des substance chimiques.

I.13) Tests au CA antiseptiques sur des échantillons de bactéries

I.13.1) Généralités 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 par l'utilisation de charbon 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 Bactérie. [54]

I.13.2) Quelques familles de bactéries:

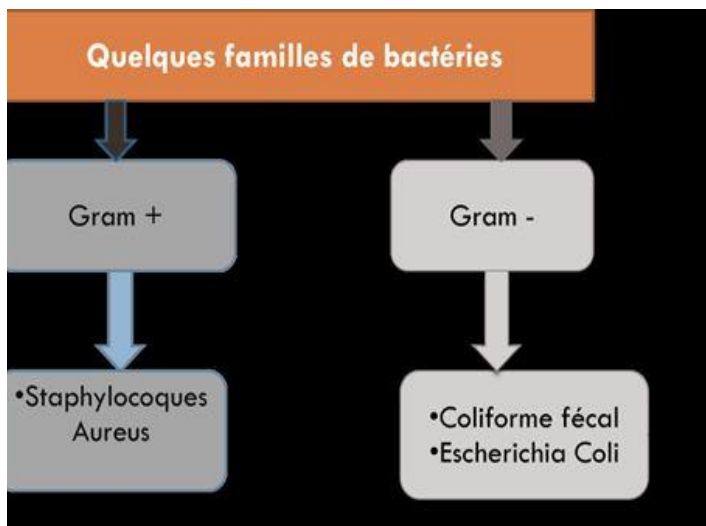


Figure I.8: Quelques familles de bactéries

I.14. Adsorption :

I.14.1 Introduction : Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. [55] L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [56].

I.14.2 Types d'adsorption : Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

I.14.2.1 Adsorption physique: L'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée. Ce phénomène contrôlé par la diffusion des molécules atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion de l'adsorbat dans ses structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de l'adsorbant. L'adsorption physique n'est pas un phénomène spécifique, dans ce cas, l'adsorbant retient en général toutes les espèces en quantités plus au moins grandes. Ces quantités étant proportionnelles à la surface réelle de l'adsorbant

I.14.2.2 Adsorption chimique : L'adsorption chimique ou chimisorption ou encore adsorption activée résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée [57]

I.14.3 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 le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (Figure I.1) [58].

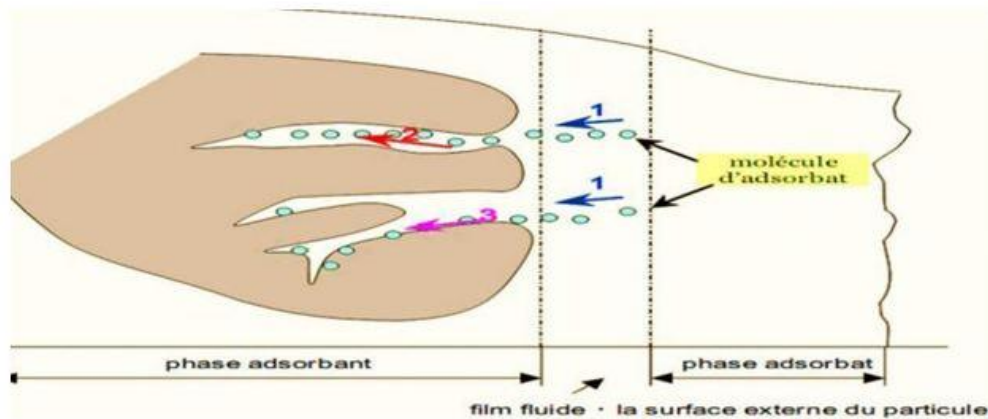


Figure. I.9. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain [58]

1. Diffusion externe.
2. Diffusion interne dans la structure poreuse du solide (diffusion interne).
3. Diffusion de surface.

I.14.4 Principaux facteurs influençant sur l'adsorption : L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbât dépend de nombreux paramètres qui sont :

I.14.4.1 La température : L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ [56].

I.14.4.2 La nature de l'adsorbant : Toute surface solide, y compris la surface miroitante des cristaux se présente rugueuse à l'échelle microscopique. Donc « tout solide est un adsorbant potentiel », mais la capacité d'adsorption varie d'un adsorbant à un autre vis-à-vis du même adsorbât. Les caractéristiques propres de l'adsorbant jouent un grand rôle dans le processus d'adsorption, en particulier : Les fonctions de surface acido-basiques, les charges électriques. → Le volume des pores et leur distribution. La surface spécifique, variant généralement de 600 à 1500 m²/g [56].

I.14.4.3 La nature de l'adsorbât : D'après la règle de LUNDELIUS : « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Pour qu'une molécule soit adsorbée, il faut d'abord rompre le lien avec le solvant [56].

I.14.4.4 La surface spécifique : La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en (m²/g). L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique d'adsorption. Cette surface dépend de la surface spécifique géométrique, de la surface des crevasses, des marches, des pores et autres imperfections de surface. Elle dépend aussi de la taille des solides (adsorbant). Chaque fois qu'un solide est divisé en particules plus petites, il y a augmentation de la surface exposée [56].

I.14.4.5 Le pH : L'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec les molécules d'eau y sont minimales. De même, une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre chargée [56].

L'adsorption qui est un phénomène de surface, dépend donc des caractéristiques de la surface de l'adsorbant qui sont liées à la morphologie et à la charge. La charge de surface nette est conditionnée par la nature des groupements fonctionnels présents sur cette dernière qui sont généralement une combinaison de groupements chargés positivement et d'autres groupements chargés négativement. Ces groupements qui sont en interaction permanente avec les ions présents en solution voient leur charge nette déterminée par le pH de la solution. En effet quand le pH est faible la prévalence en solution des H favorise la neutralisation des charges négatives de surface et la charge nette de surface sera positive. Cependant dans le cas contraire (OH élevés) la charge nette de surface sera négative. Le suivi de l'évolution de la charge de surface permet de constater qu'elle passe par un état de neutralité de cette charge de surface, le pH (correspondant à cet état est appelé pH_{pzc} (pH du point de charge nulle

.En effet le pH_{pzc} représente la frontière où la charge de surface est nulle et change de signe

. $pH < pH_{pzc}$: la charge de surface nette est positive

. $pH > pH_{pzc}$: la charge de surface nette est négative

I.14.4.6 Polarité : Une soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solution aqueuse (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autre dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...) [56].

I.14.5 Isothermes d'adsorption : Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption. Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir et Freundlich, nous ont permis de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption [61]. En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant et calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale de du soluté C_e [62]. La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre Q_e est donnée par l'équation suivante :

$$Q_e = (C_0 - C_e) V / m$$

Avec :

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre ($mg.g^{-1}$).

V : Volume de solution (mL) .

m : Masse de l'adsorbant (g). C_0 : Concentration initiale d'adsorbât (mg.L^{-1}) .

C_e : Concentration à l'équilibre (mg.L^{-1}) [61].

I.14.5.1 Classification des isothermes d'adsorption dans la phase liquide : L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbât- adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par GILLE et COLL en quatre principales classes (figure I.10). Ces isothermes ont été réalisées assez précisément à divers mode de fixation

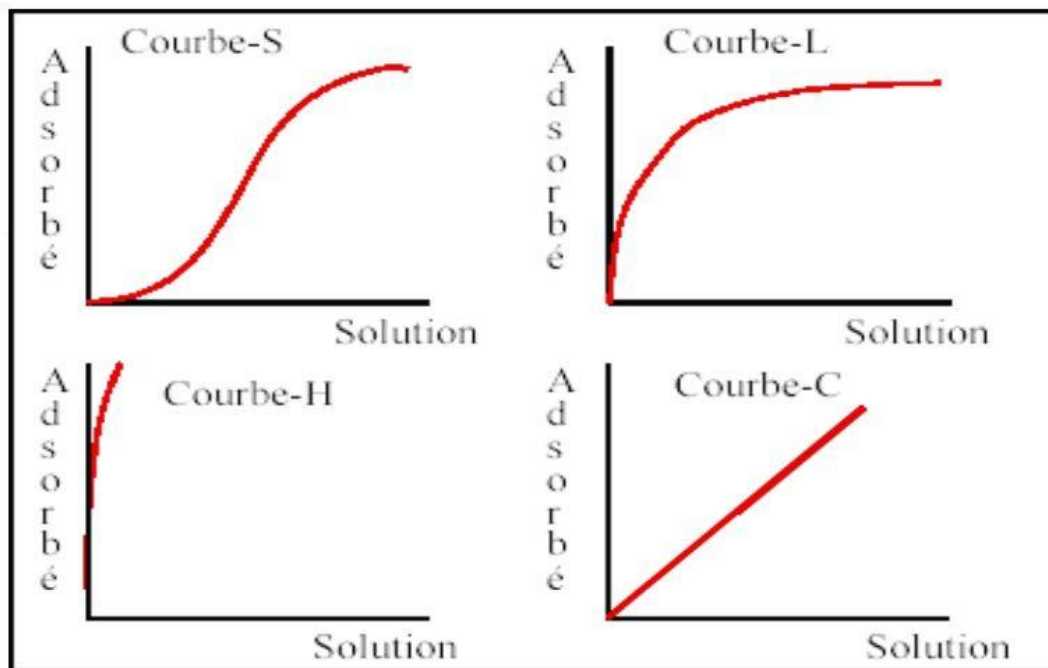


Figure I.10 Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles et al (1960)

Les isothermes de type C « partition constante »: Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Les isothermes de type L « Langmuir » : Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles. Les isothermes de type H « haute affinité »: C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique. Les isothermes de type S « sigmoïdale » : La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés [62].

