



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

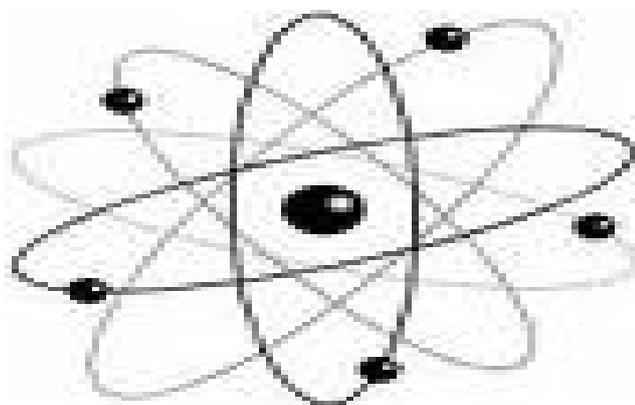


Département des Sciences de la Matière

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie pharmaceutique



*Mémoire de fin d'étude en Master*

*Intitulé :*

*Etude de la microstructure des pétioles activés et non activés des palmiers dattier*

*Présenté par :*

**Bellal Insaf**

*Devant le Jury :*

Boussehel Hamida	M.C.B	Université Med Khider- Biskra	<i>Présidente</i>
Boukraa Aissam	M A.A	Université Med Khider- Biskra	<i>Rapporteur</i>
Djouama Hanane	M.A.A	Université Med Khider- Biskra	<i>Examinatrice</i>

## *Dédicace*

Je dédie ce travail à mes parents pour leur amour inestimable, leur confiance, leur soutien, leurs sacrifices et toutes les valeurs qu'ils ont su m'inculquer.

À mon cher PAPA qui m'a soutenu moralement dans cette vie, planté dans mon coeur une ambition qui me conduit à un avenir prospère.

A la plus chère, la plus précieuse, la plus belle, la plus grande vérité connue de l'histoire, à la source de tendresse. ma douce MAMAN.

A mes soeurs et mon seul frère Salah Eddine qui sont aussi les meilleurs soutiens avec leur amour qui n'as jamais cessé.

A mes grands parents

A mes oncles et tantes ainsi que leurs familles

A mes cousins et cousines

A mes meilleures amies : Sawssen, Lamia, Nour el Iman, Kanza, Amel

A tous ceux qui me sont chers

A tous ceux qui m'aiment

INSAF

# Remerciements

Tout d'abord, nous remercions le Dieu, notre créateur de nous avoir donné les forces, la volonté et le courage afin d'accomplir ce modeste travail.

Nous adressons le grand remerciement à notre encadreur Monsieur **Boukraa Aissam** qui a proposé le thème de ce mémoire, pour ses conseils et sont dévouement du début à la fin de ce travail.

Je tiens également à remercier les membres de jury **Madame Bousshel Hamida** et **Madame Djouama Hanane** pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de siéger à notre soutenance.

Mes remerciements vont aussi à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail à commencer par les responsables du laboratoire pédagogique de chimie de l'université de Biskra pour leur disponibilité et leurs aides précieuses.

Mercis aussi au laboratoire de sciences techniques pour les résultats de DRX. J'aimerais remercier spécialement tous les membres de ma famille, mes parents, mon frère et mes sœurs qui m'ont soutenu, encouragé et qui ont joué évidemment un grand rôle dans la réalisation de ce travail.

Je n'oublie pas mes chères amies.

Enfin je remercie toute personne ayant été à mes côtés et qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de mon projet de fin d'étude. Je leur suis très reconnaissante.

# Liste des figures

## Chapitre I

<b>Figure I.1.</b>	Schéma général des constituants chimiques du bois.....	04
<b>Figure I.2.</b>	Structure de la cellulose.....	05
<b>Figure I.3.</b>	Motifs élémentaires de la lignine- les alcools précurseurs.....	06
<b>Figure I.4.</b>	La structure des monomères des hémicelluloses.....	08
<b>Figure I.5.</b>	Schéma d'un arbre.....	11
<b>Figure I.6.</b>	Les trois plans du bois : transversale(CT), radiale(CLR) et longitudinale (CLT).....	11
<b>Figure I.7.</b>	Structure générale d'un tronc et les déférences directions.....	13
<b>Figure I.8.</b>	Plan ligneux des résineux (à droite) et feuillus (à gauche).....	14
<b>Figure I.9.</b>	Structure des parois cellulaires du bois.....	15
<b>Figure I.10.</b>	Constituants chimique des parois secondaires d'une cellule du bois..	16
<b>Figure I.11.</b>	Rejets des palmiers dattiers.....	16
<b>Figure I.12.</b>	Schéma du palmier dattier.....	17
<b>Figure I.13.</b>	schéma d'une palme.....	18

## Chapitre II

<b>Figure II.1.</b>	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	25
<b>Figure II.2.</b>	Les différents types d'isothermes d'adsorption.....	29
<b>Figure II.3.</b>	Modèle d'adsorption de Langmuir.....	30
<b>Figure II.4.</b>	modèle d'adsorption de Freundlich.....	31

## Chapitre III

<b>Figure III.1.</b>	Schéma de spectre UV-visible.....	34
<b>Figure III.2.</b>	Schéma de principe d'un UV-visible.....	35
<b>Figure III.3.</b>	Schéma de principe de la loi de Beer-Lambert.....	36
<b>Figure III.4.</b>	Appareil de l'UV-Visible.....	36
<b>Figure III.5.</b>	Diagramme d'énergie d'une molécule avec les différentes transitions possibles dans le domaine de l'infrarouge.....	37
<b>Figure III.6.</b>	Appareil de spectroscopie IR.....	38
<b>Figure III.7.</b>	Schéma d'un diffractomètre.....	40
<b>Figure III.8.</b>	Diffractomètre des rayons X.....	41
<b>Figure III.9.</b>	Granulomètre Laser (Malvern Master sizer 2000/3000).....	42
<b>Figure III.10.</b>	Partie d'un pétiole.....	42
<b>Figure III.11.</b>	Structure chimique du bleu de méthylène.....	44
<b>Figure III.12.</b>	Pétiole à l'état brut.....	45
<b>Figure III.13.</b>	Broyage et tamisage.....	46
<b>Figure III.14.</b>	Traitement avec formaldéhyde (méthylation).....	47
<b>Figure III.15.</b>	Test de gonflement.....	47
<b>Figure III.16.</b>	Essai au bleu de méthylène.....	48

## Chapitre IV

<b>Figure IV.1.</b>	Spectre FTIR des pétioles non traités.....	51
<b>Figure IV.2.</b>	Spectres FTIR des pétioles pur et traités.....	52
<b>Figure IV.3.</b>	Courbes de diffraction des rayons X des pétioles pur et traités.....	53
<b>Figure IV.4.</b>	Distribution granulométrique des particules du pétiole pur.....	54
<b>Figure IV.5.</b>	Distribution granulométrique des particules du pétiole traité 50%- 6h	55
<b>Figure IV.6.</b>	Distribution granulométrique des particules du pétiole traité 100%- 6h	55
<b>Figure IV.7.</b>	Distribution granulométrique des particules du pétiole traité 100%- 24h	56
<b>Figure IV.8.</b>	Spectre FTIR de bleu de méthylène.....	57

<b>Figure IV.9.</b>	Spectre FTIR de l'adsorption de Bleu de méthylène sur les pétioles traités à 100% pendant 6h.....	58
<b>Figure IV.10.</b>	Spectre FTIR de l'adsorption de Bleu de méthylène sur les pétioles traités à 100% pendant 24h.....	58
<b>Figure IV.11.</b>	Détermination de $\lambda_{\max}$ .....	59
<b>Figure IV.12.</b>	Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.....	59
<b>Figure IV.13.</b>	Temps d'équilibre.....	60
<b>Figure IV.14.</b>	Rendement d'adsorption en fonction de la concentration initiale...	61

# Liste des Tableaux

## Chapitre I

<b>Tableau I.1.</b>	Composition chimique de différents bois.....	05
<b>Tableau I.2.</b>	Pouvoir calorifique supérieur sur sec (KJ/Kg) de diverses essences.....	10

## Chapitre II

<b>Tableau II.1.</b>	Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique...	24
----------------------	---	----

## Chapitre III

<b>Tableau III.1.</b>	Caractéristiques des différents produits utilisés.....	43
<b>Tableau III.2.</b>	Caractérisation de bleu de méthylène.....	44

## Chapitre IV

<b>Tableau IV.1.</b>	Caractérisation physico-chimique des matériaux.....	54
<b>Tableau IV.2.</b>	Les fréquences calculées accompagnées de celles théoriques des bandes infrarouges du colorant bleu de méthylène.....	56

## *Liste des abréviations.*

<b>PCS:</b>	Le pouvoir calorifique supérieur.
<b>X<sub>c</sub> :</b>	Fraction massique en carbone.
<b>PCI :</b>	Le pouvoir calorifique inférieur.
<b>X<sub>H</sub> :</b>	Fraction massique en hydrogène.
<b>X<sub>O</sub> :</b>	Fraction massique en oxygène.
<b>Na :</b>	Le nombre de moles adsorbées.
<b>C<sub>0</sub>:</b>	Concentration initiale.
<b>C<sub>e</sub> :</b>	Concentration à équilibre.
<b>Q<sub>e</sub>:</b>	Quantité adsorbée.
<b>Q<sub>m</sub>:</b>	La capacité maximale d'adsorption.
<b>K :</b>	La constante d'affinité.
<b>UV-Vis :</b>	Ultra-violet-visible.
<b>IR :</b>	Infrarouge.
<b>A :</b>	Absorbance.
<b>T :</b>	Transmittance.
<b>I :</b>	Intensité lumineuse transmise.
<b>I<sub>0</sub> :</b>	Intensité lumineuse incidente.
<b>λ :</b>	Longueur d'onde.
<b>ελ :</b>	Coefficient d'extinction molaire.
<b>ℓ :</b>	Longueur de trajet optique.
<b>DRX :</b>	Diffraction des rayons X.
<b>θ:</b>	Angle.
<b>d<sub>hkl</sub> :</b>	Distance inter réticulaire.
<b>ICr :</b>	Indice de cristallinité.
<b>P :</b>	Pétiole.
<b>BM :</b>	Bleu de méthylène.

# Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	01
Référence bibliographique.....	02

## *Chapitre I*

### *Bois et déchets de bois*

I-1- Introduction.....	03
I-2- Définition.....	03
I-3- Composition chimique du bois.....	04
I-3-1- Les substances macromoléculaires.....	05
I-3-1-1 Cellulose.....	05
I-3-1-2-La lignine.....	06
I-3-1-3- Les hémicelluloses.....	07
I-3-2-Les extractibles et les substances minérales.....	08
I-4- propriétés du bois.....	09
I-4-1-La conductivité thermique.....	09
I-4-2- Le pouvoir calorifique supérieur (PCS).....	09
I-4-3- Le pouvoir calorifique inférieur (PCI).....	10
I-5-Structure de bois.....	10
I-5-1- structure macroscopiques.....	11
I-5-2- Structure microscopique.....	13
I-6- Les déchets de bois.....	16
I-6-1-Morphologie du palmier dattier.....	17
Références bibliographique.....	19

# Chapitre II

## Phénomène d'adsorption

II-1- Introduction.....	22
II-2- Historique.....	22
II-3- Définition de l'adsorption.....	22
II-4- Types d'adsorption.....	23
II-4-1- L'Adsorption chimique (ou chimisorption).....	23
II-4-2- L'Adsorption physique (ou physisorption).....	24
II-4-3- La différence entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique.....	24
II-5- Description du phénomène d'adsorption.....	25
II-6- Facteurs influençant l'adsorption.....	26
II-6-1- Température.....	26
II-6-2- pH.....	26
II-6-3- Surface spécifique.....	26
II-6-4- Nature d'adsorbant.....	26
II-6-5- Polarité.....	27
II-6-6- Porosité.....	27
II-7- Isothermes d'adsorption.....	27
II-7-1- Capacité d'adsorption.....	28
II-7-2- Classification des isothermes d'adsorption.....	28
II-7-3- Modèles d'isotherme d'adsorption.....	29
II-7-3-1- Isotherme de Langmuir.....	30
II-7-3-2- Isotherme de Freundlich.....	30
II-7-3-3- Isotherme BET (Brunaue, Emmett, Teller).....	31
II-8- Domaine d'application de l'adsorption.....	31
Références bibliographique.....	32

# Chapitre III

## Méthodes et matériaux

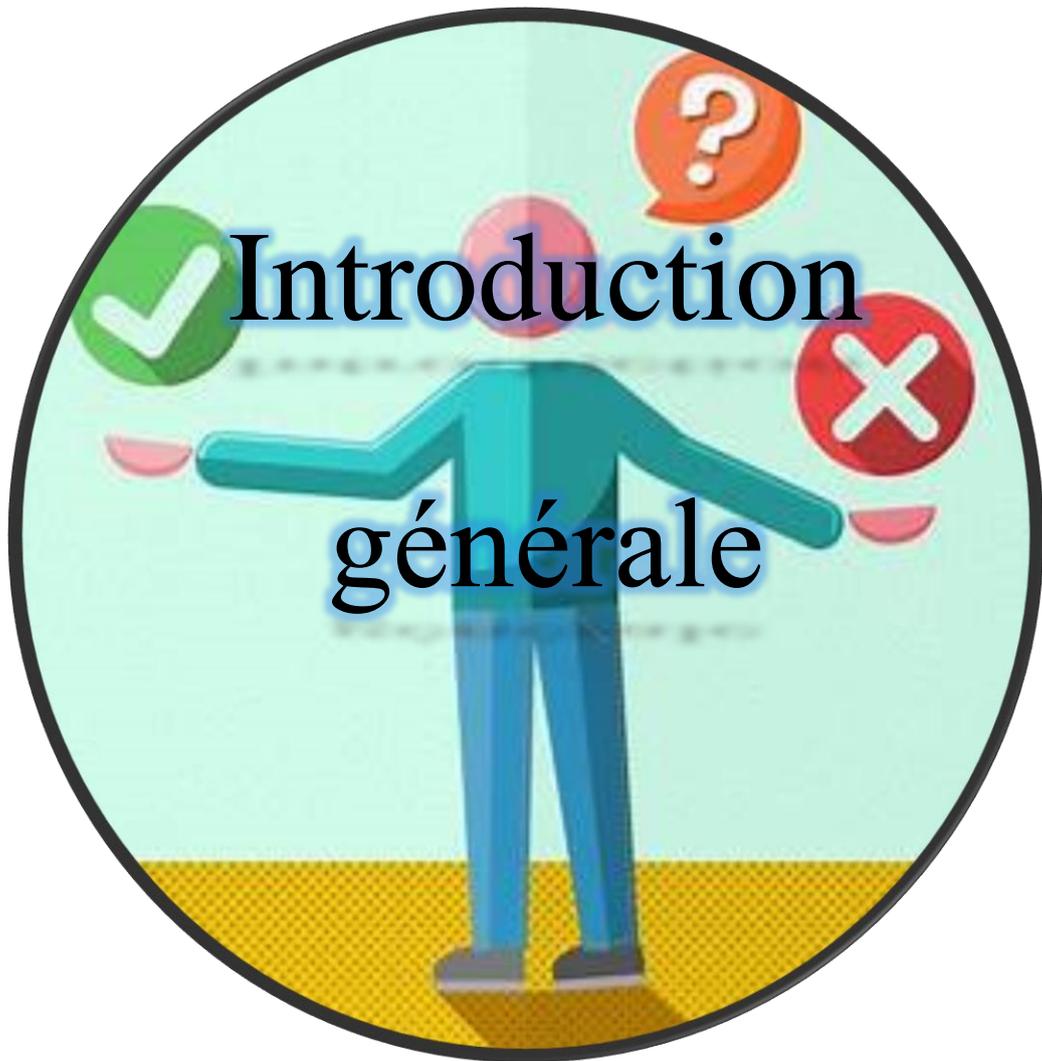
III-I- Méthodes.....	34
III-I-1- Spectroscopie UV-VIS.....	34
III-I-2- Spectroscopie Infrarouge (IR).....	37
III-I-3- Diffraction des rayons X (DRX).....	38
III-I-4- Granulométrie LASER.....	41
III-II-Matériaux.....	42
III-II-1- Le pétiole dattier.....	42
III-II-2- Les produit utilisés.....	43
III-II-3- Les colorants.....	44
III-II-4-Bleu de méthylène.....	44
III-II-4-1-Définition.....	44
III-II-4-2-Utilisation.....	45
III-II-4-3-Danger.....	45
III-III- Technique expérimentales.....	45
III-III-1-Préparation et caractérisation des pétioles.....	45
III-III-2-Séchage.....	46
III-III-3-Broyage et tamisage.....	46
III-III-4-Traitement avec le formaldéhyde (Méthylation).....	46
III-III-5-Test de gonflement.....	47
III-II-6- Matières sèches.....	48
III-II-7- Surface spécifique (Méthode de bleu de méthylène).....	48
Références bibliographique.....	49

