

République Algérienne Démocratique Et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique

جامعة محمد البشير الإبراهيمي - برج بوعريريج

Faculté Des Sciences Et De La Technologie

كلية العلوم والتكنولوجيا

Département Des Sciences De La Matière

قسم علوم المادة



Mémoire De Fin D'Etudes

Présenté En Vue De L'Obtention

Du Diplôme De : Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème

**Etude comparative de l'adsorption de phénol sur le charbon actif
et l'amidon**

Présenté par :

LEGHLAM Sabrina

Encadré par :

Dr: BOUFASSA Samia

Soutenue le/2019 devant le jury :

Année universitaire : 2018-2019

REMERCIEMENT

Au nom d'Allah le clément et le miséricordieux, nous remercions le bon dieu, de nous avoir donné la santé, la volonté, la patience et les moyens afin que nous puissions accomplir ce travail.

Notre profonde gratitude et nos sincères remerciements s'adressent à notre promoteur Mme BOUFASSA Samia Maitre de conférence au sein de la faculté sciences et technologies de Université Mohamed El Bachir El-Ibrahimi BBA

Pour avoir orienté, conseillé et pour sa présence le long de la réalisation de ce travail.

Je vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche, en acceptant d'examinée notre travail et de l'enrichir par leurs connaissances.

Je remerciements vont aussi à tous les enseignants du département chimie et les ingénieurs de laboratoires.

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous toujours en courage au cours de la réalisation de ce mémoire.

DÉDICACE

JE DÉDIE CE MÉMOIRE À MON CHER PÈRE ET MA TRÈS CHÈRE MÈRE POUR TOUS LEURS SACRIFICES ET LEUR SOUTIEN MORAL DURANT MES ÉTUDES ;

QUE CETTE RÉUSSITE SOIT POUR EU LE TÉMOIGNAGE DE MA PROFONDE AFFECTION ET MA RECONNAISSANCE ÉTERNELLE,

À MON ENCADREUR **BOUFASSA SAMIA** À QUI JE SOUHAITE BEAUCOUP DE BONHEUR, SANTÉ ET DE RÉUSSITE DANS SA VIE

À TOUTE MA GRANDE FAMILLE, **LEGLAM**

À TOUS MES ADORABLES FRÈRES ET SŒURS, SURTOUT : **DAIF, KHALIFA, LAKHEDHER, KAFLA** ET **MOUNA** À QUI JE LEUR SOUHAITE BEAUCOUP DE SUCCÈS ET DE BONHEUR ;

À MES COUSINS ET MES COUSINES ;

À MON NÔME « **SABRINA** »

À TOUS MES COLLÈGUES, SURTOUT **FATIMA** ET **SAMIHA**

À TOUS MES AMIS AINSI QU'À TOUS MES CAMARADES DE « **MASTER** ».

BBA	Bordj Bou Arreridj
Ph	Potentiel Hydrogène
CA	Charbon Actif
PKa	Constante d'équilibre
CAP	Charbon Actif en Poudre
CAG	Charbon Actif en Grain
UV	Ultra Violet
IUPAC	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
DO	Densité Optique

Liste des tableaux

Tableau I.1 :	Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	04
Tableau III.1:	Teneurs en amylose et amylopectine d'amidons d'origines botaniques diverses	26
Tableau IV.1:	Propriétés physiques du phénol	34
Tableau IV.2:	Comparaison des résultats de la régression linéaire de Langmuir pour le système étudié à pH =4 et pH=8	45
Tableau IV.3:	Comparaison des résultats de la régression linéaire de Freundlich pour le système étudié à pH =4 et pH=8	47
Tableau IV.4:	Comparaison des résultats de la régression linéaire de Langmuir pour le système étudié à pH =4 et pH=8	51
Tableau IV.5:	Comparaison des résultats de la régression linéaire de Freundlich pour le système étudié à pH =4 et pH=8	52

Figure I.1:	Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption	02
Figure I.2:	Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	06
Figure I.3:	Les différents types d'isothermes d'adsorption	09
Figure II.1:	Une feuille de graphène	16
Figure II.2:	Représentation schématique des microstructures du charbon actif	16
Figure II.3:	Structures possibles des fonctions de surface dans le charbon actif, d'après Boehm	17
Figure II.4:	Représentation schématique des fonctions de surface du charbon actif en phase aqueuse, d'après Radovic et coll	18
Figure II.5:	Charbon actif en poudre	20
Figure II.6:	Charbon actif en grain	20
Figure II.7:	Charbon actif en extrudé	21
Figure III.1:	Structure et ultrastructure d'un grain d'amidon Source : [4] l'amidon et ces dérivés	25
Figure III.2:	Structure de l'amylose	25
Figure III.3:	Structure de l'Amylopectine	26
Figure III.4:	Conformation des deux structures	26
Figure III.5:	Digestion de l'amidon par l'amylase	29
Figure IV.1:	Structure de la molécule de phénol	33
Figure IV.2:	Le spectrophotomètre UV mini-1240	35
Figure IV.3:	Courbe d'étalonnage de phénol à PH=4	40
Figure IV.4:	Courbe d'étalonnage de phénol à PH=8	41
Figure IV.5:	Effet du temps de contact du phénol avec le charbon actif	42
Figure IV.6:	Isotherme d'adsorption du phénol sur le charbon actif à pH=4 et pH=8 à T=25°C	43
Figure IV.7:	Courbe de linéarisation selon Langmuir du phénol sur le charbon actif à pH= 4 et pH=8 à T=25°C	44
Figure IV.8:	Courbe de linéarisation selon Freundlich du phénol sur le charbon actif à pH= 4 et pH=8 à T= 25°C	47
Figure IV.9:	Effet du temps de contact du phénol avec l'amidon de pomme de terre	48
Figure IV.10 :	Isotherme d'adsorption du phénol sur l'amidon à pH= 4 et pH=8	49
Figure IV.11:	Courbe de linéarisation selon Langmuir du phénol sur l'amidon à pH= 4 et pH=8 à T= 25°C	50
Figure IV.12:	Courbe de linéarisation selon Freundlich du phénol sur l'amidon à pH= 4 et pH=8 à T = 25°C.	52

Remerciements	i
Dédicaces	ii
Liste des abréviations	iii
Liste des tableaux	viv
Liste des figures	vi

Partie bibliographique

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

I. Introduction	01
I.1. Généralités sur l'adsorption.....	02
I.2. Historique.....	02
I.3. Définition de l'adsorption.....	03
I.4. Nature de l'adsorption.....	03
I.4.1. L'adsorption Physique.....	03
I.4.2. L'adsorption Chimique.....	04
I.5. Mécanismes d'adsorption.....	05
I.6. Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption.....	06
I.6.1. Les caractéristiques de d'adsorbant.....	06
I.6.2. Les caractéristiques de l'adsorbat.....	07
I.6.3. Les paramètres physico-chimiques du milieu.....	07
I.7. Isothermes d'adsorption.....	07
I.7.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	08
I.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	09
I.7.2.1. Modèle de Langmuir.....	09
I.7.2.2. Modèle de Freundlich.....	11
I.8. Domaine d'application de l'adsorption.....	11
Références bibliographique.....	13

Chapitre II : Généralités sur le charbon actif

Introduction	
II.1.1. Le charbon actif comme adsorbant.....	15
II.1.2. Structure interne du charbon actif.....	16
II.1.3. Chimie de surface d'un charbon actif.....	17

II.1.4. Le charbon actif et l'adsorption.....	19
II.1.5. Application du charbon actif.....	29
II.1.6. Types de charbon actifs.....	20
Références bibliographique.....	22

Chapitre III : Généralités sur l'amidon

Introduction

III.1. L'amidon natif.....	25
III.1.a. Structure physique et chimique.....	25
III.1.b. Propriétés physique.....	28
III.1.c. Propriétés chimique.....	28
III.2. Les amidons modifiés.....	28
III.2.a. Action de la chaleur et traitement acide.....	29
III.2.b. Traitement enzymatique.....	29
III.2.c. Traitement chimique.....	30
III.2.d. Traitement par irradiation.....	31
Conclusion.....	32
Références bibliographique.....	33

Partie expérimentale

Chapitre IV : Partie expérimentale et résultats et discussion

IV.1. Choix des matériaux adsorbants.....	33
IV.2. Choix des molécules organiques étudiées.....	33
IV.2.1. Définition du phénol.....	33
IV.2.2. Propriétés physiques et chimiques du phénol.....	33
IV.2.3. Utilisation du phénol.....	34
IV.3. Méthode d'analyse.....	35
IV.3.1. La spectrophotométrie UV-visible.....	35
IV.3.2. PH-mètre.....	35

IV.4. Etalonnage des solutions.....	35
IV.5. Protocole expérimentaux.....	36
IV.5.1. Les isothermes d'adsorption.....	36
IV.5.2. Calcule des quantités adsorbées.....	36
IV.5.3. Modélisation de l'adsorption.....	37
Résultats et discussion	
IV.6.1. Les courbes d'étalonnage de phénol.....	40
IV.6.2. Adsorption de phénol sur le CA.....	41
IV.6.2.1. Effet de temps de contact du phénol avec le charbon actif.....	41
IV.6.2.2. Isotherme de l'adsorption.....	42
IV.6.3. Adsorption de phénol sur l'amidon.....	47
IV.6.3.1. Effet du temps de contact du phénol avec l'amidon.....	48
IV.6.3.2. Isotherme de l'adsorption.....	49
Référence.....	53
Conclusion générale.....	54
Annexe	-

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénol, colorants,..) ou agricole (pesticides, engrais,..) est devenue actuellement un problème crucial et de grande inquiétude.

En effet, elle constitue une source de dégradation de l'environnement et un danger pour la santé humaine pour cela elle suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale [1].

Le phénol et ses dérivés sont des polluants très dangereux, une fois dissous dans l'eau, ils seront souvent difficiles à traiter.

Il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques pour traiter et éliminer les effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, l'échange d'ions, électrochimiques et l'adsorption... [2].

La méthode la plus favorable est l'adsorption, elle est devenue une méthode analytique de choix ; très efficace et simple dans son utilisation. L'adsorption est couramment utilisée dans l'industrie pour traiter les eaux contenant les composés phénoliques. Le charbon actif est un adsorbant particulièrement recommandé pour le traitement des solutions diluées.

Ce mémoire a pour objectif principal d'étude comparative de l'adsorption de phénol sur le charbon actif et l'amidon. Ce travail s'organise en deux parties principales l'une théorique et l'autre expérimentale.

Ce travail est structuré en quatre chapitres :

- ✓ Le premier chapitre traite et définit le procédé d'adsorption ainsi que les modèles.
- ✓ Le deuxième chapitre présente des généralités sur le charbon actif.
- ✓ Le troisième chapitre est consacré à une étude bibliographique sur l'amidon.
- ✓ Le dernier chapitre résume la partie expérimentale et donne les différents résultats expérimentaux obtenus.

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS SUR

L'ADSORPTION

I.1. Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption C'est un phénomène de surface, à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur. Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës:(gaz / liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide), (liquide/solide), (solide/solide), et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges. Les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der Waals [3]. On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [4], comme montre la (figure I.1).

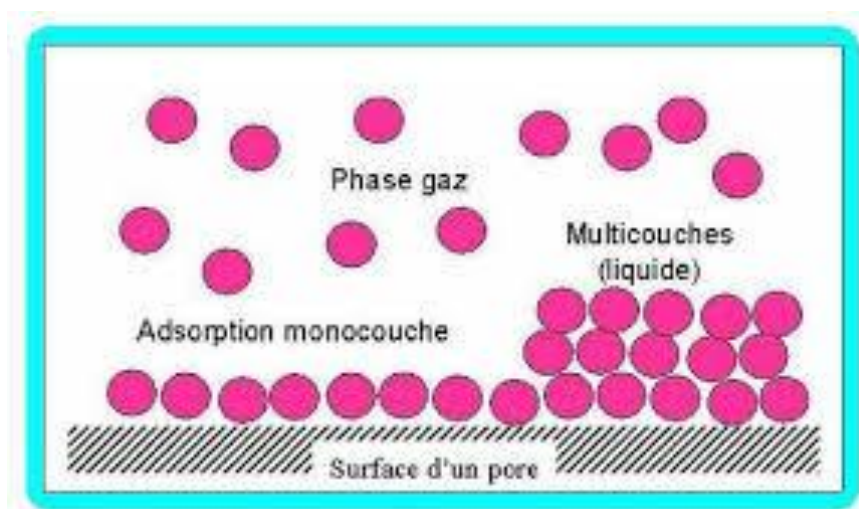


Figure I.1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [4].

I.2. Historique

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Par suite début du 20^{ème} siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce aux connaissances scientifiques.

Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications [5].

I.3. Définition de l'adsorption

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, nous reportons dans ces paragraphes les plus usuels :

❖ L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de Concentration à l'interface de deux phases non miscible : (liquide / solide) ou (gaz / solide) On parlera donc de couples (adsorbât / adsorbant) ;

❖ L'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface de ce solide ;

❖ L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interphase [5].

❖ L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques [6].

❖ De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases [7].

I.4. Nature de l'adsorption

L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et chimique :

I.4.1. L'adsorption physique (ou physisorption)

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals. Ce type d'adsorption se caractérise par :

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

- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité [8].
- Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol [9].

Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température [10].

I.4.2. L'adsorption chimique (ou chimisorption)

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par :

- ✓ Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;
- ✓ Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- ✓ Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique ;
- ✓ La non-réversibilité ;
- ✓ Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique [8].

L'enthalpie relative à la chimisorption est plus grande que celle de la physisorption et les valeurs se situent généralement autour de 200 kJ/mol [9].

Tableau I.1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [9].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du Processus	Processus Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

I.5. Mécanismes d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant telle que : C'est à dire ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes [11].

1- Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.

2- Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3-Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [10].

