

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY 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^elle. Nour el Houda Nourai

Sur le thème

Elaboration d'un charbon actif à base des noyaux d'olive. Testes d'adsorption sur l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique.

Soutenu le : /06/2019

Devant le jury composé de :

Président : M^r. Benaissa Taher

Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Rapporteur : M^r. Boutaleb Miloud

Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Examinateur : M^r. Guendouzi Abdelkrim

Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Examinateur : M^{me}. Ramdani Amina

Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Année Universitaire 2018 – 2019

***Le Prophète Mohamed, que Dieu le bénisse et le salue,
a dit : «Celui qui mène un chemin pour le savoir
Dieu lui facilite un chemin pour le Paradis.»***

***« Il faut toujours viser la lune car même en cas
d'échec on atterrit dans les étoiles »
(Oscar WILDE)***

Remerciements

بسم الله الرحمن الرحيم

و الصلاة والسلام على سيدنا محمد

Tout d'abord, Je remercie le bon Dieu pour nous avoir menés jusqu'ici. Pourquoi ne pas le dire, dans cette épreuve où seuls le courage et la maîtrise des connaissances ne suffisent pas, la force qui donne l'impulsion ne peut provenir que de Dieu.

Un remerciement spécial et s'insère au président de jury de ce mémoire, **Mr. BENAISSE Tahar**, Maître de conférences A à l'université « Dr. Tahar Moulay Saida », je vous remercie d'avoir enrichir mes connaissances, d'avoir guidé, pour votre enseignement et votre soutien toutes aux longues années, Je suis très reconnaissant à l'honneur que vous m'avez fait d'en assurer la présidence. Vous exercez une influence durable dans la vie de vos étudiants .votre compétence scientifique et humaine n'est pas décrite par des mots.

Je réserve une attention toute particulière à mon encadreur **Mr. BOUTALEB Miloud**, Maître de conférences A à l'université « Dr. Tahar Moulay » Saida, je vous reconnais de votre gentillesse et spontanéité avec lesquelles vous avez bien voulu diriger ce travail .vous êtes grandement impliqué par vos directives, vos remarques, vos écoutes, vos suggestions et votre disponibilité, mais aussi vos encouragements dans les moments clés de vos élaborations. Je tiens à vous remercier aussi pour la liberté que vous m'avez permise, vous m'avez inculqué la manière de penser et procéder. J'insisterai non seulement sur sa maîtrise des aspects scientifiques mais aussi et surtout sur ses immenses qualités humaines. Laissez-moi-vous dire que vous étiez père avant d'être professeur.

Je remercie chaleureusement **Mr. GANDOUZI Abdelkrim**, Maître de conférences A et chef département de chimie à l'université « Dr. Tahar Moulay » Saida, pour avoir bien voulu examiner ce travail, pour sa gentillesse, sa disponibilité, pour toute l'aide et le soutien qu'il m'a toujours prodiguées, pour sa collaborations et ses précieux conseils qui m'ont beaucoup aidé à améliorer ce travail.

Je remercie infiniment **M^{me}. RAMDANI Amina**, Maître de conférences A à l'université « Dr. Tahar Moulay » Saida, pour m'avoir honorée de sa présence en acceptant d'être examinatrice de ce travail et de le juger, elle a su me prodiguer à tout instant, conseils et encouragements tant au niveau scientifique qu'amical pour sa collaborations et son aide, vos mots étaient vraiment une motivation pour le succès et je me souviens encore de chaque mot que vous m'avez dit.

Pour finir, je remercie tous les amis et collègues qui m'ont soutenu et encouragé. A toutes et à tous je leurs dis merci.

Merci...

Dédicaces

Je dédie ce mémoire

À **Ma mère**, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien tout les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

À **Mon père**, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie, puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit, Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

À la lumière de mes yeux, l'ombre de mes pas et le bonheur de ma vie **FATIMA ZOHRA** qui ma apporté son appui durant toutes mes années d'études, pour son sacrifice et soutien qui m'ont donné confiance, courage et sécurité.

À **mon Papa** pour ses encouragements incessants et son soutien moral aux moments difficiles qui furent pour moi les meilleurs gages de réussite

À **ma Maman** qui n'a cessée d'être pour moi un exemple de persévérance, de courage et de générosité.

À toute ma famille, mes sœurs : **Souhir, Khadîdja, Meriem, Joumana** et mes frères : **Mohamed, Ahmed, Abdelkrim**, mes nièces : **Aicha, Hiba, Ferdous, Chaîmaa**, mon neveu : **Abd el Salam**. Nous devons cultiver l'entente et l'union afin de hisser le flambeau de la famille que nos parents ont forgé. Sachez que la récompense se trouve au bout de l'effort. Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

A mes très chères amies que j'aime de tout mon cœur : **Bouchra, Nadjet** et **Dalila**, merci pour votre soutien.

A toi...

Qu'Allah vous garde et vous procure une bonne santé et une longue vie.

A tous ceux que j'aime et qui m'aime

M^elle NouR El HouDa.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciement	
Dédicaces	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	01
<i>CHAPITRE I : Charbon actif</i>	
Introduction.....	03
I. Définition.....	03
II. Historique	04
III. Types de charbons actifs.....	04
III.1.Charbon actif en poudre (CAP).....	04
III.1.a. Avantages.....	05
III.1.b.Inconvénients.....	05
III.1.c. Utilisation du charbon actif en poudre.....	05
III.2. Charbon actif granulé.....	05
III.2.a. Avantages du charbon actif granulé	06
III.2.b. Inconvénients.....	06
III.2.c. Utilisation du charbon actif granulé.....	07
III.3.Charbon actif extrude.....	07
III.4.Charbon actif en végétal le Bichotan.....	08
III.4.a. Utilisation du charbon actif végétal le Bichotan.....	08
IV. Propriétés physiques et chimiques des charbons actifs	09
IV.1. Propriétés physique.....	09
IV.2. Propriétés chimique.....	14
V. Procédés de fabrication du charbon actif.....	14
V.1.Pyrolyse.....	14
V.2.L'activation.....	16

V.2.a. L'activation chimique.....	18
V.2.b. L'activation physique.....	18
VI. Comportement du charbon actif en solution aqueuse.....	18
VII. Préparation de charbons actifs.....	19
VII.1. Purification	20
VII.2. L'activation.....	20
VIII. Principales applications du charbon actif.....	22
X. Régénération du charbon actif.....	26
IX. Raisons pour lesquelles le charbon actif est le nouveau super-aliment.....	27
XI. Conclusion.....	27
Bibliographie.....	28

CHAPITRE II : Etude sur les phénomènes d'adsorption

Introduction.....	31
II.L'adsorption.....	31
II. Principe.....	31
III. Généralités sur l'adsorption	32
IV. Types d'adsorption.....	32
IV.1. Adsorption chimique (chimisorption)	32
IV.2. Adsorption physique (physisorption).....	32
V. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	33
VI. Description du mécanisme d'adsorption.....	36
VII. Applications.....	37
VIII. Principaux adsorbants	37
Bibliographie	40

CHAPITRE III : Etude sur le contaminant organique 2,4-D

I. L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique	42
II. Identification.....	42

III. Propriétés chimiques.....	42
IV. Propriétés physiques.....	43
V. Historique.....	44
VI. Production et synthèse	44
VII. Incendie – Explosion	44
VIII. Toxicologie	45
IX. Toxicocinétique – Métabolisme	45
X. Intoxication aigue	45
XI. Intoxication chronique	46
XII. Toxicité sur l'homme.....	47
XIII. Toxicité sur l'animal	47
XIV. Effets génotoxiques	47
XV. Toxicité sur les animaux à sang chaud.....	48
XVI. Toxicité pour la microflore.....	48
XVII. Effets sur la santé des humains.....	48
XVIII. Effets sur la reproduction chez les humains.....	49
XIX. Neurotoxicité.....	49
XX. Méthodes d'analyse et techniques de traitement.....	50
XXX. Autres produits toxiques de famille 2,4-D.....	50
Bibliographie.....	52

CHAPITRE IV: Partie expérimentale

I. Olive.....	55
II. Le Noyau d'Olive.....	55
III. Composition d'olive.....	56
IV. Historique de l'olivier et sa culture.....	57
V. Production oléicole en Algérie.....	57
VI. Préparation du charbon actif.....	58

VI.1. Matière première	58
VI.2. Mode opératoire	58
VI.3. Carbonisation.....	59
VI.4. Activation.....	59
VI.5. Le rendement.....	59
VII. Préparations des solutions.....	60
VII.1. Eau bi-distillé.....	60
VII.2. Adsorption du 2,4-D.....	60
VII.3. Spectre UV-Visible du 2,4-D.....	60
VIII. Calcul de coefficient \mathcal{E} de 2,4-D.....	61
IX. Etude de la cinétique d'adsorption du 2,4-D sur charbon actif.....	62
X. Courbe des concentrations restantes en solutions.....	64
XI. Rendement d'adsorption du 2,4-D.....	65
Bibliographie.....	68
Conclusion générale.....	69
Résumé.....	72

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	Paramètre de caractérisation du charbon actif granulé	Page 06
Tableau I.2	Facteur ayant une influence sur le processus de pyrolyse	Page 15
Tableau II.1	Comparaison des phénomènes de physisorption chimisorption	Page 33
Tableau II.2	Caractéristiques des principaux adsorbants industriels	Page 35
Tableau III.1	Critères déterminant les différentes catégories de toxicité aiguë des pesticides	Page 46
Tableau IV.1	La composition chimique de noyau d'olive	Page 56
Tableau IV.2	Composition chimique des différents composants de l'olive	Page 57
Tableau IV.3	Orientations variétales de l'olivier en Algérie	Page 58
Tableau IV.4	Absorbance à différentes concentrations	Page 62
Tableau IV.5	Absorbance au cours du temps de la solution 2,4-D.	Page 63
Tableau IV.6	Absorbance et concentration 2.4-D au cours du temps	Page 64
Tableau IV.7	Rendement d'adsorption e 2.4-D sur charbon actif au cours du temps.	Page 66

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1	Charbon actif	Page 03
Figure I. 2	Charbon actif en poudre	Page 05
Figure I.3	Charbon actif en grain	Page 06
Figure I. 4	Charbon actif extrude	Page 07
Figure I. 5	Charbon actif extrude	Page 07
Figure I.6	Structure chimique du charbon actif et représentation de sa structure	Page 09
Figure I. 7	Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant	Page 10
Figure I.8	Représentation schématique des microstructures du charbon actif	Page 10
Figure I.9	Une feuille de graphène	Page 11
Figure I.10	Représentation schématique des différents types de pores	Page 11
Figure I.11	Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif obtenu par activation chimique	Page 11
Figure I.12	Courbe de granulométrie	Page 13
Figure I.13	Exemples de fonctions oxygénées présentes sur la surface d'un charbon actif	Page 14
Figure I.14	Diagramme schématique de processus de la production de charbon actif	Page 17
Figure I.15	Représentation schématique des fonctions de surface du charbon actif en phase aqueuse	Page 19
Figure I.16	Procédé d'activation de noyaux d'olive	Page 21
Figure I.17	Médicament en comprimé anti-diarrhéique	Page 23
Figure I.18	Dentifrice au charbon.	Page 24
Figure II.1	Mécanisme d'adsorption en phase aqueuse sur charbon actif.	Page 36
Figure II.2	Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant.	Page 37
Figure III.1	herbicide 2,4-D.	Page 42
Figure III.2	Structure développée de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique.	Page 43
Figure III.3	L'agent orange.	Page 44

Figure III.4	Production de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique.	Page 44
Figure III.5	Structure 2,4-D sel de diméthylamine.	Page 50
Figure III.6	Structure développée d'acide 3.4 dichlorophénoxyacétique.	Page 51
Figure III.7	Structure d'acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique.	Page 51
Figure IV.1	Les olives.	Page 55
Figure IV.2	Des noyaux d'olives	Page 55
Figure IV.3	Composition physique de l'olive.	Page 56
Figure IV.4	La poudre de noyaux d'olive	Page 59
Figure IV.5	Spectre UvVisible de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique	Page 61
Figure IV.6	Cuve contenant la solution.	Page 61
Figure IV.7	Graphe Absorbance en fonction de la concentration de 2.4-D.	Page 62
Figure IV.8	Graphe de cinétique d'absorbance de 2,4-D sur charbon Actif.	Page 63
Figure IV.9	Absorbance de 2.4-D en fonction du temps.	Page 64
Figure IV.10	La concentration réelle de la solution d'eau contaminée par le 2.4-D.	Page 65
Figure V.11	La courbe du rendement d'adsorption de 2.4-D sur charbon actif.	Page 66
Figure V.12	Histogramme de rendement d'adsorption de 2,4-D	Page 67

LISTE DES ABREVIATIONS

CA	Charbon actif en poudre.
CAG	Charbon actif en grain.
CAP	Charbon actif en poudre.
EAC	Charbon actif extrudé.
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée.
COV	Composés organiques volatils.
CU	Le coefficient d'uniformité.
NOS	Noyaux d'olives.
NNS	Noyaux de nèfles.
NAS	Noyaux d'abricots.
2,4-D	L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique.
Ph	Le Potentiel hydrogène.
Abs	Absorbance.
CIRC	Le Centre international de recherche contre le cancer.
U.S.A	Les états unis.
HRAC	Herbicide Resistance Action Committee.
UV	Ultra-violet.
ADN	L'acide désoxyribonucléique.
3,4-D	L'acide 3,4-dichlorophénoxyacétique.
2,4,5-T	L'acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique.

Introduction Générale

Avec la croissance de la population, de la science et de la technologie, notre monde atteint de nouveaux horizons pour conserver l'environnement mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut. La pollution de l'eau est devenue une préoccupation importante. Elle connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole. De ce fait, un vaste sujet d'études pour réduire cette pollution sera abordé pour un traitement curatif approprié dans les effluents si nécessaire.

Des solutions techniques existent actuellement pour conserver une bonne qualité des eaux de surface : stations d'épuration employant des boues activées, filtres à charbon, etc. Cependant la demande en eau ne fait que s'accroître et les normes internationales, en particulier européennes, deviennent de plus en plus drastiques quant à la qualité des rejets. Sont tous particulièrement visés les effluents issus des activités industrielles.

Il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques pour traiter et purifier des effluents pollués tel que la coagulation, la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire et l'adsorption etc.... Parmi les multiples procédés d'épuration des eaux polluées qui précèdent, suivent ou suppléent l'épuration biologique, certains utilisent le charbon actif, principalement comme adsorbant. Les charbons actifs synthétisés, à partir des résidus d'agriculture ont été largement utilisés comme adsorbant pour traiter les effluents pollués en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption.

Le thème de ce sujet porte sur l'étude détaillée des phénomènes d'adsorption d'un polluant organique persistant sur un charbon actif. Le choix s'est porté sur le charbon actif végétal préparé à base des noyaux d'olive. Nous essayons d'utiliser le stock de brut en matière végétale qui constitue une source significative de déchets agricoles, spécialement les noyaux d'olives qui se trouvent en quantité et qualité différente et abondante en Algérie. Cette technique a pour but de traiter et purifier les eaux résiduaires des contaminants organiques, aussi pour des raisons de faciliter l'analyse et d'économiser le coût de traitement. Ainsi que valoriser le pouvoir adsorbant du charbon vis-à-vis des polluants organiques.

Ce mémoire comporte quatre chapitres: dans le premier chapitre nous donnons des généralités sur les charbons actifs notamment ceux de source végétale. Les précurseurs les plus utilisés pour la fabrication de ce dernier, les raisons et l'ampleur de leur présence dans l'environnement. Leurs impacts et applications sur l'eau ainsi que quelques procédés d'activation.

Le deuxième chapitre: est consacré à une présentation des généralités sur l'adsorption essentiellement les différents paramètres influents sur l'adsorption, les classes et les modèles les plus utilisés pour la description de ce phénomène.

Le troisième chapitre: porte sur une étude bibliographique sur le contaminant d'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (noté aussi 2,4-D). Nous essayons de présenter un détail sur l'origine, les propriétés physico-chimiques, la toxicité et leur réactions. Subséquemment les méthodes d'analyse et les techniques de traitement.

Dans le quatrième chapitre: nous présentons la procédure expérimentale et les protocoles mise en place au cours de cette étude d'adsorption sur charbon actif végétale et les différents résultats obtenus ainsi que leurs discussions.

Une conclusion générale et des suggestions et recommandations pour une éventuelle amélioration et continuation du travail sont données en dernier.

Chapitre I

Charbon Actif

Introduction :

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

I. Définition :

Les charbons actifs sont des matériaux solides résistants aux hautes températures avec des capacités d'adsorptions qui sont définies par leurs volumes poreux et les groupes fonctionnels, principalement oxygénés, qui se trouvent à leurs surfaces. Les charbons actifs sont les plus anciens adsorbants fabriqués industriellement parce qu'ils sont les adsorbants à très large spectre d'utilisation, la plupart des molécules organiques surtout les plus lourds se fixent à leurs surfaces comme les composés aromatiques des hydrocarbures. Par contre les plus mal fixées étant les molécules les plus courtes, c'est-à-dire qui contiennent moins de trois atomes de carbone (exemple : alcool simple) [1]. Les charbons actifs peuvent être produits à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone organique d'origine végétale (bois, charbon, noix de coco, noyaux de dattes, noyaux d'olive, margarine... etc.), ou animale (laine, verrues...) et parfois aussi à partir des résidus pétroliers et des matériaux de faible pourcentage en matière inorganiques, après un traitement convenable par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés. Ils sont composés de micro cristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. Ils sont fréquemment utilisés pour la purification des eaux potables ceci par élimination de plusieurs types de contaminants, aussi en médecine, ils sont considérés comme étant des bons désinfectants. Ressèmblement ils sont trouvés utiles pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, autres avantages des charbons actifs sont fournis dans la désodorisation comme des éliminateurs des odeurs.



Figure I. 1 : Charbon actif

II. Historique :

L'exploitation des propriétés filtrantes du charbon de bois pour la purification et en médecine débute avec les égyptiens en l'an 1500 avant Jésus Christ. Quant aux anciens hindous, ils filtraient déjà leur eau avec des charbons pour la rendre potable. L'industrialisation du charbon actif proprement dit commence au début du XXème siècle pour répondre aux besoins des raffineries de sucre. Le charbon actif est alors utilisé comme décolorant. La production des charbons actifs s'intensifie pendant la première guerre mondiale en raison de la prolifération des gaz toxiques et du développement des masques à gaz.

