



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM
Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique



Département de Chimie

Filière : *Chimie*

Mémoire de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du diplôme de Master

Option : Chimie appliquée

Thème :

**ÉVALUATION DE LA PERFORMANCE D'UN MATÉRIAU
ADSORBANT A BASE DE MARC DU CAFÉ PAR MICRO-ONDES**

Présenté par :

- Tehari Hafidha
- Meskine Fatima

Devant le jury composé de :

Mr. BENMALTIA	Pr	Université de Mostaganem	Président
Mme. ABDEDDAIM.F	MAA	Université de Mostaganem	Examinatrice
Mme. BELAYACHI.H	MCA	Université de Mostaganem	Encadrant

Année Universitaire 2021-2022

Remerciements

En premier lieu, nous remercions Allah le tout puissant de nous avoir donné la volante, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Ce travail qui a fait l'objet du présent mémoire a été réalisé au laboratoire Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M) de l'université de Mostaganem.

C'est à ce double titre que je tiens à exprimer ma gratitude à Madame NEMCHI Fadela; d'abord pour la bienveillance dont il a fait preuve en m'accueillant au sein de ce laboratoire dont elle est directrice, mais également pour l'intérêt qu'elle porte à nos travaux.

Nous adressons nos sincères remerciements à Mme « **BELAYACHI HANANE** » d'avoir accepté de nous encadrer, nous la remercions pour sa disponibilité, ses conseils, son guide, sa tolérance et sa gentillesse tout le long de ce modeste travail, qu'elle trouve ici toutes nos gratitude.

Mes sincères remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur BENMALTI Amine, Professeur à l'université de Mostaganem, pour avoir accepté de juger ce travail et d'en présider le jury de soutenance. Qu'il soit assuré de notre profonde gratitude.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Madame ABDEDDAIM Fatiha, Maître de Conférence B à l'université de Mostaganem, en acceptant d'examiner ce travail et de siéger à ce jury. Qu'elle veuille bien trouver ici l'expression de nos sincères reconnaissances.

Nous sommes aussi très reconnaissants à toute l'équipe du laboratoire de pédagogie de la faculté pour leur aide et sympathie et très spécialement Madame **RAHMANI TOUATIA** .et monsieur **GHERIBI HMIDA** pour leur collaboration, leurs conseils.

Nos remerciements s'adressent également à tous nos professeurs pour leurs générosités et la grande patience dont ils ont su faire preuve malgré leurs charges académiques et professionnelles.

Enfin nous remercions tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué d'une manière ou d'une autre à la réalisation de ce travail.

Merci à tous

Dédicace

Dédicace

Tout d'abord je tiens à remercier dieu

Le toute puissant de m'avoir donnée la santé

La patience, la volonté et de m'avoir fournis sa bénédiction

Je dédie ce modeste travail :

À mon père qui est toujours présent dans mon cœur.

À la source de tendresse et mon bonheur

Ma mère comme preuve de ma gratitude qui m'a beaucoup soutenu.

À mes frères et mes sœurs.

À mon binôme.

À mes amies.

HAFIDA

Dédicace

**A ma chère mère qui m'a soutenu dans tous les domaines de la vie
particulièrement mes études**

À toi maman je te dis mille fois merci.

À mon père, pour ses sacrifices et encouragements.

À mes chers frères et mes chères sœurs.

À mon binôme.

À tous mes amis.

À tous mes enseignants et collègues.

FATIMA

Résumé

Ce travail rentre dans le cadre général de la dépollution des eaux par des procédés conventionnels et émergents. Trois matériaux ont été utilisés dans le cadre de ce travail. Les trois matériaux ont été caractérisés par indice d'iode, indice de Bleu de Méthylène et surface accessible au BM.

Le marc de café considéré comme déchet végétal a été valorisé par voie thermo-chimique pour être utilisé dans l'adsorption du phénol en solution aqueuse et à partir de ce charbon on a testé l'efficacité de la micro-onde dans l'amélioration de la performance du charbon actif. Le polluant en question a fait l'objet de réactions en présence des trois matériaux pour vérifier leurs propriétés d'adsorption.

Les matériaux synthétisés ont montré d'importantes capacités d'adsorption et caractéristiques structurales. Ceci présente un grand avantage pour le traitement des eaux.

Listes des figures

Figure.I.1 : Quelques exemples d'acides phénols dérivés de l'acide benzoïque (C ₆ -C ₁)...	4
Figure.I.2 : Quelques exemples d'acides phénols dérivés de l'acide cinnamique (C ₆ -C ₃)	5
Figure.I.3 : Structure chimiques de base des flavoindes.....	6
Figure.I.4 : Les différents types de flavoindes à partir du squelette flavane	6
Figure.I.5 : Structure chimiques typiques des tanins.....	7
Figure.I.6 : Structure des coumarines.....	8
Figure .I.7 : Structure de base d'un anthocyane.....	9
Figure.I.8 : Structure d'une molécule de quinone	9
Figure.I.9 : Représentation des voies de biosynthèse des polyphénols.....	10
Figure.II.1 : Classification des isothermes d'adsorption selon gilles et al	16
Figure .II.2 : Modèle d'adsorption en monocouche.....	17
Figure.II.3 : Modèle d'adsorption multicouche.....	19
Figure.II.4 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	20
Figure.III.1 : Charbon actif en poudre	21
Figure.III.2 : Charbon actif en granulé	23
Figure.III.3 : Structure chimique du charbon actif et représentation schématique de sa structure poreuse.....	24
Figure IV.1 : Organigramme d'activation subie par le Marc du café	27
Figure IV.2 : Structure du noyau de phénol	32
Figure IV.3 : Schéma d'un spectrophotomètre UV-Visible	35
Figure IV.4 : Spectre de balayage du phénol.....	37
Figure IV.5 : Courbe d'étalonnage du phénol	38
Figure.IV.6 : Valeurs de l'indice d'iode des diverses matériaux.....	40

Listes des figures

Figure.IV.7 : Valeurs de l'indice de bleu de méthylène des divers adsorbants étudiés.....**42**

Figure.IV.8 : Valeurs de la surface spécifique accessible au Bleu de Méthylène des divers matériaux étudiés.....**43**

Liste des tableaux

Tableau.IV.1 : Propriétés physico-chimiques du phénol.....	33
Tableau.IV.2 : Détermination de l'indice d'iode des trois matériaux étudiés.....	40
Tableau.IV.3 : Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène.....	41
Tableau IV.4 : Surface disponible au Bleu de Méthylène pour les différents matériaux...	43
Tableau IV.5 : Constantes de Langmuir pour l'adsorption du phénol par les trois matériaux étudiés.....	44

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE ET PROBLEMATIQUE.....	01
--	-----------

Chapitre I : Les produits phénoliques

I.1. Introduction.....	03
I.2. Définition.....	03
I.3. Classification et structure chimique	03
I.3.1. Les acides phénoliques	04
I.3.2. Les flavonoïdes	05
I.3.3. Les tanins	06
I.3.4. Les coumarines	07
I.3.5. Les anthocyanes	08
I.3.6. Les quinones	08
I.4. Biosynthèse.....	09
I.4.1. La voie de l'acide skikimique	09
I.4.2. La voie de l'acide acétique	09
I.5. Rôles et propriétés des composés phénoliques	10
I.5.1. Chez les végétaux	10
I.5.2. Dans l'aliment	11
I.5.3. Chez l'homme	11

Chapitre II : Adsorption

II.2. Introduction	12
II.2. Modes d'adsorption.....	12
II.2.1. Adsorption physique.....	12
II.2.2. Adsorption chimique.....	12
II.3. Paramètres affectant l'adsorption.....	13
II.3.1. Caractérisation de la molécule	13

Sommaire

a) Taille des molécules adsorbées.....	13
b) Solubilité	13
c) pKa	13
d) Polarité et polarisation de la molécule adsorbée	14
II.4. Différents types d'isothermes d'adsorption.....	14
II.4.1. Capacité d'adsorption.....	14
II.4.2. Concept d'isotherme d'adsorption.....	15
II.4.3. Classification des isothermes d'adsorption.....	15
a) Classe L.....	15
b) Classe S.....	15
c) Classe H.....	15
d) Classe C	15
II.4.4. Modèle d'isothermes les plus pertinents.....	16
a) Isotherme de Langmuir.....	16
b) Isotherme de Freundlich.....	17
c) Modèle de Brunner Emmett and Teller	18
II.5. Cinétique d'adsorption.....	19

Chapitre III : Charbons actifs

III.1. Introduction.....	20
III.2. Principales applications.....	20
III.3. Différentes formes de charbon actif.....	21
III.3.1. Charbon actif en poudre (CAP).....	21
III.3.1.1. Utilisation du charbon actif en poudre.....	21
III.3.1.2. Avantages du charbon actif en poudre.....	22

Sommaire

III.3.1.3. Inconvénients du charbon actif en poudre.....	22
III.3.2. Charbon actif granulé (CAG).....	22
III.4. Production et activation du charbon	23
III.5. Structure du charbon actif.....	23
III.6. Texture du charbon actif.....	24
1. Les micropores.....	24
2. Les mésopores.....	24
3. Les macropores.....	24
III.7. Fonctions de surface	25

Chapitre IV : Procédure expérimentale

IV.1. Introduction.....	26
IV.2. Préparation du support adsorbant	26
IV.3. Modification par micro-onde	27
IV.4. Description des techniques de caractérisation.....	28
IV.4.1. Indice d'iode	28
IV.4.1.1. Définition.....	28
IV.4.1.2. Méthode iodométrique	28
IV.4.1.3. Réactifs	29
IV.4.1.4. Préparation des solutions	29
IV.4.1.5. Détermination de l'indice d'iode	29
IV.4.2. Indice de Bleu de Méthylène	30
IV.4.2.1. Définition.....	30
IV.4.2.2. Réactifs	30
IV.4.2.3. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène	30
IV.4.3. Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène	31

Sommaire

IV.5. Choix de la molécule étudiée	31
IV.5.1. Définition	32
IV.5.2. Structure chimique	32
IV.5.3. Caractéristiques physico-chimiques du phénol	32
IV.5.3.1. Caractéristiques physiques	32
IV.5.3.2. Caractéristiques chimiques.....	32
IV.5.3.3. Utilisations.....	33
IV.5.3.4. Origine	33
IV.5.3.5. Risques	34
IV.6. Méthodologie expérimentale.....	34
IV.6.1. Préparation des solutions aqueuses de phénol.....	34
IV.6.2. Dosage par spectrophotométrie	34
IV.6.3. Loi d'absorption	35
IV.6.4. Etalonnage des solutions	36
IV.6.5. Spectre d'absorption du phénol.....	37
IV.7. Procédure d'adsorption	38
IV.7.1. Isothermes d'adsorption	39
IV.8. Résultats et discussions.....	40
IV.8.1. Caractérisation des matériaux	40
IV.8.1.1. Indice d'iode.....	40
IV.8.1.2. Indice de Bleu de Méthylène.....	41
IV.8.1.3. Surface accessible au Bleu de Méthylène	42
IV.9. Calcul de la capacité d'adsorption maximale de chaque adsorbant	44
IV.10. Spécificités de l'activation micro-onde	45

Introduction générale

Afin de protéger la vie sur Terre, la protection de l'environnement est cruciale. L'interdépendance entre la recherche scientifique sur la protection de l'environnement d'une part, l'environnement, d'autre part, les phénomènes et processus naturels et artificiels, les personnes et les espèces vivantes. Le regard conscient sur le sujet met aujourd'hui en évidence deux types action requise [1] :

- Purifier notre environnement en utilisant davantage de chaînes de traitement plus efficace.
- L'utilisation de technologies propres dans l'esprit de la philosophie de développement durable et respectueux de l'environnement.

L'eau potable est bien sûr au cœur des préoccupations de l'opinion publique et des dirigeants, mais tout rejet polluant, notamment non biodégradable ou toxique, est une menace et/ou une complication pour la production d'eau potable à long terme. Nécessaires pour réduire au maximum les rejets polluants au niveau des égouts. Ces eaux usées contiennent divers polluants solubles ou insolubles, tels que des composés aromatiques, des colorants, des métaux lourds, etc. [2].

L'adsorption est la méthode la plus avantageuse pour éliminer les contaminants et est devenue la méthode analytique de choix, étant très efficace et simple à utiliser [3]. Il existe plusieurs adsorbants (argile, zéolithe, alumine activée, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) [4].

La demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons activés à partir de matières non classiques, concrètement à partir des déchets végétaux [5,6].

Cependant, la préparation de charbon actif à partir de déchets végétaux est très intéressant d'un point de vue économique car on profite de la transition application simple et directe de ces matières premières [7]. toutes les bonnes choses déchets de biomasse, grains de café et marc de café, l'utilisation de ces médias filtrants ou adsorbants cependant, dans le domaine cité, la connaissance de la structure et de la texture du matériau fabriqué, c'est-à-dire son humidité, ses cendres, son pH, sa surface spécifique. [8-10].

Introduction générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la dépollution des eaux de rejets industriels riches en composés organiques toxiques. Pour cette étude, le phénol a été choisi comme polluant organique modèle en raison de ses propriétés suivantes :

- Peut représenter la majorité des types des phénols ;
- Toxicité élevée ;
- Bonne solubilité dans l'eau,
- Bonne stabilité;
- Volatilité trop faible ;
- Analyse aisée par chromatographie liquide.

Ce mémoire est structuré en deux parties comportant quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à une mise au point de la bibliographie en présentant les différents types du produit phénolique et leur utilisation dans l'industrie. Dans le deuxième chapitre, nous avons complété l'étude bibliographique sur le phénomène d'adsorption qui est le principe physique réactionnel mis en jeu dans l'équilibre solide-liquide. Dans le troisième chapitre nous présenterons succinctement les charbons actifs, nous verrons ses modes de fabrication et ses principales caractéristiques.

Une partie expérimentale, concernant en premier lieu la synthèse d'un charbon actif local à base de marc du café par une activation chimique avec de l'acide phosphorique ensuite une modification de charbon actif préparé par la méthode de micro-onde à différents fréquences, la caractérisation des adsorbants est obtenu par quelques paramètres physico-chimiques tels que l'indice d'iode, l'indice du Bleu de méthylène et la surface accessible au Bleu de Méthylène. L'étude de la performance des charbons actifs préparés est déterminée en étudiant l'isotherme d'adsorption du phénol afin de déterminer la capacité d'adsorption maximale de chaque matériau.

CHAPITRE I : LES PRODUITS PHENOLIQUES

I.1. Introduction :

Les composés phénoliques sont un vrai problème dans les eaux contaminées. Ils proviennent de la plupart des processus chimiques impliquant des produits organiques aromatiques, tels que les industries du papier, du coton, du plastique ou du charbon et les raffineries pétrochimiques. Ainsi, plus de 70% du COT (carbone organique total) émis par l'industrie du charbon sont des composés phénoliques, qui peuvent atteindre des concentrations de 500 ppm à la seule sortie de la raffinerie. Ces produits sont très toxiques et nécessitent un traitement efficace de cette eau. C'est aussi l'une des priorités environnementales de tous les pays industrialisés.

De plus, les composés phénoliques sont des métabolites non essentiels qui sont synthétisés par les plantes au cours de leur phase de croissance naturelle pour se protéger contre les infections, les insectes, les blessures et les rayons ultraviolets [11].