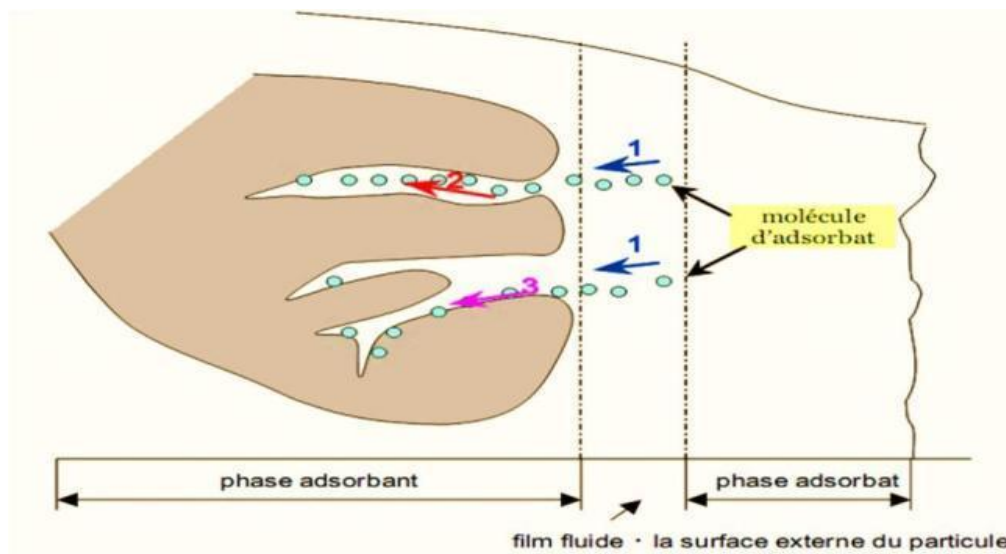


Figure I.2: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [11].

I.6. Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption

L'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux [10] sont :

I.6.1. Les caractéristiques de d'adsorbant

- ✓ **Volume poreux et fonctions superficielles ;**
- ✓ **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 [12,13].

✓ **La surface spécifique** : La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [14]. Elle est liée à la granulométrie et à la porosité des adsorbants. Une grande surface spécifique est en générale souhaitable, elle permet d'obtenir de meilleures adsorptions [14].

I.6.2.Les caractéristiques de l'adsorbat :

✓ **La polarité** Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour un adsorbant plus polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Plus l'affinité de l'adsorbant est élevée, plus l'adsorption est forte [15].

✓ **La solubilité** : La solubilité d'un adsorbat joue un rôle important lors de son adsorption. Plus solubilité est grande, plus faible sera l'adsorption. Ils n'ont constaté que les capacités d'adsorption suivent l'ordre inverse des solubilités [16].

✓ **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 [16].

I.6.3.Les paramètres physico-chimiques du milieu :

✓ **La température** : L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [15].

✓ **L'agitation** : L'agitation peut avoir une influence sur la distribution des molécules du soluté dans la solution. Elle permet une bonne homogénéisation de la suspension de façon à atteindre plus rapidement l'état d'équilibre [15].

✓ **Le pH** : Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que sur le mécanisme d'adsorption [15].

I.7.Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations précieuses sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide analysé.

La quantité de gaz retenue par un échantillon donné, dépend de la nature du gaz et du solide, de la température **T** et de la pression de la vapeur **P**.

$$N_a = f(P, T, \text{gaz, solide}) \quad (\text{I-1})$$

N_a : représente le nombre de moles adsorbées. Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression [17].

$$N_a = f(P)_{T, \text{gaz, solide}} \quad (\text{I-2})$$

I.7.1. Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par gilles et coll [18].

✓ **Isotherme de type I**

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une formation d'une couche mono moléculaire complète. Cette isotherme est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25 Å [19].

✓ **Isotherme de type II**

C'est la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores de diamètre supérieurs à 500 Å.

✓ **Isotherme de type III**

Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couches poly- moléculaires, dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche mono moléculaire.

✓ **Isotherme de type IV**

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre 15 et 1000 Å°. La pente croît à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la poly couche démarre quand la monocouche est totalement réalisée.

✓ Isotherme de type V

Cette isotherme donne aussi comme l'isotherme de type IV lieu a une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme du type III, c'est-a-dire que la polycouche démarre, bien avant que la monocouche ne soit pas totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV et V présente a la fin, une pente différente attribuée, a la géométrie des pores [19].

De présents cinq types d'isothermes dans la **figure (I.3)**.

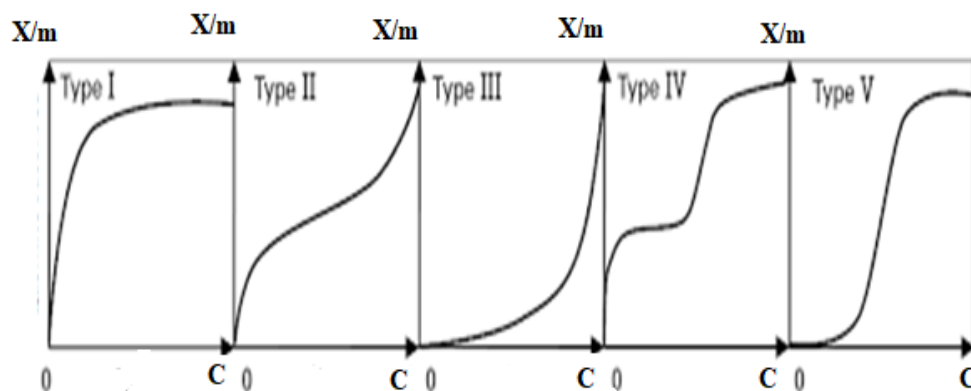


Figure I.3: Les différents types d'isothermes d'adsorption [20].

I.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

I.7.2.1. Modèle de Langmuir

C'est un modèle conceptuel : on suppose que les molécules adsorbées forment une monocouche et occupent une portion αS de la surface S . La théorie de Langmuir implique en fait :

- Il n'existe qu'un seul type de site d'échange à la surface ;
- Il ne peut y avoir adsorption que d'une seule molécule par site d'adsorption ;
- L'adsorption est limitée à une seule couche ;
- L'adsorption est réversible ;
- L'énergie d'adsorption est constante ;
- L'absence d'interactions entre les molécules adsorbées [21,22].

L'équation de l'isotherme de LANGMUIR est la suivante :

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \text{(I-3)}$$

Où:

q_e: quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (capacité d'absorption) (mg/g) ;

C_e : concentration du substrat en adsorbant à l'équilibre (mg/l) ;

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

K_L : coefficient d'adsorption (l.mg⁻¹) c'est la constante d'adsorption spécifique de l'adsorbant sur l'adsorbant.

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \frac{1}{K_L} + \frac{C_e}{q_m} \text{(I-4)}$$

Le facteur de séparation R_L défini par :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_e} \text{(I-5)}$$

Où:

R_L : facteur de séparation (adimensionnel).

K_L : constante de Langmuir (L/mg).

Selon les valeurs obtenues le procédé d'adsorption est jugé comme :

Non favorable : si **R_L > 1**

Linéaire : si **R_L = 1**

Favorable : si $0 < R_L < 1$

Irréversible : si $R_L = 0$

I.7.2.2. Modèle de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [23]. Le modèle de Freundlich se présente sous la forme :

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \text{ (I-6)}$$

Où :

q_e : quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g).

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/l).

K et $1/n$: Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln q_e = \ln K + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \text{ (I-7)}$$

La valeur $\frac{1}{n}$ de représente l'intensité d'adsorption, qui informe sur le mécanisme d'adsorption du soluté sur l'adsorbant.

I.9. Domaine d'application de l'adsorption

De nombreuses applications de l'adsorption résultent des trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir [24] :

- La rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemple, des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent aux produits, couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voire une toxicité ;

- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange. Parmi les applications, on cite :
- Le séchage, la purification et la désodorisation des gaz ;
- Le traitement des eaux (élimination des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique) ;
- Le raffinage des produits pétroliers ;
- La catalyse de contact ;
- La récupération de solvants volatils et d'alcool dans les processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides ;
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné) ;
- Dessiccation des gaz et des produits organiques industriels.

Référence

- [1] V.K. Gupt, Suhaser «Application of low-cost adsorbents for dye removal» a review Journal of Environmental Management, 90, 2313–2342, 2009.
- [2] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraju «Sequestration of dye from textile industry Wastewater using agricultural waste products as adsorbents».J. of Envir. Chem. Engin. 1, 629-641, 2013.
- [3] Bougdah N. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, 2007
- [4] Boulkrah H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.
- [5] Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte «La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassan badi, el-harrach -Alger, juin, 2007.
- [6] Chikhi K. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université Kasdi Merbah -Ouargla, 19/06/2013.
- [7] Khalfaoui A. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de Doctorat, Université Mentouri -Constantine,2012.
- [8] Sedira N. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu denoyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2012/2013.
- [9] Bouaziz A. Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotusmutilus, Ecole Nationale polytechnique, juin, 2009.
- [10] Kanouri R. Labide A. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2012/2013.

- [11] Cherraye R. Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 16/06/2012.
- [12] Degremont, Memoto Technique de l'eau Lavoisier et documentation. Degermot suez : 1989.
- [13] Chittour Chams Eddine, Physicochimie des surfaces : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide. 2^e Edition : Office des publications universitaires, 2004, p 415.
- [14] T. Sato, R. Ruch ; «Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption »; Marcel Dekker ; Surfactant Science Series. New York ; 1980 ; Volume 32 ; Chapitre I. ,
- [15] G. Mahuzier, M. Hamon, P. Prognon, D. Ferrier ; Chimie Analytique : Tome 2 : « Méthodes de séparation »; Elsevier/Masson ; 3^e édition ; 1999.
- [16] Lourghi L, Adsorption du furfural issue des rejets liquides de la raffinerie d'Arzew par charbon actif en poudre, Mémoire de magister, 2014.
- [17] SLASLI M A. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux Approches théorique et expérimentale, Thèse de doctorant, Université de Neuchâtel, 3/12/2002.
- [18] Babakhouya N. Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara- Bumerdès, 2009, 2010.
- [19] CHITOUR C. Physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquide solide », Tomes 2, office des publications Universitaires, Edition n°4556,09/2013.
- [20] Aksas H. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2012/2013.
- [21] P. WVITHEIR, Le pétrole, raffinage et génie chimique, 2^e édition, Tome 1, (1972).
- [22] A. MELLAH, A. BOUALIA, KMENACER, T. AISSAOUI, A. SILEM, applied science, 7 (1993) 431-445.
- [23] Oubagha N. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et

les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou, 15/11/2011.

- [24] Chouat M. laboubi F. Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin 2013.

CHAPITRE II

GÉNÉRALITÉS SUR LE

CHARBON ACTIF

Introduction

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles, furent les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du XIX^{ème} siècle furent développés les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis, dans les années 1939-1940, les alumines activées. En 1945 sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolithes naturelles. En 1950, les premières zéolithes synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants. A coté de ces adsorbants utilisés en quantités industrielles, se sont développés ces dernières années de nouveaux produits de meilleures propriétés. Seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques supérieures à $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et pouvant atteindre $3000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm [1].

II.1. Le charbon actif comme adsorbant

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface, comme le rapportent. Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction du précurseur (matériau de départ), de méthode de préparation et les conditions de traitement (température de pyrolyse et le temps d'activation...ect). Ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : grain, poudre, ou fibres. La différence entre charbons actifs en grain et en poudre est établie sous la base de critères granulométriques : la taille moyenne des particules est inférieure à 0,18 mm pour le charbon actif en poudre et inférieure à 0,6 mm pour le charbon actif en grain. Le cas des fibres ne sera pas abordé, du fait de leur utilisation limitée dans le domaine du traitement des eaux. De nombreux matériaux carbonés, tels que le domaine du traitement des eaux. De nombreux matériaux carbonés, tels que le bois, les coquilles de noix de coco, le charbon naturel, les résidus d'agricultures sont utilisés comme précurseurs pour la préparation de charbons actifs [2].

II.2. 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 II.1**).

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 II.2**).

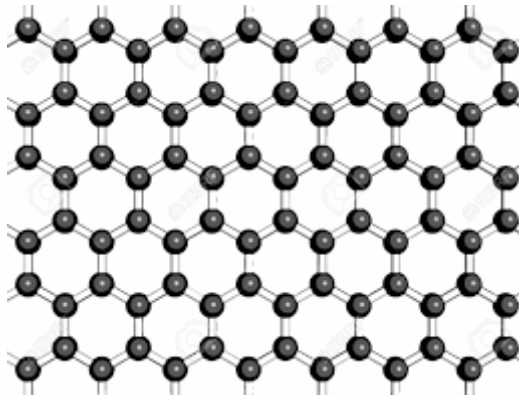


Figure II.1: Une feuille de graphène.

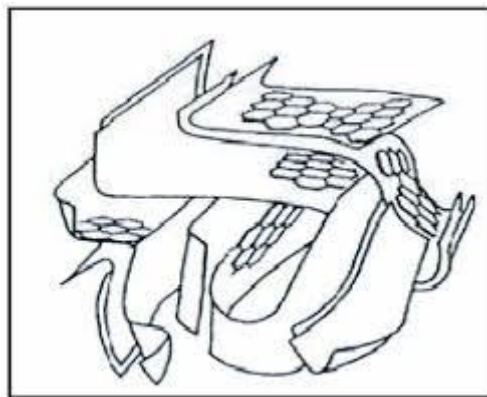


Figure II.2: Représentation schématique des microstructures du charbon actif [2].

II.3. Chimie de surface d'un charbon actif

La surface d'un charbon peut être soit hydrophobe (la surface propre), soit hydrophile quand la quantité de groupes de surface oxygénés augmente (surface modifiée), ceci dépend du mode de préparation. Le matériau pourra ainsi présenter un caractère acido-basique. En effet, les CA peuvent avoir des quantités considérables d'oxygène et d'hydrogène, et également des atomes de chlore, de soufre et d'azote, mais en quantités plus petites. Ces éléments sont normalement présents dans le matériau précurseur et deviennent partie intégrante de la structure chimique des charbons pendant les processus de carbonisation.