# Chapitre IV

## Discussion des résultats

IV-1. Caractérisation des pétioles pur et traités par FTIR.....	51
IV-2. Caractérisation des pétioles pur et traités par DRX.....	52

IV-3. Propriétés des matériaux.....	53
IV-4. Distribution de taille des particules.....	54
IV-5. Tests d'adsorption du bleu de méthylène.....	56
IV-5-1. Etude qualitative.....	56
IV-5-1-1. Caractérisation de BM par IR.....	56
IV-5-2. Etude quantitative de l'adsorption du BM sur les pétioles traités à 24h.....	59
IV-5-2-1. Spectre UV-Visible.....	59
IV-5-2-2. Courbe d'étalonnage.....	59
IV-5-2-3- Mesure de temps d'équilibre.....	60
IV-5-2-4. Effet de concentration.....	60
Références bibliographiques.....	62
Conclusion générale.....	63



Introduction

générale

## INTRODUCTION GENERALE

La valorisation du bois, en particulier les pétioles des palmiers dattiers, comme support filtrant ou adsorbant dans l'épuration des eaux usées, nécessite une connaissance de structure et de texture du matériau [1]. La capacité de la sciure de bois à fixer des adsorbats tels que des polluants, peut être grandement améliorée en lui faisant subir un traitement chimique. La modification du bois peut être faite à l'aide des produits chimiques comme les acides  $H_2SO_4$  ou  $H_3PO_4$  ou encore par des enzymes [2]. Ce traitement a pour objectif d'activer les sites fonctionnels d'adsorption ainsi, que l'accroissement de la capacité de fixation du matériau vis à vis des adsorbats à éliminer. Cet objectif peut être atteint de plusieurs manières: en abaissant la teneur en lignine et hémicelluloses du substrat solide à traiter, en augmentant la porosité de la matrice [3], ou en augmentant sa surface spécifique [2,3]. En fonction du type de traitement, ces actions peuvent être conjuguées. Toutefois, les principales contraintes du traitement chimique sont d'éviter la perte ou la dégradation des sucres et de limiter la formation de produits inhibiteurs. Les techniques de modification du bois varient d'une étude à une autre, de même que le comportement du bois varie d'une espèce à une autre. La maîtrise des modifications subies par le matériau au cours du traitement chimique nécessite une bonne compréhension de l'évolution de sa microstructure en fonction de différentes étapes de l'activation chimique. Dans ce contexte, et en raison de l'importance économique et environnementale de la valorisation des pétioles dans le traitement des eaux usées, nous nous sommes intéressés, en premier lieu, à la question de l'effet de la modification chimique sur la microstructure de support en question, dans le cadre de la formulation des matériaux lignocellulosiques adsorbants.

# Références bibliographiques

[1] : J.M Cases, F.Villiéras, L. Michot, Académie des Sciences. Paris. Sciences de la Terre et des Planètes/Earth and Planetary Sciences. 331 763 – 773 (2000).

[2] : D. Ballerini, N.Alazard-toux, Technip. Paris (2006).

[3] : K.Mahmoudi, N.Hamdi, E.Srasra, J. Mater. Environ. Sci. 5 (6) 1758-1769(2014).



chapitre I

bois

et déchets

de bois

## I-1- Introduction.

La norme NF B 50-003 définit le bois comme un ensemble de tissus résistants secondaires (de soutien, de conduction et de mise en réserve) qui forment les troncs, branches et racines des plantes ligneuses. Le bois assure chez l'arbre des fonctions de conduction de sève (eau, sels minéraux, glucides,...), de stockage de nutriments (amidon, polysaccharides...) et de soutien mécanique. Le bois est une matière ligneuse et compacte et aussi un matériau composite naturel, solide organisé et poreux, le bois se présente comme un ensemble de tissus cellulaires de consistance plus ou moins dure. Il forme la masse principale du tronc d'un arbre [1].

On distingue deux grands groupes d'arbres : les feuillus (angiospermes) et les résineux (conifères ou gymnosperme). Les bois des arbres feuillus sont dits 'bois durs' tandis ceux des arbres résineux sont dits 'bois tendres'. Cette différence est essentiellement due aux cellules dont ils sont formés qui dépendent de la saison et des conditions météorologiques. On distingue deux types de bois principaux : l'aubier et le duramen [1].

Le bois est un matériau naturel utilisé universellement depuis des milliers d'années, vu sa grande disponibilité, sa mise en œuvre assez facile, et ses qualités particulières, on lui retrouve diverses applications [2]. C'est un matériau écologique qui dans le contexte de développement durable actuel, suscite un intérêt croissant [3].

Le bois est une source d'énergie renouvelable qui peut se substituer aux énergies fossiles limitées. Cette substitution contribue à la lutte contre le réchauffement climatique en limitant l'effet de serre. Comme tout combustible, son utilisation entraîne le rejet du CO<sub>2</sub>, mais à l'inverse des énergies fossiles un équilibre peut s'établir entre le relargage de CO<sub>2</sub> et sa mobilisation pour la croissance du bois [4]. En effet, la formation du bois repose sur le principe de la photosynthèse à l'origine de la croissance des végétaux. La production photosynthétique est décrite sommairement par l'équation (I.1).



## I-2- Définition.

Le bois est un matériau hétérogène, on parle d'une grande variabilité inter et intra spécifique [5]. A l'image de tout être vivant, un arbre est un «individu» et se distingue par conséquent de ses voisins. Des variations au sein du même arbre peuvent aussi être mises en évidence : la présence de nœuds, de bois de réaction ainsi que des différences dues à la durhamisation. Cette variabilité a des conséquences directes sur de nombreux caractères du

bois et est essentiellement liée à des différences de composition chimique (**Tableau 1**) et d'organisation cellulaire.

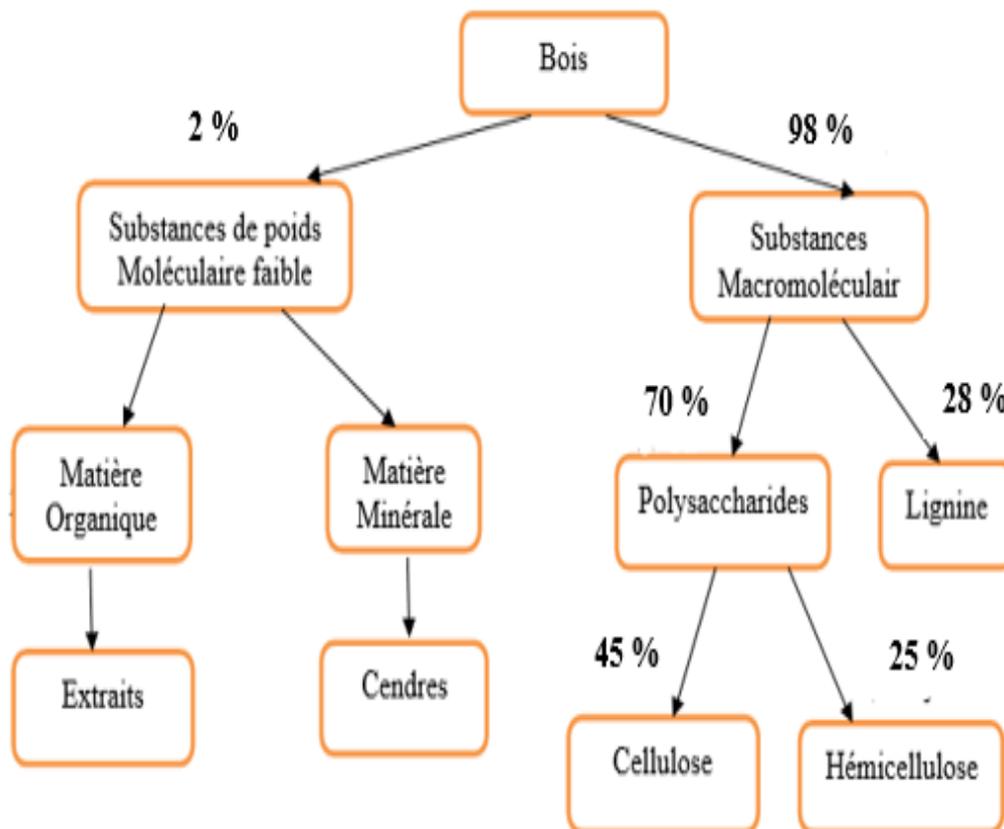
A cette hétérogénéité naturelle s'ajoutent les variations de forme et de granulométrie : sciures, écorces, plaquettes, bûches, etc., et celles dues à la nature hygroscopique du matériau bois. De plus, les produits ajoutés au bois lors des phases de mise en œuvre industrielle peuvent conduire à une modification sensible du matériau sur les plans chimique et physique.

### I-3- Composition chimique du bois.

Les constituants chimiques du bois peuvent être classés en deux groupes de substances (**Figure I-1**) :

- les substances macromoléculaires des parois cellulaires (cellulose, hémicelluloses, lignine) présentes en quantité abondante dans toutes les essences,
- les substances de faible poids moléculaire (extraits, substances minérales) généralement plus spécifiques de certaines espèces de bois.

Le bois se compose principalement d'eau.



**Figure.I-1.** Schéma général des constituants chimiques du bois.

## I-3-1- Les substances macromoléculaires.

Le bois est composé à plus de 98 % de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine. La composition du bois peut varier sensiblement selon les essences, les individus et même selon l'emplacement du bois dans l'arbre [6-7].

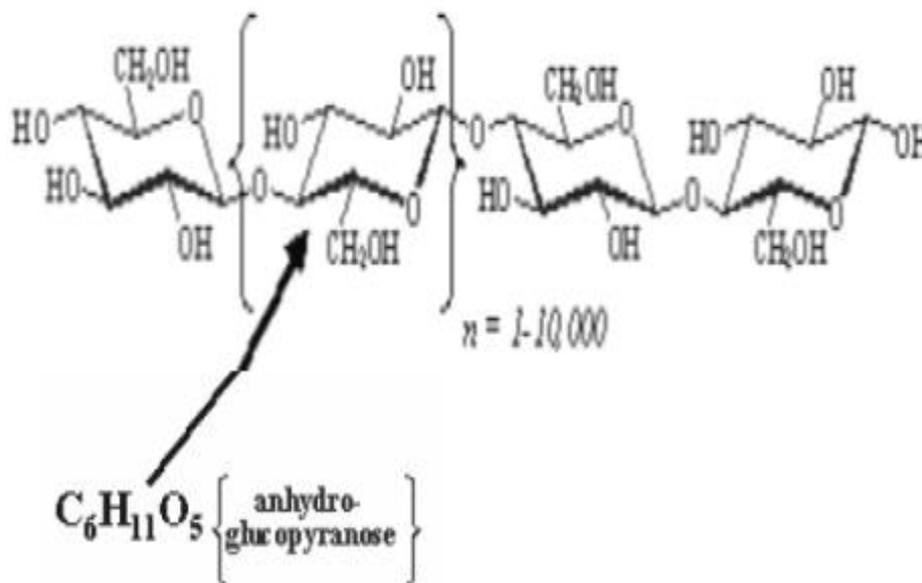
**Tableau. I-1.** Composition chimique de différents bois.

Espèces de bois	Cellulose %	Hémicellulose %	Lignine %	Extractibles %	Cendre %
Feuillus américains	43-47	25-35	16-24	2-8	
Feuillus françaises	40-46	21-29	20-26	1-5	
Bois tropicaux	42-50	14-18	28-32	1-8	
Résineux américains	40-42	25-29	25-31	1-5	
Pins Sylvestre	40,8	25,9	29,5	3,4	0,4

### I-3-1-1 Cellulose.

Cette substance naturelle est la plus abondante produite par tous les organismes vivants elle constitue la structure de base des cellules végétales (environ 40% du carbone organique se retrouve dans la cellulose [8].

Elle est constituée d'unités anhydroglucopyranoses (**Figure 2**) reliées par des liaisons  $\beta$  (1.4) glycosidiques pour former une chaîne linéaire appelée polymère  $\beta$  – glucane.

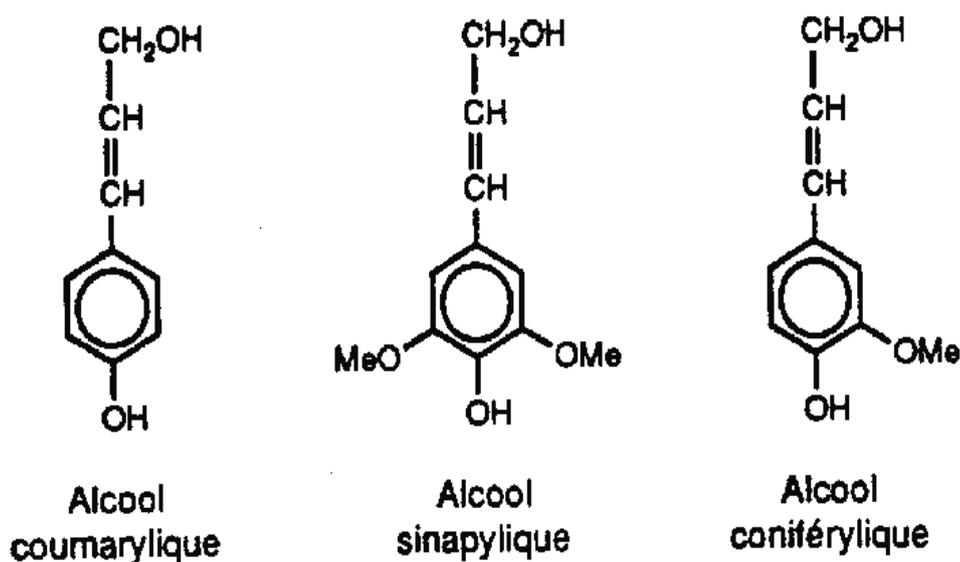


**Figure.I-2.** Structure de la cellulose.

La cellulose peut être sous forme amorphe ou sous forme cristalline. Elle est composée de micro fibrilles qui accolées les unes aux autres s'arrangent en fibrilles pour former les parois des trachéides. La structure supramoléculaire précise de la cellulose (intimement liée aux hémicelluloses) n'est pas encore complètement déterminée [6-7].

