

MA-540-172-1

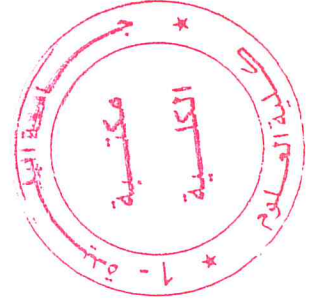
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة سعد دحلب - البليدة 1
Université SAAD DAHLAB - Blida 1



Faculté des Sciences
Département de Chimie



Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de Master

En : physico-chimie des milieux dispersés et des formulations

Thème :

Encapsulation du charbon actif préparé à Partir des
Déchets de Café : étude et caractérisation

Présenté par :

OUARGUI Sarah

KADDOUR Fatima

devant le jury composé de :

M. Hamani S

USD Blida 1 Président

Mm. Hamza k

USD Blida 1 Examineur

M. Bouamarane Laarbi

USD Blida 1 Promoteur

BLIDA, Octobre 2016

خصص هذا العمل لتغليف مادة امتصاصية أعدت من مخلفات القهوة واستخدامها في العلاج. للقيام بذلك، بدأ العمل في إعداد الكربون المنشط عن طريق تفعيل مع حامض الفوسفوريك ثم غلف بالجينات الصوديوم. من أجل معرفة نوعية التنشيط تمت اختبارات امتصاص الكربون على حمض الخليك والأصباغ، في حالتين، الكربون المنشط العادي والمغلف.

وقد تم الحصول على نتائج مثيرة للاهتمام:
للكربون 0.001 غرام منازرق الميثيل، و 0.001 غراما منبرتقالي الميثيل في الغرام.
للكربون النشط المغلف، كميات معتبرة امتصت 0.012 غرام منازرق الميثيل في الغرام الواحد.
في المجال الثاني ولرؤية إمكانية الاستخدام العلاجي لاختبار تنشيط امتصاص الكربون تمت على دواء مر تاريخ انتهاء صلاحيته، وتم تحديد امتصاص 97.93 ملغ / من الكربون المنشط.

RESUME

Le présent travail est consacré à l'encapsulation du charbon actif préparé à partir des déchets du café boisson et son usage dans le domaine thérapeutique.

Pour ce faire, le travail est entamé par la préparation du charbon actif par activation à l'acide phosphorique ensuite son encapsulation dans des billes d'alginate.

En vue de voir la qualité du charbon actif, des tests d'adsorption sur l'acide acétique et des colorants, dans un premier lieu ont été réalisés pour les deux cas, charbon actif nu et charbon actif encapsulé.

Des résultats intéressants sont obtenus :

Pour le charbon nu, 0.001gr de bleu du méthylène, 0.001gr de méthyle orange par gramme sont obtenus.

Pour le charbon actif encapsulé, des quantités appréciables sont adsorbées par les billes d'alginate chargées de charbon actif.

En effet, 0.012 gr de bleu de méthylène par gramme sont obtenus.

Dans un deuxième lieu et pour voir la possibilité d'usage thérapeutique du charbon actif préparé, des tests d'adsorption sur un médicament, dont la date de péremption est dépassée, sont menés. Une quantité de 97.93mg adsorbée /g de charbon actif est déterminée.

ABSTRACT

The present work is devoted to charcoal encapsulation prepared from the waste of drinking coffee and its use in therapy.

To do this, work has begun with the preparation of activated carbon by activation with phosphoric acid then encapsulated in alginate beads.

In order to see the quality activated carbon adsorption tests on acetic acid and dyes, in the first place has been made in both cases, naked activated carbon and charcoal encapsulated

Interesting results were obtained:

to smut, 0.001 g of methylene blue, 0.001 grams of methylene orange per gram are obtained

For the encapsulated active carbon, appreciable amounts are adsorbed by the alginate loaded activated carbon beads.

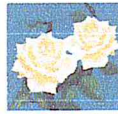
Indeed, 0.012gr methylene blue per gram are obtained

In the second place and to see the possibility of therapeutic use of the prepared activated carbonadsorption test on a drug whose expiry date has passed, are conducted. An amount of 97.93 mg adsorbed / g of activated carbon is determined.

Dédicaces

Nous dédions ce travail à nos Parents respectifs (petite et grande famille), nos frères et sœurs pour le soutien et l'assistance permanents tout le long de notre cursus scolaire et universitaire, qu'ils nous ont apportée avec patience et détermination.

Ces dédicaces sont adressées chaleureusement et amicalement à tous nos amis.



Remerciements

Nous tenons à remercier tout d'abord DIEU le tout puissant qui nous a donnés durant toutes ces années la santé, le courage et la foi en nous même pour arriver à ce jour et le pouvoir d'accomplir ce modeste travail.

Nous exprimons nos sincères remerciements à notre promoteur :

Mr Larbi BOUAMRANE pour ses conseils et orientations sans cesse durant les travaux pour la mise en œuvre de ce modeste travail les ingénieurs de labo pour leurs orientations.

Nous remercions enfin tous ceux qui de près ou de loin ont contribué de manière significative à l'élaboration de ce mémoire.

Nous tenons aussi, à remercier les membres de jury de nous faire l'honneur de lire et évaluer ce travail.

Encore une fois merci pour tous.

Sarah et Fatima

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.	L'adsorption	3
I. 1	Définition.....	3
I. 2	Causes et types d'adsorption.....	3
I. 3	Quantification des quantités adsorbées.....	4
I. 4	Modélisations de l'adsorption.....	4
I. 5	Paramètres influençant l'adsorption	6
I.	Cinétique d'adsorption.....	6
II. 1	Généralités sur le café.....	8
II. 2	Composition chimique du café	8
II. 3	Charbons actifs : préparation	9
II. 3.1.	Déshydratation.....	9
II. 3.2.	Carbonisation.....	9
II. 3.3.	Activation.....	9
II. 1.3.3.1	Activation chimique	9
II. 1.3.3.2	Activation physique	10
II. 4	Propriétés physiques	10
II. 5	Structures des charbons actifs	11
II. 6	Composition chimique des charbons actifs.....	11
II. 7	Régénération des charbons actifs	13
II. 8	Applications du charbon actif.....	13
II. 8.1	Applications en phase liquide	13
II. 8.2	Application en phase gazeuse	14
II. 8.3	Applications médicale.....	15

III.	La Micro encapsulation	16
III.	1 définition	16
III.	2 Types de microparticules.....	16
III.	3 Intérêt de microencapsulation.....	17
III.	4. Procédés de microencapsulation	17
III.	5 les techniques de microencapsulation	18
III.	6 les domaines d'application	18
IV.	1 Généralité sur l'alginate.....	19
IV. 1.	1 Historique.....	20
IV. 1.	2 Source de l'alginate.....	20
IV. 1.	3 Composition chimique de l'alginate.....	20
IV. 1.	4 Propriétés chimiques de l'alginate.....	20
IV. 1.4.1	Masse molaires moyennes.....	20
IV. 1.4.2	Rapport M/G.....	21
IV. 1.5	Propriétés physiques.....	22
IV. 1.5.1	Solubilité et viscosité	22
IV. 1.5.2	Stabilité.....	22
IV. 1.6	Processus de gélification.....	22
 <u><i>CHAPITRE 2 : MATERIALS ET METHODES</i></u> 		
I.	Matériels.....	24
I. 1	appareillage	24
II. 2.	Produits chimiques.....	24
III.	Méthodes.....	25
II. 1.	Préparation des adsorbants.....	25
III.	Caractérisation du C.A	27
1.	Taux de cendre	27
2.	Evolution du taux d'humidité.....	27
3.	Infrarouge	27
IV.	Etude d'adsorption	28
IV. 1	Acide acétique.....	28
IV. 2	colorants.....	29
IV. a.	MO.....	29
IV. b.	BM.....	29

V.	Encapsulation du C.A	29
VI.	Caractérisation de la microsphère	32
	1- Morphologie.....	32
	2- Etude de gonflement.....	32
VII.	Etude d'adsorption du C.A.....	32
VIII.	1. Préparation de solution tampon.....	32
VIII.	2. Adsorption de médicament sur les billes.....	32
IX.	Adsorption du colorant B.M sur les billes.....	33

CHAPITRE 3: RESULTATS ET DISCUSSIONS

I.	.1 Evolution du taux de cendres : pour $d < 0.1$	34
I.	2. Evolution du taux d'humidité.....	35
II.	Spectre IR.....	36
III.	L'adsorption de l'Acide Acétique sur le Charbon Actif.....	38
III.	1. Adsorption de l'acide par différents types de charbon.....	38
IV.	Isotherme de freundlich.....	39
V.	Isotherme de langmuir.....	42
VI.	Comparaison de la capacité d'adsorption des différents C.A étudiés...	45
VII.	Adsorption des colorants sur le C.A.....	46
VIII.	Caractérisation des microsphère.....	47
VIII.	1. Morphologie.....	47
VIII.	2. Surface spécifique et porosité.....	47
VIII.	3. le taux d'humidité.....	49
VIII.	4. Etude de gonflement.....	49
IX.	L'adsorption des billes sur un médicament périmé.....	49
X.	Adsorption du colorant B.M sur les billes.....	50

Conclusion générale

Références bibliographique

Annexes

LISTES DES FIGURES

Figure 1 :Isotherme d'adsorption : model de Langmuir.....	6
Figure 2 : différent étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux.....	7
Figure 3: Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif....	10
Figure4 :Structure du charbon actif.....	12
Figure 5 :Domaines d'utilisation des charbons actifs dans des applications en phase liquide.....	14
Figure6 : Présentation d'une structure d'alginate.....	20
Figure 7 : a) monomères mannuronate M et guluronate G ; b) poly-guluronate GG et polymannuronate MM; c) exemple d'enchaînement des blocs GG, blocs MM ou blocs alternés MG dans une chaîne d'alginate.....	21
Figure8 : processus de gélification.....	23
Figure 9 : schéma de Protocol de préparation de charbon actif.....	26
Figure 10 :l'appareille de tamisage.....	27
Figure 11 : Billes d'alginate précipitées dans une solution de chlorure de calcium et en cours de maturation.....	30
Figure 12 : Billes d'alginate sous forme d'hydrogels.....	30
Figure 13 : Billes d'alginate sous forme de xérogels.....	31
Figure 14 :Billes d'alginate/ Charbon Actif sous forme d'hydrogels précipitées dans une solution de chlorure de calcium et en cours de maturation.....	31
Figure 15:Evolution du taux de cendre en fonction du temps de carbonisation.....	31
Figure16 :Evolution du taux d'humidité d'un charbon actif traité en fonction du temps.....	35
Figure 17 : Evolution du taux d'humidité d'un charbon actif commercial en fonction du temps.....	36
Figure 18 : spectre infra-rouge d'un charbon actif.....	37
Figure 19 :photographies de billes : a) humides : b) séchées.....	47
Figure 20 ,21,22,23,24,25 : morphologie des billes par MEB.....	48

Figure 26 : Le taux d'adsorption (concentration en fonction du temps) des billes sur un médicament (peridium).....50
 Figure 27 : le taux d'adsorption (C.A/Alginate) – (B.M) en fonction du temps.....51
 Figure 28 : avant et après l'adsorption des billes / colorant B.M.....51
 Figure 29 : billes d'alginate/ charbon actif avec colorant et sans colorant51

LISTES DES TABLEAUX

Tableau 1 :Rapport de la concentration du C.A/ A.A et la concentration d'agent activant25
 Tableau 2 : Les tailles obtenues après le tamisage27
 Tableau 3 : caractérisation des colorants utilisés comme modèles de polluant organique.....29
 Tableau 4 : Evolution du taux de cendres : pour $d < 0.1$ 34
 Tableau 5 : Evolution du taux d'humidité 35
 Tableau 6 : Concentrations d'acide acétique pour le charbon Actif de $d \geq 0.5$ 38
 Tableau 7 : Concentrations d'acide acétique pour le charbon Actif de $0.4 \leq d \leq 0.5$ 38
 Tableau 8 : Concentrations d'acide acétique pour le charbon Actif de $0.2 \leq d \leq 0.4$ 38
 Tableau 9 : Concentrations d'acide acétique pour le charbon Actif de $d < 0.1$ 39
Isotherme de Freundlich
 Tableau 10 : Quantité d'acide acétique adsorbée par le charbon $d \geq 0.5$ 39
 Tableau 11 : Quantités d'acide acétique adsorbées le charbon $0.4 \leq d \leq 0.5$ 40
 Tableau 12 : Quantités d'acide acétique adsorbées par le charbon $0.2 \leq d \leq 0.4$ 40
 Tableau 13 : Quantités d'acide acétique adsorbées par le charbon $d < 0.1$ 41
Isotherme de Langmuir :
 Tableau 14 : Quantité d'acide acétique adsorbée par le charbon $d \geq 0.5$ 42
 Tableau 15 : Quantité d'acide acétique adsorbée par le charbon $0.4 \leq d \leq 0.5$ 42
 Tableau 16 : Quantité d'acide acétique adsorbée par le charbon $0.2 \leq d \leq 0.4$ 43
 Tableau 17 : Quantité d'acide acétique adsorbée par le charbon $d < 0.1$ 44
 Tableau 18 : Comparaison de la quantité X/m 44
 Tableau 19 : comparaison des quantités m/ci 45
 Tableau 20 : l'adsorption du B.M et M.O sur les différentes tailles granulométriques du charbon actif46
 Tableau 21 : mesure d'adsorption en fonction du temps du peridium..... 49
 Tableau 22 : mesure d'adsorption en fonction du temps du B.M50

LISTE DES ABREVIATIONS

C.A : Charbon Actif

C.A.T : Charbon Actif Traité

C.N.T : Charbon Actif Non Traité

C.A.C : Charbon Actif Commercial

G.A.C : Granular Actif Carbon

A.A : Acide Acétique

Ci : concentration initiale

Cf : concentration finale

KCNS : Thiocyanate de Potassium

KOH : Hydroxyde de Potassium

H₃PO₄ : Acide Phosphorique

ZnCl₂ : Chlorure de Zinc

Kbr : Bromure de Potassium

M.O : Méthyl Orange

B.M : Bleu de Méthylène

KF : coefficient de Freundlich

KL : constante d'équilibre de Langmuir (L.g-1) ;

gr : gramme

mm : millimètre

d : diamètre

qe : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant

P% : Le taux de fixation du colorant sur le matériau.

C0 : Concentration initiale.

Ct : Concentration de colorant après fixation au temps t.

q : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg.g-1)

C0 : concentration initiale (mg.L-1)

Ce : concentrations à l'équilibre (mg.L-1)

V : volume de l'adsorbat (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

USP : pharmacopée américaine en Europe

Introduction générale

Actuellement, un grand nombre de techniques de traitement des effluents gazeux et liquides sont utilisées, elles diffèrent les unes des autres et incluent, par exemple, l'adsorption, l'électrolyse, la condensation, l'oxydation...etc.

Parmi les procédés utilisés, l'adsorption sur des matériaux poreux, comme les zéolites ou les charbons actifs.

L'adsorption est une méthode attractive et très efficace pour traiter les eaux colorées et éliminer les odeurs et les polluants organiques toxiques. Malheureusement, la plupart des systèmes d'adsorption conventionnels utilisent le charbon actif malgré son coût de production et ses difficultés de régénération. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles.

La performance et l'efficacité de l'adsorption, dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc.

L'exploitation des propriétés filtrantes du charbon 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 XX^{ème} 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 420 000 tonnes, aussi il est utilisé dans la médecine comme chélateur dans un grand nombre d'intoxications, épuration digestive et abaissement du taux de cholestérol total et en particulier du taux des LDL, anti-diarrhéique dans les cas des diarrhées, Aigreurs d'estomac, aérophagies, flatulences, dans les cas de gastro-entérites, de gastralgies et dans les états d'infection de l'intestin accompagnés de constipation.[29]

Le faible coût des charbons actifs et leur caractère non sélectif leur assurent leur place 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.

Les polluants sont adsorbés sélectivement à la surface du charbon actif qui sont des matériaux poreux à une surface très réactive, issus du traitement thermique de précurseurs organiques, sous atmosphère contrôlée, les molécules désorbées peuvent alors être transformées ou stockées. Ils se présentent sous forme de poudre, de granulés ou de fibres.

Actuellement, on s'intéresse de plus en plus à l'environnement qui consiste le cadre de vie de la population et de ce fait, on vise souvent à éliminer des déchets d'origines diverses ou plutôt à les valoriser et rendre leur recyclage économique. Dans ce cadre, et portant que toute matière carbonée peut être transformée en charbon actif après traitements appropriés, nous nous sommes intéressés plus particulièrement au déchet du café-boisson. C'est pourquoi nous avons envisagé de préparer à partir de ce déchet, un matériau adsorbant et de le caractériser.

L'étude proposée porte sur la préparation de billes d'alginate encapsulant du charbon actif. La micro encapsulation regroupe l'ensemble des technologies qui permettent la préparation de microbilles individualisées constituées d'un matériau enrobant contenant une matière active. Les microbilles, encore appelées microparticules, les matériaux enrobant des polymères d'origine naturelle, synthétique ou des lipides.

Le charbon actif est aussi efficace pour le mercure, le plomb, les insecticides, les hormones et même certaines substances radioactives. Depuis 15 ans, on utilise le charbon pour désintoxiquer des analgésiques, des solvants organiques...

L'intestin étant une paroi poreuse, il s'y effectue un travail de dialyse par le principe de l'osmose. Ceci veut dire qu'il se produit un équilibre entre les concentrations de produits solubilisés de part et d'autre de la paroi. Donc, si l'intestin est encombré, les réseaux lymphatiques ne peuvent dégorger dans celui-ci. Le charbon, en libérant l'intestin, active la désintoxication de la lymphe et du sang par le biais du pompage osmotique.

L'objet de notre travail consiste à la valorisation de déchet de café et l'encapsulation du charbon actif préparé à partir de ces déchets.

Ce travail que nous présentons dans ce mémoire se divise en trois parties principales :

- ✓ le premier chapitre de ce mémoire présente une étude bibliographique sur le café telles que sa composition chimique aussi sur le charbon actif et les précurseurs les plus utilisés pour la fabrication de ce dernier en exposant ; quelques applications dans diverses industries ainsi une étude sur l'alginate et sa composition.
- ✓ Dans le deuxième chapitre nous présentons la procédure expérimentale (protocoles et méthodes) utilisée au cours de cette étude.
- ✓ Dans le troisième chapitre nous exposons les résultats (taux de cendres, taux d'humidité, la morphologie...) qui représentent les caractéristiques des échantillons des charbons actifs préparés dans des conditions d'activation de carbonisation ainsi que l'analyse par infra-rouge sont comparés à celles du charbon actif «EUCARBON » d'origine végétale que nous avons prise comme référence.