La chimie de surface va donc jouer un rôle fondamental dans la sélectivité du CA dans les processus d'adsorption. Il est donc nécessaire de caractériser les propriétés de surface des charbons, en particulier il faut connaître la nature des liaisons entre les hétéroatomes et les atomes de carbone. L'hétéroatome prédominant en bordure des plans de graphène est, le plus souvent, l'oxygène sous différentes formes (on parle de groupes fonctionnels de surface) [3].

Les premiers travaux portant sur l'identification et la quantification des fonctions de surface ont été réalisés par les groupes de Boehm [4] et de Donnet [5] dans les années 60.

Dans un article plus récent, Boehm [6] a mis en évidence les fonctions acides de surface suivantes : (a) acide carboxylique, (b) anhydride carboxylique, (c) lactone (d) lactol, (e) hydroxyle, (f) carbonyle, (g) quinone et (h) type éther (xanthène) (**Figure II.3**).

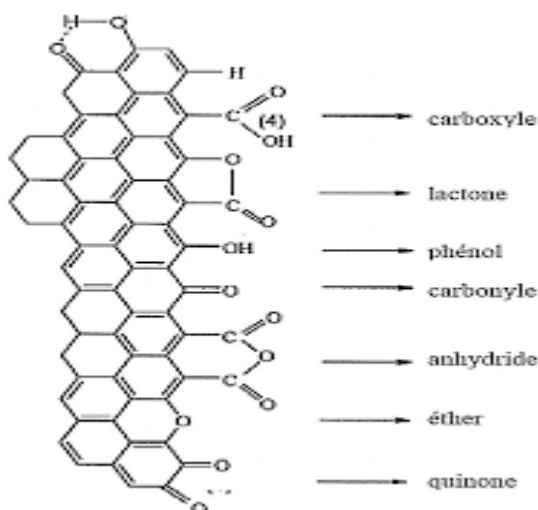


Figure II.3: Structures possibles des fonctions de surface dans le charbon actif, d'après Boehm [6].

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

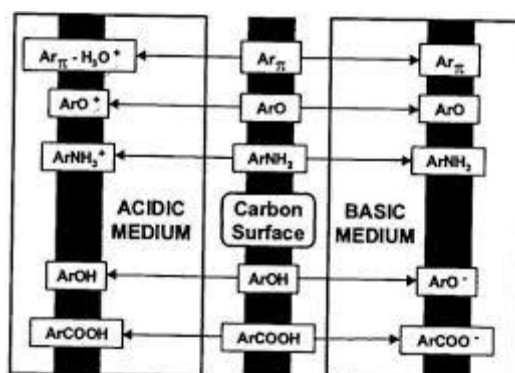


Figure II.4: Représentation schématique des fonctions de surface du charbon actif en phase aqueuse, d'après Radovic et coll. [7].

La Figure montre également les contributions des fonctions de surface et des électrons π des plans de base ($Ar\pi$) pour la charge développée à la surface des CA en solution aqueuse.

Une charge négative en surface du charbon résulte de la présence de groupements carboxyliques ($Ar-COOH$), phénoliques ($Ar-OH$), carbonyles ($Ar-C=O$). Ces fonctions donnent au charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles [8].

Les groupements carboxyliques et lactoniques ont tendance à polariser la surface, diminuant l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse [9,10, 11].

II.4. Le charbon actif et l'adsorption

Les charbons actifs qui sont employés comme adsorbants, ne sont pas utilisés pour enlever seulement les différents types de colorants [12, 13,14] mais sont également employés pour enlever d'autres polluants organiques et inorganiques tels que les ions en métal [15,16,17], les phénols [18, 19,20], les hydrocarbures chlorés [21], les substances humiques [22], les composés organiques qui causent le goût et l'odeur [23,24]...etc. Il est bien connu que l'adsorption par le charbon actif est une méthode efficace et commercialement applicable pour enlever la couleur et d'autres polluants des pertes de textile.

II.5. Application du charbon actif

Les différentes caractéristiques du charbon actif peuvent expliquer son large spectre d'applications incluant les traitements d'eau et d'air. D'abord reconnu pour son efficacité en tant qu'adsorbant de multiples molécules, il a été également utilisé dans de nombreuses applications en tant que support catalytique du fait de sa surface spécifique élevée permettant une bonne dispersion du métal, et aussi comme catalyseur direct de nombreuses réactions incluant hydrogénation, oxydation, halogénéation, hydratation, isomérisation et polymérisation.

- **Adsorbant :**

Grâce à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le charbon actif est capable d'adsorber toute sorte de composés organiques et inorganiques. Cependant, l'adsorption est un phénomène qui dépend non seulement de la nature physique et chimique de l'adsorbant, mais aussi de la nature de l'adsorbat (PKa, groupes fonctionnels présents, polarité, poids moléculaire, taille) et de la solution (PH, force ionique, concentration en adsorbat) [25].

- **Support catalytique :**

Le charbon actif dispose de plusieurs avantages permettant de l'utiliser comme support catalytique : surface spécifique élevée, résistance à l'attrition, stabilité chimique à la fois en milieu acide et basique, stabilité thermique relativement importante, variété de formes (poudre, granules, extrudés, tissus, fibre,...) et de propriétés physico-chimiques (distribution de taille de

pores, polarité de surface...). De plus, après réaction, le charbon actif peut être brûlé pour récupérer les métaux qui s'accumulent dans les cendres [26].

- **Catalyseur :**

Le charbon actif peut agir comme catalyseur de différentes réactions (hydrogénation, oxydation et polymérisation) du fait de ses propriétés électroniques tantôt de conducteur, semi-conducteur ou d'isolant.

II.6.Types des charbons actifs :

Le charbon actif est disponible sous différentes formes à savoir [27,28]:

A. Le charbon actif en poudre (CAP) :

Le charbon actif en poudre ou CAP est pulvérisé en fines particules de taille comprise entre 1 et 100 μ m. Il est généralement issu du procédé de fabrication chimique.



Figure II.5: Charbon actif en poudre.

B. Le Charbon actif en grain (CAG):

Le charbon actif en grain ou en granulé est formé de particules de 0,5 à 10 mm.



Figure II.6: Charbon actif en grain.

C. Charbon actif extrudé:

Il est fabriqué différemment des charbons actifs en grain ou en poudre, c'est-à-dire que la matière première carbonée est finement broyée puis soumise à une oxydation partielle sous air. Un liant est ajouté à cette poudre afin d'obtenir une pâte qui par un dispositif d'extrusion produit des extrudés cylindriques de diamètre et longueur déterminés (0,8 à 5 mm de diamètre jusqu'à 10 mm de longueur). Ces extrudés sont ensuite carbonisés à 900° C dans un four rotatif puis activés sous flux gazeux.



Figure II.7: Charbon actif en extrudé.

Références

- [1] S.F.Bailey, T.J.Olin, M.Bricka, D.D.Adrian ; «Areview of potentially low cost adsorption for heavy metals »;Water Research ; Volume 33 ; 1999 ; page : 2469-2479.
- [2] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).
- [3] A. Reffas. Étude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir d marc du café, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-constantine, 12 (2010).
- [4] H.P. Boehm, E. Diehl, W. Heckk, Proc. 2nd London Carbon and Graphite, Conference (1965).
- [5] J.B. Donnet. The chemical reactivity of carbons, Carbon, 6 (2) (1968) 161-176.
- [6] H.P Boehm. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, Carbon, 32 (5) (1994) 759-769.
- [7] L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions in: Chemistry and Physics of Carbon. Radovic, L.R, ed. Marcel Dekker New York, 27 (2000) 227.
- [8] C.A. Leon, J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic. Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon, Carbon, 30 (5) (1992) 797-811.
- [9] F. Villacanas, M.F.R. Pereira, J.J.M. Orfao, J.L. Figueiredo. Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons, J. Colloid Interface Sci., 293 (2006) 128–136.
- [10] P.M. Alvarez, J.F. Garcia-Araya, F.J. Beltran, F.J. Masa, F. Medina. Ozonation of activated carbons: effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions, J. Colloid Interface Sci., 283 (2005) 503–512.
- [11] A.A.M. Daifullah, B.S. Girgis. Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX, Colloids Surf. A, 214 (2003) 181–193.
- [12] F.A. DiGiano, A.S. Natter. Disperse dye-carrier interactions on activatedcarbon. J. Water Pollut. Control Fed. 49 (1977) 235–244.
- [13] G.M. Walker, L.R. Weatherley. Kinetics of acid dye adsorption on GAC. Water Res. 33 (1999) 1895–1899.
- [14] Y. Al-Degs, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N.A. Ahmad. Sorption behavior of cationic and anionic dyes from aqueous solution on different types of activated carbons. Sep. Sci. Technol. 36 (2001) 91–102

- [15] R.W. Kuennen, R.M. Taylor, K. Van Dyke, K. Groenevelt. Removing lead from drinking water with a point-of-use GAC fixed-bed adsorber. *J. Am. Water Works Assoc.* 84 (1992) 91–101
- [16] P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, J.M.V. Nabais. Influence of surface ionization on the adsorption of aqueous mercury chlorocomplexes by activated carbons. *Carbon* 36 (1998) 11–17.
- [17] C. Gabaldon, P. Marzal, A. Seco, J.A. Gonzalez. Cadmium and copper removal by a granular activated carbon in laboratory column systems. *Sep. Sci. Technol.* 35 (2000) 1039–1053
- [18] J.S. Zogorski, S.D. Faust, J.H. Haas. The kinetics of adsorption of phenols by granular activated carbon. *J. Colloid Interface Sci.* 55 (1976) 329–341.
- [19] J.T. Paprowicz. Activated carbons for phenols removal from wastewaters. *Environ. Technol.* 11(1990) 71–82.
- [20] P.A.M. Mourao, P.J.M. Carrott, M.M.L.Ribeiro Carrott. Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbons prepared from cork. *Carbon* 44 (2006) 2422–2429.
- [21] K. Urano, E. Yamamoto, M. Tonegawa, K. Fujie. Adsorption of chlorinated organic compounds on activated carbon from water. *Water Res.* 25 (1991) 1459–1464.
- [22] M.C. Lee, J.C. Crittenden, V.L. Snoeyink, M. Ari. Design of carbon beds to remove humic substances. *J. Environ. Eng. ASCE* 109 (1983) 631–645.
- [23] M.E. Flentje, D.G. Hager. Reevaluation of granular-carbon filters for taste and odor control. *J. Am. Water Works Assoc.* 56 (1964) 191.
- [24] S. Lalezary, M. Pirbazari, M.J. McGuire. Evaluating activated carbons for removing low concentrations of taste-and odor-producing organics. *J. Am. Water Works Assoc.* 78 (1986) 76–82
- [25] Rodriguez-Reinoso F, Molina-Sabio M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface science*, 1998, 76-77, p 271.
- [26] Dabrowski A, Podkoscielny P, Hubicki Z, Barczak M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon:a critical review. *Chemosphere*, 2005, 58, 8, p 1049.
- [27] S.Laurette, «Utilisation des fibres de carbone activées comme catalyseurs de O- et Nglycosylation: application à la synthèse d’analogue de saponines et nucléosides », Thèse de doctorat, Université de Limoges, France, 2004.
- [28] F. Edline. « L’épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie » Cebedoc SPRL, Liège, 1992.

CHAPITRE III
GÉNÉRALITÉS SUR
L'AMIDON

Introduction

Les amidons sont des polysaccharides d'origine végétale se trouvant principalement dans les grains de céréales et dans les tubercules. Certains fruits peuvent également être riches en amidon. Les amidons diffèrent les uns des autres par la forme et la taille de leurs granules, et par les proportions respectives des chaînes d'amylose et d'amylopectine qui conditionnent leurs propriétés physiques. Le rôle nutritionnel des amidons est particulièrement important puisqu'ils constituent, après hydrolyse digestive en glucose, la principale source de calories de l'alimentation humaine. Les amidons jouent également un rôle important en technologie alimentaire. Ils sont utilisés comme liants, épaississants, gélifiants, substituts des corps gras, agents d'encapsulation... Ils sont également utilisés dans le secteur du textile, dans le secteur des emballages et également dans certains matériaux plastiques biodégradables [1].

Les propriétés fonctionnelles des amidons sont de mieux en mieux connues et de plus en plus exploitées dans les industries alimentaires. Mais à l'état natif, les amidons supportent mal les températures élevées, les cuissons prolongées, l'appertisation... De plus, la viscosité élevée, le gonflement rapide, le phénomène de rétrogradation rendent ces amidons peu aptes à la fabrication de certains produits. Afin de palier à ces inconvénients, on utilise les amidons modifiés.

Les techniques de transformation de l'amidon sont nombreuses. On peut citer les transformations par voie physique, par voie chimique et par voie enzymatique. Ces traitements permettent de diminuer le poids moléculaire et la viscosité et d'augmenter la solubilité dans l'eau [2].

III.1. L'amidon natif

L'amidon natif correspond au produit brut, extrait sans modification de la molécule. Il a des propriétés alimentaires et technologiques. L'amidon est toujours d'origine végétale. On le retrouve dans les graines (de céréales et de légumineuses) ainsi que dans les tubercules, les racines, les bulbes et les fruits [3].

III.1.a. Structure physique et chimique

Il se présente sous la forme de grains formés de zones concentriques alternativement claires et sombres, entourant un centre plus foncé appelé « hile ». La grosseur, la forme et la structure des ces grains sont variables avec la plante dont provient l'amidon. Il n'existe donc pas un seul mais plusieurs amidons ayant des propriétés voisines, mais légèrement différentes selon leur origine (**Figure III.1**).