### I-3-1-2-La lignine.

La lignine est un groupe de composés chimiques appartenant aux composés phénoliques. Elle présente une masse moléculaire élevée (en moyenne 5000g/mol à 10000g/mol pour les feuillus et 20000g/mol pour les résineux), une composition et une structure très variables. Sa teneur dans le bois varie de 15% à 30%. La distribution de la lignine dans la paroi cellulaire et sa teneur à différents endroits d'un arbre ne sont pas homogènes. Cette forte variabilité naturelle associée aux variations des méthodes d'analyse rend difficile la représentation de sa structure. La lignine est issue de la polymérisation de trois types d'alcools précurseurs : les alcools p-coumarylique, coniférylique et synapylique représentés sur la (Figure I-3) ci-dessous.



**Figure I-3 :** Motifs élémentaires de la lignine- les alcools précurseurs.

Des trois substances macromoléculaires du bois, la lignine est la plus stable thermiquement. Elle serait celle qui commence à se décomposer dès les faibles températures (110°C-200°C). Il semblerait qu'à ces températures seules des réactions de condensation soient présentes et non pas une dégradation réelle qui n'interviendrait qu'au-delà de 400°C. A basse température (<250°C), les groupements hydroxyles (OH)

catalysent la rupture des fonctions acides (COOH) entraînant la formation d'eau et de dioxyde de carbone.

Comparativement aux hémicelluloses et à la cellulose, la pyrolyse de la lignine est relativement peu comprise. Elle est à l'origine des fractions lourdes et insolubles dans les huiles de pyrolyse. Plus récemment, des études ont montré que le traitement thermique de la lignine favoriserait la formation des radicaux phénoxyles par arrachement d'hydrogène sur les fonctions phénoliques. Ces résultats mettent en évidence la participation des lignines et des extractibles dans le processus de dégradation thermique du bois [9].

### **I-3-1-3- Les hémicelluloses.**

Les hémicelluloses sont des polysaccharides solubles dans l'eau et pouvant être extraits de la paroi des cellules végétales par des solutions acides. Leur quantité dans le bois varie de 20% à 30% en masse suivant les essences. Les hémicelluloses sont une classe de polymères très variés (de nombreux monomères et de nombreux branchements différents) et sont donc assez mal définis. La classe la mieux étudiée correspond aux xyloglucanes. Dans leur état naturel, les hémicelluloses ont un degré de polymérisation compris entre 200 et 300 et leur structure est fonction de l'espèce végétale. Parmi les hémicelluloses les plus communes de la paroi cellulaire du bois, on trouve les familles des xylanes, les mannanes et des galactanes. Ce sont des polysaccharides dont la chaîne principale linéaire est constituée respectivement de xylose, de mannose et de galactose.

De tous les polymères du bois, les hémicelluloses sont les plus instables thermiquement. De faibles différences dans la structure chimique influenceraient de façon significative la décomposition thermique des saccharides. Lors de la pyrolyse à basse température (<300°C) les réactions ci-dessous sont observées [10] :

- les xylanes semblent les plus réactives et seraient très sensibles aux réactions de déshydratation et de dégradation entre 200 et 260°C. Elles sont la principale source de produits volatils (essentiellement les furfurals et l'acétaldéhyde) et jouent un rôle important dans l'initiation et la propagation des réactions de pyrolyse.
- riches en mannanes (résineux), la décomposition des hémicelluloses est très rapide dès les basses températures et se prolonge lentement à haute température
- les hémicelluloses riches en galactanes (résineux) subissent une dégradation rapide en deux étapes.

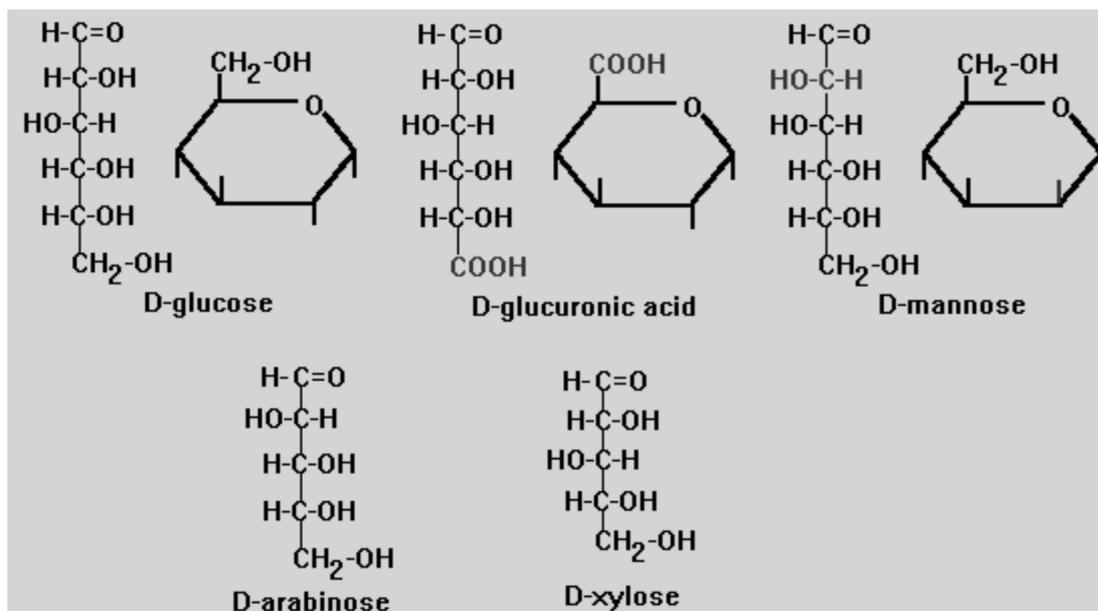


Figure.I-4. Structure des monomères des hémicelluloses.

### I-3-2-Les extractibles et les substances minérales.

#### a. Les extractibles.

Les extractibles recouvrent un grand nombre de constituants. Certaines propriétés intrinsèques du bois sont dues à ces extraits. On trouve les terpènes aux propriétés odoriférantes très importantes, les cires et les glycérides (esters d'acide gras, de glycérol et d'alcools à longue chaîne) ainsi que les composés phénoliques tels que les flavonoïdes ou les tanins. Ces derniers jouent un rôle important dans la couleur du bois ainsi que sa résistance aux attaques fongiques. Les extractibles sont des composés solubles dans l'eau ou les solvants organiques (acétone, éthanol ou dichlorométhane). Le taux d'extractible est très variable d'une essence à l'autre. Il varie de 1,2 % de la masse sèche pour un feuillu à 3,5% voire 10% pour un résineux.

Peu d'études décrivant l'effet du traitement thermique sur les extractibles ont été publiées. La dégradation thermique des extractibles serait similaire à celles des lignines mais avec une vitesse de dégradation plus importante aux basses températures. Les principaux produits obtenus sont des acides carboxyliques aliphatiques mais peu de dioxyde de carbone en raison de leur faible teneur en oxygène [11].

#### b. Les substances minérales.

Le bois contient des matières minérales présentes en proportion massique à hauteur de 0,3% à 1% avec des teneurs pouvant atteindre 7% pour les essences tropicales. Dans la valorisation énergétique ces minéraux constituent les cendres. La composition des cendres varie en fonction de l'essence mais aussi et surtout en fonction du lieu de croissance de

l'arbre. Les cendres sont principalement constituées d'oxyde de calcium, de potassium et de magnésium qui représentent l'essentiel de la matière minérale du bois [12].

En plus des matières minérales, les constituants élémentaires du bois sont le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote. Ces éléments se trouvent en quantité à peu près identique dans les différentes espèces de bois. D'une manière générale, la composition élémentaire moyenne du bois sec (% massique) est la suivante : 50% en carbone, 6% en hydrogène, 42% en oxygène et 1% en azote. En négligeant l'azote et les cendres, sur la base du carbone l'analyse élémentaire nous permet d'écrire une formule chimique globale du bois du type  $\text{CH}_{1.5}\text{O}_{0.65}$ .

### c. L'eau dans le bois.

L'eau contenue dans le bois peut atteindre 50% de sa masse. Cette eau est de deux types :

- l'eau de constitution des molécules ligneuses qui est liée chimiquement au bois.
- l'eau d'imprégnation et de capillarité contenue dans les parois cellulaires et les pores du bois. Cette eau est liée au bois par des processus physiques.

L'eau d'imprégnation et de capillarité peut être éliminée par séchage à l'air après une période qui varie avec l'espèce et les conditions opératoires. Seul un étuvage poussé (à environ 100°C) permet de déshydrater complètement le bois. Toutefois l'humidité résiduelle ainsi éliminée est vite reprise après exposition à l'air et s'établit entre 15% et 20%. Il convient alors de se référer au bois sec pour exprimer une composition ou un rendement d'une opération sur le bois [13].

## I-4- propriétés du bois.

### I-4-1-La conductivité thermique.

Bois est un mauvais conducteur de la chaleur à cause de sa forte porosité : sa conductivité thermique dans le sens des fibres varie 0,15 et 0,30 (W/m.K) et augmente légèrement avec son humidité. La structure fibreuse du bois lui confère des propriétés fortement anisotropes : la conductivité thermique est jusqu'à 2,5 fois plus importante dans le sens des fibres que dans le sens perpendiculaire aux fibres [14].

### I-4-2- Le pouvoir calorifique supérieur (PCS).

Le pouvoir calorifique supérieur du bois est de l'ordre de 20MJ/Kg, il peut être estimé à partir de sa composition chimique élémentaire par la formule suivante [15] :

$$\text{PCS} = 43730 X_c - 350.9 \quad [\text{KJ/Kg}] \quad (\text{eq : I-2})$$

Avec :

$X_c$  : Fraction massique en carbone.

Le tableau 2 donne le PCS sur sec pour quelques essences de feuillus et de résineux.

**Tableau.I-2.**Pouvoir calorifique supérieur sur sec (KJ/Kg) de diverses essences.

Les feuilles		Les résineux	
Chêne (duramen)	18463	Spin pectiné	18990
Chêne (aubier)	19169	Epicéa	19195
Hêtre	18802	Douglas (duramen)	19165
Charme	18735	Douglas (aubier)	19370
Frêne	18521	Pin maritime (PM)	19165
Peuplier	18392	Pin sylvestre	20946
Noyer	18572	Mélèze	19688
Acacia	19015	Cèdre (duramen)	20984
Eucalyptus	17773	Cèdre (aubier)	19822

### I-4-3- Le pouvoir calorifique inférieur (PCI).

Le PCI se déduit du PCS par soustraction de l'énergie latente de la vaporisation d'eau. Le PCI sur sec en fonction des fractions en carbone, en hydrogène est donné par l'équation 3 [15] :

$$PCI_{\text{sur sec}} = 34030X_c + 121640 X_H - 12540X_o \quad [\text{Kj/Kg}] \quad (\text{eq : I-3})$$

Avec :

$X_H$  : Fraction massique en hydrogène.

$X_o$  : Fraction massique en oxygène.

### I-5-Structure de bois.

Les arbres sont constitués de différent type de cellules qui sont assembles dans le bois et l'écorce suivant une véritable architecture, dont le plan diffère d'une essence à l'autre, ce qui confère à chaque espèce des propriétés différentes [16].



Figure.I-5.Schéma d'un arbre.

**I-5-1- structure macroscopiques.**

L'apparence macroscopique du bois diffère en fonction du plan selon lequel le bois est coupé et examiné ; ce plan est toujours défini par rapport à l'axe de l'arbre (figure 6). En effet le bois est orthotrope et peut être défini par trois plans : **L** : longitudinale, **R** : radiale et **T** : tangentielle[17].

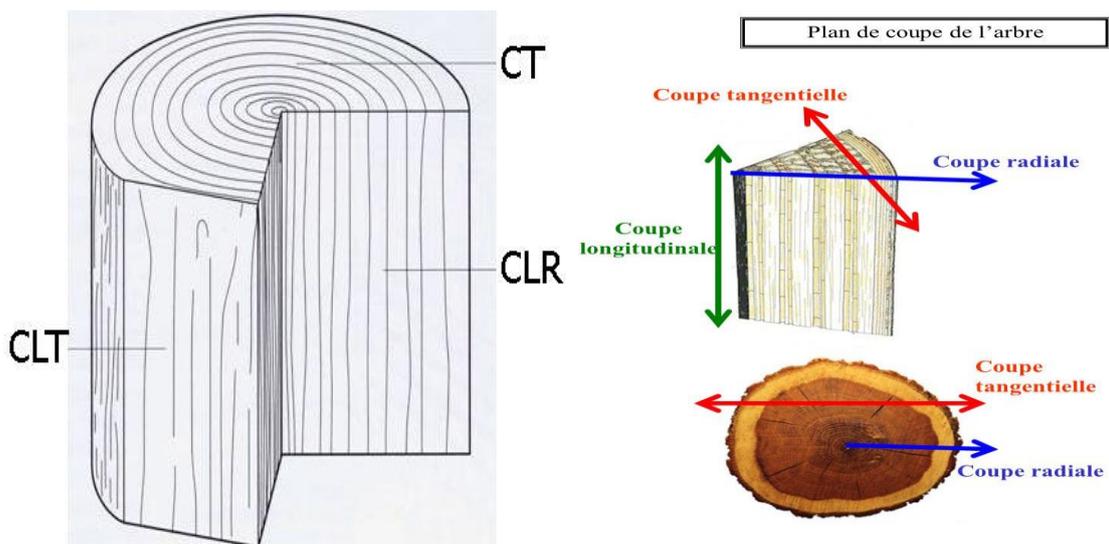


Figure.I-6.Trois plans du bois : transversale(CT), radiale(CLR) et longitudinale (CLT).