Aujourd'hui, la production mondiale annuelle en charbons actifs atteint 420000 tonnes. Le faible coût des charbons actifs et son caractère non sélectif leur assurent une place importante sur le marché des adsorbants, en dépit de l'apparition récente des nombreux concurrents décrits précédemment et en particulier des zéolites, les principales rivales des charbons actifs qui présentent les mêmes propriétés que les charbons actifs en termes de conductivité et de résistance à la chaleur avec une répartition de taille de pores très étroite.

III. Types de charbons actifs :

Plus de 100 types de charbons actifs ont été classés selon leurs préparations et leurs modes d'emplois, les plus connus sont largement utilisés dans les domaines d'applications sont les suivant :

1. Charbon actif en poudre (CAP)
2. Charbon actif en grain (CAG)
3. Charbon actif extrudé (EAC)
4. Charbon actif végétal le Bichotan
5. Charbon actif lavé à l'acide de grande pureté
6. Charbons imprégnés avec une grande variété de produits

III.1. Charbon actif en poudre (CAP):

Le charbon en poudre se présente sous forme de particules de dimensions comprises entre 10 et 50 mm et est le plus souvent utilisé en combinaison avec les traitements de clarification. Introduit en continu dans l'eau avec les réactifs de flocculation, il se trouve inséré dans les flocs et est ensuite extrait de l'eau avec eux (boues).

III.1.a. Avantages :

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

III.1.b. Inconvénients :

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



Figure I. 2 : Charbon actif en poudre

III.1.c. Utilisation du charbon actif en poudre (CAP) :

1. Le charbon actif en poudre est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents floculant. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau.
2. Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification

III.2. Charbon actif en granulé (CAG) :

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

granulés de charbon actifs varient considérablement selon les produits. Il faut tenir compte des paramètres suivants lors du choix du charbon actif.

Forme	<i>Extrudé, broyé</i>	
Taille des grains	<i>0,25- 3 mm</i>	<i>1,4-2,2mm</i>
Friabilité 750	<i>10-50%</i>	<i>20-100%</i>
Densité	<i>0,20-0,55</i>	
Surface spécifique	<i>500-1300 m².g⁻¹</i>	
% de cendres	<i>4-12</i>	

Tableau I.1 : Paramètre de caractérisation du charbon actif granulé [3]



Figure I.3 : Charbon actif en grain.

III.2.a. Avantages du charbon actif granulé :

- La durée de vie du charbon actif granulé dépend de l'abattement de la matière organique et du lissage des points de pesticide. Le choix du type de charbon actif est également déterminant sur le rendement de l'élimination.
- Le charbon actif granulé a une capacité d'adsorber une partie de presque toutes les vapeurs.
- Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants.
- Il retient un grand nombre de substances chimiques en même temps.
- Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité.
- Il est inerte et on peut l'utiliser en toute sécurité.
- Il est facilement disponible et de bon marché.

III.2.b. Inconvénients du charbon actif granulé :

- Durée de vie limitée.
- Préfiltration : Les carburants dissous et matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon, nécessitant un prétraitement dans la plupart des cas.
- Coût : Le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé

plus cher que le stripping pour des concentrations élevées de contaminants.

- Déchets dangereux : tout le charbon doit être finalement jeté, puisque il ne peut être régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas du tout dans le cas de l'adsorption de métaux ou de résidus d'explosifs. Selon les caractéristiques du charbon épuisé, il peut être jeté comme déchet dangereux, ce qui augmenterait le coût et responsabilité.

III.2.c. Utilisation du charbon actif granulé :

1. Le charbon actif granulé est utilisé dans des différents types dans le système de traitement des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates.
2. Utilisé pour enlever la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches, les colorants.
3. Le traitement au charbon actif granulé est reconnu comme étant le procédé le plus efficace contre les goûts et les odeurs. Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée.
4. Il est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique sous forme de carbone dissous.

III.3.Charbon actif extrude :

Il est différent dans sa fabrication par rapport au charbon en grain ou en poudre [4]. Il est de formes cylindriques avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm. Le charbon Actif extrudé est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières.



Figure I. 4 : Charbon actif extrude [5].

III.4.Charbon actif végétal le Bichotan :

Au Japon, depuis l'époque d'Edo (XVIIe siècle), les hommes utilisent le charbon de bois blanc, dit Binchotan, pour griller les brochettes yakitori (car il ne transmet pas de mauvaises odeurs à la nourriture), pour purifier l'eau et lui apporter des minéraux, mais aussi pour désodoriser et absorber les odeurs



Figure I.5 : Le Bichotan.

Le charbon d'ubamegashi, un chêne très dense qui est cultivé dans la région de Kishu au sud du pays, est obtenu après carbonisation à petit feu (400°C) d'un morceau de ce bois pendant plusieurs jours. Vient ensuite la phase d'activation :

La porte du four est ouverte et avec l'appel d'air, le bois devenu charbon, entre en combustion (1200°C).

La chaleur intense permet de volatiliser les goudrons créés dans les pores du charbon lors de la phase de carbonisation et ce sont ces pores vides qui vont donner au Binchotan ses capacités d'adsorption.

À y regarder de plus près donc, le charbon Binchotan est criblé de petits trous et poreux. Ces cavités, une fois dans l'eau, absorbent les contaminants en attirant les ions de ces derniers ainsi que les toxines comme la chlorine ou certains métaux lourds (mercure, plomb, cadmium, cuivre).

En plus, tout en absorbant ces impuretés, le charbon relâche des minéraux essentiels à notre bonne santé et forme (calcium, magnésium ou le fer).

III.4.a. Utilisation du charbon actif végétal Binchotan :

Pour diminuer le poids des déchets générés par l'achat de bouteilles en plastique et conjurer la peur des individus de consommer une eau non-pure, non-minérale en se servant au

robinet, il existe des carafes et des gourdes qui intègrent un charbon actif purifiant et minéralisant. Fabriquées par Black Blum, elles sont très pratiques car leur design permet d'accueillir un morceau de charbon sans que ce dernier ne bouge quand on se sert de l'eau.

IV. Propriétés physiques et chimiques des charbons actifs :

Les propriétés des charbons actifs sont en relation directe avec l'origine et la matière de départ par laquelle sais former ce charbon. Plusieurs techniques d'analyse sont utilisées pour définir ces propriétés larges et différentielles. Aussi bien les procédés de fabrication des charbons actifs ont leurs attribuées des propriétés particulières.

IV.1. Propriétés physique :

IV.1.a. Propriétés texturales :

La structure du charbon peut être vue comme un assemblage aléatoire de feuillets plans constitués par des polycycles aromatiques (encore appelés feuillets de graphène). L'espace libre entre ces feuillets constitue la porosité du charbon [6].

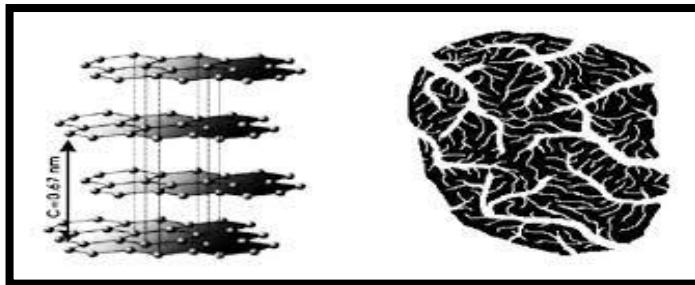


Figure I.6 : Structure chimique du charbon actif et représentation de sa structure [7].

IV.1.b. 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 Figure I.7.

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 [8].

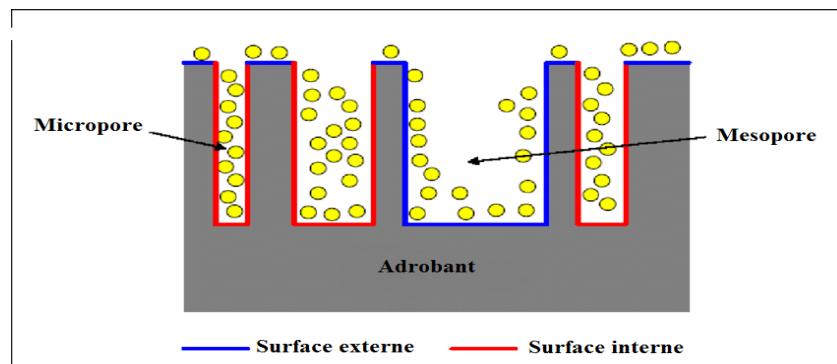


Figure I.7 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

IV.1.c. Structure interne du charbon actif

La structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène. Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (Figure I.9). Le nuage d'électrons π 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 I.8)

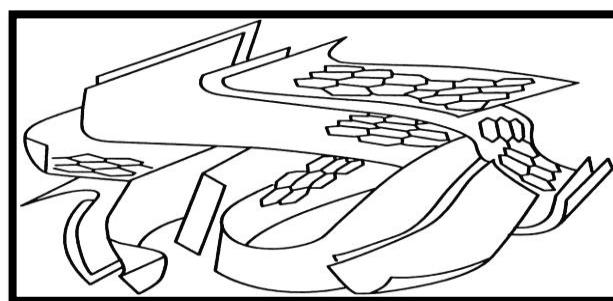


Figure I.8 : Représentation schématique des microstructures du charbon actif [9].

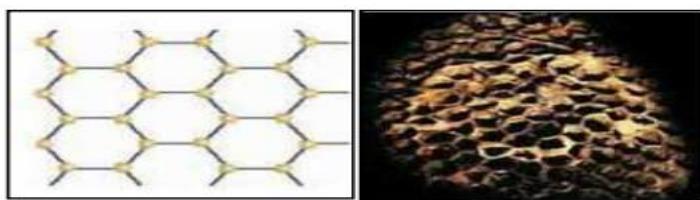


Figure I.9 : Une feuille de graphène.

IV.1.d. 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.10). Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont reparties en 3 groupes :

- les micropores de diamètre inférieur à 2 nm
- les mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm
- les macropores de diamètre supérieur à 50 nm.

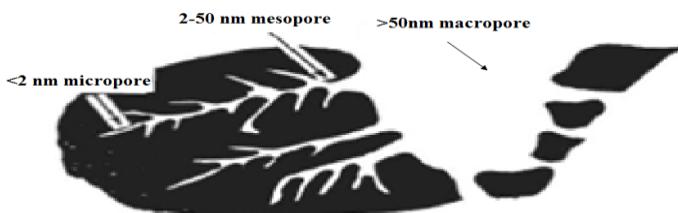


Figure I.10 : Représentation schématique des différents types de pores.

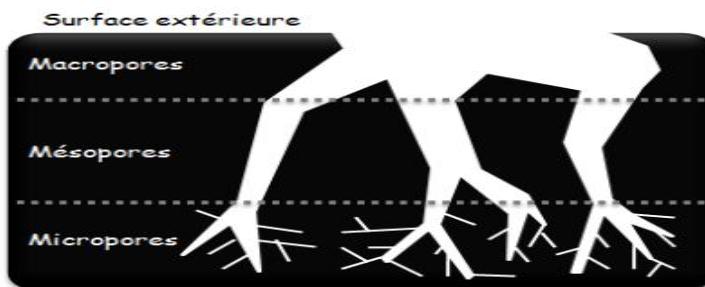


Figure I.11 : Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif obtenu par activation chimique.

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 mesopores 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 [10].

Macropores : ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å et peut atteindre jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques (0,5 à 2 m²/g) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption.

Mésopores : ils ont un rayon compris entre 18-20 Å et 500-1000 Å. Leurs surfaces spécifiques (25 à 75 m²/g) 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. Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbats vers les micropores.

Micropores : ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95%). 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.

Concernant le pouvoir adsorbant du charbon actif, il a été clairement établi que la porosité peut limiter les capacités de ce matériau vis-à-vis des molécules complexes, principalement celles à haut poids moléculaire. Ce qui va contrôler la vitesse de diffusion des substrats à l'intérieur des particules du charbon actif.

IV.1.e. La dureté :

Elle informe sur la résistance du matériau. C'est un facteur important pour le dimensionnement du système de traitement et sa durée de vie. Il permet d'évaluer la formation de poussières fines nuisibles au fonctionnement des installations et indique si l'intégrité physique du CAP est maintenue lors d'un rétro lavage. Il dépend de la matière première et du niveau d'activation [11].

IV.1.f. La granulométrie :

C'est la mesure de la dimension des grains du charbon actif. Il est bien évident que tous les grains d'une certaine qualité de charbon actif n'ont pas la même dimension. Ainsi, il est indispensable de faire l'étude statistique des dimensions des grains du charbon.

La granulométrie consiste à peser un échantillon après séchage, ensuite par tamisage sur un empilement de tamis normalisés. On note le poids des matériaux qui ont traversé chaque tamis dont la maille est inférieure à la maille du tamis considéré, on exprime ce poids en pourcentage du poids de matériaux utilisés pour l'analyse, on trace ensuite la courbe représentant ces pourcentages en fonction des tailles de mailles de chaque tamis [12].

On appellera taille effective la taille correspondant au pourcentage de 10 sur la courbe, (Figure I.12), c'est-à-dire la taille de particules pour 10% de l'échantillon se trouve au-dessous de cette dimension [13]

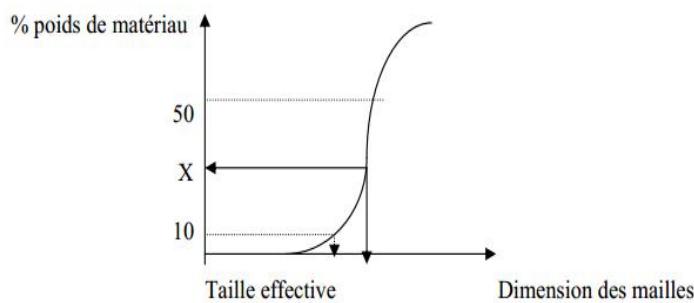


Figure I.12 : Courbe de granulométrie.

IV.1.g. Coefficient d'uniformité :

C'est le rapport entre la taille correspondant au pourcentage de 50 et celle correspondant au pourcentage de 10 (déterminés à partir de la courbe granulométrique). C'est un paramètre utilisé surtout pour les charbons des grains.

$$CU = (\text{Taille de } 50\%) / (\text{Taille de } 10\%)$$

Plus le coefficient d'uniformité est élevé et plus les fronts d'adsorption se rapprocheront de leur allure théorique. On utilise habituellement des charbons ayant des coefficients d'uniformité de l'ordre de 1,6 [14].

IV.1.h. Humidité et teneur en cendres :

Ces deux paramètres sont également importants lorsqu'il s'agit de sélectionner un charbon actif. A la livraison, l'humidité doit être inférieure à 5% tandis que la teneur en cendres ne doit pas dépasser 10% sinon le pH risque d'atteindre des valeurs élevées et de causer la précipitation des carbonates de l'eau sur le charbon. Ceci entraîne évidemment une baisse de la capacité d'adsorption [14].

IV.2. Propriétés chimiques :

IV.2.a. Composition global 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.

IV.2.b. Fonctions de surface du charbon actif :

L'hétérogénéité chimique du charbon actif est donc principalement associée aux différentes fonctions de surface, surtout les groupements oxygénés, qui lui confèrent son caractère acido-basique et déterminent, selon l'environnement (pH de la solution) sa charge électrique [15].

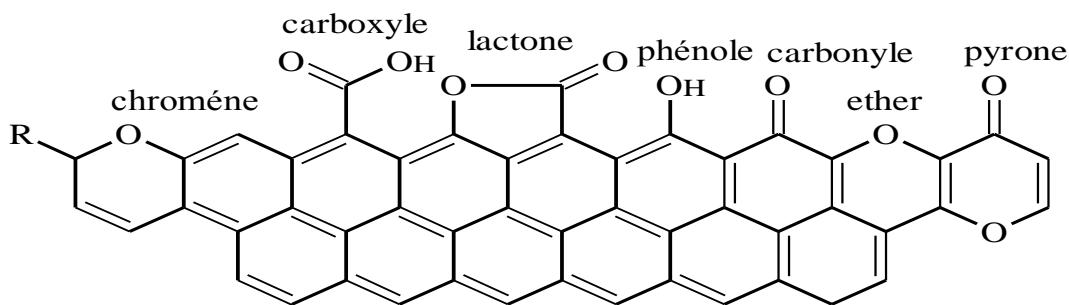


Figure I.13 : Exemples de fonctions oxygénées présentes sur la surface d'un charbon actif [16].

V. Procédés de fabrication du charbon actif :

V.1. Pyrolyse :

La pyrolyse est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte, de manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils (liquides et gazeux). Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation. Pour bien connaître la pyrolyse, nous entreprenons réaliser une étude systématique de notre produit obtenu dans des conditions bien définies. Les connaissances ainsi acquises seront consacrées, à posteriori, à une application centrée sur l'optimisation de la pyrolyse, c'est-à-dire, le développement des techniques qui permettent de contrôler les différentes transformations depuis le matériau original jusqu'au produit final élaboré. Dans l'étude de la pyrolyse, il existe une série de facteurs externes (Tableau I.2) qui vont influencer le processus de pyrolyse ainsi que d'autres qui dépendent uniquement de la nature du matériau de départ.

Variables externes (propres à toutes les pyrolyses)	Variables internes (propres au matériau)
Vitesse de chauffage (°C/min) Température final (°C) Temps de résidence (h ou min)	Décomposition thermique des composant chimiques (°C) Conductivité thermique (j m ⁻¹ s ⁻¹ c ⁻¹) : taille de particule Traitements préalables réalisés dans le matériau original

Tableau I.2 : Facteur ayant une influence sur le processus de pyrolyse.

Le produit d'une pyrolyse est fortement influencé par la vitesse de chauffage et par la température finale pour des vitesses de chauffage douces on obtient, en général, peu des composés volatils et on retient, dans une certaine mesure, la structure originale [17]. Le contraire est observé à mesure que la vitesse de chauffage augmente. La température finale détermine la perte de masse [18] et l'aspect de la surface du charbon. Pour déterminer la température finale idéale, on tient compte des trois paramètres suivants :

1. Il existe une température de pyrolyse pour chaque matériau à partir de laquelle le rendement (ci-dessous) reste constant.

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{\text{masse initiale} - (\text{masse initiale} - \text{masse finale})}{\text{masse initiale}} \times 100$$

2. La température finale minimale pour des matériaux végétaux est donnée par la température à laquelle se forment les couches poly aromatiques.

3. Le volume du produit présente une microporosité maximale à une température fixe, mais différente pour chaque matériau [18,19]. La valeur de la conductivité thermique est directement liée à la taille de la particule. 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.

