

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



# MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

## MASTER

Spécialité : CHIMIE

Option : Chimie organique

Par

M<sup>me</sup>. BOUTCHICHE Mokhtaria

Sur le thème

*Etude de la capacité d'adsorption d'un charbon actif végétal sur le méthyl parabène*

Soutenu le /06/2018 devant le jury composé de :

M <sup>r</sup> .MAKHLOUFIA Mohamed	Président	M.C.B	Université de Saida
M <sup>r</sup> .BOUTALEB Miloud	Rapporteur	M.C.B	Université de Saida
M <sup>r</sup> .BRAHIM Houari	Examineur	M.C.A	Université de Saida
M <sup>me</sup> .KOURAT Omria	Examineur	M. A. A	Université de Saida

Année Universitaire 2017 - 2018

# Remerciements

*Avant toute chose, nous remercions le bon Dieu le tout puissant, pour le courage qu'il nous a donnée de force pour mener ce travail jusqu'à la fin.*

*J'exprime d'abord mes profonds remerciements et ma vive reconnaissance à mon encadreur **Mr. BOUTALEB Miloud** pour avoir dirigé ce travail, pour la confiance et la liberté qu'il m'a accordée, pour sa disponibilité, ses compétences en chimie et son professionnalisme. Je tiens également à le remercier pour avoir relu attentivement ce manuscrit et pour le temps qu'il a consacré à redonner de la rigueur à cet écrit.*

*Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Monsieur **MAKHOULIA Mohamed**, m'a fait un grand honneur de présider le jury de ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici mes sentiments de respect.*

*Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Monsieur **BRAHIM Houari** maitre de conférences\*<sup>A</sup>\* pour leur aide et leur soutien, qu'il nous a apporté en vue de concrétiser ce travail et pour avoir accepté de participer à ce jury.*

*Nous adressons notre profonde reconnaissance à **Mme KOURAT Omria** maitre de conférences \*<sup>A</sup>\* pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail, pour ses conseils judicieux et de sa participation au jury comme examinateur.*

*Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

*Merci à tous.*

# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail:*

*Aux deux êtres les plus chers, mon père et ma mère, pour leur amour, leur soutien et leurs sacrifices, en témoignage de ma grande estime et mon amour pour eux, ...*

*A mes beaux parents que le bon dieu vous protège.*

*A mon cher mari **Sofiane** qui m'a toujours soutenu.*

*A mes très chères frères « **Zakaria, Mokhtar, Meslem** » qui me donne le courage, et tous les possibilités pour réussir et terminer mes études.*

*A mes très chères sœurs « **Khadra, Aicha, Samiha, Amina** » pour leur bienveillante attention, leurs encouragements, leurs aides et leur amour.*

*À mes neveux: **Mohamed et Iyed, Lakhdar, chams-eddin, Khaled, fares***

*À mes nièces: **Moufida et Ranim***

*A Mes chers beau frères **Mustapha et Abdelkader.***

*A tous les membres de ma famille chacun son nom.*

*A ma fidèle amie « **Ghania** » et sa famille.*

*A tout la promotion de chimie organique 2017/2018.*

*A tous ce qui m'aime et que j'aime aussi*

***Merci à Tous***

## *Liste des abréviations*

---

<b>ADN</b>	: Acide désoxyribonucléique
<b>APHB</b>	: Acide para-hydroxybenzoïque.
<b>BuP</b>	: Butylparabène.
<b>BzP</b>	: Benzylparabène.
<b>CA</b>	: Charbon actif.
<b>CAC</b>	: Charbon actif commerciale.
<b>CAG</b>	: Charbon actif en grain.
<b>CAP</b>	: Charbon actif en poudre.
<b>CAT</b>	: Charbon actif en tissus.
<b>C.E.F.I.C.</b>	: Le conseil Européen des fédérations de l'industrie chimique.
<b>COV</b>	: Composés organique volatils.
<b>EDTA</b>	: Ethylène diamine tétra-Acétique.
<b>FDA</b>	: Food and drugs administrative.
<b>i-BuP</b>	: Iso-butylparabène
<b>i-PrP</b>	: Iso-Propylparabène
<b>INSERM:</b>	: Institut national de la santé et de la recherche médicale
<b>IUPAC</b>	: Union international de chimie pure et applique
<b>MeP</b>	: Méthylparabène
<b>PrP</b>	: Propylparabène
<b>PH</b>	: Le potentiel hydrogène.
<b>UV</b>	: Ultra-violets

## LISTE DES FIGURES

Tableau	Titre	Page
<b>Figure I.1</b>	Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.	7
<b>Figure I.2</b>	Illustration de deux phénomènes: absorption et adsorption.	10
<b>Figure I.3</b>	Les quatre types d'isotherme.	13
<b>Figure I.4</b>	Modèle d'adsorption en monocouche selon Langmuir.	14
<b>Figure I.5</b>	Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich.	15
<b>Figure I.6</b>	Représentation schématique des différents types de pores.	17
<b>Figure II.1</b>	Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique.	26
<b>Figure II.2</b>	Charbon actif en poudre.	29
<b>Figure II.3</b>	charbon actif en grain.	30
<b>Figure II.4</b>	charbon actif extrude.	30
<b>Figure II.5</b>	Représentation schématique de la structure cristalline du graphite (a) et de la structure "graphitique" d'un charbon actif (b).	31
<b>Figure II.6</b>	Une feuille de graphène.	31
<b>Figure II.7</b>	représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif.	32
<b>Figure II.8</b>	Structure poreuse de la surface d'un charbon actif obtenu à partir des coques d'huile de palme.	33
<b>Figure II.9</b>	Structure poreuse de charbon actif.	34
<b>Figure II.10</b>	Structures possibles des fonctions de surface à caractère acide, d'après Boehm.	35
<b>Figure II.11</b>	Structure des fonctions de surface à caractère basique.	36
<b>Figure III.1</b>	Structure générale d'un parabène ; -R est un groupe alkyle.	45
<b>Figure III.2</b>	poudre de Méthylparabène	47
<b>Figure III.3</b>	Schéma de la réaction de Kolbe-Schmitt, M est le métal alcalin : le potassium (K) dans le cas de cette figure.	49
<b>Figure III.4</b>	Mécanisme de la réaction de Kolbe-Schmitt. A et E représentent respectivement les réactifs et les produits ; B, C et D représentent les intermédiaires, alors que o-TS <sub>1</sub> , TS <sub>2</sub> et TS <sub>3</sub> sont les états de transition.	49

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure III.5</b>	Synthèse d'acide para-hydroxybenzoïque par la réaction de Kolbe-Schmitt d'après [15].	50
<b>Figure III.6</b>	Une courbe typique de croissance et de production dans les racines de culture d'Oca en fonction du temps : Harmine, harmaline et méthylparabène contenus dans les exsudats des racines modifiées comparés à celles non-modifiées.	51
<b>Figure III.7</b>	Cinétique de la synthèse de 4HBA et de ses esters par la souche A4B-17.	52
<b>Figure III.8</b>	Micrographie électronique de la souche bactérienne A4B-17.	52
<b>Figure III.9</b>	Zone d'inhibition de la souche A4B-17 contre <i>Bacillus subtilis</i> subsp. <i>Subtilis</i> IFO1379 .	53
<b>Figure III.10</b>	Les parabènes dans les cosmétiques, ici un shampoing.	55
<b>Figure IV.1</b>	spectrophotomètre UV-Visible UV mini-1240 <b>SHIMADZU</b>	60
<b>Figure IV.2</b>	Les Coques d'amandes	61
<b>Figure IV.3</b>	la poudre des coquilles d'amande.	62
<b>Figure IV.4</b>	Les étapes de fabrication du charbon actif issue de coquille d'amande.	63
<b>Figure IV.5</b>	Schéma d'un montage de filtration.	65
<b>Figure IV.6</b>	variation de l'absorbance M-Parabène avec la concentration.	66
<b>Figure IV.7</b>	spectre d'absorption UV-Visible du M-Parabène seul.	67
<b>Figure IV.8</b>	spectre d'absorption UV-Visible du M-Parabène sur charbon actif.	68
<b>Figure IV.9</b>	Cinétique d'adsorption de M-Parabène sur charbon actif.	69
<b>Figure IV.10</b>	Variation de concentration M-Parabène avec le temps.	70
<b>Figure IV.11</b>	Pourcentage d'adsorption du M-Parabène.	71

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
<b>Tableau I.1</b>	Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	6
<b>Tableau I.2</b>	caractéristiques des principaux adsorbants industriels.	18
<b>Tableau II.I</b>	classification de la forme des charbons actifs.	29
<b>Tableau II.2</b>	Chronologie des procédés utilisant le charbon actif.	37
<b>Tableau III.1</b>	Noms et formules chimiques des principales molécules de la famille des parabènes	46
<b>Tableau III.2</b>	Caractéristiques physico-chimiques des parabènes.	47
<b>Tableau III.3</b>	carboxylation du phénolate de potassium.	50
<b>Tableau III.4</b>	Consommation totale moyenne des parabènes par l'homme, FDA USA 1987	56
<b>Tableau IV.1</b>	Composition chimique des coquilles d'amandes.	62
<b>Tableau IV.2</b>	Absorption de différentes concentrations.	66
<b>Tableau IV.3</b>	variation d'absorbance du M-Parabène avec le temps.	68
<b>Tableau IV.4</b>	variation des concentrations restantes en solutions avec le temps.	70
<b>Tableau IV.5</b>	variation du rendement d'adsorption du M-Parabène.	71

# Sommaire

---

Sommaire	
Remerciements	
Dédicaces	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	01
<b>Chapitre I : phénomène d'adsorption</b>	
I. Généralités sur l'adsorption.....	03
I.1. Définition.....	03
I.2. Principe.....	03
I.3. Importance de l'adsorption.....	03
I.4. Les types d'adsorption.....	04
I.4.1. Adsorption chimique : (chimisorption).....	04
I.4.2. Adsorption physique: (physisorption).....	04
I.5. Critères de distinction entre la physisorption et la chimisorption.....	05
I.6. Mécanisme d'adsorption.....	06
I.7. Principaux facteurs influençant sur l'adsorption.....	07
I.8. La différence entre l'adsorption et l'absorption.....	10
I.9. Les avantages et les inconvénients d'adsorption.....	10
I.10. Les applications de l'adsorption.....	10
I.11. Capacité d'adsorption.....	11
I.12. Isothermes d'adsorption.....	12
I.12.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	12
I.12.2. Modélisation de l'adsorption.....	13
II. Généralités sur les adsorbants.....	16
II.1. Introduction.....	16
II.2. Les propriétés des adsorbants.....	16
II.3. Critères de choix d'adsorbant.....	18
II.4. Principaux adsorbants.....	18

# Sommaire

---

Références bibliographiques.....	21
----------------------------------	----

## **CHAPITRE II : Charbon Actif**

I. Historique.....	25
II. Définition de charbon actif.....	25
III. Elaboration de charbon actif.....	26
III.1. Matières premières.....	26
III.1.1. Origine végétale.....	26
III.1.2. Origine animale.....	26
III.1.3. Origine minéral.....	26
III.2. La pyrolyse.....	26
III.3. L'activation.....	28
III.3.1. Activation physique.....	28
III.3.2. Activation chimique.....	28
III.4. Comparaison des deux procédés d'activation.....	28
IV. Les différentes formes du charbon actif.....	29
IV.1. Le charbon actif en poudre (CAP).....	29
IV.2. Charbon actif en grain (CAG).....	30
IV.3. Charbon actif extrudé.....	30
V. Critères de sélection d'un charbon actif des eaux usées.....	30
VI. Propriétés physiques et chimiques des charbons actifs.....	31
VII. Régénération du charbon actif.....	36
VIII. Utilisations du charbon actif.....	37
Références bibliographiques.....	40

## **CHAPITRE III : Les parabènes**

I. Introduction.....	44
II. Définition.....	44
III. Origine.....	45
IV. Description des composés.....	45
V. Propriétés physico-chimiques.....	46
VI. Synthèse des parabènes.....	48
VI.1. Synthèse industrielle.....	48

# Sommaire

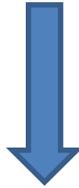
---

VI.2.Synthèse naturelle.....	50
VII. Mode d'action.....	53
VIII. Domaine d'utilisation.....	53
IX. Adsorption du parabène sur le charbon actif .....	55
X. Consommation des parabènes par l'homme.....	55
XI. Toxicité.....	56
Références bibliographiques.....	57

## CHAPITRE V : Partie expérimentale

I. Méthode de caractérisation.....	60
I.1.Spectroscopie UV-visible.....	60
II. Préparation du charbon actif.....	60
II.1. Matière première.....	60
II.2. Définition.....	60
II.3. Composition chimique des amandes.....	61
III. Mode opératoire.....	62
III.1. Carbonisation.....	62
III.2. Activation.....	63
III.3. Rendement de la carbonisation.....	63
IV. Préparation des solutions.....	64
IV.1. Eau bi-distillée.....	64
IV.2. Adsorption du méthyle parabène.....	64
IV.3. Filtration.....	64
IV.4. Calcul du coefficient $\epsilon$ de M-Parabène.....	65
IV.5. Spectre UV-Visible de M-Parabène.....	67
IV.6. Etude de la cinétique d'adsorption du M-Parabène sur charbon actif...	67
IV.7. Les concentrations restantes en solutions.....	69
IV.8. Rendement d'adsorption du M-Parabène.....	70
Références bibliographiques.....	72
Conclusion générale.....	73
Résumé.....	

# *Introduction générale*



## Introduction générale

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des polluants des effluents industriels. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. Cela limite son utilisation dans les pays en voie de développement. Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux, concrètement à partir des déchets végétaux.

La préparation de charbons actifs à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressante du point de vue économique car nous profitons à partir de transformations simples, d'une application directe de ces matériaux de départ. L'objet de ce travail est la préparation et la caractérisation d'un charbon actif à partir de déchets des coquilles d'amande. Ces derniers ont été activés physiquement. Après, nous sommes principalement intéressés à l'étude de l'adsorption de méthyle parabène sur les coquilles des amandes, qui sont un adsorbant naturel de grande disponibilité.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres :

- Dans le premier chapitre nous présentons le cadre théorique de notre étude. Nous commençons par introduire le phénomène de l'adsorption avec ces différents aspects, et les adsorbants (définitions, classification, propriétés,....etc.).
- Le second chapitre est consacré à une étude bibliographique sur le charbon actif (définition, mode de préparation, propriétés physiques et chimiques, régénération.....etc.)
- Le troisième chapitre consiste à une étude bibliographique sur les parabènes (définition, origine, propriétés physico-chimiques.....etc.).
- Dans le dernier chapitre nous exposons la procédure expérimentale qui constituée à la préparation et la caractérisation de nos charbons, ainsi qu'une étude complémentaire sur la cinétique d'adsorption et l'effet de concentration initiale sur la capacité d'adsorption.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale où les principaux résultats de cette étude et les perspectives sont traités.

# *Chapitre I*

---

---



*Phénomène d'adsorption*

## I. Généralités sur l'adsorption :

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par le physicien allemand Heinrich Kayser en 1881 pour faire la distinction entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. [1]

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, tel que les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, les applications environnementales et pharmaceutiques.

### I.1. Définition :

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules de gaz ou de liquides (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant). Au cours de ce processus, il y'aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide [2], [3]. La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [4], [5].

L'adsorption est favorisée :

- Pour l'adsorbant, par une faible granulométrie (la taille des grains doit être proche de la taille moléculaire), donc une grande surface spécifique (la surface accessible aux solutés doit être maximale),
- Pour l'adsorbé, une masse moléculaire élevée.

Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la désorption.

### I.2. Principe :

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs [6]. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

### I.3. Importance de l'adsorption:

Ce phénomène a une très grande importance dans l'évolution de nombreuses réactions chimiques. Il est utilisé pour piéger les molécules indésirables existant dans un fluide (gaz ou liquide) ou encore pour récupérer les éléments précieux tel l'or soluble dans un liquide. Les phénomènes d'adsorption sont présents en catalyse, en électrochimie et en beaucoup d'autres sciences. L'adsorption joue un rôle très important dans les phénomènes d'adhésion entre surfaces solides. Elle intervient inévitablement dans le mécanisme de la croissance cristalline.

## I.4. Les types d'adsorption :

Selon les types et la nature des interactions adsorbant-adsorbé ou les forces qui maintiennent les adsorbés sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption [7].

### I.4.1. Adsorption chimique : (chimisorption)

L'adsorption chimique (ou chimisorption) implique la formation d'une liaison chimique, qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée (l'adsorbât) et la surface de l'adsorbant. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. On peut envisager différents types de liaisons :

-soit une liaison purement ionique : dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons).

-soit une liaison covalente: La présentation la plus utilisée de cet équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Ils s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide, Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à  $80 \text{ kJ. mol}^{-1}$  Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, produisant une modification des molécules adsorbées, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile. Elle est aussi favorisée à température élevée [8], [9].

L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement mono moléculaire [10], Car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbé et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.

La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbé.

La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [11].

### I.4.2. Adsorption physique: (physisorption)

Contrairement à la chimisorption, Du point de vue énergétique, l'adsorption physique se produit à des températures basses, elle est caractérisée par une énergie d'adsorption faible de l'ordre de  $10 \text{ Kcal.mol}^{-1}$  au maximum. (La molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée); Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption. L'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée

Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à  $20 \text{ Kcal/mole}$  [12], [13]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals« liaison physique du type électrostatique de faible intensité, avec des énergies d'interaction entre 5 et  $40 \text{ KJ/mole}$  ». [14], [15].

L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. Atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion du gaz dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de l'adsorbant [16]. Ce phénomène est applicable pour les phases liquides [17].

### **I.5. Critères de distinction entre la physisorption et la chimisorption:**

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

Les majeures caractéristiques des deux types d'adsorption sont résumées dans le tableau suivant (tableau I.1) :

Paramètres	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison adsorbant – adsorbat	Vander Waals (électrostatique)	Covalente ou ionique
Chaleur d'adsorption (KJ/mol)	50	100 à 500
Nombres de couches Adsorbées	Une ou plusieurs couches superposées	Souvent une monocouche
Spécificité	Processus non spécifique	Dépend de la nature de l'adsorbant et l'adsorbat
Température ambiante	Le rendement est plus appréciable pour une température plus basse que celle du point d'ébullition de l'adsorbant.	L'adsorption a lieu même à une plus haute température
Domaine de température	Relativement faible	Plus élevée
Réversibilité	Facile	Difficile
Energie de liaison	Faible	Forte

**Tableau I.1** : Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

### I.6. Mécanisme d'adsorption :

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant figure (I.1), Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes:

**\*1ère étape (Diffusion externe)** : transfert de matière de la solution vers la couche limite située autour des particules de l'adsorbant.

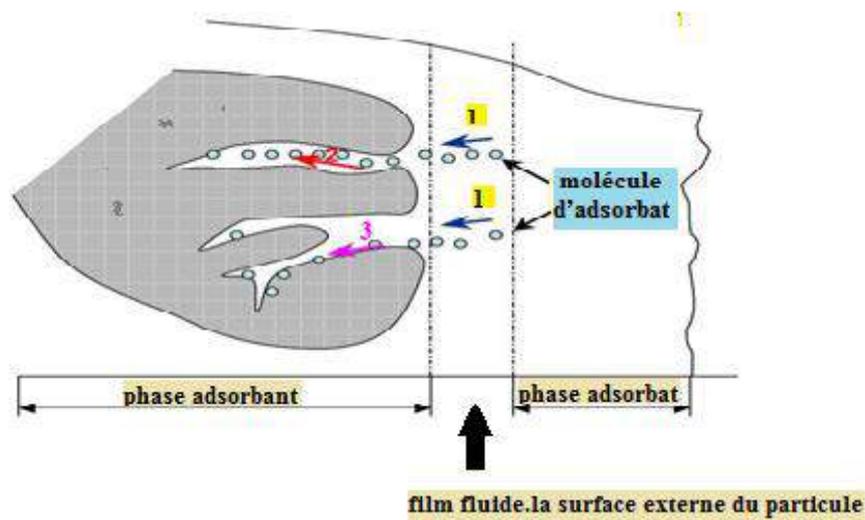
-Transfert de la couche limite vers la surface adsorbant;

**\* 2ème étape diffusion interne (dans les pores)** : transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intra particulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores)

;

\* **3ème étape diffusion de surface** : c'est la fixation de l'adsorbat sur les sites actifs de l'adsorbant, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [18].

- 1- mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide ;
- 2-diffusion externe diffusion interne (dans les pores) ;
- 3-migration en surface;



**Figure I.1.** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [19]

## I.7. Principaux facteurs influençant sur l'adsorption :

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support [20]. Il s'agit des paramètres suivants :

### I.7.1. Facteurs caractérisant l'adsorbant :

#### I.7.1.a. La structure de l'adsorbant:

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée, mais si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé [21], [22].

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption [23].

### I.7.1.b. La surface spécifique:

La surface spécifique d'un solide désigne le rapport de la superficie de la surface réelle d'un objet (par opposition à sa surface apparente) et de la quantité de matière de l'objet (en général sa masse, parfois son volume apparent). On l'exprime donc généralement comme une aire massique, en unités de surface par unité de masse (mètres carrés par kilogramme ( $\text{m}^2/\text{kg}$ ) ou un multiple comme le mètre carré par gramme  $1 \text{ m}^2/\text{g} = 1\,000 \text{ m}^2/\text{kg}$ . Quand la surface spécifique est rapportée au volume (aire volumique) elle s'exprime en unités de surface par unité de volume, par exemple en mètres carrés par mètre cube, c'est-à-dire en  $\text{m}^{-1}$  ( $= \text{m}^2/\text{m}^3$ ).

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est proportionnelle à sa surface spécifique, plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées [24].

### I.7.1.c. Porosité :

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [25]. La porosité est définie par le rapport entre le volume des pores et le volume total d'adsorbant:

$$\text{Où : } \quad \phi = \frac{V_{\text{pores}}}{V_{\text{total}}}$$

$\phi$  : est la porosité.

$V_{\text{pores}}$  : le volume des pores.

$V_{\text{total}}$ : le volume total du matériau (la somme du volume de solide et du volume des pores).

Suivant leur dimension, les pores seront désignés comme: micropores, mésopores ou Macropores.

### I.7.1.d. La polarité :

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat [18].