CHAPITRE I

Synthèse bibliographique

Depuis très longtemps les solides poreux sont connus pour leur capacité à retenir des quantités plus ou moins importantes de gaz condensables en (1777) FONATANA avait remarqué que le charbon fraîchement calciné puis refroidir était capable d'adsorber plusieurs fois son propre volume de différent gaz [22]

Le temps d'adsorption est apparu en 1881 utiliser par KAYZER pour décrire le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface, par opposition au terme < absorption > qui fait référence à une molécule de gaz qui pénètre dans les solides sans interagir [22]

I. L'Adsorption :

I. 1. Définition :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe tant sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension. L'adsorption joue également un rôle majeur dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques [22].

La nature de la surface adsorbante va jouer un rôle essentiel dans ce phénomène. Si S correspond aux sites adsorbants à la surface du corps solide et A les espèces adsorbantes dissoutes dans l'eau (adsorbat), ces sites vont être occupés par les espèces adsorbantes selon la réaction suivante :



I. 2. Causes et types d'adsorption :

- **Physisorption:** Elle résulte des forces de Van Der Waals. La molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface. La physisorption est prédominante à basses températures, elle est caractérisée par une énergie d'adsorption faible (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée) [23].

- **Chimisorption :** Elle résulte d'une interaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle conduit à la formation, entre la surface du solide et les molécules adsorbées, de liaisons covalentes ou électrovalentes du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule. Les molécules chimisorbées ne peuvent pas, dans ce cas, bouger librement à la surface. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées [3].

I. 3. Quantification des quantités adsorbées :

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en (μ moles, μ g ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante:

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

Avec :

q : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (**mg.g-1**)

C0 : concentration initiale (**mg.L-1**)

Ce : concentrations à l'équilibre (**mg.L-1**)

V : volume de l'adsorbat (**L**)

m : masse de l'adsorbant (**g**)

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe présentant l'évolution de (**qe**) en fonction de (**Ce**) [24].

qe : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (**mg.g-1**)

Le taux de fixation (adsorption) du colorant sur l'adsorbant est calculé par la formule suivante [24]:

$$P\% = \frac{(C_0 - C_t) \cdot 100}{C_0}$$

P% : Le taux de fixation du colorant sur le matériau.

C0 : Concentration initiale.

Ct : Concentration de colorant après fixation au temps t.

I .4. Modélisation de l'adsorption :

Les phénomènes d'adsorption peuvent être déterminés par les modèles suivantes :

a) Modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant [25].

Elle se présente sous la forme :

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n}$$

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$ (**constante de Freundlich**)

L'extrapolation de cette équation pour $C = C_0$, à condition que $C_0 = \text{Constante}$, (Concentration initiale en soluté), donne la capacité ultime d'adsorption (q_m) dans le domaine de concentration étudiée.

b) Modèle de Langmuir :

La théorie de Langmuir a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [26]:

- ✓ L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.
- ✓ L'adsorption se produit en monocouche.
- ✓ Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- ✓ La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a un équilibre entre l'adsorption et la désorption).
- ✓ Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels ou l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [27] :

$$Q_e = \frac{a \cdot b \cdot c_e}{1 + b \cdot c_e} *$$

Avec :

Q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant
 « Capacité d'adsorption » (mg.g-1) ;

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg.L-1) ;

a : Capacité d'adsorption à la saturation (mg.g-1) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide)

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

$a \cdot b = KL$: constante d'équilibre de Langmuir (L.g-1) ;

La linéarisation de l'équation * conduit à l'équation suivante [28] :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{a \cdot b \cdot c_e} + \frac{1}{a}$$

Le schéma ci-dessous illustre l'isotherme de Langmuir. Les valeurs des constantes a et b peuvent être calculées par la méthode des moindres carrés ou graphiquement comme le montre la courbe (**B**) de cette figure.

La valeur de a peut également être déduite de la courbe expérimentale (courbe

a) représentée par $Q_e = f(c_e)$, qui n'est rien d'autre que l'adsorption maximale.

Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation (courbe b).

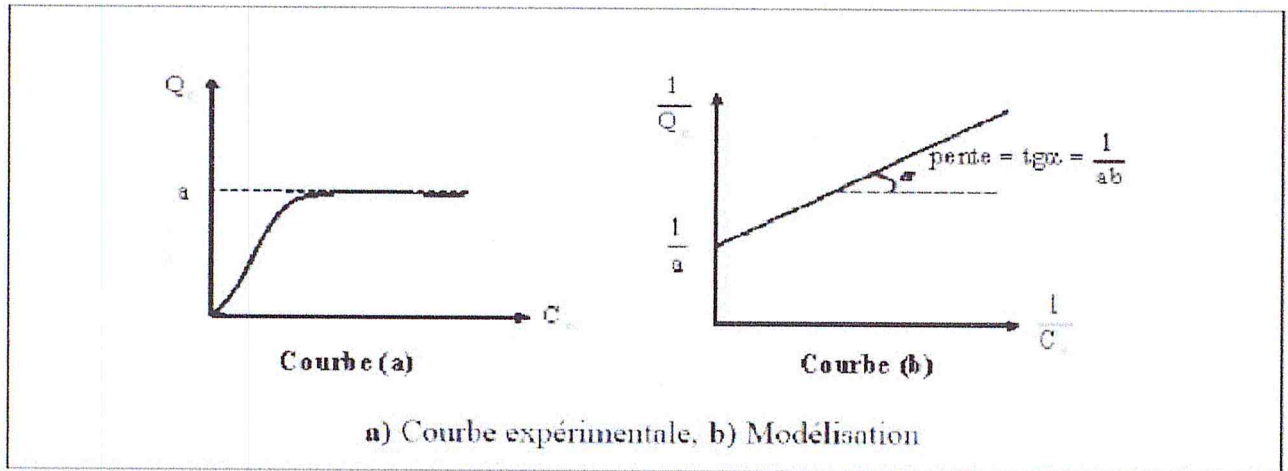


Figure 1 : Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir

I.5. Paramètre influençant l'adsorption :

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,...), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...)

I. .CINETIQUE D'ADSORPTION :

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la **Figure 2**, fait intervenir les étapes suivantes :

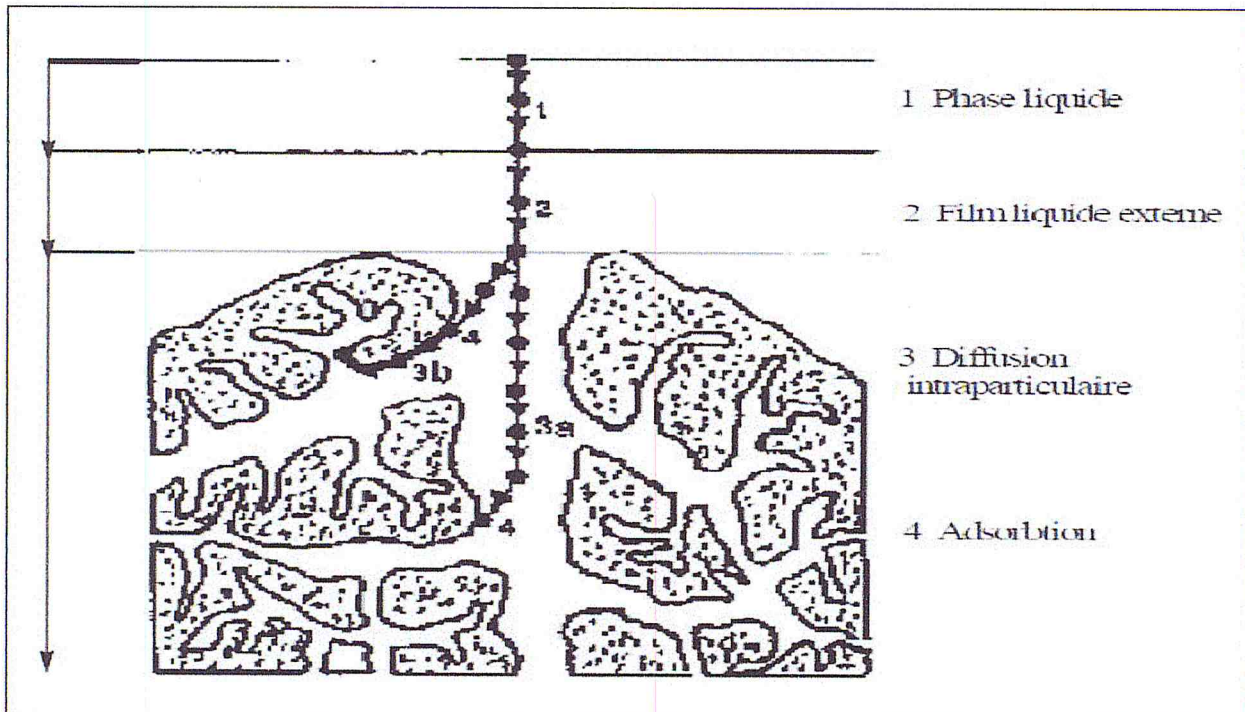


Figure 2 : Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux ; d'après WEBER et SMITH.

- **1ere 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).
- **2eme étape** (la diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert K_f).
- **3eme étape** : la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule adsorbée peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intraparticulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion D_f), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion D_s).
- **4eme étape** : l'adsorption.

II. . Généralités sur le café :

La valorisation des résidus d'agriculture, sans générer de polluants est un grand défi et est recommandée pour un développement industriel durable afin de préserver l'environnement.

Tous les matériaux bon marché tels que les déchets de la biomasse : peau de pomme[31], les noyaux des dattes[32], les noyaux d'olives[33], les grains de café[34] et le marc de café[35], les déchets de thé[36] ... avec une teneur élevée en carbone peuvent être utilisés comme précurseurs pour la production de charbon actif. Ces précurseurs moins chers et renouvelables par rapport au charbon actif commercial.

Le café est une plante tropicale dont la consommation est à peu près universelle.

En effet, breuvage réservé à l'origine aux privilégiées de la société en raison de sa rareté, il devait s'imposer par la suite et « séduire » les couches populaires les plus larges. Les boissons préparées à base de ses fruits sont dégustées en raison de leur caractère aromatique tonifiant[34].

La production du café consiste actuellement un poids non négligeable dans l'économie dans certains pays tropicaux en voie de développement. Les trois – quart de la production mondiale proviennent de l'Amérique du sud, notamment du Brésil, de la Colombie et des pays antillais. En Afrique, le commerce du café est une activité essentielle, source de devises, pour certains pays tels que l'Angola, le Madagascar ou l'Éthiopie [34].

II. 2. Composition Chimique du café :

Bien que la chimie du café n'est pas autre chose qu'une partie de la biochimie végétale : elle en comporte la complexité et bénéficie des connaissances déjà accumulées à son sujet, elle présente également de nombreuses lacunes qui apparaissent au fur et à mesure que s'affinent les techniques analytiques[34].

En ce qui nous concerne dans le travail projeté, nous avons jugé fondamental la considération d'une chimie technologique relative à l'examen des transformations chimiques provoquées par les traitements que l'on fait subir au café entre la récolte du fruit (café) et la dégustation de la boisson que l'on en obtient.

Le café contient plus d'une douzaine de composés bioactifs, la plupart formés durant le processus de torréfaction (rôtissage) du grain. Trois d'entre eux s'y trouvent en grande concentration et sont importants d'un point de vue physiologique. Il s'agit de la caféine, des alcools diterpènes et des composés phénoliques connus pour leurs effets antioxydants. Le café contient principalement deux familles d'antioxydants : les acides chlorogéniques naturellement présents dans le café vert et les mélanoidines, qui apparaissent lors de la torréfaction et lui donnent sa couleur brune caractéristique. [34].

De par sa composition et en raison de sa consommation quotidienne, le café est l'un des aliments qui contribue le plus à l'apport en antioxydants.

II. 3 Charbons actifs : préparation :

II. 3.1 Déshydratation :

La déshydratation a pour but d'éliminer l'humidité de la matière carbonée afin pouvoir la conserver à l'état sec pour les traitements ultérieurs. Dans cette étape, on atteint fréquemment des températures de l'ordre de 100 à 170°C.[13]

II. 3.2 Carbonisation :

Après l'élimination de l'humidité par déshydratation, la matière subit une opération de pyrolyse (carbonisation) à une température comprise entre 300 et 600°C.

Dans cette étape, la matière perd la majeure partie de ses constituants volatils et acquit une structure carbonée squelettique. Le matériau obtenu à ce stade possède une surface spécifique de l'ordre de 10m²/. [13]

II. 3.3 Activation :

L'activation, proprement dite, est l'étape qui permet de développer le système poreux et par conséquent, d'augmenter la surface spécifique de la matière carbonée et l'activité du charbon, ainsi produit, dépend de la nature de la matière carbonée initiale, des conditions d'activation et de la nature de l'agent activant utilisé. [13]

L'activation du matériau carboné est réalisée en général suivant deux modes différents :

- L'activation chimique
- L'activation physique

II. 3.3.1 Activation chimique :

Au cours du processus de carbonisation de la matière, en absence de l'air et sans ajout d'agents chimiques, la plupart des espèces volatiles contenant de l'oxygène, de l'hydrogène, du soufre ou de l'azote s'échappent décomposition pyrolytique à l'état gazeux. Durant cette opération, les atomes de carbone constituant la structure squelettique s'organisent dans des édifices cristallins « graphitiques ».

L'arrangement des cristaux au sein de la structure carbonée n'est pas tout à fait régulier, il en découle, par conséquent, le développement d'espaces vides appelés interstices. Lors de la décomposition des substances goudroneuses en absence d'agents activant, ces interstices se remplissent de produits de dégradation et se trouvent ainsi pratiquement inaccessible. Les matériaux carbonés, ainsi obtenu, possèdent généralement une faible capacité d'adsorption.

La carbonisation en présence d'agents chimiques activant réduit au minimum la formation des goudrons et de cette façon on obtient en une seule opération un produit carbonisé possédant des propriétés adsorbantes intéressantes.

Les agents activant les plus utilisés actuellement par l'industrie sont : $ZnCl_2$, H_3PO_4 , KOH et KCN .

La matière imprégnée subit une carbonisation vers 600 à 800°C. ce traitement d'activation permet de modifier la structure initiale de la matière et de lui en substituer une autre. Après cette opération, on procède à l'élimination de l'excès de l'agent activant par lavage pour communiquer au matériau solide une porosité et une surface spécifique importantes.

II. 3.3.2. activation physique :

Dans les procédés d'activation par voie physique, la matière de base est d'abord carbonisée à des températures moyennes de l'ordre de 400 à 500°C. Cette carbonisation permet évidemment d'éliminer les matières volatiles et le produit obtenu à ce stade renferme environ 90% de carbone et présente une surface spécifique de l'ordre de 10m²/g. le matériau carbonisé subit ensuite l'activation à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone (CO₂). Dans ce cas, l'activation est effectuée entre 800 et 1000°C et pendant une durée qui peut aller de 10 à 40 heures. Il résulte de ce traitement un produit très poreux et de surface spécifique supérieure à 1000m²/g

II. 4. Propriétés physiques :

Les charbons actifs sont des matériaux carbonés poreux contenant une gamme élargie de tailles de pores (Figure 3). La gamme de porosité est usuellement décrite selon les définitions de l'IUPAC par trois domaines distincts : la macroporosité (macropores, diamètre >50 nm), la mésoporosité (mésopores, 2 < diamètre < 50 nm) et la microporosité (micropores, diamètre <2 nm) [13]. La distribution des tailles des pores et la surface spécifique dépendent principalement du matériau précurseur et du processus d'activation.

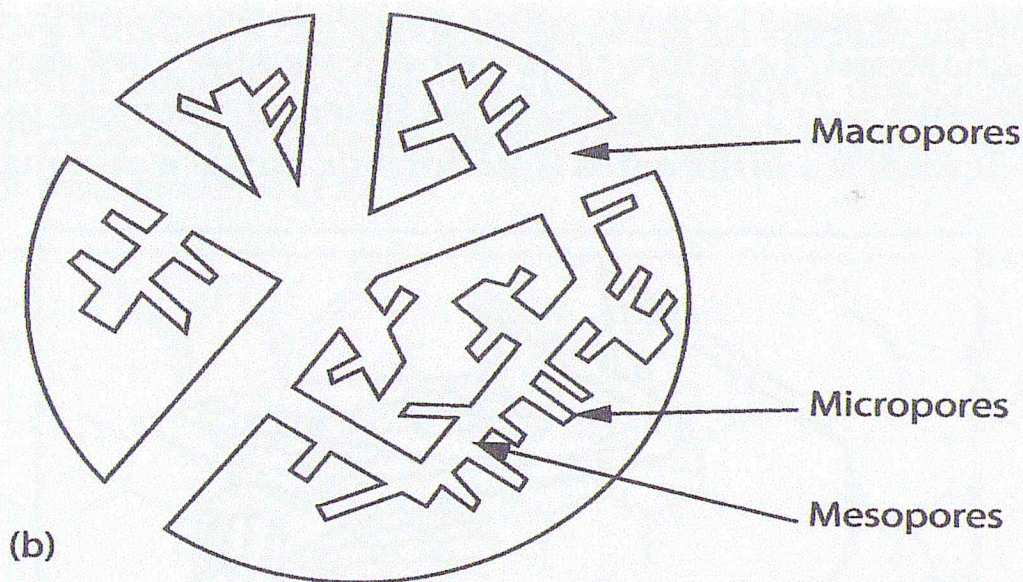


Figure 3 : représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif, d'après Rodriguez Reinoso et Linares-Solano [13]

II. 5. Structures des charbons actifs :

D'après RILEY [4] le charbon peut être représenté par deux modèles structuraux (figure 4) :

Le premier modèle rappelle celui de la structure de graphite, dans la mesure où celle-ci est constituée de cristallites de carbone de forme hexagonale.

Le second modèle correspondrait à des ensembles hexagonaux d'atomes de carbone dans l'espace avec des liaisons transversales. Cette structure résulterait alors de la déformation des plans graphitiques et serait stabilisée par la présence d'hétéroaromes comme l'oxygène.

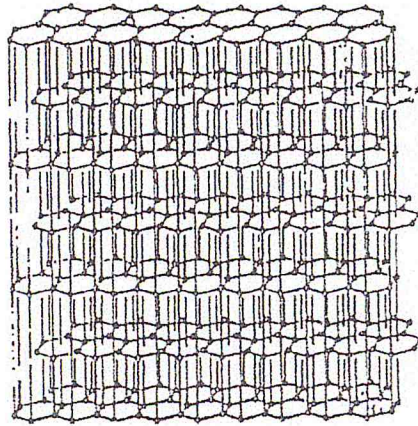
Gartain et Weiss [5] préfèrent considérer le charbon comme un polymère organique complexe constitué essentiellement d'hétérocycles formaldéhyde .