I.2. définition :

Les composés phénolique ou polyphénols (pp) sont des produit largement distribués du métabolisme secondaire chez les plantes, ont de multiples groupes phénoliques avec ou sans autres fonction, et contiennent au moins 9000 structures différentes connues [12] allant de simples molécules phénoliques de faible poids moléculaire tels que les acides phénoliques aux composés hautement polymères tels que les tanins [13].

I.3. classification et structure chimique :

Les composés phénoliques peuvent-être répartis selon, la complexité de leur squelette de base, le degré de modification de cet squelette et les liaisons possibles de ces composés avec d'autres molécules, en une dizaine de classes différentes.

Leur structure de base est avec un ou plusieurs cycles benzéniques fonction hydroxyle. Ils ont des structures simples avec des anneaux aromatiques à polymères très complexes tels que les tanins et la lignine. Phénols est un composant important de certaines plantes médicinales, utilisées dans l'industrie manger [14].

CHAPITRE I : LES PRODUITS PHENOLIQUES

I.3.1. Les acides phénoliques :

Les acides phénoliques font partie des formes les plus simples des composés phénoliques et se séparent en deux grands groupes distincts que sont les acides hydroxy benzoïques (C6-C1) et les acides hydroxy cinnamiques (C6-C3) [15].

Les acides phénoliques sont directement impliqués dans les réponses aux stress environnementaux, tels que les infestations de ravageurs, et contribuent aux processus de guérison des plantes en lignifiant les endommagés [16].

1) Les acides hydroxy benzoïques :

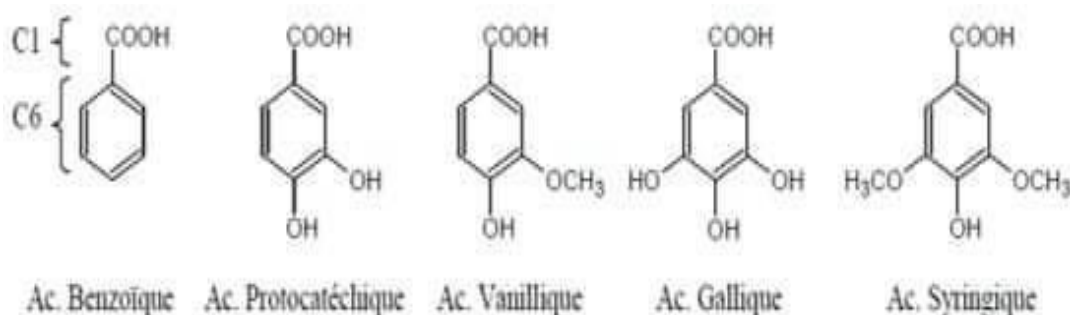


Figure I.1 : Quelques exemples d'acides phénols dérivés de l'acide benzoïque (C₆-C₁) [17].

2) Les acides hydroxy cinnamiques :

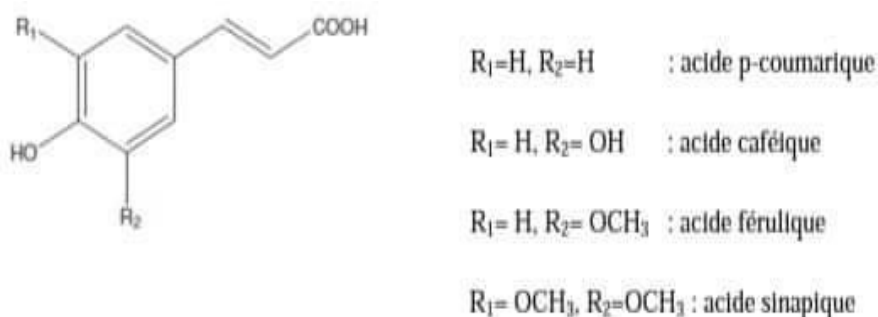


Figure I.2 : Quelques exemples d'acides phénols dérivés de l'acide cinnamique (C₆-C₃) [18].

I.3.2. Les flavonoïdes

I.3.2.1. Définition :

Le terme flavonoïdes est dérivé du mot latin (Flavius) qui signifie jaune [19] qui sont généralement des réponses colorées chez les plantes. On les trouve également dans toutes les parties des plantes supérieures (racines, tiges, graines, bois...) [20].

Le chercheur Albert Szent-Györgyi a montré que certains membres de la famille des flavonoïdes ont des propriétés similaires aux vitamines, et on les appelait vitamines (P). L'idée de cette vitamine n'existe plus aujourd'hui car elle ne correspond pas à la définition classique, de vitamines [21].

Ils sont considérés comme des micronutriments importants car ils peuvent agir comme antioxydants ou ils ont des propriétés biologiques différentes [22].

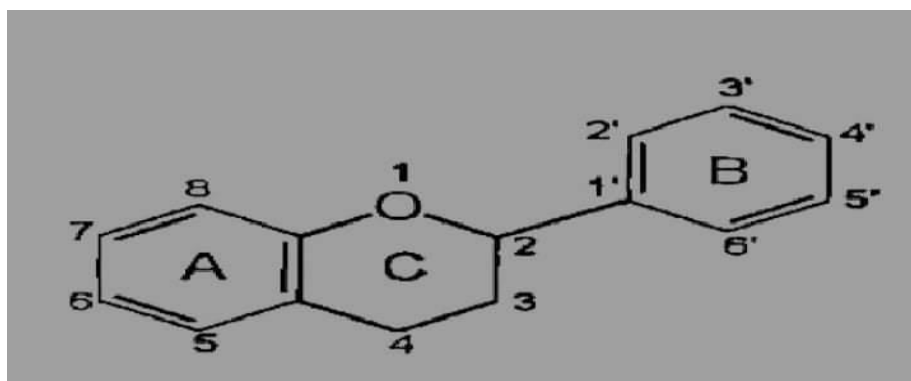


Figure I.3 : structure chimiques de base des flavoïndes [23].

La structure du cycle intermédiaire (cycle C), les flavonoïdes divisés en plusieurs classes de molécules dont les plus importantes sont les flavones, les flavonols, les flavanones, les dihydroflavonols, les flavan-3-ols et les flavan-3,4 diols (figure I.3).

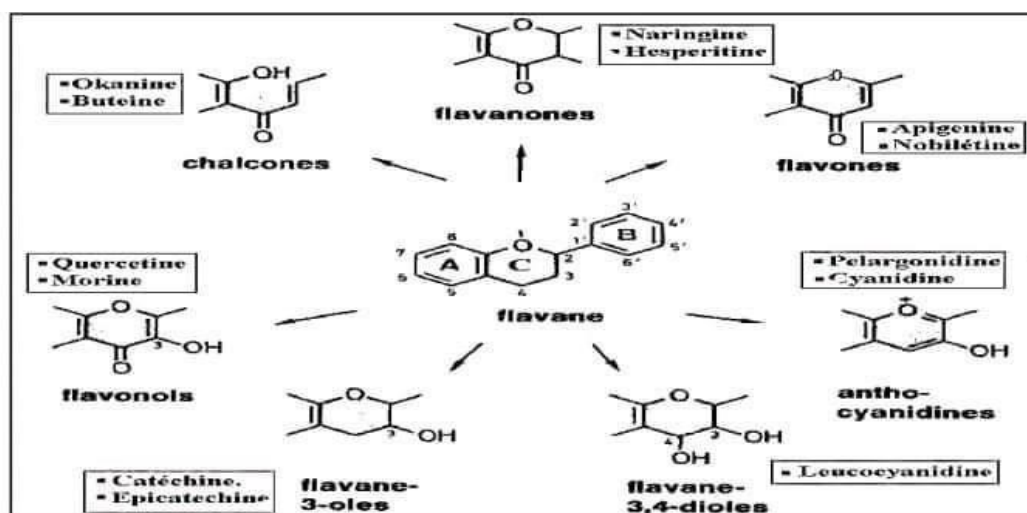


Figure I.4 : Les différents types de flavonoïdes à partir du squelette flavane [24].

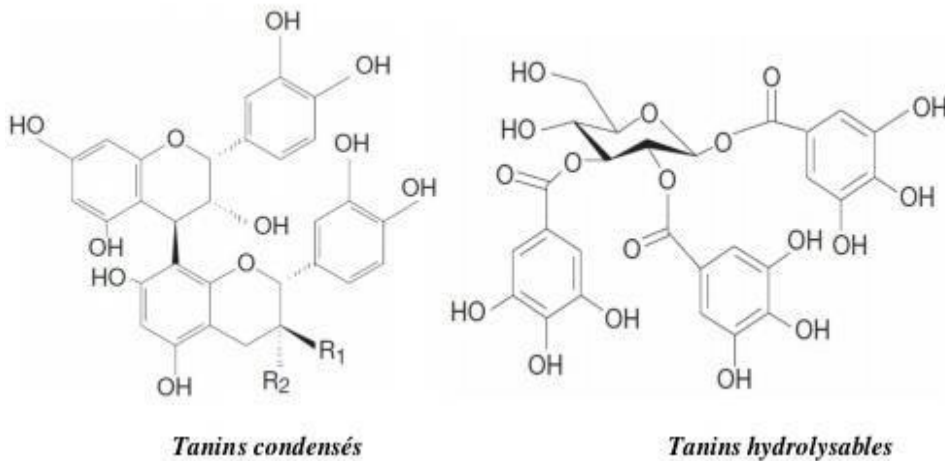
I.3.2.2. Les composés flavonoïdiques

Les flavonoïdes sont le plus grand groupe de composés contenant plus de 6000 composés naturels qui sont presque répandus dans le système vasculaire. Ce sont des pigments responsables de la coloration jaune, orange et rouge des différents organes de la plante. Les flavonoïdes sont souvent présents dans les légumes à feuilles (salade, chou, etc.). Plantes médicinales [25,26].

I.3.3. Tanins

Les tanins constituent un groupe avec une diversité large en structure, qui partage leur capacité de lier et précipiter les protéines. Selon la structure (figure I.5), on a deux types de types de tanins : les tanins hydrolysables et les tanins condensés, dits aussi proanthocyanidines [27].

Les tanins hydrolysables sont des dérivés de l'acide gallique, ce dernier est estérifié à un polyol. Tandis que les tanins condensés (ou proanthocyanidines) sont des oligomères dont la structure est liée aux flavan 3-ols et flavan 3,4-diols, les unités de monolithes sont principalement liées par des-6 liaisons C-4-8 (proanthocyanidines type B). Les tanins condensés sont distingués en procyanidine (dérivé de catéchine, épicatechine et leurs esters galliques) et en prodelphinidines (dérivés de gallocatéchine, épigallocatéchine et tous leurs esters galliques [28].



Figures I.5 : structures chimiques typiques des tanins [29].

I.3.4 Les coumarines

Présente dans de nombreuses plantes, la coumarine est le 2H-1-benzopyran 2-one. Ils sont produits en grande quantité en réponse à une attaque biotique ou abiotique. Ces composés sont connus pour leurs propriétés anticoagulantes, antivirales, immunostimulantes, sédatives, vasodilatatrices, anticoagulantes (au niveau du cœur) hypotenseurs ; ils sont également bénéfiques pour les affections cutanées (figure6) [30].

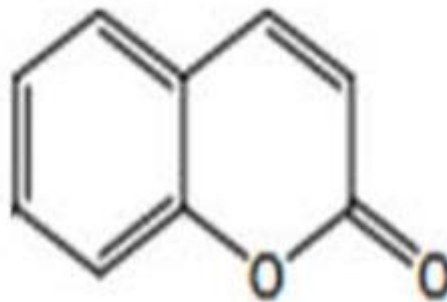


Figure I.6 : structure des coumarines [31].

I.3.5 Les anthocyanes

Anthocyanes (du grec Athos, fleur et Kuanos, bleu violet) est un terme général qui regroupe les anthocyanes et leurs dérivés glycosylés. Ces molécules, appartenant à la famille des flavonoïdes, absorbant la lumière visible et sont les pigments qui donnent aux plantes leur couleur bleue, rouge, violette, rose ou orange. Par conséquent, leur présence dans les plantes peut être détectée à l'œil nu. A l'origine de la couleur des fleurs, des fruits et des baies sont généralement contenues dans les vacuoles des cellules épidermiques véritables poches remplies d'eau. Les anthocyanes sont également présents dans les racines les tiges, les feuilles et les graines. En automne, la couleur caractéristique des feuilles est due au fait que les anthocyanes et le carotène ne sont plus masqués par la chlorophylle [32].

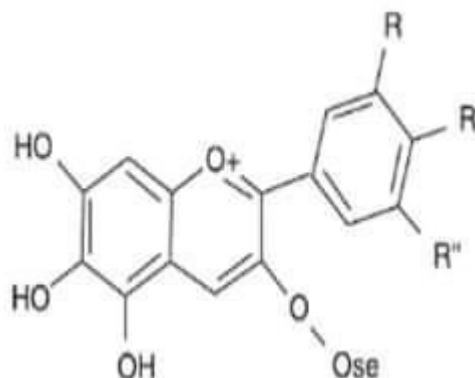


Figure I.7 : structure de base d'un anthocyane [33].

I.3.6 Les quinones

Les quinones sont des composés oxygènes produits par l'oxydation de dérivés aromatiques, caractérisés par des unités 1,4-dicétocyclohexyl-2,5-diène (para-quinone) ou 1,2-dicétocyclohexyl-3,5-diène (ortho-quinone) (figure I.8).

Ils sont omniprésents dans la nature, principalement dans le règne végétal, et sont très réactifs [34,35].

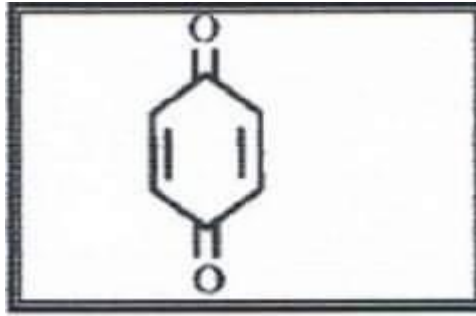


Figure .I.8 : Structure d'une molécule de quinone [35].

I.4 Biosynthèse

Les polyphénols sont synthétisés par de deux voix biosynthétiques (figure 9) :

I.4.1.La voix de l'acide skimique : est la voix la plus importante pour la biosynthèse des composés aromatiques dans les plantes et les micro-organismes, y compris les acides amines aromatiques : phénylalanine, tyrosine et tryptophane. Ce sont des métabolites à de nombreux produits naturels (secondaires) comme les acides phénoliques, les flavonoïdes les coumarines [36].

I.4.2.la voix de l'acide acétique : conduit à la longueur du poly-bêta-cétoester (polyacétate) variables produites par cyclisation ou condensation, composés généralement polycyclique : flavonoïdes et tanins condensés [37].