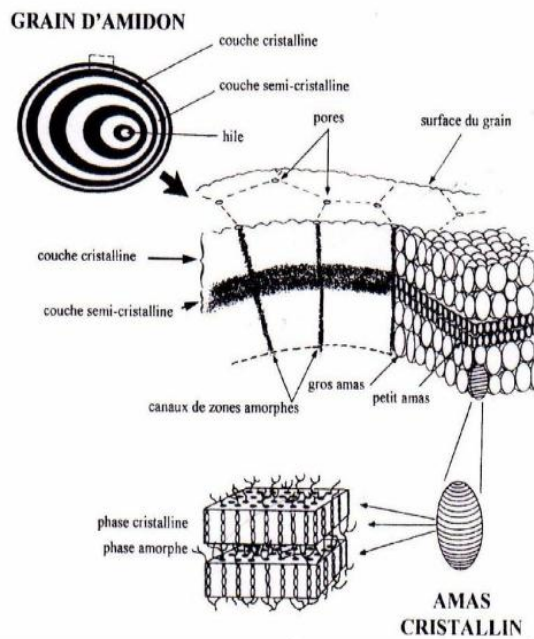
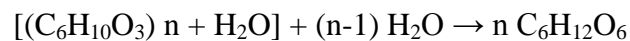


Figure III.1: Structure et ultrastructure d'un grain d'amidon Source :

[4] l'amidon et ces dérivés.

L'amidon est une molécule de poids moléculaire élevé. Son hydrolyse montre que celui ci est formé de molécules de glucose, liées entre elles par élimination de molécules d'eau. La formule brute est la suivante : $(C_6H_{12}O_5)_n$. La réaction d'hydrolyse peut alors se résumer par l'équation bilan suivante :



L'amidon est un polymère de glucose où les liaisons se font entre les fonctions alcools portées par les carbones 1, 4 et 6. En réalité les amidons sont constitués d'un mélange d'amylose (liaison 1-4) et d'amylopectine (liaison 1-6) qui permettent de réaliser des ramifications de l'arbre de l'amidon. Les structures de l'amylose (**Figure III.2**) et amylopectine (**Figure III.3**) sont représentées dans les schémas ci dessous :

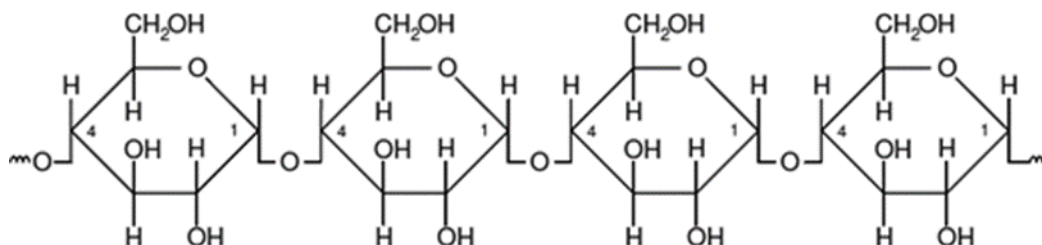


Figure III.2: Structure de l'amylose.

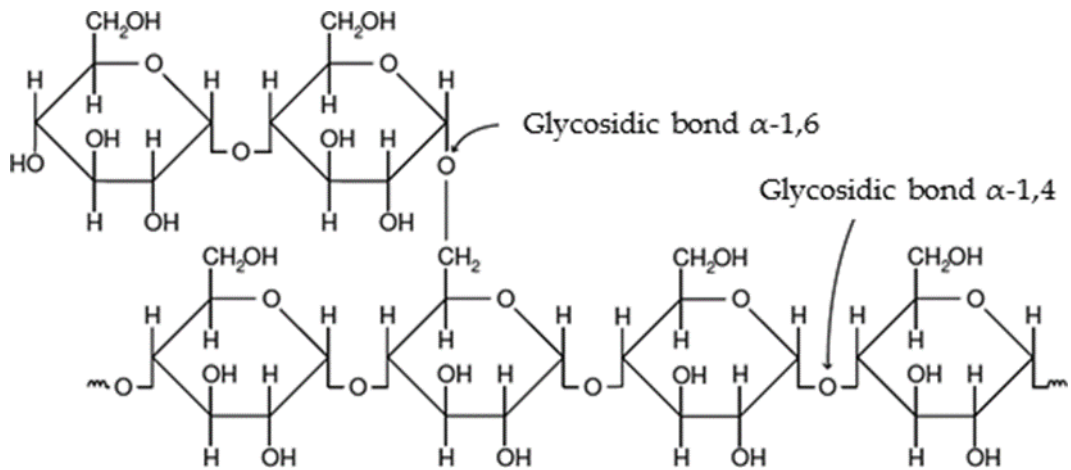


Figure III.3: Structure de l'Amylopectine.

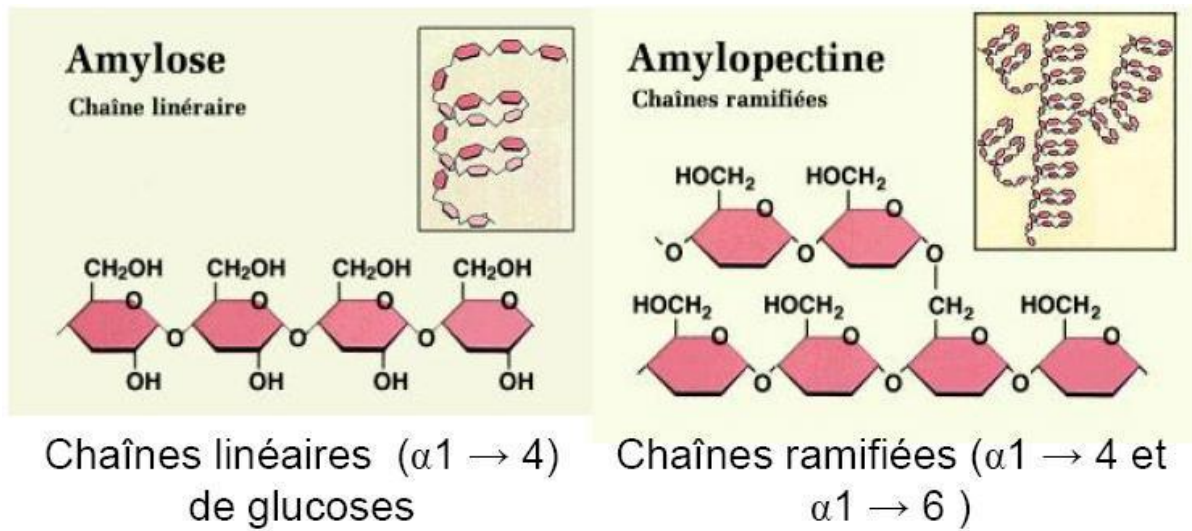


Figure III.4: Conformation des deux structures.

Tableau III.1: Teneurs en amylose et amylopectine d'amidons d'origines botaniques diverses [5].

SOURCE BOTANIQUE	AMIDON	AMYLOSE	AMYLOPECTINE
POMME DE TERRE	84	23	77
WMANIOC	80	20	80
BLE	70	28	72
RIZ	75	15-35	65-85
MAIS	75	25	75
MAIS CIREUX	75	0	100
AMYLOMAIS	75	77	23
PETIT POIS à LA MATURITE	-	40	60
BANANE	90	17	83

III.1.b. Propriétés physiques

L'amidon a, comme tout produit, des propriétés physiques qui lui sont propres. Plusieurs facteurs entrent en jeu :

- ✓ Influence de la température : l'amidon est insoluble dans l'eau. Il forme, en revanche à chaud (70°C) une solution colloïdale qui épaisse en donnant un gel communément appelé empois.
- ✓ Température de gélification : la gélification commence graduellement à partir de 50°C mais est effective ensuite à une température dépendante de l'agitation moléculaire, de la grosseur des grains, de la nature de l'amidon, de l'eau employée et de la concentration en amidon.
- ✓ Effet stabilisant : l'épaississement ayant lieu à une température inférieure à celle de la coagulation du jaune d'œuf, les crèmes aux œufs contenant de l'amidon peuvent être portées à ébullition.

III.1.c. Propriétés chimiques

Les amidons sont influencés par trois types d'action : thermique, chimique, enzymatique.

- ✓ Action thermique : elle change la couleur et le goût de l'amidon par dextrinisation.
- ✓ Action chimique et enzymatique : les acides entraînent une hydrolyse partielle de l'amidon qui conduit à la formation de dextrans. Le gel formé est moins épais. Cette hydrolyse est accélérée par une augmentation de température. L'amidon peut subir aussi l'action d'enzymes comme des enzymes végétales, ou animales (amylase) ou microbiennes.

On constate que les amidons natifs ont déjà beaucoup d'influence sur la texture cependant leur fragilité face à certains paramètres comme la température ont conduit à l'utilisation d'amidons modifiés. Les traitements précédemment décrits mènent à la formation de corps plus simples comme des dextrans (D-glucose) et des maltoses. Les traitements de ces corps simples par ces mêmes traitements peuvent conduire à la formation d'amidons modifiés.

III.2. Les amidons modifiés

Il existe différentes technologies qui permettent d'obtenir des amidons modifiés en changeant la structure de base d'une molécule d'amidon.

Les amidons modifiés sont des substances obtenues au moyen d'un ou plusieurs traitements chimiques d'amidon alimentaire. Ils peuvent avoir été soumis à un traitement physique ou enzymatique, et peuvent être blanchis ou fluidifiés par traitement acide ou alcalin.

II.2.a. Action de la chaleur et traitement acide

L'action conjuguée de l'acidité et de la température (>100°C) permet une hydrolyse efficace. Les coupures des chaînes d'amidon se font au hasard, d'où une action liquéfiante entraînant une diminution brutale de la viscosité. Ces deux technologies permettent aux amidons d'être solubles dans l'eau froide, et d'obtenir des préparations dont l'épaississement reste modéré [4].

II.2.b. Traitement enzymatique

Il permet une plus large diversité dans la composition glucidique. L'amidon est hydrolysé par différentes espèces d'amylase (**figure 5**) :

- L'alpha amylase : elle coupe les liaisons 1-4 des amyloses, au hasard, c'est une enzyme liquéfiante.
- La bêta amylase : elle libère surtout du maltose par rupture des liaisons 1-4 : hydrolyse saccharifiante, son action est stoppée au niveau des ramifications (1-6) de l'amylopectine.
- L'amylo 1-4 glucuronidase : utilisé dans la fabrication du dextrose [4] : elle libère du glucose (dextrose) par rupture des liaisons (1-4)

Nous pouvons classer les grains d'amidon en trois classes selon leur sensibilité aux attaques enzymatiques :

- Ceux qui sont facilement attaqués (manioc),
- Ceux qui résistent (maïs riche en amylose, pomme de terre)
- Ceux dont la sensibilité est intermédiaire (maïs, orge et tapioca).

Les différences sont dues à la plus ou moins grande compaction des chaînes de l'amidon, qui détermine la capacité de diffusion des enzymes à l'intérieur du grain d'amidon. Cela est en accord avec le fait que l'amidon solubilisé est toujours plus sensible aux enzymes que l'amidon natif. En effet, lorsque l'amidon est solubilisé, les molécules d'amylose et d'amylopectine sont dispersées dans le solvant et donc accessibles aux enzymes. En revanche, dans l'amidon natif, ces molécules sont "organisées", compactes et donc difficilement accessibles aux enzymes [5].



Figure III.5: Digestion de l'amidon par l'amylase.

II.2.c. Traitements chimiques

Les amidons natifs supportent mal les températures élevées, les cuissons prolongées, l'appertisation. Ils peuvent aussi à la longue, dans un milieu légèrement acide, perdre leur pouvoir de liaison. De plus, le phénomène de rétrogradation, traduisant l'expulsion d'une molécule d'eau, est d'autant plus rapide que la température est basse ; ce qui rend ces amidons peu aptes à la fabrication des produits surgelés. [5] Afin de palier à ces inconvénients, on utilise les « amidons modifiés » qui peuvent se présenter : [6]

Sous la forme réticulée, par des ponts créés entre les molécules afin de renforcer les ponts hydrogènes déjà présents. Ils sont très adaptés :

- aux aliments qui subissent des cuissons à température élevée car les liaisons chimiques sont plus stables que les liaisons hydrogènes,

➤ aux aliments qui subissent des forces de cisaillement car la réticulation diminue leur fragilité - et aux aliments acides dans lesquels les amidons natifs ont une forte tendance à s'hydrolyser.

➤ sous la forme stabilisée, par réaction des groupes hydroxyles de l'amidon avec des agents monofonctionnels pour introduire des groupes de substitution.

➤ Le but de ce traitement est de stabiliser l'amylose contre la rétrogradation et d'éviter l'association intermoléculaire des fractions d'amylopectine.

➤ Il s'agit d'amidons tels que l'acétate d'amidon, les monophosphates, les éthers d'hydroxypropyle.

➤ Ils se trouvent dans les aliments subissant un long stockage à basse température car le greffage d'hydroxyle augmente les phénomènes de répulsion entre les chaînes et minimise le phénomène de rétrogradation décrit précédemment.

➤ sous la forme oxydée, comme les amidons blanchis. Ils sont traités avec de faible quantité d'agent oxydant. Ce traitement est directement dirigé vers le blanchiment des impuretés colorées

associées à l'amidon. Il consiste en l'ajout d'hypochlorite de sodium. Ces amidons offrent une large variété de fluidité : plus le taux d'hypochlorite augmente, plus la fluidité augmente.

➤ sous la forme spécifique, portant des charges ou non. Ces amidons sont fabriqués pour des usages bien précis, les plus importants sont: les amidons anioniques, cationiques, bipolaires et fluidifiés.

➤ Les deux premiers concernent le secteur de la papeterie ; en revanche, les deux derniers interviennent dans l'industrie agroalimentaire.

➤ Le bipolaire permet de jouer un rôle stabilisant d'émulsion, en diminuant dans les produits alimentaires le relargage des matières grasses. Les fluidifiés sont recherchés pour la fabrication de confiseries gélifiées.

Les traitements cités précédemment sont les plus utilisés, cependant, il existe d'autres techniques moins connues telles que la technique par irradiation.