En dernier lieu, on peut encore signaler le traitement préalable du matériel de départ. Il s'agit du changement de la composition de la surface initiale par une solution aqueuse, d'un réactif chimique (traitement en solution) ou par un traitement gazeux en chauffant à des températures pas trop élevées (traitement sec).

Ces traitements se font dans le but de modifier la composition superficielle. Par cette manipulation, les paramètres qui vont jouer un rôle dans la pyrolyse seront également

modifiés [20]. 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.

Pour finir, la carbonisation est un processus durant lequel les matériaux de départ vont être modifiés [18] comme suit :

1. Enrichissement du carbone et perte des composés volatils.
2. Développement de la porosité interne ou de l'espace, résultant de la perte des volatiles.
3. Association croisée progressive du matériau enrichi en carbone et de cette manière créer un solide rigide.
4. Une tendance vers la graphitisation en deux dimensions avec l'incrément de la température et logiquement vers la fermeture de la porosité initiale.

V.2.L'activation

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation [21]. Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques. Le procédé d'activation qui utilise la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou l'oxygène correspond à la méthode physique. Elle consiste en une gazéification du matériau carbonisé au moyen du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau [22, 21]. La nature de l'agent d'activation influence la distribution poreuse du matériau par exemple, l'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant, favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges [23], et la formation des groupements fonctionnels de surface généralement oxydées qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées [24, 25].

En générale l'activation physique a été opérée à une température élevée et à un temps d'activation très longue [26]. Par ailleurs, lors de l'activation chimique, la carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément. L'utilisation d'agents oxydants (tels que l'acide phosphorique (H_3PO_4), le chlorure de Zinc ($ZnCl_2$) ou l'acide sulfurique (H_2SO_4) influe sur la décomposition pyrolytique, en jouant le rôle d'agent déshydratant [21]. Les conditions d'activation (température, durée, agent d'activation) influent fortement la structure du produit final. En effet, les agents oxydants chimiques inhibent la formation de goudron et la production de composés volatils (méthanol, acide acétique, etc....), conduisant ainsi à un meilleur rendement [27].

Dans l'activation chimique la carbonisation et l'activation sont normalement réalisées à des températures plus basses. La figure I.14 représente le processus de la production du charbon actif. Le produit qui va résulter est un produit possédant un ensemble de paramètres au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (Types de fonctions organiques présents à la surface). Ils sont essentiels dans le processus d'adsorption.

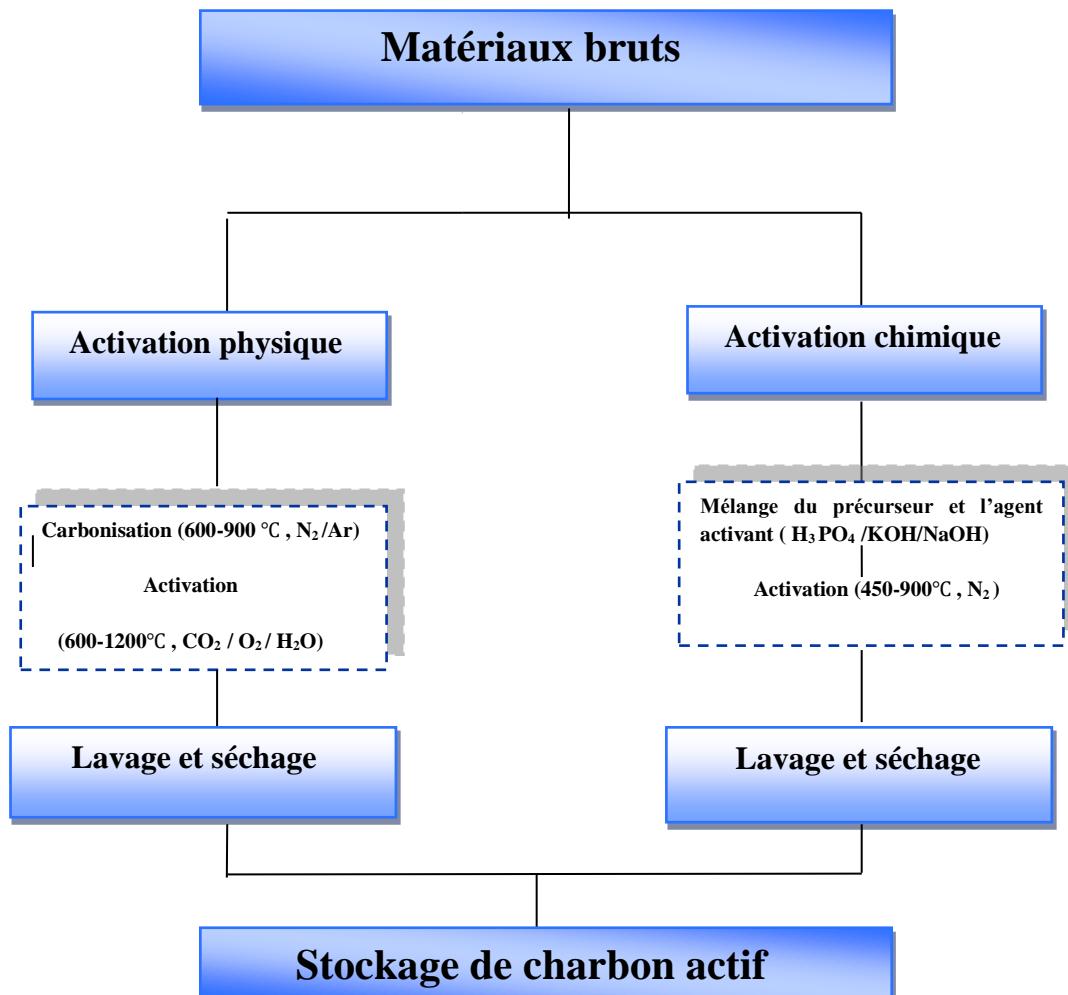
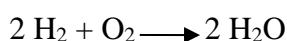
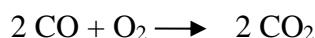
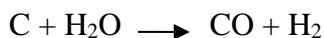


Figure I.14 : Diagramme schématique de processus de la production de charbon actif [26].

V.2.a. L'activation physique :

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



Le contrôle de la température est un paramètre important car au-dessus de 1000°C, la réaction engendre une dégradation du matériau. En revanche, en dessous de 800°C la réaction est trop lente ou incomplète et donc économiquement inintéressante. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine [28].

V.2.b. L'activation chimique :

Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique est classiquement réalisée simultanément avec l'étape de carbonisation en présence de catalyseurs d'oxydation tels que l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, le sulfure de potassium, le chlorure de zinc, des sels de cuivre ou la potasse [29]. Le matériau brut est imprégné d'un de ces agents chimiques puis chauffé sous atmosphère inerte entre 400°C et 600°C. La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. Les revues portant sur cette voie d'activation montrent que la taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [29 ,30]. De plus, ces charbons actifs présentent une structure poreuse ouverte (les pores débouchent à la surface du grain), idéale pour l'adsorption de grosses molécules. Néanmoins, les charbons activés chimiquement gardent généralement des traces de l'agent responsable de l'oxydation de surface (phosphore, soufre, zinc, cuivre, potassium).

VI. Comportement du charbon actif en solution aqueuse :

En milieu aqueux, les fonctions de surface sont responsables du caractère amphotère des charbons actifs, car la surface peut développer, soit des charges positives, soit des charges négatives en fonction du pH figure I.15. Alors que les charges négatives sont portées par des

fonctions acides déprotonées en milieu basique, on note qu'il y a deux sources principales de charges positives :

Les fonctions oxygénées ou azotées de nature basique initialement et la formation de complexes donneur-accepteur d'électrons des plans graphitiques qui agissent comme des bases de Lewis.

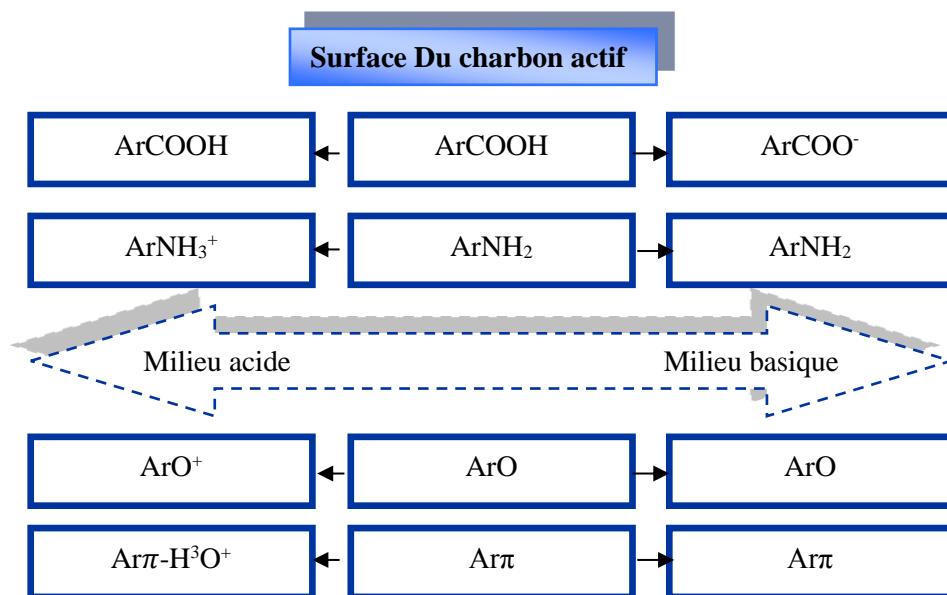


Figure I.15 : Représentation schématique des fonctions de surface du charbon actif en phase aqueuse [31].

VII. Préparation de charbons actifs :

En littérature, il existe plusieurs méthodes de préparation des charbons actifs, physique et chimique. La synthèse des charbons actifs à partir des résidus de l'agriculture par la méthode d'activation chimique a fait l'objet de nombreuses études [32,33]. Le choix de l'activation chimique vient de fait que la préparation du charbon actif se fait à basse température et un coût d'activation moindre. En plus, ce procédé permet d'atteindre des charbons actifs de bonne qualité avec une structure poreuse très importante et de grande surface spécifique [34]. Pour notre pays, il est très important de penser à valoriser ces résidus de l'agriculture pour préparer des charbons actifs très utiles dans le traitement des eaux. L'objectif de cette étude consiste en la préparation des charbons actifs à partir de déchets de la l'agriculture afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile. Les agents activant utilisés sont un sel ($ZnCl_2$), un acide (H_3PO_4) et une base ($NaOH$). Donc cette étude présente un intérêt double. Tout d'abord, il s'agit de

préparer des charbons actifs (valoriser les résidus de l'agriculture en les utilisant comme précurseur). En second lieu, d'utiliser ces charbons dans le traitement des eaux.

VII.1. Purification :

Les noyaux d'olives, de nèfles et d'abricots ont été lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à la disparition de l'odeur et l'obtention d'une eau de rinçage claire. Les noyaux ont été séchés pendant 24 heures à une température de 110 °C dans une étuve. Ensuite les noyaux ont été broyés et tamisés pour obtenir une poudre, puis lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les impuretés (la poussière et des substances hydrosolubles) puis séchés à 110°C pendant 24 h avant de subir une activation.

VII.2. L'activation :

Tous les noyaux ont été activés par le sel ($ZnCl_2$) avec la même procédure, même chose pour l'activation avec l'acide (H_3P0_4) et la base (NaOH).

VII.2.a. Activation avec le chlorure de zinc :

Le chlorure de zinc a été cité plusieurs fois en littérature pour l'activation des charbons [35-37]. Pour l'activation avec $ZnCl_2$, 20 g de chaque échantillon brut ont été dispersés dans 250mL d'une solution de chlorure de zinc une fois molaire (1M) Le temps de contact initialement fixé à 5 heures est déterminé à partir de l'instant où la température de la suspension atteint 85°C. On augmente la température du mélange jusqu'à 100 °C pendant un quart d'heure. Le mélange est mis à l'étuve pendant 24 h à 110 °C. 20 g de chaque échantillon activé par $ZnCl_2$ sont mis dans un four à calcination, sous flux d'azote à 600 °C pendant une heure (1 h). Le produit obtenu est lavé avec de l'eau froide plusieurs fois sous agitation pendant 15 minutes. Il est ensuite mélangé avec 250mL d'une solution d'acide chlorhydrique trois fois molaire (3 M) et mis sous agitation pendant 10 min, centrifuger, séparer du surnageant. La même opération est répétée pendant deux heures (2 h). Ce temps écoulé, le produit est lavé avec de l'eau chaude sous agitation pendant un quart d'heure (15 min), puis avec de l'eau froide et mis sous agitation 15 min également. Les produits sont ensuite séchés à 110 °C, broyés, puis tamisés et conservés à l'abri de toutes les contaminations. Les échantillons obtenus sont notés : noyaux d'olives (NOS), noyaux de nèfles (NNS) et noyaux d'abricots (NAS).

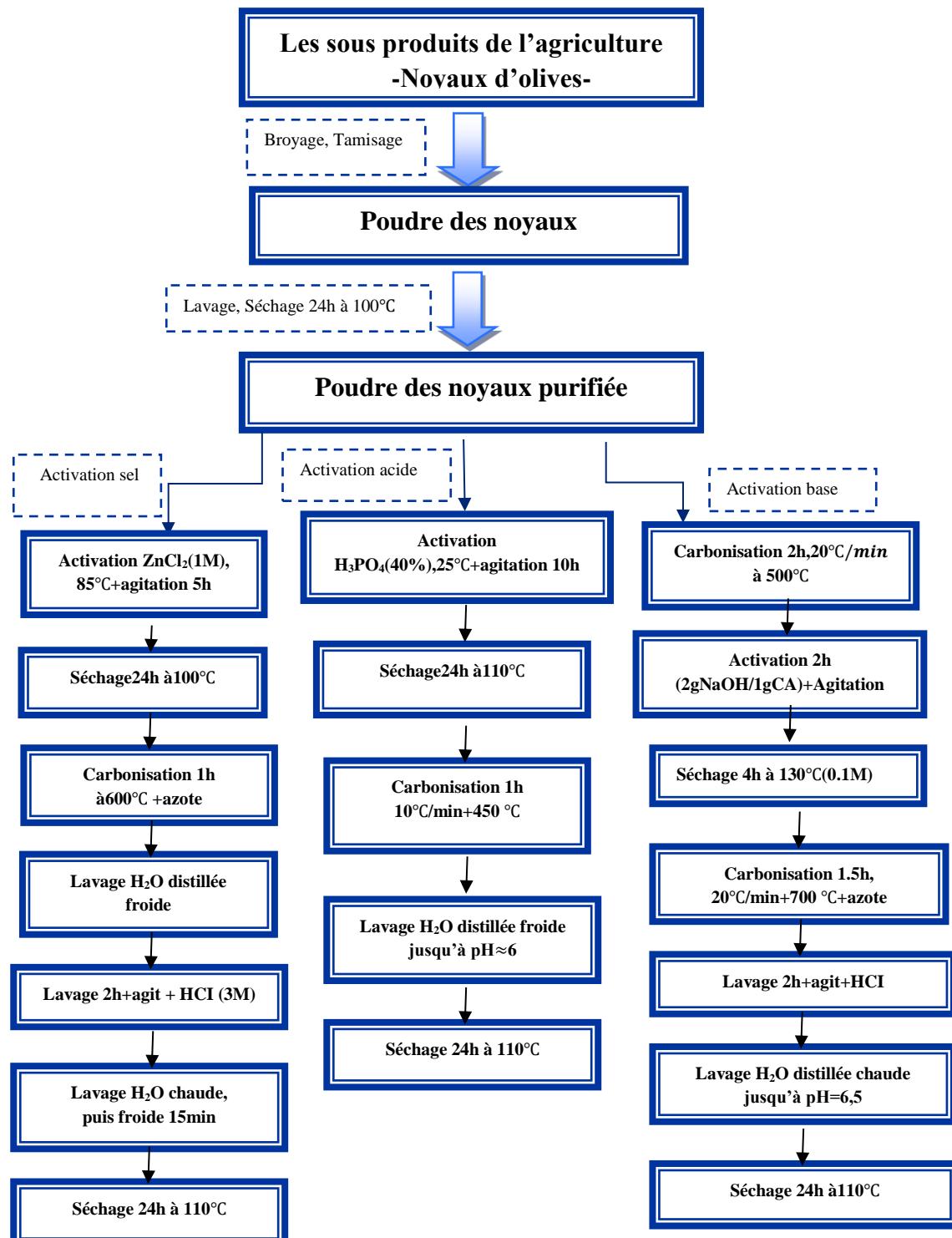


Figure I.16 : Procédé d'activation de noyaux d'olive.

VIII. Principales applications du charbon actif :

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines :

- 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 [38].
- 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 Batana, 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.
- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales...).
- 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



Ainsi, on effectue la déchloration d'une eau ayant subi un traitement de chloration par excès. Enfin, 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.

VIII.1. En médecine :

Il a été utilisé en tant que chélateur dans un grand nombre d'intoxications, toutefois les indications ont été très restreintes, principalement en raison des délais de prise en charge : le charbon activé cesse d'être utile au-delà de 3-4 heures après l'intoxication

1. Epuration digestive .
2. Abaissement du taux de cholestérol total et du taux des LDL [39].
3. Diarrhées, le charbon actif étant un constipant ou anti diarrhéique.
4. Aigreurs d'estomac, aérophagies, flatulences.

ainsi que, dans les cas de gastro-entérites, de gastralgies, dans les états d'infection de l'intestin accompagnés de constipation, de borborygme et de fermentation intestinale certains vont même l'utiliser, en tant que cataplasme (mélangé avec de l'eau) pour tenter de contrer, juste après la morsure, les effets d'un venin de serpents, de piqûres d'hyménoptères.

Une autre application du charbon végétal que tout le monde connaît est le comprimé Norit. Il est destiné au traitement anti-diarrhéique résultant d'un empoisonnement ou d'une diarrhée aiguë.



Figure I.17 : Médicament en comprimé anti-diarrhéique.

VIII.2. Industrie :

1. Extraction de l'or des minéraux (fixation sur le charbon actif).
2. Stockage de l'hydrogène (nano fibres de charbon actif ou de dérivés du charbon).
3. Balais (frotteurs) dans les générateurs et moteurs (utilisation de plus en plus rare).
4. Super condensateurs.
5. Utilisé comme Tamis moléculaire adsorbant dans les adsorbeurs par inversion de pression (PSA) notamment dans les générateurs d'azote industriels [40].

VIII.3.Dentifrice au charbon :

Ne pas en abuser l'utilisation de charbon actif pour blanchir les dents de façon naturelle peut provoquer, sur le long terme, une perte d'email, une décoloration, ainsi que des taches sur les dents et sur la langue.