CHAPITRE I : LES PRODUITS PHENOLIQUES

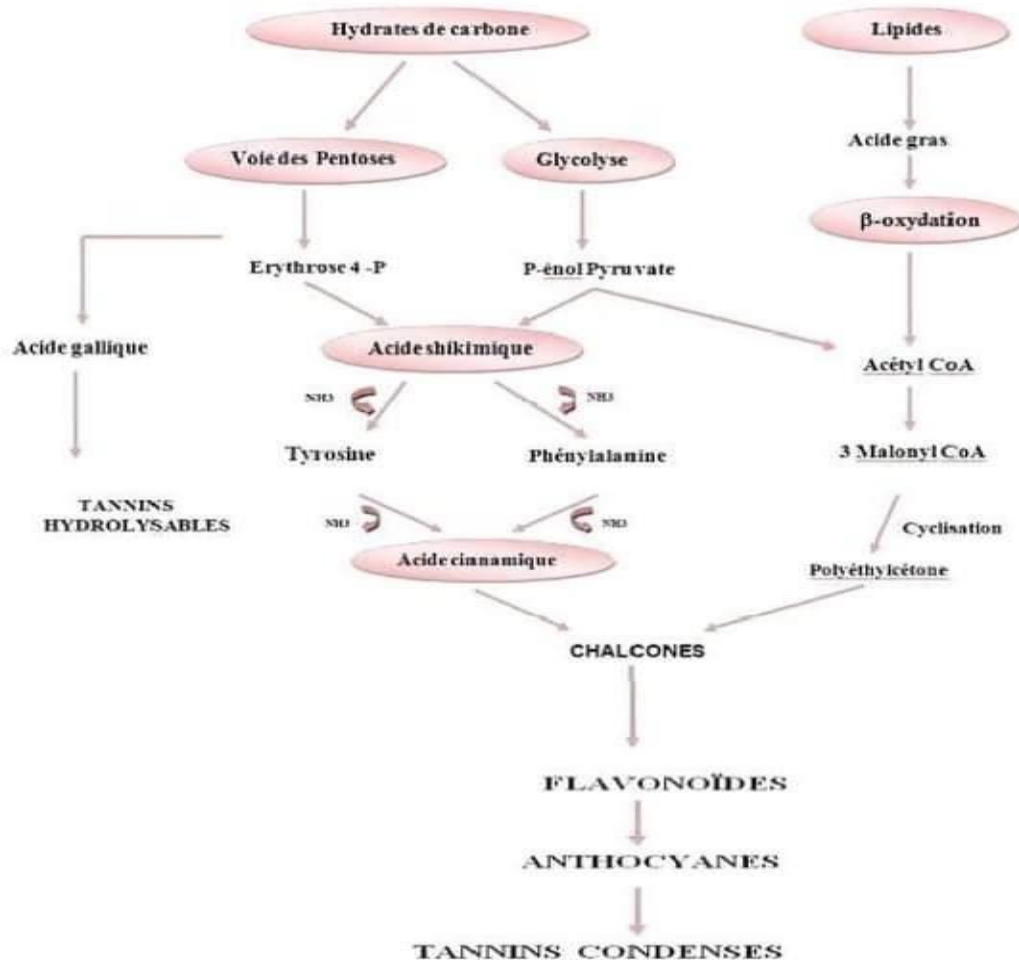


Figure.I.9 : Représentation des voies de biosynthèse des polyphénols [37].

I.5 Rôles et propriétés des composés phénoliques

5-1-Chez les végétaux

Les composés phénoliques sont impliqués dans deux processus majeurs de l'activité végétale : la photosynthèse et la respiration. De plus, ils sont impliqués dans d'autres processus tels que : la croissance, la germination, la morphogenèse des tiges et les processus de lignification. Les polyphénols sont connus pour agir sur l'auxine et les enzymes responsables de sa destruction catabolique, en particulier l'AIA (Acide B-indoyl acétique) oxydase, une enzyme qui joue un rôle dans la dégradation de l'auxine [38]. Les composés phénoliques jouent un rôle important dans l'interaction des plantes avec leur environnement, notamment contre les rayonnements UV, les attaques microbiennes, etc. [39].

CHAPITRE I : LES PRODUITS PHENOLIQUES

Les flavonoïdes contribuent également à la coloration et à la désintégration des plantes ce qui entraîne un effet grave sur les insectes et la pollinisation des oiseaux, ce qui assure leur reproduction, et ils ont un rôle efficace dans la protection des plantes contre les infections causées par des champignons ou des bactéries [40].

5-2-Dans l'aliment

Dans les aliments les composés phénoliques contribuent à l'amertume (principalement les flavanones), à l'astringence, à la couleur, à la saveur, à l'odeur et à la stabilité oxydative des aliments [41].

5-3-Chez l'homme

Manger des aliments riches en polyphénols réduit l'incidence de nombreuses maladies telles que le cancer, les maladies cardiovasculaires, le diabète. Ceci peut s'expliquer par le fait que ces composés ont la capacité de modifier de nombreux facteurs impliqués dans le développement de ces maladies [42].

II.1. Introduction

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide [43,44].

L'adsorption c'est un phénomène de surface, à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur [45].

II.2. Modes d'adsorption

Il existe deux types d'adsorption qui se différencient complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature : adsorption physique et adsorption chimique.

II.2.1. Adsorption physique

Adsorption physique (adsorption par liaison de van derWaal) ce type d'adsorption résulte de la création d'un échange de forces, de faible énergie, entre la surface du solide et les molécules proches de cette surface. La rétention est provoquée par les liaisons qui forment une couche électrostatique active. L'adsorption physique se produit à basse température avec des énergies allant jusqu'à environ 10 Kcal/mol au plus. Elle correspond également à un processus inverse (l'équilibre dynamique de l'adsorption et de l'absorption) et ne conduit pas à modifier l'identité chimique de la molécule absorbée de sorte que le temps de rétention de la substance soit court et que la surface de l'adsorbant puisse être recouverte de plusieurs couches moléculaires du produit adsorbé du fait de cette adsorption. [46,47].

II.2.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique c'est un phénomène d'adsorption, et interaction chimique qui s'est mis en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes les plus permanentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. Le produit chimique a des énergies d'adsorption plus élevées

(2 à 100 Kcal /mol contre quelques Kcal/mol) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée [48].

II.3. Paramètres affectant l'adsorption

De nombreux paramètres et caractéristiques des supports et substrats peut affecter le processus d'adsorption, en particulier la capacité d'adsorption et la cinétique de rétention d'une substance sur un support [48,49], il s'agit des paramètres suivants :

II.3.1. Caractérisation de la molécule

a) **Taille des molécules adsorbées** : qui peut influencer grandement le processus d'adsorption par leur disposition sur la surface du matériau. Nous citons comme exemple la fixation, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyde (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat.

Il en résulte une forte solubilité du substrat, de sorte que la taille de la particule doit être inférieure au diamètre des pores de l'adsorbant, ce qui fait diffuser rapidement dans la taille des pores et atteindre le site [50].

b) **Solubilité** : certains chercheurs ont montré que la constante d'adsorption a tendance à augmenter lorsque la solubilité du composé diminue. Autre chercheurs, ont proposé une relation entre certaines constantes d'adsorption et propriétés diverses des molécules organiques.

c) **pKa** : caractéristique d'un certain nombre de produits organiques acides faibles ou bases faibles. Le pH détermine donc la forme sous laquelle trouver des molécules (ionisées ou neutres). Ce ne sont donc pas les mêmes éléments la matrice va interférer avec le mécanisme d'adsorption. La plupart des études, indique une rétention maximale lorsque le pH est égal à pKa. Cependant, le pH de l'eau ne doit pas être confondu avec le pH sédiments [51].

D'une manière générale, ce dernier est inférieur d'environ deux unités car il dépend de la masse des groupes carboxyle et phénolique [52]. Cependant, le pH reste un facteur limite à partir du milieu car il ne peut pas être facilement changé.

d) polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée :

L'adsorption sera fortement influencée par la taille du composé à capter (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels des molécules (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, les amines, le soufre, les halogènes etc. Provoquent des effets plus ou moins polarisants moins marqué. Des recherches approfondies ont été menées pour déterminer les relations quantitatives structure moléculaire et paramètres d'adsorption, énergie interaction) la forte réactivité de certains molécules peut provoquer une réaction d'oxydation se produit à la surface de l'adsorbat, qui agit alors comme un catalyseur [53,54].

II.4. Différents types d'isothermes d'adsorption

II.4.1. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbat est la courbe liant, à une température fixée la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption, Elle nécessite la pris en compte de nombreux paramètres qui concernent l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau,...) et l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules).

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante [55,56].

$$Q = (C_0 - C_t) \cdot V / m \quad (\text{Éq II.1})$$

Tel que :

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

C₀ : concentration initiale de substrat (mg/l) à t=0

C_t : concentration du colorant (mg/g) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : volume de la solution (substrat).

m : masse du support (g).

II.4.2. Concept d'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent la variation (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse) [57,58]. Elles permettent essentiellement :

- ✚ de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- ✚ de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la réaction de l'adsorbé.
- ✚ d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.

II.4.3. Classification des isothermes d'adsorption

La forme de l'isotherme varie selon le couple adsorbé – adsorbant étudié. Gilles et coll. ont classé les isothermes d'adsorption pour les solutés à solubilité limitée [59].

Classe L : les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur à mesure de la progression de l'adsorption [60].

Classe S : les isothermes de classe S indiquent une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant [61].

Classe C : les isothermes de classe C présente une linéarité à faibles concentration. Ces courbes se rencontrent lorsqu'il y'a compétitivité entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [62].

Classe H : la partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.

Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes [63].

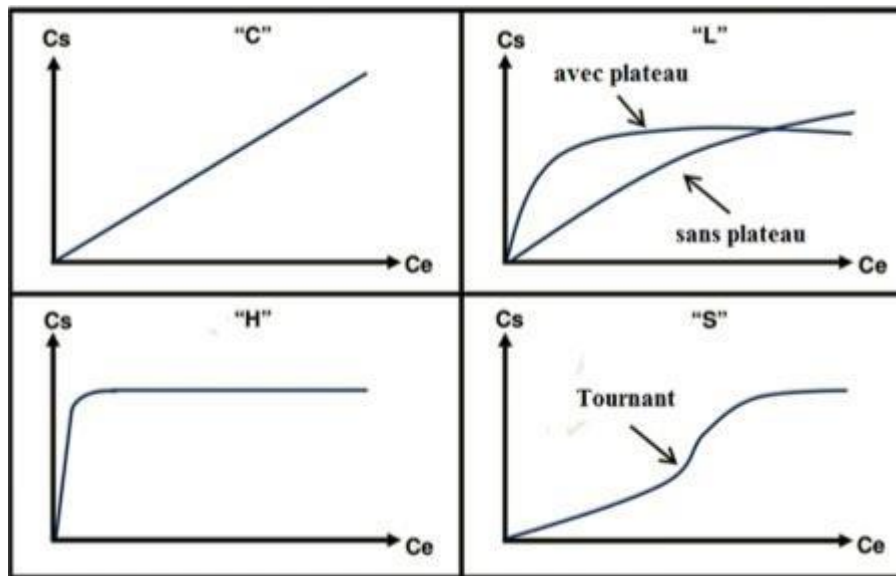


Figure.II.1. Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles et al [71].

II.4.4. Modèle d'isotherme les plus pertinents

Les trois isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir, Freundlich et BET (modèle de Brunauer, Emmett et Teller). Les deux premiers modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouche. Par contre celui de BET est mieux adapté à l'adsorption en multicouches.

a) Isotherme de Langmuir

Il contient de nombreuses hypothèses que nous ne citerons pas :

- La réaction est réversible (c'est -à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).
- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.
- L'adsorption se produit en monocouche.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [64,65]

$$Q_e = K_L b C_e / (1 + K_L C_e) \quad (\text{Éq II.2})$$

Avec :

Q_e : quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » (mg/g).

C_e : concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg /L).

b : capacité d'adsorption à la saturation (mg /g) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide).

K_L : La constante correspondant à l'énergie d'adsorption (L/mg).

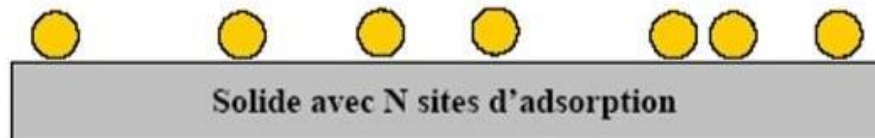


Figure.II.2. Modèle d'adsorption en monocouche [72].

b) Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Cependant l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actif, les argiles [66].

Le modèle de Freundlich se présente sous la forme :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \text{ (Éq II.3)}$$

Q_e et C_e : Etant la capacité d'adsorption en mg/g et la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/L) respectivement.

K_F et n , constantes de Freundlich, sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Des valeurs de n supérieures à 1, généralement comprises entre 2 et 10 indiquent une adsorption favorables, des valeurs de $n < 1$ révèlent une faible adsorption.

c) Modèle de BrunnerEmmett and Teller

Brunner, Emmett et Teller ont généralisé la théorie de l'absorption de Langmuir sur la base d'hypothèses similaires à celles proposées par Langmuir. L'équation du test BET est bien adaptée pour décrire les isothermes sur la plage de pression relative [67].

Tel que : $m/m_{\infty} = C (P/P^{\circ}) / (1 - P/P^{\circ}) [1 + (C-1) P/P^{\circ}]$ (Éq II.4)

Ou :

- ❖ **m** est la masse réellement adsorbée par unité de masse d'adsorbant.
- ❖ **m_∞** la masse qui serait adsorbée si l'adsorbant étant entièrement recouvert d'une monocouche.
- ❖ **P** la pression partielle de soluté.
- ❖ **P_∞** la tension de vapeur du soluté.

- Le paramètre **C** c'est une fonction de la température, de la chaleur d'adsorption des molécules sur la première couche et de la chaleur de liquéfaction.

L'équation de B.E.T. peut s'écrire sous la forme :

$$P / P^{\circ} / m (1 - P/P^{\circ}) = 1/m_{\infty} C + (C-1/m_{\infty}) (C P/P^{\circ}) \quad (\text{Éq.II.5})$$

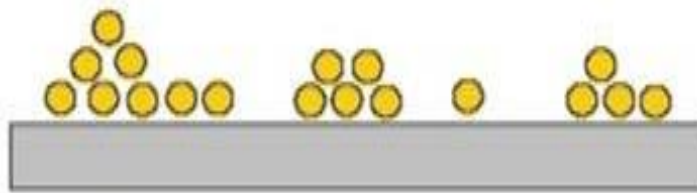


Figure.II.3. Modèle d'adsorption multicouche [72].

II.5. Cinétique d'adsorption

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support [68].

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide [69], représenté par la figure (II.4) fait intervenir les étapes suivantes.

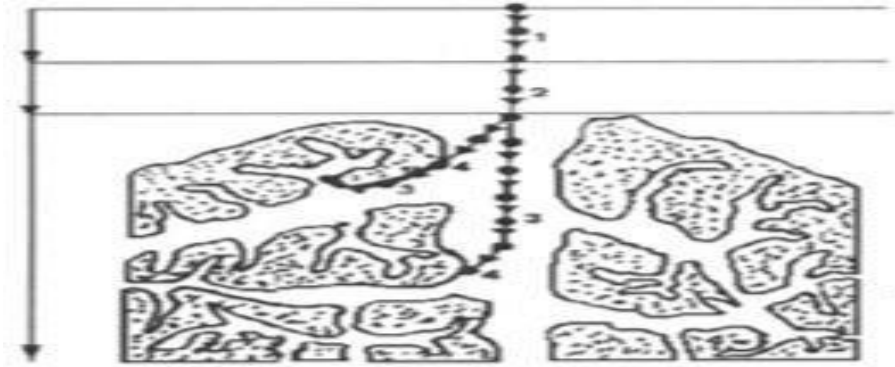


Figure. II.4. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [73].

1 Phase Liquide, 2 Film Liquide Externe, 3 Diffusion Intra particulaire, 4 Adsorption.

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [70] :

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

III.1. Introduction

Le charbon actif est historiquement parlant, le premier matériau adsorbant utilisé par ses propriétés médicinales [74]. Les matériaux premiers qui sont introduits dans la fabrication des charbons actifs sont d'origine organique, végétale ou minérale tels que : la tourbe, le bois, la noix de coco, Les noyaux de dattes ..., Les résidus d'agriculture sont utilisés comme précurseur pour la préparation de charbons actifs [75]. Il est considéré par L'US Environmental protection Agency comme une des meilleures technologies de « control environnemental » [76]. Les Charbons actifs sont disponibles sous deux formes : charbon actif en poudre (CAP) et le charbon actif en grains (CAG). Le CAG est, la plupart du temps, employé dans le traitement de l'eau.