I.14.5.2 Modélisation de l'équation d'adsorption: Il n'est pas de notre propos de discuter toutes les théories de l'adsorption mais nous allons en considérer brièvement quelques-unes

Tableau I.3: le Principe de les modèles isotherme [62].

Isotherme	Expression non linéaire	Expression linéaire	Tracé
Langmuir 1	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e} \frac{1}{q_m k_1} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e}$ vs $\frac{1}{C_e}$
Langmuir 2	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = C_e \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m k_1}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs C_e
Langmuir 3	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e}$	$q_e = -\frac{1}{k_1} \frac{q_e}{C_e} + q_m$	q_e vs $\frac{q_e}{C_e}$
Langmuir 4	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e}$	$\frac{q_e}{C_e} = -k_1 q_e + k_1 q_m$	$\frac{q_e}{C_e}$ vs q_e
Langmuir 5	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e}$	$\frac{1}{C_e} = k_1 q_m \frac{1}{q_e} - k_1$	$\frac{1}{C_e}$ vs $\frac{1}{q_e}$
Freundlich	$q_e = k_f C_e^n$	$\ln q_e = \ln k_f + n \ln C_e$	$\ln q_e$ vs $\ln C_e$
Elovich	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = k_E C_e \exp - \left(\frac{q_e}{q_m} \right)$	$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln (k_E q_m) - \frac{q_e}{q_m}$	$\ln \frac{q_e}{C_e}$ vs q_e
Temkin	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln (k_T C_e)$	$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e$ (avec $B_T = \frac{q_m RT}{\Delta Q}$)	q_e vs $\ln C_e$

CHAPITRE II
MATERIEL ET
METHODES

II.1. Origine de matériaux brut:

Dans cette étude, les charbons actifs ont été fabriqués à partir de biomasses issues d'une matière organique végétale Thalghouda (*Bunium incrassatum*).

Tableaux.II.1 : Quelques caractéristiques de *Bunium incrassatum*

Nom botanique	<i>Bunium incrassatum</i> (Boiss) Batt. et Trab
Nom vernaculaire	Telghouda
Famille botanique	Apiacées
Description	plante vivace, herbacée à racine renflée en tubercule arrondie peu odorante. Tiges grêles de 10-50 cm de hauteur, robustes, feuilles à divisions linéaires, fruits non reliés au sommet
Aire de répartition	commune dans toute l'Algérie
Propriétés thérapeutiques et emplois	La plante n'est pas connue dans la flore médicinale
Usage traditionnel à Djelfa : Usage interne	La poudre végétale est additionnée au D'han ou à la pâte des dattes ou au miel ou à soupe chaude ou au beurre ou à l'huile d'olive pour traiter l'angine, au même titre que le décocté.
N.B.:	le tubercule volumineux, est consommé par les indigènes en temps de disette. Quand le Talghouda n'est pas suffisamment grillée, une résine âcre produit des accidents gastro-intestinaux

Les plantes médicinales et aromatiques sont utilisées depuis des siècles et sont toujours populaires dans les thérapies alternatives. Les herbes représentaient souvent les sources originales de la plupart des médicaments. *Bunium incrassatum* (Boiss.) Batt. & Trab., Une plante médicinale appartenant à la famille des Apiaceae, est largement répandue dans l'est de l'Algérie et est appelée «Talgouda» (Quezel et Santa, 1963).

Le genre *Bunium* comprend sept espèces de la flore algérienne, dont quatre sont endémiques (Quezel et Santa, 1963). Ce genre est proche de *Carum*. *Bunium* et *Carum* sont deux des plantes aromatiques et médicinales les plus importantes, dont les graines et les huiles essentielles ont été utilisées dans l'alimentation et la médecine dans le monde entier (Jassbi et al., 2005).

Bunium incrassatum est une plante médicinale économiquement importante qui pousse dans le nord de l'Algérie. Les racines de cette plante sont très nutritives et se mangent généralement comme des pommes de terre. Il existe certaines préparations au cas où il est utilisé comme astringent et diarrhéique pour ses vertus, mais il est presque toujours préférable de le consommer directement sans qu'il soit nécessaire de le laver et de le décaper adéquatement pour les parties.

Dans le système indigène des médicaments, les tubercules séchés et en poudre sont considérés comme astringents et anti diarrhéiques et se révèlent utiles contre les hémorroïdes inflammatoires. En outre, cette plante est utilisée pour le traitement de la bronchite et de la toux.



Figure II.1: Biomasse utilisé pour la fabrication de nos charbons actifs

II.2. Préparation de la biomasse:

La matière végétale (la biomasse) a été préalablement lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à la disparition de l'odeur et l'obtention d'une eau de rinçage claire. La matière brute a été séchée pendant 24 heures à une température de 110 °C dans une étuve. Ensuite la biomasse a été broyée dans un broyeur à couteaux et tamisée (tamis 0,8 mm) pour obtenir une poudre, puis lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les impuretés (la poussière et des substances hydrosolubles) puis séchée à 110°C pendant 24 h avant de subir une activation.

II.3. Activation avec le chlorure de zinc:

Le sel de métal (chlorure de zinc) utilisé est disponible et a de propriété antiseptique. Ce dernier a été cité plusieurs fois en littérature pour l'activation des charbons actifs. Pour l'activation avec $ZnCl_2$, 20 g de chaque échantillon brut ont été dispersés dans 100 ml d'une solution de chlorure de zinc à 20°C pendant 24 heures (tableau II.1). Le mélange est mis à l'étuve pendant 24 h à 110 °C. 20 g de chaque échantillon activé par $ZnCl_2$ sont mis dans un four à calcination, à 450 °C pendant une heure (1 h). Le produit obtenu est lavé avec de l'eau bouillante plusieurs fois. Les produits sont ensuite séchés à 110 °C, broyés, puis tamisés et conservés à l'abri de toutes les contaminations. Les échantillons obtenus sont notes: CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150.

Tableau II.2: Les rapports d'imprégnation de la biomasse (matière végétale)

CAPs	Les rapports d'imprégnation
CAP30%	6/20g
CAP60%	12g/20g
CAP100%	20g/20g
CAP150%	30g/20g

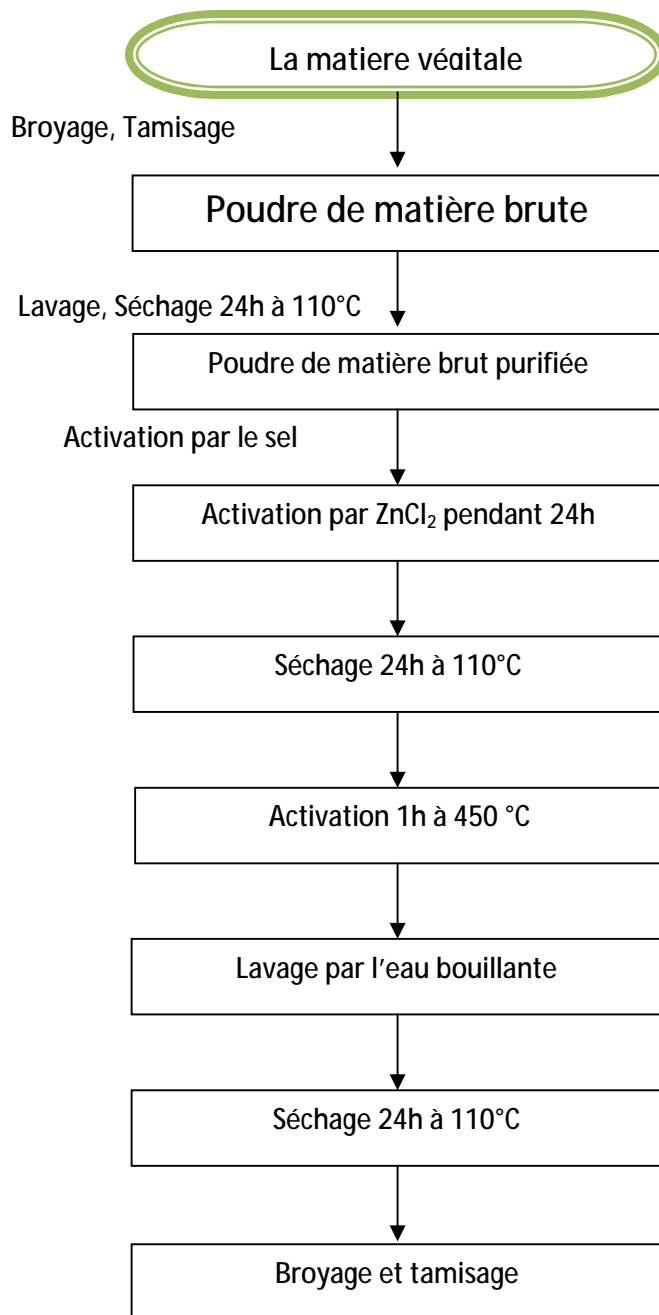


Figure II-1 : Protocoles d'activation de la matière végétale.