Parmi les nouvelles tendances de produits faits maison, le charbon actif a pris une place importante dans le domaine des dentifrices. Sous forme de poudre ou de pâte, il est frotté sur les dents pour les blanchir plus rapidement et plus naturellement que les dentifrices ordinaires.



Figure I.18 : Dentifrice au charbon.

En effet, lorsqu'il est utilisé pour éliminer, par exemple, les polluants de l'air, le charbon actif agit en absorbant les toxines sur une surface poreuse. Sur les dents, il serait tout aussi efficace, aux dires de ses adeptes, pour détoxifier et blanchir l'email. Pourtant, son utilisation n'est pas sans dangers et peut provoquer des dommages irréversibles. Plusieurs cas de perte d'email, ainsi que de taches sur les dents et sur la langue, ont été rapportés, expliquent les experts de Hello Giggles.

VIII.3.a. Dommages et décolorations sur les dents :

Le charbon n'est pas en soi un risque pour la santé, mais la nature abrasive de sa poudre peut endommager l'email, une des parties les plus importantes de dents. Contrairement à d'autres zones de votre corps, comme la peau ou les os, l'email n'a pas de cellules vivantes et ne peut se réparer ou se régénérer. Une fois abîmées, vos dents sont sujettes à d'importants dommages et décolorations.

Les premières études menées à ce sujet concluent à un manque de données cliniques et de laboratoire pour prouver une quelconque innocuité ou efficacité du charbon en tant que dentifrice. En attendant que d'autres travaux soient réalisés, la prudence est de mise. Choisissez une poudre très fine, et ne l'utilisez pas plus qu'une fois par mois.

VIII.4. Le charbon actif, champion de la détox :

A base de son action, c'est un formidable adsorbant que ce soit pour le ventre et l'absorption des gaz, ou pour la peau, utilisé à bon escient. Le charbon actif végétal est efficace pour purifier, dépolluer et dégonfler à savoir l'effet des toxiques et des poisons.

VIII.5. Agroalimentaire :

1. La décoloration : des édulcorants (glucose, saccharose, et dérivés de l'industrie de l'amidon), des acides organiques issus de procédés fermentaires, des acides aminés et des vitamines. Mais il est aussi autorisé comme colorant dans l'alimentation biologique [41] sous le nom E153.
2. La purification des huiles végétales et animales par l'élimination des PAH, l'abattement de toxines dans les jus de fruits, la production d'eau "ingrédient" pour tout type de produit alimentaire.
3. Alimentation animale : pour l'élimination de certaines mycotoxines [42].

VIII.5.a. Raffinage de la canne à sucre :

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

VIII.6. En chimie :

1. Décoloration des eaux : eau potable et autres liquides alimentaires (bière, boissons gazeuses, etc.). Le chlore des oxydants chlorés (chlore : Cl_2 ; acide hypochloreux : HClO ; hypochlorite : ClO^-) est réduit en chlorures (Cl^-) par une action catalytique
2. Traitement des effluents liquides [43]
3. Hygiène industrielle : support de prélèvement pour polluants dans l'air (molécules carbonées principalement) détachage des vins blancs, comme le Champagne produit à partir de pinot noir (raisin noir à jus blanc) : les pigments de la peau du raisin, qui peuvent colorer le jus, sont absorbés par un charbon activé chimiquement et exempt de fer afin d'éviter la casse ferrique du vin. Un traitement à la bentonite-caséine a le même effet.

4. Décoloration du sucre et décaféination du café avec de l'eau.
5. Stockage de l'hydrogène (nano fibres de charbon actif ou de dérivés du charbon) support pour métaux catalytiques ultra divisés (par exemple : platine ou nickel sur charbon actif).
6. L'élimination des hydrocarbures dans l'eau.

VIII.7. Filtration :

- Systèmes de filtration de l'air contaminé notamment dans les abris antiatomiques.
- Décontamination de l'eau potable : le charbon actif retient un grand nombre de composés organiques, tels les pesticides. Cet usage représente 20 % du marché.
- Masques à gaz.
- Filtres à cigarettes.
- Filtres utilisés dans les installations de ventilation en circuit fermé (par exemple, hotte de cuisine)

X. Régénération du charbon actif :

Le charbon actif est un produit relativement coûteux, c'est pourquoi il est très souvent régénéré. Il existe quatre méthodes de régénération :

X.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.

X.2.Régénération thermique :

Cette opération est réalisée par pyrolyse ou en brûlant les matières organiques adsorbées par les charbons actifs. Dans le but d'éviter d'enflammer les charbons, ils sont chauffés aux alentours de 800°C au sein d'une atmosphère contrôlée.

C'est la méthode de régénération la plus largement utilisée et régénère parfaitement les charbons actifs. Cependant elle a quelques désavantages :

Très coûteuse avec l'achat de plusieurs fours, il y a une perte de charbon de l'ordre de 7-10%. L'utilisation de fours électriques réduit ces pertes [14].

X.3.Régénération chimique :

Procédé utilisant un solvant utilisé à une température de 100°C et avec un pH important. L'utilisation de cette méthode réside dans la minimisation des pertes de charbons (environ 1%). Les polluants sont ensuite détruits par incinération [14].

X.4.Régénération biologique :

Bien que le procédé de la régénération biologique soit remis en question, le fait expérimental demeure : en conditions aérobies, les bactéries sont capables de minéraliser la matière organique du charbon [14]

IX. Raisons pour lesquelles le charbon actif est le nouveau super-aliment

Le charbon actif est utilisé actuellement comme étant un super-aliment vue les raisons intéressantes que possède ce matériau. En plus qu'il est connu comme un bon filtre d'eau, plusieurs effets avantageux peuvent donner au charbon actif une place importante dans le marché économique.

- Le charbon actif augmente la concentration d'intelligence.
- Le charbon actif est bon pour la peau et à de possibles effets anti-âge
- Il est plus efficace que les dentifrices blanchissants, adieu la mauvaise haleine
- Il prolonge la durée de conservation des aliments et capte les odeurs.
- Le charbon activé atténue les piqûres d'insecte.
- Le charbon actif réduit les flatulences et les ballonnements, comme il permet de baisser le cholestérol. Il soulage en cas de syndrome du côlon irritable.
- C'est l'indispensable de la trousse de premiers soins.

XI. Conclusion :

Comme nous venons de le voir, de par ses propriétés physico-chimiques particulières, le charbon actif peut jouer différents rôles en traitement des eaux adsorbant. La principale application du charbon actif est la purification. C'est la vaste structure poreuse de la matrice charbonneuse qui assure l'adsorption par le charbon actif des produits contaminants indésirables des liquides et des flux gazeux. En revanche la surface spécifique et la structure poreuse de charbon actif dépendent beaucoup des matières de départ et du mode de traitement. Les noyaux d'olive sont considérés comme un bon précurseur utilisé dans le domaine de fabrication du charbon actif.

Bibliographies

- [1] F.HAMAMOU ; étude de la rétention de l'e et du rose Bengale par du charbon actif ; université Dr.T.MOULAY Saida ; p02. Master 2013.
- [2] Article composition du charbon actif CHEM VIRON.
- [3] C.AYRAL ; élimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif ; université Toulouse ; thèse doctorat ; 2009.
- [4] 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).
- [5] Yahiaoui, Nouara. « Étude de l'adsorption des composés phénoliques des marges d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif ». Thème de magister en chimie de l'Environnement. Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, p. 35, 37, 38, 45, (2012).
- [6] Stüber F, Font J, Fortuny A, Bengoa C, Eftaxias A, Fabregat A. Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater. Topics in Catalysis 33: 3-50, 2005.
- [7] M. Gueye, J. Blin., C. Brunschwig, Etude de synthèse des charbons actifs à partir de biomasse locales par activation chimique avec H₃PO₄, journées scientifiques du 2iE Ouagadougou, 6ème édition, 4-8 avril, 2011.
- [8] 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).
- [9] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli. Active Carbon, New York, (1988).
- [10] 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).
- [11] A.BENARIMA-R.KOUADRI MOULAY Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de coquilles d'œufs, université M.KASDI Ouargla, master 2017.
- [12] N.GHALMI et A. SIFER, " Essais d'adsorption du phénol et du cuivre sur charbon actif valorisé à base de grignon d'olives ". Mémoire d'Ingénierat, Boumerdès, 2006.
- [13] A. MEKARZIA, " Utilisation du charbon actif préparé à partir du marc de café dans le traitement et l'épuration des eaux ". Thèse de Magister. Ecole Nationale Polytechnique, 2000.
- [14] DEGREMONT, " Mémento. Technique de l'eau10. " ème édition copyright, 2005.
- [15] E. Fernandez Ibañez, Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, p.12-16(2002).
- [16] F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, Adv. Colloid Interface Sci, 76, 271, 1998.

- [17] E. Soltes and T. Elder. Pyrolysis, in Organic Chemicals from Biomass. CRC press, Boca Raton, FL, 1981.
- [18] C.E. Byrne and D.C. Nagle. Carbon 35, N°2 (1997) 267-273.
- [19] E. Fernandez, T.A. Centeno, F. Stoeckli. Ads. Sci. & Tech. Vol.19, 8645-53, (2001).
- [20] R.C. Bansal, J.B. Donnet, H.F. Stoeckli. Active Carbon. New York: Dekker, (1988).
- [21] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. Waste Management, 27 1129-1138 (2007).
- [22] N. Syna, M. Valix. Modelling of gold(I) cyanide adsorption based on the properties of activated bagasse. Minerals Engineering, 16 (2003) 421-427.
- [23] K.V. Tomas, T. W. Fileman, J. W. Readman, M. Waldock. Antifouling paint biocides in the UK Coastal environment and potential risks of biological effects, Mar. Pollut. Bull., 42 (2001) 677 – 688.
- [24] L.M. Sun et F. Meunier. Adsorption : aspects théoriques Techniques de l'ingénieur, (2007). J 2 730.
- [25] 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).
- [26] A. Demirbas. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, Journal of Hazardous Materials 167 (2009) 1–9.
- [27] M. Molina- Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, F. Caturla, M.J. Sellès. Development of porosity in combined phosphoric acid-carbon dioxide activation. Carbon, 34 (1996) 457-462.
- [28] A. Ahmadpour, D.D. Do, Carbon, 34, 471, 1996.
- [29] J.M. Dias, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez- Polo, J. Environ. Manage, 85, 833., 2007.
- [30] O. Ioannidou, A. Zabaniotou , Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2007, 11, 1966.
- [31] L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 27, Ed. Radovic LR. Marcel Dekker Inc, New York, p. 227-405, 2000.
- [32] N. El Hannafi, M.A. Boumakhla , T. Berrama, Z. B.endjama. Elimination of phenol by adsorption on activated carbon prepared from the peach cores: modeling and optimization. Desalination 223 (2008) 264-268.
- [33] M. J. Ahmed, S. K. Dhedan. Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. Fluid Phase Equilibria. 317 (2012) 9-14.

- [34] M. Gueye, J. Blin, C. Brunschwing. Etude de la synthèse des charbons actifs à partir de biomasses locales par activation chimique avec H₃PO₄. Journées Scientifiques du 2iE. Campus 2iE Ouagadougou, 6 ème édition 4-8 avril 2011.
- [35] V. Boonamnuayvitaya, S. Sae-ung, W. Tanthapanichakoon. Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. Separation and Purification Technology 42 (2005) 159-168.
- [36] Tzong-Horng Liou. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. Chem. Eng. J. 158 (2010) 129–142.
- [37] Lei Yu, Yong-ming Luo. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. J. of Envi. Chem. Eng. 2 (2014) 220-229.
- [38] Memento technique, 1989 Memento technique de l'eau. 9ème Edition (1989).
- [39] Scientific Opinion on the re-evaluation of vegetable carbon as a food additive (<https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.2903/j.efsa.2012.2592>), Groupe sur les additifs alimentaires et les sources de nutriments ajoutées aux aliments de l'AESA .
- [40] LOURGHI Lamia, Adsorption du furfural issue des rejets liquides de la raffinerie d'Arzew par charbon actif en poudre, Mémoire de Master, 2014.
- [41] Règlement (CE) N°889/2008 (<http://www.ecocert.fr/sites/www.ecocert.fr/files/RCE-889-2008-Mai-2011.pdf>).
- [42] Versini, François., Le charbon de bois activé, Rouge et Vert éditions. Nouvelle édition (2013).
- [43] F.Delage, “Echaufement des lits de charbon actif lors de l'adsorption de composés organiques volatils: étude expérimentale et modélisation”, PhD thesis, Université de Poitiers, Ecole des Mines de Nantes, France(2000).



Chapitre II

*Etude sur les phénomènes
d'adsorption*

Introduction :

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd’hui une des technologies les plus importantes, l’adsorption est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l’adsorption pour mieux définir l’importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l’adsorption.

I. L’adsorption :

L’adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide ou gazeuse chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l’adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement des eaux. En effet, l’adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages elle permet l’élimination d’une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d’autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l’odeur. A l’inverse de la précipitation, l’adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [1].

II. Principe :

Le principe de l’adsorption repose sur la propriété qu’ont les solides (adsorbants) de fixer sur leur surface certains gaz ou liquide (adsorbat).

Les interactions entre adsorbant et adsorbat sont les plus souvent de natures électrostatiques, donc faibles et réversibles. On parle alors de physisorption, par opposition à la chimisorption, phénomène généralement irréversible qui fixe par liaison covalente l’adsorbat à l’adsorbant.

Le transfert des polluants est régi par trois phénomènes physico-chimique l’équilibre thermodynamique entre les deux phases exprime la limite du procédé, la cinétique de l’adsorption et de la compétition entre les différents adsorbats. Plusieurs facteurs vont donc influer sur ces phénomènes.

III. Généralités sur l'adsorption :

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules de liquide ou gaz, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [2]. Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

IV. Types d'adsorption :

La nature des liens entre l'adsorbant et la substance adsorbée, et le grandeur de l'énergie mise en jeu ont permis de distinguer deux types d'adsorption. [3]

IV.1.L'adsorption chimique (ou chimisorption) :

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide provoquent une chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [4,5].

IV.2.L'adsorption physique (ou physisorption) :

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [4]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible) [6]. La physisorption est rapide et réversible.

Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption basse (entre le tiers et la moitié de la chaleur latente de vaporisation)	Chaleur d'adsorption élevée (supérieur à 2 ou 3 fois la chaleur latente de vaporisation)
Faiblement spécifique	Hautement spécifique
Monocouche ou multicouche. Pas de dissociation des espaces adsorbées significative seulement à relativement basse température.	Uniquement monocouche. peut entraîner une dissociation. possible sur une large gamme de température.
Rapide, non activée, réversible, pas de transfert d'électrons bien qu'une polarisation de l'adsorbat soit possible.	Activée, peut être lente et irréversible. transfert d'électrons conduisant à la formation de la liaison entre l'adsorbat et la surface.

Tableau II.1 : Comparaison des phénomènes de physisorption chimisorption.

V. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [7-9] :

- les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique, fonctions superficielles....
- les caractéristiques de l'absorbat : polarité, solubilité, poids et saturation moléculaire...
- les paramètres physiques : température, pH.

V.1. Température :

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ. [10]

V.2. PH :

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur

dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation...). Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH.

Un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles. Le pH conditionne donc la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Ainsi, ce ne sont pas les mêmes éléments de la matrice qui interviendront dans le mécanisme d'adsorption. La majorité des études, montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pKa [11].

V.3. Structure moléculaire de l'adsorbat :

Plus la structure moléculaire des particules à fixées est grande, plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles. Ce qui fait diminuer le nombre des sites libres pour les autres molécules.

V.4. Masse moléculaire de l'adsorbat :

Les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dont la masse moléculaire est élevée, donc leur chance d'être adsorbées est beaucoup plus grande.

V.5. Solubilité :

Plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importants quand la solubilité du composé diminue. D'autres chercheurs, présentent un certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique.

V.6. Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée :

l'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués. Des études importantes ont été entreprises afin de déterminer des relations quantitatives entre la structure moléculaire et les paramètres d'adsorption (capacité d'adsorption, énergie d'interaction) [12].

V.7. Facteurs caractérisant l'adsorbant :

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

V.7.a. La surface spécifique :

La surface spécifique est une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant.

Nature	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1 à 4	0.4 à 0.8
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gel de silice	600 à 800	2 à 5	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1 à 6	0.3 à 0.6

Tableau II.2 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels [13].

V.7.b. La structure de l'adsorbant :

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption. La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante.

V.7.c. La polarité :

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [14,15].

VI. Description du mécanisme d'adsorption :

Le temps que met une substance pour se fixer sur un adsorbant (la cinétique d'adsorption) ne repose pas sur les lois classiques. Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du charbon actif appelé adsorbant. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

Le mécanisme d'adsorption peut être décomposé en quatre étapes :

- 1er étape (la diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection)
- 2ème étape (la diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.
- 3ème étape la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration.
- 4ème étape : l'adsorption dans un micropore [16].

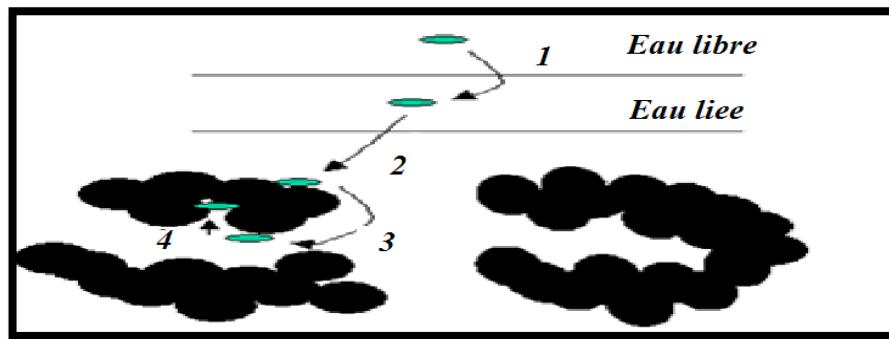


Figure II.1 : Mécanisme d'adsorption en phase aqueuse sur charbon actif.

Le niveau d'activité de l'adsorption est basé sur la concentration de la substance dans l'eau, la température et la polarité de la substance. Une substance polaire est très mal supprimée par le charbon actif, alors qu'une substance non polaire peut être totalement supprimée.