III.2. principales applications

Le charbon actif peut être utilisé pour plusieurs raisons et de plusieurs manières.

- Traitement des eaux potables ou industrielles produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par auto-épuration (ou élimination biologique naturelle). Prenons l'exemple des substances qui donnent du goût et de la saveur à l'eau. Ces adsorbants renaient également des traces de certains métaux lourds.
- Traitement des eaux usées industrielles : cette méthode de traitement est utilisée lorsque la biotechnologie n'est pas autorisée. Par conséquent, le but du charbon actif est d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.
- Traitement tertiaire des eaux usées ou eaux industrielles. Dans ce cas, le charbon actif peut être considéré comme un complément au traitement biologique d'élimination des colorants.
- purification industrielle de produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales, etc.) [77].
- Enfin, il convient de noter que le traitement des charbons actifs en poudre ou en granulés attire de plus en plus l'attention en raison de leurs principales caractéristiques :

-faibles coûts dynamiques.

- mise en œuvre simple.

- compétitif par rapport à d'autres procédés de traitement comme la biodégradation [78].

III.3. Différentes formes de charbon actif

Le charbon actif est disponible généralement sous deux formes : poudre (CAP) et en grains(CAG).

III.3.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre se présente sous forme de fines particules de granulométrie comprise entre 1 et 100 μm . Avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 micromètres. Les particules traverseront un tamis de maille donnée. Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0,177 mm comme CAP. Les particules ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, la vitesse d'adsorption est très rapide. Le charbon actif en poudre est fréquemment utilisé pour le traitement d'effluents liquides. Par contre il est difficile à manipuler et à récupérer ce qui pose des problèmes de régénération [79,80].



Figure. III.1 charbon actif en poudre.

III.3.1.1. Utilisation du charbon actif en poudre

Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification :

- Le charbon actif élimine la couleur et les impuretés des matières premières ; par exemple il est utilisé pour blanchir la canne à sucre ou sucre de betterave.
- Traitement de l'eau potable et des eaux usées.
- Purification de produits industriels.

- Le charbon actif est utilisé dans les équipements de climatisation et pour éliminer les odeurs d'égout et les vapeurs chimiques.

III.3.1.2. Avantages du charbon actif en poudre

- Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé.
- Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de points de pollutions temporaires.
- L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible [81].

III.3.1.3. Inconvénients du charbon actif en poudre

- Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde ;
- Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre ;
- La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée à 80 mg/L [81].

III.3.2. Charbon actif granulé (CAG)

La forme des particules de charbon est caractérisée par la taille des particules supérieur à 1 millimètre (1 mm), petite taille de pores et grande surface surfaces internes et externes relativement petites. De là, on peut voir que le phénomène de la diffusion à l'intérieur des pores est très important dans ce processus adsorption [82].



Figure. III.2.Charbon actif granulé.

III.4. Production et activation du charbon

Le charbon actif fait référence à toutes les substances carbonées ayant une surface spécifique élevée (700-1500 m²/g) et une porosité très élevée. Cela explique pourquoi ce matériau est largement utilisé dans le traitement de l'eau potable, des eaux usées tertiaires (municipales) et des eaux usées industrielles. Nous passons brièvement en revue les étapes de fabrication de cet absorbant [83,84].

- Séchages des matières premières : tourbe, noix de coco, bois charbon bitumineux, etc.
- Carbonisation sous température de 400 à 600 °C. Cela supprime tous les matières organiques volatiles.
- L'activation est obtenue par oxydation contrôlée à des températures voisines de 400°C. Il est également disponible à haute température avec du dioxyde de carbone (CO₂) et de la vapeur d'eau (H₂O). Le produit final aura un ensemble de paramètres, tant au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) qu'au niveau des groupements fonctionnels (le type de fonctionnalité organique présente en surface, essentielle dans le processus d'adsorption).

III.5. Structure du charbon actif

A proprement parler, les charbons actifs ne sont pas tout à fait amorphe, mais ils sont constitués de deux parties : une partie rigide microcristalline et les pores. En effet, pendant le traitement thermique, le matériau subit un ensemble de transformations conduisant à une organisation aléatoire du réseau polymérique du matériau d'origine. Les atomes de carbone sont associés en plans aromatiques de structures bidimensionnelles, semblables à un nid d'abeille et empilés parallèlement avec un désordre, responsable de la nomination de structure turbostratique et la création d'interstices appelés pores [85].

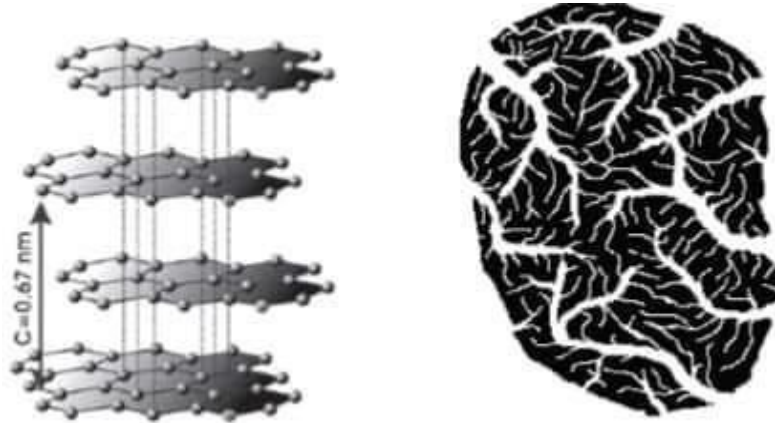


Figure. III.3. Structure chimique du charbon actif et représentation schématique de sa structure poreuse [86].

III.6. Texture du charbon actif

Les pores sont classés selon leur diamètre en trois types de porosité, Selon la définition de L'IUPAC, la porosité est classifiée de la manière suivante [84, 87, 88,89].

1. **Les micropores :** Le diamètre des pores est inférieur à 2nm (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur rayon confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption. Ils constituent intégralement l'essentiel de la surface spécifique total (95%).
2. **Les mésopores :** Le diamètre est situé entre 2 et 50 nm. Leurs surface spécifiques (25 à 75 m²/g) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbants vers les micropores.
3. **Les macropores :** Le diamètre des pores est supérieur à 50 nm à moindre rôle dans l'adsorption. En effet, ils jouent un rôle de couloirs au passage des molécules vers les mésopores et le micropore.

III.7. Fonctions de surface

Les fonctions de la surface sont introduites dans l'étape d'activation, mais elles dépendent de la composition des précurseurs et de la façon dont ils sont activés. Au cours du processus d'activation, des fonctions oxydatives, également appelées sites actifs

CHAPITRE III : CHARBONS ACTIFS

se ferment à la surface du charbon. Ces fonctions prouvent être de trois types : acide basique ou neutre.

Cependant, la plupart des groupements acides prédominent à la surface des pores : Il s'agit principalement des groupements fonctionnels acides carboxyliques, lactone, phénol et carbonyle. Lors de leur fabrication et de leur stockage, les charbons actifs entrent en contact avec l'air ambiant. Les éléments hydrogéné et oxygène sont alors immobilisés en surface formant ainsi la fonction d'oxydation. La fonction d'oxydation de surface est donc susceptible de se former spontanément au contact de l'aire.

Le charbon actif peut avoir une valeur de pH basique ou acide dans une solution aqueuse ceux avec des groupes acides de surface ont des propriétés d'échange de cations et ceux avec des propriétés basiques ont des capacités d'échange d'anions. Plusieurs structures de fonctions oxydantes acides présentes à la surface de ces fibres ont été mises en présence de molécules organiques, avec deux principaux types d'interactions à l'œuvre : les interactions électroniques et les interactions avec les fonctions de surface présentes sur les fibres. Après la synthèse, l'activité de surface peut être modifiée par des réactifs chimiques tels que l'ammoniac [90,91].

CHAPITRE IV : Procédure expérimentale

IV.1. Introduction

Dans le cadre de la valorisation des déchets agricoles, il nous a semblé utile d'utiliser le Marc de café dont l'abondance au niveau des rejets et des ordures. Le charbon actif faisant l'objet de ce travail, est préparé à partir de ce "déchet", ayant un bon rapport qualité-prix, avec des techniques de préparation simples et des propriétés d'adsorption optimisées.

IV.2. Préparation du support adsorbant

Le charbon actif utilisé dans cette étude a été préparé selon le protocole expérimental mis au point au laboratoire. En effet, les Marcs de café sont lavés avec de l'eau distillée en abondance et séchés à 110 °C pendant une nuit, ils sont par la suite pilés dans un broyeur à boulets de type Croschop Viersen à 90 tours/mn et cela pendant un temps suffisant pour arriver à réduire les dimensions de grains. En dernier lieu, les particules broyées sont tamisées pour obtenir une granulométrie oscillant entre 0,5 et 1 mm.

Le Marc de café subit ensuite une activation chimique par un agent déshydratant, qui n'est que l'acide phosphorique H_3PO_4 dont la pureté est de 20% m/m. Le matériau est imprégné pendant 2 heures 30 minutes à une température de 170°C. Cette opération d'imprégnation provoque la déshydratation et la stabilisation du précurseur. Après filtration et séchage, le matériau est pyrolysé à 600°C pendant 3 heures puis lavé avec HCl (0,1N) suivi de plusieurs lavages avec de l'eau distillée jusqu'à test négatif à l'acétate de plomb. Le charbon obtenu est ensuite séché dans l'étuve à 110°C pendant une nuit. Les particules de charbon obtenues vont être tamisées sur un Retch 5657 HAAN 1, type Vibro aboutissant à une granulométrie $< 0,071$ mm, taille de grains imposée par des contraintes techniques. Finalement, le charbon actif sera stocké dans des récipients hermétiques confinés dans un dessiccateur. Ainsi le charbon activé chimiquement est prêt à l'emploi. La figure IV.1 montre l'organigramme traçant les différentes étapes de ces opérations de préparation et d'activation.

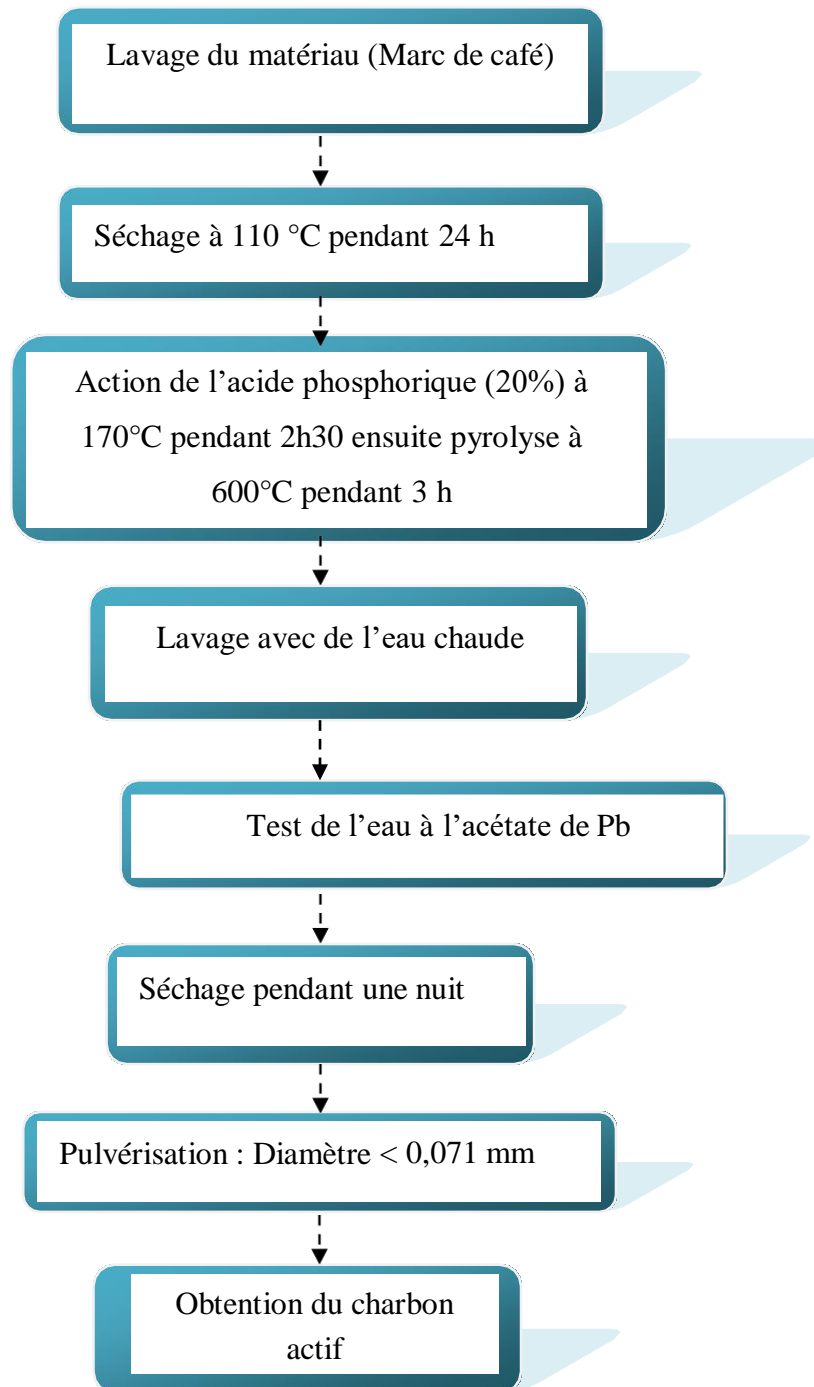


Figure IV.1. Organigramme d'activation subie par le Marc du café.

CHAPITRE IV : Procédure expérimentale

IV.3. Modification par micro-onde :

30g de charbon actif local préparé à base de marc du café ont été traité par micro-onde pendant 1 minute à deux fréquences différentes qui sont : 50 et 100w. Les charbons sont ensuite tamisés et ils sont prêts à être utilisés.

Notre travail aboutit donc à trois matériaux qui sont :

- ✓ Charbon actif local à base de marc du café : CAP
- ✓ Charbon actif local à base de marc du café+ 1 min au micro onde à 50w : CAP_{50w}
- ✓ Charbon actif local à base de marc du café + 1 min au micro onde à 100w : CAP_{100w}

Les matériaux ainsi préparés feront l'objet d'une série de caractérisation.

IV.4. Description des techniques de caractérisation :

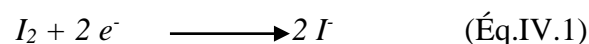
IV.4.1. Indice d'iode

IV.4.1.1. Définition

L'indice d'iode est une mesure du volume poreux présent pour le domaine de diamètre 10 à 28 Å. Cet indice se réfère à la quantité en milligrammes d'iode adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre est de 0,02 normale (ASTM D4607, LAS2752). Des charbons actifs ayant un indice d'iode élevé conviendraient pour l'adsorption à partir de solutions aqueuses des substances de faible poids moléculaire, la molécule d'iode ayant une surface 4.4 Å², ce qui correspond à la surface spécifique dans les pores avec des diamètres moins de 10 Å. Cet indice est très important pour la caractérisation des charbons actifs par ce qu'il donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille pouvant atteindre les micropores [92].