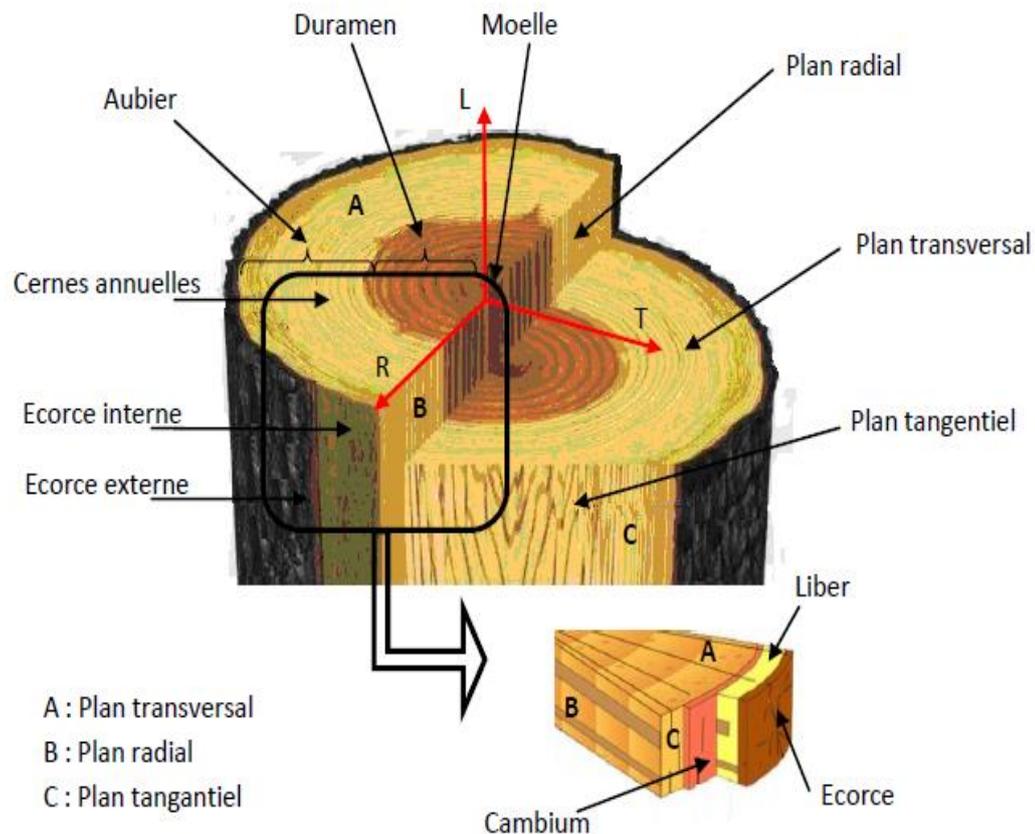
La description de la structure macroscopique du bois nécessite donc une observation sur trois plans :

- **Plan axiale** : qui est la direction de l'axe de symétrie du tronc. Une section perpendiculaire à cet axe est une coupe ou en « bois de bout » [18].
- **Plan radiale** : définie suivant les rayons du cercle de la section droite du tronc. Une coupe suivant un plan parallèle à cette direction donnera un « bois sur mailles » ou sur « quartier » [18].
- **Plan tangentielle** : c'est la direction des tangentes aux cernes. Une coupe dans un plan parallèle à cette tangente donnera un « bois sur dosse » [18].

En section transversale, on peut distinguer les différentes parties qui constituent la grume. En partant du centre vers la périphérie : la moelle, le duramen (appelé aussi bois de cœur), l'aubier, le cambium, le liber et l'écorce [19].

- **La moelle** : est le point central du tronc. Constituée d'un ensemble de tissus spongieux résultant du xylème primaire, elle est la partie utile de l'arbre quand celui-ci est jeune [19].
- **Le duramen** : (ou bois parfait) : Il est constitué de bois « mort » dont les membranes des cellules sont épaisses et dures, lui conférant ainsi une bonne résistance mécanique. Il est appelé bois mort car aucune substance nutritive n'y circule. Le taux de lignine est important au sein du duramen, cette partie du bois est donc résistante face aux différents agents de dégradation (bactéries, champignons, insectes...). Le duramen contient des antiseptiques naturels (tanins, résines), peu poreux, il offre une capacité d'absorption moins élevée que celle de l'aubier, lui conférant ainsi une meilleure durabilité [19].
- **L'aubier** : est constitué de cellules vivantes à membranes minces. Il assure à la fois le transport de la sève brute et le stockage des différents éléments nutritifs [20].
- **Le cambium** : est une couche de cellules vivantes assurant la croissance de l'arbre. Cette couche permet de transformer l'aubier en duramen tout en repoussant le liber vers l'écorce. Cette croissance se fait par division et multiplication des cellules [19].
- **Le liber** : appelé aussi phloème permet de faire circuler la sève élaborée [19].
- **L'écorce** : elle constitue une couche périphérique protectrice. L'écorce, au sens botanique, est l'ensemble des tissus corticaux produits par le cambium cortical. Ce cambium produit l'écorce vivante sur sa face interne et l'écorce imperméable (ou suber) sur sa face externe. Les cellules de cette écorce externe meurent dès qu'elles

sont chargées de subérine, substance cireuse qui lui donne son caractère imperméable. Bien qu'imperméable, cette écorce secondaire est dotée de pores (les lenticelles) permettant les échanges gazeux, tel que la transpiration [19].



**Figure I-7.** Structure générale d'un tronc et les différences directions.

## I-5-2- Structure microscopique.

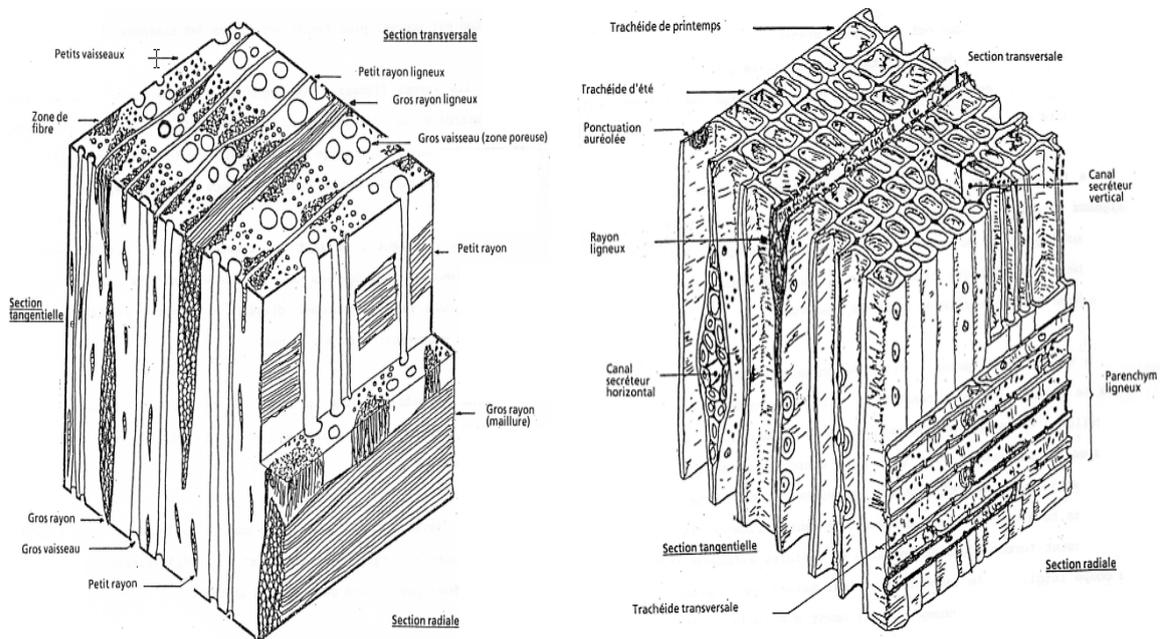
### ✚ Plan ligneux des résineux et feuillus.

Résineux et feuillus ne présentent pas la même organisation. Chez les résineux, deux types principaux de cellules, trachéides et cellules de parenchyme, forment un plan ligneux régulier et uniforme. Les trachéides qui représentent 90% des cellules, remplissent les fonctions de conduction de la sève et de soutien mécanique. Les trachéides du bois de printemps sont pourvus de nombreuses ponctuations aréolées leur permettant l'échange de différentes substances. Les trachéides du bois d'été ont une paroi plus épaisse et remplissent davantage une fonction de soutien. Dans la structure des résineux, on retrouve aussi des cellules de parenchyme en orientation axiale et radiale qui permettent le stockage des substances nutritives. Enfin chez certains résineux, on trouve des canaux résinifères en direction axiale, radiale ou les deux [20].

Chez les feuillus, chaque fonction est remplie par un type de cellule particulier : les vaisseaux conduisent la sève brute, alors que les fibres libres formes et fibre-trachéides assurent la résistance mécanique. Le plan ligneux est ainsi plus différencié et plus évolué [20].

L'ensemble du tissu se compose en grande partie de fibres orientées axialement et ayant une fonction de soutien, et de quelques trachéides. Ces fibres ont un lumen ou « lumière » plus petit et une paroi plus épaisse que celles des trachéides des résineux. L'épaisseur de la paroi est variable selon les essences leur donnant ainsi à chacune une densité spécifique [20].

Les vaisseaux assurent la fonction de conduction chez les feuillus. Ils ont une « lumière » beaucoup plus grande que les fibres et sont constitués de cellules alignées bout-à-bout [20]. Lorsque ces vaisseaux ont environ la même taille et sont répartis de façon homogène dans le cerne, on parle de bois à pores diffus sinon, s'ils sont plus nombreux aux abords de la limite de cerne, on parle de bois à zone initiale poreuse. Ici aussi, des cellules axiales et radiales de parenchyme assurent le stockage des substances nutritives [20].

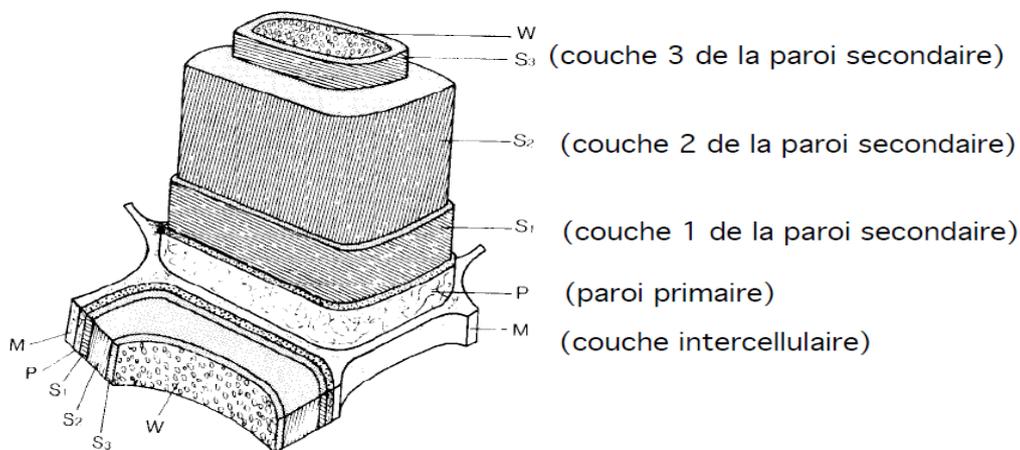


**Figure .I-8.**Plan ligneux des résineux (à droite) et feuillus (à gauche).

## ✚ Les parois cellulaires du bois.

Quelque soit la nature de l'essence, la paroi cellulaire est constituée de deux parties : la paroi primaire et la paroi secondaire, elle-même divisée en trois sous-couches (S1, S2 et

S3). Les parois cellulaires sont reliées les unes aux autres par une couche intercellulaire, appelée également lamelle mitoyenne.



**Figure.I-9.** Structure des parois cellulaires du bois.

- **La lamelle** : est principalement constituée de lignine et de pectines [20].
- **La paroi primaire** : est constituée de micro-fibrilles de cellulose mais contient également un taux de lignine important [20].
- **La paroi secondaire** : est principalement constituée de cellulose. En effet les trois couches (S1, S2 et S3) sont constituées de micro-fibrilles de celluloses orientées avec une alternance croisée, visant à réduire l'anisotropie de la paroi secondaire [20] :
  - **Couche S<sub>1</sub>** : est constituée de micro fibrilles croisées avec un angle compris entre 60° et 80° par rapport à l'axe de la cellule. Sa structure peut être considérée comme étant lamellaire (3 à 6 lamelles) et son épaisseur varie entre 0,1 et 0.35 µm [21].
  - **Couche S<sub>2</sub>** : constituée la partie la plus volumineuse de la paroi. Elle est composée de micro fibrilles en hélice formant un angle de 5 à 50 par rapport à l'axe de la cellule. Cet angle dans la cellule du bois de printemps varie entre 30° et 50° et dans les cellules du bois d'été entre 5 et 30. L'épaisseur de la couche S2 varie entre 1 et 10 µm, elle représente 15 à 85 % de l'épaisseur totale de la couche [21].
  - **Couche S<sub>3</sub>** : est relativement mince. Son épaisseur varie entre 0,5 et 1,1 µm. elle est constituée de micro fibrilles dont l'orientation varie entre 60° et 90° par rapport à l'axe de la cellule [21].

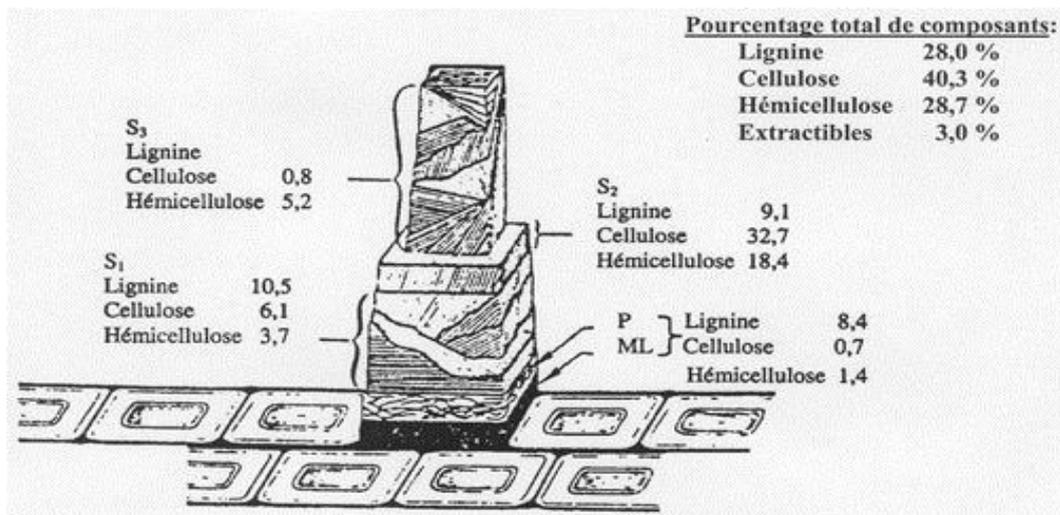


Figure.I-10. Constituants chimique des parois secondaires d'une cellule du bois.

**I-6- Les déchets de bois.**

Les déchets de bois sont générés à tous les stades de la filière bois, de l'exploitation forestière jusqu'à la fabrication d'emballage tels que les palettes. Ils sont également issus des bois d'élagage et de certains déchets d'espaces verts et sont regroupés en 3 catégories (A, B et C). Les déchets bois sont considérés non dangereux, sauf s'ils sont souillés par des produits toxiques. La réglementation interdit qu'ils soient éliminés sans production d'énergie ou de nouvelles matières [22].

Parmi les déchets du bois on trouve les rejets des palmiers dattiers.



Figure.I-11. Rejets des palmiers dattiers.

Le palmier dattier, comme le précise son nom, appartient à une grande famille d'arbre à palme et produit des dattes. Le palmier dattier se dit nakhil en arabe. Mais, dans tous les pays, il porte le même nom latin Phoenixdactylifera.