L'adsorption en phase liquide se produit beaucoup plus lentement que celle des gaz ou des vapeurs sur un solide. On peut cependant remarquer que les facteurs qui peuvent augmenter la vitesse d'adsorption sont :

1. La diffusion des molécules vers la surface de l'adsorbant au travers du film liquide.

2. La diffusion des molécules vers la surface de l'adsorbant et l'adsorption sur les sites internes. Dans la plupart des cas, la vitesse est contrôlée par le mécanisme de diffusion.

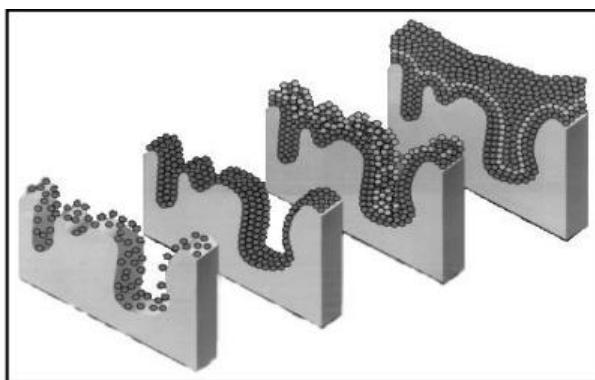


Figure II.2 : Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant [17].

VII. Applications :

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent en plusieurs activités :

- a) Le séchage, purification et désodorisation des gaz ainsi la déshumidification et la désodorisation de l'air [18].
- b) Le raffinage des produits pétroliers.
- c) La catalyse de contact et la récupération des solvants.
- d) La décoloration des liquides.
- e) La chromatographie gazeuse.

VIII. Principaux adsorbants :

Plusieurs matériaux sont utilisés en traitement des eaux pour les techniques de l'adsorption. Il s'agit de produits naturels (terre à foulon). Certains adsorbants ont une origine minérale : argile, bauxite, alumine et gel de silice. Les autres sont d'origine organique (noir animal, charbons végétaux, résine synthétique).

En outre, on distingue cinq grands types d'adsorbants : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées [19].

VIII.1. Argiles :

Le terme 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 [20].

VIII.2. Les zéolithes :

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 , de formule globale $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$ où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés d'un adsorbant. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas $900 \text{ m}^2/\text{g}$ mais, ils présentent une bonne sélectivité [21]

IX.3. L'alumine activée :

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium Al(OH)_3 qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5 \text{ H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ [22]

IX.4. Le gel de silice :

Les gels de silice sont préparés à partir de Si(OH)_4 en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements SiOH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à $800 \text{ m}^2/\text{g}$ [23].

IX.5. Adsorbants à base de polymère :

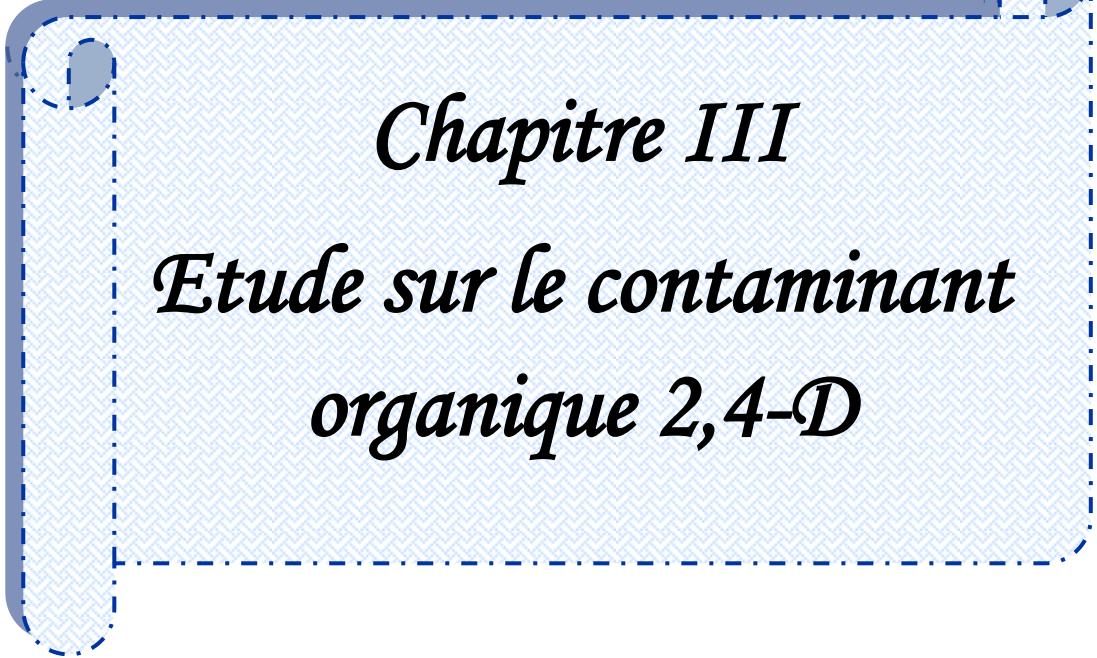
Ce sont pour la plupart des produits en développement qui n'ont actuellement que des applications très spécifiques et peu nombreuses. Le plus répandu est un copolymère du styrène et du divinylbenzène: le polystyrène forme des chaînes reliées entre elles par des ponts de divinylbenzène, ce qui confère une porosité inter-chaînes à la structure. Une caractéristique importante de ces adsorbants est qu'ils sont très hydrophobes. Ces produits peuvent être utilisés tel quel ou subir une carbonisation. On obtient alors des adsorbants voisins des charbons actifs. Si le polymère initial est préparé en fibres, on peut le tisser et obtenir des tissus de charbon actif. Le diamètre de fibre étant de l'ordre de 10 microns, le temps de transfert est beaucoup plus rapide

que pour tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ [24].

Bibliographies

- [1] T.A. Kurniawant, G.Y.S. Chan, W.-H. LO, S. Babel. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*, 366 409-426(2006).
- [2] N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008).
- [3] MOUMENINE Sarah, Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant, mémoire d'ingénieur d'état en chimie, Université Abou Bekr Belkaid – TLEMCEN, 2011.
- [4] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron* 31, 385-427(1980).
- [5] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Teledd, A.C. Moreno-Castilla, *Langmuir* 14, 1880-1886 (1998).
- [6] N. Senesi, Y. Chen, z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin, B. Yaron, Editors, *springerVerlag*, Berlinp. 37-90, (1989).
- [7] A. Boucif, Etude de la co-adsorption de deux pesticides (Diuronet Metribuzine) sur un charbon actif en poudre, Mémoire de magister, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, p. 10(2009).
- [8] M.O. Benabderrahmane Biosorption du plomb sur une biomasse (*Pleurotus Mutilus*), Ingénieur d'état, Ecole Nationale Supérieure technique, p. 2(2006),
- [9] I. Bounour, Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Ingénieur d'Etat, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, p.6(2000).
- [10]LOURGHI Lamia, Adsorption du furfural issue des rejets liquides de la raffinerie d'Arzew par charbon actif en poudre, Mémoire de Master, 2014.
- [11] Gao et coll., 1998 ; Chiou et coll., 1979 ; Karickhoff *et coll.*, 1979 ; Pussemier, 1978
- [12] El M'rabet, 2002 ; Seiber, 1987
- [13] L.M. Sun et F. Meunier. Adsorption : aspects théoriques Techniques de l'ingénieur, J 2 730(2007).
- [14] L. Robert, F. Dardel, Adsorption J 2730, *Traité Génie des procédés*. (1988).
- [15] Degremonts, Memoto-Technique de l'eau, Lavoisier et Documentation. (1989).

- [16] MOUMENINE Sarah, Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant, mémoire d'ingénieur d'état en chimie, Université Abou Bekr Belkaid – TLEMCEN, 2011.
- [17] Khairo, Elimination d'As sur charbon actif, Mémoire Master de l'Université Annaba. 14-20(2010).
- [18] E. Koller, Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNOD. 364- 366 Avril (2005).
- [19] S. MOREAU, " L'adsorption et l'environnement ".ENS, 2003.
- [20] Yahiaoui Nouara. « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des marges d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif ». Thème de magister en chimie de l'environnement. Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, p. 35, 37, 3(2012).
- [21] Fiani, Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif, Modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur, INPG-EMSE. Saint-Etienne. France. (2000).
- [22] Barrer, Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves, Academic Press. 1978.
- [23] Industrial alumina chemicals, ACS Monograph. 184 (1986).
- [24] C. Moreno-castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials, 42, 83, 94. Available online at www.science direct.com (2004).



Chapitre III

*Etude sur le contaminant
organique 2,4-D*

I. L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique :

L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (noté aussi 2,4-D) est un composé organique de formule brute C₈H₆Cl₂O₃. C'est un acide fort qui entre, ainsi que ses sels ou esters, en tant que substance active dans la composition d'herbicides. C'est une molécule active contre les adventices dicotylédones mais inactive contre les graminées, qui peut donc être utilisée comme désherbant sélectif pour traiter le gazon et les céréales par exemple. Elle empêche la chute des fruits et agit comme une hormone de croissance (auxine) sur les plantes qui meurent.

Comme herbicide, le 2,4-D est classé dans la famille des acides phénoxys, eux-mêmes appartenant au groupe O de la classification HRAC des herbicides, celui des herbicides auxiniques (ou auxines de synthèse), dont le site d'action précis n'est pas élucidé [1]. C'est l'un des contaminants de l'eau, des sols, de l'air et des pluies, qu'on retrouve aussi dans l'air intérieur, et adsorbé sur les poussières, sur les moquettes par exemple [2]. C'était un constituant de l'agent orange, herbicide utilisé à large échelle durant la guerre du Viêt Nam.



Figure III.1 : Herbicide 2,4-D.

II. Identification :

Nom UICPA : acide 2,4-dichlorophénoxyacétique

Synonymes : 2,4-D

No CAS : 94-75-7

Apparence sans odeur. Cristaux incolores ou poudre blanche. [3]

III. Propriétés chimiques :

Le 2,4-D est un produit stable. Il forme, en particulier avec les amines, des sels solubles dans l'eau. Il réagit avec les produits oxydants puissants (tels que perchlorates, peroxydes, permanganates, chlorates, nitrates, chlore, fluor), la réaction peut être violente et peut provoquer incendie ou explosions. Il attaque les métaux usuels [4,5].

Formule brute : C₈H₆Cl₂O₃

Masse molaire : 221,037 ± 0,012 g/mol [6].

PK_a : 2,732 [7].

Solubilité : 0,6 g.l⁻¹ (eau, 20 °C).

Masse volumique : 1,416 g.cm⁻³ à 25 °C.

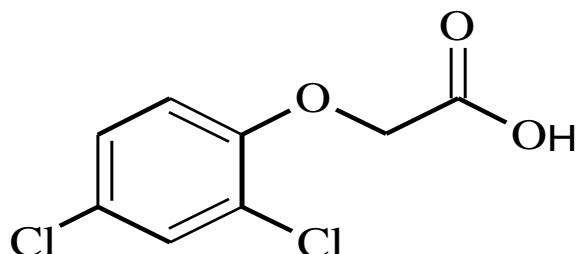


Figure III.2 : Structure développée de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique.

IV. Propriétés physiques :

Le 2,4-D se présente sous forme de poudre cristalline blanche, inodore quand le produit est pur ; la présence d'impuretés phénoliques est responsable d'une coloration jaune et d'une légère odeur phénolique. Le 2,4-D est peu soluble dans l'eau (0,066 g/100 mL à 25 °C) et dans les hydrocarbures (1,1 g/100 mL de n-heptane ; 0,03 g/100 mL d'hexane). Il est soluble dans les solvants organiques : 39 g/100 mL d'acétone, 100 g/100 mL d'éthanol à 95 °C ; 22 g/10mL d'isopropanol, 17 g/100 mL d'acétate d'éthyle), 78,5 g/100 mL de dioxane à 31 °C. Les sels du 2,4-D sont très solubles dans l'eau, les esters sont pratiquement insolubles [8-14].

T° fusion : 140,5°C [15].

T° ébullition : 150°C [15].

Pression de vapeur saturante : 0,0186 mbar à 25°C, 0,53 mbar à 160°C [15].

Le 2,4-D pur se présente sous forme de flocons, de poudre cristalline et de matériau solide. Il est blanc au bronzage clair de couleur et peut être inodore ou avoir un arôme phénolique.

Ce composé est le plus connu et de beaucoup le plus utilisé parmi les auxines de synthèse en 1954 les U.S.A. en ont consommé 12.000 tonnes.

Le 2,4-D est utilisé sous des formes très diverses : acide, sels de sodium, d'amine, acétamide, esters plus ou moins lourds : ester éthylique, ester amylique, ester butyglycol, ester alkyl cyclohexanone.

V. Historique :

C'est un herbicide mis au point durant la Deuxième Guerre mondiale. Cet herbicide a été utilisé comme constituant de l'agent orange, mélange d'herbicides utilisé durant la guerre du Viêt Nam pour faciliter la progression des troupes américaines dans la jungle [16].



Figure III.3 : L'agent orange.

VI. Production et synthèse :

L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique est principalement produit au moyen du procédé de Pokorny [16]. Le 2,4-dichlorophénol réagit avec l'acide chloroacétique dans une solution alcaline à 100°C. Le solvant peut être de l'eau, du toluène, du xylène ou encore du chlorobenzène. Le produit est un mélange de sels et d'esters qui peuvent être convertis en acide à l'aide d'un acide fort. Le produit final est purifié par cristallisation ou par distillation.

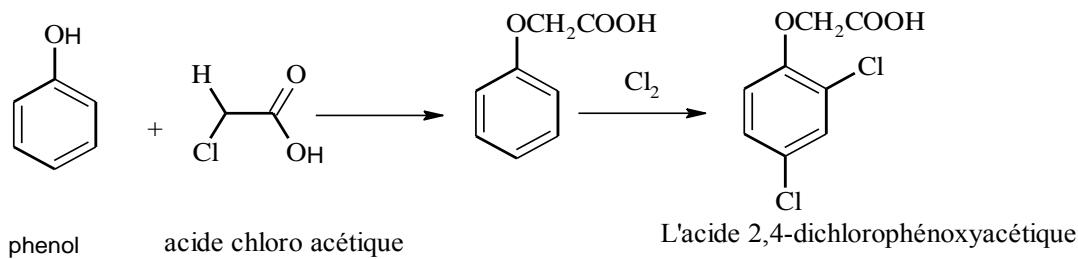


Figure III.4 : Production de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique.

VII. Incendie – Explosion :

Le 2,4-D, ses sels et ses esters ne sont pas des produits inflammables. Mais les spécialités phytopharmaceutiques peuvent renfermer des solvants organiques : les risques d'incendie ou d'explosion dépendent de la nature des solvants utilisés. Si le 2,4-D est impliqué dans un incendie, les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone, les poudres,

l'eau pulvérisée et les mousses. En raison de la toxicité du 2,4-D et des produits émis lors de sa combustion (chlorure d'hydrogène notamment), les intervenants qualifiés seront équipés d'appareils de protection respiratoire isolants autonomes et de combinaisons de protection résistant à ces produits. [17,18]

VIII. Toxicologie :

Il est classifié comme un perturbateur endocrinien ou suspecté de l'être, selon les pays. La Suède, la Norvège et le Danemark l'ont interdit totalement et le Canada seulement dans les espaces verts publics.

Sa toxicité semble la même qu'il soit sous forme d'acide, de sels ou d'esters. Il est, selon Santé Canada, faiblement irritant pour la peau, sans être un sensibilisant cutané (sauf selon une évaluation de la Commission européenne en 2001) sous forme d'ester d'éthyle et d'hexyle (EHE). Il n'irrite sévèrement l'œil que sous sa forme acide.

A dose ingérée élevée (supérieure à la clairance rénale), chez l'animal de laboratoire, le 2,4 D affecte (outre les yeux, le foie et les reins). Les glandes surrénales, les testicules et la thyroïde (y compris quand il est ingéré sous forme de sel ou d'ester), et chez les chiens ces effets apparaissent à une doses moins élevée que chez les rongeurs, avec en outre un effet de délétion de la spermatogenèse et d'inhibition de l'activité prostatique chez les jeunes chiens [19]. Le Centre international de recherche contre le cancer (CIRC), organisme créé par l'OMS, l'a classé en 2015 comme « possiblement cancérogène. [20]

IX. Toxicocinétique - Métabolisme :

Lorsqu'il est administré à des doses volontaires par voie orale, et ce quel que soit sa forme chimique, le 2,4-D est rapidement absorbé par le tractus gastro-intestinal. Le produit ingéré passe dans le sang dès l'heure qui suit avec un pic 4 heures après et les formes non-acides du produit sont hydrolysées dans l'organisme (et dans le cas où le produit a été ingéré, il est excrété sous forme acide, à 75 % en moins de 48 h chez un adulte en bonne santé). L'excrétion est plus lente si l'exposition était cutanée [21]. C'est un neurotoxique (à forte dose).

X. Intoxication aigue :

La suite de l'inhalation de doses élevées de 2,4 D provoque une sensation de brûlure dans le tractus respiratoire, faiblesse, perte d'appétit et de poids, sudation, miction réduite, étourdissement, perte de coordination, hémorragie gastro-intestinale et effets sur le système

nerveux. A la suite de l'exposition cutanée à des doses élevées de 2,4 D : nausée, vomissements, diarrhée, maux de tête, étourdissement, faiblesse, moindres réflexes de certains muscles, picotements ou douleurs ou sensation de brûlure aux extrémités. A la suite de l'ingestion de doses élevées de 2,4 D ; même symptômes que pour l'exposition cutanée (ci-dessus) avec en plus : sensation de brûlure de la langue et du tractus digestif, léthargie, paralysie, congestion interne, perturbation du cerveau, œdème pulmonaire, convulsions, perte de réflexe, hypotonie et éventuellement coma.

Le chien y est plus sensible que le chat ou la souris (élimination rénale 30 fois moindre). Une variabilité interhumaine a aussi été constatée par plusieurs études citées par l'évaluation canadienne.

Indicateurs de toxicité aiguë	Catégories de toxicité			
	I	II	III	IV
DL₅₀ orale (mg/kg)	≤ 50	50-500	500-5000	> 5000
DL₅₀ cutanée (mg/kg)	≤ 200	200-2000	2000-20000	> 20000
CL₅₀ inhalation (mg/L)	≤ 0,2	0,2-2	2,0-20	> 20
Irritation cutanée	Sévèrement à extrêmement	Modérément	Légèrement	Très peu ou pas
Irritation oculaire	Sévèrement à extrêmement	Modérément	Légèrement	Très peu ou pas

Tableau III.1 : Critères déterminant les différentes catégories de toxicité aiguë des pesticides.