IV.4.1.2. Méthode iodométrique

L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. Elle est reliée au titrage de l'iode libéré dans les réactions chimiques :



L'analyse par iodométrie est basée sur les phénomènes d'oxydoréduction, si l'on ajoute de l'iode libre à une solution de thiosulfate de sodium (réducteur), il se produit la réaction suivante :



CHAPITRE IV : Procédure expérimentale

IV.4.1.3. Réactifs

- Solution d'iode (0,1N);
- Solution thiosulfate de sodium pentahydraté (0,1N) ;
- Solution d'amidon (1%) dans l'eau bouillante ;
- Acide chloridrique (5% v/v) ;
- Solution bichromate de potassium (0,1N) ;
- Solution d'iodure de potassium (0,1N).

IV.4.1.4. Préparation des solutions

Pour préparer une solution d'iode de concentration 0,1 N. On pèse 30 g d'iodure de potassium cristallisé et on les dissout dans la quantité d'eau la plus faible possible. Après, on pèse 12,69 g d'iode sublimé et on le rajoute à l'iodure de potassium se trouvant dans la fiole jaugée, ensuite on agite, la fiole étant fermée, jusqu'à ce que l'iode se dissolve, on complète alors avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (1 L). Enfin, on laisse la solution à l'abri de la lumière.

Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, de concentration 0,1 N, on introduit 24,82 g de ce sel dans une fiole jaugée d'un litre. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge

IV.4.1.5. Détermination de l'indice d'iode

Peser 1 g de l'échantillon qui a été séché auparavant à 150°C dans l'étuve pendant 3 heures, le transposer dans un flacon, ajouter 10 cm^3 de HCl et remuer doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, porter à ébullition pendant 30 secondes, laisser refroidir à température ambiante, transposer 100 cm^3 de la solution d'iode dans le flacon, le boucher immédiatement et agiter rigoureusement pendant 30 secondes, filtrer, ensuite écarter les 20 à 30 cm^3 du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. Pipeter 50 cm^3 du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 cm^3 , titrer avec $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, ajouter 2 cm^3 d'amidon ou de thiodène fraîchement préparé et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, noter le volume V' et finalement calculer la molarité du filtrat R à partir de l'équation suivante :

$$R = (0,001 \cdot V')/2 \quad (\text{Éq.IV.3})$$

CHAPITRE IV : Procédure expérimentale

Calculer le facteur de correction (D) qui est donné par la relation suivante :

$$D = \left(\frac{0,01}{R} \right)^{0,165} \quad (\text{Éq.IV.4})$$

Calculer l'indice d'iode par la relation suivante :

$$\text{indice d'iode (mg / g)} = \frac{[1269,1 - (V' \times 27,92)] \times D}{m} \quad (\text{Éq.IV.5})$$

IV.4.2. Indice de Bleu de Méthylène

IV.4.2.1. Définition

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène est égale à 1 mg/L [93]. L'indice du bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et mésoporeux. La surface occupée par une molécule du bleu de méthylène est 130 Å² [94]. Les valeurs de l'indice d'iode du Bleu de Méthylène pouvant aller jusqu'à 260mg/g [95-96].

IV.4.2.2. Réactifs

- Bleu de Méthylène ;
- Acide acétique fumant ;

IV.4.2.3. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène

Pour préparer une solution d'acide acétique 0,25% pipeter 2.5 mL d'acide acétique fumant dans 900 mL d'eau distillée et diluer jusqu'à 1 L.

Pour préparer une solution de Bleu de Méthylène 1200 mg/L, peser 1,2 g de Bleu de Méthylène, le dissoudre dans 100 mL d'acide acétique (50%) et diluer à 1L.

Préparer une solution intermédiaire de 120 mg/L (100 mL) en diluant avec la solution d'acide acétique 0,25%.

Pipeter 10-7,5-5 et 2,5 mL de solution de BM (120 mg/L), les mettre dans des fioles 100 mL et diluer avec la solution d'acide acétique 0,25%.

Les concentrations correspondantes sont : 12000, 9000, 6000 et 3000 µg/L qui servent à préparer la courbe d'étalonnage à $\lambda = 620$ nm.

CHAPITRE IV : Procédure expérimentale

***Procédure :**

Peser 0,1 g de charbon actif, ajouter 25mL de la solution de BM 1200 mg/L et agiter pendant 30 minutes.

Filtrer et analyser à $\lambda=620\text{nm}$.

***Calculs :**

$$\text{Quantité de BM adsorbée en mg/g} = \frac{(c_0 - c_{eq}) \cdot V}{m} = \frac{(1200 - c_{eq}) \cdot 0,025}{0,1} \quad (\text{Éq.IV.6})$$

IV.4.3. Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène

Le Bleu de Méthylène est un colorant type qui sert à calculer la surface accessible aux molécules assez grandes. Une masse de 0,1 g de matériau étudié est agité avec 25 mL de solution de bleu de Méthylène à des concentrations différentes, le mélange est agité pendant 2 heures puis filtré et analysé. On applique l'isotherme de Langmuir pour calculer la capacité d'adsorption maximale (b). La surface disponible au Bleu de Méthylène est calculée par l'équation suivante [97]:

$$S_{BM} = \frac{b \cdot N \cdot S}{M_m} \quad (\text{Éq.IV.7})$$

Avec :

S_{BM} : surface spécifique (m^2/g) ;

b : capacité maximale d'adsorption (mg/g) ;

N : nombre d'Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$) ;

S : surface occupée par une molécule de Bleu de Méthylène (119Å^2) ;

M_m : masse molaire du Bleu de Méthylène (319.86 g/mol).

IV.5. Choix de la molécule étudiée :

Notre choix s'est porté sur le phénol, Le phénol est un xénobiotique, appartenant aux composés aromatiques, qui représentent la deuxième classe de composés organiques les plus abondants dans la nature. C'est un produit majeur de la grande industrie, en servant de précurseur pour la fabrication d'une variété de résines (phénolique, époxy, polycarbonate et polyamide). Le phénol et ses dérivés sont généralement trouvés dans les rejets d'eaux

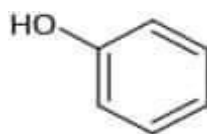
CHAPITRE IV : Procédure expérimentale

industrielles provenant des industries de produits chimiques, pesticides, conversion du charbon, papiers, raffinage du pétrole etc. [98].

IV.5.1. Définition

Le phénol appelé aussi acide phénique ou acide carbolique, est composé d'un noyau benzénique et d'une fonction hydroxyle. C'est la molécule la plus simple de la famille phénols ; le phénol (C_6H_6O) est couramment utilisé en biologie pour séparer protéines et acides nucléiques. Tandis que dans les laboratoires de chimie, il peut être utilisé lors de la synthèse de composés organiques. On le retrouve sous forme solide. Le phénol est un produit très toxique qui requiert des procédures spéciales pour une manipulation et une disposition sécuritaire. Il est toxique par inhalation, par contact avec la peau ou les yeux et par ingestion [99].

IV.5.2. Structure chimique :



Phénol

Figure IV.2. Structure du noyau de phénol

IV.5.3. Caractéristiques physico-chimiques du phénol

IV.5.3.1. Caractéristiques physiques

Dans des conditions normales de température et de pression, Le phénol est une masse solide, incolore, hygroscopique, cristalline ou en forme d'aiguille, qui vire au rose ou au rouge en présence d'impuretés, d'eau ou de lumière. A 25°C, Le phénol est moyennement soluble dans l'eau (environ 80g/L) pour un total de 65°C. Il est également extrêmement soluble dans de nombreux solvants organiques courants tels que l'acétone, l'éthanol, l'éther ... [100].

IV.5.3.2. Caractéristiques chimiques

Le phénol réagit violemment avec les oxydants forts et le phénol réagit violemment avec de nombreuses substances (chlorure d'aluminium, nitrobenzène, nitrate de sodium). A

CHAPITRE IV : Procédure expérimentale

haute température, le phénol liquide peut attaquer certains métaux (plomb, zinc, aluminium...) et certains plastiques, notamment le polyéthylène. Le phénol est un produit moyennement inflammable (point d'éclair 79°C en vase clos) et ses vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air (volume limite 1,7 à 8,6) [100].

Tableau.IV.1 : Propriétés physico-chimiques du phénol [101].

Propriétés chimiques	
Formule brute	C ₆ H ₆ O [Isomères]
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	94,1112
Pka	(Pka PhOH ⁺ /PhOH ⁻) 6,4 (pKa PhOH/PhO) 9,95
Polarité	Polaire
Propriétés physiques	
Température de fusion (°C)	43
Température d'ébullition (°C)	182
Solubilité	9,8 g/100 ml d'eau à 25°C
Masse volumique (g.cm ⁻³)	1,06
Température d'auto-inflammation (°C)	715
Point d'éclair	79°C (c.f.)
Pression de vapeur saturante	à 20 °C : 47 Pa
Dimension	0,437

IV.5.3.3. Utilisations

Le phénol est un produit largement employé dans l'industrie, on le rencontre dans :

- L'industrie des matières plastiques.
- L'industrie des fibres synthétiques.
- L'industrie pharmaceutique.
- L'industrie des détergents.
- L'industrie des pesticides.
- L'industrie des colorants et des additifs pour huiles [102].

IV.5.3.4. Origine

Dégradation des pesticides chimiques, papetiers, pétrochimiques, du bois, des colorants, de l'asphalte, des pipelines métallurgiques [103]. Décomposition, revêtements de produits végétaux, le phénol est également présent dans le charbon, la lignine et le goudron de tourbe. La quantité de phénol extraite du goudron n'est pas suffisante pour les besoins

CHAPITRE IV : Procédure expérimentale

industriels, c'est pourquoi l'essentiel, du phénol est actuellement préparé par synthèse, fusion alcaline du benzènesulfonate de sodium ou chauffage à 350° du chlorobenzène en présence d'eau et de chaux [104].

IV.5.3.5. Risques

Le phénol est un composé toxique facilement transporté par la peau, les voies respiratoires et le tube digestif. Il est connu pour affecter le système nerveux central et causer des dommages au foie et aux reins. Le contact avec la peau peut provoquer des brûlures au même un empoisonnement pouvant entraîner la mort. Le contact avec les yeux peut causer des blessures graves, voire la cécité. L'inhalation de vapeurs ou de poussières de phénol peut également provoquer une intoxication. Le phénol libère des fumées toxiques lorsqu'il est chauffé. Ce qui présente un risque d'incendie. Le phénol doit être stocké à l'abri des oxydants forts dans un endroit frais et bien ventilé, à l'abri de la lumière et de toute source d'inflammation. La réaction du phénol avec le formaldéhyde est à éviter car la réaction est violente voire explosive [105].

IV.6. Méthodologie expérimentale

IV.6.1. Préparation des solutions aqueuses de phénol

Une quantité de la poudre du phénol est pesée et diluée dans de l'eau distillée, dans une fiole jaugée, de volume relatif à la concentration qu'on désire préparer. Cette préparation est suivie d'une homogénéisation, sur une plaque à agitation magnétique, tout en évitant le contact avec la lumière du jour.

IV.6.2. Dosage par spectrophotométrie

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la concentration d'un constituant [106,107]. De la proportion de l'intensité lumineuse absorbée par solution, on déduit la concentration de la substance absorbante. Dans l'analyse spectrophotométrie, on utilise une lumière sensiblement monochromatique.

L'absorptiométrie a pris une importance plus grande que la volumétrie, c'est aujourd'hui la méthode d'analyse la plus utilisée. Ses principaux avantages sont les suivants [108,109]:

CHAPITRE IV : Procédure expérimentale

- ✚ Elle est d'un emploi très général. Si le corps à doser est peu adsorbant on lui ajoute un réactif convenable afin qu'il lui donne un composé absorbant.
- ✚ C'est le plus souvent la méthode de choix pour le dosage des traces.
- ✚ Elle peut être extrêmement rapide par suite de son utilisation pour les mesures directes sans addition de solution titrée et de la facilité de la mesure.

La calorimétrie est un cas particulier de la spectrophotométrie dans le domaine du visible, on utilise une source de lumière blanche et les déterminations sont faites à l'aide d'un instrument simple appelé colorimètre. Une cellule photoélectrique permet d'apprécier l'intensité de la coloration, on utilise une lumière dont les longueurs d'ondes se situent dans un domaine spectral relativement étroit grâce à des filtres qui ne transmettent que des longueurs d'ondes d'une petite région du spectre [110,111].

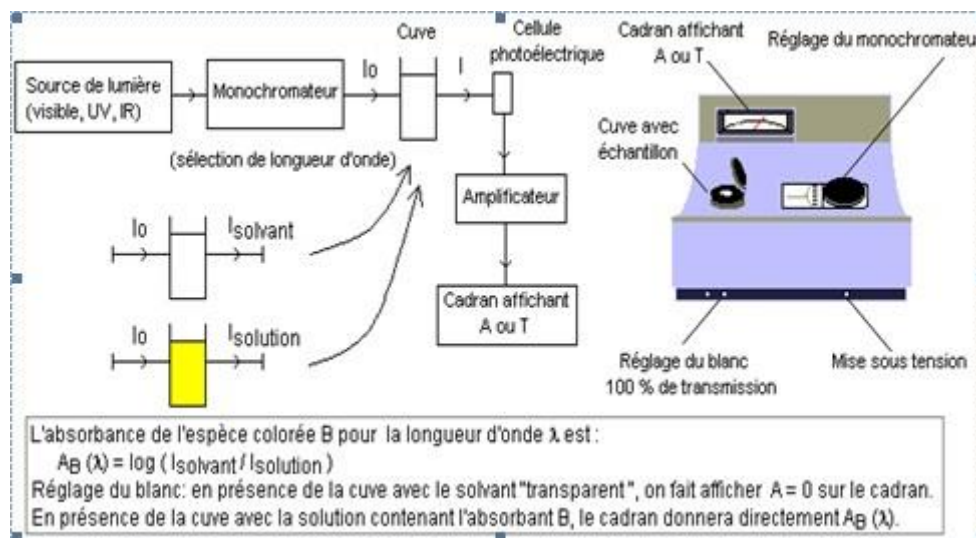


Figure IV.3: Schéma d'un spectrophotomètre UV-Visible.

IV.6.3. Loi d'absorption

Les lois générales d'absorption sont valables pour les spectres d'absorption dans les domaines ultra violet et visible dans les mêmes conditions que dans le domaine infrarouge.

a. Loi de Beer-Lambert

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur L de solution d'un corps adsorbant. Soit I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et I la puissance rayonnante à la sortie, C la concentration du corps absorbant et ϵ l'épaisseur de la cuve.

La loi de Beer- Lambert s'exprime sous la forme suivante :

CHAPITRE IV : Procédure expérimentale

$$A = \log (I_0/I) = \log (1/T) = \varepsilon LC \quad (\text{Éq.IV.8})$$

Avec:

T: Facteur de transmission ou transmittance.

A : Absorbance ou densité optique.

C : Concentration massique du composé dosé.

I, I₀: Intensité du faisceau émergent et incident

ε : Coefficient d'extinction moléculaire.

L:Épaisseur de la cuve.

La longueur d'onde de travail est choisie suite à un balayage spectral de l'échantillon : cette longueur d'onde correspond à un maximum d'absorbance. Le coefficient ε est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et de la nature du solvant. La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes tautomères qu'elle peut prendre.