II. 6. Composition chimique des charbons actifs :

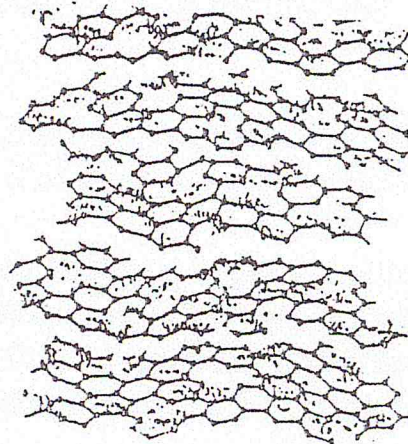
En plus du carbone, le charbon actif contient de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote et du soufre. Ces éléments, en se liant chimiquement aux atomes de carbones, constituant la partie organique de la structure du charbon actif (par opposition aux cendres qui représentent la partie minérale). Le taux de cendre varie dans un charbon actifs, en général, entre 2 et 6% dont 0.5 à 3% sont solubles dans l'acide chlorhydrique.

En plus du caractère insaturé des liaisons C-C (double liaisons), la structure du charbon peut contenir de nombreuses fonctions chimiques (figure4) : phénolique, aldéhydique, carboxylique, quinonique ; etc [6].

(a) Structure graphitique



(b) Empilement turbostratique



(c) Structure proposée par BOEHM

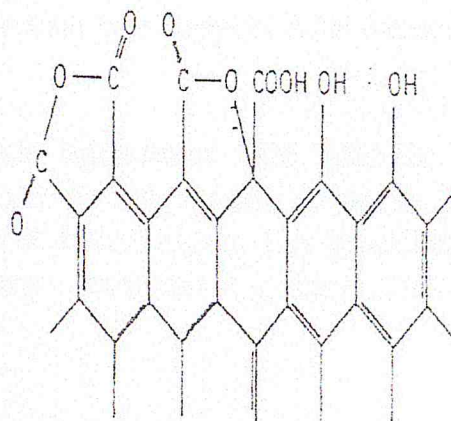


Figure 4 : structure du charbon actif [4]

II. 7. Régénération des charbons actifs :

Une fois saturés, les charbons actifs doivent être régénérés pour qu'ils soient recyclés. La régénération consiste à une désorption plus au moins complète des composés retenues de sorte que le charbon retrouve sa capacité de rétention initiale. Cependant, en pratique le charbon régénéré ne retrouve qu'une partie de sa capacité d'absorption maximale.

Techniquement, il existe deux types de régénération :

- Régénération chimique[7,9,10].
- Régénération thermique.

II. 8. applications du charbon actif :

II. 8.1. applications en phase liquide :

Plus de 85% de la quantité de charbon actif que l'industrie utilise pour les applications en phase liquide sont sous forme de poudre. Ces applications visent le plus souvent à :

- 1) L'élimination des différentes substances se trouvant en solution, en impuretés, et qui peuvent engendrer des mauvaises odeurs, saveurs, couleurs indésirables ou d'autres effets peu recherchés comme la formation de mousses, etc.
- 2) La concentration et la récupération de solutés contenus dans des solutions. Ces opérations se font par adsorption sur le charbon actif, ensuite par élution de l'adsorbat par les moyennes appropriées.

Dans la pratique, la solution traitée se trouve percolée en continuant à travers un lit fixe de charbon. Une fois saturé, celui-ci doit être régénéré par un processus convenable au moment où la solution est détournée automatiquement vers un second adsorbeur.

Il est utilisé dans plusieurs domaines en phase liquide :

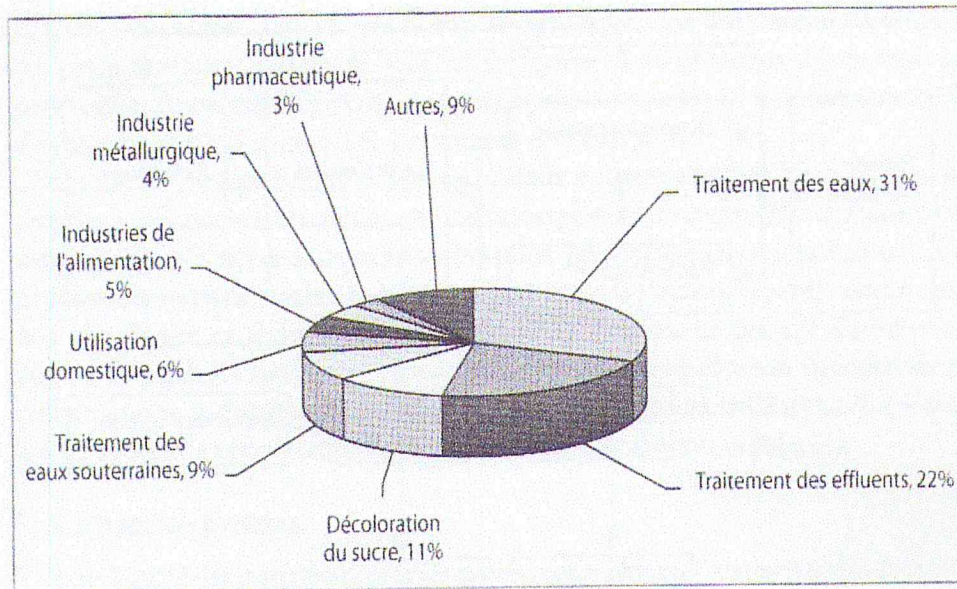


Figure 5 : domaines d'utilisation des charbons actifs dans des applications en phase liquide.[14]

✓ Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous ou non dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle).

Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables, les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.

- ✓ La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales...).

II. 8.2. Application en phase gazeuse :

Les propriétés physico-chimiques des charbons actifs destinés à être utilisés en phase gazeuse sont différentes de ceux utilisés pour des applications en phase liquide. En effet, les charbons pour phase gazeuse sont hautement activés, très dense et de particules de taille plus grande.

Ces charbons possèdent une surface spécifique très importante allant de 1000 à 2000 m²/g et une microporosité très développée. Les micropores offrent au charbon actif une grande capacité d'adsorption des gaz et des vapeurs avec une sélectivité poussée. Les micropores permettent par contre la diffusion rapide des gaz et à travers des canaux réticulés qui finissent par atteindre le système microporeux.

Pour les applications en phase gazeuse, un bon charbon actif se caractérise par :

- 1) Une grande capacité d'adsorption par une unité de volume.
- 2) Un pouvoir de rétention élevé.
- 3) Une grande sélectivité envers les gaz et les vapeurs.
- 4) Une résistance mécanique suffisante au passage des gaz
- 5) Une résistance à la compression.
- 6) Une désorption des gaz, facile et la plus complète possible à température élevée et à basse pression.

Les applications du charbon actif en phase gazeuse se divisent en trois catégories :

1. Récupération des solvants volatils.
2. Séparation et purification des gaz.
3. Catalyse.

II. 8.3. Application médicale :

Lorsqu'il est consommé, le charbon végétal activé demeure dans l'intestin jusqu'à ce qu'il soit évacué dans les matières fécales. Il n'est pas absorbé par l'organisme et devient par conséquent un puissant agent nettoyant de l'organisme. Lorsqu'administré en quantité suffisante il est en mesure d'inhiber l'absorption, par l'organisme, d'un élément toxique, mais également d'épurer le sang des éléments déjà absorbés par l'organisme et qui circulent dans le sang, en favorisant le passage, par osmose, des substances toxiques contenues dans le sang vers le milieu intestinal, d'où elles seront éliminées par les voies naturelles.

Le charbon végétal activé permet aussi d'éviter la réabsorption de certains déchets du métabolisme que le foie a éliminé dans la bile. Il s'oppose également à la réabsorption du cholestérol éliminé dans l'intestin.

Le charbon végétal activé absorbe et adsorbe toutes les substances indésirables. C'est le cas des (produits chimiques, des médicaments de synthèse, des métaux lourds, des pesticides, des engrais chimiques, des additifs alimentaires et autres substances toxiques). Il capte toutes ces substances indésirables et les accompagne jusqu'à la sortie du côlon.

Le charbon végétal activé peut aussi capter et neutraliser certains déchets normaux qui se trouvent dans l'intestin. Il absorbe les diverses toxines, les bactéries, et les virus pathogènes. Il absorbe également les gaz intestinaux. C'est un puissant antidote contre la plupart des poisons.

Le charbon végétal activé ne nuit pas à l'absorption des nutriments.

➤ **On recommande le charbon végétal activé dans les cas suivants:**

- ballonnements
- flatulences
- diarrhée
- intoxication alimentaire
- mauvaise digestion
- ingestion de substances toxiques
- flore intestinale débalancée
- brûlures d'estomac
- fermentations
- putréfactions
- constipation
- cholestérol élevé
- irritation de l'intestin
- triglycérides élevés
- dysenterie.

III. La Micro encapsulation :

III. 1 définition :

La micro-encapsulation regroupe l'ensemble des technologies qui permettent la préparation de microparticules individualisées, constituées d'un matériau enrobant contenant une matière active.

- Les matériaux enrobant sont des polymères d'origine naturelle ou synthétique, ou des lipides.
- Les matières actives sont d'origines très variées: principes actifs pharmaceutiques, actifs cosmétiques, additifs alimentaires, produits phytosanitaires, essences parfumées, microorganismes, cellules, ou encore catalyseurs de réaction chimique ...etc.

Les microparticules présentent une taille comprise entre environ 1µm et 1mm et contiennent typiquement entre 5 et 90 % (en masse) de matière active (**Richard et Benoit, 2000**) [30]

III. 2 Types de microparticules :

Les procédés de microencapsulation permettent de préparer des microparticules de deux types:

- Les microcapsules, la particule réservoir est constituée d'un cœur de matière active liquide (plus ou moins visqueux) ou solide, entourée d'une écorce solide continue de matériau enrobant. Les microcapsules ne sont pas nécessairement sphériques ;
- Les microsphères, un réseau macromoléculaire ou lipidique continu formant une matrice dans laquelle se trouve la matière active finement dispersée, à l'état de molécules, de fines particules solides ou encore de gouttelettes de solutions (**Richard et Benoit, 2000**). [30]

Un certain nombre de facteurs physico-chimiques, permettent de caractériser la membrane d'une microcapsule ou la matrice d'une microsphère :

- Charge électrique de surface
- Mouillabilité
- Porosité
- Tortuosité des pores
- Degré de gonflement.

III. 3 Intérêt de microencapsulation :

Sur le plan industriel, la microencapsulation est mise en œuvre pour remplir les objectifs suivants :

- Assurer la protection, la compatibilité et la stabilisation d'une matière active dans une formulation
- Réaliser une mise en forme adaptée (dosage plus élevé dans de petits volumes)
- Améliorer la présentation d'un produit
- Masquer un goût ou une odeur .
- Modifier et maîtriser le profil de libération d'une matière active pour obtenir, par exemple, un effet prolongé ou déclenché (**Richard et Benoit, 2000**).

IV. 4. Procédés de microencapsulation :

Avant de procéder une préparation d'une microencapsulation, il faut tenir compte :

- La taille moyenne et la largeur de distribution granulométrique
- La teneur en matière active ou taux d'encapsulation
- La forme finale dispersion de microparticules en phase aqueuse ou en phase solvant, poudre sèche
- Les contraintes de stabilité au cours du stockage et au cours de la mise en œuvre
- La durée de conservation sans libération de matière active, ainsi que le milieu dans lequel les particules seront conservées
- Les conditions de libération et la cinétique de libération. Si l'on souhaite une libération déclenchée, il devra en particulier être précisé quel est le paramètre de déclenchement : pression ou cisaillement mécanique, variation de température, variation de pH, dégradation enzymatique. Pour une libération prolongée, la durée souhaitée de la période de libération sera une des données du problème
- Les contraintes réglementaires liées au domaine d'application et au mode d'administration qui sont prescrites dans les réglementations nationales et internationales (Pharmacopée Européenne ou USP par exemple, pour le domaine de la pharmacie).
- Les choix du procédé et de la formulation déterminent les caractéristiques finales de microparticules (**Richard et Benoit, 2000**).

III. 5 les techniques de microencapsulation :

La microencapsulation peut être réalisée de différentes manières, nous allons étudier les plus courantes.

1. La polycondensation interfaciale.
2. La coacervation.
3. Par évaporation du solvant.

III. 6 les domaines d'application :

la microencapsulation est utilisée dans les domaines :

- de la **médecine**, pour microencapsuler des médicaments,
- des **cosmétiques**, ces cosmétotextiles sont utilisés pour libérer des actifs amincissants, parfumés ou encore rafraîchissants,
- de **l'agriculture**, des agrotexiles sont créés pour accélérer et simplifier la plantation des plantes. Ces agrotexiles sont disposés sous terre et lorsque la plante s'est suffisamment développée, l'agrotexile se décompose dans le sol,
- de **l'agroalimentaire**, pour masquer le goût des aliments, protéger les arômes,
- de la **signalisation**, des pigments photochromes ou photo luminescents sont encapsulés et incorporés dans des peintures.

IV. Généralité sur l'alginate :

IV. 1.1. Historique

Les premières expériences sur l'extraction des alginates à partir d'algue brune, ont été réalisées par le chimiste anglais E. C. Stanford à la fin du 19^{ème} siècle. En 1883, il découvrit une substance aux nombreuses et intéressantes propriétés, qu'il appela «algine». Son brevet explique que l'alginate peut être obtenu en immergeant les algues dans de l'eau ou dans un acide dilué, puis extrait avec du carbonate de sodium et précipité à l'aide d'une solution acide [15]. Plus tard, en 1886, il l'identifie comme acide et la rebaptisa acide alginique. Il en conçut quelques applications industrielles, notamment dans le domaine alimentaire pour épaissir et gélifier des solutions : soupes, gelées ... etc. Ce n'est qu'à partir des années 1930 que la première structure d'acide alginique fut proposée par Nelson [16].

La production industrielle des alginates s'est développée ensuite aux Etats Unis USA dans les années 1930.

La seconde guerre mondiale a largement favorisé le développement et l'utilisation des alginates dans divers domaines.

Aujourd'hui, l'alginate est reconnu comme un des polymères les plus variés pour son exploitation industrielle [17]. Ce polysaccharide est utilisé dans le secteur agroalimentaire et l'industrie pharmaceutique car il possède de nombreuses propriétés intéressantes : épaississant, stabilisant, gélifiant.

IV. 1.2. Source de l'alginate :

L'alginate naturel est produit presque uniquement par les algues brunes des espèces *Laminaria*, *Macrocystis*, *Fucus*, *Phaeophyceae*, *Ascophyllum*, *Ecklonia*, *Nereocystis*, *Durvillia*, *Chnoospora*, *Cystoseira* et *Turbinaria*. Celles-ci sont récoltées dans quelques-unes des eaux les plus froides et les plus claires du monde : les mers arctiques au large des côtes norvégiennes et canadiennes et dans l'atlantique nord principalement : aux U.S.A, en Grande Bretagne, France et en Norvège. Cependant, certaines bactéries telles que *Azotobacter vinelandii* et plusieurs espèces de *Pseudomonas* sont susceptibles de produire l'alginate par des processus de fermentation microbienne suivis d'une polymérisation [18].

L'extraction de l'alginate des algues repose sur la solubilité dans l'eau de ce polymère.

L'acide alginique est insoluble dans l'eau, mais les sels de cations monovalents tels que le sodium Na⁺ ou le potassium K⁺ sont solubles. Ainsi, des changements de pH permettent sa purification et la séparation d'avec les autres composants.

L'alginate est préparé selon le processus d'extraction suivant :

1. Prétraitement
2. Purification
3. Extraction
4. Récupération

IV.1.3. Composition chimique de l'alginate :

L'acide alginique est un polymère naturel, linéaire, de structure hétérogène, constituée de deux unités mono-saccharidiques : l'acide β -D-mannuronique et l'acide α -L-guluronique.

Ces acides sont liés entre eux par des liaisons glycosidiques du type β -(1-4). Il est important de noter que la proportion en acide mannuronique (Man A) et en acide guluronique (Gul A) varie d'une espèce à l'autre. L'acide alginique comporte une fraction riche en Man A appelée bloc M, une fraction riche en Gul A appelée G, et une fraction où les deux unités d'acides uroniques sont liées alternativement entre elles, appelée bloc MG ou GM.

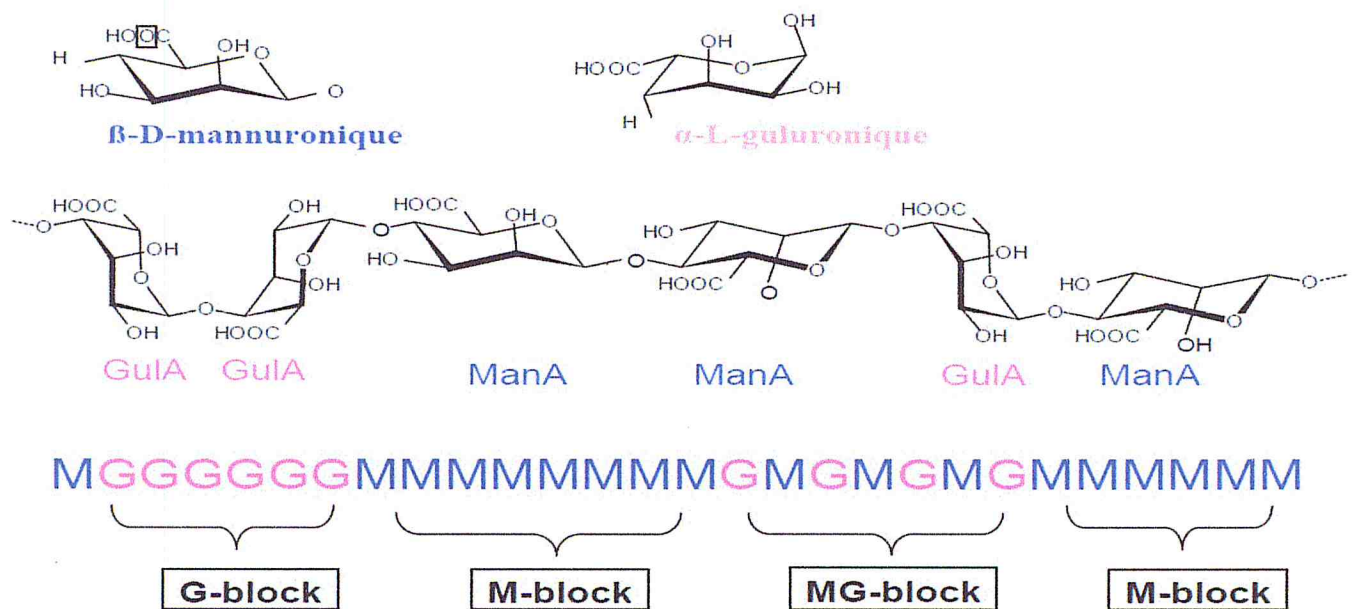


Figure 6: Présentation d'une structure d'alginate.[36]

IV. 1.4.2 Rapport M/G :

La qualité de l'alginate est appréciée par le rapport M/G. Ce rapport est fonction de l'espèce, de la variation saisonnière, de la partie et de la portion de l'algue brune en étude. Les algues brunes du genre *Sargassum* ont donné un taux élevé du bloc G et un faible pourcentage du bloc M ; tandis que les *Laminaires* ont une quantité énorme en bloc M, et faible en bloc G.