## I.7.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat:

### I.7.2.a. La nature de l'adsorbat:

Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, Un adsorbat polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant selon lequel es plus polaire. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat [26].

### **I.7.3. Facteurs liés à la physico-chimie de la solution:**

#### **I.7.3.a.PH :**

Le PH du milieu est l'un des paramètres importants contrôlant le processus d'adsorption en raison de son influence à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Il joue un rôle important dans la mobilité des ions métalliques, c'est pourquoi, une variation du pH du milieu conduit à des changements importants dans le processus d'adsorption [27], [16].

La majorité des études, montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pKa [28], [29].

#### **I.7.3.b. La température:**

La température qui définit la nature de l'adsorption, peuvent également influencer la capacité d'adsorption [30], [31]. Alors que elle est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température. Ce qui permet d'augmenter les capacités d'adsorption d'où les résultats sont meilleurs à froid [32].

### **I.7.4. Autres facteurs :**

#### **I.7.4.a. La Durée du contact :**

La durée du contact détermine le taux d'élément adsorbé, La longue durée de contact favorise la sorption et renforce la liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, Les rendements d'adsorption maximaux sont toutefois généralement atteints après un temps de contact assez court.

#### **I.7.4.b. Concentration des substances à adsorber :**

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables [33].

Pour les faibles concentrations de produit a dissous, on observe, en général, que le taux D'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich. Cette loi ne s'applique plus à des concentrations élevées, on observe alors que fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative.

#### **I.7.4.c. Vitesse d'adsorption:**

L'adsorption physique en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on croit la vitesse. C'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration de solution par les adsorbants solides [34].

### I.8. La différence entre l'adsorption et l'absorption:

Quand une substance est attachée à une surface, cela s'appelle l'adsorption. Dans ce cas, la substance est attachée à la surface interne du charbon actif. Quand une substance est absorbée dans un milieu différent ou un gaz pris dans une solution, cela s'appelle l'absorption.

De façon générale, Dans l'adsorption, les molécules restent attachées à la surface du solide tandis que dans le cas de l'absorption, les molécules pénètrent à l'intérieur de la phase liquide ou solide.

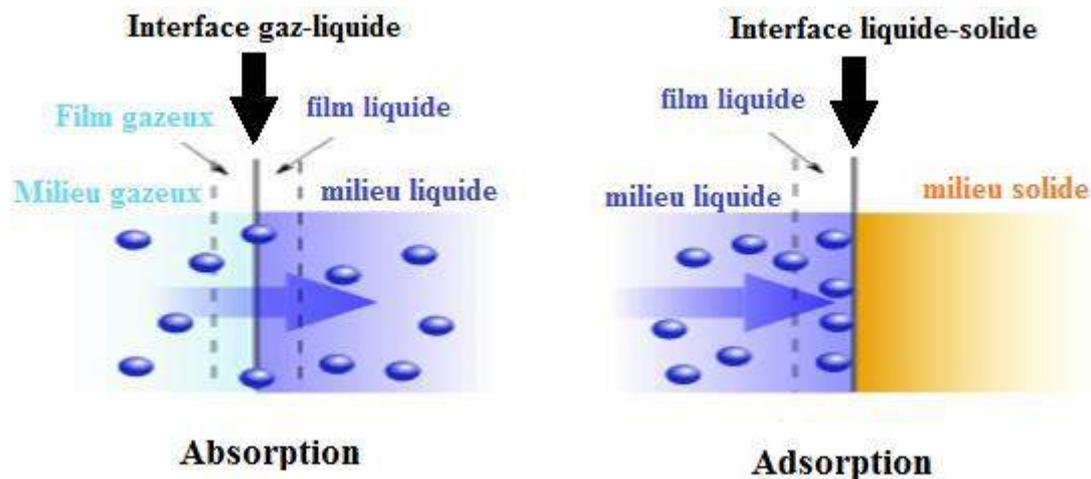


Figure I.2 : Illustration de deux phénomènes: absorption et adsorption [35].

### I.9. Les avantages et les inconvénients d'adsorption:

#### I.9.1. Les avantages:

- Réduction efficace de la couleur.
- Technologie simple.
- Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants.
- Un des procédés les moins onéreux parmi les procédés équivalents cités dans l'étude (peu d'équipements et d'instrumentation, simplicité du principe).

#### I.9.2. Les inconvénients:

- Investissement et coût de fonctionnement élevés.
- Lent et limité en volume.
- Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible.
- Formation de boue.
- Le coût du charbon augmente avec sa "technicité"
- Procédé non sélectif - Risque de coûts de régénération ou de renouvellement élevés en cas de fortes teneurs en polluants.

### I.10. Les applications de l'adsorption:

Ce phénomène a une très grande importance dans de nombreux processus physiques et chimiques, on peut citer :

- ✓ la catalyse hétérogène : le phénomène d'adsorption constitue la première étape des réactions nécessitant l'emploi d'un catalyseur solide.
- ✓ Ce phénomène peut alors jouer un rôle prédominant dans la cinétique de la réaction chimique ;
- ✓ capture de polluants.
- ✓ la chromatographie d'adsorption (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné).
- ✓ Il est aussi la base de nombreuses méthodes de caractérisation des solides comme la mesure des surfaces spécifiques des solides poreux et des poudres ;
- ✓ la stabilisation des colloïdes ;
- ✓ l'adhésion ; En mécanique industrielle,.....etc.
- ✓ le stockage de chaleur (via l'adsorption par zéolithes).
- ✓ il joue un rôle fondamental dans les processus de lubrification et les procédés de brasage.

### I.11. Capacité d'adsorption:

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbant (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc....) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc....). Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante: [36]

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Sachant que :

Q : Capacité d'adsorption du support (mg.g<sup>-1</sup>).

C<sub>0</sub> : Concentration initiale du substrat (mg.L<sup>-1</sup>) à t = 0.

C<sub>t</sub> : Concentration du substrat (mg.L<sup>-1</sup>) à l' instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (litre).

m : Masse du support (g).

La capacité d'adsorption d'un solide dépend d'un certain nombre de paramètres, on peut citer : En résumé, la capacité d'adsorption augmente lorsque : [37]

- ✓ La concentration du soluté adsorbable augmente.
- ✓ La surface spécifique de l'adsorbant augmente.
- ✓ Le poids moléculaire du soluté augmente.
- ✓ Le PH diminue, pour autant que cette diminution de PH s'accompagne d'une diminution de la solubilité des solutés.

## **I.12. Isothermes d'adsorption:**

Les phénomènes d'adsorption sont décrits par des isothermes d'adsorption qui sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (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) (figure I.3). Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique. Les isothermes ont été classées en quatre types par Giles [38] :

- la forme H, dite de « haute affinité » ;
- la forme L, dite de « Langmuir » ;
- la forme C, dite de « partition constante » ;
- la forme S, dite « sigmoïdale ».

### **I.12.1. Classification des isothermes d'adsorption:** [39].

#### **I.12.1.a. Les courbes de type S:**

Sont obtenues lors de l'adsorption de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire. L'adsorption de ces molécules se fait verticalement.

#### **I.12.1.b. Les courbes de type L:**

Cette forme courante, présente un palier indiquant que l'adsorption devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Elle est caractéristique de l'adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles.

#### **I.12.1.c. Les courbes de type H:**

Ce type de courbes s'observe lorsque les micelles adsorbées sur la surface de l'adsorbant sont en opposition de signe avec celles se trouvant en solution. Ainsi, une fois la première couche adsorbée, la seconde trouve des difficultés à se former. Ces isothermes ne commencent pas à zéro mais à une valeur positive, ce qui indique une grande affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant.

#### **I.12.1.d. Les courbes de type C:**

Ce type d'isotherme indique qu'il y a une compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites d'adsorption mais avec toujours le même coefficient de partage. Dans ce cas, les molécules flexibles de soluté peuvent pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

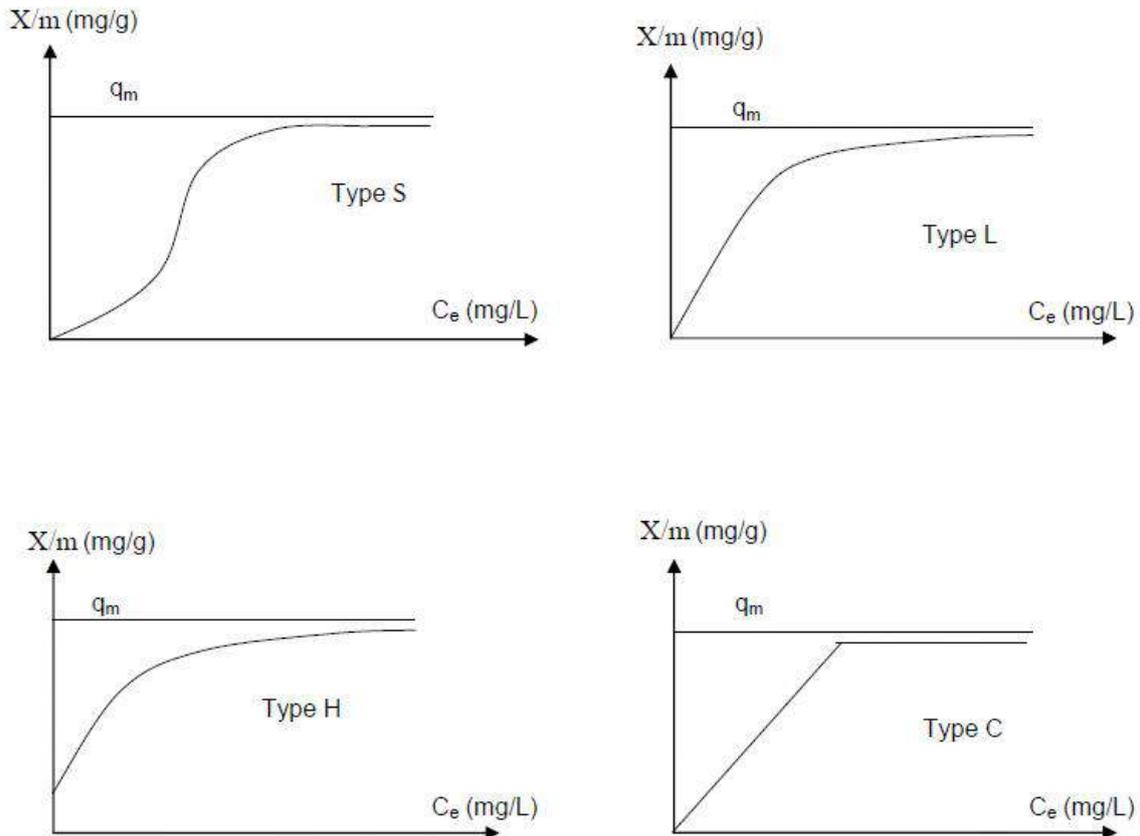


Figure I.3 : Les quatre types d'isotherme [40].

### I.12.2. Modélisation de l'adsorption:

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes d'adsorption ont été développés. Les modèles dont l'utilisation est la plus répandue sont ceux de Langmuir qui reposent sur des hypothèses rarement satisfaisantes notamment en ce qui concerne l'homogénéité de la surface [41]. L'isotherme de Freundlich est assez proche de celle de Langmuir à des concentrations moyennes.

#### I.12.2.a. Modèle de Langmuir: [42]

La théorie de Langmuir a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [43], [44] :

- ✓ La molécule adsorbée est fixée sur un seul site bien défini de l'adsorbant. On parle alors d'une adsorption localisée.
- ✓ Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité. Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée,
- ✓ Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant (Figure I.4).
- ✓ L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées.

- ✓ La réaction est réversible. C'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).

Le modèle de Langmuir permet de calculer la surface spécifique des matériaux adsorbants ainsi que sa capacité d'adsorption [45]. Il est régi par l'équation suivante : [34]

$$Q = \frac{Q_{\max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2)$$

La linéarisation de l'équation (1) conduit à l'équation suivante

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{Q_{\max} \cdot b \cdot C_e} \quad (3)$$

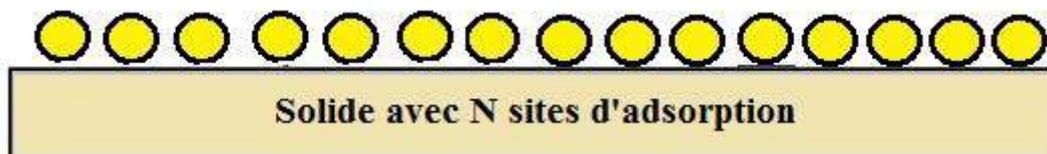
Où:

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

$Q_{\max}$  : capacité d'adsorption maximale (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).

$C_e$  : concentration du soluté en solution à l'équilibre (mg/l).

$b$  : coefficient d'adsorption (L.mg<sup>-1</sup>), c'est également la constante d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système (adsorbant-adsorbat).



**Figure I.4** : Modèle d'adsorption en monocouche selon Langmuir [46].

### I.12.2.b. Modèle de Freundlich : [47]

Ensuite, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Ce modèle établit une relation entre la concentration de composé adsorbé sur la phase solide  $q_e$  et la concentration de composé restant en solution  $C_e$ . Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche (Figure I.5) avec possibles interactions entre les molécules adsorbées. Elle s'exprime par la relation suivante : [48]

$$q_e = K_f \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_f \quad (5)$$

Où:

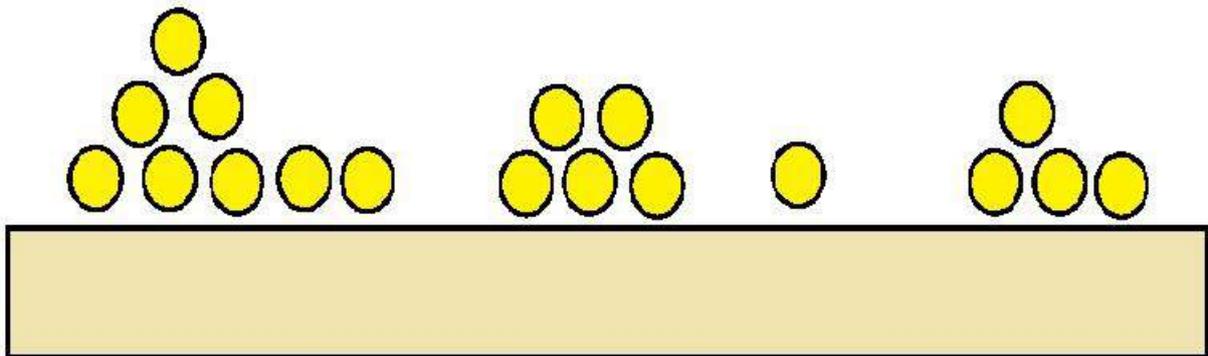
$q_e$  : la quantité (mg) du soluté adsorbée par gramme (g) de solide.

$C_e$  : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l).

$n$  et  $K_f$  : des constantes de Freundlich,  $K_f$  : est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant,  $n$ : représente l'intensité d'adsorption et indique si l'adsorption est favorable.

Si  $n=1$  adsorption linéaire, si  $n<1$  adsorption chimique et si  $n>1$  adsorption physique est favorable [49].

$K_f$  et  $n$  sont des constantes expérimentales qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température.



**Figure I.5** : Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich [46].

## II. Généralités sur les adsorbants

### II.1.Introduction :

Les adsorbants sont des solides poreux se présentant sous forme de granulés, de poudre. Les premiers adsorbants utilisés il y a plusieurs siècles, furent les argiles et terres colorantes, puis à la fin du XIXème siècle furent développés les charbons actifs.

La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis dans les années 1939-1940, les alumines activées. Ils sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique ou leur polarité. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Elle détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière [50].

On divise les adsorbants en deux groupes : polaires comme le gel de silice, l'alumine... etc. et les adsorbants non polaires comme le charbon actif [51].

### II.2. Les propriétés des adsorbants :

Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et les zéolites sont de bons adsorbants naturels. Le charbon actif est un excellent adsorbant : sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variables.

Tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques :

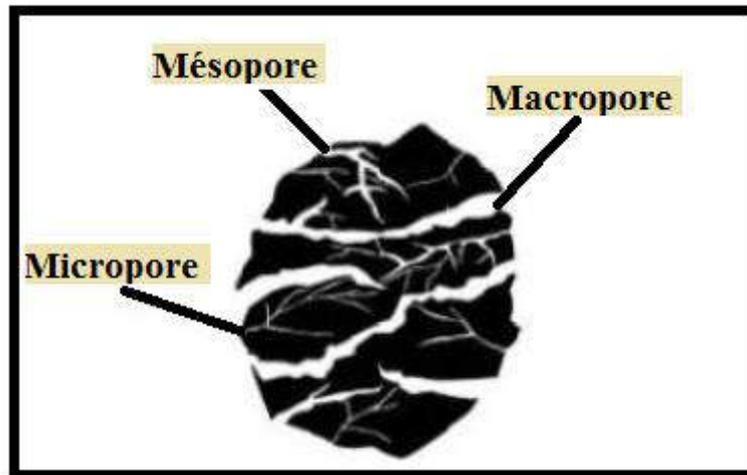
- ✓ Porosité interne;
- ✓ Fraction de vide externe correspondant à un garnissage en vrac;
- ✓ Masse volumique de la particule;
- ✓ Masse volumique réelle;
- ✓ Surface spécifique des pores;
- ✓ Rayon moyen des pores.

#### II.2.1.Structure poreuse:

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide. Ce volume poreux, en  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte (Figure I.6).

Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

- ✓ Les micropores de diamètre inférieur à 2 nm ;
- ✓ Mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm ;
- ✓ Macropores de diamètre supérieur à 50 nm.



**Figure I.6 :** Représentation schématique des différents types de pores [49].

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif. Les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption [52].

### **II.2.2. La surface spécifique:**

La surface spécifique ou aire massique (en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant. La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores.

La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon.

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore [53].

Le tableau ci-dessous résume quelques caractéristiques de certains adsorbants.

adsorbant	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

**Tableau I.2:** caractéristiques des principaux adsorbants industriels [54].

### II.3.Critères de choix d'adsorbant:

Il existe un nombre relativement important de matériaux adsorbants pouvant être utilisés dans des procédés d'adsorption liquide/solide. Chaque type d'adsorbant, conventionnel ou non-conventionnel, possède des avantages et des inconvénients. Le problème qui se pose est celui du choix du matériau en fonction du type de solution à épurer.

En général, le choix d'un matériau se fait exclusivement en fonction de sa capacité à dépolluer la solution, autrement dit de son efficacité (fort pouvoir de rétention).

Néanmoins, Gadd [55] et Crini [56], [57] ont montré que d'autres critères doivent être pris en compte. En effet, pour être utilisé comme adsorbant, un matériau solide devrait posséder le maximum de caractéristiques (avantages) suivantes :

- être bon marché et facilement disponible avec un prix peu élevé [16];
- posséder des caractéristiques texturales particulières en termes de granulométrie, de porosité et de surface spécifique ;
- être modulable (versatile) en fonction des utilisations potentielles tout en étant stable d'un point de vue chimique, thermique et/ou mécanique ;
- présenter de fortes capacités d'adsorption vis-à-vis d'une large gamme de polluants tout en ayant des cinétiques d'adsorption rapides ;
- Présenter des sélectivités importantes ;
- être efficace tout en étant indépendant des conditions physico-chimiques de la solution (concentration, PH, force ionique, température, présence éventuelle de compétiteurs ou d'inhibiteurs...) ;
- être facilement régénérable si besoin;

### II.4.Principaux adsorbants:

Les principaux matériaux adsorbants que l'on trouve sur le marché sont :

- Les charbons actifs, à base de bois ou de noix de coco, qui sont les adsorbants les plus couramment utilisés et depuis très longtemps pour le traitement des COV, en raison de leur affinité particulière pour les molécules organiques,
- Les zéolithes,

- Le gel de silice,
- Les adsorbants synthétiques (résines, macromolécules), ...

#### **II.4.1.Zéolites:**

Une zéolithe (du grec Zéo : bouillir et lithos : pierre) est un minéral appartenant à la famille des aluminosilicates hydratés. Il existe deux sortes de zéolites : les zéolites naturelles et les zéolites synthétiques. Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant de l'assemblage de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  joints par les atomes d'oxygène qu'ils partagent. Cette structure cristalline crée un réseau de pores de tailles égales qui distingue les zéolites des autres adsorbants microporeux [16]. Leur surface spécifique ne dépasse pas  $900 \text{ m}^2 \cdot \text{G}^{-1}$ , ce qui limite la capacité d'adsorption. Ainsi, les zéolites sont moins sensibles à la chaleur que les charbons actifs [58]. Leurs domaines d'applications sont très étendus : traitement des eaux usées urbaines, purification du gaz naturel...etc. La production mondiale annuelle de zéolites est de 150000 tonnes par an. Ils sont les principaux concurrents du charbon actif sur le marché des adsorbants [59].

#### **II.4.2.Gel de silice :**

Le gel de silice se présente sous la forme de grains durs et poreux d'une surface spécifique de  $600$  à  $800 \text{ m}^2$  et la taille des pores varie de  $20$  à  $50 \text{ \AA}$ . Ils sont obtenus par action de l'acide chlorhydrique sur une solution de silicate de sodium. Le gel de silice est principalement utilisé pour la déshydratation des gaz et des liquides ainsi que pour la décomposition des hydrocarbures [24].

#### **II.4.3.Alumine activée :**

L'alumine activée dispose d'une surface de  $200$  à  $500 \text{ m}^2$  avec des pores de  $20$  à  $140 \text{ \AA}$ . Elle résulte du traitement thermique de l'oxyde d'aluminium précipité ou de la bauxite. L'alumine est utilisée dans le séchage des gaz et des liquides [24].

#### **II.4.4.Argiles:**

Le terme d'argile désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres.

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse [16].

#### **II.4.5.Les résines organiques commerciales:**

Les résines sont des matériaux à très large spectre, capable d'interagir aussi bien avec les métaux, les colorants qu'avec les molécules polycycliques aromatiques, avec une grande efficacité et d'excellentes sélectivités. Cependant, l'inconvénient présenté par ce type d'adsorbant est leur prix élevés [48].

#### **II.4.6. Adsorbants à base de polymères:**

Les adsorbants à base de polymères organiques tels que les polystyrènes, les esters polyacryliques ou les résines phénoliques. Ce sont généralement des matériaux mésoporeux qui ont trouvé des applications pour éliminer les composés organiques et de purification de l'eau [60].