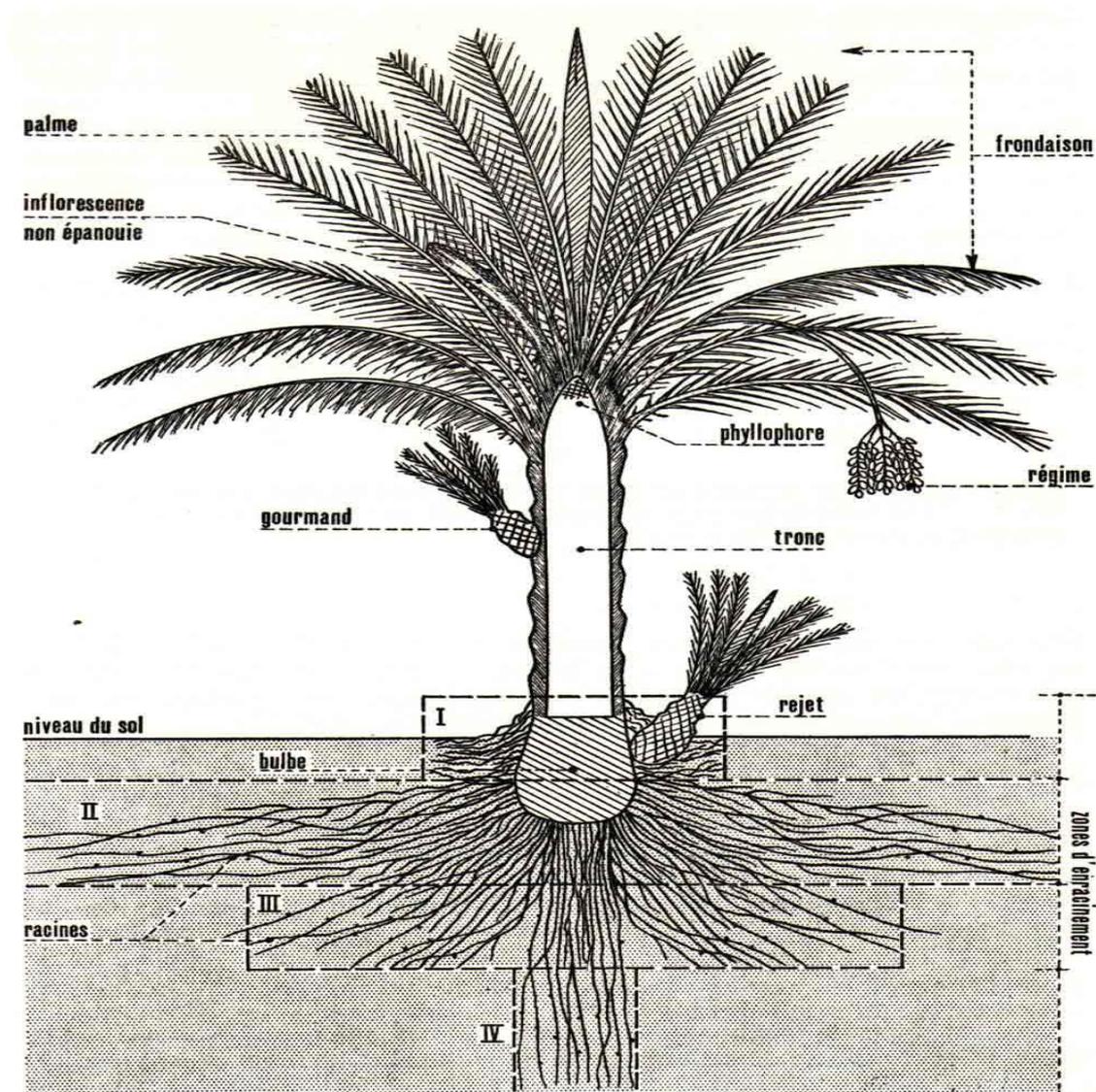


Figure I-12 : Schéma du palmier dattier.

### I-6-1-Morphologie du palmier dattier.

#### - Le système racinaire.

Le système racinaire est de type fasciculé. Les racines ne se ramifient pas et n'ont relativement que des radicelles et le bulbe ou plateau racinaire est volumineux et est émergé en partie au-dessus du niveau du sol [23].

#### - Le stipe ou tronc.

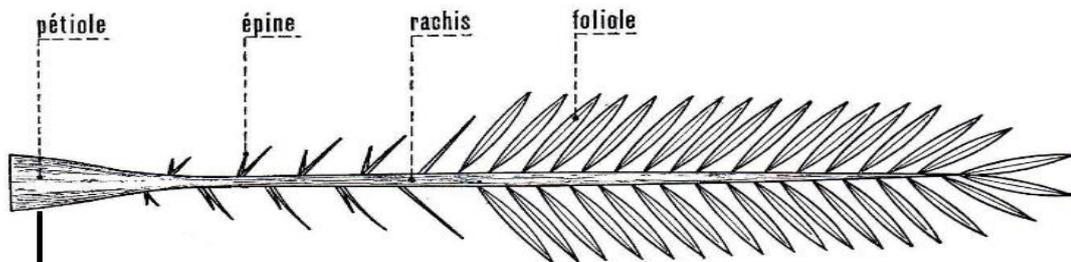
Le stipe est d'une grosseur variable selon les variétés, il peut varier selon les conditions du milieu pour une même variété. Ainsi, il possède une structure très particulière, il est formé de vaisseaux disposés sans ordre et noyés dans un parenchyme fibreux [24].

Le stipe est recouvert par les bases des palmes qu'on appelle « **Cornaf** ». Un palmier peut donner environ 17 rejets au cours de son existence [25].

### - Les feuilles.

Les feuilles du dattier sont appelées palmes ou **Djerids**, elles ont une forme pennée et sont insérées en hélice, très rapprochées sur le stipe par une gaine pétiolaire bien développée

« **Cornaf** » enfouie dans le « life » [26]. Les palmes sont en nombre variable sur palmier. Le palmier le mieux tenu contient de 50 à 200 palmes [27]. De nombreuses palmes constituent la couronne [23].



**Figure.I-13.** schéma d'une palme.



## Références bibliographiques

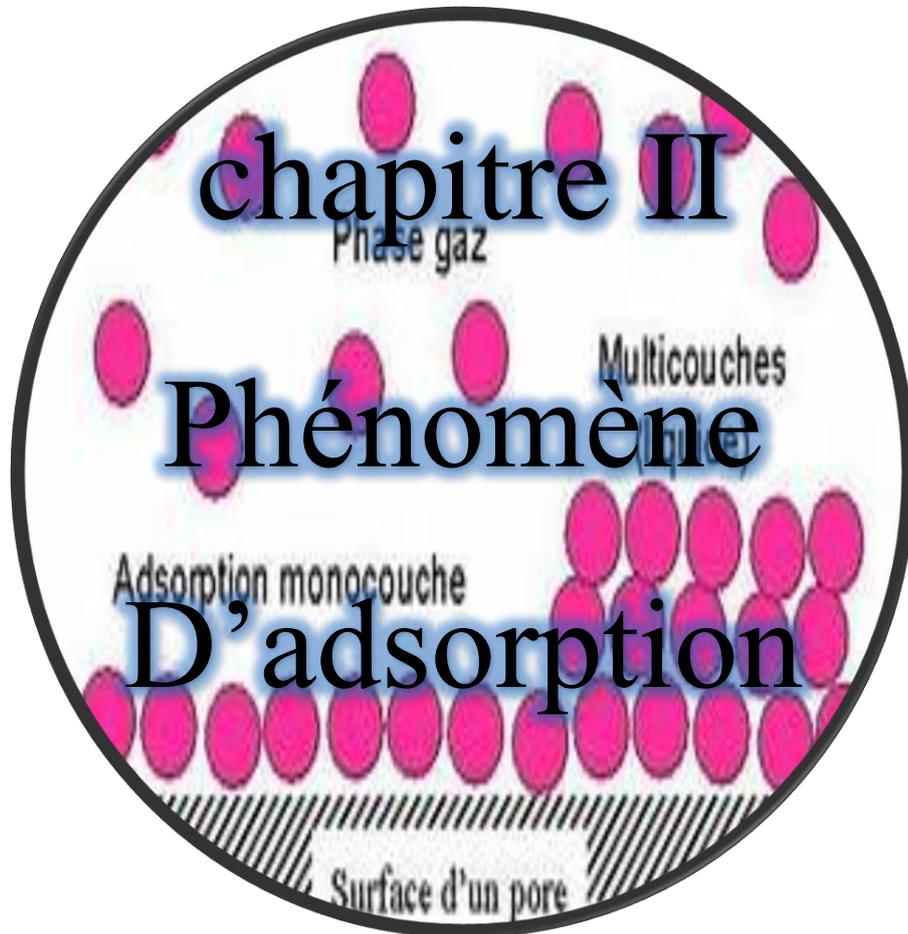
- [1] : V. Ripellin. « Optimisation des paramètres durée et température d'un traitement thermique du bois-Modification des propriétés d'usage du bois en relation avec les modification physico-chimiques et ultra structurales occasionnées par le traitement thermique ». Mémoire de thèse. Spécialité génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne.2006.
- [2] : H. M. Lamine. « Effet de l'humidité sur les caractéristique thermiques et mécaniques de matériaux utilisés dans la construction ». Université Mentouri de Constantine, faculté des sciences exactes département de physique. Constantine, 2010.
- [3] : J. Mohamed. « Fonctionnalisation chimique du bois par trans estérification des esters d'enols ». Université bordeaux 1, école doctorale des sciences chimique, 2009.
- [4] : C. Vidal, S. Lucas, A. Hamonic. « Bois-énergie : les forêts ont de la ressource ». L'IF, septembre 2005.
- [5] : G. Nepveu. « Le Bois Matériau d'Ingénierie ». ARBOLOR, Nancy : 128-182, 1994.
- [6] :A. Roesyadi. « Valorisation de la sciure de bois de peuplier par autohydrolyse, hydrolyse acide, et hydrogenolyse sur des catalyseurs à base de ruthenium imprégné sur du charbon actif. Etude d'un réacteur triphasé d'hydrogenolyse de type verlimob à base d'un venturi à émulsion. Application du réacteur à l'hydrogenolyse de solutions aqueuses de glucose ». Thèse de Doctorat présentée à l'Université Technologique de Compiègne ; 1987.
- [7] : R. Alén, P. Oesch, E. Kuoppala. « studies on the thermochemicalbehavior of softwood » . Journal of Analytical and AppliedPyrolysis, 35 : 259-265 ; 1995.
- [8] : J.P. Haluk. « Composition chimique du Bois. Le Bois Matériau d'Ingénierie ». ARBOLOR, Nancy : 54-89, 1994.
- [9] : P. Rousset. « Choix et validation expérimentale d'un modèle de pyrolyse pour les bois traités par haute température : de la microparticule au bois massif ». Mémoire de thèse Spécialité sciences forestières et du bois. Ecole Nationale du Génie Rural des Eaux et des Forêts. 2004.
- [10] : C. Couhert. « Pyrolyse Flash à haute température de la biomasse ligno-cellulosique et de ses composé-production de gaz de synthèse ». Mémoire de thèse. Spécialité énergétique. Ecole des Mines de Paris. 2007.

- [11] : A. Elabed. « Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois de d'arganier- Application à l'élaboration de charbon actif par l'activation chimique à l'acide phosphorique ». Mémoire de thèse, spécialité chimie-physique. Université Mohammed V-AGDAL. 2007.
- [12] : P. Girods. « Procédés multi-étagé de valorisation de déchets bois type panneaux de particules ». Mémoire de thèse, spécialité sciences du bois. Université Henri Poincaré Nancy I. 2008.
- [13] : DS, Perez Denilson. « Caractérisation d'espèces résineuses et feuillues pour la mise en pâte kraft ». Informations-forêt, N°735, ISSN 0336-0261, AFOCEL 2006.
- [14] : M, Floriane « Gazéification de charbon de bois à la vapeur d'eau : de la particule isolée au lit fixe continu ». Thèse Doctorat. Institut national polytechnique de Toulouse.2006.
- [15] : D, Xavier et A-Donnot. « Combustible bois énergie ». Laboratoire d'étude et de recherches sur le matériau bois. Technique de l'ingénieur. Article BE8535.2004.
- [16] : P-Dettienne. « Cours illustre d'anatomie du bois ». CTFT. Paris. p 47, 1988.
- [17] : A. Florence. « Contribution à l'étude des traitements thermiques du bois jusqu'à 300 C° : transformations chimiques et caractérisation physico-chimiques, l'écorce nationale supérieure des mines de paris et de l'école nationale supérieure des mines de Saint-Etienne (Spécialité : énergétique) ». Soutenue à Saint-Etienne le 29 octobre 1993.
- [18] : E.Samios, R.Dart, R.Dawkins. « Préparation, characterization and biodegradationstudies on cellulose acetateswithvaryingdegrees of substitution », Polymer, 1997.38(12), 3045-3054.1991.
- [19] : C, Kévin. « Caractérisation des transformations physico-chimiques intervenant lors de la thermodégradation du bois. Influence de l'intensité de traitement, de l'essence et de l'atmosphère » Spécialité : Sciences du bois et des fibres .L'université de lorraine.
- [20] : P, Omrani. « Amélioration et nouvelle technologie de soudage linéaire et rotatif du bois ». Faculté des Science et Technique Nancy 1.
- [21] : <http://www.memoureonline.com/08/11/4692/Etude-dun-composite-ABS-charge-vegetale.html>.
- [22] : [www.sita.fr/bois-et-palettes/](http://www.sita.fr/bois-et-palettes/)
- [23] : P, Munier. « Le palmier dattier ». Ed G-P Maisonneuve, la rose. Paris 1973.
- [24] : A- Chelli. « Etude bio-écologique de la cochenille blanche du palmier dattier Par latoriablancharðiTarg (Hom. Diaspididae) ». A Biskra et ses ennemis naturels. Mémoire. Ing. INA. El- Harrach, p 101, 1996.

[25] : M, Wertheimer. « Recherche et observations sur la plantation des palmiers dattiers dans le Ziban (région de Biskra) ». Fruits. Vol 11 : P 481 –487, 1956.

[26] : S, Belhabib. « Contribution à l'étude de quelques paramètres biologiques (croissance végétative et fructification) chez deux cultivars (Deglet-Nour et Ghars) du palmier dattier (*Phoenixdactylifera. L*) dans la région de Oued Righ ». Mémoire, Ing, Agro. Batna. 54p, 1995.

[27] : A, Ben Chennouf. « Le palmier dattier. Station expérimentale d'Ain Ben Naoui ». Biskra, 22 p, 1971.



### II-1- Introduction.

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. 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 : (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 [1].

Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le terme de «surface» doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux, à laquelle s'ajoute, pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeuse ou liquide. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide **adsorbant**, ou simplement adsorbant. Le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé **adsorbat** [2].

### II-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<sup>ème</sup> 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 [3].

### II-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 / sol). 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 [3].
- ✚ 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 [4].
- ✚ De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases [5].

### II-4- Types d'adsorption.

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption :

#### II-4-1- L'Adsorption chimique (ou chimisorption).

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche [6]. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées [7]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [8].

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 [9].

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 [10].

### II-4-2- L'Adsorption physique (ou physisorption).

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses et est caractérisée par une énergie d'adsorption faible (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée) ; elle résulte des forces de Van Der Waals [6]. La molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées [8].

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 [9].
- Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol [10].

Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température [11].

### II-4-3- La différence entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique.

**Tableau.II-1.** Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [10].

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

II-5- Description du phénomène d'adsorption.