Le rapport M/G des monomères se situe entre 0,25 et 2,25 selon l'espèce, l'organe, ou le tissu considéré. La structure primaire des alginates dépend donc du rapport M/G et des proportions relatives des trois types de blocs dans la chaîne.

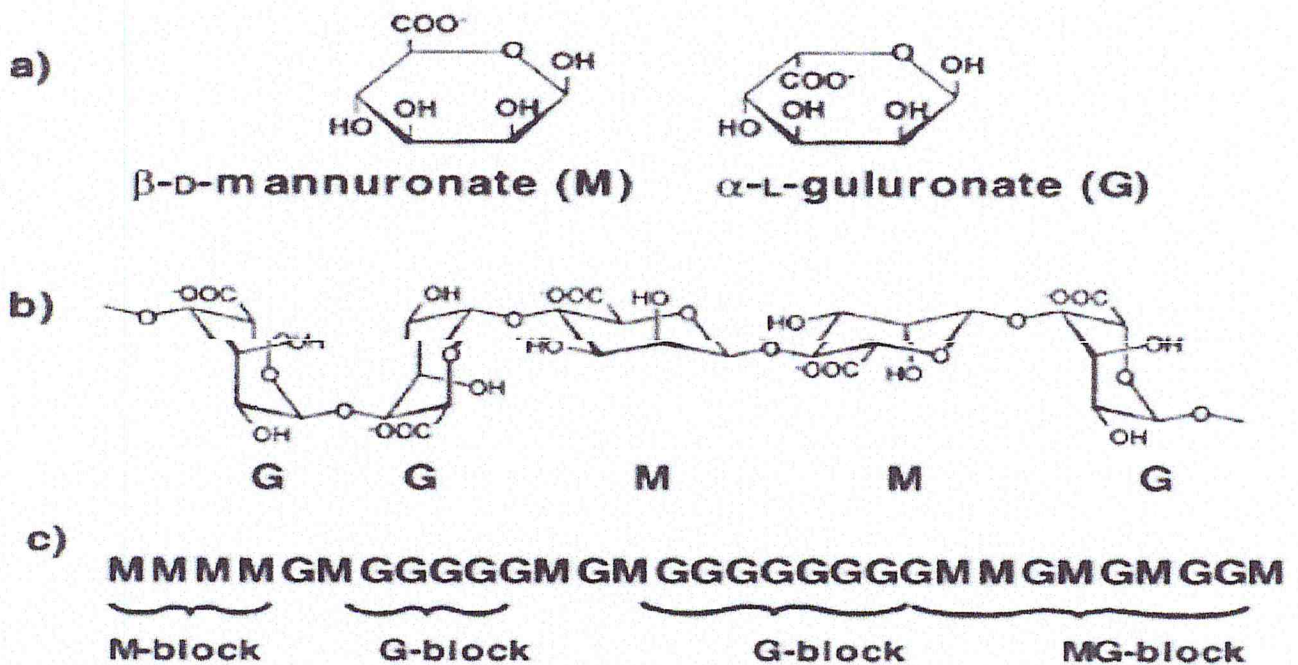


Figure 7: a) monomères mannuronate M et guluronate G ; b) poly-guluronate GG et polymannuronate MM; c) exemple d'enchaînement des blocs GG, blocs MM ou blocs alternés MG dans une chaîne d'alginate.[36]

IV. 1.5 Propriétés Physiques :

IV.1.5.1 Solubilité et viscosité :

L'acide alginique pur est insoluble dans l'eau. Sa solubilité ou non dans l'eau dépend du type de celles qui lui sont associés. Les sels de sodium, d'ammonium, de potassium et d'autres métaux alcalins se dissolvent parfaitement en solution aqueuse, en donnant des solutions à haute viscosité.

Exemple: pour une dilution de 1% d'alginate à 20°C, la viscosité est de 1.500 à 3.000 centpoises, alors que la gomme arabique à la même dilution donne moins de 30 centpoises.

Les sels de cations polyvalents, tel le Ca^{2+} sont insolubles en solution aqueuse, à l'exception de celui de Mg^{2+} [19,20].

IV.1.5.2 Stabilité :

L'alginate de sodium sec, en poudre et pur peut avoir une stabilité de plusieurs mois et peut être stocké dans un endroit sec et frais loin de toute lumière du soleil. A basse température, l'alginate de sodium peut être gardé pendant plusieurs années sans réduction significative de son poids moléculaire. En revanche, l'acide alginique sec a une stabilité très limitée aux températures ordinaires dues à la dégradation intramoléculaire [21].

Vu leurs usages multiples, il est important de se rendre compte des facteurs qui déterminent et limitent la stabilité des solutions aqueuses d'alginate et des réactions chimiques responsables de la dégradation.

La viscosité relative d'une solution d'alginate peut être sévèrement réduite sur une courte période dans des conditions favorisant la dégradation.

IV. 1.6 processus de gélification :

Le gel est obtenu par diffusion lente de solution d'ions alcalins ou d'ions alcalinoterreux principalement les ions Ca^{2+} . Les blocs G retiennent par coordination les ions calcium.

L'agrégation des chaînes parallèles conduit à un assemblage géométrique tridimensionnel régulier appelé "boîte à œufs" ionoréversible et non thermoréversible. Ceci signifie que l'assemblage en question est sensible à l'environnement ionique, mais insensible à l'action de la température. Ce phénomène ne peut se produire avec le bloc M car dans celui-ci, les groupes carboxyliques sont orientés à l'opposé.

En conséquence, la rigidité du gel est fonction de la proportion et de la longueur du bloc G. Dans la pratique, la texture et la qualité recherchées du gel sont obtenues en jouant sur la concentration en ions du milieu.

Le gel d'alginate peut être redissous facilement en l'immergeant dans une solution contenant une concentration élevée d'ions sodium, potassium, ou magnésium

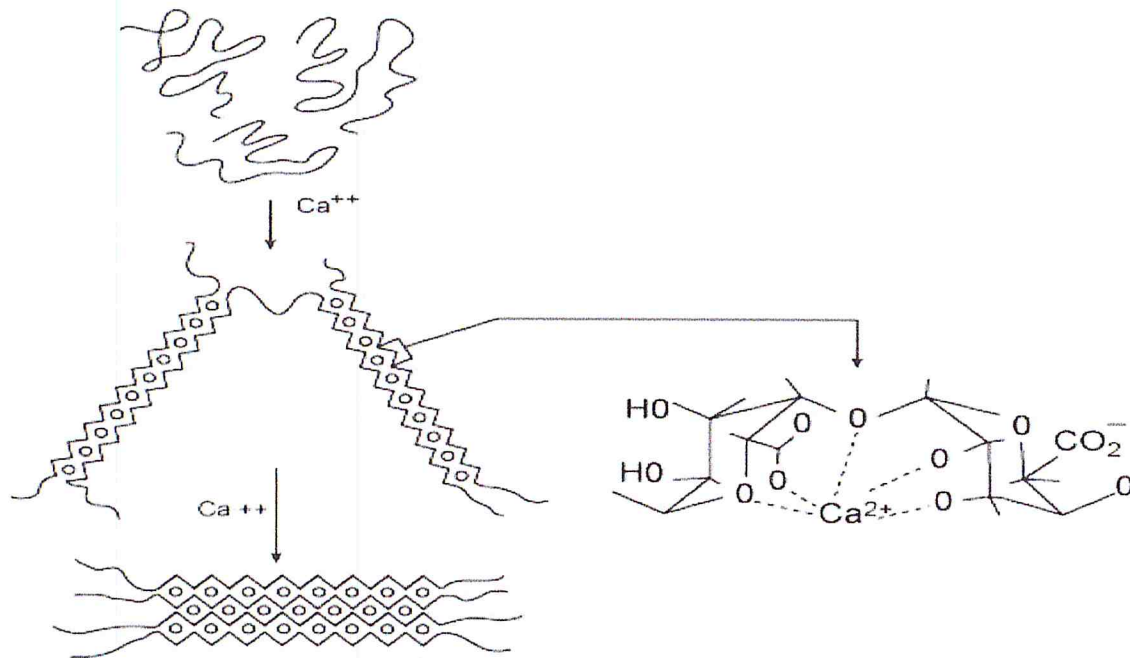


Figure 8 : Processus de sphérification[36].

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

I. Matériels

I. .matériel

- a) Verrerie de laboratoire : fioles jaugées, entonnoirs, béchers, pipettes, tubes à essai, Boite pétrie, creusets, éprouvettes, flacons...
- b) Papier filtre
- c) Mortier
- d) Thermomètre
- e) seringue

I. .1. Appareillage

- a) Spectrophotomètre Infrarouge de type JASCO FTIR 4100 au niveau du pavillon 5 laboratoire de chimie USDB
- b) Balance de précision.Laboratoire de chimie USDB
- c) Spectrophotomètre UV-Visible de marque phamacia biotech Nova Spec II laboratoire de chimie USDB
- d) Centrifugeuse laboratoire de chimie USDB
- e) Agitateur magnétique chauffant.Laboratoire de chimie USDB
- f) pH mètrelaboratoire de chimie USDB
- g) Microscope électronique à balayage (MEB)de marque QUANTA 600 au niveau du pavillon 8 laboratoire de physique USDB
- h) Appareil de tamisage au niveau de laboratoire pharmacie industrielle pavillon 22 USDB
- i) étuve laboratoire de chimie USDB
- j) Four à moufle de marque NABERTHERM laboratoire de chimie USDB

I. 2. Produits chimiques

- Déchets de café
- H_3PO_4 5N
- HCl 5%
- HCl concentré à 37. 5%

- Acide acétique glacial
- Alginate de sodium
- Chlorure de calcium

- KBr à 3%
- NaOH

- Méthyle orange
- Bleu de méthylène
- Phénolphtaléine

II. Méthodes

1. Préparation du charbon actif :

Objectif :

Le travail entrepris dans cette étude est consacré dans un premier lieu à la préparation du charbon actif à partir du café déchet et dans un deuxième lieu, on a envisagé son encapsulation à base d'alginate.

Mode opératoire

- La masse imprégné et séchée, mise dans des creusets en céramique est carbonisée entre 400-800°C dans un four électrique pendant des durées de temps variables.
- Après lavage, l'élimination de l'excès d'acide est contrôlée par indicateur coloré (méthyle-orange) qui vire au rouge en présence d'acide, pour granulométrie inférieure à 0.1 mm [1]. A cet effet, on effectue des opérations de broyage tamisage.

Tableau 1 : Rapport de la concentration du C.A (charbon actif)/ A.A (acide acétique) et la concentration d'agent activant :

N° essai	Rapport C.A/A.A	Concentration d'agent activant (%)
1	1/4	10
2	1/4	20
3	1/3	35

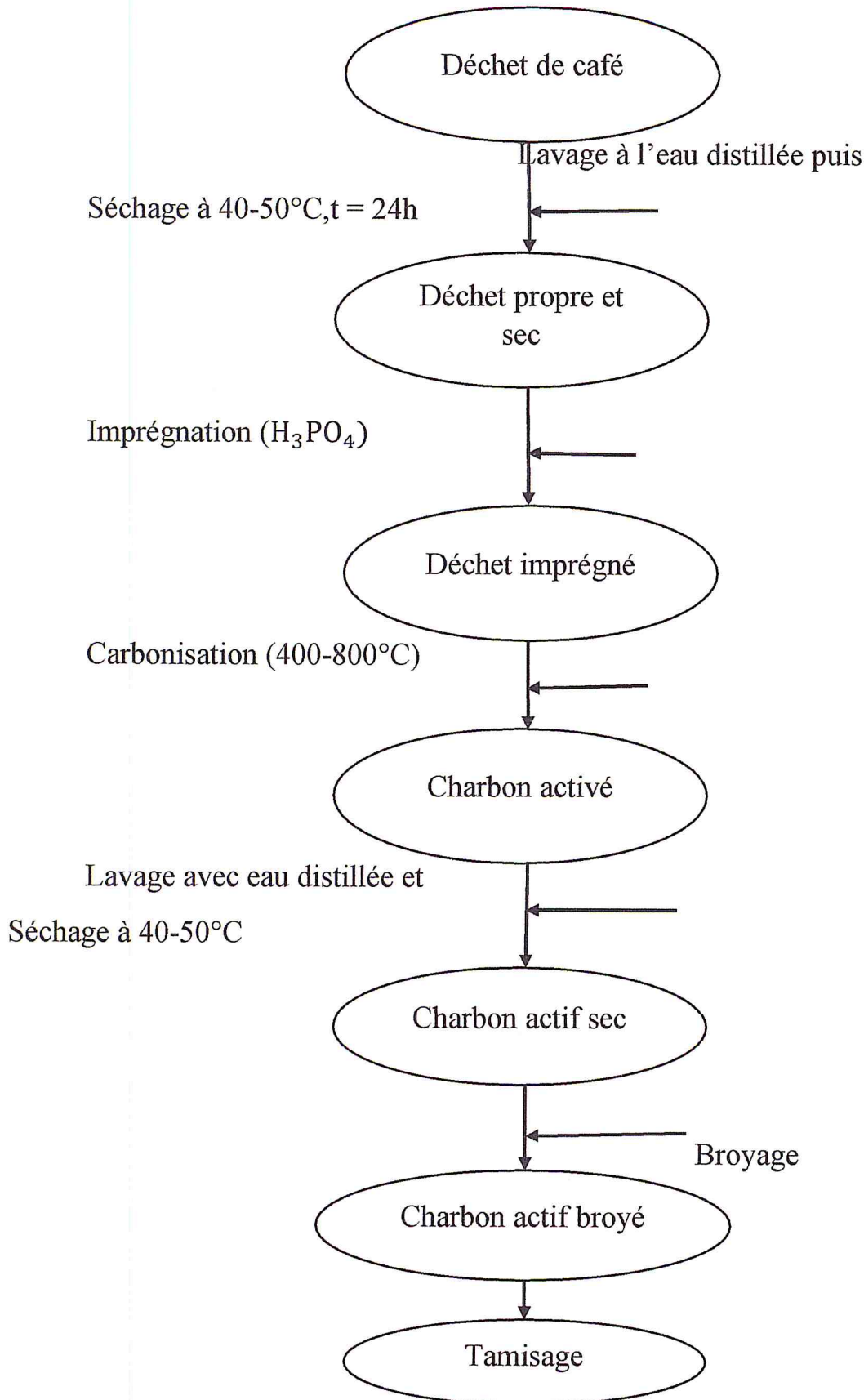


Figure (9) : schéma du protocole de préparation du charbon actif



Figure 10 : l'appareille de tamisage

Tableau 2 : Les tailles obtenues après le tamisage

Les différentes tailles (mm) du C.A obtenue	$d < 0.1$	$0.2 < d < 0.4$	$0.4 < d < 0.5$	$d > 0.5$
--	-----------	-----------------	-----------------	-----------

III. Caractérisation du charbon actif :

Analyse physico-chimique :

1. Taux de cendre :

Il permet de connaître la partie de la matière organique qui entre dans la composition du charbon actif et doit être plus bas possible

Mode opératoire :

- On pèse 1g de CAsec et on l'introduit dans un creuset à calcination soit p_1 , le poids du charbon actif mis dans le creuset.
- on place ensuite le creuset dans un four à $400c^\circ$ pendant 45min
- après refroidissement .on pèse à nouveau le creuset.

Soit p_2 le poids de cendre dans le creuset. On exprimer le taux de cendre par l'équation :

$$C\% = (p_2 - p_1) * 100$$

2. Evolution du taux d'humidité :

Après lavage du charbon actif pendant 12 heures et afin de libérer les sites actifs, on a pris une masse de 2g, qu'on a mis dans l'étuve à une température de séchage de 60°C, on a suivi l'évolution de l'humidité en fonction du temps en pesant la masse du charbon actif à des intervalles de temps, jusqu'à l'absorption d'une masse constante qui indique l'évaporation totale de l'humidité contenue dans le charbon.

Les résultats sont donnés sur les graphes (16, 17).

Le taux d'humidité H (%) est déterminé selon l'équation ci-dessous :

$$H(\%) = \frac{m_0 - m_s}{m_0}$$

m_0 : Masse initiale (g)

m_s : Masse après séchage (g)

3. Infrarouge :

Une étude par spectroscopie-infrarouge (FTIR) (en transmission) des charbons actifs ont été effectuées à la température ambiante par une pastille constituée d'un mélange de 1 mg de charbon actif et de 100 mg de KBr

Le charbon actif commercial ainsi préparé est ainsi caractérisé par spectroscopie infrarouge.

IV. Etude d'adsorption:

En vue d'évaluer la qualité de notre charbon actif, nous avons testé trois Produits à savoir, l'acide acétique et les colorants :B.M (le bleu de méthylène) et M.O(le Méthyle orange).

IV. 1. mode opératoire de l'adsorption :

Dans un bécher de 100ml, on a mis 1gr du charbon actif et on a ajouté les produits :

Acide acétique avec une concentration de 0,5M

BM : 0,0010g

MO : 0,0015g

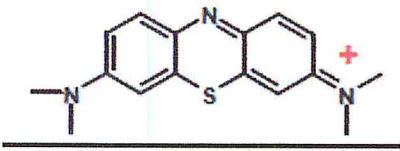
Les suspensions ainsi obtenues sont mis sous agitation modérée et on a suivi l'adsorption en fonction du temps.