#### **II.4.7. Charbon actif:**

Le matériau adsorbant le plus utilisé dans le traitement des eaux polluées est le charbon actif (CA ou CAC pour charbon actif commercial). Ces adsorbants sont des matériaux Carbonés poreux, constitués principalement de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et de petites quantités de soufre et d'azote. Le C.E.F.I.C les définit comme suit « Les charbons actifs sont des produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne. Ces matériaux issus des procédés industriels peuvent adsorber une large variété de substances qui se fixent sur leurs surfaces internes, ils sont par conséquent appelés adsorbants » [61].

Les charbons sont produits à partir de différentes ressources comme le bois (exemple le pin maritime des Landes), les coques de noix de coco, la houille bitumeuse, la tourbe ou la lignite. En fait, toute matière organique à base de carbone peut produire un adsorbant carboné. La disponibilité et le coût de ces matières premières ainsi que les propriétés recherchées sur le produit final orientent le choix.

Les charbons CAP et CAG sont des adsorbants hydrophobes à très large spectre qui permettent d'éliminer les micropolluants d'origine anthropique comme les pesticides, les dérivés aromatiques et phénoliques, les hydrocarbures dont les chlorés ou les tensioactifs, les minéraux dont les métaux lourds (Cd, Pb, Cu, Ni, Hg, As, Zn, etc.), ou encore les molécules responsables de la couleur, du goût ou des odeurs. Les charbons interagissent également avec les dérivés soufrés et tous types de solvants [62], [63].

- [1] Kayser, Heinrich (1881). «Über die Verdichtung von Gasen an Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur». *Annalen der Physik und Chemie*. 248 (4): 526–537. doi:10.1002/andp.18812480404.
- [2] Desjardins R. *Le traitement des eaux* 2<sup>eme</sup> édition revue (1990).
- [3] Arias M., Barral M. T., Mejuto J. C., *J. Chemosphere* (2002).
- [4] Rachidi M. H. « Etude de l'adsorption de l'Octaethylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques». (1994).
- [5] Mechrafi E. «Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux», (2002).
- [6] Julien Reungoat. «Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone: Application au traitement d'effluents aqueux industriels». Thèse de doctorat. Institut national des sciences appliquées de Toulouse, Université de Toulouse, (2007)
- [7] Décision n° 2455/2001/CE du parlement européen et du conseil du 20 novembre du «chrome et de bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyte traitée et non traitée thèse».
- [8] Mekaoui M. «Etude de l'adsorption de la persistance et de la photodégradation du (TBM) dans le sol et l'eau», (2001).
- [9] Barka N. «L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté». Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, (2008), P. 40,65.
- [10] Oubagha N. «Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique». Thèse de Doctorat. Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, (2012), p.22, 23.
- [11] Benaissa A. «Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle». Thèse Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen, Algérie, (2012), p. 15,36.
- [12] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS « Water traitement principales and designs», Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.
- [13] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron.* 31,33-62. (1980)
- [14] S.U. Khan. «Fundamental aspects of pollution control and environmental science 5». (1980), Elsevier, New York.
- [15] N. Senesi, Y. Chen. (1989) N. Senesi and Y. Chen, In: Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mینگelgrinand B. Yaron, Editors, Springer-Verlag, Berlin pp. 37–90. (1989).
- [16] Yahiaoui Nouara. « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif». Thème de magister en chimie de l'environnement. Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2012), p. 35, 37, 38, 45.

- [17] C. Chitour. « Physico-chimie des surfaces volume 2 les interfaces gaz - solide et liquide – liquide ». OPU 2004.
- [18] Sedira Nora. « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes ». Thème de magister en Environnement et traitement des eaux. Université Souk-Ahras, (2013), p. 32, 36, 45.
- [19] Belhocine. A et Benniche. S. « Contribution à l'étude de l'adsorption de métaux lourds sur un déchet de PET transformé et modifié ». Thème de master en génie des procédés, (2016), p. 21
- [20] Perrat C. « Devenir des pesticides dans les sols : validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption ». Mémoire de DEA, (2001).
- [21] A. Talidi. « Etude de l'élimination de chrome et de bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyte traitée et non traitée ».
- [22] I. Salam, T.J. Bandoz, « Roll of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon », journal of colloid and interface Science 264,37-312. (2005).
- [23] Boulkrah Hafida. « Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants ». Thème de magister en Pollution chimique et environnement. Université du 20 Août 1955 Skikda, (2008), p. 60.
- [24] A. Benarima et M. Kouadri. « Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de coquilles d'œufs ». Thème de master. Université d'Ouargla (2017).
- [25] Errais, Emna. « Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques ». Thèse de doctorat université Strasbourg, (2011), p. 60.
- [26] T. Djidel. « Etude de la préparation d'un charbon actif à partir du grain d'olives et application sur des rejets industriels ». Thème de magister. Université de Med-Boudiaf D'Oran, (2011).
- [27] Aziri, Sabrina. « Etude de l'adsorption du Nickel Par des Biosorbants." Thème de magister en chimie de l'environnement ». Université Tizi-Ouzou, (2012), P. 12, 16, 17, 18, 20
- [28] Karickhoff S. W., Brown D. S., Scott T. A., J. Water Research (1997).
- [29] Gao J. P., Maguhn J., Spitzauer P., J. Water Research (1998).
- [30] Bellir K. « Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges ». Thème de magistère. Université Mentouri Constantine, (2002).
- [31] Slejko E. L. and Dekker M. « Adsorption Technology ; A step by step approach to process avaluation and application ». (Chap 2, P 37) Ed M. Dekker, New York (1985).
- [32] Hillel, Maiza. « Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain. ». Ingénieur d'état en génie de l'environnement. Ecole nationale supérieur polytechnique, (2009), p. 4, 6, 17, 18.

- [33] Boucif Assia Epouse Allam. « Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (Diuron et Métribuzine) sur un charbon actif en poudre». Thème de magister en génie de l'environnement école nationale supérieure polytechnique, (2008), p. 11, 12, 14.
- [34] Azzouz Aines. «Etude comparative de la capacité d'adsorption des matériaux naturels vis-à-vis de certains polluants».Thème de magister. Université De Med-Boudiaf D'Oran. (2011), p.33.31.
- [35] M<sup>elle</sup> Mouaziz Soumia. « Préparation et Caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bis-imidazolium – Application à l'adsorption du bleu Telon. ». Thème de master en Chimie. Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen. (2004).
- [36] Monarrez I. M. «Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbes et boises rôle des matières organiques». Paris – Grignon (2004).
- [37] Eckerifelder ww. « Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, technique et documentation (la voisier) », p503. (1982).
- [38] D.Smith et C.H.Giles. « A general treatment and classification of the solute adsorption Isotherm. I. Theoretical »Journal of Colloid and Interface Science 47 (3) (1974)755-765.
- [39] M.Seghier Abdelkarim. «Synthèse d'un charbon actif à base de grignons d'abricot pour la dépollution des eaux usées». Thème de magister en chimie. Université Mohamed Boudiaf (USTO-MB) D'Oran, (2009), p. 25.
- [40] Belhocine .A et Benniche. S. «Contribution à l'étude de l'adsorption de métaux lourds sur un déchet de PET transformé et modifié». Thème de master en Génie des Procédés. Université A-Mira De Bejaia, (2016), p. 26.
- [41] I. Langmuir, Journal of American chemistry society, 40:1361(1918).
- [42] Langmuir., (1916). Modelisation of Adsorption, Phy Rev, Vol 6, p.79-80.
- [43] Moumenine Sarah. « Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant».Ingénieur d'état en chimie. Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, (2016), p. 19.20.
- [44] Guévara Nonviho. « Valorisation chimique de la biomasse oléagineuse d'origine béninoise: lophira lanceolata et carapa procera ».Thèse de doctorat en Chimie. Université de lorraine, (2015), p. 52.
- [45] J.Avom, J.K. Mbadcan, M.R.L.Matip, P. Germain, African journal of science and technology, 2:2,1-7, (2001).
- [46] Nait Merzoug.N. «Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques». Thème de magister en chimie physique et analytique. Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, (2013), p. 33.34.
- [47] Freundlich H. An adsorption in solutions, Physic-Chem, Vol 56, p385-471, (1906).
- [48] Benmeziane K, Lehllali.S. «Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes » .Thème de master en Génie des Procédés, (2017), p. 22

- [49] Benamraoui Faouzia. «Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture ». Thème de magister en génie chimique, (2014), p. 77.
- [50] N. Petit. Thèse doctorat, Université de Rennes 1, (2007).
- [51] Cherraye Ridha. «Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (effet de taux d'adjuvant). ». Thème de master en Génie des Procédés. Université Kasdi Merbah d'Ouargla, (2017), P.7.
- [52] N. J. Krou. «Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques». Thèse de doctorat. Université de Toulouse ; (2010).
- [53] C.C.Manole. «Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (Par adsorption puis oxydation catalytique), thèse de doctorat, Polytechnique de Toulouse, (2007).
- [54] L.M. Sun et F. Meunier. Adsorption : aspects théoriques Techniques de l'ingénieur, (2007). J 2 730.
- [55] G.Crini. « Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment», Progress in Polymer Science 30, 38-70. (2005).
- [56] G.Crini. «Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal». A review. Bioresource Technology 97, 1061- 1085. (2006).
- [57] M. Barczak, A.Dabrowski. «Adsorption of phenolic compounds on activated carbons in: sorption processes and pollution», ed: presses universitaires de Franche-Comté, chapitre 4, 113-127. (2010)
- [58] S. Marsteau. «Adsorption, traitements des gaz dangereux captés sur les lieux de travail», Edition 4263, Département Ingénierie des Procédés, Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), (2005).
- [59]L. Meljac. «Etude d'un procédé d'imprégnation de fibre de carbones activés-modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène», Thèse de Doctorat. Université de Jean Monnet, St-Etienne, (2004).
- [60] Guerradi. I. A. «l'utilisation industrielle du charbon actif». Thème de licence en science de la matière. Université Amar Thladji de Laghouat Algérie, (2013).
- [61] Chaouch .N. «Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées. ». Thèse de doctorat. Université hadj Lakhdar–Batna, (2014) p. 23, 31, 40, 41, 41
- [62] A. Dąbrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, M. Barczak. «Adsorption of phenol by activated carbons», a critical review. Chemosphere 58,1049-1070. (2005)
- [63] T.N.T. Phan, M. Bacquet, M. Morcellet, 2000. « The removal of organic pollutants from water using new silic asupported beta-cyclodextrin and their sorption capacities towards organic compounds», Journal of Inclusion Phenomena. Macrocyclic Chemical 38,345-(2000).

## *Chapitre II*

---



*Charbon actif*

## I. Historique :

Le charbon actif aurait été utilisé dans l'Antiquité par Hippocrate vers 400 ans. Avant Jésus Christ et même les égyptiens vers 1550 ans avant Jésus Christ pour des usages médicaux. Quant aux anciens hindous, ils filtraient déjà leur eau avec des charbons pour la rendre potable.

Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les premiers procédés industriels ont été développés pour produire des carbonates activés avec des propriétés bien définies. Cependant, l'activation de la vapeur et le processus d'activation chimique peuvent survenir à ce moment-là que la poudre de charbon actif. Pendant la Première Guerre mondiale, la production de charbon actif augmente en raison de la prolifération des gaz et du développement de masques à gaz toxiques [1].

Aujourd'hui, la production mondiale annuelle de charbon actif est de 420 000 tonnes. Le faible coût du charbon actif et non sélectif assure sa place dans les adsorbants de marché, malgré l'émergence récente de nombreux concurrents notamment la zéolithe, le charbon actif et ses principaux concurrents ayant les mêmes propriétés que le charbon actif en termes de conductivité et de résistance thermique [2].

## II. Définition de charbon actif:

Le charbon actif (CA) est un adsorbant connu depuis longtemps [3], [4], le plus utilisé industriellement. Il est considéré par l'US Environmental Protection Agency comme une des meilleures technologies de « control environnemental » [5], il est caractérisé entre autres par sa grande surface spécifique pouvant être supérieure à 1000 m<sup>2</sup>/g. Cela signifie que la surface développée par 3 g de charbon actif couvre la surface d'un terrain de football [6], sa structure poreuse est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers. et sa thermostabilité [7]. Il est obtenu à partir de toute matière solide contenant une forte proportion de carbone [8], [9]. Souvent par carbonisation suivie d'une activation physique ou chimique. Cependant, un processus combinant les deux étapes peut être appliqué [8]. La carbonisation a essentiellement pour but d'enrichir la matière en carbone et créer les premiers pores, tandis que l'activation vise à développer une structure poreuse [10]. Le CA résultant de ces traitements acquiert en conséquence une capacité adsorbante [11] et catalysante [12]. très recherchée dans plusieurs domaines [8]: pharmaceutique, agro-alimentaire et l'industrie de l'automobile. En particulier, le CA est largement utilisé dans la purification des eaux. Il permet d'en éliminer les matières organiques (pesticides, par exemple) et inorganiques (métaux lourds comme le Pb, par exemple) [13].

Au cours de la dernière décennie, l'aptitude des sous-produits agricoles à donner des charbons actifs à forte capacité d'adsorption et dotés de propriétés physico-chimiques très avantageuses dont, entre autres, un faible taux de cendres, ne cesse de retenir l'attention des chercheurs [7]. De nombreux travaux sont alors entrepris sur un matériel végétal de provenances diverses : pailles de maïs [14], noyaux d'olives [15], coquilles d'amandes, amandes d'abricots [16].



**Figure II.1 :** Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique [17].

### **III. Elaboration de charbon actif:**

#### **III.1. Matières premières:**

La fabrication du charbon actif implique nécessairement l'identification et la sélection des matières premières. Les matières premières peuvent être obtenues à partir d'une large gamme de matériaux contenant du carbone d'origine végétale, animale ou minérale.

##### **III.1.1. Origine végétale:**

Il existe de nombreux produits végétaux qui peuvent être impliqués dans la composition du charbon actif et sous différentes formes:

- ✓ Déchets agricoles inutilisables tels que : Noyaux de fruit, coque de noix de coco [18]. [19], bagasse de canne à sucre [20]. [21].
- ✓ Paille et enveloppes de céréales exemple : blé et riz [22].
- ✓ Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois exemple : Bouleau, chêne, eucalyptus [21], [23], Lignite [24].

##### **III.1.2. Origine animale:**

Les charbons activés sont principalement obtenus à partir d'os d'animaux, mais aussi à partir de leur sang voire de leur chair.

##### **III.1.3. Origine minérale:**

Les charbons actifs sont obtenus en grande majorité à partir de matériaux combustibles comme le charbon minéral (houille, coke) ou la tourbe.

#### **III.2. La pyrolyse:**

La pyrolyse ou carbonisation est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 1000°C. Les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'influence de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé.

Les différents paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du pyrolysat sont :

- La vitesse du chauffage du four (°C/min).
- La température finale de pyrolyse (°C).
- Le temps de résidence dans le four (h ou min).
- La nature du matériau de départ.

La vitesse de chauffage influe sur le processus de pyrolyse, pour une vitesse assez douce on obtient peu de composés volatils et on retient, dans une certaine mesure, la structure originale [25].

La température finale détermine la perte de masse [26] et l'aspect de la surface du charbon. Le volume du produit présente alors une microporosité maximale à une température fixe, mais différente pour chaque matériau [27], [28].

En conclusion, le temps de résidence minimum nécessaire correspond à la durée d'égalisation de la température entre l'intérieur et l'extérieur de la particule en question. Le but d'un traitement préalable du matériau est d'obtenir un carbone avec des caractéristiques thermiques différentes, des groupes fonctionnels différents à la surface, ou un contenu en cendres plus faible.

D'après les études d'Elena Fernandez. Selon la littérature nous distinguons généralement deux types de pyrolyse :

- ❖ La pyrolyse conventionnelle (ou lente), généralement réalisée à des vitesses températures comprises entre 550 et 950 K avec des vitesses de chauffages comprises entre 0,1 et 1k/s.
- ❖ La pyrolyse rapide (ou flash), généralement réalisée à des températures comprises entre 1050 et 1250 K avec des vitesses de chauffages supérieures à 1000K/s.

La pyrolyse est une étape nécessaire pour transformer la matière en carbone. Le charbon issu de la matière organique d'origine végétale est très caractéristique : c'est une matière fibreuse qui présente une infinité de pores (quelques Angströms) obstrués par la matière organique. Pour autre transformée en charbon activé, la matière organique d'origine végétale doit être débarrassée de tous ces pores. Pour cela, on chauffe à de très haute température entre 400 et 1000°C. La matière organique est détruite et on obtient un squelette carboné qui lui possède des propriétés particulières.

Le produit de la carbonisation ne possède en général qu'une porosité peu développée et ne peut être employé comme adsorbant sans un traitement supplémentaire d'activation entraînant une augmentation sensible de sa surface spécifique [29]. La quantité, la composition et les propriétés des produits de la pyrolyse diffère en fonction des paramètres opératoires, en particulier de la température et de la vitesse de chauffage.

### II.3.L'activation:

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et, à certains égards, d'élargir les pores créés au cours du processus de pyrolyse. La nature des matières premières ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores. L'activation active l'élimination des structures de carbone non régulées, exposant les feuillets aromatiques aux facteurs d'activation.

Deux procédés d'activation peuvent être rencontrés pour la fabrication des charbons actifs. Il s'agit de l'activation physique ou de l'activation chimique.

#### II.3.1.Activation physique:

Au cours de ce procédé la matière carbonisée est activée à des températures de l'ordre de 850 -1100 °C dans des fours rotatifs ou des fours à cuve, sous atmosphère oxydante. Les gaz oxydants généralement utilisés sont le dioxyde de carbone, le dioxygène, la vapeur d'eau ou le mélange de ces deux. Ont comparé l'activation du noyau de pêche et du bois d'eucalyptus, à la vapeur d'eau et du CO<sub>2</sub>. Ils concluent que la vapeur d'eau favorise à la fois le développement des micros et des méso pores tandis que le CO<sub>2</sub> favorise sélectivement le développement des micropores. Un mélange de CO<sub>2</sub> et de vapeur d'eau est souvent utilisé pour l'activation à l'échelle industrielle. Les charbons activés physiquement ne présentent pas d'impuretés liées à l'agent d'activation utilisé. Leurs propriétés texturales dépendent fortement de la réactivité de l'atmosphère oxydante.

#### II.3.2.Activation chimique:

L'activation chimique est une activation en phase liquide : le matériau traité préalablement est imprégné dans l'agent activant puis pyrolysé sous atmosphère inerte. Les agents d'activation chimiques les plus utilisés sont : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [30], ZnCl<sub>2</sub> [31], KOH [32], H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> .....etc.

La carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément. Elle ne nécessite qu'un seul traitement thermique à des températures comprises entre 400 et 800°C, valeurs inférieures aux températures usuelles d'activation physique. L'agent activant, le taux d'imprégnation, la température et la durée de l'activation sont les principaux paramètres de l'activation chimique ; ils conditionnent les propriétés des charbons obtenus en termes de volume poreux, de répartition de taille de pore et de composition chimique de la surface. Le contrôle de tous ces paramètres et la détermination de leur impact respectif sur les propriétés finales du produit activé ne sont pas aisés ; les caractéristiques chimiques et texturales des charbons activés chimiquement sont en réalité difficilement prévisibles.

Le choix de l'agent activant est bien souvent dicté par la nature des matériaux précurseurs (pour un précurseur donné certains agents activant sont mieux adaptés) et par les propriétés requises par le produit final.

### III.4.Comparaison des deux procédés d'activation:

L'activation chimique apparaît être plus une méthode plus avantageuse que l'activation physique pour les raisons suivantes :

Vu leurs températures d'activation, l'activation physique occasionne un coût énergétique plus important. De plus, avec l'activation chimique le rendement de charbon actif est meilleur puisque la carbonisation à très haute température est évitée. L'inconvénient majeur de cette technique réside dans les traitements de lavage, indispensables pour l'élimination de l'agent activant, qui constituent des étapes supplémentaires dans le procédé d'élaboration des charbons actifs. A partir de ce qui a été détaillé précédemment, nous optons pour la fabrication de nos charbons actifs le procédé d'activation chimique.

#### IV. Les différentes formes du charbon actif:

Le charbon actif peut se présenter sous trois formes: en poudre (CAP), en grain (CAG) et extrudé ou en tissu (CAT), dont chacun présente ses avantages suivant l'application visée (Tableau II.1).

Types de CA	Granulométrie	Avantages	Inconvénients	Applications
CAP	Inférieure à 0,2mm	Bonne capacité d'adsorption Recyclable	Quantité importante	Traitement en phase gazeuse et aqueuse
CAG	Supérieure à 0,4mm	Bon filtre	-	Traitement en phase aqueuse
CAT	-	meilleure cinétique d'adsorption	risques de déchirement pour des débits de fluide élevés	Traitement en phase gazeuse

Tableau II.I : classification de la forme des charbons actifs [33].

##### IV.1.Le charbon actif en poudre (CAP):

La poudre de charbon actif ou CAP a une granulométrie inférieure à 100  $\mu\text{m}$  avec un diamètre moyen compris entre 15 et 25  $\mu\text{m}$ . Il a une surface externe large et une faible profondeur de diffusion qui conduit à un taux d'absorption très rapide [34]. Ce charbon est principalement utilisé dans les applications en phase liquide et pour le traitement des flux de gaz, et dans le Traitement des eaux résiduaires urbaines [35]. Il est moins cher que le charbon actif granulé. [36].



Figure II.2 : Charbon actif en poudre. [34]

### IV.2. Charbon actif en grain (CAG) :

Le charbon actif en grain ou en granulé CAG est formé de particules supérieures à 1 mm, un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une externe relativement faible. Les caractéristiques physiques des granules de charbon actifs varient considérablement selon les produits. Ce type de charbon est utilisé dans des différents types dans le système de traitement des eaux et l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique sous forme de carbone dissous car il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants. Il est facilement disponible et de bon marché [36].



Figure II.3 : charbon actif en grain [34].