II.4. Caractérisation physico-chimiques des charbons actifs:

II.4.1. Indice d'iode

Le test à l'iode a permis de déterminer la microporosité des différents charbons actifs fabriqués, pour l'adsorption des particules responsable des goûts et des odeurs. L'indice d'iode est le nombre sur la surface microporeuse disponible pour l'adsorption. Cet indice nous indique la capacité d'un charbon actif à adsorber les plus petites molécules; comme il mesure du volume poreux présent pour le domaine de diamètre 10 à 28 Å. Pour déterminer l'indice d'iode des adsorbants, nous avons suivi la procédure ci-dessous:

Peser avec précision 0,2 gramme de charbon actif en poudre et l'introduire dans un erlenmeyer de 250 ml. Ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique et agiter jusqu'à ce que le charbon actif soit mouillé. Ensuite, placer l'erlenmeyer sur une plaque chauffante, faire bouillir pendant 30 secondes. Filtrer, écarter les 20 à 30 cm³ du filtrat et récupérer le reste et en prendre 50ml pour transférer dans un autre l'erlenmeyer de 250ml. Titrer avec la solution titrée le thiosulfate de sodium. Ajouter à la fin du titrage 2 ml d'emplois d'amidon. Enregistrer le volume final de thiosulfate de sodium ajouté et calculer l'indice d'iode comme suit:

$$\text{Indice d'iode} = \frac{(V_2 - V_1) \times N(126,93)}{M}$$

M:est la masse de charbon actif (g),

V₁: le volume de thiosulfate de sodium pour titrage à blanc,

V₂: le volume de thiosulfate de sodium pour le titrage après adsorption,

N: la normalité de la solution de thiosulfate de sodium utilisée.

On a déduit la quantité d'iode adsorbée par le CA.

II.4.2. 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 [13]. 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 en suite à chaque flacon 0,15g d'échantillon de matériau à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h et le pH final a été mesuré et tracé en fonction du pH initial. Le pH_{PZC} est déterminé à la valeur pour laquelle le pH_{final} est égal au pH_{initial} (le pH_{PZC} est le point où la courbe pH_{final} = pH_{initial} intercepte la ligne pH_{final} = pH_{initial}).

II.4.3. Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm

Le dosage des fonctions de surface a été effectué selon la méthode de Boehm qui correspond au titrage acido-basique des groupements fonctionnels de surface. Des échantillons de matériau (0,15 g) ont été mis en contact avec 50 ml de solution basique NaOH de concentration 0,1 M et de solution acide HCl, de concentration 0,1 M respectivement pour la détermination des fonctions acides et basiques de surface. La solution est agitée pendant 24h à une vitesse constante de 300 tr/min à la température ambiante et puis filtré. L'excès de base ou d'acide a été titré en retour sur 10 ml de filtrat au moyen d'une solution d'HCl ou de NaOH de concentration 0,1 M [16] en présence de deux gouttes de phénolphthaléine comme indicateur de couleur [17].

II.4.4. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

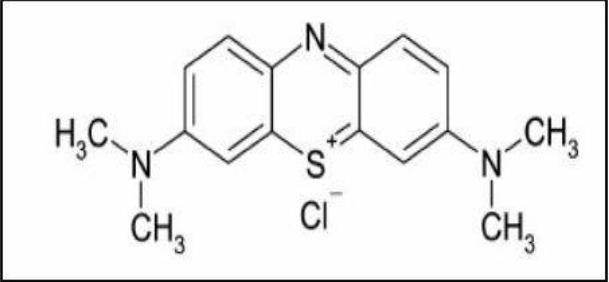
Afin de détecter l'effet du rapport d'imprégnation d'acide phosphorique utilisé pour l'activation chimique sur la perte de masse, les échantillons de marc de café brut, de CAPs et de CAC ont été caractérisés par analyse thermogravimétrique (ATG). Environ 50 mg d'échantillon ont été chauffés de la température ambiante jusqu'à 800°C avec une vitesse de chauffage de 10 °C.min⁻¹ sous un débit d'azote. L'appareil utilisé est une thermobalance (instrument TGA51H).

II.4.5. Analyse par spectrométrie infrarouge

Les spectres infrarouges ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre (Shimadzu IR RF-8300 E) permettant le tracé des spectres entre 4000 et 400 cm⁻¹. Les échantillons sont dispersés dans du bromure de potassium (à la concentration pondérale de 1 %) et le mélange est comprimé en pastille de 100 mg sous une pression de 80 barres. Ce qui a permis d'obtenir des spectres IR TF (transmittance % en fonction du nombre d'onde en cm⁻¹).

II.4.6. Test au bleu de méthylène:

Tableau II.3: Principale caractéristique physico-chimique du BM

Nom	Bleu de méthylène (BM)
Famille	Colorants Basiques
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl
Appellation chimique	3,7-bis-(diméthylamino) phenazathionium
Masse molaire (g/mol)	320 g/mol
Dimensions (A°)	15 (diamètre)
λ_{max}	665 nm
Structure	

Une solution mère de BM avec une concentration de 1000 mg/L a été préparée en mélangeant une quantité appropriée de BM avec de l'eau distillée. La solution mère a été convenablement diluée par l'eau distillée à la concentration initiale désirée.

Des études d'adsorption ont été réalisées avec 100 mg de charbon actif introduit dans 100 ml de solution de BM avec différentes concentrations initiales dans la gamme 100 - 1000 mg.L⁻¹. Le pH des suspensions a été ajusté à pH=6, en utilisant des solutions d'acide nitrique (0,1mol.L⁻¹) ou de l'hydroxyde de sodium (0,1 mol.L⁻¹). L'équilibre d'adsorption du BM sur les matériaux a été atteint après 24h d'agitation à 20°C et à 300 t/mn. Après filtration, les concentrations à l'équilibre de BM ont été déterminées par spectrophotométrie à 665 nm (UV-2101PC). Cette longueur d'onde correspond au pic d'absorption maximum du BM. La quantité à l'équilibre de BM adsorbé sur les charbons actifs (en mg.g⁻¹) a été calculée par l'équation

$$\text{suivante : } Q_e = [(C_0 - C_e)V]/m \quad \text{où}$$

C₀ est la concentration initiale de colorant (mg.L⁻¹),

Ce est la concentration à l'équilibre de colorant (mg.L^{-1}),

V est le volume de la solution (100 ml) et m est la masse de l'adsorbant (g).

Des isothermes d'adsorption du BM ont été simulées par le modèle de Langmuir en utilisant l'équation linéarisée de Langmuir :

$$C_e / q_e = 1/(k_L q_m) + C_e / q_m ; \text{ où,}$$

k_L est la constante de Langmuir ; et

q_m (mg.g^{-1}) est la quantité maximale de colorant qui peut être adsorbée.

La quantité maximale de BM adsorbé permet l'estimation de l'aire de la surface spécifique de l'échantillon couverte par la molécule de BM (S_{BM}) à partir de l'équation :

$$S_{BM} = q_m \times A_m \times 6,02 \times 10^{23} / M_{BM},$$

avec une surface moléculaire du BM (A_m) de $1,30 \text{ nm}^2$ et une masse molaire (M_{BM}) de BM de $319,85 \text{ g.mol}^{-1}$.[63]

II.4.6. Procédure de test biologique:

Préparation d'un milieu liquide pour la culture en bouillon des microorganismes
Prélèvement de 20g d'eau pep tonnée 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 250ml contenant un milieu de culture liquide pour faire le bouillon de culture Repartir à un volume de 10ml 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 révélée que pour temps maximum de 4h et avec 1,5g ; le BI-CA ont adsorbé totalement le E coli qui était présent dans l'eau usée.

Le résultat du test montre l'efficacité des charbons actifs imprégnés de sels de métaux 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
- Souches atesté
- Pipette pasteur
- Boites 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 suspension dans des boites de pétri de 3mm épaisseur.
 - Laisser refroidir et solidifier sur la paillasse.
- B-3-préparation de l'inulum :
 - 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 620nm. Les valeurs comprises dans les intervalles citée ci-dessous correspondant à une concentration optimale de 10^7 - 10^8 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 boite 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.