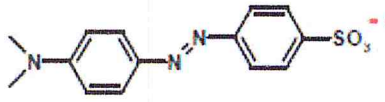
L'évaluation de la quantité adsorbée pour chacun des produits a été réalisée par le spectrophotomètre UV. Aux longueurs d'ondes correspondantes

BM : $\lambda = 465$ nm

MO : $\lambda = 655$ nm

Tableau(3) : caractéristiques des colorants utilisés comme modèles de polluant organique

Bleu de méthylène 	Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ S ⁺ Cl ⁻	
	Charge	positive	
	pka	n/a	
	Masse molaire (g.mol⁻¹)	373,90	
	Limite de solubilité	50 g.L ⁻¹ 0,14 mol.L ⁻¹	
	Coefficients d'extinctions molaires (L.mol⁻¹.cm⁻¹)	680 nm	47446
	660 nm	81368	
	640 nm	55371	

Méthyl orange 	Formule brute	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ O ₃ S ⁻ Na ⁺	
	Charge	négative	
	pka	3.1	
	Masse molaire (g.mol⁻¹)	372.34	
	Limite de solubilité	5 g.L ⁻¹ 1,5.10 ⁻² mol.L ⁻¹	
	Coefficients d'extinctions molaires (L.mol⁻¹.cm⁻¹)	500 nm	14171
	460 nm	21092	
	420 nm	15861	

V. Encapsulation du charbon actif :

Dans le cas où les billes d'alginate vide

La solution d'alginate est préparée en 2 % sous agitation de 60 minutes. est ensuite appliquée afin d'obtenir un gel bien homogène. L'agitation est arrêtée quelques instants afin de permettre aux éventuelles bulles d'air de s'éliminer de la solution visqueuse obtenue.

Pour la formation des billes, la solution d'alginate est introduite dans une seringue La solution aqueuse d'alginate est ensuite versée goutte à goutte dans un bain d'une solution de chlorure de calcium (CaCl₂ 5 M) sous faible agitation

Le mélange (billes d'alginate et solution de chlorure de calcium) (Figure11) est laissé au repos pour un temps de maturation de 10 h, durée largement suffisante pour une gélification complète.

Après maturation, les billes sont filtrées. Et lavées plusieurs fois à l'eau distillée. Après lavage, les billes sont soit utilisées immédiatement dans le cas des billes dites "hydrogels (Figure 12), soit séchées à l'air pour obtenir des billes dites "xérogels"(Figure 13).

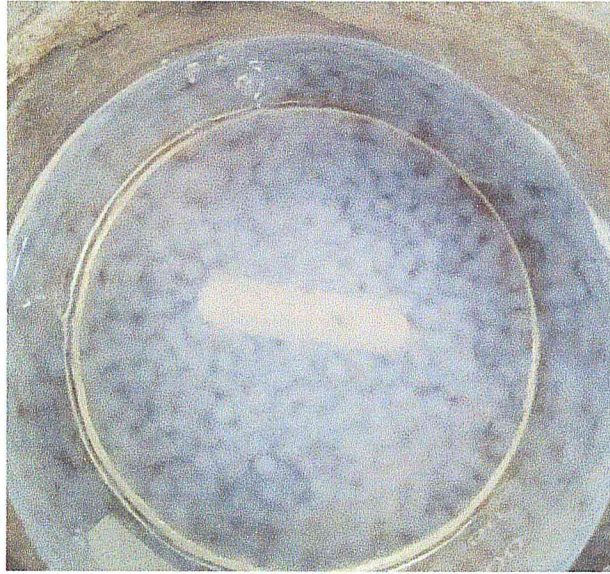


Figure (11) :Billes d'alginate précipitées dans une solution de chlorure de calcium et en cours de maturation



Figure (12) : Billes d'alginate sous forme d'hydrogels



Figure (13) : Billes d'alginate sous forme de xérogels

- **Dans le cas d'encapsulation du charbon actif :**

La solution d'alginate est préparée en 2 % d'alginate sous agitation de 60 minutes .est ensuite appliquée afin d'obtenir un gel bien homogène. L'agitation est arrêtée quelques instants afin de permettre aux éventuelles bulles d'air de s'éliminer de la solution visqueuse obtenue après en ajoute une quantité de 3g de charbon en laisse l'agitation une demi-heure après en complète la manipulation comme avant.



Figure (14) : Billes d'alginate/ Charbon Actif sous forme d'hydrogels précipitées dans une solution de chlorure de calcium et en cours de maturation.

➤ Lors de la formation des billes, le bain de calcium reste incolore, indiquant que le charbon actif est bien encapsulé dans les billes.

VI. Caractérisation de la microsphère :

1- morphologie :

On a réalisé via le microscopie électrique à balayage (MEB), Au niveau du CRD pour voir la forme des pores et leur diamètre respectifs.

Le MEB est une technique microscopique qui donne la microstructure d'un charbon en traces dimensions, l'échantillon métalliser place dans un plot est bombarder par un flux d'électrons qui restituent les détails de la structure des pores a divers grossissement allant jusqu'à 50000 fois

2-Etude de gonflement :

Pour mesurer le taux de gonflement de l'alginate, des pesés sont effectuées avant et après séchage d'une masse définit de billes d'alginate. Le taux de gonflement des billes est déterminé selon la formule suivante:

$$T\% = \frac{\text{masse des billes gonflées} - \text{masse des billes sèches}}{\text{masse des billes gonflées}} * 100$$

VII. Etude d'adsorption des billes de charbon :

VIII. 1. Préparation de solution tampon (milieu intestinal):

Condition :

- Ph =8
- Solution du phosphate de potassium a 0.2M (27.22 g dans 1l d'eau)
- Température = 37°C

VIII. 2. Adsorption du médicament sur les billes : (peridium)

Médicament sous forme de comprimé 10mg utilisé pour les adultes dans le cas des nausées et vomissements.

On a utilisé comme produit toxique à cause de sa date de péremption dépassé.

- On met 1gr des billes alginate/charbon actif dans différentes concentration de la solution (vérifier la température)
- Laisser l'agitation pendant différentes intervalles de temps

➤ Mesure d'adsorption :

- A l'aide de spectrophotomètre UV on mesure la concentration.
- On met la solution étalon (peridium/eau distillée) dans la cuve avec $A= 220\text{nm}$
- Après on mesure la concentration.

IX. Adsorption du colorant B.M sur les billes :

- Nous avons pris une masse de 0,001g du colorant que l'on a introduit dans une fiole de 100ml et complété avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- Après nous avons ajouté une petite masse des billes alginate/charbon actif.
- Finalement nous avons mesuré l'adsorption du colorant à l'aide du spectrophotomètre UV et la courbe d'étalonnage dans un intervalle de temps (de 5 à 30min).

CHAPITRE III

Résultats et discussions

Résultats et discussions

I. Préparation du charbon actif :

I. 1. Evolution du taux de cendres : pour $d < 0.1$

Tableau 4 : évolution du taux de cendres pour $d < 0.1$

t (min)	T (C°)	C (%)	Masse (g) Avant calcination	Masse (g) Après calcination	% adsorption
15	400	35	100	94.81	5.19
30	400	35	100	85.23	14.77
45	400	35	100	80.35	19.65
60	400	35	100	78.64	21.36
75	400	35	100	66.81	33.19

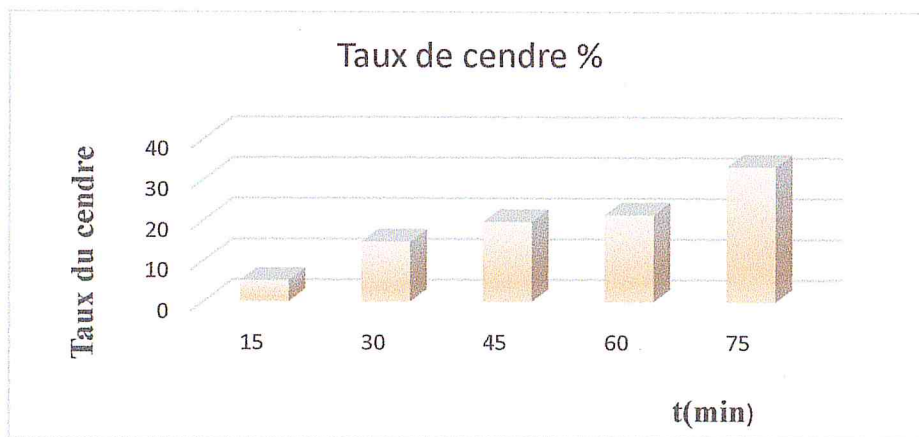


Figure 15 : Evolution du taux de cendre en fonction du temps de carbonisation

L'évolution du taux de cendre est obtenue à partir de l'influence du temps de carbonisation, et à cet effet, nous avons bien remarqué que l'augmentation du taux de cendre est beaucoup plus important lorsque l'on augmente simultanément la durée figure (15).

Les résultats intéressants sont ceux d'un taux de cendre minimal comme l'affirme les travaux de Gueu (2007).

I. 2. Evolution du taux d'humidité :
 Les résultats donnés dans le tableau suivant : pour $d < 0.1$

Tableau 5 : Evolution du taux d'humidité

t (h)	m(g) C.A.C	m(g) C.A.T	H % C.A.C	H % C.A.T
0	2.00	2.00	0	0
0.5	1.959	1.943	1.74	2.85
1	1.951	1.939	2.45	3.05
1.5	1.944	1.936	2.80	3.20
2	1.941	1.933	3.00	3.35
3	1.939	1.934	3.05	3.30
4	1.939	1.934	3.05	3.30

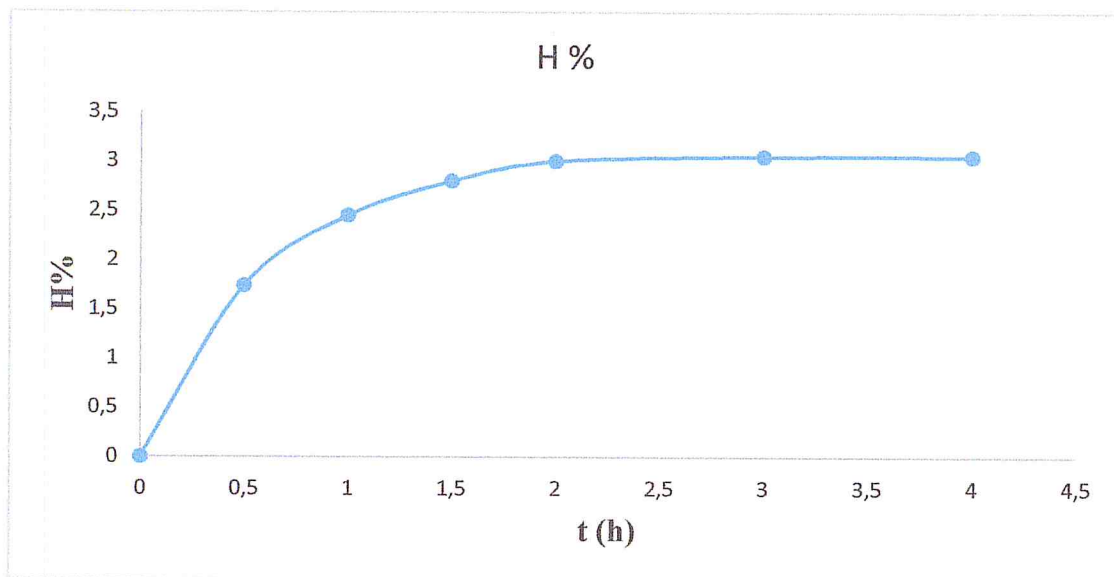


Figure (16) : Evolution du taux d'humidité d'un charbon actif traité en fonction du temps

Le taux d'humidité du charbon actif est déterminé quand la masse séchée devient constante d'où :

$$H_{C.A.C} = 2.730\%$$

$$H_{C.A.T} = 3.175\%$$

L'humidité (< 3.5 %) : une basse teneur en eau indique une qualité supérieure et favorise ainsi l'adsorption d'après Gueu 2007 et par comparaison avec le C.A commercial Notre C.A est dans les normes.

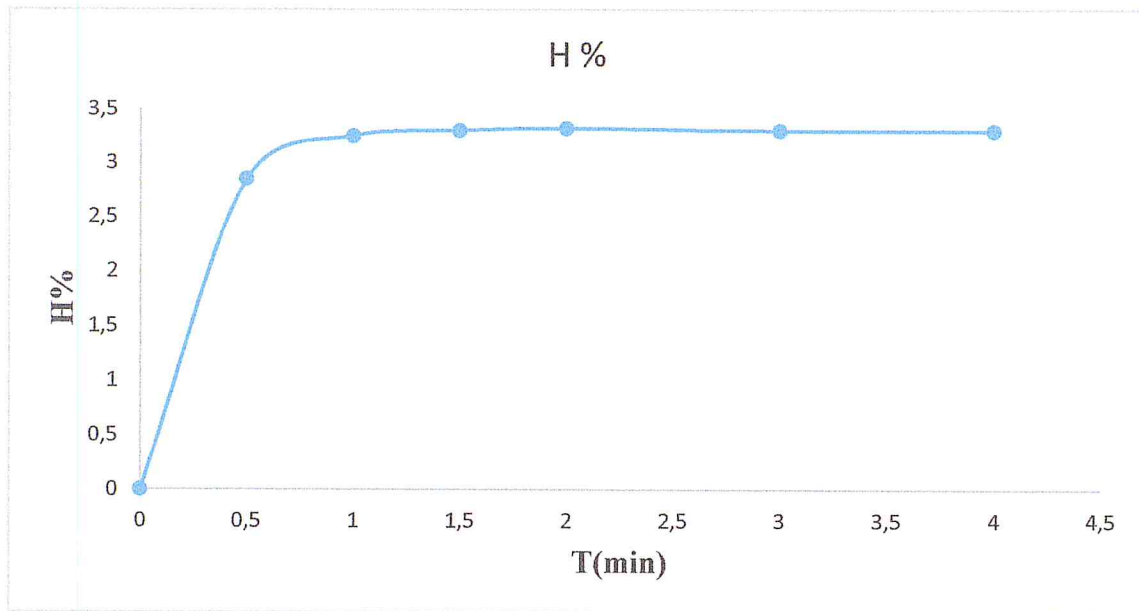


Figure (17) : Evolution du taux d'humidité d'un charbon actif commercial en fonction du temps

II. Spectre infra-rouge :

Le spectre IR présenté sur la figure (18) nous montre l'analyse du charbon actif commercial, charbon actif traité et non traité ; nous constatons qu'ils y a une certaine similitude surtout entre la partie de bandes de vibrations ($500-1500\text{cm}^{-1}$).

Par ailleurs, ces résultats montrent apparemment la formation de groupement hydroxyle lié ($3200-3600\text{cm}^{-1}$) et aux vibrations d'élongation des liaisons C-H.

Des bandes qui semblent liées à la décomposition des carbonates sont observées. Ces bandes se forment durant la calcination sous air selon NISHIYAMA [11]. Dans la partie ($500-1000\text{cm}^{-1}$) ce sont des bandes de vibration qui correspondent à des liaisons métalliques-oxygènes de type M-O-M ou de type O-M-O selon OKUHARA [12]. ces dernières sont indiquent probablement le résultat de la présence des éléments métalliques dans le charbon.

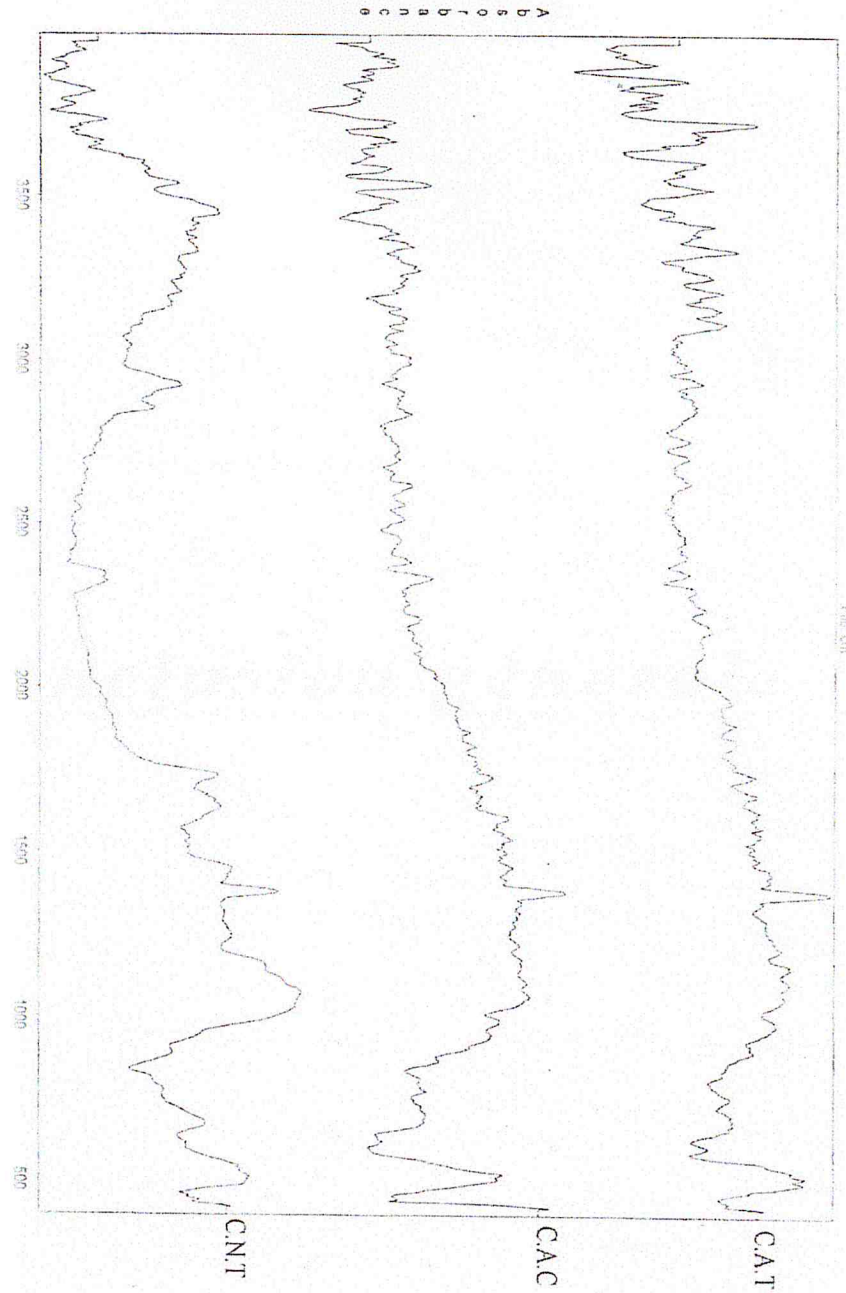


Figure (18) : Comparaison des spectres infra-rouge des charbons actifs (commercial-traité et non traité)

III. L'adsorption de l'Acide Acétique sur le Charbon Actif :

III. 1 Adsorption de l'acide par différents types de charbon :

✓ Les résultats trouvés pour chaque type de charbon sont donnés dans les tableaux qui suivent

i. Adsorption sur le charbon Actif de diamètre ≥ 0.5 :