Le domaine de linéarité est généralement compris entre $A = 0$ et $A = 1,2$. Une valeur maximale de 1,5 correspond à une intensité lumineuse transmise de 3 %. Le choix sera par la suite vérifié de façon à obtenir des coefficients de corrélation $R^2 = 0,99$ au minimum. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini [0-1,2], les solutions seront diluées. La loi de Beer-Lambert étant additive, la spectrométrie UV ne sera utilisée que pour l'analyse de solutions contenant un seul composant [112-113].

IV.6.4. Etalonnage des solutions

Nous avons préparé d'abord une solution mère de concentration donnée. A partir de cette solution mère, nous préparons par dilutions successives une série de solutions de concentrations bien déterminées. Nous avons cherché, lors de l'établissement des droites d'étalonnage, à avoir $A < 1,2$. Ainsi, nous nous assurons que la concentration des échantillons analysés reste suffisamment faible pour appliquer correctement la loi de Beer-Lambert. Ces solutions sont analysées à l'aide d'un spectrophotomètre. Nous établissons

CHAPITRE IV : Procédure expérimentale

alors la droite d'étalonnage représentant l'absorbance à une longueur d'onde donnée pour chaque substance étudié en fonction de la concentration (C).

Le spectrophotomètre utilisé est un appareil *SPECORD 210* permettant de mesurer directement les absorbances en fonction de la longueur d'onde. Le domaine de linéarité pour absorbance varie entre 0 et 1,2. La cuve utilisée est une cuve en quartz de 1 cm de longueur.

IV.6.5. Spectre d'absorption du phénol :

Le spectre de balayage UV/visible du phénol en solution aqueuse est montré sur la figure IV.4 :

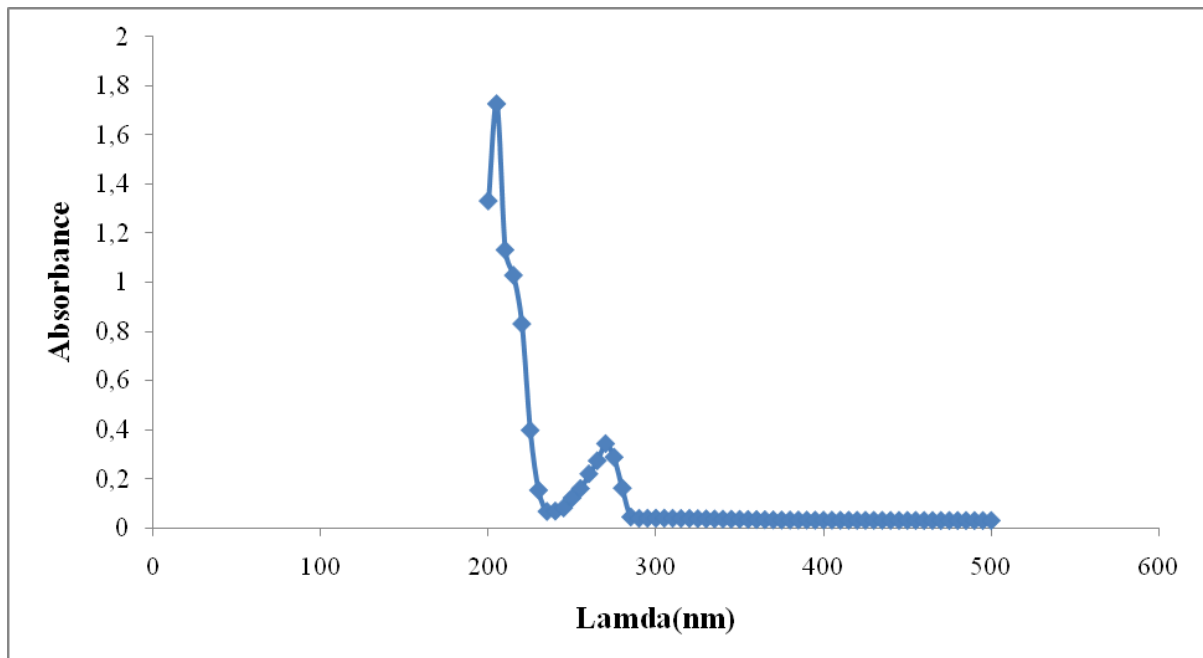


Figure IV.4 : Spectre de balayage du phénol.

On remarque, que le spectre d'absorption du phénol présente deux bandes principale :

- La bande principale étant centrée à 270nm
- Et la bande secondaire sur 200nm

C'est à partir de ces résultats qu'on a pu savoir que le phénol possède deux formes structurales. Une forme moléculaire (correspondant à la bande sur 270nm) et une forme anionique (correspondant à celle sur 200nm).

CHAPITRE IV : Procédure expérimentale

On remarque également que le phénol absorbe jusqu'à 290nm au-delà de laquelle il absorbe très faiblement.

L'étalonnage a été réalisé, avec des concentrations en soluté variant de 0 à 20 mg/L, la courbe d'étalonnage du phénol est donnée par la courbe de la figure IV.5 :

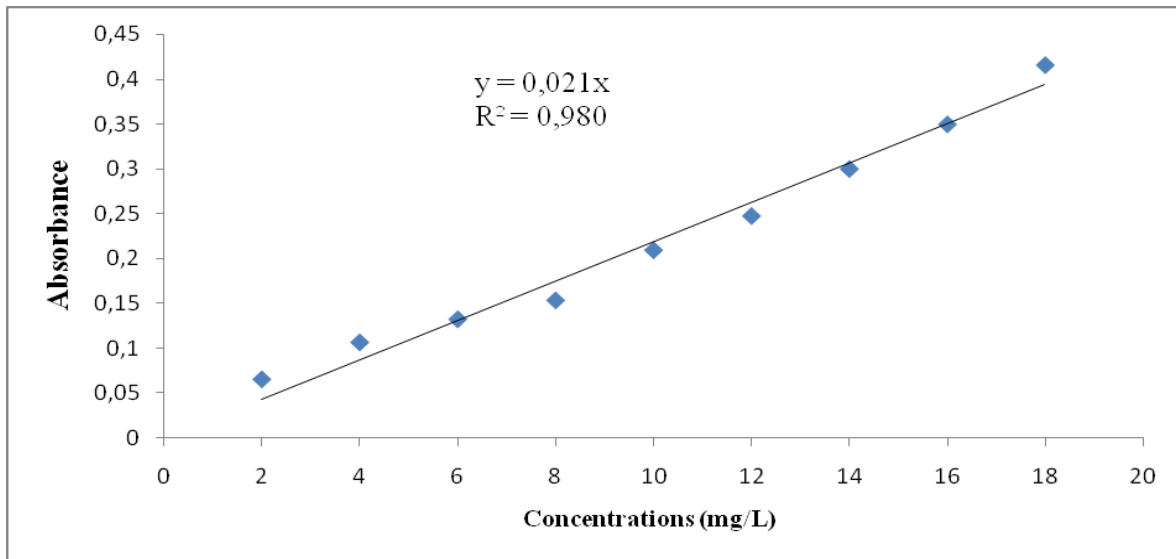


Figure IV.5 : Courbe d'étalonnage du phénol.

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration est : $A=0.021 * C$ pour le phénol, avec un coefficient de régression $R^2=0.98$; ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations d'une solution donnée du phénol

IV.7. Procédure d'adsorption :

Les essais d'adsorption ont été réalisés en système discontinu. Cette étude a été menée dans le but de déterminer la capacité d'adsorption maximale des matériaux synthétisés.

Dans ce but, des volumes de 25mL prélevés de la solution du phénol de concentrations choisies arbitrairement (100 à 1000 mg/L). Les solutions sont mises en contact successivement avec 0.1 g de chacun des matériaux utilisés (CAP, CAP_{50w} et CAP_{100w}). Les solutions ont été analysées au bout de 120min. La centrifugation en vue de la séparation du matériau et de l'adsorbat a été effectuée à 4000 tr/min pendant 20 minutes dans une centrifugeuse (Hettich ZENTRIFUGEN D-78532 Tuttlingen, 6000U/min). Les concentrations résiduelles des centrifugeât sont déterminées par l'analyse

CHAPITRE IV : Procédure expérimentale

spectrophotométrique.

Les quantités adsorbées sont calculées en utilisant l'équation suivante :

$$Q_{ads} = (C_0 - C_{eq})/R \quad (\text{Éq.IV.9})$$

Et pour le pourcentage d'élimination :

$$P(\%) = 100 * (C_0 - C_{eq})/C_0 \quad (\text{Éq.IV.10})$$

Avec :

Q_{ads} : Quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en mg d'adsorbat/g d'adsorbant ;

C_0 : Concentration initiale en mg/L ;

C_{eq} : Concentration à l'équilibre en mg/L ;

R : masse d'adsorbant par unité de volume de solution (g/L).

IV.7.1. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches.

✓ Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption. La quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant Q_{ads} (exprimée en mg/g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_{eq} (exprimé en mg/L) est calculée à l'aide de l'équation (Éq.IV.9).

Les isothermes d'adsorption sont modélisées par le modèle classique de Langmuir, avec une qualité statistique satisfaisante, des coefficients de corrélation acceptables étant en général supérieurs à 0,99.

IV.8. Résultats et discussions :

IV.8.1. Caractérisation des matériaux :

IV.8.1.1. Indice d'iode :

Comme il a été déjà mentionné préalablement, l'indice d'iode est un paramètre très important dans la caractérisation des adsorbants en général et les charbons actifs en particulier. Afin de comparer les matériaux étudiés, nous avons mesuré ces indices pour les trois matériaux et les avons regroupés dans le tableau. La figure.IV.5 les représente sous forme d'histogrammes.

Tableau.IV.2. Détermination de l'indice d'iode des trois matériaux étudiés.

Matériau	CAP	CAP _{50w}	CAP _{100w}
Indice d'iode (mg/g)	877	963	1007.8

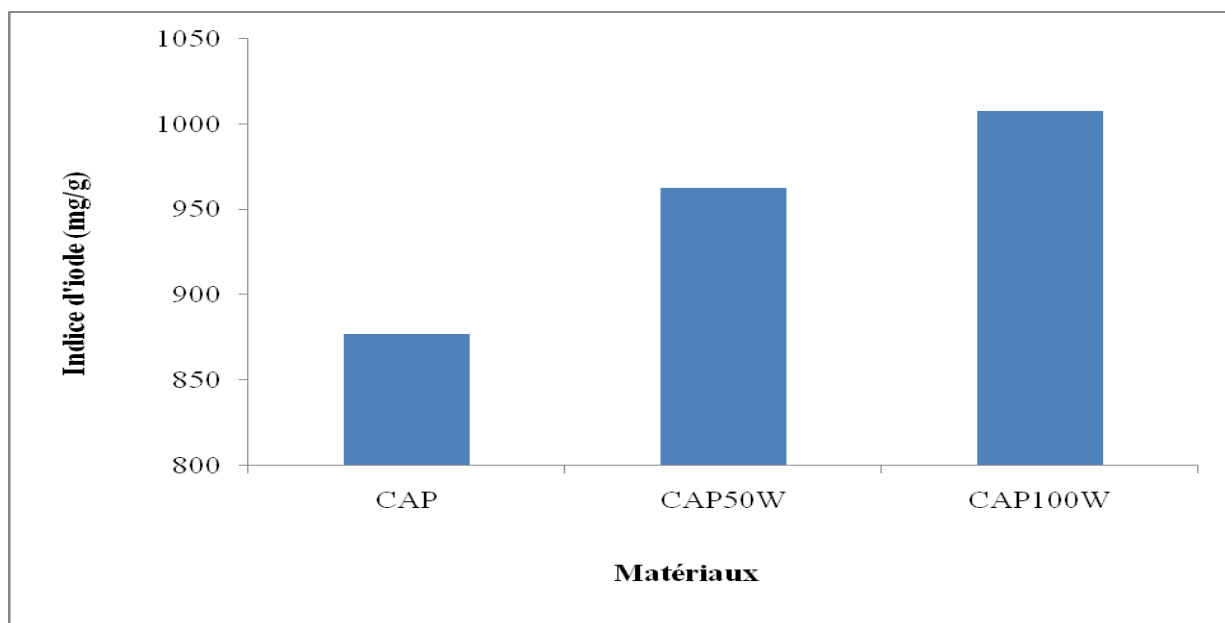


Figure.IV.6 : Valeurs de l'indice d'iode des diverses matériaux.

CHAPITRE IV : Procédure expérimentale

La représentation graphique montre que l'indice d'iode du charbon actif localement préparé a donné une valeur de **877** mg/g ce qui est très appréciable, pour le CAP_{50w} et CAP_{100w} les valeurs de l'indice d'iode sont 963 et 1008 mg/g respectivement.

Ces valeurs d'indice d'iode traduit bien que nos matériaux contiennent une microporosité non négligeable. Ces valeurs indiquent aussi les bonnes capacités d'adsorption de ces matériaux vis-à-vis des composés à faibles poids moléculaires.

Les valeurs d'indice d'iodes élevés obtenues pour les CAP_{50w} et CAP_{100w} peuvent être expliqués par l'augmentation du volume poreux et création des sites d'adsorption supplémentaires.

IV.8.1.2. Indice de Bleu de Méthylène :

L'indice de Bleu de Méthylène a été déterminé suivant la norme Chemviron- Carbon company method TM-11 dans laquelle on détermine l'adsorption du filtrat contenant la concentration résiduelle du Bleu de Méthylène après un contact de 30 minutes avec l'adsorbant. L'indice de Bleu de Méthylène représente la quantité en mg/g adsorbée par le charbon actif testé [114,115,116]. Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux.IV.3, la représentation graphique est mentionnée ci-dessous.

Tableau.IV.3. Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène.

Matériau	CAP	CAP _{50w}	CAP _{100w}
Indice de BM (mg/g)	209	274	299

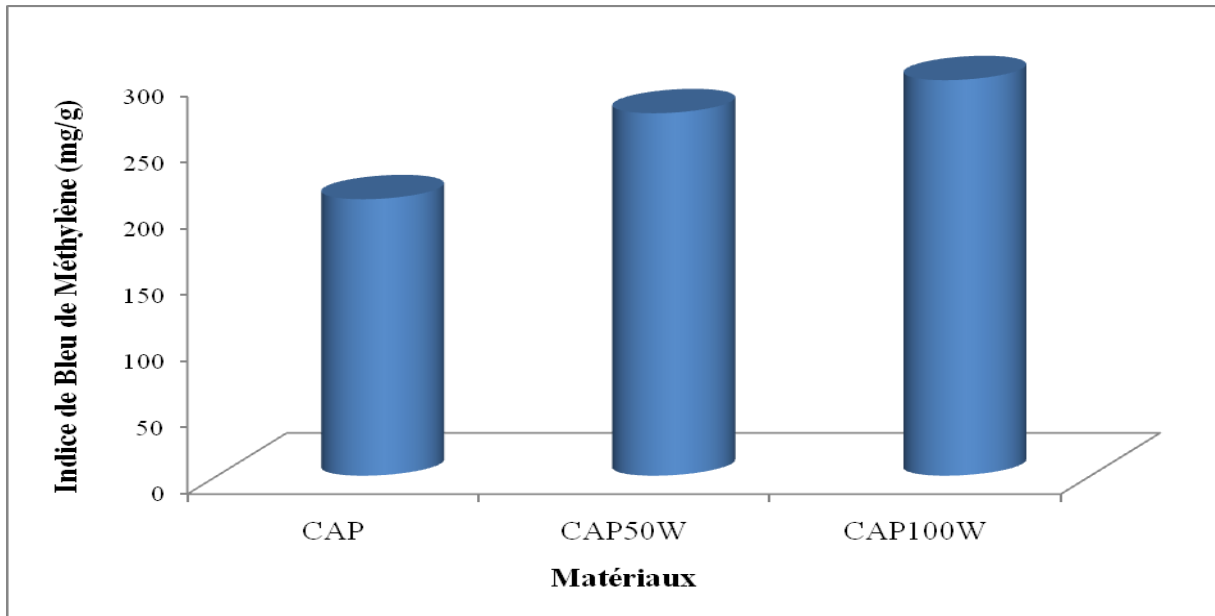


Figure.IV.7. Valeurs de l'indice de bleu de méthylène des divers adsorbants étudiés.