CHAPITRE III
RESULTATS ET
DISCUSSIONS

III.1. Caractérisation physico-chimiques des charbons actifs:

III.1.1. Indice d'iode

Le test à l'iode a permis de déterminer la microporosité adaptée pour l'adsorption des particules responsable des goûts et des odeurs.

Les indices d'iode exprimés en (mg.g^{-1}) des charbons actifs fabriqués (CAPs) obtenus par l'iodométrie sont reportés dans le tableau II.1.1.

Tableau III. 1: Valeurs de la quantité d'iode adsorbée par les charbons actifs

Code de l'échantillon	CAP30	CAP60	CAP100	CAP150
L'indice d'iode (mg/g)	431,56	399,82	342,71	445

Les résultats obtenus ont permis de constater que les charbons actifs fabriqués à partir de la biomasse (**Bunium incrassatum**) a une plus grande microporosité que des autres biomasses (d'après des études antérieures). Cela signifie que les charbons actifs à base de **Bunium incrassatum** sont plus aptes pour l'adsorption des microorganismes dans les milieux aqueux. Les résultats de tableau III.1 nous permettent de constater aussi que les valeurs d'indice d'iode des trois carbones activés CAP30, CAP60 et CAP100 diminuent avec l'augmentation du rapport d'imprégnation d'acide phosphorique (tableau III.1). Les résultats obtenus par la détermination des indices d'iode montrent que l'indice le plus élevé pour les charbons actifs a été obtenu pour CAP150 avec 445 mg/g, ce qui montre que l'activation chimique telle qu'elle est appliquée aux biomasses permet d'obtenir des matériaux de porosité bien développée et une microporosité similaire.

III.1.2. Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.1 qui montre la courbe de pH_{final} en fonction de $\text{pH}_{\text{initial}}$ pour chaque échantillon de charbon actif à partir duquel les pH_{pzc} sont déduits. Les pH_{pzc} des charbons actifs obtenus sont reportés dans le tableau III.2 suivant:

Tableau III.2: Les valeurs de pH du point de charge nulle (pH_{pzc}) des charbons actifs

CAP _s	CAP30	CAP60	CAP100	CAP150
pH_{PZC}	6	6	6	6,78

Les valeur de pH_{pzc} de CAP30,CAP60 et CAP100 sont très semblables et autour de 6. La valeur de pH_{pzc} de CAP150 est élevée et égale à 6,78. La valeur du pH_{pzc} pour CAP150 (6,78) de caractère presque neutre par rapport à d'autres CAP_s fabriqués ($pH_{pzc} \sim 6$) de caractère légèrement acides. 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 fabrication (chimique ou bien physique), le pH_{pzc} est un bon indicateur des propriétés chimiques et électroniques des groupes fonctionnels

Si le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} , les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ de la solution donc le support est attracteur d'adsorbat chargé négativement. Au contraire, si le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution donc le support est attracteur d'adsorbat chargé positivement (favorise l'adsorption des espèces cationiques, augmentation des forces électrostatiques entre la charge négative de l'adsorbant et la charge positive de l'espèce) .

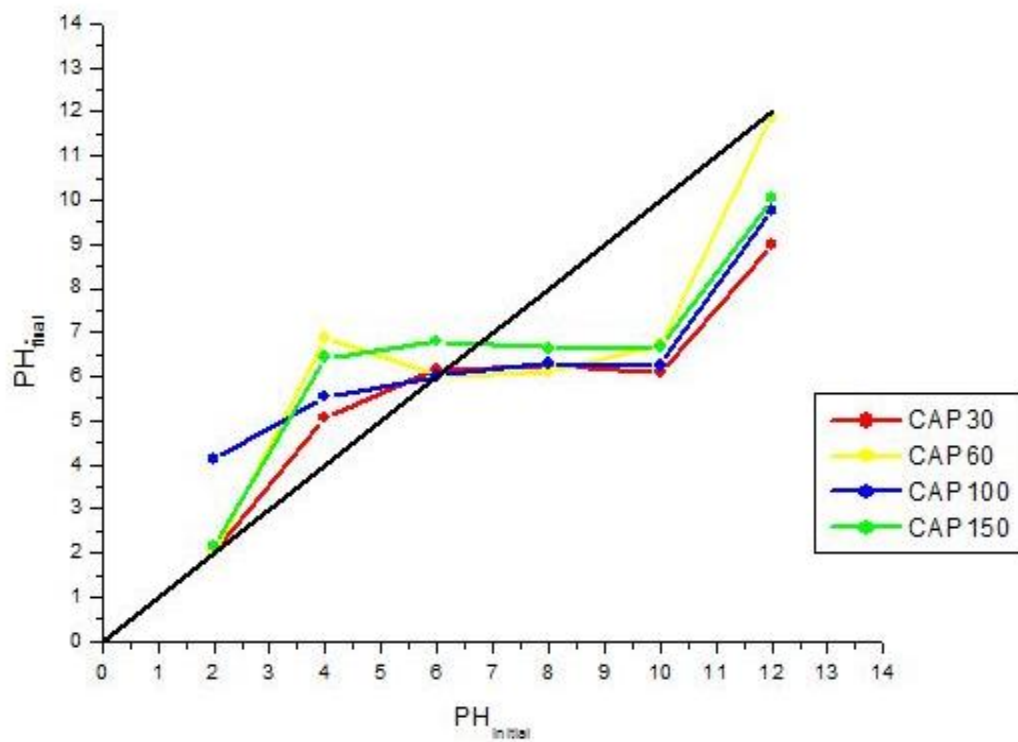


Figure III.1: Évolution du pH final en fonction du pH initial.

III.1.3. Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm

Cette méthode permet de calculer l'acidité et l'alcalinité totale d'un matériau adsorbant. Les résultats sont exprimés en meg.g^{-1} de matériau.

Le tableau III.2 mentionné ci-dessous montre l'ensemble des résultats expérimentaux fonctions de surface.

Tableau III.3 : Caractéristiques chimiques de surface des carbones activés.

Code de l'échantillon	CAP30	CAP60	CAP100	CAP150
Groupes acides totaux en meg/g	2,50	2,4	2,5	2,6
Groupes basiques totaux en meg/g	0,14	0,20	0,14	0,28

Les résultats de titrage de Boehm (tableau III.2) montrent une basicité faible inférieure à 0,3 en meg.g^{-1} pour l'ensemble des matériaux fabriqués des charbons actifs et une acidité relativement forte supérieure à 2 meg.g^{-1} pour tous ces derniers, donc la majorité des groupements fonctionnels de la surface des adsorbants sont acides (tableau III.3) expliquant leurs caractères légèrement acides et presque neutre respectivement pour CAPs (CAP30, CAP60, CAP100) et CAP150. Plus de sites acides indiquent plus de groupements oxygénés qui permettent une grande adsorption des espèces cationiques.

III.1.4. Etude par spectrométrie infrarouge

L'analyse des matériaux par spectroscopie infrarouge (IR) a été réalisée au Laboratoire de chimie de l'Université de M'sila, afin d'identifier le plus complètement possible les principales fonctions chimiques présentes à la surface de ces derniers.

La spectroscopie infrarouge est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant . Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat.

Les spectres (IR TF) présentés sur la figure III.2 nous montre l'analyse des charbons actifs préparés : nous constatons qu'il ya une similitude entre les spectres des CAPs (CAP60, CAP100 et CAP150) entre la plupart des bandes des vibrations

Pour les CAPs (CAP60 et CAP150) la large bande d'absorption à 3400 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H (de carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau adsorbée physiquement. Une autre bande dans les spectres à 3000 cm^{-1} est observée, cette bande attribuée aux vibrations d'élongation de l'hydrogène des alcènes et augmente avec l'augmentation de rapport d'imprégnation.

Une autre large bande à 3100 cm^{-1} est observée dans les CAPs. Cette large bande attribuée aux vibrations de déformation de N-H (en amide) augmente avec l'augmentation de rapport d'imprégnation.

Les spectres d'IR TF montrent des bandes d'absorption comprises à 2900 et 2840 cm^{-1} résultant principalement des vibrations d'élongation de C-H des molécules aliphatiques.

Les bandes (C-H) à 2900 et 2840 cm^{-1} sont beaucoup plus faibles pour le CAP150, presque indétectables pour le CAP 100 et moyennement intense pour le CAP60.

La bande vers 1700 cm^{-1} est habituellement attribuée aux vibrations (élongation) C=O des cétones, aldéhydes, lactones ou des groupes carboxyliques. L'intensité de cette bande augmente au fur et à mesure que le rapport d'acide phosphorique croît, en accord avec les résultats des titrages de Boehm pour les charbons actifs fabriqués par des rapports d'imprégnations les plus élevés (tableau III.3).