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La (figure II-1) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [6].

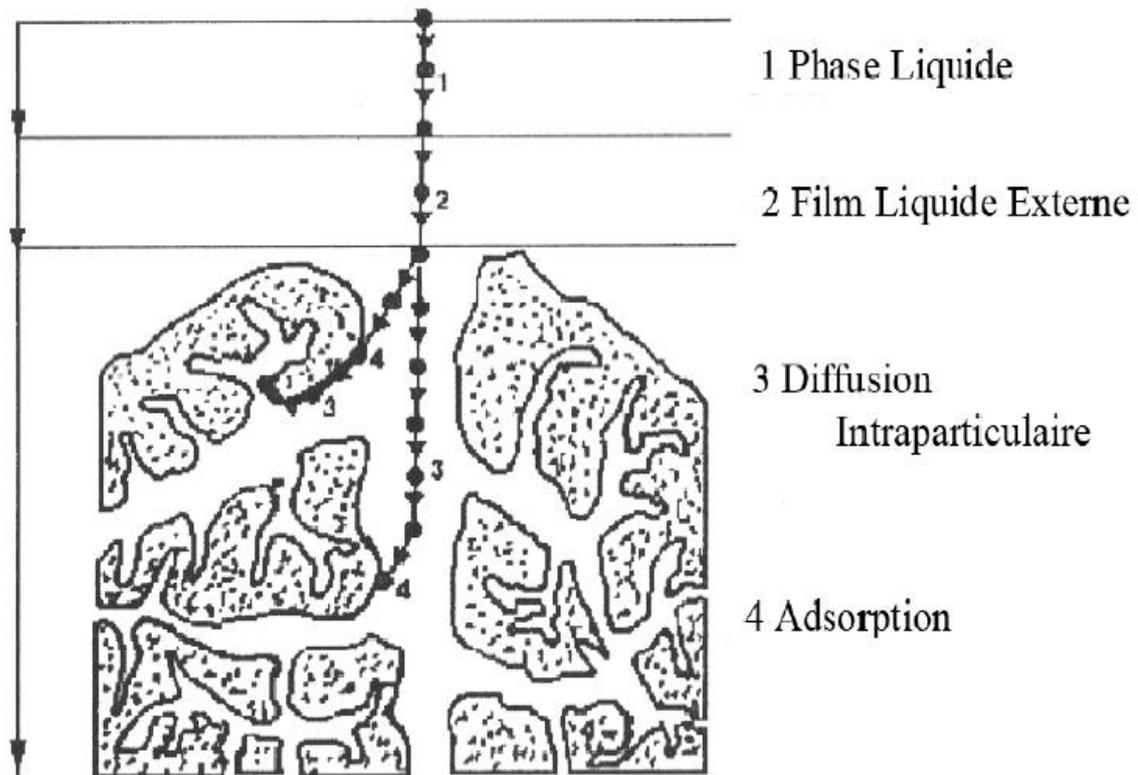


Figure.II-1. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [7] :

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

### II-6- Facteurs influençant l'adsorption.

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbé, dépend de nombreux facteurs [12].

#### II-6-1- Température.

La quantité absorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures [13].

#### II-6-2- pH.

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [14].

Le pH détermine le degré d'ionisation des métaux dans l'eau et par conséquent leurs mobilités qui influent sur leur adsorption [15].

#### II-6-3- Surface spécifique.

Par définition, la surface spécifique d'une adsorption est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en  $m^2/g$ . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbé donné, la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [16].

La quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface adsorbant, pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible [12].

#### II-6-4- Nature d'adsorbant.

Tout solide peut être considéré comme adsorbant potentiel, mais la capacité d'un adsorbant varie d'un adsorbant à un autre.

Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivant [17] :

- Haute capacité d'adsorption.
- Grande efficacité pour adsorber des substances à faible concentration.
- Sélectivité élevée.
- Aptitude à être facilement régénéré et utilisé de nouveau.
- Prix peu élevé.

Les capacités d'adsorption particulièrement élevées des adsorbants sont en partie liées à leur structure poreuse très développée et à leur surface spécifique.

### II-6-5- Polarité.

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire, il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soit de polarité voisine [17].

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 [18-19].

### II-6-6- Porosité.

La classification de l'U.I.P.A.C définit trois types de porosité :

- Les pores de largeur excédant 50 nm appelés macro-pores.
- Les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés méso-pores
- Les pores de largeur inférieure à 2 nm appelés micropores ou nano-pores

La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption (volume libre  $V_0$  par unité de masse). De plus, le recouvrement des champs de force générés par les parois des nano-pores conduit à une augmentation du potentiel d'adsorption à l'intérieur de ces cavités. Par conséquent, l'adsorption dans les nano-pores est beaucoup plus grande que sur la surface des méso-pores. L'adsorption sur les surfaces des macro-pores est souvent négligeable par rapport à celle dans les nano et méso-pores [20].

### II-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  $P$ .

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

$N_a$  : 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 [21].

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

### II-7-1- Capacité d'adsorption.

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles, théorique ou empirique, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixé à l'équilibre ( $q_e$ ) et la concentration sous laquelle elle a lieu ( $C_e$ ). Il s'agit de relations non cinétique  $q_t = f(C_e)$ , que l'on nomme isothermes.

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté  $C_0$  et la concentration finale du soluté  $C$ .

La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) est donnée par l'équation suivante [22] :

$$Q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m \quad (\text{eq : II-3})$$

Avec :

**C<sub>0</sub>**: concentration initiale de l'adsorbat en (mg/l).

**C<sub>e</sub>**: concentration à l'équilibre de l'adsorbat en (mg/l).

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

**Q<sub>e</sub>**: quantité adsorbée en (mg/g).

**V** : volume de la solution (l).

### II-7-2- 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 [23].

#### ➤ 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 [24].

#### ➤ Isotherme de type II.

C'est la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macro-pores 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.

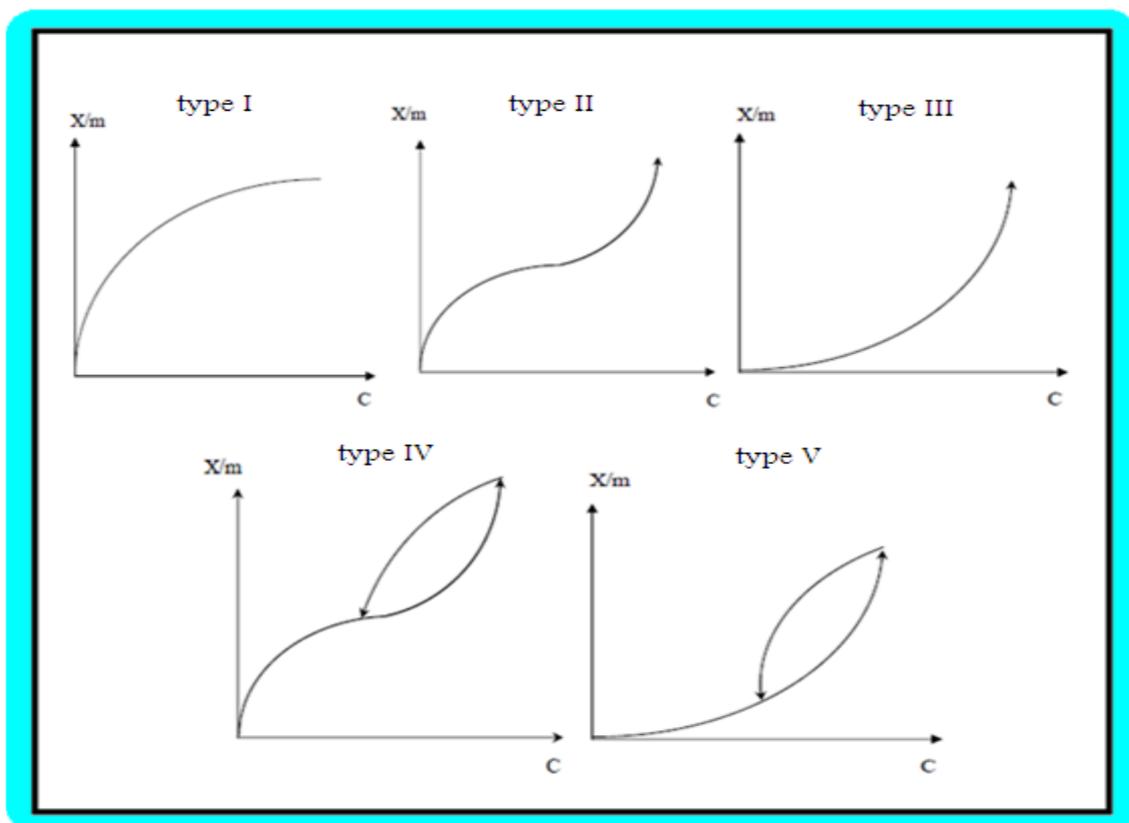
#### ➤ Isotherme de type IV.

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 à une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme du type III, c'est-à-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 à la fin, une pente différente attribuée, à la géométrie des pores [24].



**Figure.II-2.** Les différents types d'isothermes d'adsorption.

### II-7-3-Modèles d'isotherme d'adsorption.

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu. 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 utilisés en mode statique. En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance : elle se sature. Ce

phénomène de saturation n'est pas expliqué par tous les modèles ; nous exposerons dans ce qui suit que les modèles les plus utilisés.

### II-7-3-1-Isotherme de Langmuir [25].

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

Langmuir postule que la masse du gaz adsorbée par unité de surface tend vers limite, lorsque la pression du gaz devient grande. Dans ces conditions, le solide est recouvert d'une couche mono-moléculaire de gaz (**Figure II-3**).

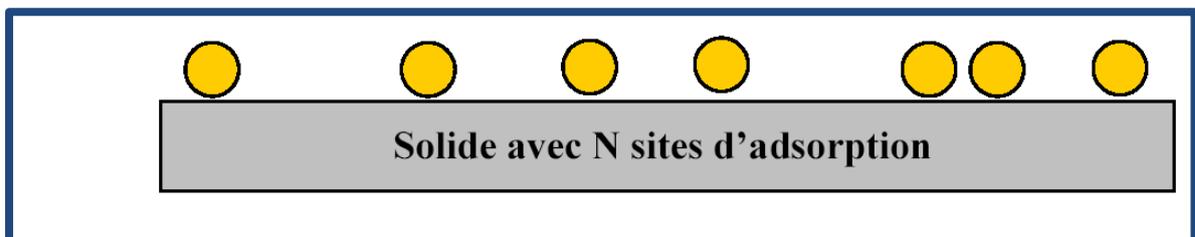
A une température constante, la quantité adsorbée  $Q$  est liée à la capacité maximale d'adsorption  $Q_m$ , à la concentration à l'équilibre  $C_e$  du soluté et à la constante d'affinité  $K$  par l'équation suivante :

$$Q / Q_m = K.C_e / 1 + K.C_e \text{ (eq : II-4)}$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$1/Q = 1/Q_m + 1/K.Q_m. 1/C_e \text{ (eq : II-5)}$$

En portant  $1/Q$  en fonction de  $1/C_e$  on obtient une droite de pente  $1/K.Q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_m$ , cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation  $Q_m$  et  $K$ .



**Figure.II-3.** Modèle d'adsorption de Langmuir.

### II-7-3-2-Isotherme de Freundlich. [26]

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle se présente sous la forme :

$$Q = K_f C_e^{1/n_f} \text{ (eq : II-6)}$$

$Q$  : Quantité adsorbée par gramme du solide.

$C_e$ : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

$K_f$  et  $1/n_f$ : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

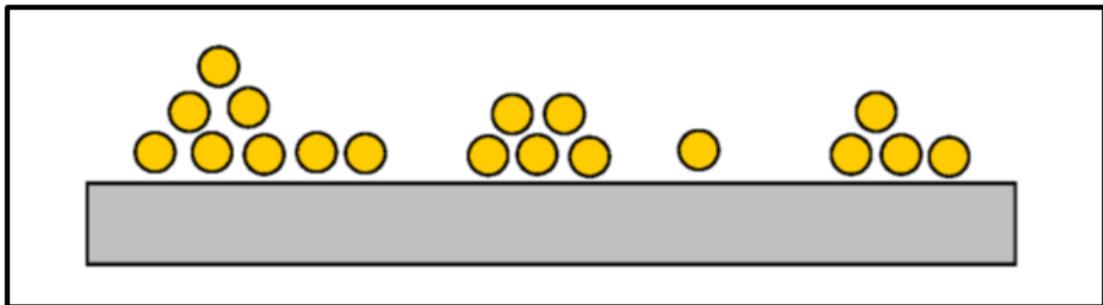
La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln Q = \ln K_f + 1/n_f \ln C_e \quad (\text{eq : II-7})$$

En traçant  $\ln Q$  en fonction de  $\ln C_e$ , on obtient une droite de pente  $1/n_f$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_f$ .

A ce modèle l'adsorption est localisée sur des sites bien définis qui possèdent la même énergie, les molécules adsorbées n'ont pas d'interaction entre elles.

L'adsorption s'effectue dès le début en plusieurs couches, les molécules adsorbées dans la première couche servent de sites d'adsorption pour les molécules de la deuxième couche et ainsi de suite (**Figure II-4**).



**Figure.II-4.**modèle d'adsorption de Freundlich.

### II-7-3-3- Isotherme BET (Brunaue, Emmett, Teller).

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration  $C_s$  de saturation.

### II-8- Domaine d'application de l'adsorption.

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants [27] :

- ✚ Séchage.
- ✚ Traitement des huiles.
- ✚ Traitement des gaz.
- ✚ Industrie textile.
- ✚ Décoloration et traitement des eaux.

## Références bibliographiques

- [1] : N, Bougdah. « Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite ». Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, 2007.
- [2] : M. Cole. C.R.A.Paris, 272D, 1216-1218 ,1971.
- [3] : T, Daoud. « Biosorption 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.
- [4] : K,Chikhi. « Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia ». Master Académique, Université KasdiMerbah -Ouargla, 19/06/2013.
- [5] : A, Khalfaoui. « 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.
- [6] : N, Oubagha. « Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique ». Thèse de Doctorat, université mouloud mammeri, tiziouzou, p22-23, 2012.
- [7] : N, Barka. « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo-catalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté ». Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, p40-65, 2008.
- [8] : A, Benaissa. « Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle ». Thèse Université Abou BakrBalkaid, Tlemcen, Algérie, p 15-36, 2012.
- [9] : N, Sedira. « 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.
- [10] : A, Bouaziz. « Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotusmutilus ». Ecole Nationale polytechnique, juin, 2009.
- [11] : A, Kanouri et A, Labide. « Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia ». Mémoire master Académique, Université KasdiMerbah-Ouargla, 2012/2013.
- [12] : L, Ming Sun et F, Meunier. « Adsorption, Aspect théorique ». Edition technique de l'ingénieur, J2730.2003.
- [13] : N, Khelifaoui et H. Benazza. « Etude de l'adsorption d'un solvant organique par un matériau alumineux silicate de la ville de Sig ». Université Des Science et de la

Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf USTOMB, Faculté de chimie- Département de chimie organique Industrielle, 2013-2014.

[14] : La franque, J.P.Pollet, N. Garforth, B. Phytoma.Chem, 9,5-49,1993.