### IV.3. Charbon actif extrudé :

Il est différent dans sa fabrication par rapport au charbon en grain ou en poudre. Cela signifie que la matière première carbonée est finement broyée puis soumise à une oxydation partielle sous l'air. Ajouter le liant à cette poudre pour obtenir une pâte produite par extrusion cylindrique du dispositif d'extrusion de diamètre et de longueur spécifiée (de 0,8 à 5 mm et de diamètre jusqu'à 10 mm). Ces extrudés sont ensuite carbonatés à 900 °C dans le four rotatif puis activés sous flux gazeux. Ces matériaux sont principalement utilisés dans les applications en phase gazeuse en raison de leur faible pression, de leur résistance mécanique élevée et de leur faible teneur en poussière [37].



Figure II.4. : Charbon actif extrudé [34].

### V. Critères de sélection d'un charbon actif des eaux usées (EU) : [38]

- ✓ Capacité à éliminer les micropolluants comme les pesticides et leurs sous-produits.
- ✓ Une qualité stable dans le temps (adsorption et granulométrie).
- ✓ Une poudre qui se laisse doser.

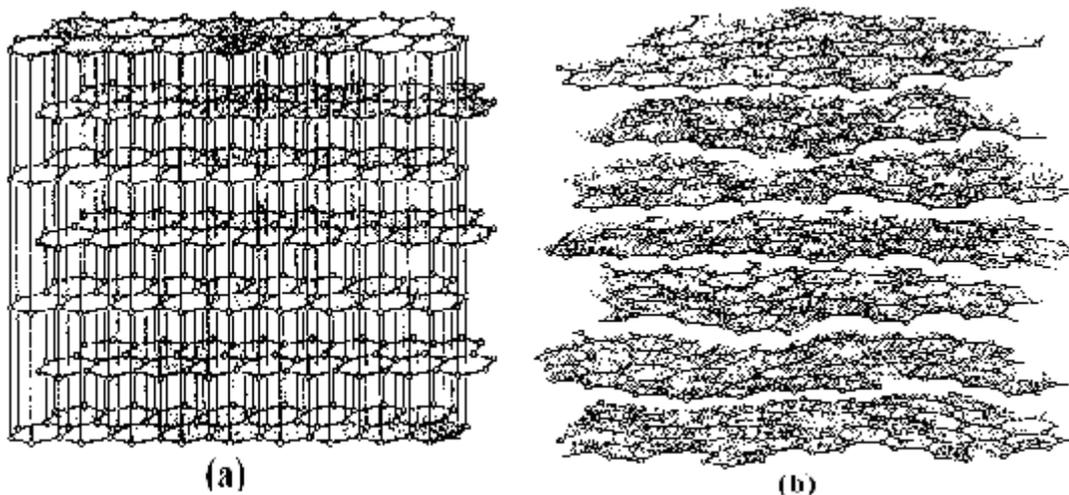
- ✓ Conditionnement adapté.
- ✓ Un niveau de prix économiquement viable.
- ✓ Un support technique.

## VI. Propriétés physiques et chimiques des charbons actifs:

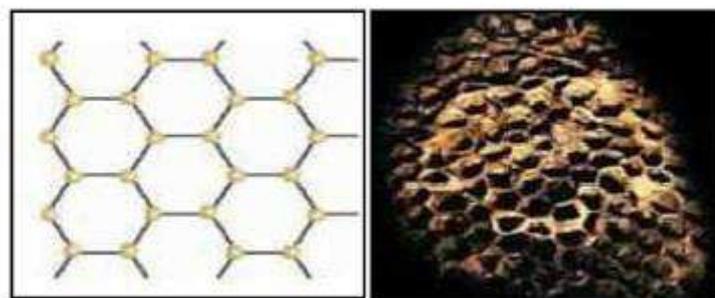
### VI.1. Propriétés physiques:

#### VI.1.1. Structure du charbon actif:

La structure du charbon actif est similaire à la structure du graphite (Figure II.6). En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques [39]. Au niveau de chaque couche, chaque atome de carbone est lié à trois autres par des liaisons  $\sigma$  (hybridation  $sp^2$ ) et possède un électron  $\pi$ . Le nuage d'électrons  $\pi$  délocalisés sur ces cycles donne au charbon son excellente qualité d'agent adsorbant. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés pores, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs.



**Figure II.4 :** Représentation schématique de la structure cristalline du graphite (a) et de la structure "graphitique" d'un charbon actif (b) [39]. [40].



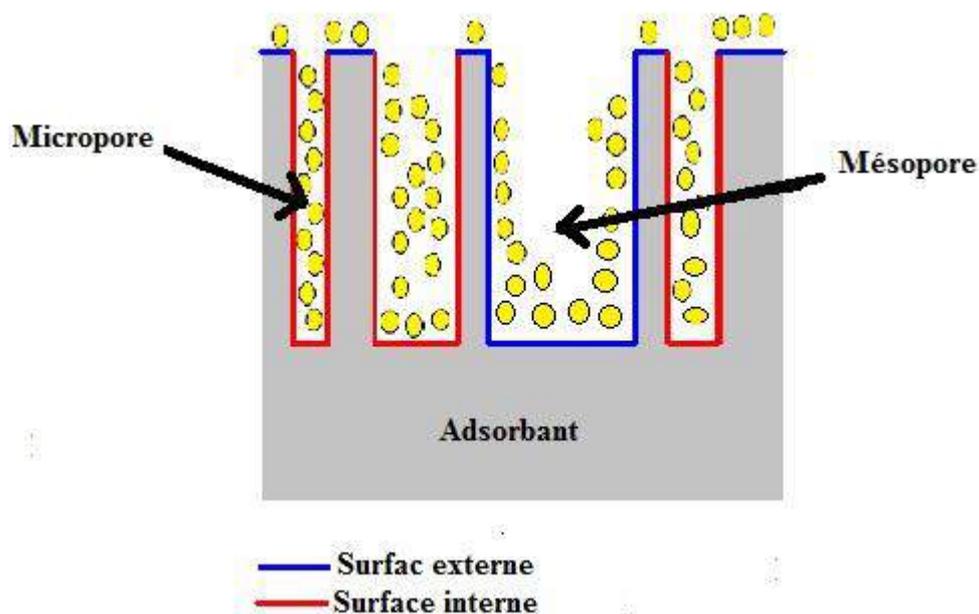
**Figure II.5 :** Une feuille de graphène. [41].

### VI.1.2.Surface spécifique:

Par définition, La surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Est exprimé en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Son estimation est basée sur des mesures de la capacité d'absorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné [42] de surface connue et acceptable. Plus la surface spécifique augmente, meilleure est la capacité d'adsorption.

Pour le charbon actif, cette surface est comprise entre 100 et 2000  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ .

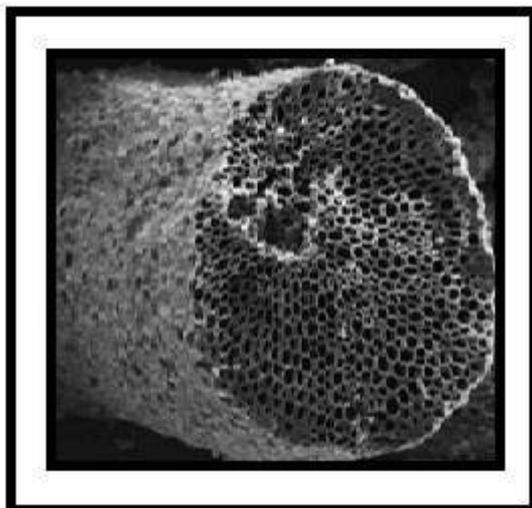
Il est nécessaire de distinguer la surface interne de la surface externe d'un adsorbant. La première est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores ; elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme. La deuxième est la surface non microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface des feuillets aromatiques [42], comme représenté sur la figure II.6



**Figure II.6 :** représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif [42].

### VI.1.3.La porosité :

Représente la fraction du vide existant dans le charbon actif (Figure II.7). Elle peut atteindre 80 % et dépend des dimensions des pores et de leurs distributions. Elle joue un rôle important au niveau des capacités et des cinétiques d'adsorption, car La porosité peut limiter les capacités d'adsorption du matériau vis-à-vis des molécules organiques de haute masse moléculaire et intervenir sur la vitesse de diffusion des adsorbats à l'intérieur de la particule de charbon actif .Notons également que la taille des bactéries ( $> 0,2 \mu\text{m}$ ) ne leur permet pas de pénétrer dans les micropores et les mésopores.



**Figure II.7 :** Structure poreuse de la surface d'un charbon actif obtenu à partir des coques d'huile de palme [43].

Selon la définition de L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), Les pores sont généralement classés selon leurs tailles en trois catégories [44]. Il s'agit des :

#### **VI.1.3.a. Macropores :**

Ils ont un rayon moyen entre 500 et 1000 Å et peuvent Jusqu'à 20 000 Å. Leur volume varie de 0,2 à 0,8 mL.g<sup>-1</sup> et une faible aire massique (0,5 à 2 m<sup>2</sup>/g) montre qu'ils ont un faible effet sur la capacité d'adsorption. Les macropores sont essentiellement ouverts vers l'extérieur de la particule de charbon actif. Les macropores agissent comme un agent de transport permettant aux molécules adsorbées d'atteindre les pores de plus petite taille situés à l'intérieur de la particule carbonée. Si les macropores ne sont pas importants quant à leur capacité à adsorber en grande quantité, ils interviennent de façon très importante sur la vitesse de diffusion vers les mésopores et l'adsorption de grosses molécules (par exemple bleu de méthylène, EDTA et toutes les molécules qui leurs sont similaires).

#### **VI.1.3.b. Mésopores :**

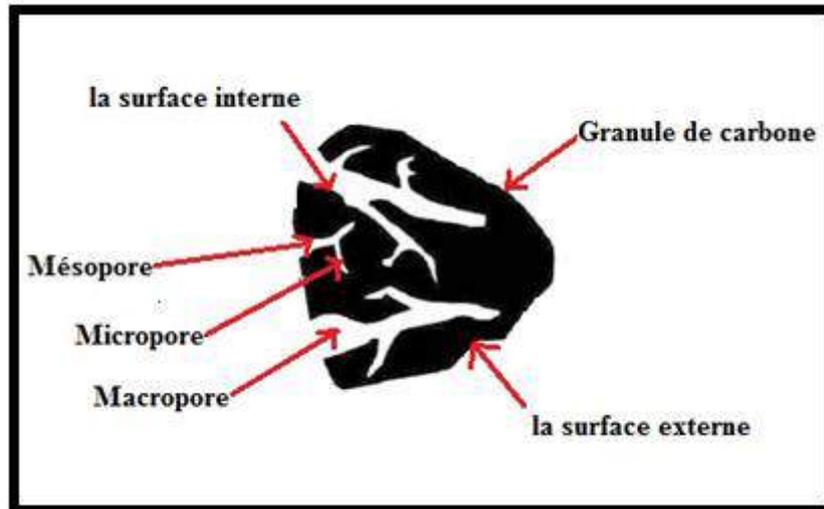
Les mésopores possèdent un rayon moyen compris entre 18-20 Å et 500-1000 Å, un volume mésoporeux de l'ordre de 0,02 à 0,10 mL.g<sup>-1</sup> et Leur aire massique qui représente environ 5 % de l'aire massique totale du charbon (soit 25 à 75 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. En effet, les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores [45]. Ils sont considérés comme des pores de transition intermédiaires entre les macropores et les pores de petite taille en contrôlant le passage des adsorbats vers les micropores.

#### **VI.1.3.c. Micropores :**

Ils constituent une grande partie de la superficie totale (95%) On considère qu'au moins la majeure partie de la surface active d'un charbon est microporeuse. Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand

rôle dans le processus d'adsorption. Le volume microporeux est compris entre 0,15 et 0,50 mL.g<sup>-1</sup> [46].

Seuls les micropores et les mésopores contribuent à la capacité d'adsorption des charbons activés. Plus la microporosité est grande et plus la surface spécifique est importante. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les micropores et les mésopores.



**Figure II.8:** Structure poreuse de charbon actif [47].

#### **VI.1.4. Densité apparente :**

Elle rend compte de la masse de matériau contenue dans un volume donné, comprenant le volume d'air interstitiel. Une valeur élevée de densité apparente indique une meilleure qualité de charbon actif. Elle est exprimée en kg. m<sup>-3</sup>.

### **VI.2. Propriétés chimiques du charbon actif:**

#### **VI.2.1. Composition globale du charbon actif :**

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres composés (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, ...) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption du charbon actif.

#### **VI.2.2. Fonctions de surface du charbon actif:**

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais ils dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées, appelées également sites actifs, se forment à la surface quand le charbon actif est traité avec des agents oxydants en phase gazeuse ou en solution. Ces traitements créent trois types d'oxydes à la surface : acides, basiques et neutres [48].

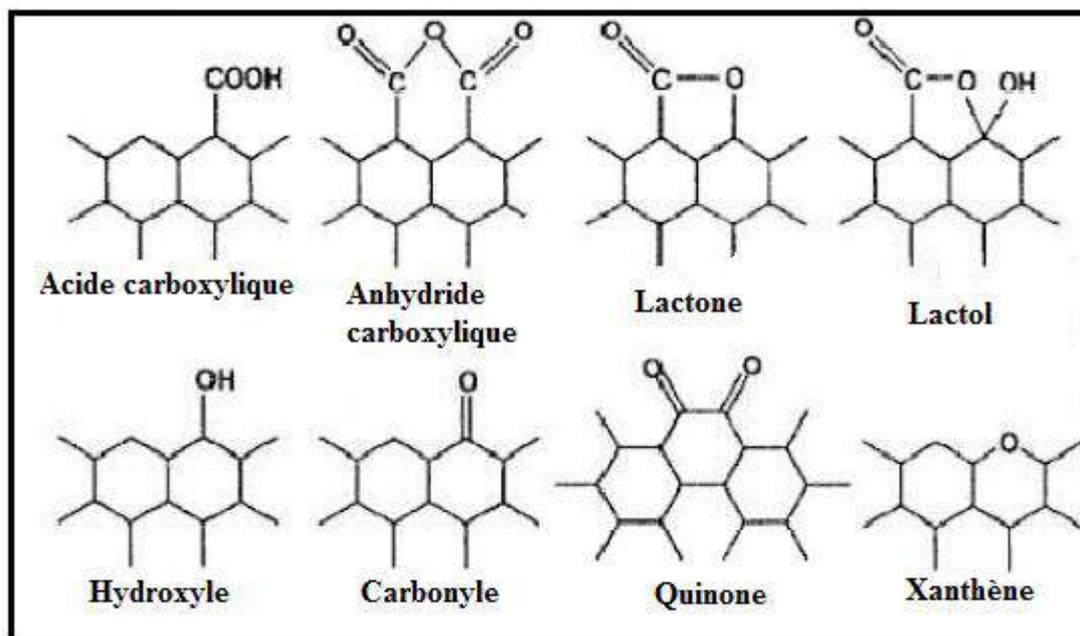
Néanmoins, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores, ils sont responsables du caractère amphotère des CA, qui dépend du pH du milieu. : Les sites de type acide sont des groupes carboxyliques (Ph-COOH), phénoliques (Ph-OH), carbonyliques (Ph-C=O), anhydrides (Ph-(C=O-O-O=C)), éther (Ph (-O-) Ph), quinone

(O=Ph=O) et lactoniques (Ph-C=OO-Ph) (figure II.9) Les sites acides rendent le charbon activé plus hydrophile [49],

Pendant leur fabrication, puis leur stockage, les charbons actifs sont en contact avec l'air ambiant. Les éléments hydrogène et oxygène sont alors fixés en surface, ce qui conduit à la formation de fonctions oxygénées. Les fonctions oxygénées de surface sont donc susceptibles d'être formées spontanément par contact avec l'air.

Les sites de type base, également présents à la surface des charbons actifs, ont des structures de type pyrone ou chromène [50] (figure II.10). Cette basicité, conférée par la présence de doublets électroniques, augmente par l'élimination de l'oxygène après un traitement thermique sous atmosphère inerte. Ces groupements se développent suite à cette disparition et le matériau devient non seulement plus basique mais aussi plus polaire. Néanmoins, dès que le matériau est remis au contact de l'atmosphère, donc de l'oxygène, la basicité décroît.

Les propriétés physiques et chimiques des charbons actifs doivent être adaptées aux conditions requises par les applications auxquelles ils sont destinés. Les matériaux précurseurs, les conditions d'activation et les éventuels traitements complémentaires sont autant de paramètres sur lesquels il est possible de jouer pour modifier les propriétés texturales et chimiques d'un charbon actif. La texture et la chimie de surface ne sont pas totalement ni prédictibles ni maîtrisées et l'optimisation de tous les paramètres d'élaboration des charbons résulte d'une démarche généralement très empirique.



**Figure II.9** : Structures possibles des fonctions de surface à caractère acide, d'après Boehm [49].

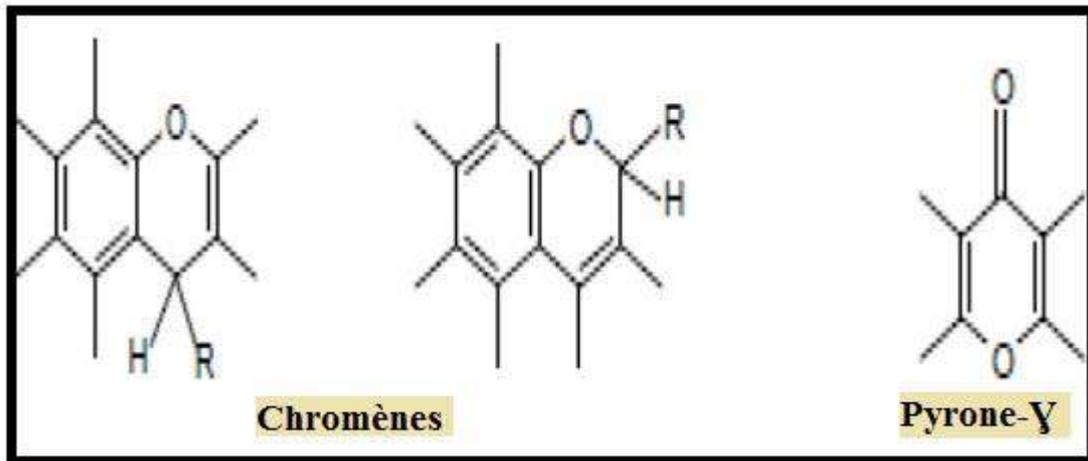


Figure II.10 : Structure des fonctions de surface à caractère basique [50].

## VII. Régénération du charbon actif :

Lorsqu'il est utilisé en tant qu'adsorbant, le CA se sature progressivement et il finit par ne plus pouvoir fixer les molécules à sa surface, il est possible alors soit de le remplacer ou de le traiter par un procédé de régénération, afin d'optimiser ses capacités d'adsorption. La régénération constitue une partie importante des coûts d'exploitation des procédés d'épuration par charbon actif. Pour cela il existe un certain nombre de techniques de régénération du CA sont : [51]

### VII .1. Régénération à la vapeur :

Cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement adsorbé des produits très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbons et désinfecter le charbon.

### VII.2. Régénération thermique :

Cette opération est réalisée en deux étapes consécutives, à savoir la carbonisation puis l'activation, ils sont chauffés aux alentours de 800 °C au sein d'une atmosphère contrôlée. Le charbon ainsi régénéré présente des propriétés légèrement différentes de celles du charbon neuf et la taille des grains, la microporosité et la densité apparente subissent une légère diminution tandis que la teneur en cendres augmente. Ce type de régénération demeure le procédé le plus couramment utilisé et régénère parfaitement les charbons actifs.

Cependant elles présentent quelques des avantages à savoir: très coûteuse avec l'achat de plusieurs fours, il ya une perte de charbon de l'ordre de 7-10 %. L'utilisation de fours électriques réduit ces pertes. Elle est certainement le procédé qui donne un charbon de bonne qualité, consomme néanmoins beaucoup d'énergie c'est pourquoi, d'autres procédés plus économiques ont été développés.

### VII.3. Régénération chimique :

L'efficacité de ce traitement, basé sur l'utilisation d'un solvant spécifique de la substance polluante adsorbée, à une température de 100 °C et avec un pH important, est liée au choix du réactif d'extraction. Les solvants organiques utilisés sont l'acétone, l'éthanol, le méthanol, l'acide formique et le dichlorométhane. On peut aussi citer des oxydants tels que le chlore, le permanganate de potassium et l'eau oxygénée.

L'avantage de cette méthode réside dans la minimisation des pertes de charbons (environ 1%). Les polluants sont ensuite détruits par incinération.

### VII.4. Régénération biologique : [52]

La régénération biologique ou biorégénération utilise la matière organique notamment les bactéries pour éliminer les substances polluantes biodégradables adsorbées à la surface du charbon actif. Après destruction des polluants, le charbon actif est lavé avant sa réutilisation. Les avantages que présente cette régénération sont d'une part les économies d'énergie réalisées et d'autre part les faibles pertes de masse de charbon. Cette méthode de régénération n'a pas encore été appliquée à l'échelle industrielle.

### VIII. Utilisations du charbon actif :

Les domaines d'application des charbons actifs sont nombreux et variés pendant quelques années (Tableau II.2) :

Déchloration	Depuis 1930
Elimination des goûts et des odeurs désagréable	Depuis 1955
Elimination des matières organiques	Depuis 1970
Filtration biologique	Depuis 1976

**Tableau II.2 :** Chronologie des procédés utilisant le charbon actif [53].

#### VIII.1. En médecine:

Le charbon actif officinal est utilisé comme agent absorbant pour le traitement des intoxications et surdosage par ingestion orale. Il empêche l'absorption de la substance toxique dans l'estomac. La dose typique pour un adulte est de 2 g/kg dans la première heure d'empoisonnement, avec un plafond de 100 g au total. Des doses pédiatriques pour les enfants sont moindres: de 12 à 25 g (1 g/kg). Le charbon activé est également utilisé dans les cas de ballonnements (aérophagie, flatulences, aigreurs stomacales) et de problèmes digestifs (diarrhées par sa qualité de constipant, épuration digestive).

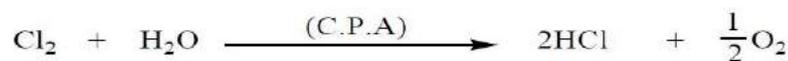
En usage thérapeutique doux, notamment dans les régimes alimentaires (ventre plat), le C.A. est combiné avec un peu de jus ou de liquide aromatisé pour éviter le mauvais goût du charbon actif et afin que le patient ne vomisse pas. Une mauvaise utilisation de ce produit peut entraîner une aspiration (entrée dans les poumons) et peut conduire à une fin fatale si non contrôlée!