XI. Intoxication chronique :

Selon les données disponibles, un effet de perturbateur endocrinien semble exister, puisque chez le rat le 2,4 D affecte d'abord les reins mais aussi la thyroïde, les testicules, les ovaires, l'utérus, les glandes surrénales, le thymus et la moelle osseuse. Les poumons et yeux sont aussi touchés. Chez le chien le poids du cerveau diminue et des lésions affectent le foie et les reins.

XII. Toxicité sur l'homme :

XII.1. Effets cancérogènes :

Le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a classé les herbicides de type chorophénoxy en catégorie 2B en 1987. Les études épidémiologiques menées chez des agriculteurs (parfois leurs conjoints) et les professionnels exposés ont abouti à des conclusions contradictoires. Il est difficile de maîtriser tous les facteurs de confusion comme l'exposition à d'autres cancérogènes potentiels (virus animaux, moisissures, solvants, gazole...) dont le rôle dans l'apparition de ces cancers est également suspectée. [22,23]. Cependant, certaines études ont suggéré l'existence d'un lien entre l'exposition aux herbicides de type chlorophénoxy et la survenue de lymphomes non-hodgkiniens. L'étude de Mc Duffie (2001) menée au Canada sur 517 cas et 1506 témoins a montré un OR de 1,32 (IC 1,011,73) pour le lymphome non-hodgkinien chez les utilisateurs de 2,4-D. De son côté, Kogevinas, étudié la mortalité par lymphome non-hodgkinien chez 21863 travailleurs de 12 pays exposés aux herbicides de type chlorophénoxy, a montré un SMR non significatif de 1,39 (0,89-2,06). Le rôle de la contamination de ces herbicides par des dioxines ne peut pas être écarté.

XIII. Toxicité sur l'animal :

XIII.1. Effets cancérogènes :

Des études réalisées chez le rat et la souris par administration de 2,4-D dans la nourriture n'ont pas montré de potentiel cancérogène significatif. L'organe cible est le rein (cf. Toxicité subchronique, chronique). [24-28] Des résultats équivoques ont été obtenus avec le 2,4-dichlorophénol (un des métabolites du 2,4-D) dans une étude des effets cancérogènes chez la souris mâle lym-phomes au niveau de la rate et du cœur à la plus forte dose de 1000 ppm.

XIV. Effets génotoxiques :

XIV.1. In vitro :

Le 2,4-D acide, le 2,4-D 2EHE ou le 2,4-D sous forme de sel d'amine ne provoquent pas de mutations ponctuelles dans le test d'Ames (essais de mutation reverse sur *S.typhimurium*, avec ou sans activation métabolique). [24,26, 27, 28] Par contre, des résultats positifs de mutations ponctuelles ont été observés avec le 2,4-D acide sur cellules de mammifères (L5178Y/TK), en présence d'activation métabolique, liés à la dose et significatifs à partir de 625 µg/mL ; aucune information n'est disponible pour le 2,4-D 2EHE avec ce type de test. Le

2,4-D et le 2,4-D 2EHE n'induisent pas de synthèse non programmée d'ADN sur hépatocytes primaires de rat in vitro.

XIV.2. In vivo :

Le test du micronoyau sur souris est négatif avec le 2,4-D et le 2,4-D 2EHE. Le test UDS sur hépatocytes de rats isolés ex vivo donne des résultats négatifs avec le 2,4-D. Dans un test sur cellules germinales de *Drosophila melanogaster* (induction de létaux récessifs liés au sexe), le 2,4-D a présenté une activité mutagène à la dose de 1000 ppm. 2,4-D 2EHE sur cellules germinales [29].

XV. Toxicité sur les animaux à sang chaud :

La toxicité varie en fonction de la forme sous laquelle est présenté l'acide. En ce qui concerne celui-ci la dose létale 50, par os et pour le rat albinos est de 375 mg/kg environ. En intoxication chronique on décèle une stéatose discrète du foie, une légère sclérose splénique, des lésions surrénales, mais pas d'action excitomototique .Le 2,4-D n'est donc pas cancérogène.

XVI. Toxicité pour la microflore :

Appliqué à des concentrations faibles ou moyennes le 2,4-D n'exerce pas d'actions nocives sur les champignons inférieurs et les bactéries. Toutefois Martin a pu constater qu'en employant de fortes concentrations, la croissance de certains microbes pouvait être inhibée. Martin a mis également en évidence le fait que le 2, 4-D est plus toxique pour la microflore dans les sols acides que dans les sols alcalins. Parfois le 2,4-D et les produits voisins ont une action bénéfique sur certains champignons parasites. C'est ainsi qu'il fut observé maintes fois que des maladies cryptogamiques apparaissaient sur les végétaux traités. Des applications d'ester éthylique du 2,4-D ont été suivies d'attaques de rouille noire sur céréales.

XVII. Effets sur la santé des humains :

On a signalé des symptômes d'exposition aiguë à des doses élevées de 2,4-D résultant d'empoisonnements dus à une ingestion accidentelle et à une exposition pendant la fabrication ou l'utilisation du produit, habituellement à la suite d'expositions élevées par voie cutanée et par inhalation. Parmi les symptômes signalés, on compte des effets sur les voies gastro intestinales comme des nausées, des vomissements et de la diarrhée, des effets myotoxiques directs comme une faiblesse musculaire, une raideur, des spasmes musculaires et une paralysie

partielle, des effets sur les reins, un œdème pulmonaire et des effets sur les systèmes nerveux central et périphérique [30].

XVIII. Effets sur la reproduction chez les humains :

Certaines études rapportent une association possible entre l'exposition aux herbicides chlorophénoxyds dont fait partie le 2,4-D et l'avortement spontané ou la mort fœtale alors que d'autres suggèrent aussi un rôle paternel dans l'origine de certains effets nocifs sur la reproduction. L'exposition du père aux pesticides pourrait résulter en des effets directs aux testicules causant une altération ou une diminution de la production de sperme, des dommages génétiques aux spermatozoïdes, un dérèglement hormonal ou même une transmission des produits chimiques par le liquide séminal.

XIX. Neurotoxicité :

Une Neurotoxicité a été démontrée après une exposition au 2,4-D à des doses relativement élevée. Des signes cliniques de Neurotoxicité tels que :

1. Une ataxie
2. Une diminution de l'activité motrice
3. Une Myotonie
4. Une prostration
5. Un décubitus latéral
6. Une perte du réflexe de redressement

L'exposition pré- et postnatale chez les rats a révélé un déficit myélinique du système nerveux (cerveau) chez la progéniture ainsi qu'un retard sur le Profil toxicologique du 2,4-D et risques à la santé associés à l'utilisation de l'herbicide en milieu urbain 8 Institut national de santé publique du Québec développement du réflexe de redressement, de la géotaxie et de l'appui sur les pattes arrières. Même si les effets se sont produits à des dosages élevés, ces résultats pourraient indiquer une vulnérabilité de la progéniture à l'exposition au 2,4-D pendant le développement pré- et postnatal. De plus, il semblerait dans certaines études qu'une exposition pré- et post natale pourrait avoir certains effets sur les animaux à l'âge adulte. Une étude spécifique sur la neurotoxicité du développement est donc requise pour étudier la vulnérabilité des petits.

XX. Méthodes d'analyse et techniques de traitement :

Les résidus de 2,4-D et de ses sels ou de ses esters dans l'eau sont couramment mesurés par extraction, formation de dérivés chimiques, séparation par chromatographie gaz-liquide et détection par capture d'électrons. Cette méthode permet de déceler des concentrations de l'ordre du picogramme [30]. La détection par conductivité électrolytique est aussi employée, avec une limite de détection de 0,1 µg/L [31]. Parmi les autres méthodes employées pour le dosage des résidus de 2,4-D, on compte la chromatographie liquide haute performance et la chromatographie sur couche mince [32]. Les méthodes courantes de traitement de l'eau ne permettent pas d'éliminer efficacement le 2,4-D de l'eau. L'adsorption sur charbon actif, en poudre ou sous forme de granules, est la méthode privilégiée pour débarrasser du 2,4-D les réserves d'eau potable. On a constaté que le charbon actif en poudre éliminait 90 % d'une dose initiale de 1,0 mg/L [33]. On ne dispose d'aucune information sur l'efficacité de ce traitement à des concentrations plus faibles de 2,4-D.

XXX. Autres produits toxiques de famille 2,4-D :

XXX.1.Le 2,4-D sel de diméthylamine :

Le 2,4-D sel de diméthylamine est le composé chimique qui est le sel formé de la diméthylamine et de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique. Il est utilisé comme une substance active de produit phytosanitaire (ou produit phytopharmaceutique, ou pesticide), qui présente un effet herbicide, et qui appartient à la famille chimique des aryloxyacides.

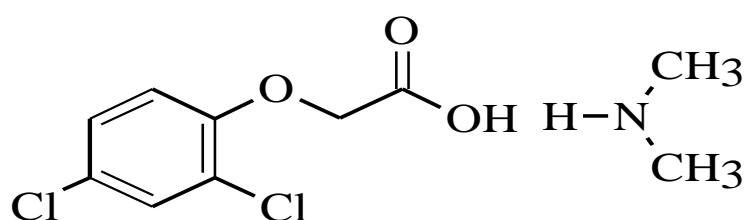


Figure III.5 : Structure 2,4-D sel de diméthylamine.

Sur le plan de la toxicité pour l'Homme, la dose journalière acceptable (DJA) est de l'ordre de : 0,01 mg/kg/j.

XXX.2. Acide 3,4 dichlorophénoxyacétique ou 3,4-D :

Ce produit, stable, dont le point de fusion est à 141-142°C répond à la formule ci-dessous:

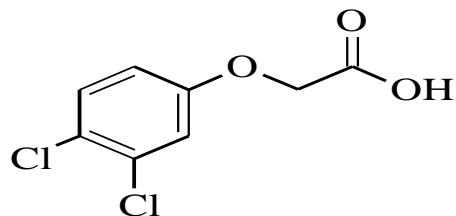


Figure III.6: Structure développée d'acide 3,4-dichlorophénoxyacétique.

XXX.3. L'acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique :

L'acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique, ou 2,4,5-T, est une auxine synthétique de formule brute C₈H₅Cl₃O₃ faisant partie de la famille des acides chlorophénoxyalkanoïques. C'est une substance active herbicide qui a été, entre autres, un constituant de l'agent orange, herbicide utilisé à grande échelle durant la guerre du Viêt Nam.

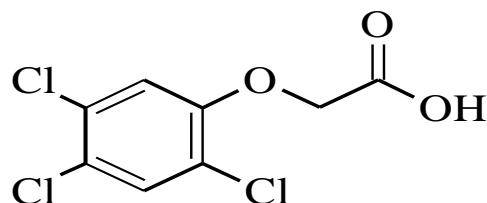


Figure III.7 : Structure de l'acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique.

Bibliographies

- [1] « Classes de modes d'action des herbicides » [archive], ministère de l'Agriculture, de l'Alimentation et des Affaires rurales de l'Ontario, 4 janvier 2016 (consulté le 9 mars 2016).
- [2] Voir étude citée en Bibliographie (Bulletin de veille de l'AFSSET de juillet 2008).
- [3] 1,2,4-D fiche(s)de sécurité Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques (<https://www.cdc.gov/niosh/ipcsnfrn/nfrn0033.html>) consultée(s) le 9 mai 2009 (<https://www.cdc.gov/niosh/ipcsnfrn/french.html>)
- [4] 2, 4-D. In: HSDB. NLM, 2005 (toxnet.nlm.nih.gov)
- [5] 2,4-Dichlorophenoxyacetic (2,4-D). Health and safety guide. HSG 5. IPCS. Genève WHO (www.inchem.org/documents/hsg/hsg/hsg005.htm) 1987.
- [6] Masse molaire calculée d'après « Atomic weights of the elements 2007 » [archive], sur www.chem.qmul.ac.uk.
- [7] a et b (en) « 2,4-D » [archive], sur ChemIDplus [archive], consulté le 24 février 2009
- [8] The Merck index. An encyclopaedia of chemicals, drugs, and biologicals. 14 th ed. Whitehouse Station: Merck and Co; 2006.
- [9] Review report for the active substance 2,4-D finalised in the Standing Committee on Plant Health at its meeting on 2 October 2001 in view of the inclusion of 2,4-D in Annex I of Directive 91/414/EEC - 7599/VI/97-final, 1 October 2001
- [10] 2,4-D. In : HSDB. NLM, 2005 (toxnet.nlm.nih.gov)
- [11] 2,4-D. International chemical safety cards. Fiche ICSC n° 0033; 2005 (cdc.gov/niosh/ipcs/icstart.html).
- [12] 2,4-D. In : Agritox base de données sur les substances actives phytopharmaceutiques, 2008 (www.dive.afssa.fr/agritox)
- [13] 2,4-D Ethylhexyl ester. In : HSDB. NLM, 2005 (toxnet.nlm.nih.gov).
- [14] 2,4-Dichlorophenoxyacetic (2,4-D). Health and safety guide. HSG 5. IPCS. Genève : WHO ; 1987

[15] Entrée de « 2,4-D » dans la base de données de produits chimiques GESTIS de la IFA (organisme allemand responsable de la sécurité et de la santé au travail) (allemand), accès le 24 février 2009 (JavaScript nécessaire).

[16] a et b Marguerite L. Leng, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Chlorophenoxyalkanoic Acids, 2002.

[17] 2,4-D. In : HSDB. NLM, (toxnet.nlm.nih.gov) 2005.

[18] 2,4-D Ethylhexyl ester. In : HSDB. NLM, (toxnet.nlm.nih.gov). 2005.

[19] Evaluation EPA, USA, 2005.

[20] (en-GB) Reuters, « Herbicide 2,4-D 'possibly' causes cancer, World Health Organisation study finds », The Guardian, 22 juin 2015 (ISSN 0261-3077, lire en ligne [archive], consulté le 20 juin 2017).

[21] paragraphe 3.2 de l'évaluation canadienne citée en lien externe, citant notamment IPCS 1997.

[22] McDuffie HH, Pahwa P, McLaughlin JR, Spinelli JJ et al. - Non-Hodgkin's lymphoma and specific pesticide exposures in men : cross-Canada study of pesticides and health 1170. Cancer Epidemiol Biomarkers Prev.; 10 (11):1155-63, Nov2001.

[23] Kogevinas M, Becher H, Benn T, Bertazzi PA et al. Cancer mortality in workers exposed to phenoxy herbicides, chlorophenols, and dioxins. An expanded and updated international cohort study. Am J Epidemiol.145 (12) :1061-75,1997 Jun 15.

[24] | Review report for the active substance 2,4-D finalised in the Standing Committee on Plant Health at its meeting on 2 October 2001 in view of the inclusion of 2,4-D in Annex I of Directive 91/414/EEC - 7599/VI/97-final, 1 October 2001 (ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/existactive/list1_2-4-d_en.pdf).

[25] 2,4-D. In : HSDB. NLM, 2005 (toxnet.nlm.nih.gov)

[26] 2,4-D, Addendum n° 1 to the Monograph, European Commission, May 2000.

[27] 2,4-D acid and its esters, Monograph Volume 1, Level 2, Overall conclusions, draft, European Commission, December 1996.

[28] 2,4-D acid and its esters, Corrigendum to the Monograph Volume 3, Annex B.5, Toxicology and Metabolism, May 1997.

[29] Onil S et coll. - Profil toxicologique du 2,4-D et risques à la santé associés à l'utilisation de l'herbicide en milieu urbain. Institut national de santé publique du Québec, 2006.

[30] Organisation mondiale de la santé. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). Environmental Health Criteria 29. Programme international sur la sécurité des produits chimiques, Genève (1984).

[31] R Frank, et L Logan, Pesticide and industrial chemical residues at the mouth of the Grand, Saugeen and Thames rivers, Ontario, Canada, 1981–1985. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 7: 741 (1988).

[32] Que Hee, S. S. et Sutherland, R.G. The phenoxyalkanoic herbicides. Vol. I. Chemistry, analysis, and environmental pollution. Chemical Rubber Company Series in Pesticide Chemistry. CRCPress, Boca Raton, FL (1981).

[33] Ministère de la Santé nationale et du Bien-être social. Water treatment principles and applications, a manual for the production of drinking water. Canadian Water and Wastewater Association, Ottawa (1993).

Chapitre IV

Partie Expérimentale

I. Olive :

L'olive est le fruit de l'olivier, un arbre fruitier caractéristique des régions méditerranéennes. Sur le plan botanique, il s'agit d'une drupe, à peau lisse, à mésocarpe charnu riche en matière grasse, renfermant un noyau ligneux, qui contient une graine. Sa forme ovoïde est typique. Sa couleur, d'abord verte, vire au noir à maturité complète chez la plupart des variétés. La maturité est atteinte entre octobre et décembre dans l'hémisphère nord.

Notons par ailleurs que le nom olive de Chine désigne un fruit consommé au Viêt Nam et en Thaïlande, dont la forme rappelle celle de l'olive, et qui provient de l'arbre Burseraceae. L'olive peut aussi être apparentée à des nuances de couleurs foncées jaune-vert.



Figure IV.1 : Les olives.

II. Le Noyau d'Olive :

C'est la partie solide ou l'endocarpe d'olive, il est presque 23% du poids d'olive et 41,5% dans les grignons [1] il est dur, osseux et riche en cellulose, sa composition est présentée dans le tableau IV.1 et la figure IV.2.



Figure IV.2 : Les noyaux d'olives.

	Pourcentage élémentaire			Pourcentage en matière			
	C %	H%	O%	Cendres %	Cellulose %	Hémicellulose %	Lignine %
Noyau d'olive	49.9	6.2	43.30	3.5	30.8	17.1	32.6

Tableau IV.1. : La composition chimique de noyau d'olive [2].