II.2.d. Traitements par irradiation

Cette technique très récente [7] permet la production d'amidons modifiés, par traitement aux rayons gamma. L'utilisation de cette méthode est couplée à l'action de peroxydes inorganiques. Ces deux éléments sont indissociables, l'absence d'un de ces deux éléments diminue la viscosité mais ne la stabilise pas. Par exemple, la combinaison d'ammonium et de rayons gamma a montré que la viscosité diminuait et était stabilisée.

CONCLUSION

Les amidons à l'état naturel, très sensibles à la chaleur ne présentent que très peu d'intérêt pour l'industrie alimentaire.

Par contre, dès l'instant où ils sont modifiés, ils possèdent en tant qu'additifs alimentaires, des propriétés épaississantes très intéressantes. Les traitements qu'ils subissent alors, sont soit chimiques, soit physiques soit enzymatiques et permettent de conserver les avantages de l'amidon natif sans les inconvénients.

Les amidons modifiés semblent ne pas avoir d'effet nocif sur l'être humain aux doses autorisées par la législation en vigueur.

Référence

- [1] cf élodie
- [2] Mme H.A.TURKI : Etude des propriétés rhéologiques et microstructurales des amidons de blé et de pomme de terre irradiés. Mémoire de mastère. Ecole Supérieure des Industries Alimentaires de Tunis.25 Novembre 2011.
- [3] DUPIN Henri, CUP Jean-Louis, MALEWIAK Marie-Irène et al. Amidon. Alimentation et nutrition humaine. PARIS : ESF éditeur1992, p.127-135
- [4] MULTON J.L. Le sucre, les sucres, les édulcorants et les glucides de charge dans les IAA, Collection sciences et techniques agro-alimentaires, Edition Tec&doc. Lavoisier, 1992. p 286-287.
- [5] Cheftel J.C. et Cheftel H. (1977). Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments. Volume 1. Technique et Documentation-Lavoisier., 130-141. 1992
- [6] E.LEVEQUE, B. HAYE, A. BELARBI. L'amidon et ses dérivés, applications industrielles, Collection Bio Campus, Editions scientifiques et médicales Elsevier SAS, 2000. P 14.
- [7] J.L. MULTON. Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agroalimentaires, à l'exclusion des produits utilisés au niveau de l'agriculture et de l'élevage : pesticides, hormones, etc. 3iem édition, collection sciences et technique agroalimentaires, Edition Tec&doc. 2002. P44.

PARTIE EXPERIMENTALE

ET

RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Choix des matériaux adsorbants :

Les adsorbants microporeux sont abondamment utilisés dans l'extraction d'espèces chimique en phase aqueuse ou en phase gazeuse à cause de leur excellente capacité d'adsorption, capacité liée à leur grande surface spécifique et au développement de leur porosité. Nous avons étudiés dans notre projet l'adsorption de phénol sur deux types d'adsorbants afin de les comparative. Nous avons choisit l'amidon et le charbon actif [1].

IV.2. Choix des molécules organiques étudiées :

Le phénol ou monohydroxybenzène est un solide se présentant sous forme de cristaux ou d'aiguilles incolores à la température ambiante, hygroscopique et d'odeur âcre et douceâtre. Il est également soluble dans de nombreux solvants organiques.

IV.2.1. Définition du phénol

Le phénol est un polluant organique ; sa structure est simple, mais il comporte un cycle aromatique et une fonction alcool (OH). A température ordinaire, Il se présente comme un solide blanc cristallisé. Le phénol est un composé utilisé dans l'industrie chimique (médecine et pharmaceutique). Il est très irritant pour les yeux et la peau et très toxique, d'où les précautions à prendre en le manipulant. Une dose de 1mg/L est suffisante pour anéantir la plupart des espèces aquatique. La teneur en phénol dans les eaux potable doit être inférieure à 0.1µg/L [2].

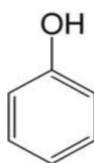


Figure IV.1: Structure de la molécule de phénol.

IV.2.2. Propriétés physiques et chimiques du phénol

a. Propriétés physiques

Le phénol est partiellement soluble dans l'eau jusqu'à une température de 68°C. Au-delà de cette température, il est entièrement soluble dans l'eau, et il est facilement soluble dans la plupart des solvants organiques comme les hydrocarbures aromatiques, les alcools, les cétones,

les acides et les hydrocarbures halogénés. D'autres propriétés physiques du phénol sont rassemblées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1: Propriétés physiques du phénol [3].

Masse moléculaire	94 ,11 g/mol
Point d'ébullition	182°C sous pression atmosphérique
Point de fusion	41°C
Densité (liquide)	1,049
Densité (solide)	1,071
Densité des vapeurs (air=1)	3,24
Coefficient de dilatation thermique volumique à 50°C	0,00088 ml/g K
Pression de vapeur	à 20°C : 0,2 mbar ; à 58°C : 5 mbar ; à 69°C : 10 mbar
Point d'éclair	79°C
Limites d'explosion dans l'air	1,3-9h
Constante d'acidité (pka)	9,95 à 20°C

b. Propriétés chimique

Le phénol C_6H_5OH est un produit stable dans des circonstances normales. Il n'ya pas de risque de polymérisation dangereuse. Cependant, il existe des substances avec lesquelles des réactions violentes peuvent être initiées. Le phénol n'est pas compatible avec le nitrobenzène, le chlorure d'aluminium, le brome, l'hypochlorite de calcium, le formol, le nitrite de sodium, le nitrate de sodium. A chaud, le phénol liquide attaque l'aluminium, le magnésium, le plomb et le zinc [3].

IV.2.3. Utilisation du phénol

Le phénol est utilisé dans plusieurs domaines [4] :

- Industrie des matières plastiques ;
- Industrie des fibres synthétiques ;
- Raffinage des pétroles ;
- Industrie pharmaceutique ;

- Fabrication de détergents, pesticides, colorants, additifs pour huiles...etc.

IV.3. Méthode d'analyse :

Les méthodes d'analyses utilisées ont permis de suivre les cinétiques de disparition du substrat étudié.

IV.3.1. La spectrophotométrie UV-visible :

Le spectrophotomètre utilisé est un appareil mono faisceau de marque SHIMADZU UV mini-1240 qui mesure directement les densités optiques d'une substance chimique donnée, en solution. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique 200-800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur sont utilisées. En prenant comme référence l'eau distillée.

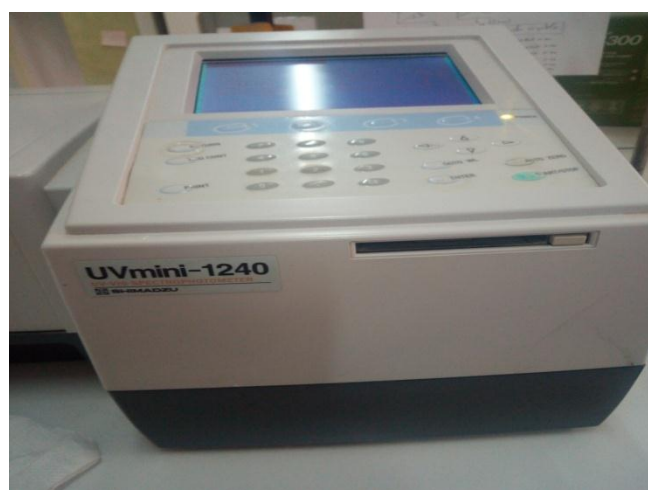


Figure IV.2: Le spectrophotomètre UV mini-1240

IV.3.2. PH-mètre :

Les mesures de PH sont effectuées avec un PH-mètre **Inolab 730 WTW**.

IV.4. Etalonnage des solutions :

Pour le produit étudié, nous avons utilisé une méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de phénol de concentration donnée (1 g/L). A partir de cette solution nous

préparons par dilutions successives une série de solution de concentration bien déterminées variant de (5, 10, 20, 30, 40, 50, 70, 100 mg/L).

Ces solutions sont analyses par spectroscopie UV-visible. Les résultats obtenu nous permettent de tracer la courbe d'étalonnage (pH=4 ou pH= 8), la quelle qui nous permet de choisir la concentration initiale de la solution du polluant étudiés.

La droite d'étalonnage représentant la densité optique DO, au maximum de la bande d'adsorption, en fonction de la concentration C et qui obéit à la relation de Beer-Lambert (formule 1). Les figure (IV.3) et (IV.4) représente les courbes d'étalonnage de phénol dans les deux PH.

$$A = - \log (T) = \epsilon . L . C(\text{formule 1})$$

Ou :

A : l'absorbance ou la densité optique (sans unité) de la solution pour une longueur d'onde ;

ϵ : Coefficient d'absorbance ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température ;

C : Concentration de la substance absorbante ($mol \cdot L^{-1}$) ;

L: Longueur de la cuve utiliser (cm);

I_0 : Intensité du faisceau incident (cm) ;

I: Intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon (cm).

IV .5. Protocole expérimentaux :

IV.5.1. Les isothermes d'adsorption :

IV.5.2. Calcule des quantités adsorbées : On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption, un tel qui isotherme est une courbe qui représente la réaction entre la quantité d'impureté restée en solution de phénol. On obtient ces isothermes en deux milieux différents acides et basiques.

Le protocole consiste à ajouter une masse d'adsorbant 0,1 g (le charbon actif ou l'amidon) en fixant à un volume de 100 ml d'une solution de phénol de concentration initiale (5, 10, 20, 30,

40, 50, 70, 100 mg/l) et une quantité d'adsorbant **m** exprimé en **mg** et à un pH fixe. Ils sont ensuite placés dans un bain thermostat sous une agitation moyenne à une température constante de 25°C pendant 35min. Après filtration, les solutions sont analysées par UV-visible à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale de l'échantillon ($\lambda_{\text{max}} = 269 \text{ nm}$). Les différents résultats obtenus sont représentés sur les courbes $q_e = f(C_e)$.

On calcule la quantité de phénol adsorbée qui est exprimée en mg/g de soluté par unité de masse de charbon actif ou d'amidon en g, en utilisant l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$

Les taux de rétention sont calculés par :

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e) \cdot 100}{C_0}$$

Où :

C₀ : Concentration initiale (mg/l).

C_e : Concentration de soluté à l'équilibre (mg/l).

q_e : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g).

m : Masse adsorbant (g).

V : Volume de la solution (l).

IV.5.3. Modélisation de l'adsorption :

Il existe différents modèles théoriques qui décrivent la relation entre la masse d'adsorbant fixée à l'équilibre et la concentration. Il s'agit de relations non cinétiques que l'on nomme isothermes. Ces modèles peuvent illustrer des adsorptions en mode statique ou dynamique. Dans ce qui suit, nous exposerons quelques modèles :

IV.5.3.1. Isotherme de Langmuir :

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés aux cours de l'adsorption des composés organique en solution aqueuse.

A une température constante. q_e est liée à la capacité maximale q_m d'adsorption, à la concentration d'équilibre C_e du charbon actif ou l'amidon et la constante d'affinité b par l'équation :

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{(1 + b \cdot C_e)} \text{ (IV-1)}$$

Où : $k = b$

La transformée linéaire de ce modèle à pour équation :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{q_m} \text{ (IV-2)}$$

q_m : Capacité maximale (capacité ultime) (mg/g)

b ou k : Constante de Langmuir

Les caractéristiques essentielles d'une isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en terme de facteur constant (sans dimension) de séparation ou paramètre d'équilibre R_L qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est favorable ou défavorable.

Le facteur R_L est définit :

$$R_L = \frac{1}{1 + K \cdot C_e} = \frac{1}{1 + b \cdot C_e} \text{ (IV-3)}$$

RL > 1 isotherme est défavorable

RL = 1 isotherme linéaire

0 < RL < 1 isotherme favorable

RL = 0 isotherme irréversible

IV.5.3.4. Isotherme de Freundlich :

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption sous l'équation suivante :

$$q_e = K \cdot c_e^{1/n} \quad (\text{IV-4})$$

Où:

q_e: La quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g);

C_e: Concentration à l'équilibre (mg/l);

K: La constante de Freundlich qui dépend du nombre total des sites d'adsorption (mg/l);

1/n : Une fonction de la distribution des énergies d'adsorption.

La linéarisation du modèle de Freundlich donne l'équation suivante:

$$\ln q_e = \ln k + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (\text{IV-5})$$

La représentation graphique de **ln q_e** en fonction de **ln C_e** devrait être une droite qui permet d'accéder aux constantes **K** et **1/n**. La valeur **1/n** de représente l'intensité d'adsorption, qui informe sur le mécanisme d'adsorption du soluté sur l'adsorbant. Selon la valeur de $\frac{1}{n}$, on distingue les cas suivants:

$\frac{1}{n} > 1$ l'adsorption est quantitativement importante

$\frac{1}{n} < 1$ l'adsorption est faible

IV.6. Résultats et discussion

IV.6.1. Les courbes d'étalonnage de phénol :

Les figures (IV.3 et IV.4) présente le spectre d'adsorption du phénol à pH (4 et 8) en constate qu'à longueur d'onde 269 nm, le phénol présente une absorbance maximale. A cette longueur d'onde nous avons mesuré l'absorbance de différentes concentrations du phénol au même pH. Les concentrations sont calculées par la relation: $Y = A \cdot [C] + B$

Figure IV.3: Courbe d'étalonnage de phénol à PH=4.