### VIII.2. Agroalimentaire:

- ✓ Décoloration des eaux et autres liquides alimentaires tels que les boissons gazeuses.
- ✓ Décoloration des édulcorants (glucose, saccharose), des acides organiques issus de procédés fermentaires, des acides aminés et des vitamines.
- ✓ Purification des huiles végétales et animales,
- ✓ Abattement de toxines dans les jus de fruits.
- ✓ Détachage des vins blancs, comme le Champagne produit à partir de raisin noir.
- ✓ Décoloration du sucre.
- ✓ Il peut aussi être utilisé pour extraire l'éthylène des installations de stockage de fruits [54].

### VIII.3. Industrie chimique:

- ✓ l'action catalytique en tant que support de catalyseur. Le charbon exerce un effet catalytique lors de la réaction d'oxydation de l'eau par le chlore libre :



- ✓ Elimination des hydrocarbures dans l'eau,
- ✓ Balais (frotteurs) dans les générateurs et moteurs (utilisation de plus en plus rare),
- ✓ Traitement des effluents liquides,
- ✓ traitement des gaz à grande échelle, notamment pour capter du CO<sub>2</sub> dans le contexte de production de l'hydrogène pur [54]. Il présente une bonne adsorptivité du CO<sub>2</sub>, une adsorptivité relativement faible du CO, de N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>, et très faible pour H<sub>2</sub> [55].
- ✓ Dans le domaine de métaux lourds, les charbons actifs sont de plus en plus utilisés. Les métaux lourds tels que : le chrome, le cuivre, le nickel, le cadmium, le plomb, le mercure sont extraits par ce moyen dans le traitement des effluents industriels
- ✓ Fixation des pesticides [56], dans les masques à gaz, dans les dispositifs de contrôle de pollutions tels que les convertisseurs catalytiques et la désulfuration de gaz de cheminée [57].

### VIII.4. Utilisation industrielle du charbon actif:

Le charbon actif est d'un très grand intérêt industriel vu son utilisation pour la gestion et le contrôle des déchets polluants aqueux et gazeux [58]. Les charbons actifs utilisés pour la séparation en phase liquide ont des tailles de pores distribuées autour ou supérieures à 3 nanomètres (nm) tandis que ceux utilisés en phase gazeuse ont des tailles de pores inférieures [59].

**VIII.5. Traitement des eaux par charbon actif : [60]**

L'utilisation primaire du charbon actif est le traitement de l'eau y compris l'eau potable (24 % de l'utilisation) ; des eaux de rejet (21 %) et le traitement de l'eau souterraine (4 %), ce qui représente approximativement la moitié de toutes les applications aux Etats-Unis.

- ✓ Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.
  
- ✓ Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique. Ce procédé est utilisé au niveau de la station d'épuration de l'unité Couvertex de Aïn-Djasser, Wilaya de Batan, pour l'élimination des colorants.
  
- ✓ Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.

Il est à noter que les traitements avec le charbon actif en poudre ou en grains sont d'un intérêt croissant car ils se caractérisent essentiellement par :

- Un faible coût dynamique.
- Une mise en œuvre simple.
- Une meilleure compétitivité par rapport à d'autres procédés de traitement telle que la biodégradation.

- [1] Naziha Ladjal. «Elaboration, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés en adsorption de composés organiques. » Thème de magister en Chimie organique. Université de M'sila, (2013).
- [2] L. Meljac, «Etude d'un procédé d'imprégnation de fibre de carbones activés-modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène». , Thèse de Doctorat, Université de Jean Monnet, St-Etienne, (2004).
- [3] J.A.Macia, A., et al. «Activatation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. Chemical activation, Carbon», (2004). 42(7): p. 1367-1370.
- [4] Zhang, K., W.H. Cheung, and M. Valix, «Roles of physical and chemical properties of activated carbon in the adsorption of lead ions ». Chemosphere, (2005). 60(8): p. 1129- 40.
- [5] 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).
- [6] M.C. Basso, A, I. Cukierm, Avances en energias renovables y medio ambiente 8 ISSN 0329-514 (2004).
- [7] Chen Y. Et al. «Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process». A review. Adv. Colloid Interface Sci., 163, 39-52, (2011).
- [8] Ioannidou O, Zabaniotou A., «Agricultural residues as precursors for activated carbon production ». A review. Renewable Sustainable Energy Rev », 11, 1966-2005, (2007).
- [9] Soleimani M, Kaghazchi T. «Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones». An agricultural waste. Bioresour. Technol., 99, 5374-5383, (2008).
- [10] Prakash Kumar B.G., Shivakamy K., Miranda L.R, Velan M. «Preparation of steam activated carbon from rubberwood sawdust (*Hevea brasiliensis*) and its adsorption kinetics». J. Hazard. Mater. B, 136, 922-929. , (2006).
- [11] Rivera-Utrilla J. et al. «Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications". An overview. J. Hazard. Mater., 187, 1-23, 2011.
- [12] Lee J., Kim J, Hyeon T. «Recent progress in the synthesis of porous carbon materials". Adv. Mater., 18, 2073-2094, (2006).
- [13] Ahmedna M., al. « The use of nutshell carbons in drinking water filters for removal of trace metals". Water Res., 38, 1062-1068,2004.
- [14] Lanzetta M. et Di Blasi C. Pyrolysis kinetics of wheat and corn straw. J. Anal. Appl. Pyrol., 44, 181-192. (1998).
- [15] Minkova V. et al. «Effect of water vapour and biomass nature on the yield and quality of the pyrolysis products from biomass ». Fuel Proc. Technol., 70(1), 53-61, (2001).
- [16] Aygun A., Yenisoy-Karakas S et Duman I. «Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. Microporous Mesoporous Mater ». 66, 189-195, (2003).

- [17] J. Omlin, L. Chesaux, «Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines", Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2010).
- [18] Bosh.H, «the production and characterization of activated carbon of from coonut shell catalized by potassium carbon », (1994). 29: p. 949-953.
- [19] Diana C.S.Azevedo, et al, « Microporous activated carbon prepared from coconut shell using chemical activation with zinc chlorie. Microporous and Mesoporous Materiels », 23 March 2007.
- [20] Valix, M., W.H. Cheung, and G. Mckay, « Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption ». August 2004. 56(5): p. 493-501.
- [21] Mukana.al, « Preparation des charbons actifs partir des sciures de Bagasse de canne à sucre, des bois de Ntola et Lifaki imprégnées dans des solutions de soude caustique ». Rev. Cong.Sci.Nul, 2000. 16(1): p. 84-92
- [22] Satonaka, s, t. Isobe, and t. Kayama, « preparation of activated carbon with phosphoric acid from waste liquors, waste sludges and waste from deinking researh bulletins of the college experiments forests ». 2, 2000. 41: p. 551-560.
- [23] Rodriguez, J., « preparation and caracactérisation of actived carbon from eucalyptus fraft lignin ». Carbon, (1993). 31(1): p. 87-95.
- [24] Reinoso, F.R. and M.M. Sabio, « Activated carbons from lignocellosic materials by chemical and physical activation: an overview ». Carbon, (1992). 30(7): p. 1111-1118.
- [25] E. Soltes and t. Elder. Pyrolysis, in organic chemicals from biomass. Crc press, boca raton, FL, (1981).
- [26] Molecular Cell Biology, Second Edition. J Darnell, H. Lodish, D. Baltimore, scientific american Books, Distributed by W.H. Freeman and Company, (1990).
- [27] C.E. Byrne and D.C. Nagle. Carbon 35, N°2 (1997) 267-273.
- [28] e. Fernandez, T.A. Centeno, F. Stoeckli. Ads. Sci. Tech. Vol.19, 8, (2001) 645-53.
- [29] Atheba, Grah Patrick. « 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.
- [30] Diao, Y., Walawender, W. P. et FAN, L. T. « Activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum ». In : Bioresource technology. 2002. Vol. 81, n° 1, pp. 45–52. [31] Önal, Y., Akmil-Başar, C., Sarici-Özdemir, Ç Et Erdoğan, S. « Textural development of sugar beet bagasse activated with ZnCl<sub>2</sub>. » In : Journal of hazardous materials. (2007). Vol. 142, n° 1, pp. 138–143.
- [32] Tseng, R. L, Tseng, S. K. « Pore structure and adsorption performance of the koh-activated carbons prepared from corncob ». In : journal of colloid and interface science. (2005). Vol. 287, n° 2, pp. 428–437.
- [33] Frank Thierry Kafack. « Etude des performances des charbons actifs préparés à partir de biomasses tropicales pour l'élimination du chrome et diuron en milieu aqueux ». Thème de master en environnement option assainissement, Institut international d'ingénierie de l'eau et l'environnement, (2012), p. 07

- [34] Yahiaoui, Nouara. « Étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. ». Thème de magister en chimie de l'Environnement. Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2012), p. 35, 37, 38, 45.
- [35] Hal Id: Hal-01081195, <https://hal-enpc.archives-ouvertes.fr/hal-01081195> Submitted on 7 Nov. 2014
- [36] Mme Djidel Tadjia. « Étude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels ». Thème de magister en chimie industrielle. Université Med-Boudiaf D'Oran, (2011), p. 4, 5, 6, 7.
- [37] Mr Mbaye Gueye. « Synthèse et étude des charbons actifs pour le traitement des eaux usées d'une tannerie ». Thème de master en énergie et procédés industriels. Institut international d'ingénierie de l'eau et de l'environnement Ouagadougou, Burkina Faso, (2008).
- [38] Le charbon actif dans le domaine des eaux usées. Dolder environment. 14.10.2014. Dolder group, switzerland. 1. Jean-luc muller.
- [39] Smisek M., Cerny S. Active Carbone; Manufacture, properties and applications. Elsevier Publishing Company, Amsterdam. (1970).
- [40] Cookson J.T, adsorption mechanisms. « The chemistry of organic adsorption on activated carbon, in carbon adsorption handbook. ». Edited by cheremisinoff p.n. And ellerbush f, ann arbor science-usa, 7, 241-279. (1978).
- [41] Benamraoui Faouzia. « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture ». Thème de magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1 Ufas (algerie), (2014).
- [42] M .A. Slasli. « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale », Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, (2002).
- [43] Foo, K. Y. Et Hameed, B. H. « Utilization of biodiesel waste as a renewable resource for activated carbon: Application to environmental problems ». In : Renewable and Sustainable Energy Reviews. (2009). Vol. 13, n° 9, pp. 2495–2504.
- [44] J. Omlin, L. Chesaux, « Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines ». Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. 2010.
- [45] Dubinin M.M, Surface and porosity of adsorbents, Uspekki Khim, 24, 3. (1955).
- [46] Nouzha Bouziane, « Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre ». Thème de magister, Université mentouri de Constantine, (algerie), (2007).
- [47] description du procédé et du fonctionnement des installations de récupération chlorés série DR
- [48] Cherraye Ridha. « Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (effet de taux d'adjuvant ». Thème de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2012).
- [49] H.P Boehm. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, Carbon, 32 (5) (1994) 759-769.

- [50] Le Pape, Hélène. « Etude des propriétés germicides de fibres de carbone activé : application a la décontamination de l'air en cabine d'avion ». Thèse de doctorat. L'université de limoges, (2003), p 200
- [51] Ayral, Catherine. « Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. ». Thèse de doctorat. Institut national polytechnique de Toulouse, (2009), p. 9, 18.
- [52] Aktaş, Ö, Çeçen, F. « Bioregeneration of activated carbon: a review ». In : international biodeterioration & biodegradation. 2007. Vol. 59, n° 4, pp. 257–272, (2007).
- [53] E.Windele Taylor, « 1<sup>st</sup> sumposium de l'IWSA sur l'utilisation du charbon actif dans le traitement de l'eau », Bruxelles, 1979, Pergame press. D.G. Gager, R.D.Fulker, Water Treat. Exam.1:41 (1968)
- [54] Reid, M.S. « Ethylene in post-harvest technology, in A.Kadar (ed.)Postharvesttechnology of Horticultural Crops. Oakland », University of California, (1985).
- [55] D, Tondeur. Combustion et capture de CO<sub>2</sub>, (2002-2004).
- [56] Mccarty, L.B. « Activated charcoal for pesticide deactivation » university of florida Cooperative extension service, (2002).
- [57] Ashford, R.D. Ashford's Dictionary of Industrial chemicals. London. Wavelength. (1994).
- [58] A. Elabed. « Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier application a l'élaboration de charbon actif par activation chimique a l'acide phosphorique ».Thèse doctorat, université Mohammed V, Maroc. (2007).
- [59] L. Ming Sun, F. Meunier, 2003, Adsorption, aspect théorique, Edition technique de l'ingénieur, J 2730.
- [60] Memento technique de l'eau. 9ème Edition (1989)

## *Chapitre III*

---



*Les parabènes*

## I-Introduction:

Les produits chimiques occupent une place de plus en plus importante dans la vie moderne et sont essentiels à beaucoup d'économies nationales, mais leur gestion irrationnelle remet en cause la réalisation d'objectifs de développement essentiels [1]. En effet, la santé dépend du bon fonctionnement du système endocrinien, qui régule la sécrétion d'hormones essentielles, par exemple, au métabolisme, à la croissance, au développement, au sommeil et à l'humeur. Certaines substances, connues sous le nom de perturbateurs endocriniens, notamment les résidus de produits pharmaceutiques tels que les parabènes, peuvent menacer une ou plusieurs fonctions du système endocrinien et ainsi accroître le risque de problèmes de santé. Ils peuvent notamment contribuer à l'apparition de la cryptorchidie, c'est-à-dire l'absence d'un ou des deux testicules dans le scrotum, chez le jeune garçon, du cancer du sein chez la femme, du cancer de la prostate, de troubles du développement du système nerveux et d'un déficit de l'attention d'une hyperactivité chez l'enfant, ainsi que du cancer de la thyroïde.

## II-Définition:

Les parabènes représentent une famille constituée d'esters de l'acide para-hydroxybenzoïque. D'ailleurs, le nom « parabène » est une compression du nom de para-hydroxybenzoates [2]. C'est dans le milieu des années 1920 que les parabènes ont commencé à être utilisés tant qu'agent de conservation antimicrobien et antifongique dans les produits cosmétiques [3]. Ils ont l'avantage d'avoir un large spectre d'activité sur les bactéries, les levures, les moisissures et les champignons. Ils sont efficaces à faible concentration et sont utilisés généralement seuls ou en combinaison pour exercer une activité optimale. Comme ils se sont avérés très efficaces et relativement sans danger pour l'homme, ils ont rapidement été utilisés comme principaux agents de conservation dans les produits alimentaires étant autorisé en Europe par la directive 95/2/EC. Les produits pharmaceutiques ainsi que les produits cosmétiques (comme les shampoings, après-shampoings, nettoyants pour le visage, gels douches, gommages. On en trouve aussi dans les fonds de teint, dentifrices, déodorants et parfums), L'action la plus connue et la plus utilisée des parabènes est leur effet inhibiteur sur le transport membranaire microbien et sur la fonction mitochondriale. On retrouve donc dans les produits cosmétiques différents parabènes retrouvés sous les noms méthyl-parabènes, éthyl-, propyl- et butyl-parabènes. Mais le méthyl et le propyl parabènes se retrouvent aussi dans environ 400 médicaments en raison de leur efficacité antimicrobienne et de leur relative innocuité, notamment de leur très faible toxicité vis-à-vis des effets sensibilisants L'absence de problèmes liés à leur utilisation depuis des années en ont fait des substances considérées comme sûres. Mais leur innocuité a été remise en question dernièrement par des études qui montrent une activité oestrogénique des parabènes et leur présence dans des cellules cancéreuses. Ces nouvelles informations sont arrivées comme une bombe, lançant ainsi une véritable polémique autour de ces composés [4]. [5].

Selon la FDA, la consommation quotidienne alimentaire de méthyl parabène est de 0,6 mg par jour (0,01 mg/kg/j) et celle de propyl parabène de 0,78 mg par jour (0,013 mg/kg/j) pour une personne de 60 kg.

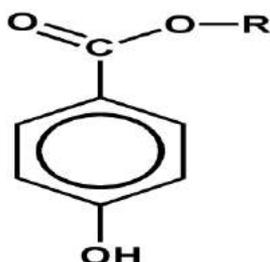
La consommation totale de parabènes est ainsi estimée à 75,78 mg/j ou 1,26 mg/kg/j pour une personne pesant 60 kg. La quantité supposée apportée par les aliments serait de l'ordre de 1 mg/j, celle des cosmétiques de 50 mg/j et, celle des médicaments de l'ordre de 25 mg/j.

Dans le rapport INSERM 2011, l'exposition moyenne d'un adulte est également estimée à environ 78 mg/jour pour une personne de 60 kg. [6].

### III. Origine :

Les parabènes sont généralement synthétiques mais ils existent également à l'état naturel dans un certain nombre d'aliments. Ils sont ainsi présents dans la mûre, l'orge, la fraise, le cassis, la vanille, la carotte, la pêche, les haricots blancs, le pamplemousse ou l'oignon, ou encore dans des aliments préparés à partir de plantes (jus de raisin, vin blanc, vinaigre de vin...), les extraits de levure et certains fromages [7]. On les trouve aussi dans les produits fabriqués par les abeilles (propolis, gelée royale...). Ils sont par ailleurs naturellement comme un précurseur du coenzyme Q10 [8], présents dans le corps humain et plus particulièrement dans celui de la femme.

### IV. Description des composés:

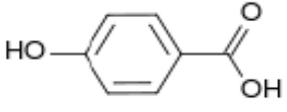
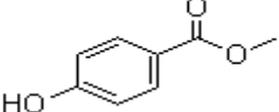
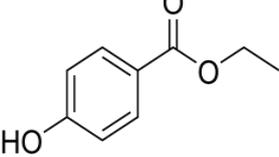
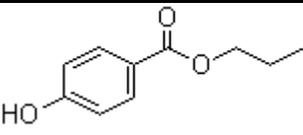
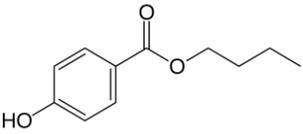
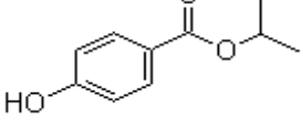
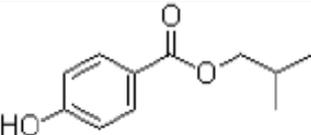
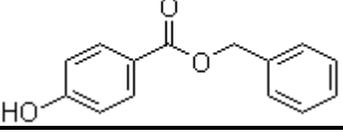


**Figure III.1:** Structure générale d'un parabène ; -R est un groupe alkyle.

Les parabènes ou para-hydroxybenzoates, sont des esters de l'acide para-hydroxybenzoïque (APHB), l'appellation générique « parabènes » découle de l'abréviation du nom chimique Para-hydroxybenzoates d'alkyles [9], [10]. La famille de molécules s'articule autour d'un même squelette chimique. Celui-ci est constitué d'un cycle unique aromatique, d'un groupement hydroxyle et d'un groupement ester en position para du cycle. Les molécules diffèrent entre elles grâce à la longueur de la chaîne alkyle. Leurs noms, ainsi que leurs formules, sont présentés dans le tableau III.

Les parabènes peuvent être classés en deux catégories. La première est celle des parabènes à chaîne dite « courte » et comprend les Méthylparabène (MeP) et Ethylparabène (EtP). La seconde est celle des parabènes à chaîne dite « longue » et englobe les Propylparabène (PrP), Isopropylparabène (i-PrP), Butylparabène (BuP), Isobutylparabène (i-BuP) et Benzylparabène (BzP) [10], [11].

Ces différentes molécules sont commercialement produites grâce à l'estérification de l'APHB avec un alcool approprié et en présence d'un catalyseur acide tel que l'acide sulfurique concentré [9].

Nom	Nom UICPA	Abréviation	Formule Chimique	Formule Développée
Acide parahydroxybenzoïque	-	APHB	$C_7H_6O_3$	
Méthylparabène	4-hydroxybenzoate de méthyle	MeP	$C_8H_8O_3$	
Ethylparabène	4-Hydroxybenzoate d'éthyle	EtP	$C_9H_{10}O_3$	
Propylparabène	4-hydroxybenzoate de propyle	PrP	$C_{10}H_{12}O_3$	
Butylparabène	4-Hydroxybenzoate de butyle	BuP	$C_{11}H_{14}O_3$	
Isopropylparabène	4-hydroxybenzoate d'isopropyle	i-PrP	$C_{10}H_{12}O_3$	
Isobutylparabène	4-hydroxybenzoate d'isobutyle	i-BuP	$C_{11}H_{14}O_3$	
Benzylparabène	4-hydroxybenzoate de Benzyle	BzP	$C_{14}H_{12}O_3$	

**Tableau III.1:** Noms et formules chimiques des principales molécules de la famille des parabènes

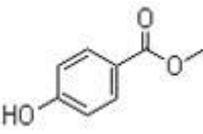
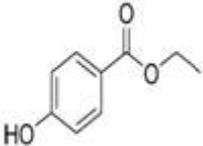
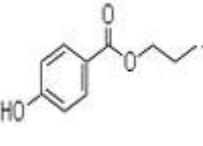
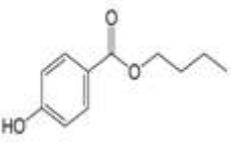
### V. Propriétés physico-chimiques :

A l'état pur, les parabènes sont sous la forme d'une poudre cristalline incolore et inodore.



**Figure III.2:** poudre de Méthylparabène.

Les principales caractéristiques physico-chimiques des parabènes sont présentées dans le tableau suivant :

R	Méthyl	Ethyl	Propyl	Butyl
Structure chimique				
Masse molaire (g/mol)	152,05	166,06	180,2	194,09
PKa	8,17	8,22	8,35	8,37
Solubilité dans l'eau (g/100ml a 25°C)	0.25%	0.17%	0.05%	0.02%
Point de fusion (°C)	131	117	97	68.5
Point d'ébullition (°C)	275	297.5	285.14	300.26
Forme physique	Petit cristaux non odorants, sans gout			

**Tableau III.2:** Caractéristiques physico-chimiques des parabènes [12].

Les molécules de la famille des parabènes sont faiblement solubles dans l'eau. En revanche, ces molécules sont extrêmement solubles dans les solvants tels que les alcools, l'acétone et l'éther [12]. La solubilité décroît lorsque la longueur de la chaîne alkyle s'allonge. Dans l'industrie agroalimentaire, les sels de sodium dérivés des parabènes sont préférentiellement utilisés en raison de leur meilleure solubilité dans l'eau [13].