Les spectres des CAPs montrent également une bande moyennement intense à 1600 cm^{-1} due aux vibrations d'élongation des liaisons C=C de la structure dans la structure aromatique.

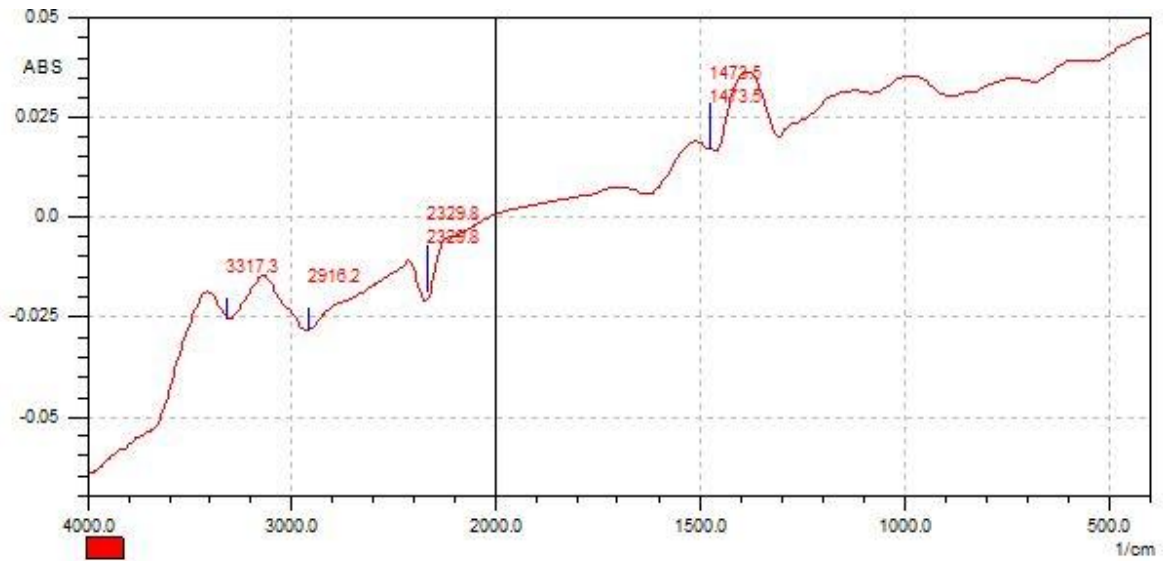
Les bandes vers 1500 ; 1550 cm^{-1} sont habituellement attribuées à la déformation dans le plan.

Une bande d'absorption intense caractéristique du groupe méthyle (vibration de déformation des C-H dans CH_3) est observée près de 1380 cm^{-1} dans tous les spectres infrarouges des CAPs et elle augmente avec l'augmentation de rapport d'imprégnation comme prévu par l'augmentation du caractère acide observé précédemment par la mesure des groupes acides totaux par la méthode de Boehm.

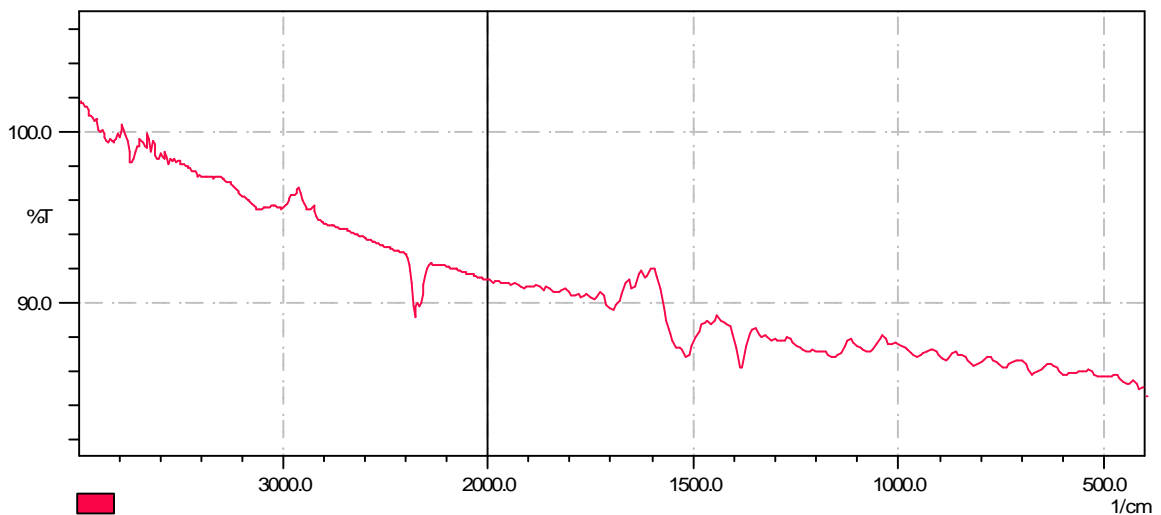
Tous les spectres (figure III.2) montrent également une bande dans la région spectrale d'empreinte digitale principale à 1160 et 1060 cm^{-1} pour le CAP150, CAP100 et CAP60 et elles augmentent aussi avec l'augmentation de rapport d'imprégnation comme prévu par l'augmentation du caractère acide observé précédemment par la mesure des groupes acides totaux par la méthode de Boehm. Ces dernières communément décrites dans les carbones oxydés et elle est attribuée à l'élongation de C-O dans les groupes acides, alcools, phénols éthers et esters, mais ces bandes sont également caractéristiques du phosphore et des composés phosphocarbonés présent dans les charbons actifs activés par l'acide phosphorique

comme des bandes d'absorption de beaucoup des composés de l'oxygènes et du phosphore sont superposées dans cette région l'interprétation est difficile.

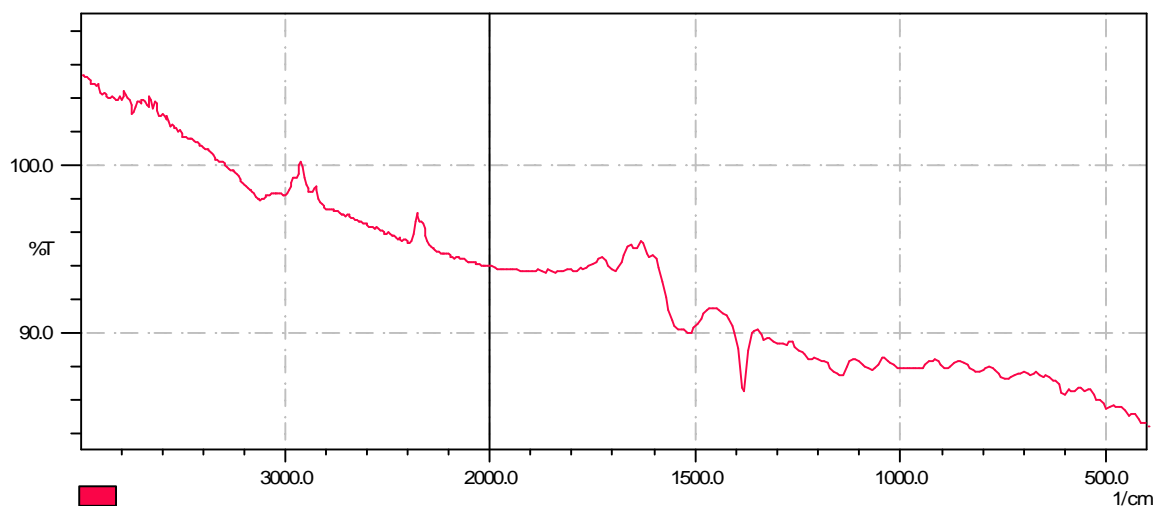
Les bandes 600-900 cm^{-1} résultant principalement des vibrations d'élongation de γ (C-H) des molécules aromatiques substituées.