III. Composition de l'olive :

Le fruit est une drupe ovoïde ou ellipsoïde. Elle est constituée d'un épicarpe, d'un mésocarpe et d'un endocarpe Figure IV.3 :

- 1) L'épicarpe qui est en fait la peau de l'olive. Elle est recouverte d'une matière cireuse, la cuticule, qui est imperméable à l'eau.
- 2) Le mésocarpe est la pulpe du fruit. Elle est constituée de cellules dans lesquelles vont être stockées les gouttes de graisses qui formeront l'huile d'olive.
- 3) L'endocarpe est le noyau. Il est formé de deux sortes de cellules :
 - a. l'enveloppe qui se sclérifie l'été à partir de fin juillet.
 - b. l'amande à l'intérieur du noyau qui contient deux ovaires dont l'un n'est pas fonctionnel et donc stérile, Le deuxième produit un embryon qui, en situation favorable d'humidité, de chaleur et d'environnement, donnera peu être un jour un nouvel olivier. [3]

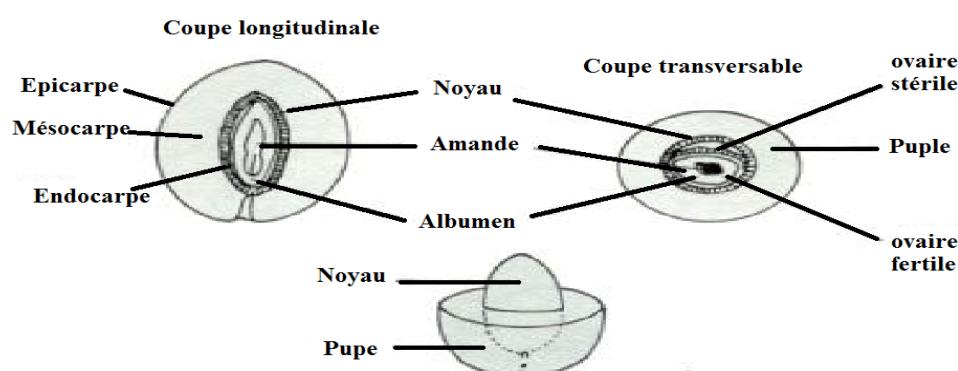


Figure IV.3 : Composition physique de l'olive.

Partie	Matière azotée total	Matière grasse	Cellulose brute	Matière minérales	Extractif non azoté
Epicarpe	9.8	3.4	2.4	1.6	82.8
Mésocarpe	9.6	51.8	12	2.3	24.2
Endocarpe	1.2	0.8	74.1	1.2	22.7

Tableau IV.2 : Composition chimique des différents composants de l'olive.

IV. Historique de l'olivier et sa culture :

Depuis cinq mille ans, l'olivier est cultivé sur la rive orientale de la Méditerranée et les olives sont pressées pour en extraire l'huile. La Phénicie, l'Egypte et la Crète sont les pays producteurs à l'origine du commerce de l'huile d'olive, qui dès le VIe siècle avant notre ère, touchait des pays septentrionaux puisqu'on en trouve trace dans la civilisation scythe des grandes steppes russes. L'expansion des oliveraies vers l'ouest est allée de pair avec l'implantation des civilisations grecques et romaines. À la renaissance, les explorateurs implantèrent l'olivier dans le nouveau monde, puis ce fut le tour de l'Afrique du Sud et de l'Australie. L'olivier et la production d'huile, si caractéristiques pendant longtemps des pays du pourtour méditerranéen, concernent aujourd'hui des régions situées entre le 25e et le 45e degré de latitude Nord et Sud (Amérique latine), de préférence en bord de mer [4] et [5]. L'olivier est classé dans la famille des oléacées où l'on rencontre aussi le frêne et le lilas. Le genre est appelé Olea et comporte 30 espèces différentes réparties sur la surface du globe. L'espèce qui est cultivée dans le bassin méditerranéen est l'Olea europea, dans laquelle on rencontre l'oléastre ou olivier sauvage, et l'olivier cultivé [6].

V. Production oléicole en Algérie :

Bien que la production de l'olivier soit répartie sur les cinq continents, elle est surtout prédominante dans la zone du bassin Méditerranéen qui représente 98% de la surface et des arbres en production et 97% de la production totale d'olive.

L'Algérie fait partie des principaux pays méditerranéen dont le climat est des plus propices à la culture de l'olivier. Elle se positionne après l'Espagne, l'Italie, la Grèce et la Tunisie qui sont par ordre d'importance, les plus gros producteurs d'huile d'olive [7]. Le patrimoine oléicole Algérien est estimé à 32 millions d'oliviers, ce qui représente 4.26% du patrimoine

mondial. La production annuelle en huile a atteint 35.000 tonnes et celle de l'olive de table 80.000tonnes [8].

Variétés	Air de culture	Importance	Observation
Sigoise	Ouest Algérien (Oranie, Tlemcen)	25%	Très estimée pour la conservation et l'huilerie, rendement élevé en huile
Azeradj	Centre Algérien	15%	Très bon pollinisateur de chemlal
Chemlal	Centre Algérien Kabylie	10%	Huile très appréciée

Tableau IV.3 : Orientations variétales de l'olivier en Algérie.

VI. Préparation du charbon actif :

VI.1. Matière première :

Notre choix du charbon est mené vers un charbon actif végétal (C.A.V), nous avons utilisé comme précurseur les noyaux des olives.

A partir de 10 kg d'olive nous avons obtenu 1,670 kg de noyaux d'olives, le poids moyen d'une olive oscille autour de 8,53 g et le poids moyen d'un noyau d'olive est environ 0,98g. Le pourcentage des noyaux par rapport aux olives est entouré de 16.7%. Il représente entre 10 à 25% du poids des olives en générale tout dépend la catégorie et la qualité d'olive utilisé.

VI.2. Mode opératoire :

On part d'une quantité 10 kg d'olive de la région de Sig, cette catégorie d'olive à la propriété d'une moyenne équivalente en poids. L'étape d'isolation des noyaux et les pulpes est nécessaire pour purifié les noyaux d'olives. La séparation pulpe-noyau n'est pas difficile, elle se fait manuellement. Nous avons procédé au lavage à l'eau distillée des noyaux pour enlever les traces de pulpe et toutes sortes d'impuretés qui collent à ces derniers. Après lavage et séchage, nous avons obtenir une quantité des noyaux suffisante de 1.67 kg.

VI.3. Carbonisation :

Cette étape est nécessaire pour transformer la matière première en charbon carbonisé. Après lavage, les noyaux sont placés dans une étuve portée à une température de 150 °C pendant 24 heures, puis carbonisés. La carbonisation est réalisée dans un four électrique. Le four est préchauffé à la température désirée pendant au moins 1 heure 30 min avant le début de l'essai pour obtenir une température en régime permanent. La carbonisation se fait entre 700 et 900 °C pendant 4 heures.

Le broyage a été réalisé au moyen d'un broyeur à meules afin d'avoir de petits fragments qui sont à leur tour broyés à l'aide d'un mixeur électrique.

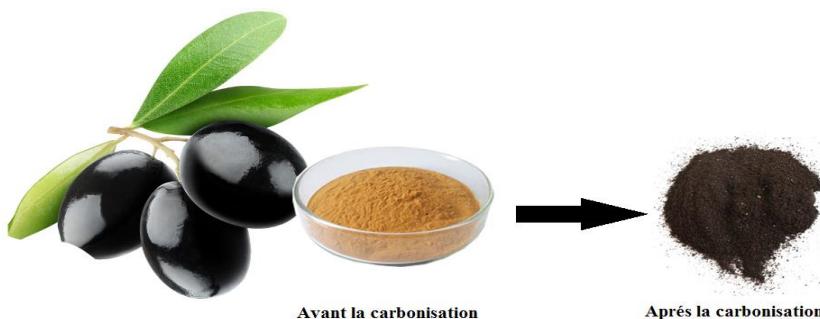


Figure IV.4 : La poudre de noyaux d'olive.

VI.4. Activation :

L'activation a été effectuée à une température de 650°C pendant 3 heures sous vapeur d'eau, puis lavés avec l'acide sulfurique suivis de plusieurs lavage à l'eau distillée pour éliminer toutes traces d'acidités en mesurant à chaque fois le pH jusqu'à un milieu neutre, le charbon obtenu est ensuite séché dans l'étuve à 130°C pendant une nuit, puis tamisé dans un tamis de diamètre entre 1 et 2mm avant l'utilisation. La poudre de notre charbon végétal est ensuite portée à une conservation dans un dessiccateur loin de l'humidité.

VI.5. Le rendement :

Le rendement est le rapport entre la quantité de charbon actif obtenu m_2 et la quantité initiale de noyaux d'olives utilisée m_1 , soit :

$$m_1 = 1670\text{g} \quad \text{et} \quad m_2 = 221\text{g}$$

Donc on obtient un rendement de 13,23 %, la poudre est portée dans un dessiccateur fermé à fin de protégé notre produit

VII. Préparation des solutions :

VII.1. Eau bi-distillée :

On utilise de l'eau bi-distillée comme un solvant dans la suite de mode opératoire afin d'éliminer les impuretés et d'éviter toute réaction étrangère causée par de l'eau distillée de pH variant et peut provoquer des réactions additives.

VII.2. Adsorption du 2,4-D :

On doit préparer une solution de 2,4-D qui doit apparaître une bonne absorbance dans le domaine UV visible, soit une solution de concentration qui compris entre $[10^{-4}, 10^{-6}]$, pour cela on part d'une quantité de 66,30 mg de 2,4-D dans un litre de solution, soit une concentration de $3 \cdot 10^{-4}$ mol/litre (La masse molaire de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique 221,037g/mol). Techniquement cette masse n'est pas pesante on procède à une masse de solution de concentration 100 fois concentrée, soit (6.63g , 4.68ml) dans un litre de solution. Pour ne pas gaspillé de la quantité de 2,4-D on procède à une solution (1.326g, 0.93ml) dans 200ml de solution qui représente la solution mère concentrée.

A partir de cette solution mère on prépare plusieurs solutions filles appartenant au domaine de l'UV Visible $[10^{-4}, 10^{-6}]$. Soit une solution de témoignage $3 \cdot 10^{-4}$ mol/litre que l'on calcule par la loi de dilution $C_1 V_1 = C_2 V_2$. Cette solution est portée à une analyse UV visible pour connaître les maximums d'adsorption de 2,4-D dans le domaine d'UV visible. Cette analyse nous a montré deux longueurs d'onde d'absorption maximales vers 246 et 365nm.

VII.3. Spectre UV-Visible de 2,4-D :

Le teste d'absorption de l'UV-Visible de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique a permis d'enregistrer le spectre qui est caractériser par ses maximums d'adsorption UV-Visible $\lambda=246\text{nm}$ et $\lambda=365\text{nm}$.

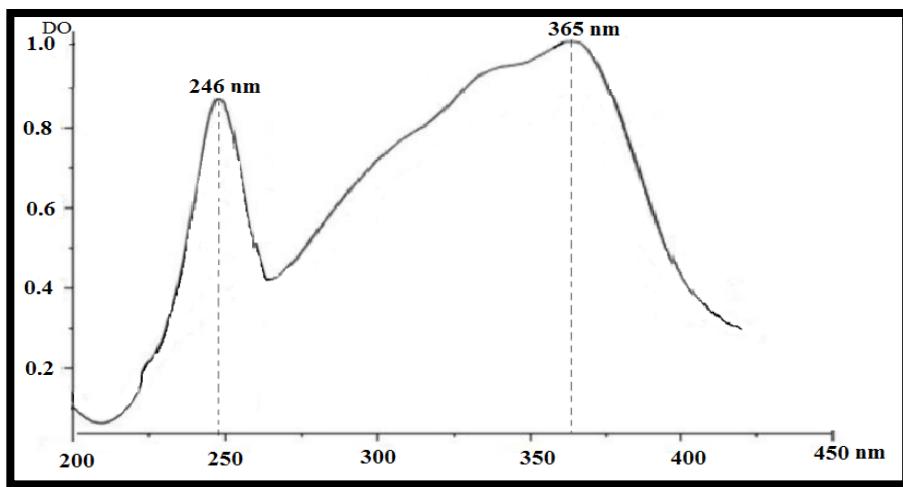


Figure IV.5 : Spectre Uv-Visible de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique.

VIII. Calcul du coefficient ϵ de 2,4-D :

Plusieurs solutions diluées de L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique ont été préparées pour effectuer les tests d'adsorption à la longueur d'onde 365nm caractérisant la solution en question. On appliquant la loi de Beer-Lambert

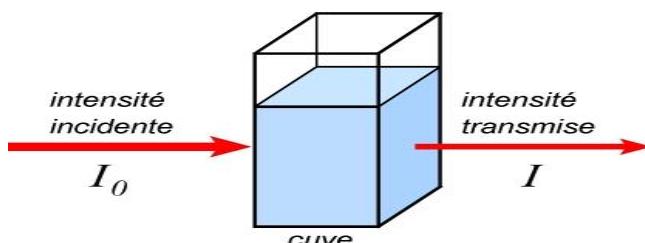


Figure IV.6 : Cuve contenant la solution.

$$A = \xi \times L \times C = \text{Log}(I_0/I)$$

Avec:

A: Absorbance.

ξ : 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.

On donne le tableau suivant qui en globe les différents absorbances à différentes concentrations.

Absorbances 2,4-D à 365nm.

On trace le graphe $\text{Abs} = f(\text{concentration})$, La pente est de $2080 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Abs	1.86	1.65	1.56	1.40	1.32	1.26
Concentration (mol/l).10^{-4}	5	4	3.5	3	2.5	2

Tableau IV.4 : Absorbance à différentes concentrations.

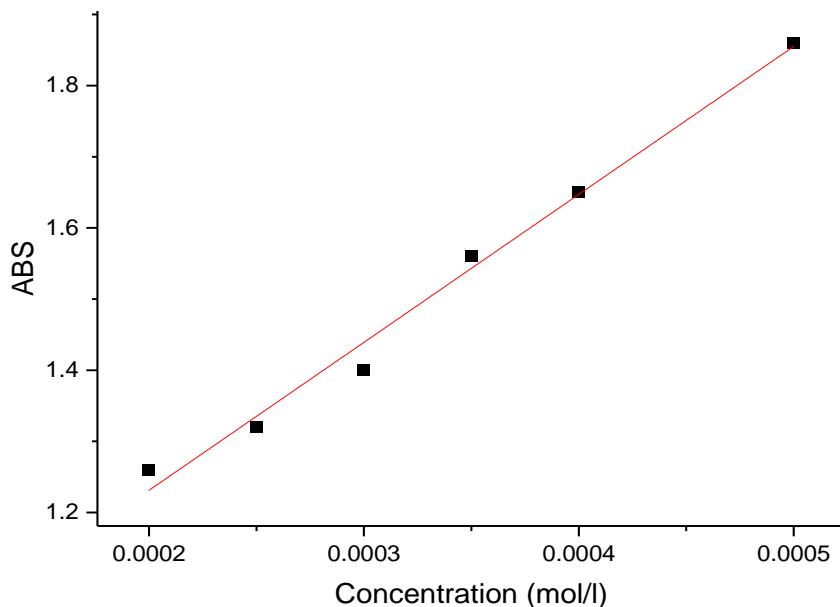


Figure IV.7 : Graphe Absorbance en fonction de la concentration de 2,4-D.

IX. Etude de la cinétique d'adsorption du 2,4-D sur charbon actif :

La solution témoin 3.10^{-4} de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique préparée à partir de la solution mère concentrée 3.10^{-2} par la loi de dilution est répartie sur huit échantillons de 100 ml chaque une. La cinétique d'adsorption de notre charbon actif préparé à base des noyaux d'olives consiste à mettre dans chaque échantillon une quantité fixe de 1 gramme de notre charbon actif. Cette quantité a normalement le pouvoir d'adsorber une quantité de contaminant dans notre cas de 2,4-D. Les mélanges ensuite portés à une cinétique allons de 10 jusqu'au 80 minutes d'agitation. Après filtration de la solution aqueuse et élimination de charbon, malheureusement

cette phase aqueuse est obtenue ombrer qui nécessite une centrifugation. La solution teintée est centrifugée à une vitesse fixe. Ensuite à l'aide d'une seringue électronique, on pipette un petit volume nécessaire que l'on met dans la cuvette de l'appareil UV-Visible qui est régularisé préalablement sur la longueur d'onde de 365nm qui représente le maximum d'absorption de 2,4-D pour lire l'absorbance et ensuite connaître la quantité absorbée sur charbon actif et celle restante en solution.

Cette quantité adsorbée a un rapport direct avec le temps. Le 1 gramme de charbon actif adsorbe le contaminant en quantités croissantes avec le temps jusqu'à une limite d'adsorption qui définit l'état de saturation des pores de charbon.

La figure suivante englobe les différents spectres d'adsorption du 2,4-D sur charbon actif végétale pendant une période de temps qui ne dépasse pas les 51 minutes. Nous avons laissé largement de temps notre charbon actif dans le huitième échantillon jusqu'au 80 minutes. Le teste de cette échantillon a marqué la même allure qui signifie que la limite d'adsorption est atteinte par charbon actif.

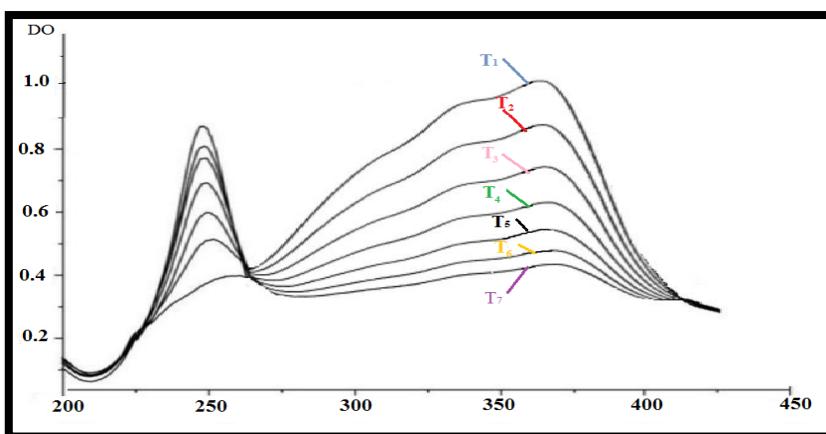


Figure IV.8 : Graphe de cinétique d'absorbance de 2,4-D sur charbon actif.

On appliquant la loi de Beer-Lambert et connaissant le coefficient d'adsorption moléculaire du 2,4-D, les données expérimentales sont énumérées dans le tableau suivant :

Abs	0,54	0,48	0,43	0,37	0,34	0,30	0,28	0,28
Temps (min)	10	15	23	31	43	51	60	80

Tableau IV.5 : Absorbance au cours du temps de la solution 2,4-D.