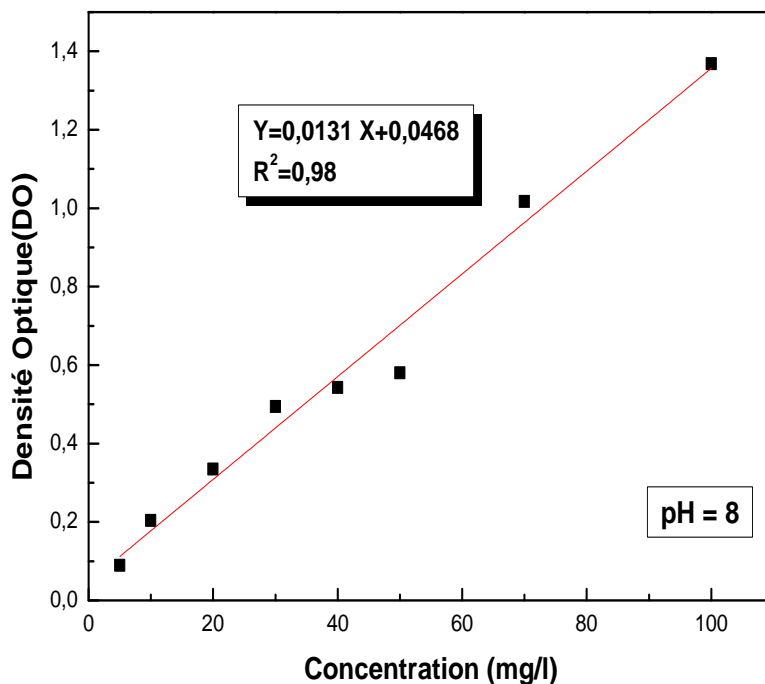


Figure IV.4: Courbe d'étalonnage de phénol à PH=8.

IV.6.2. Adsorption de phénol sur le CA :

IV.6.2.1. Effet du temps de contact du phénol avec le charbon actif :

La détermination du temps d'équilibre permettra de fixer le temps minimum nécessaire au contact du charbon actif avec le phénol d'avoir l'abattement maximum par adsorption des polluants existants dans la solution. Les conditions fixées pour l'étude de ce paramètre sont: masse de CA = 0.1g, volume de la solution (20mg/l) = 100 ml, vitesse d'agitation = 300 tr/mn, pH des deux solutions (4-8). Les pH acide et basique sont obtenus, l'un par addition d'une solution d'acide chlorhydrique et l'autre par ajout d'une solution de soude caustique car, il peut modifier la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbat, et le degré de dissociation des groupements fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant et enfin température ambiante moyenne maintenue à 25°C.

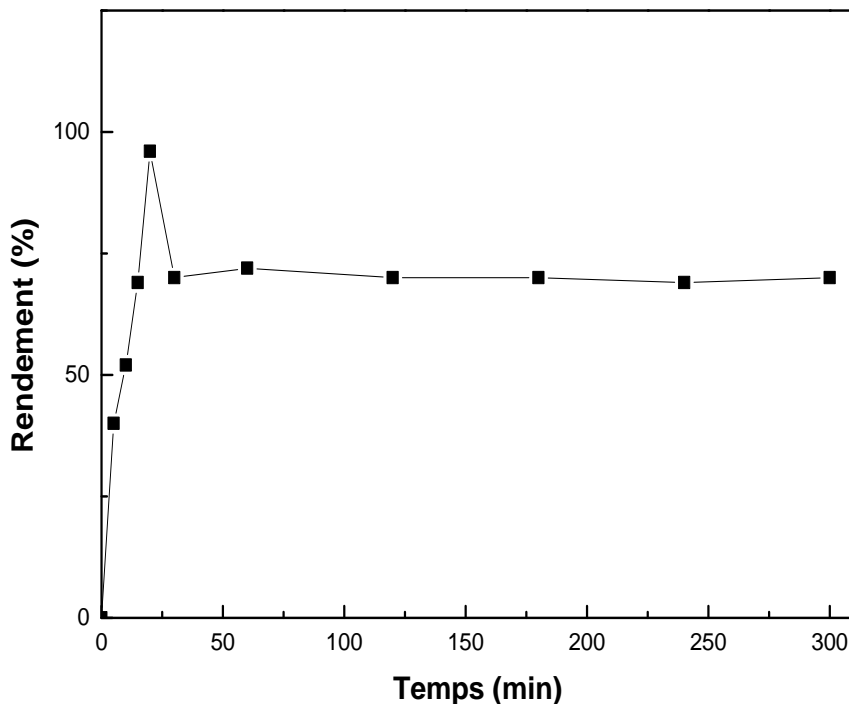


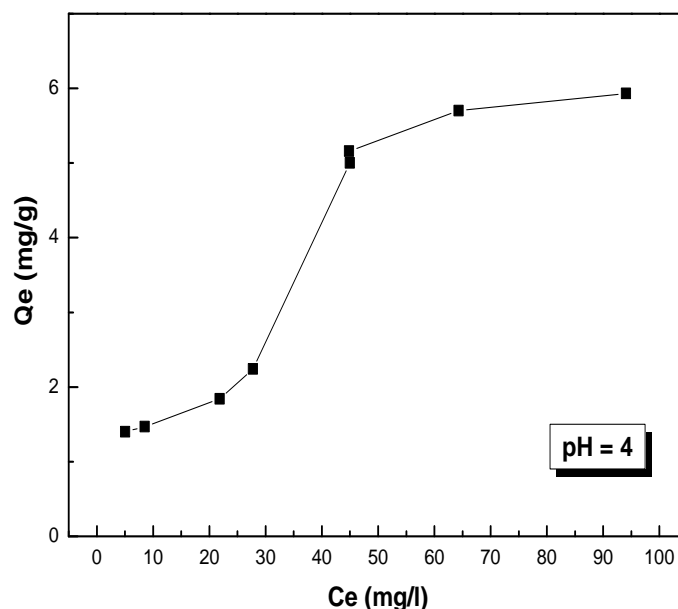
Figure IV.5: Effet du temps de contact du phénol avec le charbon actif.

L'analyse de cette courbe montre que la vitesse d'adsorption du phénol sur le matériau évolue rapidement pendant les premières minutes de contact puis se stabilise à l'approche de la saturation. La cinétique d'adsorption rapide, constatée au début du processus, peut être

interprétée par le fait qu'au début de l'adsorption le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau est important. Après un certain temps, le reste des sites vacants deviennent difficilement accessibles à cause de l'existence des forces de répulsion entre les molécules du phénol adsorbées par le charbon actif et celles qui se trouvent en solution. On observe une stabilisation de la quantité adsorbée au-delà de 30 min de temps de séjour. Afin de s'assurer que l'équilibre est atteint et qu'il n'y a pas de désorption des molécules adsorbées, on a fixé la durée de contact solide-solution, pour le reste de nos expériences à 60 minutes.

IV.6.2.2. Isotherme de l'adsorption

Une isotherme d'adsorption **Figure IV.6** représente, pour des conditions de température et de concentrations données, la variation de la quantité du polluant organique adsorbée Q_e (milli gramme de composé par gramme d'adsorbant) en fonction de concentration à l'équilibre de ce polluant en phase liquide C_e . Les deux figures montrent que l'isotherme d'adsorption est de type I dans la classification de Brunauer et al [5] cela signifie une diminution des sites d'adsorption quand la concentration du polluant organique augmente. L'adsorption de phénol n'est pas linéaire, et semble être de type mono-moléculaire, le charbon actif étant saturé lors du remplissage de la monocouche [5].



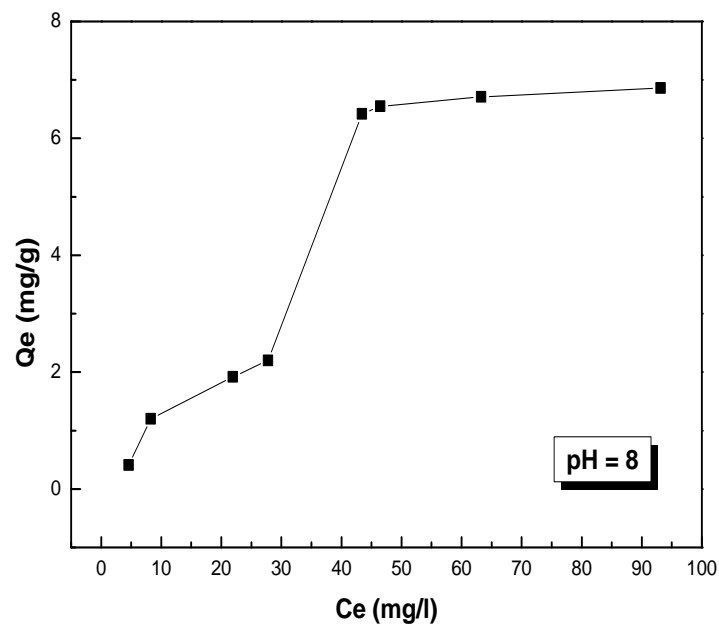


Figure IV.6: Isotherme d'adsorption du phénol sur le charbon actif à pH=4 et pH=8 à T=25°C.

Il existe plusieurs modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant, on s'intéresse aux modèles à deux paramètres de Langmuir et de Freundlich.

a). Isotherme d'adsorption de Langmuir

L'isotherme de Langmuir s'applique pour l'adsorption en couche mono moléculaire, il est basé sur les hypothèses suivantes :

- ✓ Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant
- ✓ Tous les sites sont identiques
- ✓ Chaque site ne peut fixer qu'une molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche mono-moléculaire.

Le modèle est décrit par l'équation:

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{(IV-1)}$$

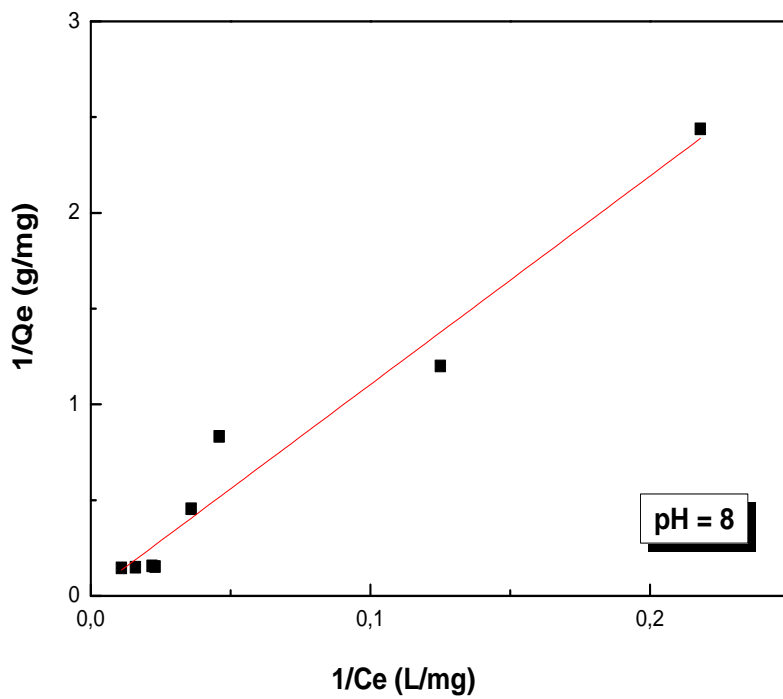
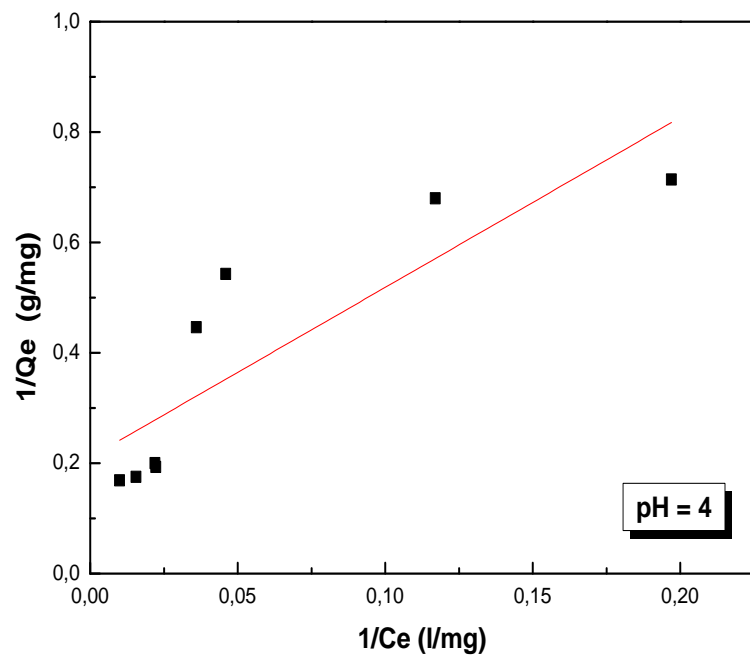


Figure IV.7: Courbe de linéarisation selon Langmuir du phénol sur le charbon actif à pH= 4 et pH=8 à T= 25°C.

L'équation de Langmuir donne une forme linéaire à partir de laquelle on peut calculer les constantes de Langmuir (Q_m et b).

Tableau IV.2: Comparaison des résultats de la régression linéaire de Langmuir pour le système étudié à pH =4 et pH=8.

pH=4	pH=8
A=3.0785	A=10.888
B=0.211	B=0.015
$R^2=0.90$	$R^2=0.96$
$Q_m= 4.739$	$Q_m= 66.66$
$b=1/Q_m =6.85.10^{-2}$	$b=1/Q_m =1.37.10^{-3}$

Il en sort que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour décrire le phénomène d'adsorption du phénol sur le charbon actif, du fait que le coefficient de corrélation tend vers l'unité $R^2= 0.96$. La quantité maximale adsorbée de phénol est de 66.66 ceci est favorisé dans un milieu neutre.

b).Isotherme de Freundlich

Dans le cas d'un adsorbant avec une surface hétérogène, on utilise le modèle de Freundlich qui est exprimé par l'équation :

$$q_e = K \cdot c_e^{1/n} \quad \text{(IV-4)}$$

Où :

K : Constante de Freundlich, qui indique la capacité relative de l'adsorption de l'adsorbant est lié à l'énergie de liaison.

1/n : Facteur d'hétérogénéité représente la déviation des linéarités de l'adsorption et connu comme le coefficient de Freundlich.