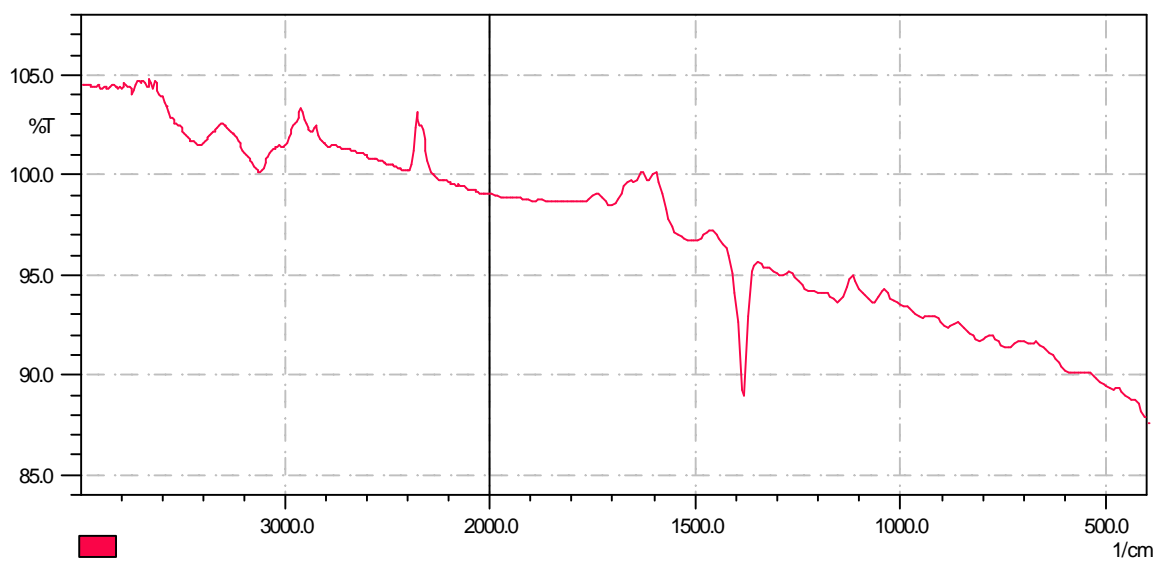
CAP30



CAP60



CAP100



CAP150

Figure III.2: Spectres de IR TF de charbons actifs : CAP30,CAP60, CAP100 et CAP150

III.1.4. Etude par analyse thermogravimétrique (ATG)

La figure III.3 présente les courbes d'analyse thermique (ATG) obtenues du charbon actif traité thermiquement sous air à différents rapports d'imprégnation de $ZnCl_2$ (CAP60 et CAP100). A partir des courbes thermogravimétriques on peut distinguer une perte en masse principale de 67,58%, 67,60% entre 150 et 800 °C pour les charbons actifs respectivement à différents rapports d'imprégnation CAP60 et CAP100. Une petite perte de masse mesurée sur le plateau 100 et 400°C peut être interprété en terme de décomposition des groupes chimiques de surfaces oxygénés. Les pertes de masse correspondantes sont respectivement égales à 6,77% et 10,13% pour les charbons actifs CAP60 et CAP100 respectivement. Les différences ente les pertes de masses correspondraient au départ des groupes fonctionnels oxygénés de surface de CAP60 (6,77%) et CAP100 (10,13%). Ces résultats concordent bien avec ceux de littérature (THESE BENADI).

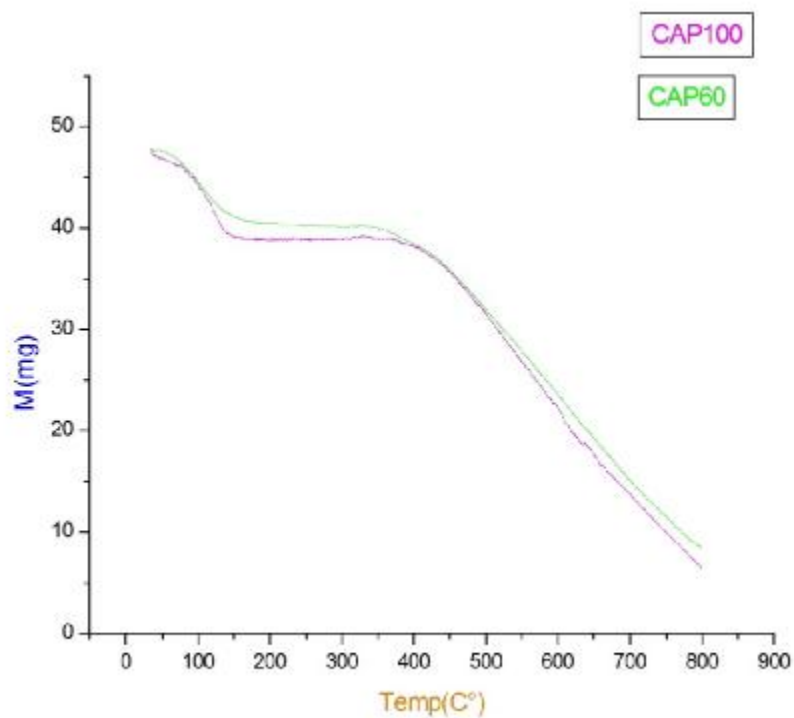


Figure III.3 : pertes de masse (%) en fonction de la température (°C) obtenue par ATG sous atmosphère d'azote pour les charbons actifs CAP60 et CAP100.

III.1.4. Indice de bleu de méthylène

Tableau III.4: Paramètres de Langmuir pour une modélisation des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène par quatre charbons actifs.

Charbons actifs	Paramètres de modèle de Langmuir		Aire de la surface couverte par le bleu de méthylène
	q_m (mg.g ⁻¹)	R^2	S_{BM} (m ² /g)
CAP30	99.502	0.99527	274.3291
CAP60	135.869	0.9926	374.593
CAP100	189.035	0.9921	521.173
CAP150	318.471	0.9977	878.027

Pour les CAPs, la capacité d'adsorption du BM augmente régulièrement avec le rapport d'acide phosphorique utilisé pour l'imprégnation. Un bon accord des isothermes d'adsorption du BM est obtenu avec les équations de Langmuir ($R^2 > 0,99$) (Tableau III.4)

La surface de BM sur des CAPs (Tableau III.4) est directement proportionnelle au rapport d'imprégnation d' $ZnCl_2$ (figure III.4).

Le taux de couverture n'est pas en accord avec la teneur en mésopores et macropores qui augmente. Ainsi, le BM qui n'est pas généralement considéré comme étant capable d'entrer dans les pores d'un diamètre moyen plus petit que 1,0 nm peut pénétrer dans des micropores plus larges (également nommés des supermicropores) qui sont présents dans les CAPs. C'est probablement l'une des raisons principales de la capacité d'adsorption plus élevée du BM dans nos CAPs par rapport aux autres charbons actifs des études antérieures.

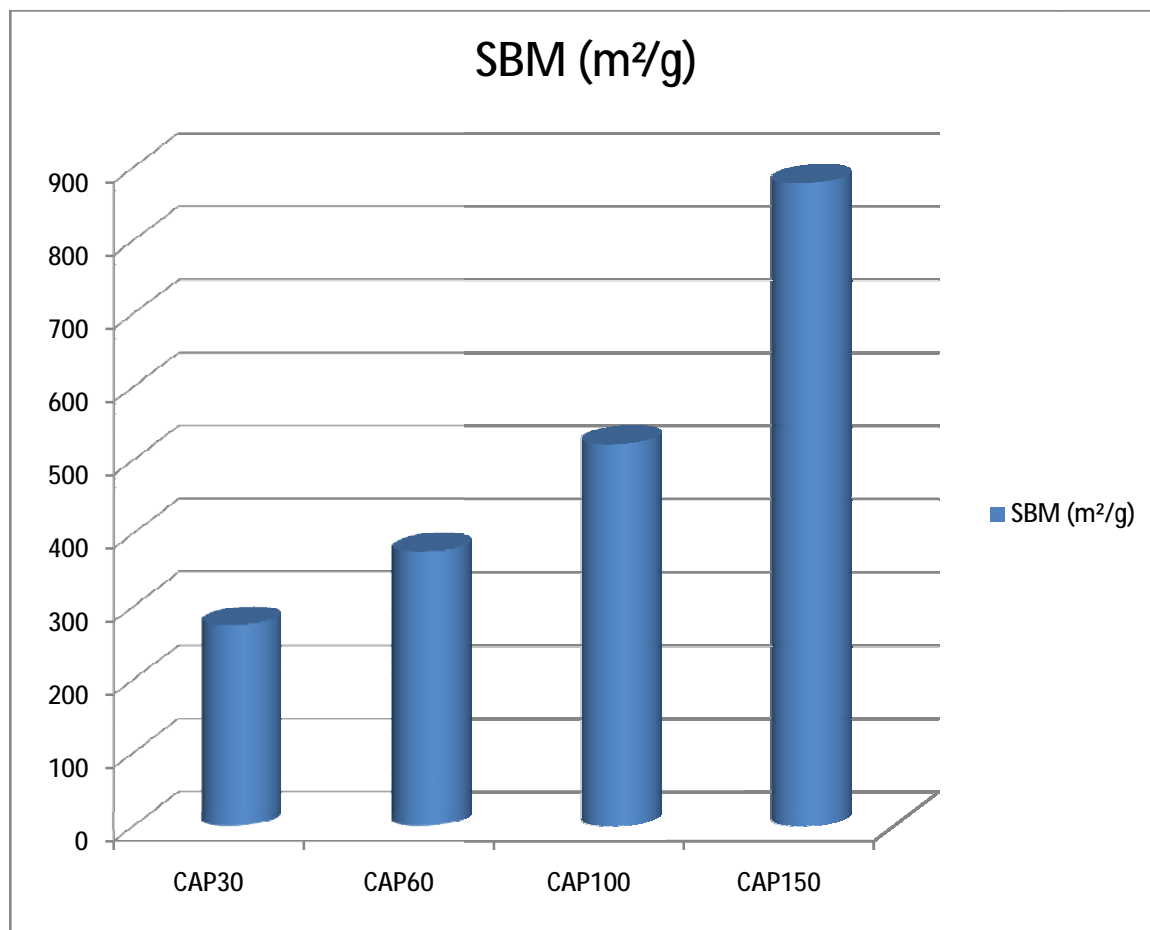


Figure III.4: Surface spécifique de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par quatre charbons actifs.