Les valeurs de l'indice de bleu de méthylène sont de 209, 274 et 299 mg/g respectivement pour le CAP, CAP_{50W} et CAP_{100W}. Ceci confirme le caractère mésoporeux de la surface des matériaux et montre que le traitement par micro-ondes est bénéfique car il a servi à augmenter la méso-porosité du charbon actif.

IV.8.1.3. Surface accessible au Bleu de Méthylène :

Le Bleu de Méthylène constitue un colorant exemplaire pour la caractérisation et l'étude de la performance des charbons actifs [117].

La concentration du Bleu de Méthylène à l'équilibre est calculée par l'équation $A=0.169 C_{\text{eq}}$ à la longueur d'onde $\lambda = 665 \text{ nm}$ puis on applique le modèle de Langmuir. La surface accessible au Bleu de Méthylène pour les différents matériaux est calculée par l'équation (IV.7), les résultats sont tabulés dans le tableau.IV.4. :

CHAPITRE IV : Procédure expérimentale

Tableau IV.4. Surface disponible au Bleu de Méthylène pour les différents matériaux.

Matériaux	$S_{(BM)} (m^2/g)$
CAP	934
CAP _{50w}	1057
CAP _{100w}	1280

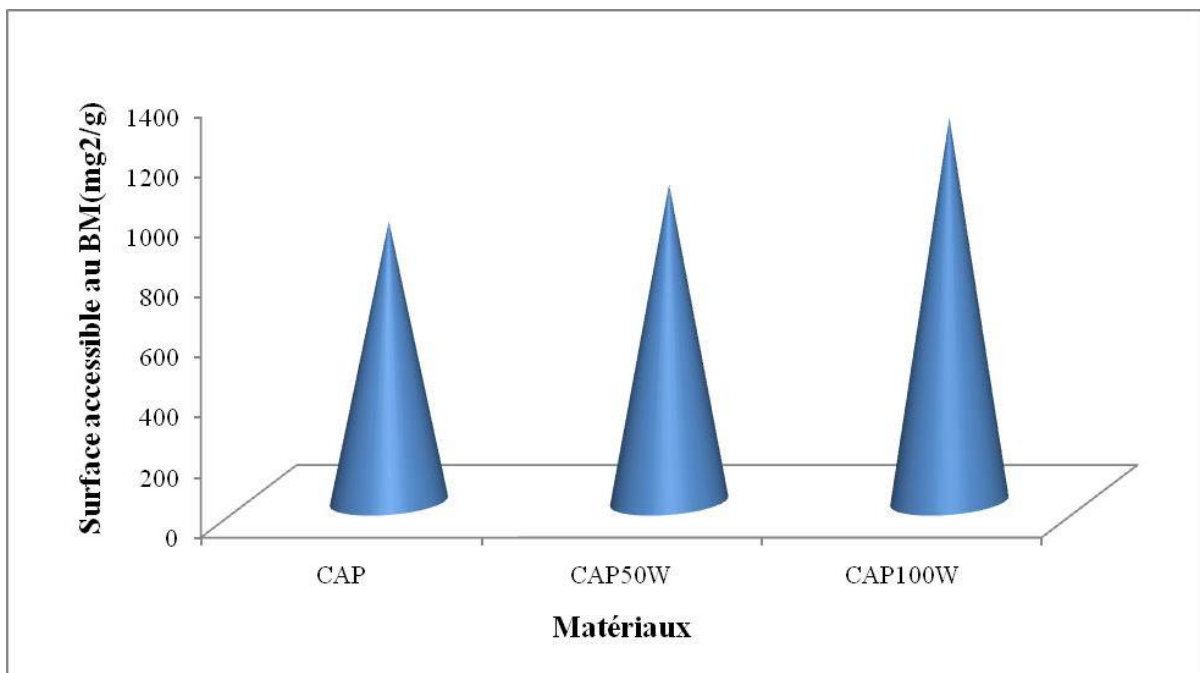


Figure.IV.8. Valeurs de la surface spécifique accessible au Bleu de Méthylène des divers matériaux étudiés.

La méthode d'activation adapté par H_3PO_4 a permis d'obtenir une surface spécifique (disponible pour le Bleu de Méthylène) de $934 m^2/g$ pour le charbon préparé, ce qui est appréciable. Cependant la valeur obtenue pour CAP_{50w} et CAP_{100w} augmente d'une façon très claire et cela est en accord avec les résultats de l'indice d'iode et l'indice de BM prouvant que la méthode d'amélioration par micro-onde sert à augmenter la surface spécifique et créer une surface rudimentaire.

CHAPITRE IV : Procédure expérimentale

IV.9. Calcul de la capacité d'adsorption maximale de chaque adsorbant :

L'adaptation du modèle de Langmuir pour l'adsorption du phénol par tous les systèmes avec des coefficients de corrélation satisfaisants. Les résultats d'adsorption ont été traités à l'aide de la relation de Langmuir linéaire afin de calculer la constante b (mg/g) obtenue à partir de la pente. Le tableau IV.5 récapitule l'ensemble des caractéristiques des isothermes étudiées.

Tableau IV.5 : Constantes de Langmuir pour l'adsorption du phénol par les trois matériaux étudiés.

Système	Equation de Langmuir	b (mg/g)	R ²
CAP	$Y=0,004x+0.072$	250	0,98
CAP _{50w}	$Y=0,003x+0.039$	333	0,99
CAP _{100w}	$Y=0,002x+0.131$	500	0,98

Ces résultats montrent les valeurs de la capacité d'adsorption du phénol obtenues pour les divers adsorbants utilisés dans cette étude. Une valeur de 250 mg/g de phénol a été obtenue pour le charbon actif en poudre à base marc du café ce qui est encourageant et stimulant pour l'amélioration de la capacité globale d'adsorption pour cette substance. La modification par micro-onde imposée au charbon actif augmente d'une manière considérable ses propriétés adsorbantes, la valeur est 333mg/g, concernant la fréquence de 50W et une valeur de 500 mg/g pour une fréquence de 100 W ce qui est très remarquable.

Nous pouvons dire que la forte adsorption du phénol sur le charbon actif modifié par micro-onde est due probablement à la présence d'une porosité accrue. Donc, notre charbon actif produit au laboratoire présente une excellente affinité pour ce polluant.

IV.10. Spécificités de l'activation micro-onde

Le feu reste la première grande découverte de l'homme. Voilà maintenant des milliers d'années il apprenait à l'allumer, le conserver, le maîtriser ... et se distinguait encore davantage de l'animal en faisant cuire ses aliments. Depuis, nous avons toujours utilisé le même principe, mettant l'aliment en contact direct ou indirect avec une source de chaleur.

Au fil des ans et de l'évolution technique, du feu de bois à la résistance (électrique) chauffante, en passant par le charbon et le gaz, seule la source de chaleur se voyait modernisée. Ce n'est qu'au milieu du XXe siècle que la cuisson elle-même s'est enrichie d'un principe entièrement nouveau engendrant la chaleur à l'intérieur même de l'aliment à cuire : la cuisson par les micro-ondes. Comme souvent cette découverte semble due au hasard : la petite histoire veut qu'en 1945 un physicien, le Dr. Percy spencer, absorbé par son travail de laboratoire, ait posé distraitemment son sandwich sur un dispositif émetteur d'ondes courtes, et l'ait retiré quelques minutes plus tard chaud à cœur !

L'idée a depuis fait son chemin. Les premiers appareils de cuisson à micro-ondes nés de cette découverte ont équipé des cuisines d'hôpitaux et des cantines militaires dès 1947. Aujourd'hui Plusieurs millions de foyers à travers le monde utilisent ce nouvel appareil.

On notera que les micro-ondes sont absorbées par les aliments. Leur action se produit à l'intérieur et non pas en surface comme en cuisson traditionnelle. Mais en pénétrant dans l'aliment, elles perdent peu à peu de leur puissance. Au-delà de 2 centimètres, la cuisson se fait par conduction. L'application de l'énergie micro-onde entraîne la vaporisation. Et enfin, en fin de procédé pour faciliter le séchage.

L'activation micro-onde résulte de deux contributions :

- une d'origine purement thermique résultant de l'agitation moléculaire causée par l'inversion des dipôles avec les alternances du champ électrique, ce qui conduit à un éclatement de la cellule et par conséquent une expansion volumique et augmentation de la surface spécifique et volume poreux.
- une contribution spécifique, d'origine électrostatique, l'apparition de charges sur le matériau ce qui explique l'augmentation de la capacité d'adsorption.

Le chauffage par micro-ondes est devenu une technique puissante pour promouvoir une variété de réactions chimiques. Les réactions sous irradiations micro-ondes, sans solvant et/ou en utilisant un support solide tel que l'argile, l'alumine, la silice ou le graphite résultent en des temps de réaction plus courts et produisent des rendements plus élevés que ceux obtenus par

CHAPITRE IV : Procédure expérimentale

l'utilisation de chauffage conventionnel. Elles offrent également à faible coût, la simplicité de manipulation et de traitement, et la réduction de pollution.

La synthèse chimique sous micro-ondes constitue donc une technique de plus en plus utilisée en synthèse organique. Destinée à tester rapidement et avec des rendements appréciables de nouvelles voies de synthèses.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les pays du monde sont conscients de la nécessité impérieuse de l'environnement de plus en plus de travaux sont mis en œuvre pour trouver des solutions économiquement socialement et environnementalement rentables. Notre étude s'inscrit dans ce contexte de gestion durable de l'environnement, d'une part par ce qu'elle prétend dépolluer des eaux contaminées et d'autre part parce qu'elle permet de valoriser un déchet abondamment disponible dans notre pays.

L'élaboration de charbon actif à base de Marc du café a été guidée et optimisée grâce à des méthodes volumétriques telles que l'indice d'iode, l'indice de Bleu de Méthylène (BM) et la surface accessible au BM.

Les résultats montrent que :

- les charbons actifs modifiés par micro-onde ont une mésoporosité et microporosité plus importante par rapport au charbon actif initialement synthétisé.
- le charbon préparé par activation chimique peut s'avérer très utile dans le traitement des eaux contaminées par un polluant acide.

En conclusion on peut dire que les charbons issus du marc de café sont des bons adsorbants en particulier le charbon préparé par activation chimique. Ces charbons peuvent être exploités dans la purification des effluents industriels et la protection de l'environnement.

Comme perspective, on peut dire que Le réchauffement par micro-ondes est un traitement relativement rapide, ce qui nous permet de dire que la qualité du produit traité n'est pas largement affectée. Grâce au temps de chauffage court, L'effet du traitement thermique par les micro-ondes sur les aliments dépend de différents paramètres, tels que les conditions de traitement thermique, le type et le volume du produit, la puissance du four, la température et le temps d'exposition

Contrairement à d'autres vecteurs d'énergie, le chauffage par microondes comporte un processus de chauffage rapide et direct qui réduit le temps nécessaire pour parvenir à une température désire.

La mise en œuvre de réactions sans solvant permet de développer une technologie propre, efficace et économique. Les traitements sont simplifiés, les coûts sont réduits. Dans ce contexte, dans la suite de nos travaux, on abordera la synthèse des charbons actifs par activation sous micro-ondes.

Références Bibliographiques

- [1] C.YONGQIAN « Décoloration et dégradation d'eau usagée de colorant par des mycètes de white Rot », College of Environmental Science and Engineering, Tongji University Schanghou 200092, China, 2005.
- [2] TCHUIFON TCHUIFON Donald Raoul « adsorption des composés phénoliques sur des charbons actifs préparés par activation chimique des balles de riz et des marcs de café » thèse de doctorat 2016
- [3] Ahmed M J, Dhedan S K, 2012. Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of méthylène bleu adsorption on agricultural Wastes-based activated cabrons. *Flui. Phas. Equil.* 317 (2012) 9-14.
- [4] Benamraoui F, 2014. Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de magister. Université Ferhat Abbas Setif-1 ufas (Algerie).
- [5] M.L.Sekirifa, M. Hadj-Mahammed. Etude comparative de la capacité adsorbante d'un charbon actif issu de noyaux de dattes et un charbon actif commercial, (2005), p.55-59
- [6] A. Touati, Préparation d'un charbon actif par pyrolyse de la biomasse : cas du noyau du fruit du néflier. (2010).
- [7] D. Tadjia, Etude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels. (2011).
- [8] J.M. Cases, F.Villiéras et L. Michot, les phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention à l'interface solides-solution aqueuse. 1. Connaissance des propriétés structurales, texturales et superficielles des solides, académie des sciences de la terre et des planètes/earth and plantary sciences, vol. 331, pp. 763-773. (2000).
- [9] S. Hazourli, M. Ziati, A. Hazourli et M. Cherifi, Valorisation d'un résidu naturel lingo-cellulosique en charbon actif-exemple des noyaux de dattes. *Revue des Renouvelables ICRES-07 Telemcen*, 187-192. (2007).
- [10] M.S. Abdelkarim, Synthèse d'un charbon actif à base de grignons d'abricot pour la dépollution des eaux usées. (2009/2010).
- [11] Mme khalfâ Aouda, «Elimination de dérivés phénoliques par une dolomie modifiée» Thèse de doctorat (2018)

Références Bibliographiques

- [12] Bahorum T (1997).Substances Naturelles actives.la flore Mauricienne. Une source
- [13] Akowauh G, Zhari A, Norgyati I, Sadikun A, Khamsoh (2004).The American journal of Epidemiology, 154 :495-503 Anticoagulant activity from viola yesdoensis Makino. Fitoterapia, 80 :282-285
- [14] Mme Saidi Imene, «caractérisation et valorisation d'une plante de la famille des fabeccae : Gleditsia triacanthos de la région de Sidi Bel Abbès : Extraction des substances bioactives» Thèse doctorat (2019)
- [15] Thomas Michel «Nouvelles méthodologies d'extraction, de fractionnement et d'identification : Application aux molécules bioactives de l'argousier» thèse doctorant(2011)
- [16] Manach, C, Scalbert, A,Morand, C,Remesy, C.etJimenez,L.(2004) polyphénols : Food sources and bioavailability.Am.J clin Nutre. 79(5) ,727-747.
- [17] Bruneton J. (1999). Pharmacognosie phytochimie : plantes médicinales, Eds. Technique et documentation la voisier, paris
- [18] Khelfallh Amina (2013), «Etude comparative du contenu phénolique et du pouvoir antioxydant de quelques plants médicinales et des céréales alimentaires» Thèse de magister
- [19] Prochaz Kova D.Bousova I.Wilhelmova N. (2011).Antioxidant and prooxidant of flavonoids.Fitoterapia82 :513-523.
- [20] Gabor M, Cody Middleton EJ, Harorne JB, Beretez Liss AR, 1988.Plants Flavonoïdes in biology and Médecine, Biochemical, Cellular and Medecinal properties New York, 1-15p
- [21] Ruszny KI, Szent-Györgyi A. (1936).Vitaniné P : flavonols as vitamins. Nature.138 :27
- [22] Milane H. (2004).Laquercétine et ses dérivés : molécules à caractère prooxydant Oucapte
- [23] Krishna D, Chaluvadi.M, RAJ N. Sripal R. (2001)Bioflavonoid's classification, pharmacological, Biochemical effets and therapeutic potential, Indian journal of pharmacology, 1(33) :2-16
- [24] Louis S. (2004).Diversité structural et d'activity biologique des albumins sentomatoxiques de type 1b des légumineuses. Thèse de doctorat.lyon, France