Les coefficients de Freundlich peuvent être déterminés à partir de l'équation :

$$\ln q_e = \ln K + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad \text{(I-5)}$$

Le tracé de $\log Q_e = f(\log C_e)$ sur la **figure IV.8** permis de calculer les constantes de Freundlich (K,n) les résultats sont regroupés dans le **tableau IV.3**:

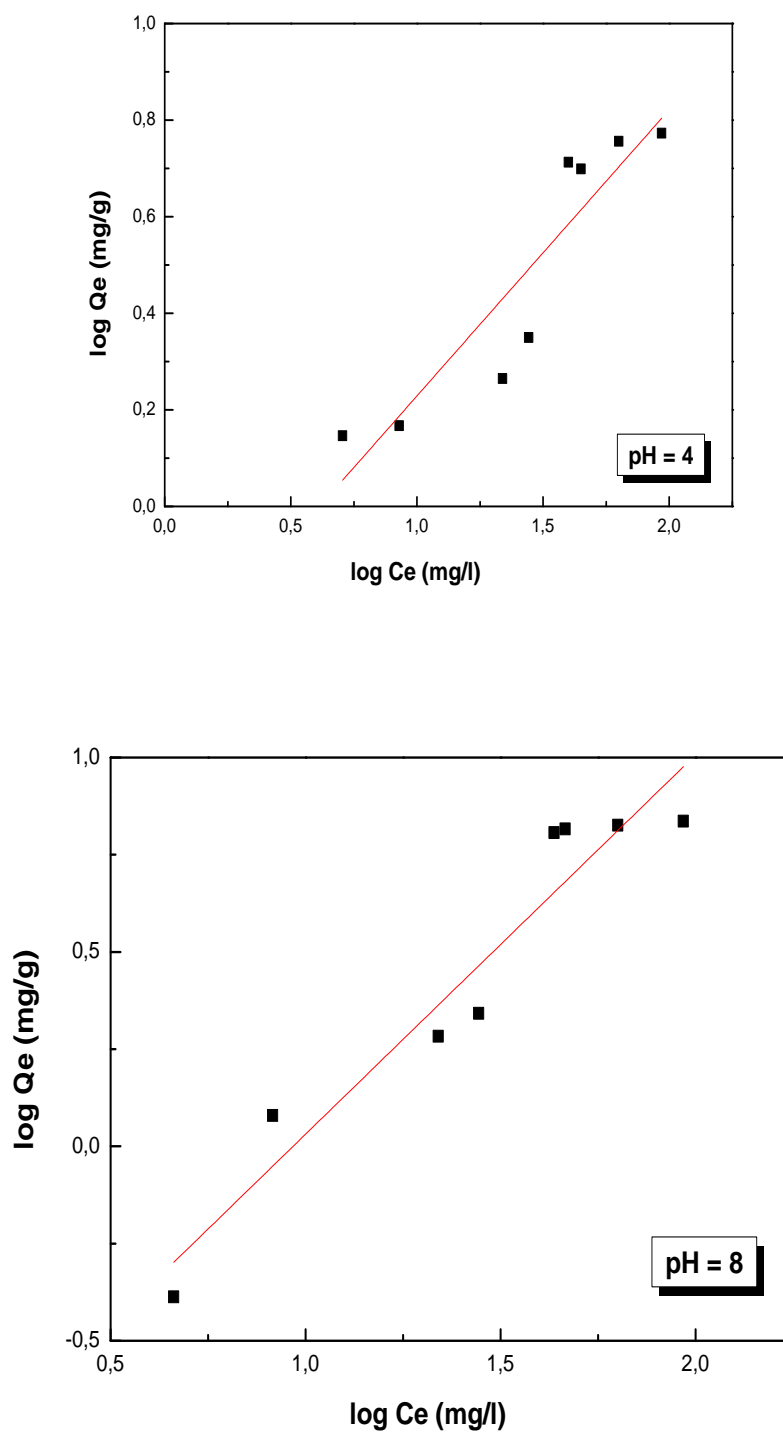


Figure IV.8: Courbe de linéarisation selon Freundlich du phénol sur le charbon actif à pH= 4 et pH=8.

Tableau IV.3: Comparaison des résultats de la régression linéaire de Freundlich pour le système étudié à pH =4 et pH=8.

pH= 4	pH=8
A= 0.593	A = 0.954
B = -0.364	B = -0.943
R ² = 0.81	R ² = 0.911
K _f = 0.695	K _f = 0.389
1/n = 0.593	1/n = 0.954

La modélisation des isothermes d'adsorption des systèmes étudiés par le modèle de Freundlich a permis d'aboutir à des valeurs de coefficient de corrélation importantes. Elle varie de **0.81** pour la modélisation du système à pH= 4 à **0.911** pour le système pH=8. Cependant, la comparaison de ses résultats avec les valeurs de corrélation des formes de régression linéaire de Langmuir décrivant le mieux les systèmes étudiés permet de déduire que le modèle de Langmuir est plus adéquat pour la modélisation systèmes étudiés. Les valeurs de **1/n** trouvées sont toute inférieures à 1 pour les solutions à pH=4 et pH=8, démontrant ainsi qu'il s'agit d'isothermes **de type L**.

IV.6.3. Adsorption de phénol sur l'amidon

Pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres susceptibles d'affecter le processus d'adsorption, nous avons varié successivement la concentration initiale du phénol, le temps de contact, le pH initial de la solution. Ces paramètres sont liés, d'une part à la nature physique de l'adsorbant (structure poreuse, nature des groupements fonctionnels de surface...) et d'autre part, à la nature de l'adsorbat (la présence des groupements fonctionnels, la taille des molécules, la polarité, la solubilité...). Toutes les expériences ont été réalisées en mettant en contact une masse de 0,1 g de l'adsorbant (l'amidon) avec 100 ml de la solution organique du phénol de concentration C_i (mg/l) portée préalablement à la température et au pH désirés. Après un temps d'agitation donné, la concentration finale est déterminée par mesure de l'absorbance au moyen du spectrophotomètre UV-Visible réglé à la longueur d'onde maximale $\lambda_{\text{max}} = 270 \text{ nm}$.

IV.6.3.1. Effet du temps de contact du phénol avec l'amidon

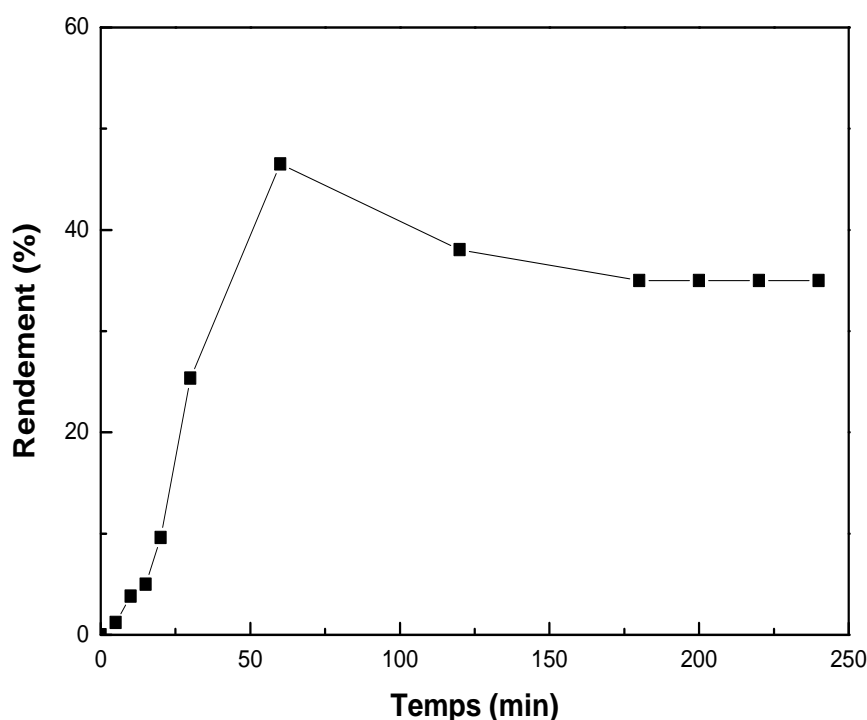


Figure IV.9: Effet du temps de contact du phénol avec l'amidon de pomme de terre.

La cinétique d'adsorption rapide, constatée au début du processus, peut être interprétée par le fait qu'au début de l'adsorption le nombre de sites actifs disponibles à la surface de l'amidon est important. Après un certain temps, le reste des sites vacants deviennent difficilement accessibles à cause de l'existence des forces de répulsion entre les molécules du phénol adsorbées par l'amidon et celles qui se trouvent en solution. On observe une stabilisation de la quantité adsorbée au-delà de 170 min de temps de séjour. Afin de s'assurer que l'équilibre est atteint et qu'il n'y a pas de désorption des molécules adsorbées, on a fixé la durée de contact solide-solution, pour le reste de nos expériences à 200 minutes.

IV.6.3.2. Isotherme de l'adsorption

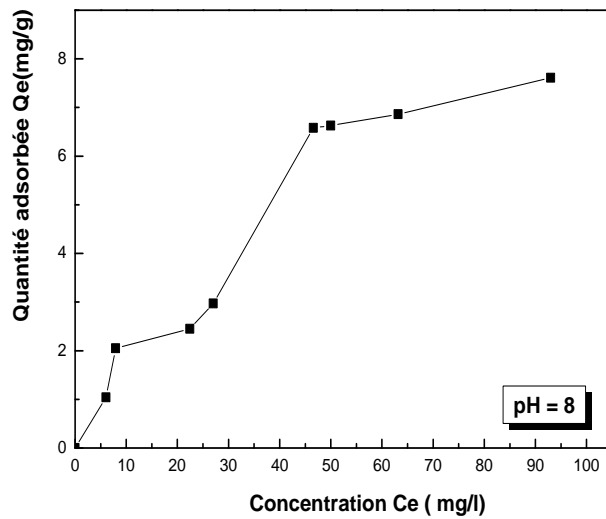
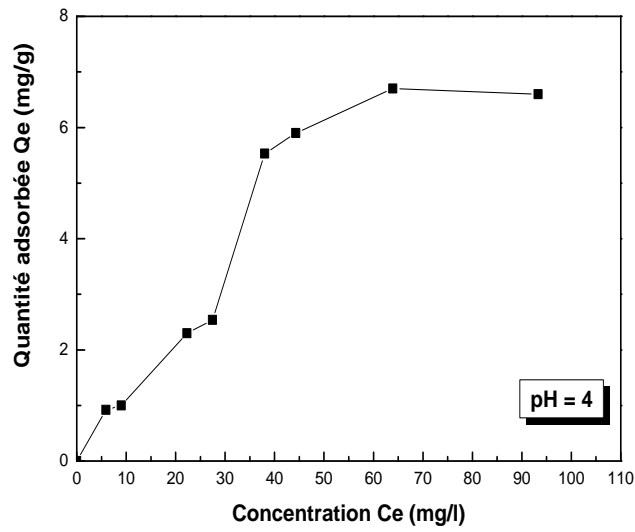


Figure IV.10: Isotherme d'adsorption du phénol sur l'amidon à pH= 4 et pH=8 à T= 25°C.

a). Isotherme d'adsorption de Langmuir

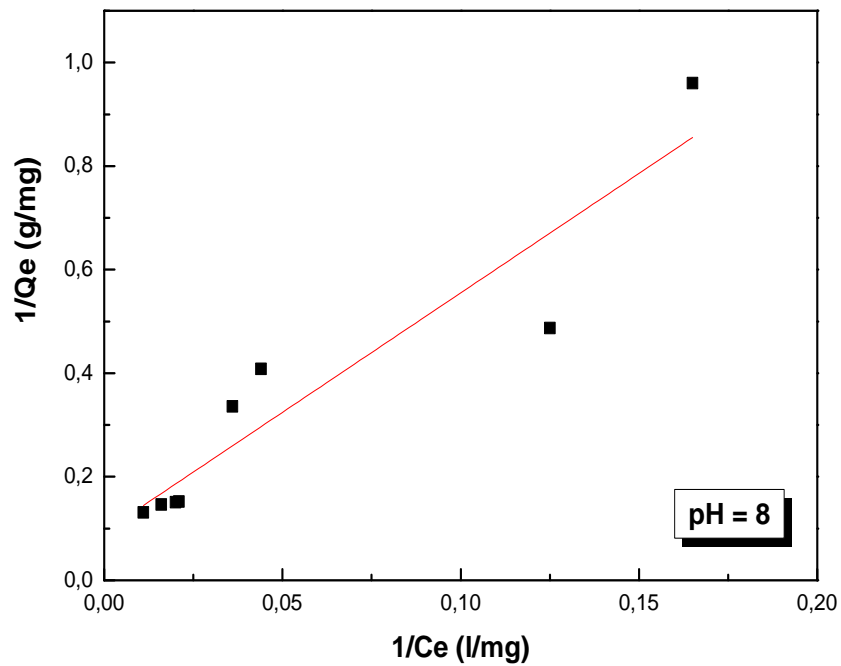
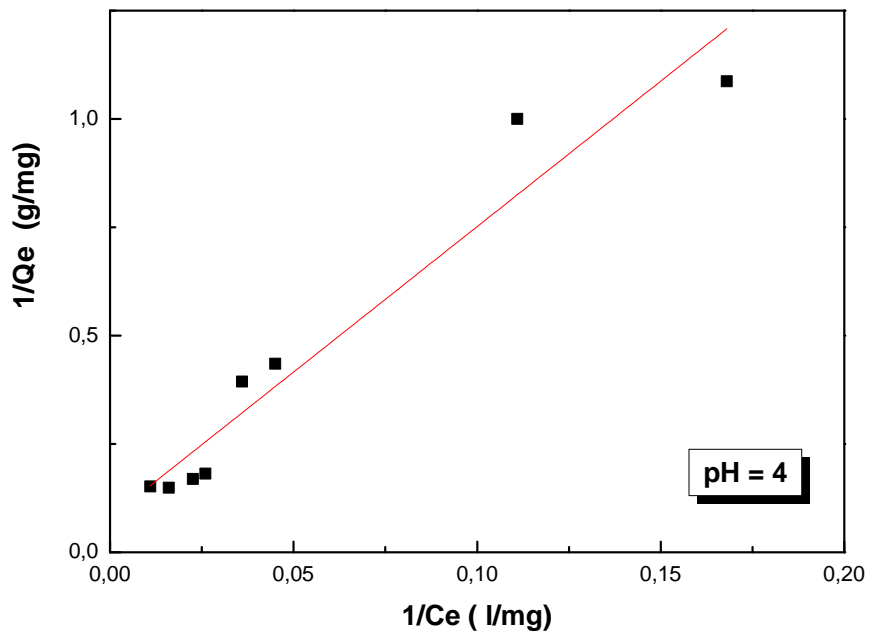


Figure IV.11: Courbe de linéarisation selon Langmuir du phénol sur l'amidon à pH= 4 et pH=8 à T= 25°C.