Tableau 6 : Concentrations d'acide acétique pour le charbon Actif de $d \geq 0.5$

Tube	1	2	3	4	5	6
$V_{A.A}(ml)$	5	3	2	1.5	1	0.5
C_i mol/l	0.5	0.3	0.2	0.15	0.1	0.05
C_f mol/l	0.37	0.18	0.09	0.06	0.02	0.004
Q adsorbé/g(10^{-2})	3.9	2.16	1.32	0.81	0.48	0.138

ii. Adsorption sur le charbon Actif de diamètre $0.4 \leq d \leq 0.5$:

Tableau 7 : Concentrations d'acide acétique pour le charbon Actif de $0.4 \leq d \leq 0.5$

Tube	1	2	3	4	5	6
$V_{A.A}(ml)$	5	3	2	1.5	1	0.5
C_i mol/l	0.5	0.3	0.2	0.15	0.1	0.05
C_f mol/l	0.36	0.14	0.06	0.03	0.02	0.002
Q adsorbé/g(10^{-2})	4.2	2.88	1.68	1.08	0.48	0.144

iii. Adsorption sur le charbon Actif de diamètre $0.2 \leq d \leq 0.4$:

Tableau 8 : Concentrations d'acide acétique pour le charbon Actif de $0.2 \leq d \leq 0.4$

Tube	1	2	3	4	5	6
$V_{A.A}(ml)$	5	3	2	1.5	1	0.5
C_i mol/l	0.5	0.3	0.2	0.15	0.1	0.05
C_f mol/l	0.26	0.09	0.04	0.02	0.05	0.001
Q adsorbé/g(10^{-2})	7.2	3.78	1.98	1.17	0.3	0.147

iv. Adsorption sur le charbon Actif de diamètre $d < 0.1$:

Tableau 9 : Concentrations d'acide acétique pour le charbon Actif de $d < 0.1$

Tube	1	2	3	4	5	6
$V_{A.A}(ml)$	5	3	2	1.5	1	0.5
C_i mol/l	0.5	0.3	0.2	0.15	0.1	0.05
C_f mol/l	0.21	0.04	0.01	0.006	0.003	0.001
Q adsorbé/g(10^{-2})	8.7	4.68	2.28	1.269	0.598	0.0147

IV. Isotherme de Freundlich:

- La formule de Freundlich : $\log(x/m) = \log k + (1/n) \log c$
- Pour 0.5 gr de charbon actif

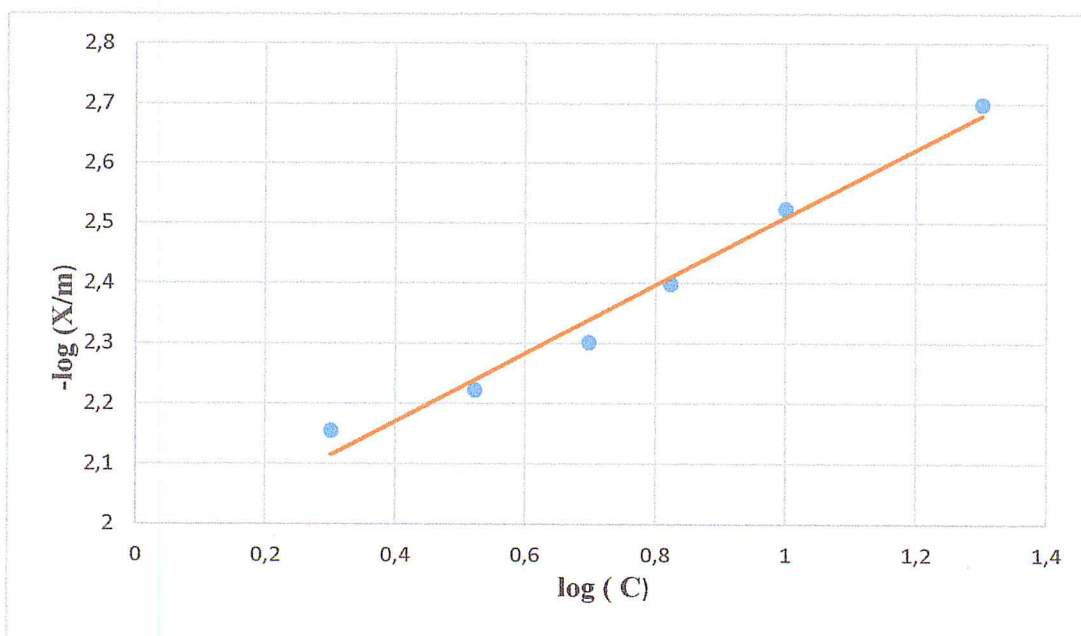
i. le charbon Actif de diamètre $d \geq 0.5$:

Tableau 10 : Quantité d'acide acétique adsorbée par le charbon $d \geq 0.5$

tube	1	2	3	4	5	6
$[CH_3COOH]_i=C$ (mol/l)	0.5	0.3	0.2	0.15	0.1	0.05
X/m	0.006	0.006	0.005	0.004	0.004	0.002
- Log(C)	0.301	0.522	0.698	0.823	1.000	1.301
- Log (X/m)	2.155	2.222	2.301	2.398	2.523	2.698

Ou X : la quantité de corps absorbés par la masse M d'adsorbant

$\log(K)=1.95$
 $n = 0.56556$

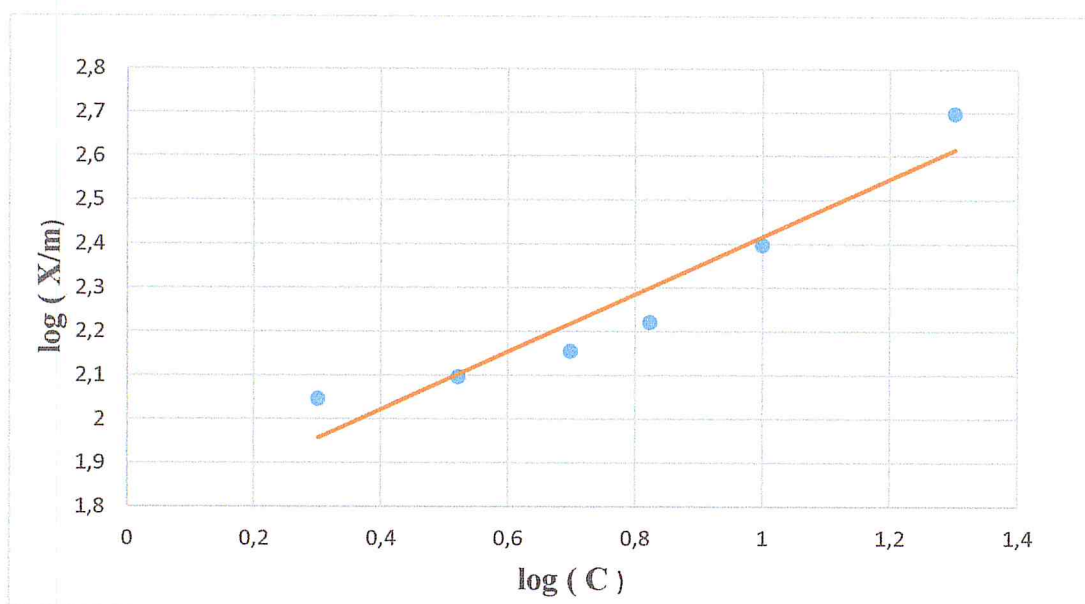


ii. le charbon Actif de diamètre $0.4 \leq d \leq 0.5$:

Tableau 11 :Quantités d'acide acétique adsorbées par le charbon $0.4 \leq d \leq 0.5$

tube	1	2	3	4	5	6
$[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = C$ (mol/l)	0.5	0.3	0.2	0.15	0.1	0.05
X/m	0.009	0.008	0.007	0.006	0.004	0.002
- Log(C)	0.301	0.522	0.698	0.823	1.000	1.301
- Log (X/m)	2.046	2.097	2.155	2.222	2.398	2.698

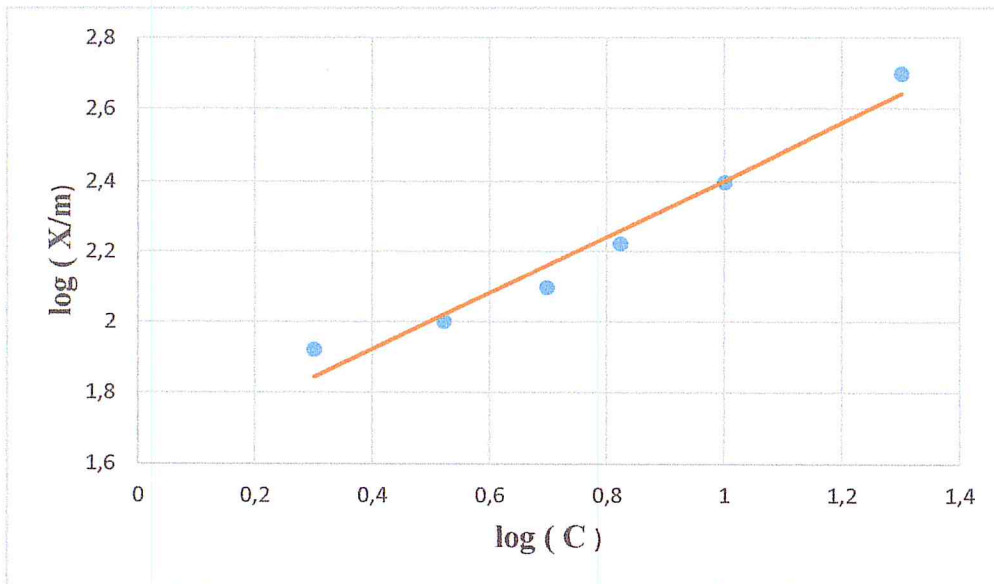
$$\text{Log}(K) = 1.76032 \quad n = 0.6575$$



iii. le charbon Actif de diamètre $0.2 \leq d \leq 0.4$:

Tableau 12 :Quantités d'acide acétique adsorbées par le charbon $0.2 \leq d \leq 0.4$

tube	1	2	3	4	5	6
$[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = C$ (mol/l)	0.5	0.3	0.2	0.15	0.1	0.05
X/m	0.012	0.010	0.008	0.006	0.004	0.002
- Log(C)	0.301	0.522	0.698	0.823	1.000	1.301
- Log (X/m)	1.921	2.000	2.097	2.222	2.398	2.698

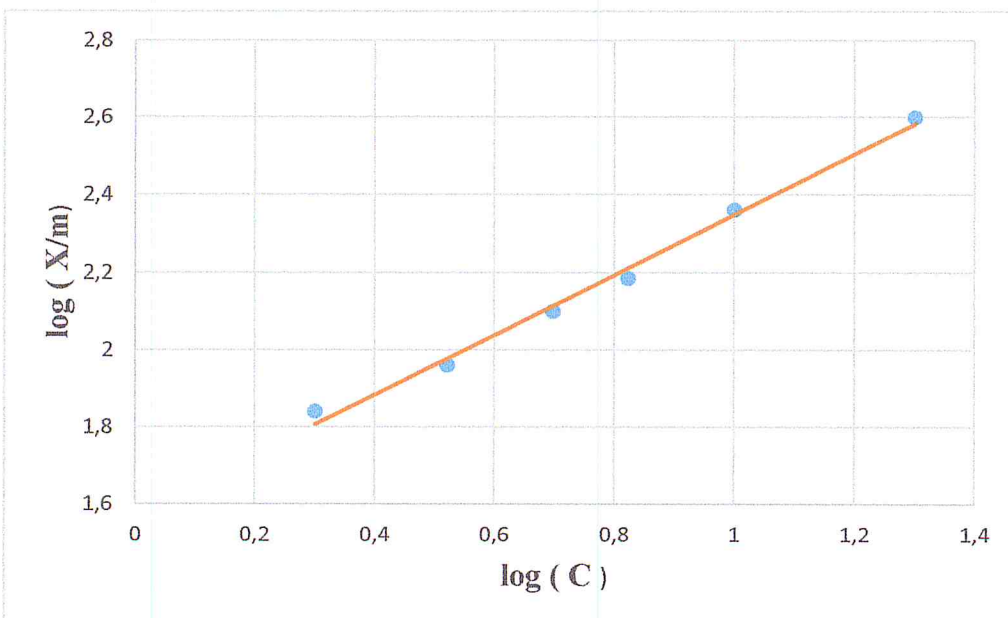


$\text{Log}(K) = 1.60448$
 $n = 0.79851$

iv. le charbon Actif de diamètréd<0.1 :

Tableau 13 :Quantités d'acide acétique adsorbées par le charbon d <math>d < 0.1</math>

tube	1	2	3	4	5	6
$[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = C$ (mol/l)	0.5	0.3	0.2	0.15	0.1	0.05
X/m	0.012	0.010	0.008	0.006	0.004	0.002
- Log(C)	0.301	0.522	0.698	0.823	1.000	1.301
- Log (X/m)	1.854	1.886	2.046	2.155	2.398	2.699



$\text{Log}(K) = 1.47843$
 $n = 0.92718$

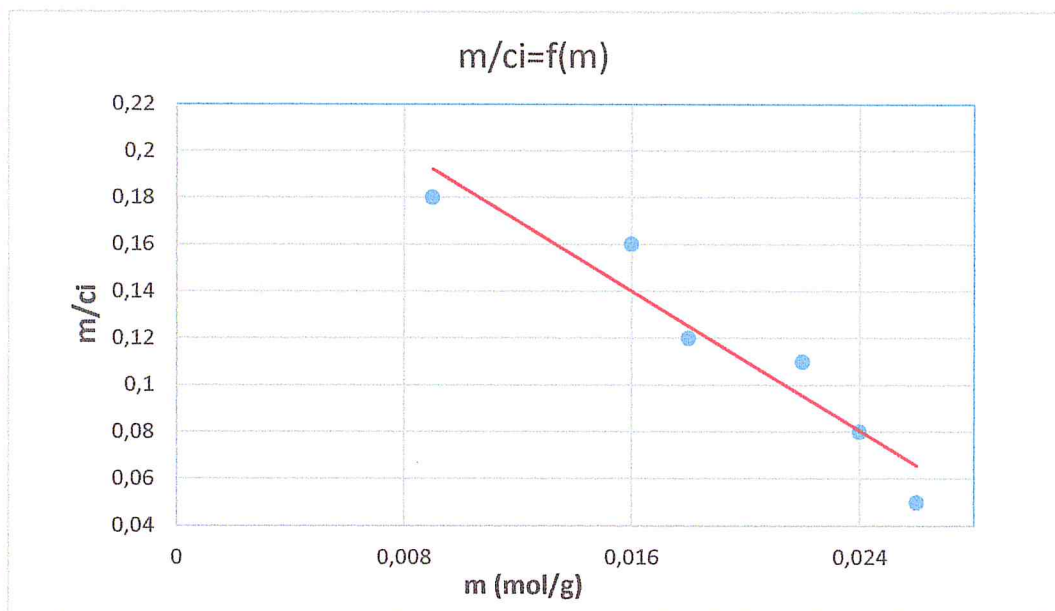
V. Isotherme de Langmuir :

Pour 0.5gr de charbon actif :

Tableau 14 : Quantité d'acide acétique adsorbée par le charbon $d \geq 0.5$

➤ Pour le charbon Actif de diamètre $d \geq 0.5$:

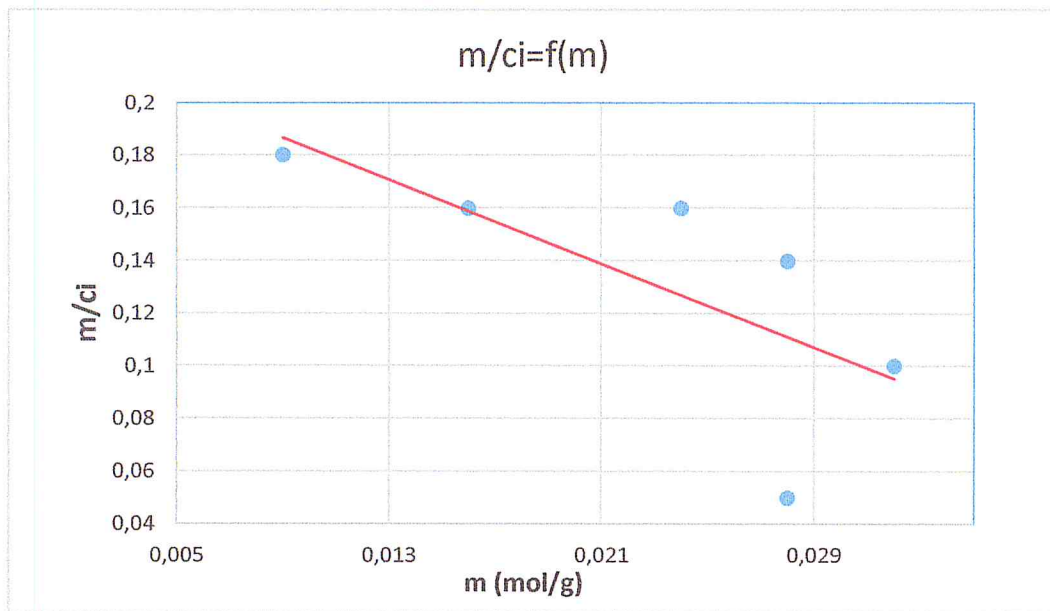
Erlen	1	2	3	4	5	6
c_i	0.5	0.3	0.2	0.15	0.1	0.05
m (mol/g)	0.026	0.024	0.022	0.018	0.016	0.009
m/c_i	0.05	0.08	0.11	0.12	0.16	0.18



➤ Pour le charbon Actif de diamètre $0.4 \leq d \leq 0.5$:

Tableau 15 : Quantité d'acide acétique adsorbée par le charbon $0.4 \leq d \leq 0.5$