- Les valeurs de pKa oscillent entre 8,22 et 8,37 selon les parabènes. Le PH de l'eau étant en général de l'ordre de 7, les parabènes se trouvent sous leur forme acide dans ce milieu.
- La pression de vapeur saturante à 25°C largement inférieure à 100 Pa montre que les parabènes sont des composés très peu volatils.
- Les points d'ébullition des parabènes sont assez élevés. Ceci montre une certaine stabilité des molécules.
- Les points de fusions différents pour chaque parabène permettent de les identifier.

## **VI. Synthèse des parabènes:**

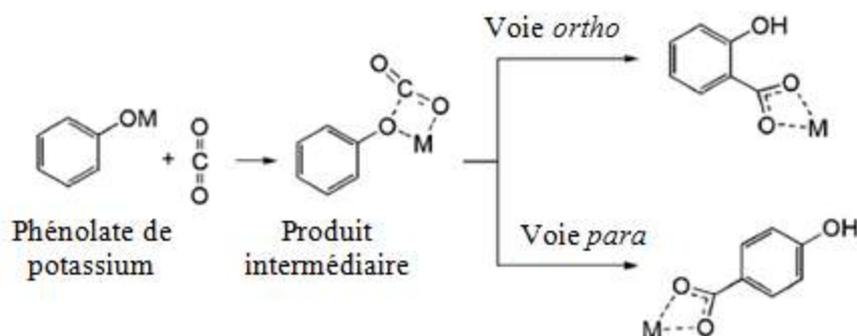
### **VI.1.Synthèse industrielle:**

Les parabènes sont chimiquement synthétisés à partir de l'APHB et d'un alcool dont le choix dépend de la longueur de la chaîne alkyle d'intérêt. Cette synthèse se réalise généralement en deux étapes : la réaction de Kolbe-Schmitt produisant l'APHB suivie d'une réaction d'estérification produisant le parabène d'intérêt.

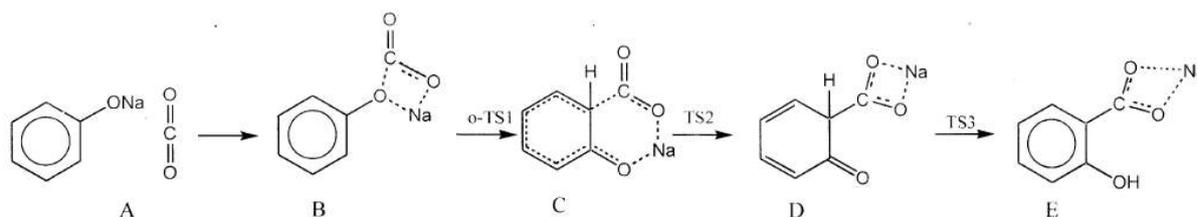
#### **VI.1.1.Étape 1 :**

La réaction de Kolbe-Schmitt permet, par carboxylation du phénolate de potassium (en présence du dioxyde de carbone), d'obtenir l'APHB. En général, le produit de cette réaction est un mélange de plusieurs acides hydroxybenzoïques d'intérêts, tels que l'acide salicylique (produit ortho) et l'APHB (produit para) (Figure III.3). Ces acides sont synthétisés depuis plus d'un siècle pour la production industrielle de nombreux produits pharmaceutiques, antiseptiques, fongicides et de teinture.

Il est à noter que la nature du mélange de produits de réaction dépend du métal alcalin utilisé. Par exemple, la carboxylation du phénolate de sodium aboutit à un produit principalement formé d'acide salicylique (Figure III.4) alors que la même réaction avec le phénolate de potassium produit un mélange d'acide salicylique et d'APHB à proportions différentes [14]. De plus, pour une plage de température comprise entre 100 et 150°C, le pourcentage de l'APHB produit de la carboxylation du phénolate de potassium est au moins 13 fois supérieur au pourcentage résultant de la même réaction avec le phénolate de sodium [15]. C'est la raison pour laquelle, la potasse (KOH) est utilisée pour produire l'APHB à l'échelle industrielle. (Tableau III.3)



**Figure III.3:** Schéma de la réaction de Kolbe-Schmitt, M est le métal alcalin : le potassium (K) dans le cas de cette figure. [14]



Phénolate de sodium

**Figure III.4:** Mécanisme de la réaction de Kolbe-Schmitt. A et E représentent respectivement les réactifs et les produits ; B, C et D représentent les intermédiaires, alors que o-TS<sub>1</sub>, TS<sub>2</sub> et TS<sub>3</sub> sont les états de transition [14].

La température et la pression ont un effet sur les produits de la réaction, notamment sur le rendement en APHB. L'étude [15] a conclu que dans la réaction de carboxylation du phénolate de potassium à des pressions constantes élevées, le rendement en produit para diminue avec l'augmentation de la température (Tableau III.3). En revanche, le rendement en produit para de la même réaction augmente en fonction de la température et sous des conditions de pression atmosphérique. Idéalement, la synthèse industrielle de l'APHB est optimale pour une température aux alentours de 140°C et sous une pression de 5 atm.

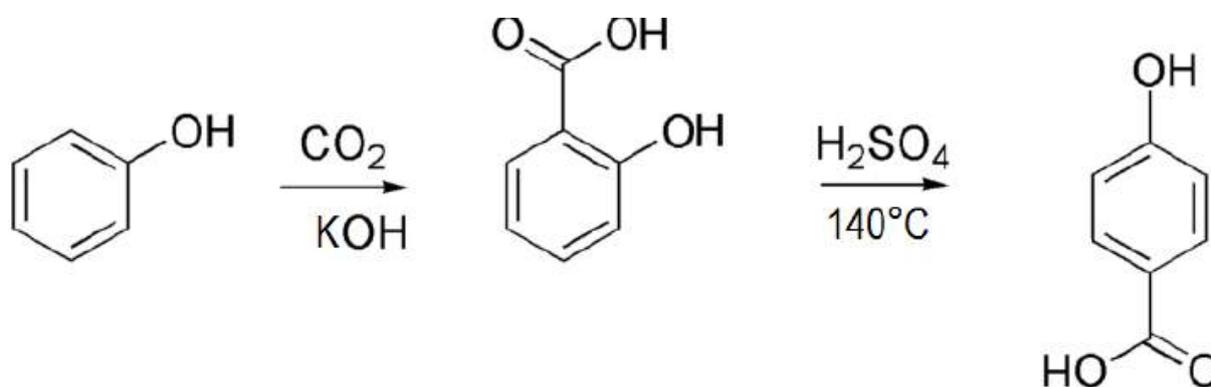
Température (°C)	Pression (atm)	Pourcentage	
		Acide Salicylique	Acide p-hydroxybenzoïque
140	5	60	40
210	5	76	24
240	5	39	5
180	40	97	3

**Tableau III.3:** carboxylation du phénolate de potassium [15].

### VI.1.2.Étape 2 :

L'acide p-hydroxybenzoïque est ensuite engagé dans une réaction d'estérification. L'acide sulfurique y est employé industriellement en tant que catalyseur [16] tel que l'acide sulfurique. Suite à la neutralisation du catalyseur par la soude caustique. En variant l'alcool utilisé, on peut ainsi obtenir toute la famille des parabènes.

La réaction s'effectue à chaud, non pas pour améliorer le rendement car l'estérification est une réaction pratiquement athermique mais afin d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre [17]. Le produit est cristallisé par refroidissement, centrifugé, lavé, séché sous vide et broyé [18].



**Figure III.5:** Synthèse d'acide para-hydroxybenzoïque par la réaction de Kolbe-Schmitt d'après [15].

### VI.2.Synthèse naturelle:

Les parabènes se trouvent à l'état naturel dans les plantes et certaines bactéries. Par exemple, le méthylparabène et de propylparabène chez *Stocksia Brahuica* (famille des Sapindaceae, qui compte également les litchis) [19]. On retrouve également la présence du méthylparabène dans les graines de pamplemousse [20], le murier, la passiflore, le myrtilier, la vanille [11] et dans les plants d'Oca (*Oxalis Tuberosa*), L'étude de Bais et al. [21] menée sur

des plants d'Oca, non-modifiées et modifiées à l'aide de *Agrobacterium rhizogenes*, met en évidence la présence de méthylparabène, ainsi que d'harmine et d'harmaline. Ces trois molécules sont reconnues pour leur activité antibactérienne et antifongique.

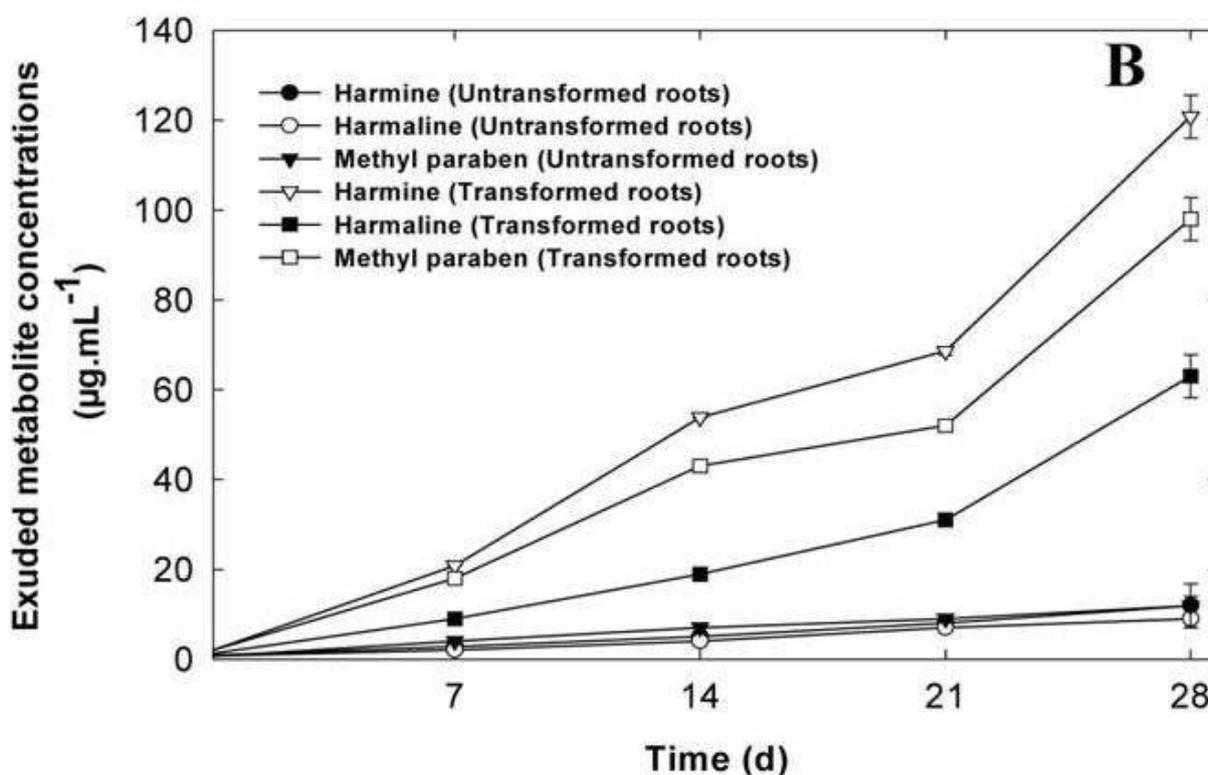
La figure III.6 montre que la modification apportée par *A. Rhizogenes* permet à la plante de produire le méthylparabène en plus grande quantité. Après 28 jours de culture, la concentration en méthylparabène est environ 10 fois plus importante pour un plant modifié.

Peng et al. [16] montrent que les parabens peuvent aussi être synthétisés par un certain nombre de bactéries marines (figure III.7), notamment la souche A4B-17 pour laquelle la production est la plus importante (Figure III.8).

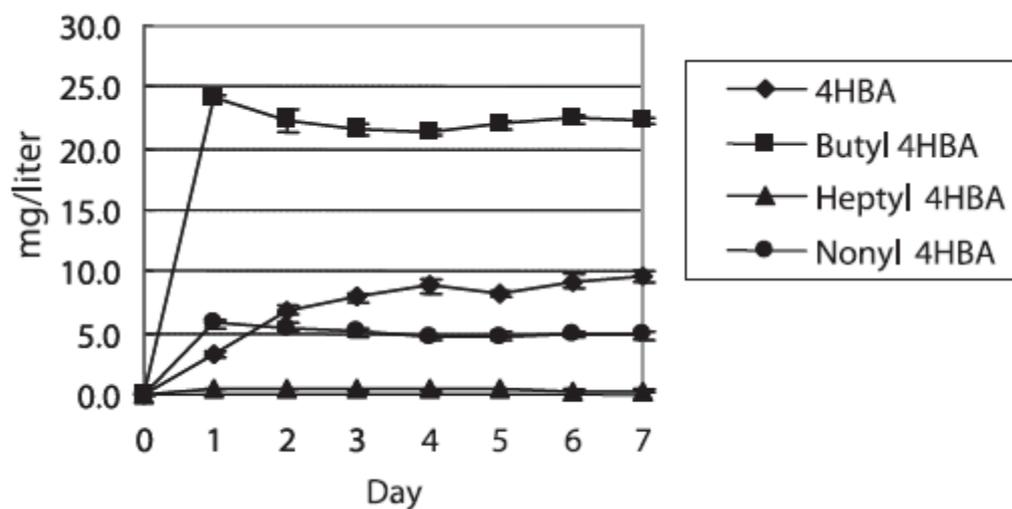
La biosynthèse de l'acide p-hydroxybenzoïque, en tant que métabolite secondaire, peut passer par deux voies distinctes. La première passe par la transformation du chorismate par l'intermédiaire de la chorismate lyase. La seconde transforme les cinnamates en benzoates grâce à la coenzyme-A, puis *A. niger* fournit l'acide p-hydroxybenzoïque. La spécificité de

A4B-17 résiderait dans l'utilisation d'une enzyme de type estérase pour la production de parabens.

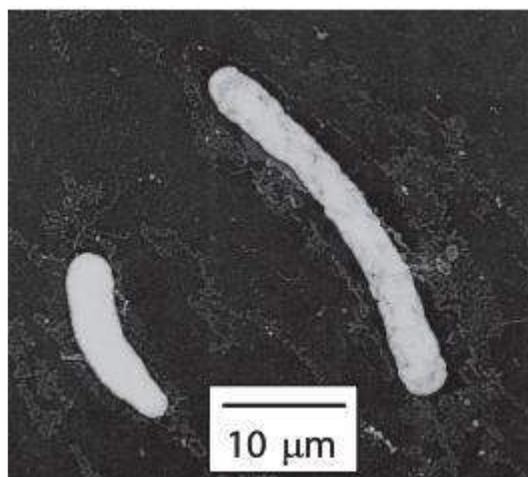
La souche bactérienne A4B-17 utilise les parabens comme moyen de défense vis-à-vis des autres micro-organismes. En effet, il n'y a pas de développement de *B. subtilis* dans un rayon de 0,4 cm autour de A4B-17 (Figure III.9)



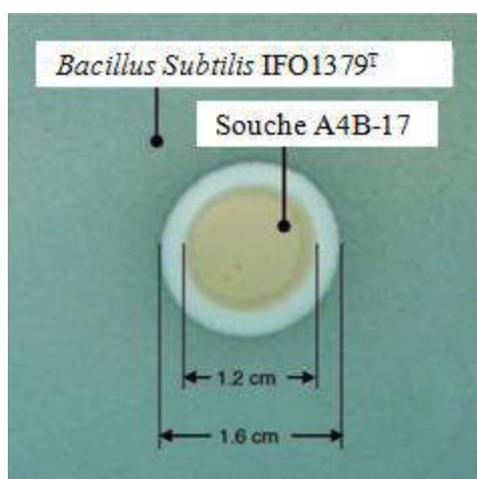
**Figure III.6:** Une courbe typique de croissance et de production dans les racines de culture d'Oca en fonction du temps : Harmine, harmaline et méthylparabène contenus dans les exsudats des racines modifiées comparés à celles non-modifiées [21].



**Figure III.7:** Cinétique de la synthèse de 4HBA et de ses esters par la souche A4B-17 [16].



**Figure III.8:** Micrographie électronique de la souche bactérienne A4B-17 [16].



**Figure III.9:** Zone d'inhibition de la souche A4B-17 contre *Bacillus subtilis* subsp. *Subtilis* IFO1379 [16].

**VII. Mode d'action :**

Les parabènes sont donc utilisés depuis plus de 80 ans, et pourtant leur mécanisme d'action sur les microorganismes reste encore mal connu. Toutefois, les parabènes sont actifs vis-à-vis d'un grand nombre de microorganismes. Ils agissent au niveau de voies métaboliques clés. Ils sont plus efficaces sur les levures et les moisissures que sur les bactéries. Les parabènes vont tuer les bactéries de façon irréversible : c'est ce qu'on appelle une action bactéricide. Ils vont agir au cours du développement de ces micro-organismes à différentes phases du processus. Il apparaîtrait que les parabènes agissent en se fixant sur la membrane ; cytoplasmique des bactéries entraînant une rupture puis une destruction de cette membrane. La bactérie se viderait alors peu à peu de son contenu ce qui entraînerait sa mort [22].

**VIII. Domaine d'utilisation :****VIII.1. Les aliments:**

Les parabènes sont ajoutés aux aliments depuis plus de 50 ans et leur emploi s'est progressivement étendu. Les parabènes les plus utilisés mondialement sont le méthylparabène, l'éthylparabène et le propylparabène. Comme cela est exposé dans la sous-partie intitulée «Cadre réglementaire».

Cependant, dans le monde, la plus forte incorporation dans l'alimentation mondiale est retrouvée dans : [11]

- Les gâteaux, les pâtisseries, les pâtes à tartes, les glaçages, les nappages et les garnitures (0,03-0,06% avec un rapport de 3/1 de MeP/PrP) ;
- Les boissons gazeuses (0,03-0,05% avec un rapport de 2/1 de MeP/PrP) ;
- Les crèmes et les pâtes (0,1% avec une combinaison de parabènes) ;
- Les confitures, les gelées et les conserves (0,07% avec un rapport de 2/1 de MeP/PrP) ;
- Les olives et les cornichons (0,1% avec une combinaison de parabènes) ;
- Les sirops (0,07% avec une combinaison de parabènes) ;

La solubilité des parabènes dans l'eau décroît et leur pouvoir antibactérien augmente avec la longueur de la chaîne alkyle. Ainsi, le méthyle et l'éthylparabène, bien que présentant les plus faibles actions antimicrobiennes, sont les plus utilisés du fait de leur grande solubilité en phase aqueuse. En effet, les attaques microbiennes sont majoritaires dans cette phase. [23]. Il est également à noter que certains parabènes comme le MeP et le PrP peuvent être utilisés comme additifs alimentaires indirects, et cela en tant que conservateurs intégrés dans les matériaux d'emballage des aliments [18].

**VIII.2. Les cosmétiques:**

Six parabènes sont fréquemment retrouvés dans les cosmétiques. Suivant la longueur croissante de leur chaîne alkyle, ils apparaissent sur l'étiquette dans la déclaration officielle de la composition d'un cosmétique de la façon suivante : méthylparabène, éthylparabène et le propylparabène, isopropylparabène, butylparabène, isobutylparabène. Les parabènes, seuls ou

en association avec d'autres conservateurs, sont utilisés dans tous types de cosmétique qui peuvent être en contact avec la peau, les cheveux et cuir chevelu, les lèvres, les muqueuses, les ailles et les ongles [11].

Le PrP et le MeP sont les plus utilisés et sont présents dans presque tous les types de produits cosmétiques [24], [25], [11]. En effet, une étude a indiqué la présence des parabènes dans environ 80% des produits de soins personnels [26]. Une étude réalisée en 1995 a trouvé que les parabènes sont présents dans 77% des démaquillants et dans 99% des crèmes et des lotions [27]. Cette même étude a pu conclure à propos de la préférence industrielle du MeP, EtP et du PrP par rapport aux BuP et BzP dans les formulations cosmétiques. Une autre étude norvégienne a également révélé la présence des parabènes dans 32% des 117 produits de soins pour les bébés [28]. Le BuP est présent dans presque 13% des produits cosmétiques et de soins personnels, tandis que le PrP et/ou le MeP sont présents dans à peu près 50% de ces produits [9]. D'après les données de la FDA, le nombre de formulations cosmétiques conservées par des parabènes a été 1,7 fois plus élevé en 2006 par rapport à 1981. En effet, les parabènes ont été présents dans 13 200 formulations en 1981, alors qu'en 2006, ils ont été présents dans 22 000 formulations [9].

### VIII.3. Les médicaments:

La première utilisation des parabènes dans les médicaments remonte vers 1924, année à partir de laquelle ces conservateurs sont devenus fréquemment introduits dans une grande variété de formulations pharmaceutiques. Les parabènes sont largement présents dans les sirops, les solutions injectables, les suppositoires, les pilules, les contraceptifs et les anesthésiques. Généralement, le MeP et le PrP sont très utilisés, en tant que conservateurs, dans plusieurs médicaments. Le PrP est l'un des antifongiques les plus employés dans ce domaine. Il est à noter que les combinaisons de parabènes sont plus efficaces que les parabènes individuels [18], [11] et que les concentrations des parabènes varient selon le produit pharmaceutique, mais dépassent rarement 1% [29]. Le MeP (poudre solide) est aussi utilisé comme plastifiant pour certains médicaments. Il est également ajouté aux anesthésies locales pour augmenter l'activité antibactérienne. Il ne remplace pas les techniques de stérilisation mais aide seulement à diminuer la charge microbologique.

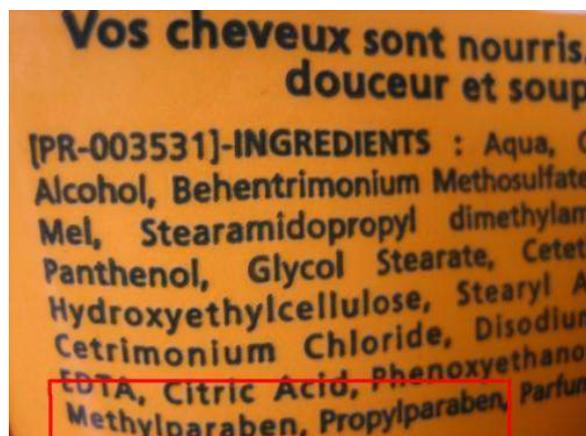


Figure III.10. Les parabènes dans les cosmétiques, ici un shampooing.