III.1.4. test biologique:

Nous avons remarqué que les bactéries ne se développaient pas alors qu'elles se trouvaient dans un milieu nutritif (figure III.5).

Les CAPs ont adsorbé totalement les bactéries qui étaient présent dans le milieu gélose.

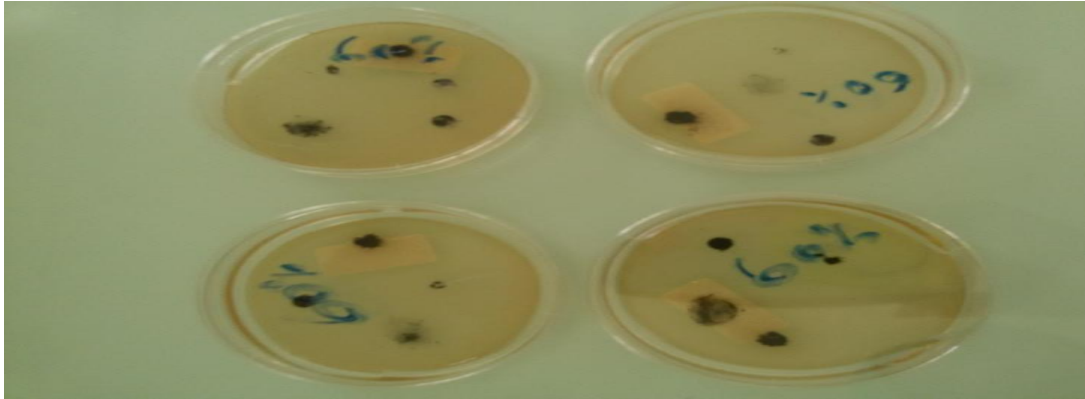


Figure III.5: : Photo Bactéries gram- , gram +après traitement

conclusion générale

conclusion générale:

conclusion générale

Le travail effectué dans ce mémoire a permis de choisir une biomasse (*Bunium incrassatum*) et de l'imprégner par des solutions de concentrations différentes de sel de métal (chlorure de zinc) ayant des propriétés antiseptiques. L'activation thermochimique des différents échantillons a été effectuée à une température de 450°C.

La caractérisation de ces charbons actifs par le test d'iode montre que le CAP150 avec 445 mg/g est plus microporeux que les CAPs (CAP30, CAP60 et CAP100, respectivement). Cela signifie que le charbon actif CAP150 à base de *Bunium incrassatum* est plus apte pour l'adsorption des microorganismes dans les milieux aqueux.

L'analyse par test au bleu de méthylène montre que le CAP150 présente une meilleure mésoporosité par rapport aux autres (CAP100, CAP60 et CAP30, respectivement). Cela signifie que le charbon actif CAP150 à base de *Bunium incrassatum* est plus apte aussi pour l'adsorption des bactéries dans les milieux aqueux. Un bon accord des isothermes d'adsorption du BM est obtenu avec l'équation de Langmuir ($R^2 > 0,99$)

Les valeurs de pH_{pzc} de CAP30, CAP60 et CAP100 sont très semblables et égale 6. La valeur de pH_{pzc} de CAP150 est élevée et égale à 6,78. La valeur du pH_{pzc} pour CAP150 (6,78) de caractère presque neutre par rapport aux autres CAP_s fabriqués ($pH_{pzc} \sim 6$) de caractère légèrement acides.

Les résultats de la titration sélective montrent une basicité faible inférieure à 0,3 en $meq \cdot g^{-1}$ pour l'ensemble des charbons actifs fabriqués et une acidité relativement forte $\sim 2,5 meq \cdot g^{-1}$ pour tous ces derniers, expliquant leurs caractères légèrement acides. Ainsi un charbon actif de rapport d'imprégnation relativement faible le CAP60 est testé sur des bactéries Gram- et Gram+. Les résultats obtenus ont montré que les charbons actifs à base de *Bunium incrassatum* imprégnées de chlorure de zinc ont des meilleures actions de dévitalisation et d'adsorption des bactéries. Nous avons conclure que ces charbons actifs ont des propriétés antiseptiques.

En perspective, il serait intéressant d'étudier les points suivants :

- Afin d'optimiser l'efficacité de dévitalisation des charbons actifs, il sera envisagé de tester ces charbons actifs sur d'autres types de bactéries.
- De tester d'autres agents activants aussi efficace et de prix de revient relativement bas.
- De régénérer des charbons actifs.

Références

Bibliographiques:

- [1] P Wuithier, Raffinage et génie chimique, Édition Technip. Paris, 1972
- [2] ALHAMED, y. et al. " Sulfur removal from model diesel fuel using granular activated carbon from dates stones activated by ZnCl₂." Fuel 88.1 (2009): p. 87-94.
- [3] VARGAS, Alexandro MM, et al. "Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (Delonix regia) pods." Journal of environmental management 92.1 (2011) : p. 178-184.
- [4] BOUCHENAFSA-Saib, N., et al. " Effect of oxidant treatment of date pit active carbons used as Pd supports in catalytic hydrogenation of nitrobenzene." Applied Catalysis A : General 286.2 (2005) : p. 167-174.
- [5] NAIT-Merzoug, et al. " Préparation Et Caractérisation D'un Charbon Actif A Base D'un Déchet Agricole." Third International Conference on Energy, Materials, Applied Energetics and Pollution, (2016): p. 36-41.
- [6] ANGIN, D. et al. " Production and characterization of activated carbon prepared from safflower seed cake biochar and its ability to absorb reactive dyestuff." Applied Surface Science 280 (2013): p. 705-710.
- [7] Gokce, y. et al. " Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol." Applied Surface Science 313 (2014): p 352-359.
- [8] ŞAHİN, Ömer, and Cafer Saka. " Preparation and characterization of activated carbon from acorn shell by physical activation with H₂O–CO₂ in two-step pretreatment." Bioresource technology 136 (2013) : p. 163-168.
- [9] Zkinaly, J. Dekany, Chem. Soc, Farady Trans. (1989) 1-85
- [10] Technique de l'ingénieur. J1092. www.technique-ingenieur.fr
- [11] K. S. Knaebel, Adsorption Selection, Adsorption Research, Inc, Dublin, Ohio 43016. A
- [12] Boukerroui, M. S. Ouali, Ann. Chim. Sci. Mat. 25 : 583 - 590 (2000).
- [13] SOME Seozoumé Evariste Mémoire de fin de cycle d'ingénierie Option Energie
- [14] www.planete-energies.com/...charbon/la-formation-du-charbon-55.html
- [15] YAHIAOUI, Nouara. " étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. " Thèse de magister en chimie de l'Environnement. Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2012), p. 35, 37, 38, 45.
- [16] Cours de Tamar Kohm, water et waste water Treatment, Adsorption, solide. 16-23
- [17] A. E. Ofomaja. Sorptive removal of methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre : effect of fibre dose. Biochem. Eng. J. 40 (2008) 8-18.
- [18] S. Bouranene, M. E. H. Samar, A. Abbaci, Extraction of cobalt and lead from waste water using a liquid surfactant membrane emulsion, Acta Chim. Slov. 50 (2003) 663–675.
- [19] wikipedia.org/wiki/Charbon.
- [20] bu.umc.edu.dz/thèses/ch.-ind/GHE5243.pdf