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

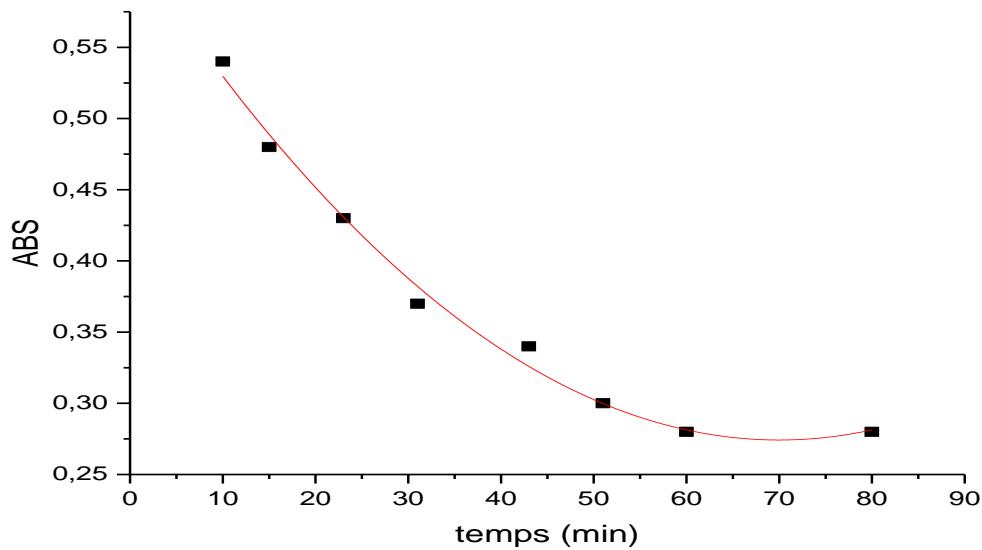


Figure IV.9 : Absorbance de 2,4-D en fonction du temps.

X. Courbe des concentrations restantes en solutions :

On appliquant la loi de Beer-Lambert, on calcul la concentration restante de L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) par les étapes suivante :

$$\text{Abs} = \varepsilon_i l c \quad \text{On à } \varepsilon_i = 2080 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\text{Donc : } C_R = (\text{Abs 2,4D} / \varepsilon_i l)$$

$$\text{Exemple d'application : } C_R = (0,54 / 2080).1 \text{ mol/l}$$

Abs	0,54	0,48	0,43	0,37	0,34	0,30	0,28	0,28
Temps (min)	10	15	23	31	43	51	60	80
Concentration	2.59	2.3	2.06	1.77	1.63	1.44	1.34	1.34
2,4-D (mol/l).10⁻⁴								

Tableau IV.6 : Absorbance et concentration 2,4-D au cours du temps.

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

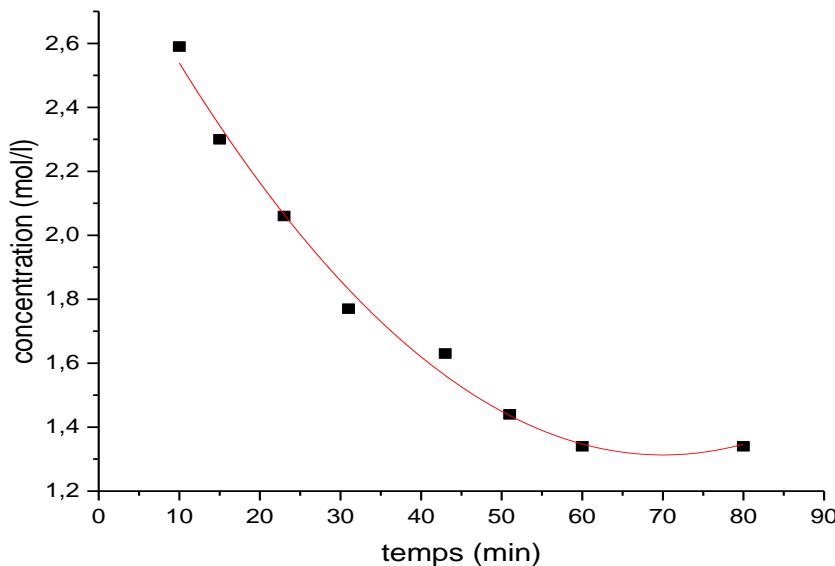


Figure IV.10 : La concentration réelle de la solution d'eau contaminée par le 2.4-D.

D'après la courbe de la cinétique de concentration, nous avons caractérisé trois différentes zones ; la première définie les premiers temps de contact charbon-contaminant, elle caractérise la force d'adsorption du charbon actif qui signifie que le contact avec les premiers couches de surface sont attirés le maximum de contaminant et la pénétration de ce dernier dans les pores de charbon actif est affirmative. Après la saturation des premiers couches qui représente les couches superficielles, les couches internes vont également adsorber le contaminant mais cette fois ci un peu lentement ce qui caractérise les temps intermédiaires d'adsorption. Ce phénomène d'adsorption ne dure pas longtemps parce qu'il finira par une limite d'adsorption qui justifie la saturation totale au temps finis de notre quantité (1 gramme) du charbon actif.

XI. Rendement d'adsorption du 2.4-D :

Le rendement c'est la différence entre la concentration initiale et réelle c'est-a-dire la concentration adsorbée sur charbon actif divisé par la concentration initiale de 2.4-D :

$$R = (C_0 - C_R/C_0) \times 100$$

Exemple d'application : $R = (3.10^{-4} - 2.59.10^{-4}/3.10^{-4}) \times 100$; $R=13.66\%$

Temps	10	15	23	31	43	51	60	80
R(%)	13.66	23.33	31.33	41	47.33	53.66	55.33	55.33

Tableau IV.7 : Rendement d'adsorption e 2.4-D sur charbon actif au cours du temps.

La courbe précédente représente la concentration de contaminant restante en solution, et pour être objectif on a calculé la concentration migrante de notre contaminant vers le charbon actif, ceci est justifié par un exemple de calcul ou les autres résultats sont énumérés dans le tableau IV.7. Ces quantités sont croissantes en fonction du temps d'adsorption.

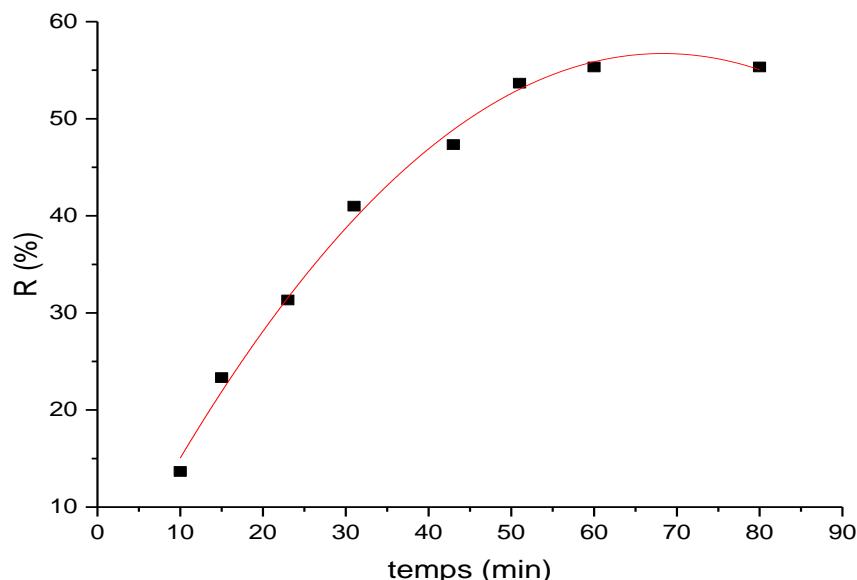


Figure IV.11 : La courbe du rendement d'adsorption de 2.4-D sur charbon actif.

Le graphe de la figure IV.11 représente le rendement calculé de notre charbon actif par rapport au l'acide 2,4-dichlorophenoxyacétique. Le rendement d'adsorption est caractériser par trois zones, la première zone représente les premiers temps de contact avec le contaminant ou le maximum de contaminant est pénétré à la surface du charbon actif, ceci est bien justifié par la pente croissante de la courbe jusqu'au 30 minutes, la zone qui suite caractérise les temps intermédiaires signalé entre 31 et 43 minutes qui définit le contact avec les couches internes de surface de notre charbon actif. Les temps restants après 43 minutes représentent les temps finis dite aussi les derniers temps qui sont caractérisés par la saturation des pores de charbon actif.

Cette saturation explique la limite d'adsorption du l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2.4-D) sur un gramme de charbon actif.

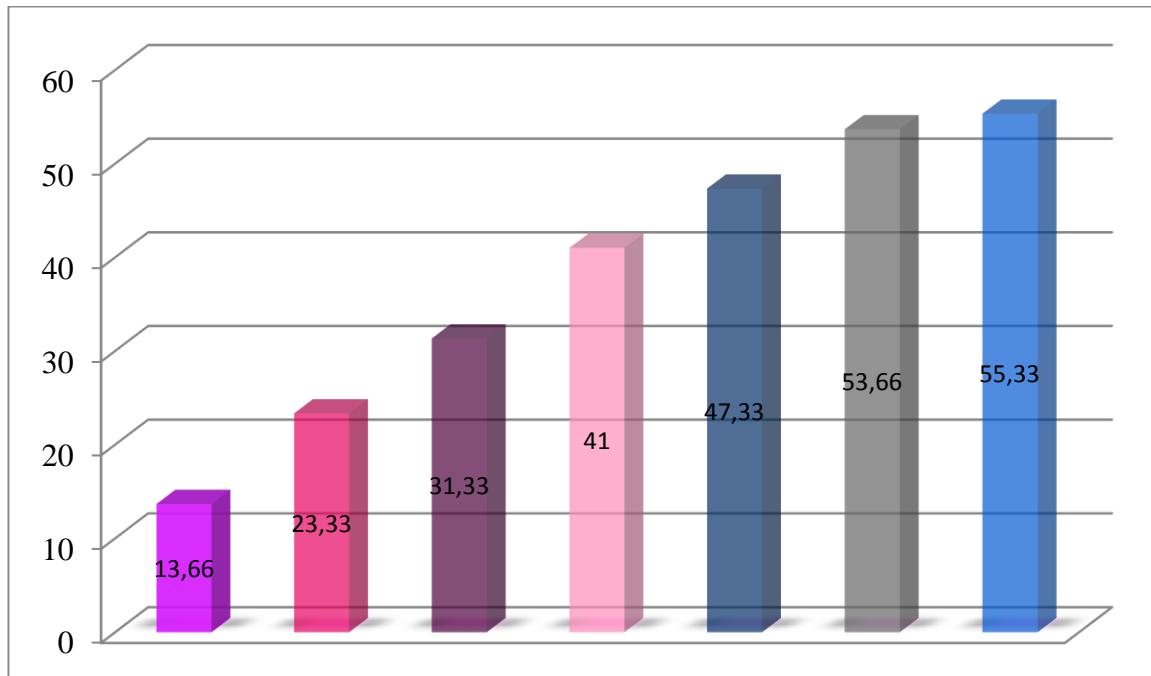


Figure IV.12 : Histogramme de rendement d'adsorption de 2,4-D sur charbon.

Le schéma précédent représente l'histogramme de rendement d'adsorption de 2,4-D sur notre charbon actif préparé à partir des noyaux d'olives, il montre l'accroissement de l'adsorption sur charbon. Ce qui signifie que les pores du charbon commence à fixer les molécules de contaminant jusqu'à une limite de 55,33 % qui indique l'équilibre entre adsorbat/adsorbant.

Bibliographies

- [1] Aurélie Amic, cécile dalmass, unité de valorisation complète de déchets oléicoles par lombricompostage . production de produits à haute valeur ajoutée lombricompostage savon collagène et lombrics université Aix-Marseille (AMU), 10p ,(2012).
- [2] Elena Fernandez Ibanez étude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous l'université de Granada thèse pour l'obtention du grade doctorat, 135p, (2002).
- [3] Pellerin, P. Supercritical fluid extraction of natural raw materials for the flavour and perfume industry. Perfum. Flavor, (1991).
- [4] P. Villa, « La culture de l'olivier », Edition De Vecchi, (2006).
- [5] J. Graille, « Lipides et corps gras alimentaire », Editions TEC et DOC, (2003).
- [6] R-E. Spichiger, « botanique systématique des plantes à fleurs. Edition Presses 2eme édition polytechniques et universitaires romandes ». (2002).
- [7] Tsagariki E, Harris N, Lazarides, Konstantinos B.P. Prigerlink, Olive mill waste water treatment. S, 133-157,(2007).
- [8] Bensemmane A. Le trait d'union des opérateurs économiques pour le Renouveau du Monde Agricole et Rural. 1er forum méditerranéen de l'oléiculture.1111-4762,(2009).

Conclusion Générale

A l'heure où les pays du monde sont conscients de la nécessité impérative de la protection de la qualité d'environnement, de plus en plus des travaux sont mis en œuvre pour trouver des solutions économiquement, socialement et environnementalement rentables. C'est dans ce contexte, que nous avons abordés une gestion durable de l'environnement d'une part parce qu'elle traite des polluant des eaux contaminé et d'autre parce qu'elle permet de valorisé un déchet abondamment disponible de notre pays.

L'objectif de notre étude consiste en la préparation des charbons actifs à partir de déchets de l'agriculture afin d'obtenir un produit applicable et fiable dans le traitement des eaux. Notre contribution s'est donc portée sur l'utilisation d'un nouveau type d'adsorbant dit adsorbant végétale de base de déchet ménagère (noyaux d'olives), et les performances de la qualité du charbon actif. Nous avons aussi entamé à la caractérisation de ce matériau, l'évolution de ses propriétés lors de séquences adsorption-désorption et la relation entre les propriétés du charbon actif végétale activé envers le phénomène de rétention des contaminants persistants.

Le moyen utilisé pour réaliser cette étude est l'analyse par spectroscopie UV-Visible, cette technique nous à permet de suivre une cinétique d'adsorption de contaminant de type organochloré su charbon actif. Les courbes de cette cinétique ont montré que notre contaminant l'acide 2,4- dichlorophénoxyacétique est très bien adsorbé sur le charbon et atteignant des pourcentages accès élevés après. La limite de saturation des pores de notre charbon est validée presque après une heure de contact entre les molécules de 2,4-D et les pores de charbon.

Les résultats de cinétique sont d'abord présentés en termes de courbes de cinétique apparente avec le temps d'adsorption, nous avons pu montrer la concentration réelle de contaminant infiltré dans le charbon actif et al fin nous avons déterminé les pourcentages effectifs d'adsorption.

On résume les diverses interprétations et les conclusions de cette étude dans les points suivants :

- Les noyaux d'olives forment un résidu naturel non coûteux représentant aujourd'hui un avantage majeur pour le traitement des eaux usées. En effet, il est possible de les utiliser comme des adsorbants moins onéreux et très efficaces pour l'élimination des polluants organiques persistants après leurs carbonisations et activations dans des conditions optimales bien définies.
- Pour réussir l'adsorption d'un contaminant solide sur charbon actif, il faut prendre en considération la taille des particules. Plus la taille est fine l'adsorption devient plus importante.
- La combustion et la carbonisation de la matière première végétale (noyaux d'olives) dans des conditions de combustion et de pyrolyse optimale permis d'améliorer le rendement du charbon actif.
- L'activation physique et/ou chimique permet de traiter et d'améliorer les propriétés adsorbantes du solide. Cette opération soigne les pores de solide et les rendre plus espacés et propres et convenables.
- Les tests d'adsorption d'UV-Visible sur le charbon actif montrent que les molécules de l'acide 2,4- dichlorophénoxyacétique sont bien pénétrées dans les sites de notre charbon actif.

D'après les courbes de cinétiques d'adsorption du 2.4-D sur charbon actif végétale préparé à base de noyaux d'olives, on caractérise trois régions essentielles :

- La première région présente une efficacité au premiers temps ou une grande quantité du contaminant a été pénétré, qui caractérise les premiers temps. On doit faire attention à cette période intéressante à chaque opération de cinétique par ce que dans cette première période les premières couches de molécules de contaminant vont pénétrer et les couches superficielles du charbon vont remplir par contaminant. Cette étape est connue par l'adsorption des monocouches de charbon.
- La deuxième région concerne les temps intermédiaires où la vitesse d'adsorption des molécules de contaminant devient un peu lente et elle caractérise les couches intérieures du charbon et contaminant.

- La dernière région concerne les temps finis, ou le maximum des pores sont occupés et l'adsorption s'arrête et la quantité adsorbant devienne stable. Elle indique l'équilibre de saturation entre adsorbat/adsorbant.
- L'adsorption de 2,4-D sur notre charbon végétale atteint un taux d'élimination élevé qui dépasse les 55%.

Notre contribution ouvre les voies et les perspectives à des investigations futures pour la valorisation des déchets végétaux à savoir les noyaux d'olives ou autres par leurs activations physiques ou chimiques, en les exploitants dans le domaine d'épuration des eaux usées par le procédé d'adsorption. Étant donné que ce dernier est très utile pour minimiser le degré de pollution et aussi dans la purification des effluents industriels et de protection de l'environnement d'une manière générale et de coût économique.

Elaboration d'un charbon actif à base des noyaux d'olive. Tests d'adsorption sur l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique.

Résumé :

L'élimination des polluants organiques persistants représente un problème majeur de santé publique. Le développement des procédés de purification par adsorption sur charbon actif pour traiter les eaux résiduaires est devenues un domaine de recherche d'actualité. La préparation des charbons activés possédant des propriétés spécifiques attirantes a connaît actuellement un essor remarquable. Notre travail consiste d'une part de la préparation de cet adsorbant à partir de précurseur des noyaux d'olives, et l'étude de la cinétique d'adsorption du l'acide 2,4-D sur notre charbon végétale.

Mots clés : Charbon actif, adsorption, noyau d'olive, cinétique, 2.4-D.

Abstract:

The elimination of persistent organic pollutants is a major problem for public health. The development of activated adsorption carbon to treat wastewater has become a new topical research area. The synthesis of activated carbon having attractive and specific properties is a new field. Our work consists on the preparation of this adsorbent from precursor of the olive nuclei, and the study of the kinetics of adsorption by 2,4-D acid in our vegetal charcoal.

Keys words: activated carbon (charcoal), adsorption, olive nuclei, kinetic, 2,4-D.

ملخص:

يمثل التخلص من الملوثات العضوية مشكلة صحية عامة للبشرية. أصبح تطوير تقنيات الامتاز بالكربون المنشط من أجل معالجة المياه الجوفية مجال بحث حيوي . إن عملية صنع الكربون المنشط بخصائص امتصاص محددة وفعالة تعرف حالياً نمواً ملحوظاً. وفي هذا المجال نود تقديم دراسة حول كيفية صنع واحد من هذه المواد الماصة انطلاقاً من نوى الزيتون مع توضيح دراسة حرکية امتراز جزيئات حمض 2,4-ثنائي كلور فينوكسي اسيتيك على هذا الكربون النباتي .

الكلمات المفتاحية : الكربون المنشط , الامتراز , نوى الزيتون, الحرکية , حمض 2,4-ثنائي كلور فينوكسي اسيتيك.