**VIII.4. Autres utilisations:**

En dehors de ces trois principaux secteurs d'utilisation, d'autres applications des parabènes existent de manière plus marginale. Selon l'ANSES, ils peuvent être utilisés comme conservateur dans les produits du tabac, dans certains produits ménagers (lessives) et entrent dans la formulation de vernis, colles [30], adhésifs, cirages.

**IX. Adsorption du parabène sur le charbon actif :**

L'adsorption des molécules sur charbon actif est efficace si les molécules à éliminer sont faiblement solubles dans l'eau et si elles ont un fort coefficient de partage octanol-eau. C'est le cas des parabènes et surtout ceux possédant une longue chaîne alkyle. Hernandez-Leal et al. ont réalisé des expériences en laboratoire afin de vérifier l'efficacité de ce type de traitement sur les micropolluants. Le charbon actif en granulé et en poudre s'est montré efficace pour l'élimination des parabènes (>90%). L'adsorption physique des filtres à charbon actif tend à diminuer avec le temps, leur efficacité diminue alors. Les produits de dégradation n'ont pas été étudiés lors de cette expérience [31].

**X. Consommation des parabènes par l'homme: [32]**

En plus des produits alimentaires, les parabènes sont aussi consommés via les cosmétiques, les produits d'hygiène et les médicaments. Le tableau ci-dessous rassemble les données obtenues par la FDA.

pour une personne de 60 kg	Mg/j	Mg/kg/j
Somme des parabènes dans cosmétiques	50	0.833
Somme des parabènes dans alimentation	1	0.417
Somme des parabènes dans médicaments	25	0.160
Consommation totale moyenne des parabènes	76	1.260

**Tableau III.4 :** Consommation totale moyenne des parabènes par l'homme, FDA USA 1987

**XI. Toxicité:****XI.1. L'effet allergisant:**

Ils peuvent provoquer des réactions d'allergie de contact chez certains sujets. Le risque dermatologique augmente d'autant plus que les produits cosmétiques sont mal conservés. Ces conservateurs sont également mis en cause dans le cadre de la perturbation des systèmes endocriniens ou dans le vieillissement des cellules cutanées.

En effet, selon certains chercheurs japonais, le méthylparabène entraînerait l'augmentation du vieillissement de la peau, lorsque celle-ci est exposée aux rayons UV et augmente les dommages subis par l'ADN si la peau est exposée au soleil [33], [34]

**XI.2. Parabènes et cancer du sein:**

Les parabens poseraient, à des degrés variables, des problèmes perturbant le système endocrinien et de la reproduction [35]. Il existerait aussi un risque « oestrogénique » qui favoriserait le développement du cancer du sein. Leur effet oestrogenisant augmente avec la longueur de la chaîne alkyle [36].

Une étude de 2004, un Britannique détecte des traces de 5 parabènes dans les tumeurs de cancer du sein chez 19 des 20 femmes objets de l'étude [37]. Même si elle n'établit pas de lien de cause à effet entre parabènes et cancer du sein, cette étude est importante : la présence de parabènes intacts – non altérés par le métabolisme corporel – indique que les substances ont la capacité de pénétrer la peau et de rester dans les tissus mammaires.ils supposent que l'origine des parabens serait liée a l'application de produits cosmétiques sous les aisselles, tels que les anti-transpirants.

- [1] Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) et l'Organisation mondiale de la Santé (OMS) (2013) : State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals.
- [2] A. L. Cashman and E. M. Warshaw ; Parabens: A Review of Epidemiology, Structure, Allergenicity, and Hormonal Properties ; *Dermatitis* 16 (2005) ; 57-66
- [3] Camille Hamann. «Les parabènes dans l'eau : Introduction dans l'environnement, Occurrence et toxicité».thèse de doctorat en pharmacie. Université de lorraine Faculté de pharmacie (2014).
- [4] C. Lagane, «Rôle de l'il-13 et des ligands de par - dans la réponse anti-infectieuse des macrophages murins et des monocytes humains vis-à-vis de candida albicans », Thèse doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier, France, 2007.
- [5] Darbre, P.D., et al. « Concentrations of parabens in human breast tumours». *Journal of Applied Toxicology*, 2004, 24(1), p. 5-13.
- [6] académie nationale de pharmacie santé publique - médicament - produits de santé -biologie - santé et environnement fondée le 3 août 1803 sous le nom de société de pharmacie de paris reconnue d'utilité publique le 5 octobre 1877.
- [7] Ce document a été réalisé en collaboration avec le Collège de Dermocosmétologie d'Unilever. Pour plus d'informations sur le Collège de Dermocosmétologie.
- [8] Parson w.w.et al.an intermediate in the conversation of p-hydroxybenzoate –U-C14 to Ubiquinone in *Rhodospirillum rebrum*.*Proc Natl acad Sci USA* ,1965
- [9] Błędzka, D., Gromadzińska, J, Wąsowicz, W. (2014). Parabens. From environmental studies to human health. *Environment International*, 67, 27-42.
- [10] Haman, C., Dauchy, X., Rosin, C, Munoz, J.F. (2015). Occurrence, fate and behavior of parabens in aquatic environments: A review. *Water Research*, 68, 1-11.
- [11] Soni, M.G., Carabin, I.G, Burdock, G.A. (2005). Safety assessment of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens). *Food and Chemical Toxicology*, 43(7), 985-1015
- [12] Trabelsi, Eya. «Pollution des milieux aquatiques continentaux par les parabènes : quels impacts environnementaux et quelles mesures de gestion ? ».Thème de master en sciences et gestion de l'environnement. Université Libre de Bruxelles, (2016).
- [13] Radovan, C., et al. «Electrochemical Sensing and Assessment of Parabens in Hydro-Alcoholic Solutions and Water Using a Boron-Doped Diamond Electrode». *Sensors*, 2008, 8(7), p. 4330- 4349
- [14] Z. Markovic, J. P. Engelbrecht and S. Markovic. «Theoretical Study of the Kolbe-Schmitt Reaction Mechanism». *Z. Naturforsch.* 57 (2002) ; 812-818
- [15] A. S. Lindsey and H. Jeskey ; The Kolbe-Schmitt reaction ; *Chemical Reviews* 57

(1957) ; 583-620

[16] X. Peng, K. Adachi, C. Chen, H. Kasai, K. Kanoh, Y. Shizuri, and N. Misawa. «Discovery of a Marine Bacterium Producing 4-Hydroxybenzoate and Its Alkyl Esters,

Parabens ». Applied and Environmental Microbiology Vol. 72, No. 8 (2006) ; 5556-5561

[17] P. Arnaud et al. ; Chimie Organique cours, QCM et application ; 17eme edition ; Paris; Dunod (2004) ; 375-378

[18] Liebert, M.A. «Final report on the safety assessment of methylparaben, ethylparaben, propylparaben, and butylparaben ». Journal of the American College of Toxicology, 3(5), 147-209, (1984).

[19] Z. Ali, V. U. Ahmad, T. M. Zahid and R. B. Tareen. « Benzoic acid derivatives from *Stocksia Brahuica* ». Phytochemistry Vol. 48. No. 7 (1998) ; 1271-1273

[20] T. von Woedtke, B. Schluter, P. Pfflegel, U. Lindequist, W. D. Julich. «Aspects of the antimicrobial efficacy of grapefruit seed extract and its relation to preservative substances contained ». Pharmazie 54 (1999) ; 452-456

[21] H. P. Bais, R. Vepachedu, J. M. Vivanco, « Root specific elicitation and exudation of fluorescent b-carbolinesin transformed root cultures of *Oxalis tuberosa* ». Plant Physiology and Biochemistry 41 (2003) ; 345-353.

[22] C. Chenevoy, « Face à la polémique des parabens, la cosmétique bio est-elle la bonne alternative ». Thèse de doctorat, Faculté de pharmacie, Université Joseph Fourier, France, 2011.

[23] Routledge E.J. et al. «Some alkyl hydroxy benzoate preservative (Parabens) are estrogenic. toxicology and applied pharmacology, 1998, 153:12-19

[24] Berke, P.A., Steinberg, D.C, Rosen, W.E. (1982). Germaben II: a complete preservative system in clear liquid form. Cosmetics and Toiletries, 97, 89-93.

[25] Jackson, E.M. « Moisturizers of today. Journal of Toxicology-Cutaneous and Ocular Toxicology, 11, 173-184, (1992).

[26] Pouillot, A., Polla, B.S. Pola, A.S. (2006). Conservateurs en cosmetology mise au point sur les parabens. J. Méd. Esthét. Chir. Dermatol., 33, 187-190

[27] Rastogi, S.C., Schouten, A., de Kruijf, N. Weijland, J.W. (1995). Contents of methyl-, ethyl-, propyl-, butyl- and benzylparaben in cosmetic products. Contact Dermatitis, 32, 28-30.

[28] Eriksson, E., Andersen, H.R., Madsen, T.S, Ledin, A. (2009). Greywater pollution variability and loadings. Ecological Engineering, 35(5), 661-669.

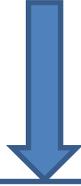
[29] Orth, D.S. (1980). Use of parabens as cosmetic preservatives. International Journal of Dermatology, 19, 504-505.

[30] Peterson, G., D. Rasmussen, and K. Gustavson, Study on enhancing the endocrine disrupter priority list with a focus on low production volume chemicals. 2007, DHI Water and Environment. p. 252

- [31] Hernández-Leal, L., et al. Removal of micropollutants from aerobically treated grey water via ozone and activated carbon. *Water Research*, 2011, 45(9), p. 2887-2896
- [32] Charline .C, Julien. D, Maelle. D et Magalle. L, Rémi.T. «Les parabens quelle problématique pour la santé publique ? ».Thème d'ingénieur du génie sanitaire. Ecole des hautes études en santé publique, (2009).
- [33] O.H. et al. , Methylparaben potentiates UV-induced damage of skin keratinocytes [archive], *Science Direct, Toxicology*, vol. 227, Issues 1-2, 3 octobre 2006, p. 62-72
- [34] Y.O. et al. , Combined Activation of Methyl Paraben by Light Irradiation and Esterase Metabolism toward Oxidative DNA Damage [archive], *Chem. Res. Toxicol.*, 26 juillet 2008, 21 (8), p. 1594–1599.
- [35] J. R. Byford, L. E. Shaw, M. G. B. Drew, G. S. Pope, M. J. Sauer, P. D. Darbre ; Oestrogenic activity of parabens in MCF7 human breast cancer cells ; *J. of Steroid Biochemistry & Molecular Biology* 80 (2002) ; 46-60
- [36] P. D. Darbre, A. Aljarrah, W. R. Miller, N. G. Coldham, M. J. Sauer and G. S. Pope ; Concentrations of Parabens in Human Breast Tumours ; *Journal of Applied Toxicology* 24 (2004) ; 5-13
- [37] P. D. Darbre ; Environmental oestrogens, cosmetics and breast cancer ; *Best Practice & Research Clinical Endocrinology & Metabolism* Vol. 20, No. 1 (2006) ; 121-143

## *Chapitre IV*

---



*Partie expérimentale*

## I. Méthode de caractérisation :

### I.1.Spectroscopie UV-visible :

La méthode d'analyse qui a été utilisée dans cette étude est la spectrophotométrie UV-Visible. Les spectres UV-visible de nos échantillons sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à mono faisceau de type: model : **UV-1240(pc) SHIMADZU**. Ce dernier est piloté par micro-ordinateur Les cellules utilisées sont en verre parfaitement transparentes. La longueur d'onde d'absorption caractéristique du contaminant méthyle parabène est obtenue à partir d'un balayage du spectre dans le domaine UV-visible.



**Figure IV.1:** spectrophotomètre UV-Visible UV mini-1240 SHIMADZU.

## II. Préparation du charbon actif:

### II.1. Matière première :

Notre choix du charbon est mené vers un charbon actif végétal (C.A.V) .c'est une substance préparée à base de coquille d'amande, on part d'une quantité de coques d'amande suffisante soit une masse de 4.1 Kg.

### II.2. Définition:

L'Amandes, fruit de nombreuses propriétés, est la graine comestible de l'amandier, Ils sont généralement consommés secs tout au long de l'année et sont frais seulement au printemps. Jusqu'au début du siècle dernier Agrigento représenté, le premier producteur mondial d'amandes et de sa province, iplus de 700 espèces ont été cultivées. Malheureusement, à ce jour les choses ont changé et reflué zones de culture de façon spectaculaire et aussi de nombreuses variétés sont allé disparaître [1]. Utilisé comme matière première utilisée pour la préparation des charbons actifs.



**Figure IV.2 :** Les Coques d'amande.

### **II.3. Composition chimique des amandes [1].**

Ils sont composés pour 5% d'eau, de 49.2% de matière grasse, de protéines 21.3% de 12.2% de fibres alimentaires, de 0.7% d'amidon et de 3% de cendres.

- **Ces minéraux :** Le calcium, le magnésium, le fer, le potassium, le cuivre et le phosphore, le zinc, le sélénium et le manganèse.
- **Les vitamines :** La vitamine A, les vitamines B1, B2, B3, B5, B6, vitamine E, présent en quantité abondante. vitamines contiennent du bêta-carotène, la lutéine et la zéaxanthine.
- **Ces acides aminés :** acide aspartique et l'acide glutamique, l'alanine, l'arginine, la cystine, la glycine, la phénylalanine, l'histidine, l'isoleucine, la leucine, la lysine, la proline, la méthionine, la sérine, la tyrosine, le tryptophane, la valine et la thréonine. Considéré comme une substance ayant des propriétés anti-tumorales.

Les propriétés chimiques de la coquille d'amande sont regroupées dans le Tableau IV.1

Composé	Composition (G/100g)
Humidité	7,02 ± 0,5
Protéine	2,03 ± 0,06
Cendre	0,91 ± 0,04
Sucre Réducteur	0,19 ± 0,08
Matière Grasses	0,27 ± 0,03
Carbohydrates	89,77 ± 0,038
Minéraux	Na : 1,88g K : 11,16g, Ca : 130,34g, Mg : 27,8g.

**Tableau IV.1 :** Composition chimique des coquilles d'amandes [2].

### III. Mode opératoire:

#### III.1. Carbonisation:

Cette étape est nécessaire pour transformer la matière première en charbon carbonisé. Les coquilles obtenues sont lavées plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer toute sorte de poussières ou d'impuretés adhérentes jusqu'à l'obtention des eaux de lavage claires. Dans une étuve on met notre produit de coques d'amande pendant 24 heures à 110°C. Afin de réaliser le séchage. Puis on utilise un mixeur électrique pour la réalisation d'un broyage afin d'obtenir des grains de petites tailles. Ensuite on tamise notre produit à l'aide d'un tamis de différents diamètres pour obtenir des fractions des particules (Figure IV.3).

Après les phases de prétraitement c'est-à-dire le lavage, le séchage, le broyage et le tamisage, le produit subit une carbonisation dans un four à une température de 700 °C pendant trois heures. Cette opération a pour but l'élimination de composés organiques dans la structure du charbon (les goudrons, les huiles...). Après refroidissement normal on obtient une poudre brute de 572 grammes d'une poudre de fin grain.



**Figure IV.3:** la poudre des coquilles d'amande.

### III.2. Activation:

Dans notre étude nous avons utilisé l'activation physique pour des raisons de disponibilités. Cette activation consiste en une nouvelle combustion de la matière première et se fait à de hautes températures de l'ordre de 800 -1100°C pendant 03 heures dans un courant d'air ou de vapeur d'eau, injectés sous pression (oxydation contrôlée) ; ceci a l'avantage de permettre la formation d'un nombre important d'alvéoles microscopiques sur la surface du charbon ,augmentant ainsi de façon abondante son pouvoir d'adsorption. Cette seconde phase thermique conduit à l'ouverture des pores et à l'obtention d'une très grande surface spécifique. La phase d'activation thermique est suivie d'une phase de purification de la matière carbonisée concernant le lavage du charbon avec l'eau distillée, La masse de charbon activé a été séchée dans une étuve à 100 °C pendant 24 heures. La poudre est ensuite portée dans un flacon bien fermé et dans un endroit non humide et protégé.

D'une façon générale, la préparation de la coquille d'amande subit les opérations résumées dans l'organigramme ci –dessous :

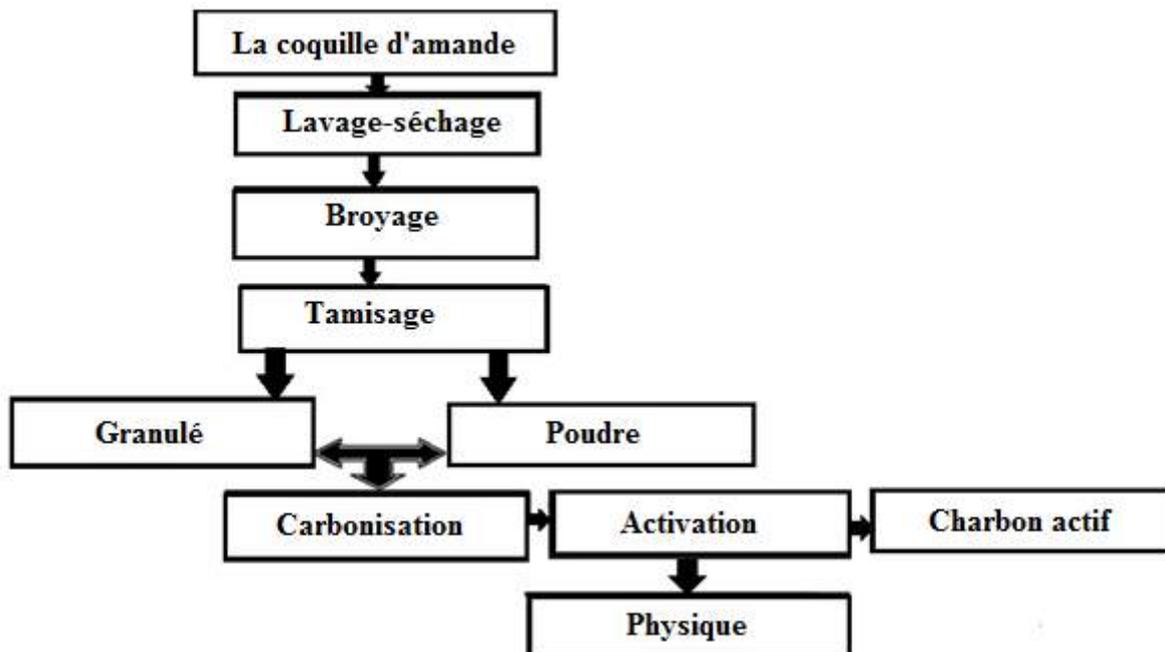


Figure IV.4: Les étapes de fabrication du charbon actif issue de coquille d'amande.

### III.3. Rendement de la carbonisation:

Le rendement est une caractéristique quantitative importante pour les charbons actifs. Elle traduit la perte de masse lors de la carbonisation, c'est le rapport entre la quantité de charbon obtenue ( $m_2$ ) et la quantité initiale de coque d'amande ( $m_1$ ), soit :

$$m_1 = 4100 \text{ gramme} , m_2 = 572 \text{ gramme}$$

L'expression du rendement massique est donnée par la formule suivante:

$$R(\%) = \frac{\text{masse}_{\text{obtenue}}}{\text{masse}_{\text{initiale}}} \times 100$$

$$R(\%) = \frac{572}{4100} \times 100$$

$$R(\%) = \mathbf{13.95\%}$$

Donc on obtient un rendement de **13.95%** de fins grains.

## **IV. Préparation des solutions :**

### **IV.1. Eau bi-distillée :**

Dans les solutions préparées dorénavant. On utilise de l'eau bi-distillée comme un solvant pour éviter toute réaction étrangère, et éliminer le maximum des impuretés possibles.

### **IV.2. Adsorption du méthyle parabène :**

Dans un volume de 250 ml de  $H_2O$  bi-distillée, on dissout une masse de 1,25 g de notre produit méthyle parabène, soit après dilution une solution de (50 mg de M-Parabène /litre). Connaissant la masse molaire du méthyle parabène (152,05 g/mol), on obtient une solution concentrée à  $3.28.10^{-4}$  mol/litre. On prélève un volume de 100 ml de la solution mère que l'on porte dans six erlens, on met un gramme de charbon actif dans chaque solution, ensuite les échantillons sont centrifugés de 05 jusqu'au 72 minutes à une vitesse d'agitation. L'agitation a pour rôle d'homogénéiser la solution et de réduire l'épaisseur de la couche limite qui entoure les grains d'adsorbant, et d'accélérer la diffusion des particules du méthyle parabène vers la phase solide.

### **IV.3. Filtration:**

Les solutions seront prélevées l'un après l'autre suivies d'une filtration sous papier, donc il faut un filtre et un dispositif pour le soutenir: le porte-filtre ou entonnoir, la solution est portée à une centrifugation avant de lire l'absorbance sur un spectrophotomètre UV-1240(pc) SHIMADZU à une longueur d'onde maximale ;  $\lambda_{\max} = 253 \text{ nm}$ .

Le but de la filtration est de séparer les constituants d'un mélange liquide - solide par passage à travers un milieu filtrant. Cette opération est beaucoup plus rapide que la sédimentation: elle est donc plus utilisée.

On récupère après filtration soit le solide (après une cristallisation), soit le liquide (récupération d'eaux usées avant traitement et après sédimentation), soit le liquide et le solide (opération de recristallisation).