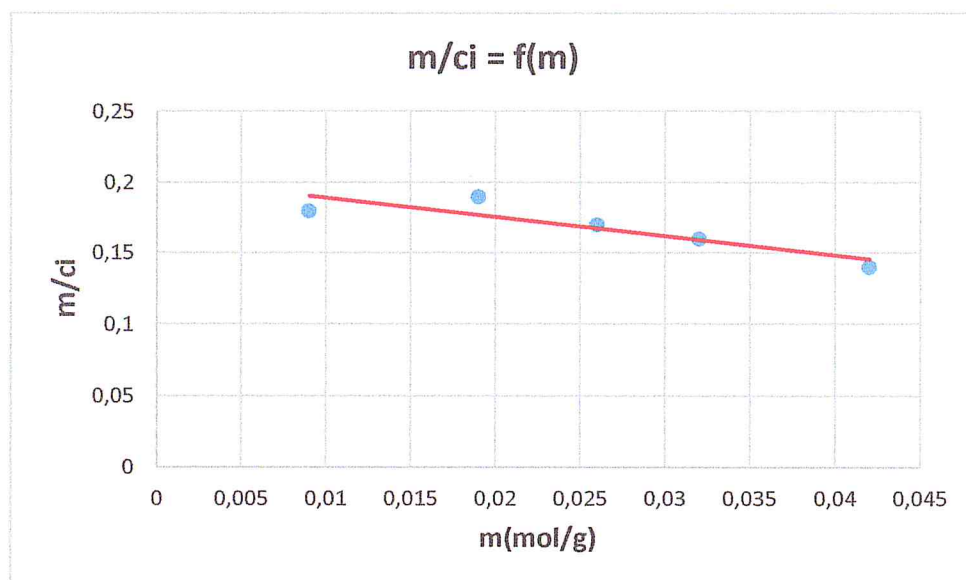
Erlen	1	2	3	4	5	6
c_i	0.5	0.3	0.2	0.15	0.1	0.05
m (mol/g)	0.028	0.032	0.028	0.024	0.016	0.009
m/c_i	0.05	0.10	0.14	0.16	0.16	0.18



➤ Pour le charbon Actif de diamètre $0.2 \leq d \leq 0.4$:

Tableau 16 : Quantité d'acide acétique adsorbée par le charbon $0.2 \leq d \leq 0.4$

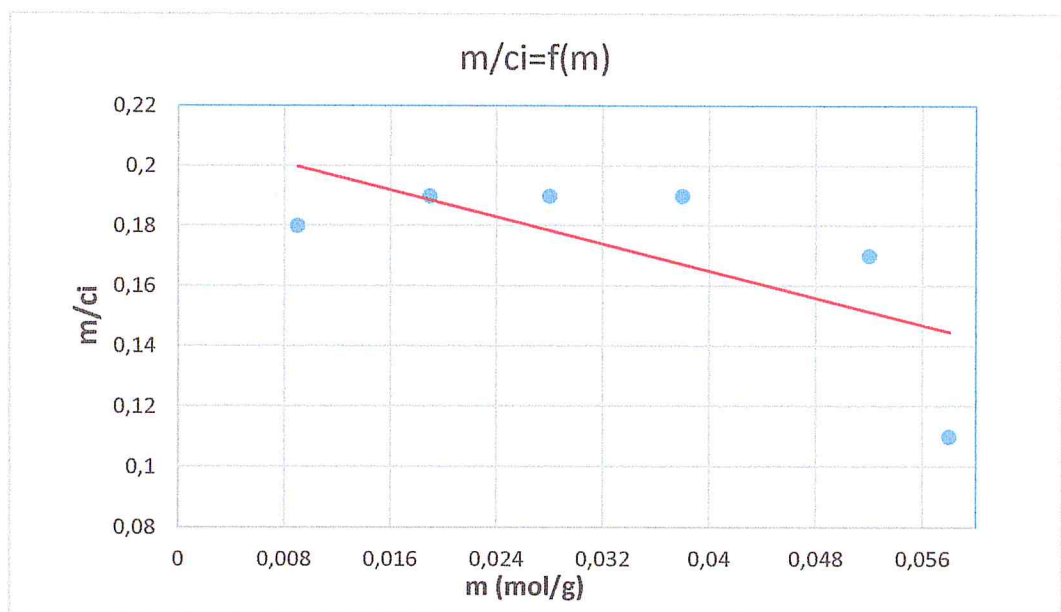
Erlen	1	2	3	4	5	6
c_i	0.5	0.3	0.2	0.15	0.1	0.05
m (mol/g)	0.048	0.042	0.032	0.026	0.019	0.009
m/c_i	0.09	0.14	0.16	0.17	0.19	0.18



➤ Pour le charbon Actif de diamètre $d < 0.1$:

Tableau 17 : Quantité d'acide acétique adsorbée par le charbon $d < 0.1$

Erlen	1	2	3	4	5	6
c_i	0.5	0.3	0.2	0.15	0.1	0.05
m (mol/g)	0.058	0.052	0.038	0.028	0.019	0.009
m/c_i	0.11	0.17	0.19	0.19	0.19	0.18

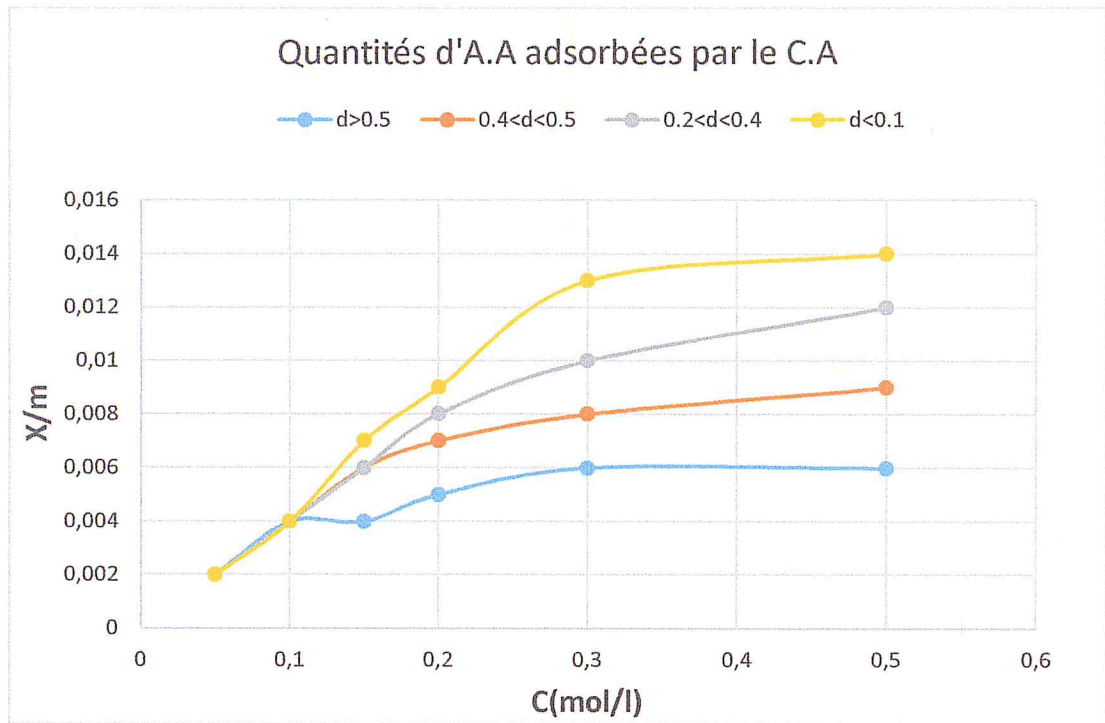


Remarque : l'adsorption d'acide acétique sur le charbon actif répond mieux au modèle de Freundlich car son coefficient de corrélation est plus grand.

VI. Comparaison de la capacité d'adsorption des différents charbons Actifs étudiés :

A. comparaison de la quantité $\frac{x}{m}$: tableau 18

Tube		1	2	3	4	5	6
Charbon actif (commercial)		0.012	0.012	0.009	0.007	0.005	0.002
Charbon Actif	$d \geq 0.5$ mm	0.006	0.006	0.005	0.004	0.004	0.002
	$0.4 \leq d \leq 0.5$ mm	0.009	0.008	0.005	0.004	0.004	0.002
	$0.2 \leq d \leq 0.4$ mm	0.012	0.010	0.008	0.006	0.004	0.002
	$d < 0.1$ mm	0.014	0.013	0.009	0.007	0.004	0.002



D'après le tableau on remarque que les particules de charbon actif à un diamètre inférieur à 0.1 mm ont un pouvoir adsorbant plus élevée que celui des autres tailles de charbon actif commercial.

B. comparaison des quantités m/ci : tableau 19

Tube		1	2	3	4	5	6
Charbon actif (commercial)		0.09	0.012	0.15	0.18	0.19	0.18
Charbon Actif	d ≥ 0.5 mm	0.05	0.08	0.11	0.12	0.16	0.18
	0.4 ≤ d ≤ 0.5 mm	0.05	0.10	0.14	0.16	0.16	0.18
	0.2 ≤ d ≤ 0.4 mm	0.09	0.14	0.16	0.17	0.19	0.18
	d < 0.1 mm	0.11	0.17	0.19	0.19	0.19	0.18

Là aussi on remarque que les particules de charbon actif qui ont un diamètre ≤ 0,1 mm, donnent les meilleurs résultats d'adsorptions même par rapport au charbon actif commercial.

VII. Adsorption des Colorants sur le Charbon Actif:

VII. **1. Application :**

Tableaux 20 : l'adsorption du B.M et M.O sur les différentes tailles granulométriques du charbon actif.

➤ **le charbon Actif de diamètre $0.4 \leq d \leq 0.5$:**

Temps (min)	5	15	30	45
M.O (g/l)	0.012	0.009	0.006	0.002
B.M (g/l)	0.009	0.005	0.003	0.001

➤ **le charbon Actif de diamètre $0.2 \leq d \leq 0.4$:**

Temps (min)	5	15	30	45
M.O (g/l)	0.009	0.007	0.003	≈ 0.001
B.M (g/l)	0.008	0.005	0.003	≈ 0.001

➤ **le charbon Actif de diamètre $d < 0.1$:**

Temps (min)	5	15	30	45
M.O (g/l)	0.005	0.003	≈ 0.000	0.000
B.M (g/l)	0.006	0.003	≈ 0.000	0.000

On remarque que pour le méthyle orange la concentration finale du colorant est presque nulle il ne reste que des traces du colorant sachant que la concentration initiale été de 0,0015 g/l.

Et que pour le bleu de méthylène la concentration finale est aussi presque nulle et au début elle été de 0,010 g/l.

Donc on peut conclure que toute la quantité de colorant méthyle orange et bleu de méthylène a été adsorbé par le charbon actif.

VIII. Caractérisation des Microsphères :

VIII. 1. Morphologie :

Les billes humides obtenues après la synthèse sont sphériques (figure a). Lors du séchage, elles restent sphériques ou prennent une forme allongée (figure b). Ceci est lié au mode de préparation des billes

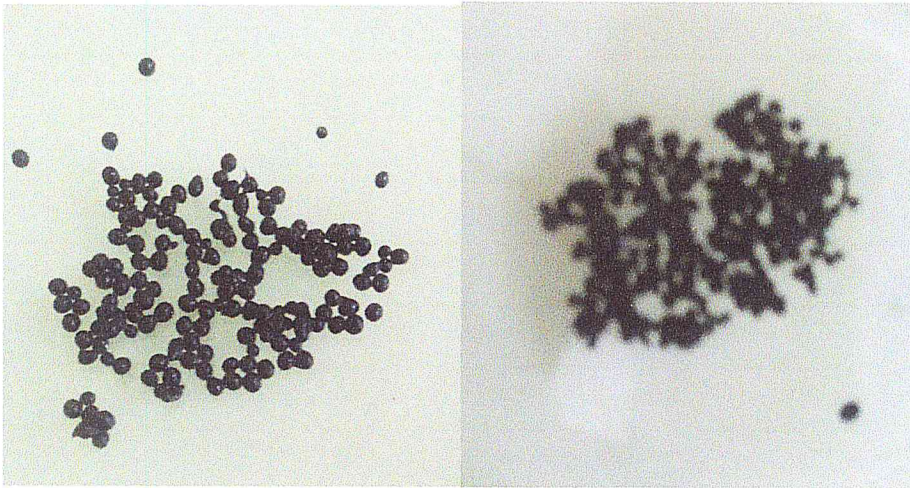


Figure (19): photographies de billes : a) humides :b) séchées,

➤ **Quantité du charbon actif encapsulé :**

une masse de 39 mg de billes humides – un masse de 1,4 mg de billes séchées donne 38.6 mg de charbon encapsulé.

VIII. 3. Surface spécifique et porosité :

Les propriétés d'adsorption des matériaux poreux dépendent du nombre et de la nature des sites actifs mais sont également liées à la présence de pores. La détermination de la surface spécifique, du volume poreux et de la distribution du volume poreux des billes est donc essentielle pour caractériser nos matériaux.

Dans un premier temps, les billes ont été observées par microscopie électronique à balayage. Les billes d'alginate sans matériau encapsulé (**figure a**) présentent une surface lisse [Fundueanu et al. (1999)]. Par contre, les billes avec matériau encapsulé humides (**figure b**) ont une surface irrégulière et rugueuse. Ceci peut être lié à la présence de particules de charbon actif de taille micrométrique dans les billes ; Jodra et al. [Jodra et al. (2003)] observent un changement d'aspect similaire pour des billes d'alginate encapsulant du charbon actif.

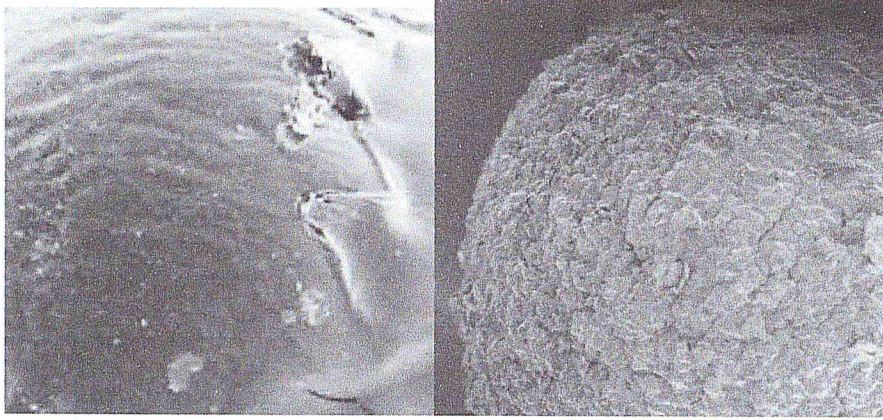


Figure 20

Figure 21

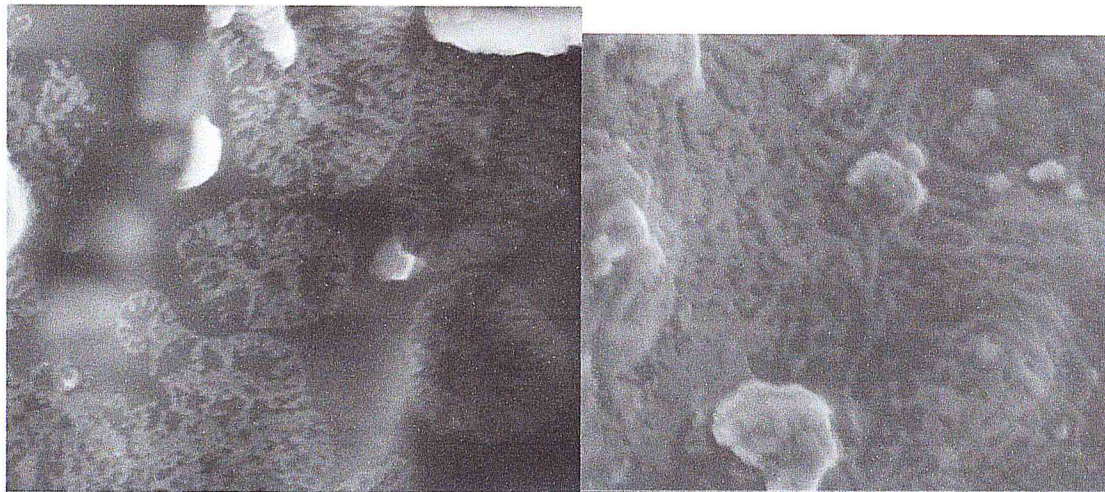


Figure 22 Figure 23

- Des pores de la macro-capsule (alginate/charbon actif) par MEB (figure 22 et 23)

Nous avons ensuite effectué des mesures de diamètres des pores de la macro-capsule (alginate/charbon actif) par microscopie électronique à balayage (figure 24 et 25) avec un diamètre de $9.097\mu\text{m}$ - $6.572\mu\text{m}$ qui sont des macro sphère.

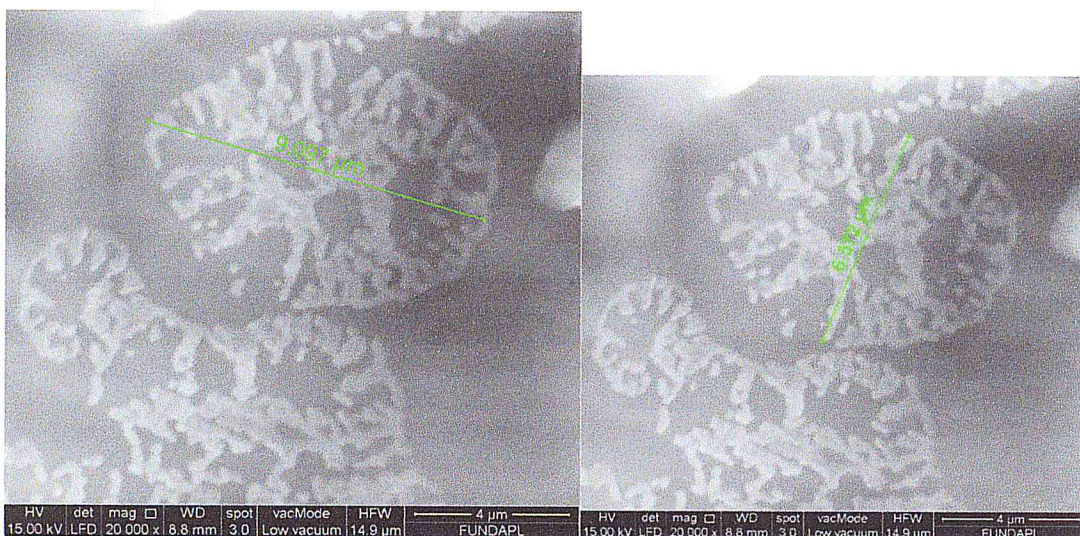


Figure 24

Figure 25

VIII. 3. Le taux d'humidité :

Pour déterminer le taux d'humidité des billes d'alginate/Charbon actif utilisées sous forme humide, des échantillons de billes sont pesés et mis à l'étuve à 70°C jusqu'à ce que leur masse soit stable. Le taux d'humidité obtenu est de l'ordre de $94,5 \pm 0,5$ %. Il varie peu avec la composition des billes et le mode de réticulation.

VIII. 4. Etude de gonflement :

Le xérogel obtenu par séchage à l'air libre subit un écrasement important de son réseau. Après séchage on obtient de l'alginate sous forme xérogel. Une perte importante en volume s'accompagne par une perte en masse.