Références Bibliographiques

- [25] Knezevic S.V., Blazekwic B., Stéfan M.B., Babac M. (2012). Plant polyphenols as antioxidants influencing the human health in «phytochemicals as nutraceutical-global approaches to their role in nutrition and health. Edition Venkateshwer Rao : 155-180
- [26] Chebil L. (2006). Acylation des flavonoïdes par les lipases de *Composita antartica* et de *Pseudomonas capacia* : études cinétiques, structural et conformationnelle. Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Lorraine
- [27] Han, X., Shen, T & Lou, H. (2007). Dietary polyphenols and their biological significance. *International journal of molecular sciences*, 8(9), 950-988
- [28] Valls J, Millans, Marti M.P., Borrás E, Arola L. (2009) Advanced separation methods of Food anthocyanins, isoflavones and flavanols. *Journal of chromatography A*, 1216:7143-7172
- Igmat I, Volf I, Popa I.V. (2011). A critical review of methods for characterization of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. *Food chemistry* 128 :1821-1835
- [29] Achat, S. (2013). Polyphénols de l'alimentation : extraction, pouvoir antioxydant et interaction avec des ions métalliques (Thèse de doctorat). Université d'Avignon
- [30] Vivas, N., de Gaulejac, N.V., Nonier, M.F. (2003). Sur l'estimation et la quantification des composés phénoliques des vins. *L'OIV*, 865, 281.
- Bruneton, J. (2009). *Pharmacognosie plantes médicinales*, 4^{ème} éd.avoisier
- [31] Benyahia Hanane, (2017), «Étude phytochimique et dosage de quelques composés phénoliques des fruits d'*Elettaria cardamomum* et évaluation de son activité antioxydante» thèse de magister
- [32] Bessas, A., Benmoussa, L., Kerarm, M. dosage Biochimique des composés phénoliques dans les dattes et le miel récoltés dans le sud algérien, mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en biologie. 2007
- [33] Samoulian, F., Gaudin, V., Boccara, M. (2009). *Génétique moléculaire des plantes* Editions Quae
- [34] Bruneton, J. (2009). *Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales*. 4^{ème} éd. La voisier
- [35] Cowan, M.M. (1999) *Plant products as antimicrobial agents*. *Clinical microbiology reviews*, 12, 564-582

Références Bibliographiques

- [36] Ghasemzadzh A. Et Ghasemzadeh N. (2011). Flavonoids and phenolic acids : Role and biochemical activity in plants and humans journal of medicinal plants Reseach 5(31):6697-6703
- [37] Bruneton J. (2009). pharmacognosie : phytochimie. Lavoisier, 4^{ème} édition. Paris. 901-904.
- [38] Merghem R. (2009). Eléments de biochimie végétale. Edition Bahaeddine : 107-133
- [39] Moheb A. Ibrahim R. K. Roy R, Sarhan F. (2011). Changes in wheat leaf phenolome in responce to cold acclimation. Phytochemistry 27: 2294-2307
- [40] Havstee B. H, 2002. The biochemistry and medical significance of the flavonoides, pharmacology and therapeutics 96: 67-202
- [41] Nacz M. shahidi F. (2004). Extraction and analysis of phenolics in Food. Journal of chromatography A. 1054:95-111
- [42] Hanhineva K. Törrönen R, Bondia pons I, pekkinen J, Kolehmainen M. Mykkanen H and poutanen H (2010). Impact of dietary polyphenols on carbohydrate Metabolism. Int. J. Mol. Sci, 11:1365-1402.
- [43] F. Rahal «Etude comparative des couches minces de TiO₂ prédestinées à la conception des cellules photovoltaïques obtenues par différents méthodes », université de Msila- Algérie 2009.
- [44] L. NAIDJA, Elimination du colorant orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magistère en chimie, université de Mentouri Constantine, 2010, p23.
- [45] <http://pesticides.e-moniste.com>.
- [46] j-Bandaro «Abatement of azo-dyes and bichloro phénols mediated by iran-oxydes: Mechanisme and flow reator studies », thèse de doctorat, university of peradeniy, sir Lanka de nationalité ceylanaise, 1999.
- [47] R. Calvet, M. Terce, j.c .Arvieu, Ann. A gron31(1980) 385-427.
- [48] H. El Bakouri. Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction leur impact sur les eaux par utilisation des substances

Références Bibliographiques

organiques naturelles (S.O.N). Thèse de doctorat. Université Abdelmalek .Essaadi. Tanger (Maroc), 2006.

[49] N.Dansshvar, D. Salari, A.R.Khataee, 2004. Photocatalytic degnodation of azo dye acide red 14 in water on Zno as an alternative catalyst to TiO₂. Journal of Photochemistry and photobiology A : chemistry 162 (2004) 317-322.

[50] Bekouches. Etude de l'adsorption du phénol sur le TiO₂, université Mentari Constantine, Thèse Magistère, (2003).

[51] M.A.Brown, S.C.Devito, Cristical review in environ. Sc.Techn. 12(3) 1993 405-414.

[52] Y. BESSE KHOUAD, D. ROBERT, J.V. WEBER, « Synthèses of Photocatalytic TiO₂ nanoparticules: optimization of the préparation conditions », J.photochen.photobiol.A: chemistry, 2003, 157, 47-53.

[53] S.SAKTIVEL, B.NEPPOLIAN, M.V. SANRAR, B.ARABINDOO, M. PALANICAMY, V. MURUGESAN, «Solar Photocatalytic de gradation of azo dye : comparion of Photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂ », Solar energy Materials &Solar cells, 2003, 77,65-82.

[54] S.BOUAFIA-CERGUI, <photocatalyse solaire : une solution émergente pour la dépollution des eaux » ; Centre de développement des énergies renouvelables, Algérienne 2005.

[55] Bellia K, Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilise dans l'imperméabilisation des décharges, Thèse Magistère, Université Menouri Constantine(2002).

[56] Monarrez L, Rétentio M, les pesticides dans les sols, dispositifs tampon, enherbés et boisés role des métiers organiques, Thèse doctorant, institue agronomique paris-Grignon (2004).

[57] Arecent review on nanostructured titania photocatalysts: X, Chen, S.S.Mao, cham, Rev. 107(2007) 289.

[58] F.A Mano, o.o.prieto-Malraney, y.Terada, T.yasmoto, T. shibayama, B. othani. Chem. Mater.21 (2009) 2601.

Références Bibliographiques

- [59] CHITOURC. Physico-chimie des surfaces «l'adsorption gaz – solide et liquide solide », Tomes 2, office des publications université, Edition n°4556,09/2013.
- [60] C.D.S. Tomlin«The pesticide manual, a Word compendium, British crop protection Council ».Farnham, Survey, 11eme Edition. (1997) p. (68-125).
- [61] T.Sato; R.Ruch.« stabilization of colloidal dispersions by polymer Adsorption ».Ed: Dekker; New York, Surfactant Science Series, 9. (1980).
- [62] E. Guibal.« Separation and purification Technalogy, Sep purif Technol ».38 (2004) p (43).
- [63] R.N. Young. R.G. Cloutier, p. Wity, C. Geot. Journal, 25. (1993) p. (33-45).
- [64] E. Mechrafi ; Adsorption, «désorption, <désorptionctmobilité de herbicides au contact des adsorbants organiq ueset minéraux ». Thèse de doctorat (2002).
- [65] M.H.Rachidi ; «Etude de l'adsorption de l'octaéthyl porphyrine de Nickel sur les apatitesphosphocalciques ». Mémoire de CEA. (1994).
- [66] Djelloul. A. Etudier de modéliser la sorption d'un colorant basique, le bleu de méthylène (BM), Thèse de Magister.
- [67] Ruthven D.M, Principales of Adsorption et Adsorption processus, John Wiley et Sons, New York, 1984.
- [68] Bouziane N. Élimination du 2- Mercaptobenzole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon active en poudre ; Mémoire de Master, Université Mentouri- Constantine, 30/05/2007.
- [69] N.Ladjal, Elaboration Caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés de composés organiques, mémoires de Magister, Université de M'sila 2013.
- [70] C.T.Chiou, L.J. Peters, V.II.Freed.J.Environmental science and technology, 11,475-478, (1979).
- [71] M.Arias, M.T.Barral, J.C.Mejuto, J.Chemosphere, 48, 1088, (2002).
- [72] M.Elazzouzi, Persistance, « Mobilité et photodégradatione l'imazapyrdanslcsolct l'eau », Thèse d'état. (1999).

Références Bibliographiques

- [73] SS. Mourou, préparation et caractérisation de charbons ferromagnétiques appliqués à l'élimination de la sulfaméthazine par adsorption en milieu aqueux. (2017)
- [74] Stéphane MADRAU, Thèse, l'INPL-LORRAINE (1999).
- [75] A.Boutalbi, A. Saker, préparation de charbon actif à base de Résidus agricole et leur application à l'élimination des colorants (2018).
- [76] Sarah Khirani. Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse, 2007.
- [77] ATHEBA, Grahpatrick. «Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé »Thèse de doctorat université Paul Verlaine, Metz (2009), P. 106.
- [78] Boulkbau, Hafida. « Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants.» Thèse de magistère en pollution chimique et environnement. Université du 20 Aout 1955.
- [79] Charbon actif sous forme de poudre ou de grains [online]. Available on : <http://www.lenntech.com/fran.cais/charbonactif.gain-poudre.htm>.
- [80] N. yahiaoui, 2012, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olise sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, mémoire de magistère, université de Tizi-Ouzou.
- [81] Moussa Nawel «Etude par spectroscopie FT-IR des phénomènes d'adsorption » Thèse de Magister (2012) p5.
- [82] C.Saker, préparation d'une nouvelle phase adsorbant et étude comparative. (2016).
- [83] M.Snisek, S. Cerney. Elsevier publishing company Amsterdam, (1970).
- [84] J.dellaat, «Contribution à l'étude du mode de l'élimination des molécules organiques modélessnale charbon actif en grain. Interactionentre les processus d'adsorption de biodégradation » Université de Poitiers ; Thèse de doctrate 3ème Cyle ; (1988).

Références Bibliographiques

- [85] MR HADOU Hacine «préparation et caractérisation d'un charbon actif à parti de tiges de dattes : Application ou traitement d'un effluent contaminé par le cadmium», Thèse Magister (2010).
- [86] V.Rocher.«Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par. Séparation magnétique » Thèse de doctorat de l'université de pierre et Marie Cuerie : 2008.
- [87] M.M.Dubin ; Uspeklikhin, 24,3, (1955).
- [88] P.W.Atkin ; « adsorption at. surfaces, in physical chemistry » Edited by Oxford University press, Oxford (1978).
- [89] International Union of pure and Applied chemistry, pure &Appl. Chem, 57, pp. 603, 1985.
- [90] J. Delaat, « Contribution à l'étude du mode de l'élimination des molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation». Université de Poitiers, Thèse de doctorat de 3émecycle, (1988).
- [91] J.T.Cookson, « Adsorption Mechanisme: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in2carbon adsorption Haudbook ‘‘Edited by chrimisinoff P. N.and Ellerbush F; Ann Arbor science, USA, (1978).
- [92] S. Brunauer, « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press. (1944).
- [93] Ecologix Envirommental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.
- [94] M.Goyal, S.Singh, and R.C.Bansal, . Carbon Sci. 5, 170. (2004).
- [95] Ecologix Envirommental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.
- [96] M.Clements. Granular activated carbon management at a water treatment plant. Magister Ingenieriae. Faculty of engineering, Rand Afrikaans University.F (2002).

Références Bibliographiques

- [97] V. Minkova, S.P. Marinov, R. Zanzi, E. Bjornbom, T. Budinova, M. Stefanova, L. Lakov. Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbon dioxide. *Fuel Processing Technology*, 62, 45–52. (2000).
- [98] Mlle BEKENNICHE NAHLA « caractérisation des activités de biodégradation des hydrocarbures par différents genres microbiens isolés de sites contaminés » thèse de magister 2014
- [99] Bonnard N, Brondeau MT, Jargot D, London D, Miraval S, Schneider O, 2011. Fiche toxicologique du phénol. Institut National de Recherche et de Sécurité.
- [100] Bonnard N. Brondeau M T, Jargot D, Lofon D, Miravols Schneider O, 2011. Fiche Toxicologique du phénol. Institut National de Recherche et de Sécurité.
- [101] Limousing. Gaudet J.P. Charlet L. Szenknect S. Barthes V. Krimissa M. « Sorption isothermes : A review on physical bases. Modelling and measurement », *Applied Geochemistry*, 22, 249-275, 2007.
- [102] L. YUCEF, S. ACHOUR. Etude de l'élimination des fluorures des eaux de boisson par adsorption sur bentonite, *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680 ,N°03, Université de Biskra, 2004.
- [103] Gêateur du projet : Didier BAAR. & Marcel LECOMTE Responsable : Marcel LECOMTE (Cercle Mycologique de Namur. & Cercle des M.L.B.NN PDF).
- [104] R. Perrin, J.P. Scharff, « chimie industrielle », Masson, Paris, 1993.
- [105] Bisson M, Diderich R, Lacroix G, Lefèvre J, P, Leveque S, Magaud H, Villeyc, 2006, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques Fiche toxicologique du phénol. Institut National de Recherche et de Sécurité.
- [106] Ecologix Environmental System LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of terms commonly used with activated carbon.
- [107] S.G. Deveaux, « Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décantation des eaux polluées en atrazine ». Thèse de doctorat ès sciences en biochimie. (2004).

Références Bibliographiques

- [108] Ecologix Environnemental Système LLC120 Ansley way Roswell G A, 30075. Glossary of termes comm only used with activated carbon.
- [109] S.G. Deveaux, « Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décantation des eaux polluées en atrazine ». Thèse de doctorat ès science en biochimie. (2004).
- [110] M.Haddou « Thèse de Doctorat « Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse », Université de Toulouse 2010.
- [111] F.Rahal « Etude comparative des couches minces de TiO₂ prédestinées à la conception des cellules photovoltaïques obtenues par différentes méthodes », université de Msila-Algérie 2009.
- [112] Bhantkhande et Pangarkar. Photocatalytic degradation for environmental applications – a review, J. chem Technol Biotechnol 77(2001), 102-116.
- [113] N.Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, 2004. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 162 (2004) 317–322.
- [114] B.Bestani, N.Benderdouche, B.Benstaali, M.Belhakem, A.Addou, «Methylene blue and iodine adsorption into an activated desert plant», journal of bioresource technology, 2008.
- [115] N.Benderdouche, « Activation d'un précurseur naturel en vue de l'adsorption de cuivre, Nickel et acide acétique », Ph.D. Thèse, Département de Chimie, Université des Sciences et Technologie d'Oran (USTOMB), Algérie. (2004).
- [116] B.BESTANI, « Amélioration du pouvoir d'adsorption d'un plante saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganiques », thèse de doctorat, 2005.
- [117] N.Douara, « Etude de la fixation des colorants par un déchet solide modifié chimiquement en mode batch », mémoire de Magister, Université de Mostaganem, 2008.