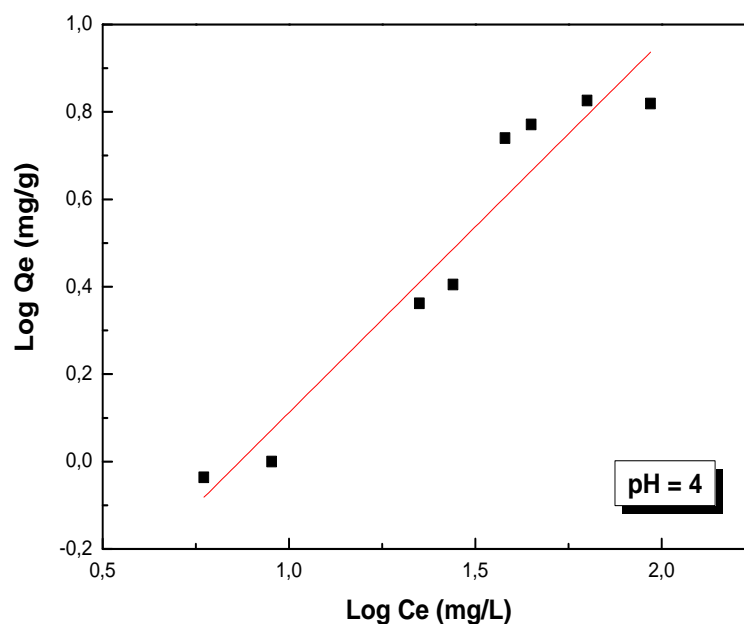
Tableau IV.4: Comparaison des résultats de la régression linéaire de Langmuir pour le système étudié à pH =4 et pH=8.

pH=4	pH=8
A= 6.71	A= 4.614
B= 0.08	B=0.09
R ² = 0.92	R ² =0.86
Q _m = 12.5	Q _m =11.11
b=1/Q _m = 1.2.10 ⁻²	b=1/Q _m =1.95.10 ⁻²

Pour Langmuir l'adsorption du phénol sur l'amidon est favorisée ou meilleure à pH=4 qu'à pH=8 à des valeurs de pH plus élevées les ions OH⁻ sont en concurrence avec les ions de phénol pour occuper les sites actifs de la surface de l'adsorbant .L'augmentation du pH provoque la diminution de la répulsion électrostatique ce la est dû à la réduction de densité de charge positive sur les sites actifs de l'adsorbant ayant pour résultat l'augmentation de l'efficacité d'adsorption des ions de phénol. Ceci explique la faiblesse de l'adsorption dans ce milieu.

b).Isotherme de Freundlich

Selon Freundlich



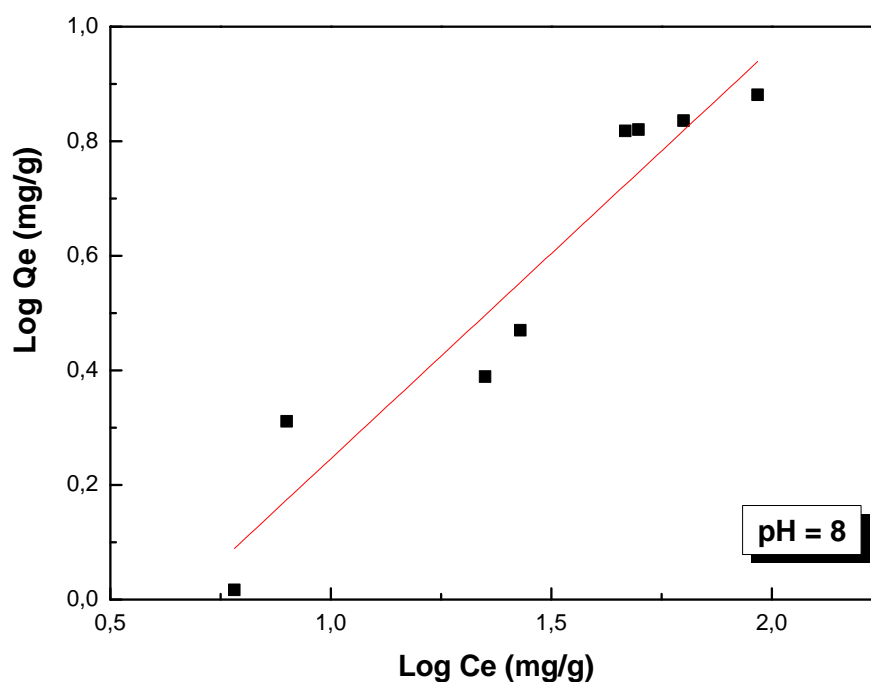


Figure IV.12: Courbe de linéarisation selon Freundlich du phénol sur l'amidon à pH= 4 et pH=8 à T = 25°C.

Tableau IV.5: Comparaison des résultats de la régression linéaire de Freundlich pour le système étudié à pH =4 et pH=8.

pH= 4	pH=8
A= 0.85	A = 0.716
B = -0.738	B = -0.47
R ² = 0.92	R ² = 0.9
K _f = 0.478	K _f = 0.625
1/n = 0.85	1/n = 0.716

Sous sa forme logarithmique, appliqué aux résultats expérimentaux est représenté sur la **Figure IV.12.**D'après la courbe de la figure le tracé de la transformée de Freundlich montre une bonne linéarité. Les pentes (n) de ces droites sont de l'ordre de 0.85-0.716, elles sont inférieures à 1. Ce qui nous a permis de conclure que l'adsorption du phénol sur l'amidon est importante.

Référence

- [1] Fourou H, Etude comparative de l'adsorption de nitrobenzène sur différents adsorbants, mémoire de master, université de Bordj Bou Arreridj, 2011.
- [2] Perrin R, J. P. Scharff, chimie industrielle. Edition Masson. Paris : 1993.
- [3] M. Mortier, P. Vansina. «Phénol», Division du contrôle des risques chimique, Belgique, 2004.
- [4] Degremont E.G. Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physicochimique : Application au traitement des eaux : Etude préliminaire. Thèse de Doctorat. France : Université des Sciences et Technologies de Lille, 1996.
- [5] Brunauer et al .Am.chem, soc, 62.1723-1940.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion Générale.....

Cette présente étude, qui s'inscrit dans le cadre générale de la dépollution des eaux, avait pou objectif d'étudier le mode de l'application de charbon actif dans l'adsorption de certains micropolluants organique susceptible d'être présents dans les eaux.

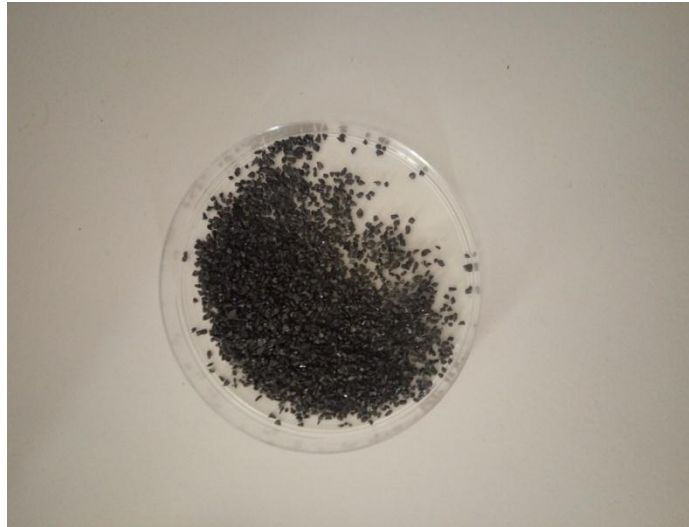
Dans notre travail, nous avons utilisée le CA et l'amidon de pomme de terre pour comparer l'adsorption du phénol sur deux types d'adsorbats à pH=4 et pH=8 et une masse de 0,1g.

L'ensemble des conclusions qu'on peut tirer est :

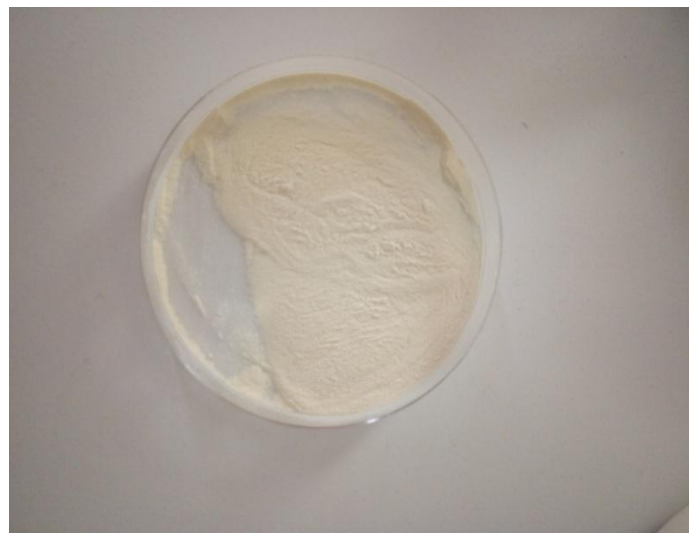
- Le dosage du phénol peut être suivi par la spectrophotométrie UV-visible à longueur d'onde égale 269 nm ce qui permet de le détecter à faible concentration en solution et même en présence d'autres éléments.
- Le temps nécessaire pour assurer l'équilibre d'adsorption sur le CA est évolue rapidement pendant les premières minutes (30 min) et même l'amidon est évolue lentement pendant (170 min) de contacte puis se stabilisé à l'approche de la saturation.
- La représentation des isothermes par les modèles cités en théorie, montre que la meilleure précision est obtenue par celui de Freundlich avec coefficient de corrélation $R= 0.96$.
- Les valeurs du paramètre d'équilibre R sont toutes comprises entre 0 et 1; l'adsorption du phénol sur le charbon actif et l'amidon utilisé est donc favorable et suggèrent une adsorption physique.
- Les pentes (n) des droites obtenues par Freundlich sont de l'ordre de 0.85-0.716, elles sont inférieures à 1. Ce qui nous a permit de conclure que l'adsorption du phénol sur l'amidon est importante.
- Les valeurs de $1/n$ du paramètre du modèle de Freundlich étant toutes inférieures à 1, le type L des isothermes est confirmé ; et que nous avons trouvé sont 0,59 et 0,95 ceci confirme que le charbon actif que nous avons utilisé est un bon adsorbant pour le phénol. Nous avons aussi constaté pour le pH= 4 représente le mieux l'adsorption car la valeur du coefficient de corrélation $R= 0.96$.

LES ANNEXES

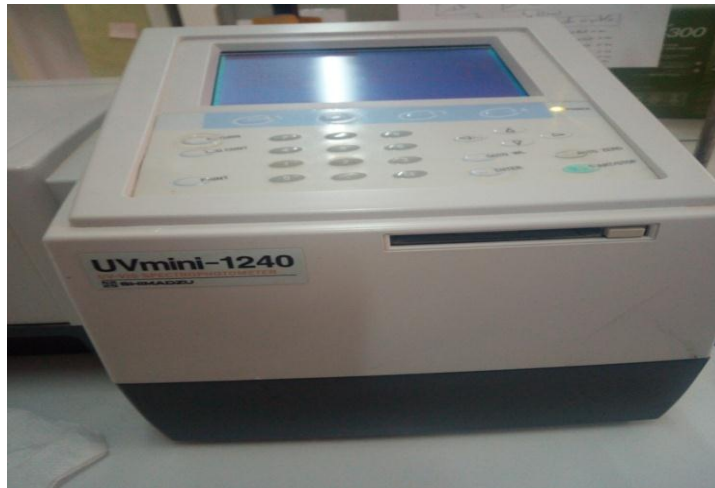
Annexe



Annexe.1. Charbon actif en grain



Annexe.2. L'amidon



Annexe.3. Le spectrophotomètre UV mini-1240



Annexe.4. PH- mètre Inolab WTW 730



Annexe.5. Agitateur



Annexe.6. Balance magnétique

Résumé

L'adsorption est une technique économique et facile à mettre en œuvre. Elle est largement employée dans l'élimination des polluants à partir des solutions aqueuses.

Dans le but de préserver l'environnement, le charbon actif et l'amidon de pomme de terre ont été employés en vue de tester leur efficacité dans la réduction du taux de phénol. Le temps de contact et le pH de la solution sont des paramètres qui influent sur le processus d'adsorption développé. Le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich ont été choisis pour la représentation des résultats expérimentaux.

Mots clés : le charbon actif, l'amidon, adsorption, phénol, Langmuir, Freundlich. Abstract

Abstract

Adsorption is an economical and easy to implement technique. It is widely used in the removal of pollutants from aqueous solutions.

In order to preserve the environment, activated with starch from potatoes was used to test its efficacies in the reduction of phénol. The contact time and the pH of solution are parameters that affect the adsorption process developed. The Langmuir and Freundlich model were chosen to represent the experimental results.

Keywords: le charbon actif, l'amidon adsorption, phénol, Langmuir, Freundlich.