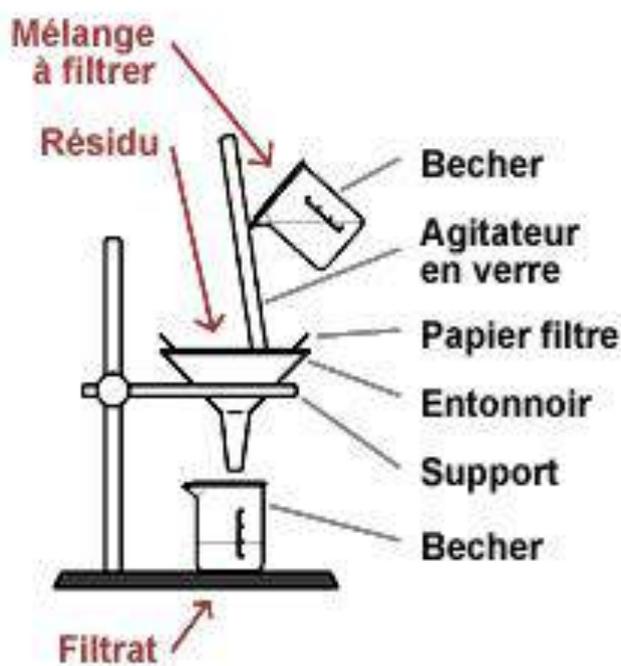


Figure IV.5: Schéma d'un montage de filtration.

#### IV.4. Calcul du coefficient $\xi$ de M-Parabène :

Dans une série de béchers de 100 ml, on a préparé des solutions aqueuses diluées de méthyle parabène à différentes concentrations initiales qui appartenant au domaine de l'UV Visible [ $10^{-4}$ ,  $10^{-6}$ ]. et à pH naturel, à la température ambiante. Le teste d'absorption de l'UV-Visible de M-Parabène à la longueur d'onde 253 nm. On appliquant la loi de Beer-Lambert

$$\mathbf{Abs} = \xi \times L \times C$$

$$\mathbf{A} = \xi \times L \times C = \mathbf{Log} \frac{I_0}{I}$$

Avec:

**A**: Absorbance;

**$\xi$** : Coefficient d'extinction molaire ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ;

**L**: Epaisseur de la cuve (cm) ;

**C**: Concentration molaire du composé dosé (mol/L) ;

**$I_0$** : Intensité initiale de la lumière traversée ;

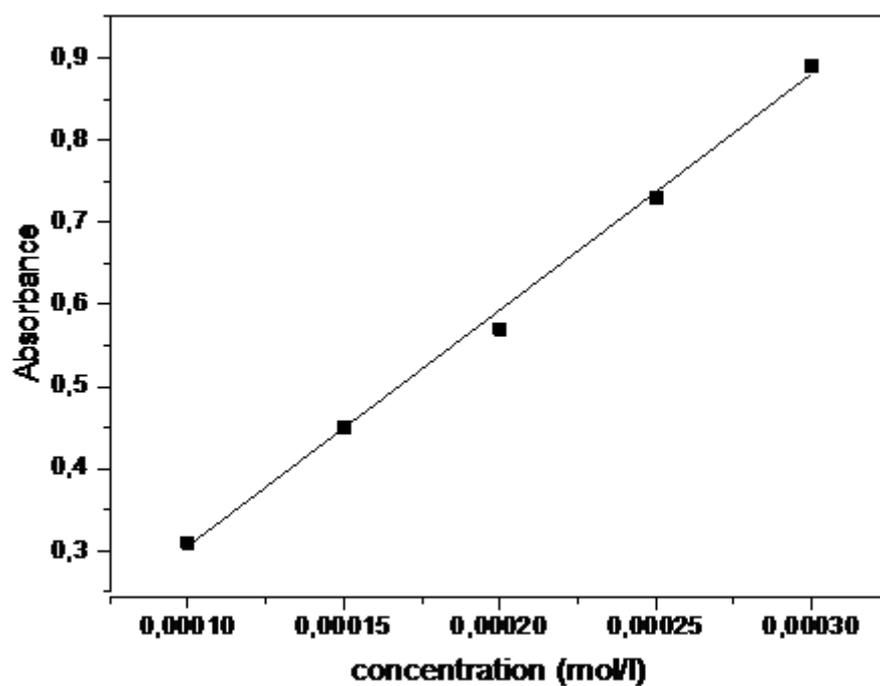
**I**: Intensité de la lumière transmise ;

Nous donnons le tableau suivant qui contient différentes absorbances à différentes concentrations.

<b>Abs M-Parabène</b>	0.89	0.73	0.57	0.45	0.31
<b>Concentration .10<sup>-5</sup> mole/l</b>	30	25	20	15	10

**Tableau IV.2 :** Absorption de différentes concentrations.

On trace le graphe Abs = f (concentration), la pente est de  $2880 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ .



**Figure IV.6:** variation de l'absorbance M-Parabène avec la concentration.

### IV.5. Spectre UV-Visible de M-Parabène :

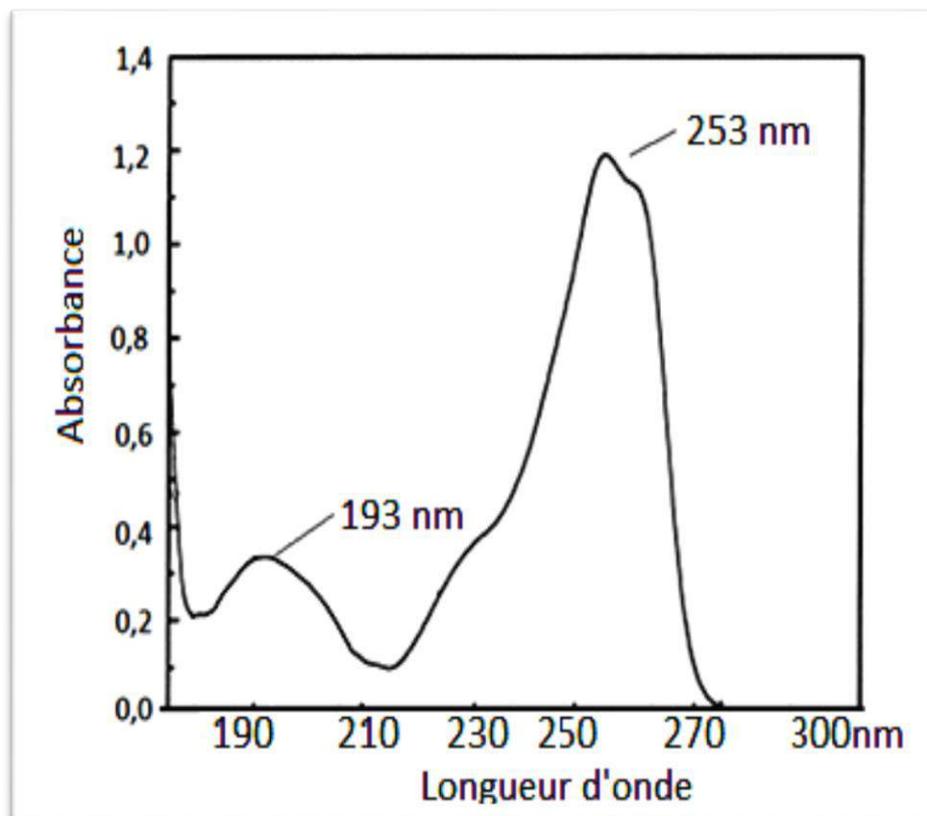


Figure IV.7: spectre d'absorption UV-Visible du M-Parabène seul.

On remarque que la longueur d'onde maximale du méthyle parabène est fixée à 253nm dans le domaine de l'ultra-violet.

### IV.6. Etude de la cinétique d'adsorption du M-Parabène sur charbon actif :

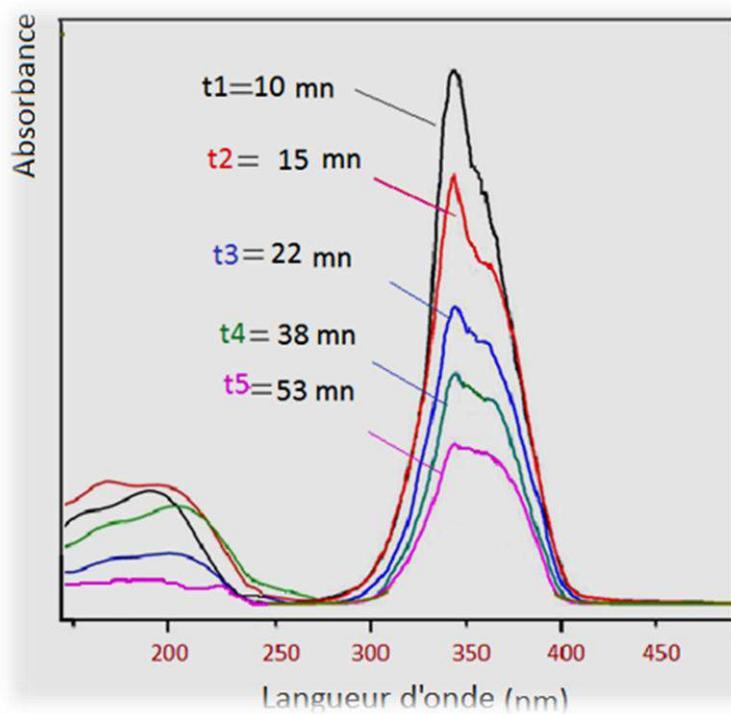
Le teste d'adsorption du 50 mg de méthyle parabène sur 1 gramme de charbon actif caractérisé par une forte adsorption dès les premières minutes de contact charbon actif-adsorbat. et dans les temps intermédiaires cette adsorption affaiblie pour qu'après 53 minutes la concentration devienne constante justifie la limite d'adsorption.

D'après la (figure IV.8), on constate que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 72min. Les résultats montrent l'existence de trois phases ; la première rapide et la deuxième un peu lente qui caractérise les temps intermédiaires. Ceci est relatif à la grande disponibilité des sites actifs libres de l'adsorbant au début de l'expérience et qui devient faible au fur à mesure qu'on avance dans l'expérience. Et la dernière la plus lente ou l'adsorption s'arrête carrément et qui désigne la limite de l'adsorption.

Les résultats de l'absorbance du méthyle parabène à 253 nm au cours du temps sont portés sur le tableau suivant :

<b>Temps (min)</b>	10	15	22	38	53	72
<b>Abs M-Parabène</b>	0.49	0.43	0.32	0.26	0.18	0.18

**Tableau IV.3 :** variation d'absorbance du M-Parabène avec le temps.



**Figure IV.8:** spectre d'absorption UV-Visible du M-Parabène sur charbon actif.

On Trace l'absorbance en fonction de temps  $Abs = f(t)$ .

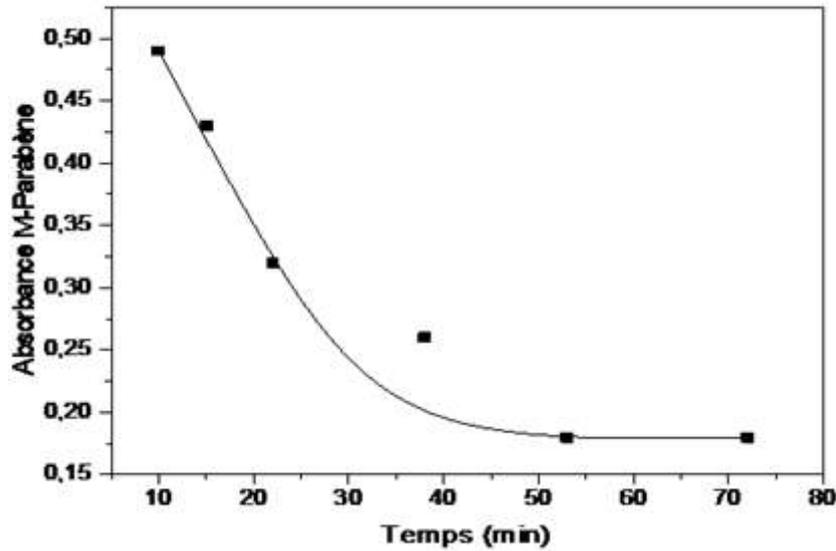


Figure IV.9 : Cinétique d'adsorption de M-Parabène sur charbon actif.

#### IV.7. Les concentrations restantes en solutions :

On appliquant la loi de Beer-Lambert et connaissant le coefficient d'extinction molaire du méthyle parabène, on calcul les concentrations du contaminant methyl parabène restantes en solution. On trouve que les concentrations de méthyl parabène dans la solution sont au début forte et commence d'être de plus en plus faible, ceci revient a l'effet adsorbante de charbon actif, après un temps important cette concentration finira très faible ce qui justifié la saturation des sites actif de notre charbon.

Connaissant la loi de Beer-Lambert:

$$\text{Abs} = \xi \times L \times C$$

$$\xi = 2880 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$L = 1 \text{ cm}$$

$$C_R = \frac{\text{Abs}_{\text{M-parabène}}}{\xi \times L}$$

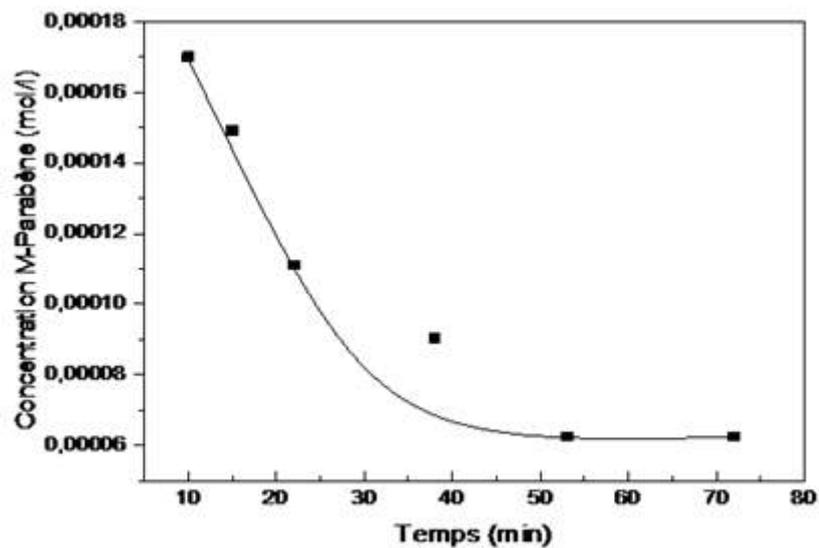
Exemple d'application :

$$C_R = \frac{0.49}{2880}$$

<b>Temps (min)</b>	10	15	22	38	53	72
<b>Abs M-Parabène</b>	0.49	0.43	0.32	0.26	0.18	0.18
<b>Concentration <math>C_R \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}</math></b>	17.01	14.93	11.11	09.02	06.25	06.25

**Tableau IV.4 :** variation des concentrations restantes en solutions avec le temps.

On trace la concentration en fonction de temps  $C_R = f(t)$ .



**Figure IV.10:** Variation de concentration M-Parabène avec le temps.

#### IV.8. Rendement d'adsorption du M-Parabène :

Le rendement c'est le rapport entre la concentration réelle et la concentration initiale de M-Parabène:

$$R = (C_R/C_0)^{-1}$$

$$R = (C_R/3.28.10^{-4})^{-1}$$

Exemple d'application :  $R = (17.01.10^{-5}/3.28.10^{-4})^{-1}$

$$R = 48.14 \%$$

Temps (min)	10	15	22	38	53	72
R(%)	48.14	54.48	66.12	72.5	80.94	80.94

Tableau IV.5: variation du rendement d'adsorption du M-Parabène.

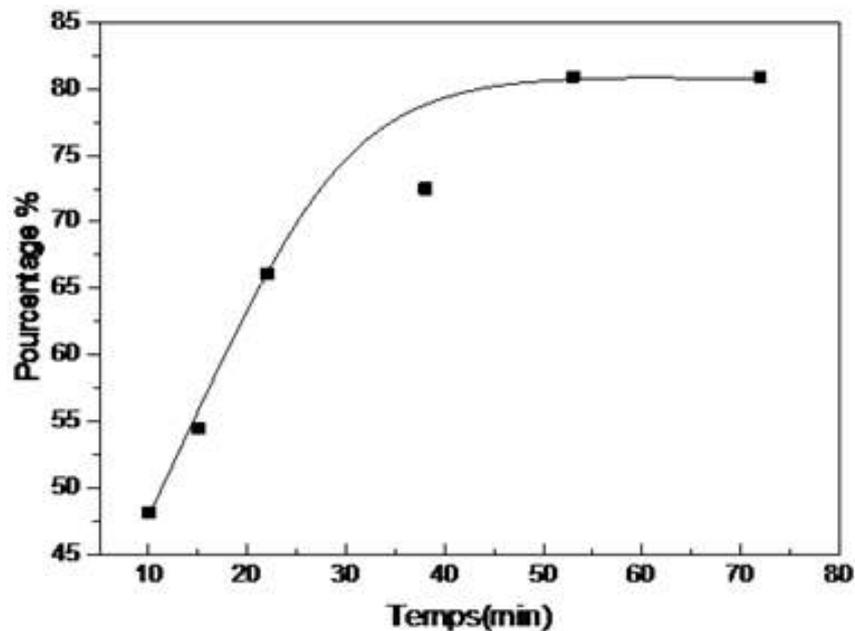


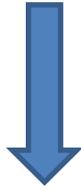
Figure IV.11: Pourcentage d'adsorption du M-Parabène.

La courbe montre que le rendement d'adsorption du notre charbon actif végétal commence faible parce que nous n'avons pas donné accès de temps pour permettre aux particules de charbon actif d'adsorber le maximum de solutés (M-parabène). Ce qui signifie que le phénomène d'adsorption nécessite un temps important de contact avec le soluté pour lui permettre la pénétration dans leur pores, cette adsorption finira par une limite d'adsorption qui montre que le maximum de soluté est pénétré et que le maximum de la surface du charbon actif est saturé.

[1] Guendzi Chahira. « Contribution à l'analyse physico-chimique de l'huile d'arachides, d'amandes et de leur mélange. Détermination de leurs pouvoirs antimicrobiens ».Thème de master En Sciences des aliments. Université de Tlemcen, (2017),p.22, 23, 24.

[2] Benmeziane .K, Lehllali .S. « Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes ». Thème de magister en chimie de l'environnement. Université A.MIRA-BEJAIA. (2017), p38.

*Conclusion générale*



## Conclusion générale

---

**C**ette étude qui rentre dans le cadre de la dépollution des eaux a eu pour objectif d'étudier la réactivité et l'efficacité d'un bio-support (coquilles d'amandes) dans le processus d'adsorption d'un contaminant (méthylparabène).

**L**a rétention du contaminant par le support est rapide pendant les première minute de contacte jusqu'à l'obtention d'un palier qui correspond à l'équilibre au bout de 53mn, ce qui est relatif à la disponibilité des sites actifs du support.

**L**a taille des particules est un paramètre très important ; plus la taille est fine l'adsorption devient plus importante

**L**a calcination de la matière première végétale( coques d'amandes) dans des conditions de combustion et de pyrolyse permis d'améliorer le rendement du charbon actif, pour cela il est conseillé d'utiliser une bonne quantité de grains modérés.

**U**ne activation thermique et/ou chimique permet d'améliorer les propriétés adsorbantes du solide.

**L**es testes d'adsorption de UV-Visible sur le charbon actif montre que le méthyle parabène est pénétré dans les sites de notre charbon actif.

**L**e charbon actif végétal à base des coques d'amande en poudre a montré que le polluant méthyle parabène est facilement adsorbé sur sa surface. Ceci est bien justifié d'après les courbe d'analyse UV-Visible.

**D'**après les courbes cinétiques d'adsorption du contaminant, on caractérise trois régions essentielles la première région présente une efficacité au premiers temps ou la totalité de l'adsorbat a été pénétré, elle s'affaiblit puis elle devient plus stable après 53 min.

**L**es résultats d'adsorption de notre charbon sont en accord avec la théorie d'adsorption, le rendement expérimental reste comparable que ce lui de la théorie. Ce dernier est considéré comme étant un cas idéal de phénomène d'adsorption.

**F**inalement la technique de préparation du charbon actif à base végétal est peut considéré comme étant la meilleure méthode de fabrication d'un bon désinfectant connu dans le monde de traitement des eaux grâce à leurs caractéristiques scientifique et économique.

### Perspectives

Le mécanisme de proposition comme perspective sera intéressant de compléter l'étude avec des caractérisations plus approfondies.

- ✓ Utiliser d'autres types des adsorbants.
- ✓ Activation physique et chimique des adsorbants.
- ✓ Utilisation de ces adsorbants pour l'adsorption d'autres polluants.
- ✓ Application aux effluents industriels .

**Résumé :** Le problème de la pollution reste le sujet d'intérêt de nombreux scientifiques, puisqu'il touche plusieurs secteurs vitaux, dans ce travail, nous nous intéressons aux ressources en eau contaminées par des produits chimiques pouvant causer divers problèmes de santé, par exemple, le méthyl parabène est une source importante des sources de contamination, ils sont présents dans un grand nombre de produits que nous utilisons quotidiennement : des produits cosmétiques, alimentaires, pharmaceutiques et industriels. Notre travail consacre la préparation de charbon actif à partir de précurseurs qui est coques d'amande et l'étude de l'adsorption du méthyl parabène sur notre charbon actif. Les résultats obtenus pour les capacités d'adsorption sont promoteurs.

**Mots clés :** Charbon actif, adsorption, le méthyl parabène.

**Abstract:** The problem of pollution is one of the important subject that interest many scientists, because it affects several vital sectors. In this work, we are interested to treatment water contaminated by chemicals compounds that can cause various health problems, for example, the Methyl paraben is an important source of contamination. They are present in a large number of products that we use daily: cosmetics, food, pharmaceutical and industrial. Our work devotes the preparation of activated carbon from precursors that is almond hulls and the study of the adsorption of methyl paraben on our activated carbon. The results obtained for the adsorption seem great capacities.

**Keywords:** Activated carbon, Adsorption, the Methyl paraben.

**ملخص:** تبقى مشكلة التلوث موضوع اهتمام العديد من العلماء ، لأنها تؤثر على عدة قطاعات حيوية ، في هذا العمل نحن مهتمون بموارد المياه الملوثة بالمواد الكيميائية التي يمكن أن تسبب مشاكل صحية مختلفة ، على سبيل المثال ، مثيل البارابين هو مصدر مهم لمصادر التلوث ، فهي موجودة في عدد كبير من المنتجات التي نستخدمها يوميا: مستحضرات التجميل والمواد الغذائية والأدوية والصناعية. يكرس عملنا تحضير الكربون المنشط من السلانف التي هي هياكل اللوز ودراسة امتزاز بارا بين المثيل على الكربون المنشط. كانت النتائج المتحصل عليها فيما يخص سعة الامتزاز مشجعة.

**الكلمات المفتاحية:** الفحم المنشط، الامتزاز، مثيل البارابين.