Après séchage à l'air libre une masse de 39,6 mg d'alginate hydrogel devient 1,4 mg seulement sous forme xérogel. Soit une perte en masse de 96%.

On a aussi mesuré le taux de gonflement du composite alginate/charbon actif. On a noté une légère augmentation de 0.3% du taux de gonflement par rapport à celui de l'alginate seul.

IX. L'adsorption des billes sur un médicament :

Médicament sous forme de comprimé 10mg utilisé pour les adultes dans le cas des nausées et vomissements ...

On les utilise comme produits toxiques à cause de sa date de péremption dépasser.

➤ **Mesure d'adsorption :(peridium $A=220nm$)**

Tableau 21 : mesure d'adsorption en fonction du temps du peridium

T (min)	c_0 (mg)	c_f (mg)
5	30	0.003
10	70	1
15	90	13
20	120	97.93
30	140	97.93
40	170	97.93

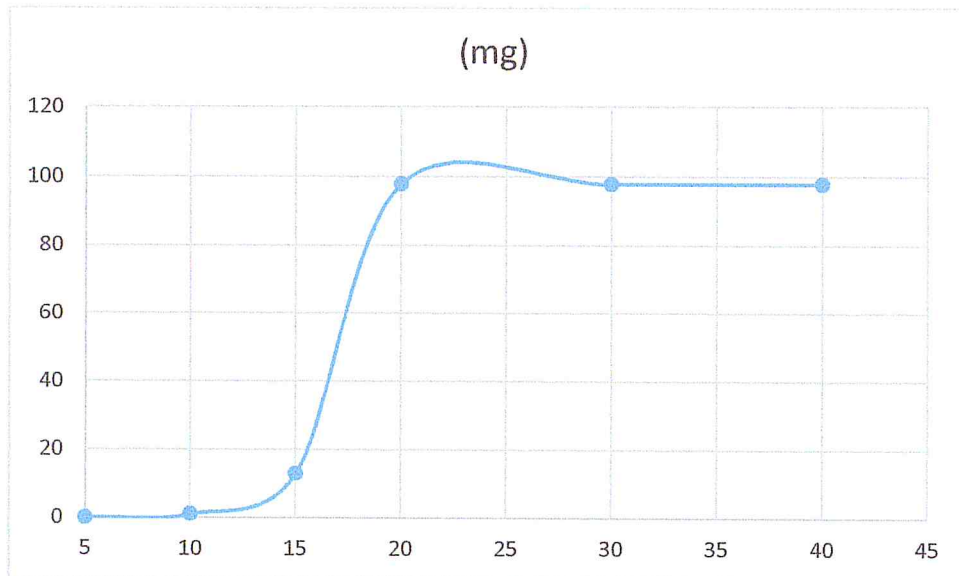


Figure 26 :Le taux d'adsorption (concentration en fonction du temps) des billes sur un médicament (peridium)

On observe dans les 5 premiers minutes il y'a presque une adsorption totale de 0.003mg de l'adsorbat para port à la concentration initiale de 30mg.

Après les 20 minutes, il y'a une saturation de 120 mg et plus de la quantité d'adsorbat qui reste stable (97.93mg).

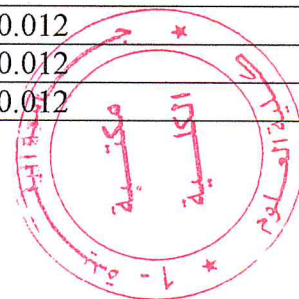
Donc 1gr du produit adsorbant peut adsorber 120mg du produit toxique dans 20 min .

X. Adsorption du colorant B.M sur les billes :

➤ **Mesure d'adsorption (C.A/Alginate) – (B.M) :**

Tableau 22 : mesure d'adsorption en fonction du temps du B.M

T (min)	c_0 (mg)	c_f (mg)
5	0.010	0.004
10	0.020	0.012
15	0.025	0.012
20	0.038	0.012
30	0.047	0.012



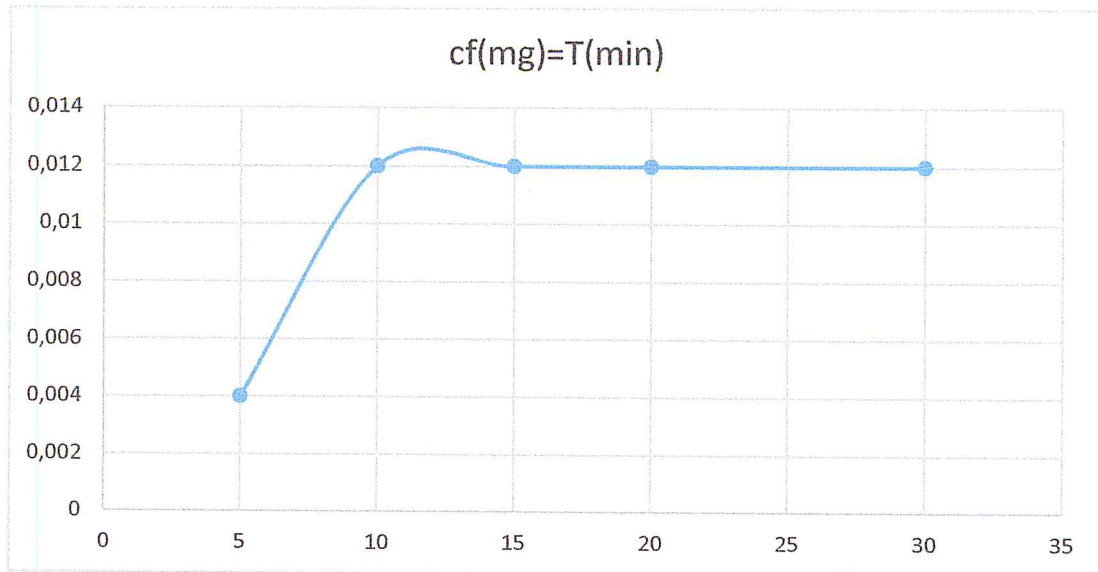


Figure 27: le taux d'adsorption (C.A/Alginate) – (B.M) en fonction du temps

On observe dans les 5 premiers minutes une adsorption parfaite de 0.004mg para port au 0.010mg.

Après les 10 minutes il y'a une saturation et l'adsorption stabilise dans 0.012mg.

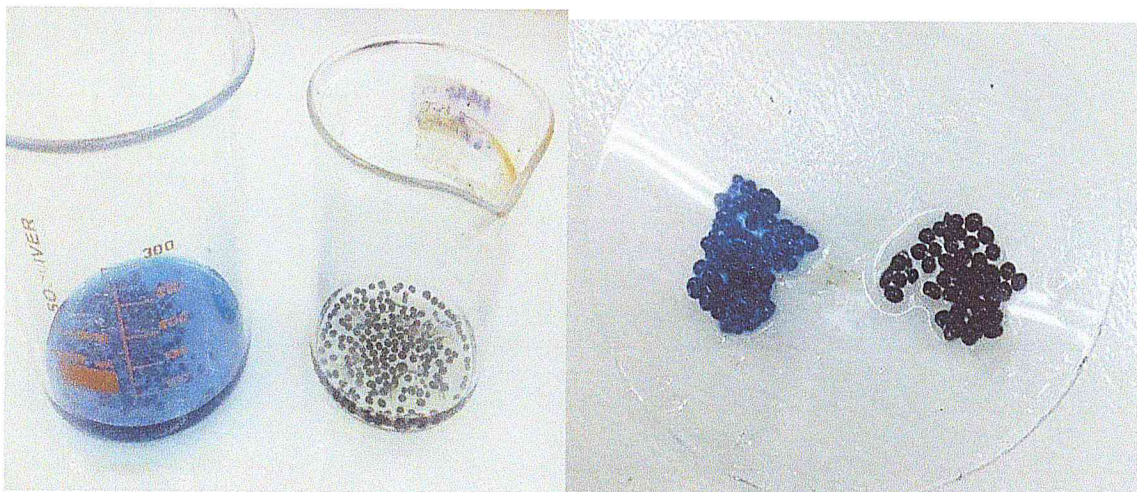


Figure (28) : avant et après l'adsorption Figure (29) : billes d'alginate/ charbon actif des billes / colorant B.M avec colorant et sans colorant

On remarque après 5 minute la couleur devienne transparente comme dans (la figure 28 avant et après)

Donc l'adsorption du colorant est parfaite.

Conclusion

A travers les résultats obtenus dans ce travail, on peut tirer un certain nombre de conclusions

Le charbon actif préparé par activation de l'acide phosphorique à la concentration 35% est de qualité intéressante.

En effet, les valeurs d'adsorption obtenues pour 1 gr de charbon actif : l'acide acétique 0.5M, Bleu du méthylène (BM) 0.0010 gr, Méthyle Orange (MO) 0.0015gr pour le charbon actif nu de diamètre $d < 0.1$ apparaissent très intéressantes.

De plus, le charbon actif encapsulé 1gr, dont la valeur d'adsorption pour Bleu du méthylène (BM) de 0.012 mg/g Ceci nous conduit à dire que l'encapsulation du charbon actif peut être envisagée comme alternative dans le domaine d'adsorption.

En vue de voir la possibilité d'usage thérapeutique, le charbon actif encapsulé est testé dans l'adsorption du péricidium, médicament dont la date de péremption est dépassée.

Les résultats ont montré une capacité très intéressante d'élimination de ce médicament.

Ainsi, on peut dire que l'encapsulation du charbon actif peut être envisagée comme une alternative dans l'application thérapeutique pour l'élimination des gaz ou dans la désintoxication.

Enfin, ce travail reste toutefois inachevé, il peut constituer une ébauche pour des futurs travaux afin de traiter les différents aspects relatifs au choix de la méthode d'encapsulation et le matériau polymérique approprié.

Références Bibliographiques

- [1]: P Cimpka ;Berichterausdemkaffe-forshungs-laboratorium ; Gordian, vol 04, n°6,P 13, 1954.
- [2]: E.E.Lockhart;“chemistry of coffee in chemistry of natural food flavors”, Advisory board on quarter master research and development- Washington P 174-191. 1957.
- [3]: P. Bechoc, P.Bourin, B. Mercier&P.Nuer ;“Traitement des eaux usées” ; Ed, Eyrolles, Paris 1984.
- [4] : H.Riley ;Quart .Rev . vol 1,p 59, 1947.
- [5] : V.A Gantein& D.E Weiss ;Rev . Pure Appl. Chem ;Vol 7, P 69 , 1957.
- [6] :Svailaas A, Sakhi AK, et al ;Intakes of antioxidants in coffee, wine, and vegetables are correlated with plasma carotenoids in humans. J Nutr ;134-3 562-7 March 2004.
- [7]: R.L Johnson ,F.J Lowes, R.M Smith &T.J Powers ;United States Public Health Service Publication ; n°999 , P 13, 1964.
- [8]: K.J Himmelstein, R.D Fox & T.H Winter ;ChemEngProg ;vol 69, n° 11 , P 65, 1973.
- [9]:T.Miki&T . Ando ;Proc. Res. Soc.Japan.SugarRefin.Technol ; vol 17, P33,1966.
- [10]:J.M Rovel ;Prog. Wat. Technol ; vol 1 , P187 , 1972.
- [11]:S.Nishiyama , T. Kubola, Kimuaa, S. Tsurga et M. Massaai.J.Mal Cata 1997
- [12]: A.Okuhara ;« activated carbon : manufacture and regeneration » Noyes Tata Co,NY 1996.
- [13];[14] : Rodriguez-Reinoso, F,, Linares-Solano, Microporous structures of activated carbons as revealed by adsorption techniques, in Chemistry and Physics of Carbon. Thrower PA, ed. Marcel Dekker, New York 21, 1.1998.
- [15] : Stanford, Algin and other useful products. US Patent 349, 760. 1886 .
- [16] : W.L. Nelson, L.H. Cretcher,“The isolation and identification of dmannuronicacid lactone from the MacrocystisPyrifera”. J. Am. Chem. Soc. 52 : 2130-2134.1930.
- [17] : J. P. Delpech, M. A. Figueres, N. Mari,Technique du moulage, ”Alginates et BandesPlatrées ”, Editions Eyrolles.16, 23, 15,17. Paris Août ,2000.
- [18] : Vicent Rocher ” Synthèse et caractérisation de billes d’alginates magnétiques pour l’élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique”, thèse de doctorat de l’université PIERRE et MARIE CURIE, Paris, France, 2008.

- [19] : J.Bruneton, " les polysaccharides des algues. Eléments de phytochimie et de pharmacognosie", Technique et documentation. Lavoisier, pp. 23-30,1987.
- [20] :B. Larsen, "Handbook of physiological and Biochemical methods", CambridgeUniversity Press. 181-189 ,1987.
- [21] : O. Smidsrod, A. Haug, and B. Larsen, " The influence of pH on the rate hydrolysis of acidic polysaccharide", Acta Chem. 1996.
- [22] F.Ramade," Dictionnaire encyclopédique des pollutions", Editions EdiscienceInternational, Paris, 110 ,2000.
- [23] S.Colombani-Bosinco, "Elimination du chrome hexavalent par adsorption et réduction surbiomatériaux. Applications au traitement des eaux", Thèse de Doctorat, Université de Pau etdes pays de l'Adour, 1997.
- [24] Djab M, "Modification de la bentonite par des sels de Bis imidazolium – Applications à l'adsorption d'un colorant textile (Orange Téton) ", Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 28, 2012.
- [25] Lata. H., Garg V.K., Gupta R.K,"Adsorptive removal of basic dye by chemicallyactivatedParthenium biomass: equilibrium and kinetic modeling", Desalination, 219, 250–26,2008.
- [26] Weber W. J., McGinley R. M. and Katz L. E., *J. Water.Research*, 1991.
- [27] Dipa G., Krishna G. B., *J. Applied Clay Science*, 2002.
- [28] Demirbas A., Sari A., Isildak O., *J.hazardousMaterials* , 2006.
- [29]. Meljac, Etude d'un procédé d'imprégnation de fibre de carbones activés- modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène, Thèse de Doctorat, Université de Jean Monnet, St-Etienne ,2004.
- [30]. RICHARD J., BENOIT J.P, *Microencapsulation*, 7E-FLEqDE-UGE- l'UKTE- DrEGRF, j 2210, P1-18,2000.
- [31] Y.M. Slokar, A.M. LE Marechal. *Methods of Decoloration of Textile wastewaters. Dyesand Pigments*, 37 - 335-356, 1998.
- [32] G. Crini, P.-M. Badot, N. Morin-Crini, G. Torri. *Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées : une revue récente des méthodes proposées dans la littérature*. Paris2007.
- [33] 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.

[34] S.A. Avlonitis, I. Poullos, D. Sotiriou, M. Pappas, K. Moutesidis. Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. *Desalination* 221- 259–267, 2008.

[35] 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.

[36] Donati and Poaletti, S”MaterialProperties of Alginates,” in *Alginates: Biology and Applications*, Bernd H.A Rehm Ed, edBerlin,Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, Vol 13,2009.

Annexes

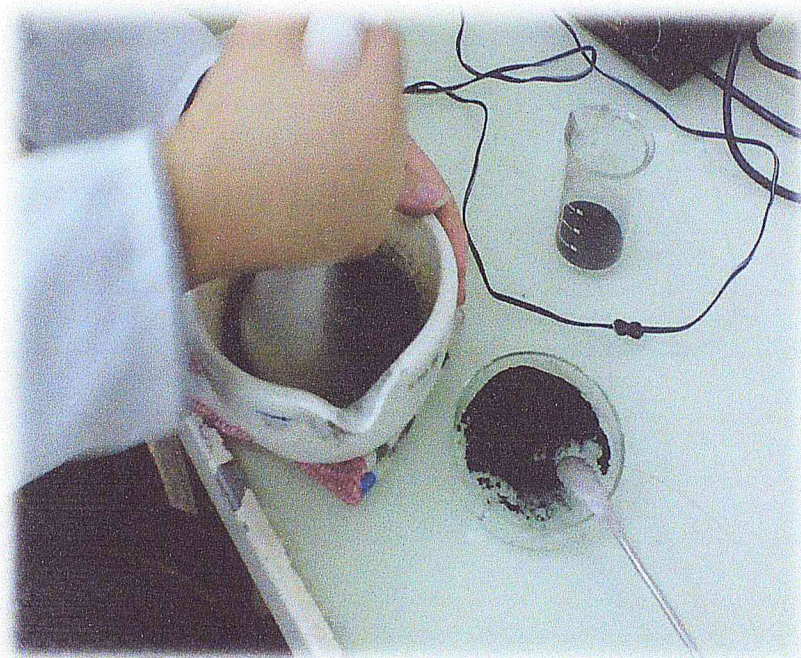
Introduction :

Cette partie consiste à une récapitulation sur quelque appareil utilisé au sein du travail :

Four à moufle utilisé pour la carbonisation :



Broyage du produit obtenu :



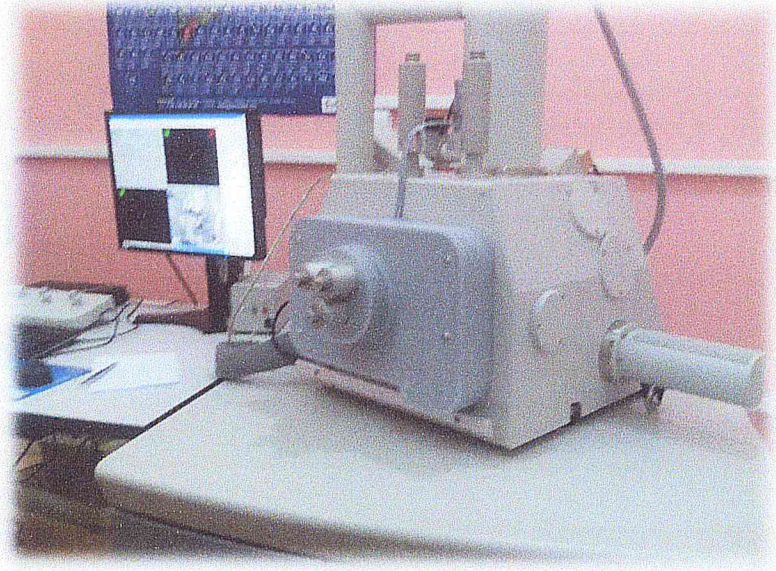
Séchage dans l'étuve :



L'infra-rouge utilisé pour caractériser le produit :



L'appareille du MEB utilisé pour donner la morphologie des billes d'alginate / charbon actifs :



La température régler à 60°C pour le taux d'humidité :



Le charbon actif obtenu :

- *Poudre :*



- *Encapsulé :*