- [21] N. Bouziane, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister En Chimie, Université Mentouri de Constantine. (2007).
- [22] http://en.wikipedia.org/wiki/activated_carbon.
- [23] S. Degrémont, Mémento technique de l'eau, Edition du cinquantenaire. 2 (1989).
- [24] these 2013 Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes
- [25] <http://www.lenntech.fr/francais/charbonactif-grain-poudre.htm>.
- [26] these Mme DJIDEL TADJIA ETUDE DE LA PREPARATION D'UN CHARBON ACTIF A PARTIR DES GRAIN D'OLIVES ET APPLICATION SUR DES REJETS INDUSTRIELS .pages 6-7
- [27] www.planete-energies.com/...charbon/la-formation-du-charbon-55.html
- [28] M. A. Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale, Thèse de l'Université de Neuchâtel, Faculté Des Science. (2002)
- [29] . Elena, F. Ibanez, Etude De La Carbonisation Et L'activation De Précurseurs Végétaux Durs Et Mous, Université De Neuchâtel Des Sciences. (2002), 9-12
- [30] Z. Merzougui, F. Addoun, Effect of oxidant treatment of date pit activated carbon application to the treatment of waters, Desalination. 222 (2008) 394-403
- [31] Z. Belala, M. Jeguirim, M. Belhachemi, F. Addoun, G Ttouvé, Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste : Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, Desalination. 271 (2011) 80-87
- [32] Y. A. Alhamed, H. S. Bamufleh, Sulfur removal from model diesel fuel using granular activated carbon from date's stones activated by ZnCl₂, Faculty of Engineering, Saudi Arabia. Fuel 88 (2009) 87-94.
- [33] H. S. Bamufleh, single and binary sulfur removal components from model diesel fuel using granular activated carbon from dates stones activated by ZnCl₂, Faculty of Engineering, Saudi Arabia. Applied Catalysis A: General. 365 (2009) 153-158.
- [34] S. S. Ashour, Kinetic and equilibrium adsorption of methylene blue and remazol dyes onto steam-activated carbons developed from date pits, Journal of Saudi Chemical Society. 14 (2010) 47-53.
- [35] F. Banat, S. Al-Asheh, L. Al-Makhadmeh, Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters, Department of Chemical Engineering, Jordan University of Science and Technology. Jordan. Process Biochemistry. 39 (2003) 193-202.
- [36] A. H. El-Sheikh, A. Newman, H. Al-Daffae, S. Phull, N. Cresswell, Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and

- physicochemical techniques, *Journal. Anal. Appl. Pyrolysis*. 71 (2004) 151-164.
- [37] H. demiral, I. Demiral, B. K. lu, Fatma Tûmsek, Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation, *chemical engineering research and design*. 89 (2011) 206-213.
- [38] M. Soleimani, T. Kaghazchi, Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones- An agricultural waste, *Bioresource Technology*. 99 (2008) 5374-5383.
- [39] A. M. Youssef, N. R. E. Radwan, I. Abdel-Gawad, G. A. A. Singer, Textural properties of activated carbon from apricot stones, *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*. 252 (2005) 143-151
- [40] B. S. Girgis, A. A. Attia, N. A. Fathy, Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H_3PO_4 under flowing gases, *colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 299 (2007) 79-87.
- [41] O. Gerçel, H. F. Gerçel, Adsorption of lead (II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of *Euphorbia rigida*, *Chemical Engineering Journal*. 132 (2007) 289-297.
- [42] D. Ozc, A. Ersoy-Mericboyu, Removal of copper from aqueous solutions by adsorption onto chestnut shell and grapeseed activated carbons, *Journal of Hazardous Materials*. 168 (2009) 1118-1125.
- [43] A. Reffasa, V. Bernardeta, B. Davida, L. Reinerta, M. Bencheikh Lehnocineb, M. Dubois, N. Batissec, L. Duclauxa, Carbon prepared from coffee grounds by H_3PO_4 activation : Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL, *Journal of Hazardous Materials*. (2009).
- [44] M. Momeilovic, M. Purenovié, A. Bojié, A. Zarubica, M. Randelovié, Removal of lead (II) ions from aqueous solution by adsorption onto pine cone activated carbon, *desalination*. 276 (2011) 53-59.
- [45] S. Z. Mohammadi, M. Ali. Karimi, Daryoush Afzali, Fatemeh Mansouri, Removal of Pb(II) from aqueous solutions using activated carbon from Sea-buckthorn stones by chemical activation, *Desalination*. 262 (2010) 86-93.
- [46] F. Lecheb, Extraction et caractérisation physico-chimique et biologique de la matière grasse du noyau des dattes: essai d'incorporation dans une crème cosmétique de soin, Thèse de Magister de l'Université de M'hamed Bougara-Boumerdes, Laboratoire de Recherche Technologie Alimentaire LRTA. (2009-2010).
- [47] O. Gerçel, H. F. Gerçel, Adsorption of lead (II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of *Euphorbia rigida*, *Chemical Engineering Journal*. 132 (2007) 289-297.
- [48] A. A. M. Daifullah, B. S. Girgis, H. M. H. Gad, A study of the factors affecting the

removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 235 (2004) 1-10.

[49] A. A. El-Hedawy, Surface and adsorptive properties of carbons prepared from biomass, *Applied Surface Science*. 252 (2005) 287-295.

[50] J. M. Ramos, R. Arana, R. R. Mazzoco, Adsorption studies of methylene blue and phenol onto black stone cherries prepared by chemical activation, *Journal of Hazardous Materials*. 180 (2010) 656-661.

[51] A. Gurses, C. Dogar, S. Karaca, M. Ac. ikyildiz, R. Bayrak, production of granular activated carbon from waste *Rosa canina* sp. Seeds and its adsorption characteristics for dye, *Journal of Hazardous Materials B*. 131 (2006) 254-259.

[52] M.Hesse,Meier,B.Zeeh,méthodes spectroscopique pour la chimie organique,edition masson,1997,P1-5-47-48.

[53] Marie.Florence.Grenier.Loustalot,caractérisation des polymers par RMN,1988

[54] 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.

[55] N.SEDIRA, etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de magister, Université MOHAMED CHERIF MASSAADIA SOUK-AHRAS, P 30- 33,(2013)

[56]] F.BENAMROUI, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de Magister. université FERHAT ABBAS SETIF .P10 -12-13 (2014).

مرجع شایبتر ادسوربسیو

[57] N.YAHIAOUI, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium Hydroxyapatite et charbon actif, mémoire de magister, Université MOULOUD MAMMERI TIZI OUZOU.P 33-34, (2012).

[58] C.CREANGĂ ,Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), mémoire de doctorat, INSTITUE DE TOULOUSE, P10-13-14 (2007)

[59] Z.BELKBIR, valorisation des déchets agro-alimentaires cas des grignons d'olives, Mémoire de Magister , universite M'HAMED BOUGARA BOUMERDES, P 27-28, (2007).

[60] N.BOUGDAH, Possibilité de rétention de micropolluants de type pesticides sur des adsorbants naturels, Mémoire de doctorat, université du 20 AOUT 1955-SKIKDA, P29-30-31 (2015)..

- [61] A. AARFANE , A. Salhi , M. El Krati , S. Tahiri , M. Monkade , E.K. Lhadi , M. Bensitel Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants, (2014).
- [62] F.AL MARDI, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles, Mémoire de doctorat, UNIVERSITE DE POITIERS,P34,(2008)
- [63] Hang, P.T., Brindley, G.W., 1970, Methylene blue adsorption by clay minerals Determination of surface areas and cation exchange capacities, Clays Clay Miner., 18, 203-21
- [quezel et santa]<http://bibliotheques.mnhn.fr/medias/detailstatic.aspx?INSTANCE>
- [JASSBI ET AL
2005]<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535211000268>
- [these benadi]<https://www.biom.uni-freiburg.de/mitarbeiter/benadi>

Resume

L'augmentation de l'usage de médicaments avec prescription excessive a conduit au développement d'une résistance aux médicaments, en particulier aux antibiotiques. Par conséquent, il existe un intérêt croissant pour le développement de nouveaux types de composés naturels efficaces et non toxiques "Recherche d'agents végétaux efficaces". Les produits à base de plantes et les produits botaniques, tels que CA et les extraits de plantes, ont été étudiés pour leurs activités biologiques.

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 reconnus pour leurs propriétés antiseptiques. En effet l'utilisation des charbons actifs a un triple avantage notamment la dévitalisation, l'adsorption et le recyclage par le procédé de la séparation électrostatique

Dans ce mémoire l'objectif est d'une part, de synthétiser, caractériser et analyser des CA à propriétés antiseptiques obtenus par pyrolyse/activation de biomasses imprégnées de sels de métaux et d'autre part, de tester ces charbons actifs sur des échantillons de bouillons de culture pollués de bactéries

Mots clés : biomasse, charbons actifs, propriétés antiseptiques, dévitalisation.

ABSTRACT

The increase in the use of over-prescription drugs has led to the development of resistance to drugs, especially antibiotics. Therefore, there is a growing interest in the development of new types of effective and non-toxic natural compounds "Search for effective plant agents". Herbal products and botanicals, such as CA and plant extracts, have been studied for their biological activities.

Hence the interest of the use of activated carbons with antiseptic properties, carbon compounds resulting from thermochemical transformation of biomasses impregnated with metal salts recognized for their antiseptic properties. Indeed the use of activated carbons has a triple advantage including devitalization, adsorption and recycling by the process of electrostatic separation

In this thesis, the objective is firstly to synthesize, characterize and analyze CAs with antiseptic properties obtained by pyrolysis / activation of biomasses impregnated with metal salts and secondly, to test these activated carbons on samples of culture broths polluted with bacteria