[15] : A, Abid et B.Guirida. « Etude de l'efficacité d'un charbon actif à base de noix de dattes sur adsorption des métaux (calcium) ». Mémoire Master Université d'Ouargla, P 7-9,2011.

[16] :K. S. Sing and J. Gregg. « Adsorption : surface area and porosity ». Edition AcademyPress, New York, 23, 698,1982.

[17] : N, Yahyaoui. « Étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium hydroxyapatite et charbon actif ». Université Mouloud Mammeri Tizzi Ouzou, le 02/07/2012.

[18] : L, Robert et F, Dardel. « Adsorption ». J 2730, Traité Génie des procédés. 1988.

[19] : D, Memento. « Technique de l'eau ». Lavoisier et documentation. 1989.

[20] : H. Freundlich. « An adsorption in solutions. Phys.Chem, 1906. N. Bougdah, étude de l'adsorption de micropolluants Organique sur les bentonites ». Mémoire de magister, Université de Skikda, 2007.

[21] : A, Slaslim. « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale ». Thèse de doctorant, Université de Neuchâtel, 3/12/2002.

[22] : S. Marsteau. « Adsorption, traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail ». Edition 4263, Département Ingénierie des procédés, Institut National de Recherche et de Sécurité(INRS) 2005.

[23] : N, Babakhouya. « Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels ». Mémoire de Magister, Université Mohamed Bougara- Boumerdès, 2009, 2010.

[24] : C, Chitour. Physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquide solide », Tomes 2, office des publications Universitaires, Edition n°4556,09/2013.

[25] : I, Langmuir. « Modélisation of adsorption ». Phys. Rev, 6,1361-1403,1915.

[26] : H, Freundlich. « An adsorption in solutions ». Phys. Chem., 8, 89-146,1906.

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



# Chapitre III

## Méthode

## et matériaux

## III-I- Méthodes.

### III-I-1- Spectroscopie UV-VIS.

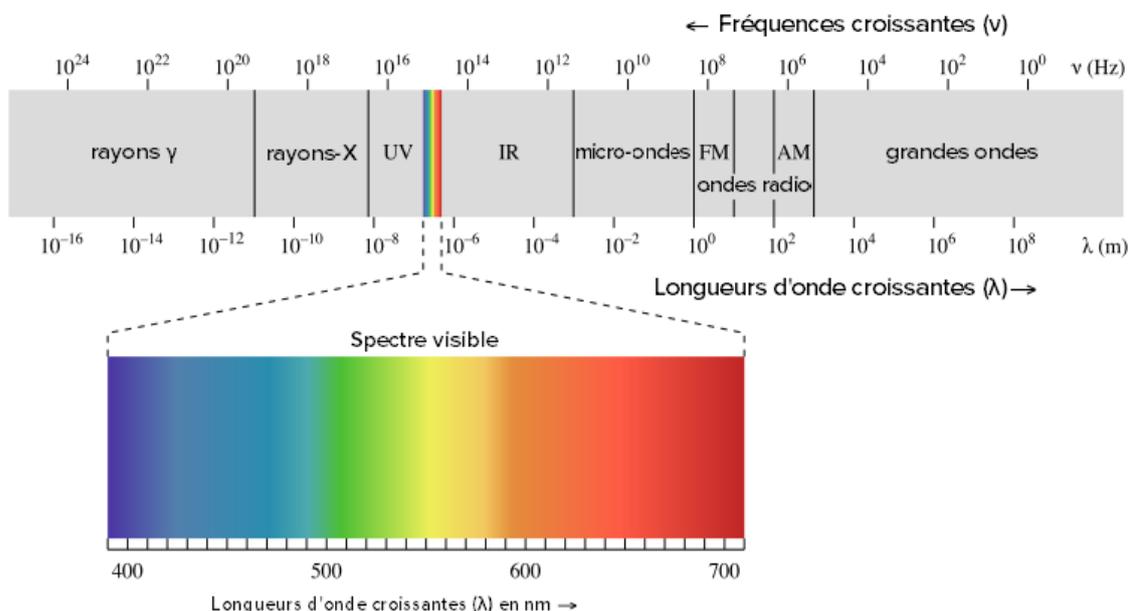
#### ➤ Définition.

C'est une méthode rapide et précise. Elle est utilisée pour le contrôle des produits pharmaceutiques d'un point de vue quantitatif et non structural. Elle est utilisée pour des analyses effectuées dans des systèmes multi-composants, ainsi que pour des mesures quantitatives directes en milieu trouble ou coloré. Ce domaine spectral est divisé en deux plages :

- ❖ UV (200-400 nm).
- ❖ Visible (400-700 nm).

L'origine de l'absorption lumineuse est due à l'interaction des photons incidents avec les espèces de l'échantillon. Les groupes fonctionnels des composés organiques (cétones, amines etc...) sont responsables de l'absorption en UV/VIS, ils sont appelés **groupements chromophores** [1].

Ce type de spectroscopies est très utile pour étudier les structures électroniques des molécules insaturées et pour mesurer l'étendue de leur conjugaison.

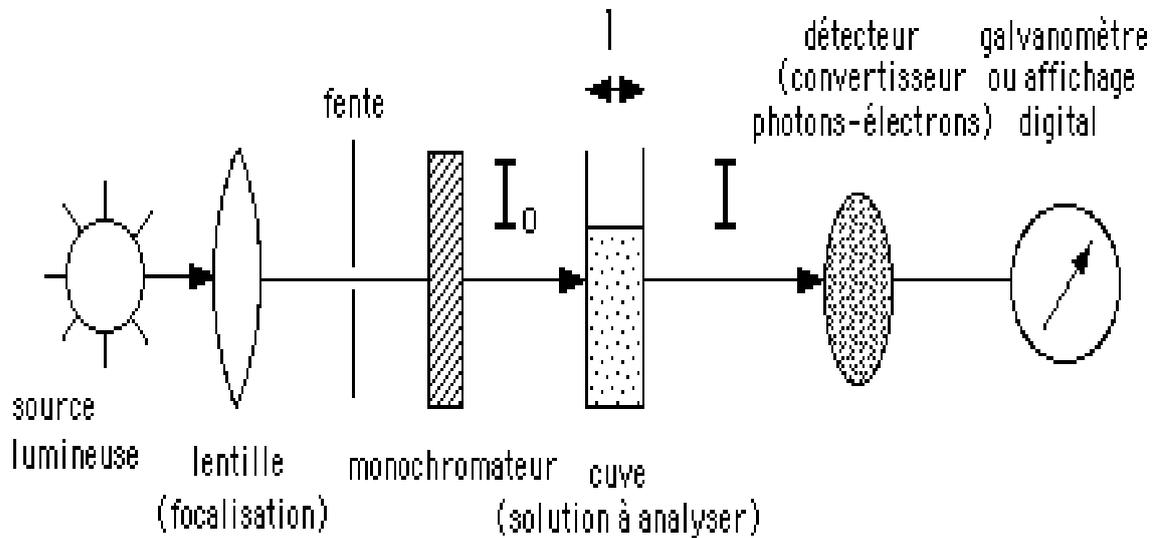


**Figure.III-1.**Schéma de spectre UV-visible.

#### ➤ Principe.

Ce type est basé sur la mesure de la différence entre lumière incidente et lumière transmise par la solution. En effet, lorsqu'une lumière d'intensité  $I_0$  passe à travers cette solution une partie de celle-ci est absorbée par le soluté, et l'autre partie sera transmise avec une

intensité  $I$  inférieure à  $I_0$ . L'absorbance, est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.



**Figure.III-2.** Schéma de principe d'un UV-visible.

L'absorbance est définie comme suit :

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = -\log T$$

$T$  est la transmittance définie par la relation :

$$T = \left( \frac{I}{I_0} \right)$$

Avec :

$I_0$  : intensité lumineuse incidente.

$I$  : intensité lumineuse transmise.

La loi de Beer-Lambert, indique que pour une longueur d'onde  $\lambda$ , l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique (épaisseur de la solution traversé par la lumière).

$$A_\lambda = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \lambda \ell c$$

$A_\lambda$  : Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde  $\lambda$  (sans unité).

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction molaire, il dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  et de la nature chimique de l'entier ( $\mathbf{L.mol^{-1}.cm^{-1}}$ ).

$\ell$  : longueur de trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (**cm**).

C : concentration de la substance absorbante (mol/L).

Selon la loi de Beer-Lambert, L'absorbance est additive (mais non transmittance). Ainsi, pour une solution contenant plusieurs substances absorbantes, l'absorbance de la solution est la somme de leurs absorbances.

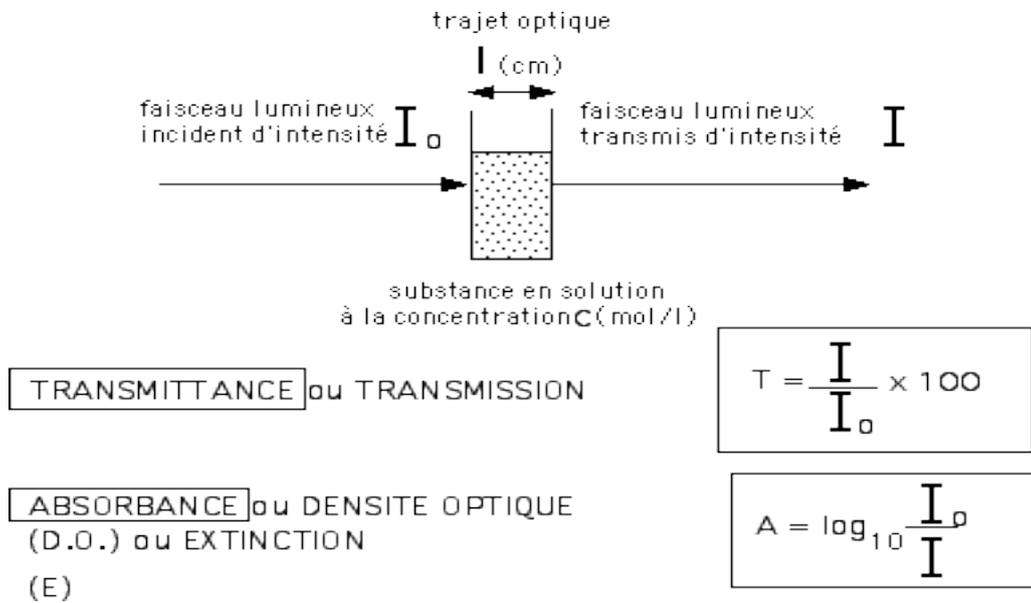


Figure.III-3. Schéma de principe de la loi de Beer-Lambert.

➤ **Appareillage.**

Dans notre étude on a utilisé un spectrophotomètre UV/visible de type « Perkin Elmer UV/VIS Spectromètre Lambda 25 » (Figure III-4).



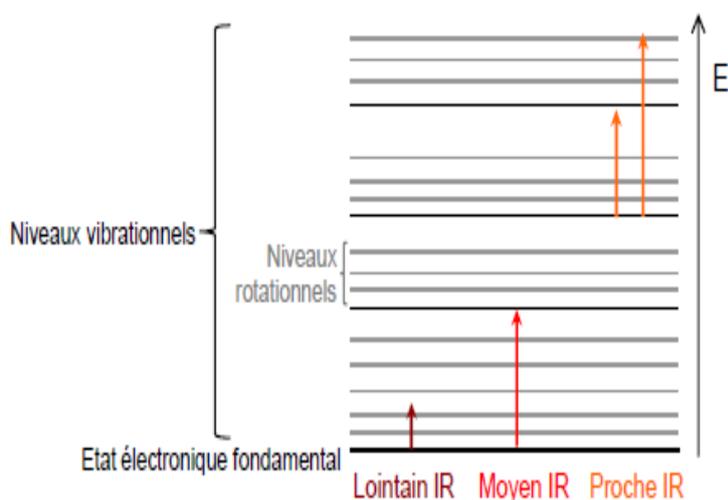
Figure III-4. Appareil de l'UV-Visible.

### III-I-2-Spectroscopie Infrarouge (IR).

#### ➤ Définition.

L'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge dans les solides inorganiques, permet d'identifier certains groupements ainsi donne des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques, la comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient.

La région infrarouge se divise en trois parties : **le proche IR (15600- 4000cm<sup>-1</sup>)**, **le moyen (4000- 400cm<sup>-1</sup>)** et **l'IR lointain (400- 40cm<sup>-1</sup>)**. Chacune de ses trois parties nécessite l'usage de sources, systèmes de détection et diviseurs de faisceaux spécifiques.



**Figure.III-5.**Diagramme d'énergie d'une molécule avec les différentes transitions possibles dans le domaine de l'infrarouge.

#### ➤ Principe.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise. Le domaine infrarouge entre **4000 cm<sup>-1</sup>** et **400 cm<sup>-1</sup>** (**2.5 – 25 μm**) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le

matériau absorbe et les intensités de l'absorption. Le faisceau infrarouge provenant de la source **A** est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

### ➤ **Appareillage.**

L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier FTIR-8400S de type SGIMADZU dans le domaine de longueurs d'ondes compris entre 4000- 400cm<sup>-1</sup>(**Figure. III-6**)



**Figure. III-6.** Appareil de spectroscopie IR.

### **III-I-3- Diffraction des rayons X (DRX).**

#### ➤ **Définition.**

La diffractométrie des rayons X (XRD ou XRPD pour X-Ray Powder Diffraction) est une technique de base permettant de déterminer la structure des cristaux et des poudres.

L'échantillon est une poudre homogène isotrope, ou bien un solide composé de minuscules cristaux soudés entre eux. La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des

rayons X, les électrons diffractent ces rayons X comme décrit par l'équation de Bragg [2-3]. Les rayons X sont diffractés selon un angle de déviation  $2\theta$ . On enregistre l'intensité détectée ; la courbe obtenue s'appelle le «diffractogramme».

Dans l'industrie pharmaceutique, la XRD est utilisée pour étudier les cristaux des molécules nouvellement découvertes. Elle permet ainsi de vérifier si l'on n'est en présence de polymorphisme.

### ➤ Analyse par DRX.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre est une méthode commode pour identifier, différencier les diverses phases d'un mélange et déterminer leur domaine d'existence. La préparation des échantillons semble être un des paramètres essentiels à l'obtention des résultats reproductibles et de bonnes qualités, car les trois informations principales obtenues à partir des données de diffraction sont influencées par l'échantillon [4-5] :

- La position des raies.
- L'intensité des raies.
- La forme des raies.

### ➤ Principe d'obtention des spectres.

La poudre, constituée d'une infinité de grains (cristallites), est bombardée par un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde connue produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fente Soller) et de fenêtre située avant et après l'échantillon. Ce dernier est placé sur un porte échantillon qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires (hkl).

Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans donnant lieu à la fin à une diffraction, c'est-à-dire pour lesquels la relation de BRAGG est vérifiée.

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{eq : III-1})$$

$d_{hkl}$  : distance inter réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h,k,l.

$\theta$  : Angle de diffraction.

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

Un détecteur mesure l'intensité de rayonnement (X) diffracté dans certaines directions.

Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence ( $\theta$ ), l'angle mesuré par le déplacement de compteur sera donc ( $2\theta$ ). Un

diaphragme à couteau permet d'éliminer l'effet parasite de faisceau incident dans les petits angles ( $2\theta < 10^\circ$ ) le rayon diffracté est transmis sous forme de signale qui est amplifié est enregistré sous forme d'un diagramme  $I = f(2\theta)$ .

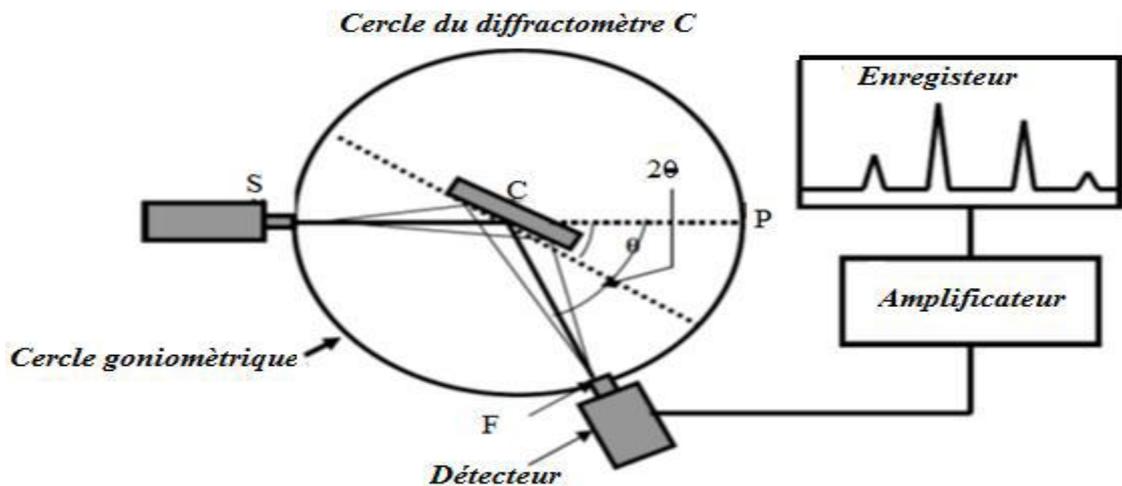


Figure.III-7.Schéma d'un diffractomètre.

➤ **L'Indice de cristallinité par Diffraction aux Rayons X (DRX).**

Cette technique d'analyse est basée sur la capacité des solides à diffracter des rayons X (si ordre des atomes est suffisant), permettant l'identification structurale des phases formées. L'indice de cristallinité est obtenu en effectuant le rapport de l'aire cristallisée sur l'aire totale :

$$\text{Indice de cristallinité(ICr)\%} = \frac{\text{Aire totale} - \text{Aire partie amorphe}}{\text{Aire totale}} * 100$$

➤ **Appareillage.**

L'appareil utilisé est un diffractomètre en poudre (D8 Advance Bruker) au sein du laboratoire des rayons X de l'université de Biskra (**Figure III.8**). En utilisant le rayonnement  $K\alpha$  d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale à  $1.54056 \text{ \AA}$  et il fonctionne sous une tension de 40 KV et un courant de 40 mA. Les profils des raies seront mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de  $0.02^\circ$  pendant un temps de comptage de 2 secondes sur un domaine angulaire compris entre  $10^\circ$ -  $90^\circ$ .



Figure III-8. Diffractomètre des rayons X.

#### III-I-4- Granulométrie LASER.

➤ **Définition.**

La granulométrie laser c'est une technique qui permet la mesure de la taille des particules, ou plus exactement de leurs diamètres.

La granulométrie laser permet la mesure de tailles comprises entre 0,05 et 900 $\mu\text{m}$ , elle convient donc particulièrement aux suspensions de polymères, à tout type de poudres [6].

➤ **Principe.**

La granulométrie laser repose sur l'interaction entre un ensemble de particules et un rayonnement incident. Les particules passent à travers un rayon laser fixe. Chaque particule diffracte la lumière selon un angle qui est fonction de sa taille. La lumière diffractée est recueillie par un détecteur. L'image de diffraction obtenue est transformée en utilisant un modèle optique et une procédure mathématique appropriés (théorie de Mie ou théorie de Fraunhofer). Le résultat, illustré sous forme de courbe semi-logarithmique, est une distribution de particules en volume (diamètre d'une sphère de volume équivalent) [7].

➤ **Appareillage.**

L'appareil utilisé est un granulomètre laser Malvern- Mater sizer 2000/3000, permet de mesurer la taille des particules de 20 nm à 2 mm de diamètre qui sont préalablement dispersées dans un milieu liquide, au moyen d'ultrasons et d'agents dispersants si cela

s'avère nécessaire. L'appareil est d'exploitation facile et donne des résultats rapides et reproductibles (**Figure.III-9**).



**Figure.III-9.** Granulomètre Laser (Malvern Master sizer 2000/3000).

### III-II- Matériaux.

#### III-II-1- Le pétiole dattier.

Le rachis, ou pétiole, est semi-cylindrique, plus ou moins ailé, et porte les épines, et encore les folioles. Le pétiole est dur et relativement rigide [8].



**Figure.III-10.** Partie d'un pétiole.

## III-II-2- Les produit utilisés.

Tableau III-1- Caractéristiques des différents produits utilisés.

Produits	Caractéristiques
<p data-bbox="225 360 430 394">Acide acétique</p> 	<p data-bbox="831 360 1070 394">Formule : <math>C_2H_4O_2</math></p> <p data-bbox="831 416 1222 450">Masse molaire : 60.052 g/mol</p> <p data-bbox="831 472 1023 506">Pureté : 99.5%</p> <p data-bbox="831 528 1382 663">Solubilité : miscible avec l'eau, l'acétone, l'alcool, le benzène, le glycérol, l'éther, le tétrachlorure de carbone.</p> <p data-bbox="831 685 1398 775">L'acide acétique pur est un liquide incolore et inflammable.</p>
<p data-bbox="225 875 427 909">Formaldéhyde</p> 	<p data-bbox="831 875 1046 909">Formule : <math>CH_2O</math></p> <p data-bbox="831 931 1222 965">Masse molaire : 30.026 g/mol</p> <p data-bbox="831 987 999 1021">Pureté : 37%</p> <p data-bbox="831 1043 1366 1133">Solubilité : soluble dans l'alcool, l'éther, diéthylique, l'acétone, le benzène.</p> <p data-bbox="831 1155 1366 1245">Formaldéhyde est un composé organique volatil (COV) incolore, âcre et irritant.</p>
<p data-bbox="225 1420 488 1453">Hydroxyde sodium</p> 	<p data-bbox="831 1420 1054 1453">Formule : <math>NaOH</math></p> <p data-bbox="831 1476 1206 1509">Masse molaire : 39.99 g/mol</p> <p data-bbox="831 1532 1031 1565">Pureté : 98.8 %</p> <p data-bbox="831 1588 1126 1621">Solubilité : dans l'eau.</p>

### III-II-3- Les colorants.

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes.

### III-II-4-Bleu de méthylène.

#### III-II-4-1- Définition.

Le bleu de méthylène, colorant cationique, est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines [9]. Elle est choisie comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne. L'adsorption du bleu de méthylène est utilisée depuis longtemps en vue d'évaluer les performances du charbon actif avant son emploi dans une installation d'épuration des eaux. C'est une molécule qui est utilisée aussi pour tester les pouvoirs adsorbants des solides [10, 11], et pour déterminer leur surface spécifique [12].

La formule développée du bleu de méthylène est représentée dans la figure ci-dessous. (Figure III.11).

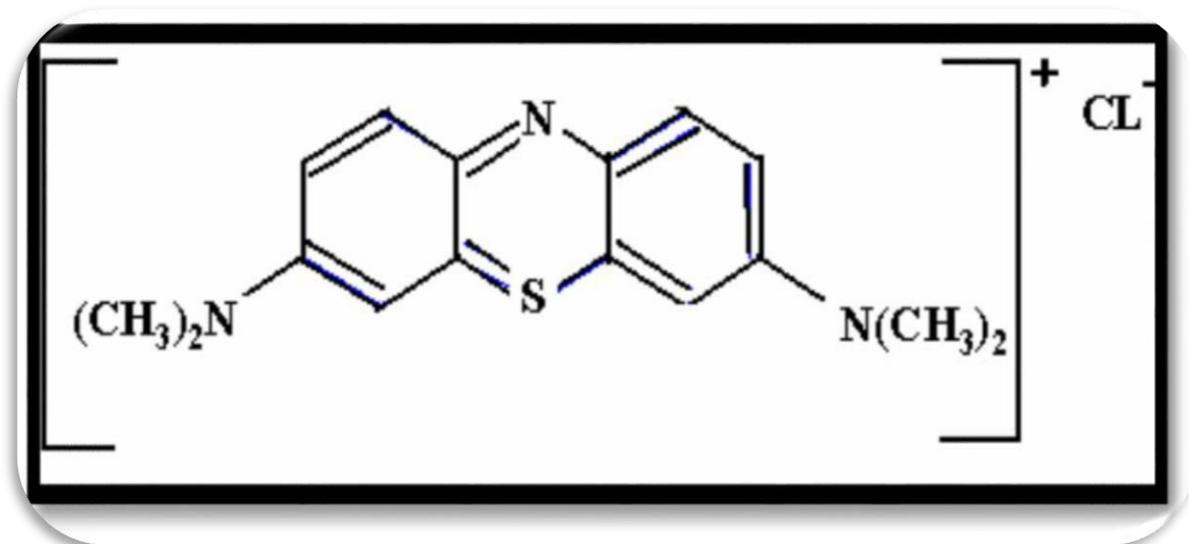


Figure-III-11-Structure chimique du bleu de méthylène.

Tableau III-2. Caractérisation de bleu de méthylène [13].

Produit	Caractéristiques
Bleu de méthylène 	Formule : $C_{16}H_{18}ClN_3S$ Masse molaire : 319,85 g/mol Nom UIPA : Chlorure de bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium T° fusion : 190°C Solubilité : dans l'eau.

### III-II-4-2- Utilisation.

C'est le plus important des **colorants basiques**.

Il est vendu en pharmacie, droguerie et utilisé dans divers domaines :

- Il sert d'indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleu tandis que réduit il est incolore.
- Il est employé comme colorant histologique. Le bleu de méthylène teint le collagène des tissus en bleu.
- Il est utilisé pour colorer le Curaçao et certaines variétés de Gin.
- En médecine, il est fréquemment utilisé comme marqueur afin de tester la perméabilité d'une structure (par exemple des trompes utérines lors d'une hystérosalpingographie), de préciser le trajet d'une fistule...
- Le bleu de méthyle est parfois utilisé pour apaiser les infections urinaires.
- Il peut servir d'antiseptique en aquariophilie.

### III-II-4-3- Danger.

Le bleu de méthylène en solution aqueuse est peu ou pas toxique, mais ne doit être en aucun cas utilisé comme colorant alimentaire. Il tache facilement la peau et les vêtements [14].

### III-III- Technique expérimentales.

#### III-II-1- Préparation et caractérisation des pétiotes

La figure ci-dessous représente les pétiotes dans leur état brut. Des quantités de matériaux ont été préparées en vue de la réalisation des essais de caractérisation et d'adsorption dans le cadre de ce travail. La préparation des pétiotes comporte 3 étapes physiques qui sont : le séchage, le broyage et finalement le tamisage.



**Figure III-12.** Pétiote à l'état brut.

### III-II-2- Séchage

Le séchage des matériaux a été réalisé au moyen de l'énergie solaire et aussi dans une étuve, entre 40 et 50°C en vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques des matériaux. Plusieurs chercheurs ont pratiqué le séchage modéré des biosorbants, notamment en utilisant l'énergie solaire.

### III-II-3- Broyage et tamisage

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire, donnant des grains de petite taille. Après on procède au tamisage



Figure III-13. Broyage et tamisage.

### III-II-4- Traitement avec le formaldéhyde (Méthylation)

A la température ambiante de  $20 \pm 2$  °C, une masse de 9g de support est mélangé avec 180 ml de formaldéhyde (HCHO) et 360ml d'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH). Le mélange est mis sous agitation pendant 6 heures. Le produit obtenu est lavé plusieurs fois, et séché à 50-60°C, jusqu'au poids constant. Le schéma général de la réaction de ce traitement est représenté comme suit [15] :



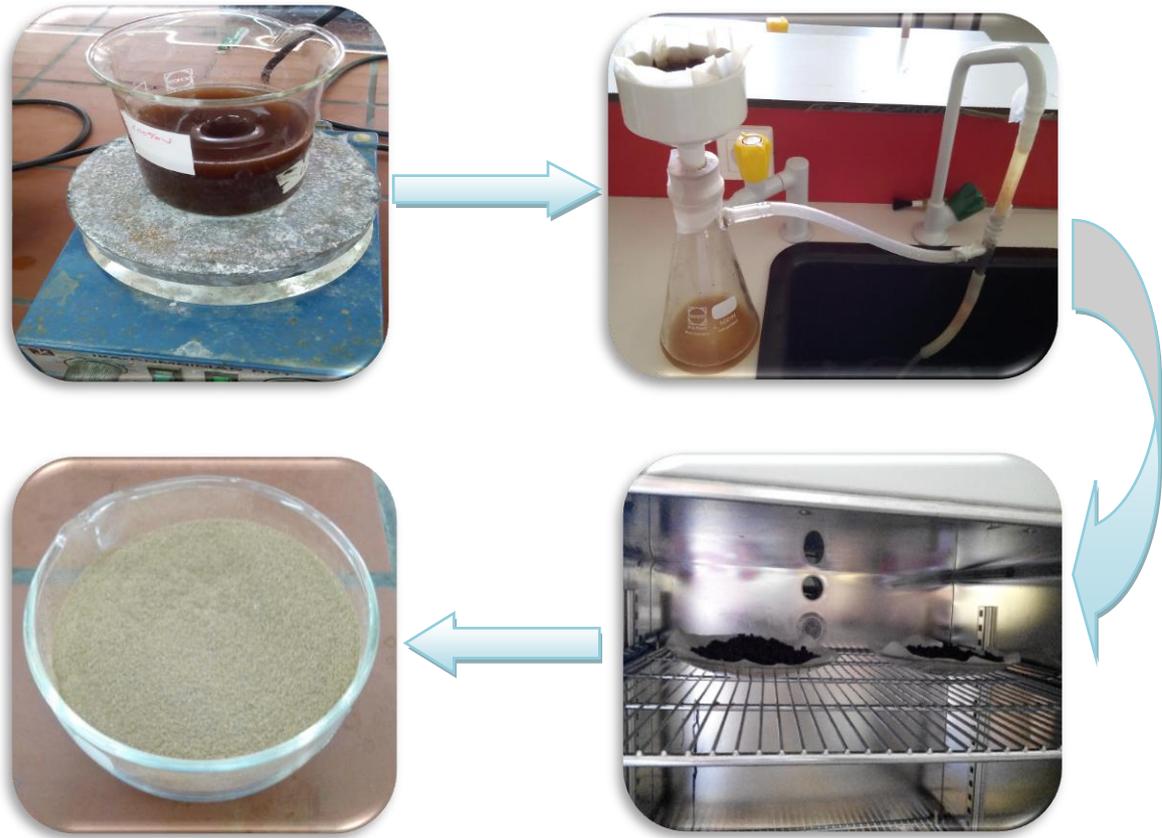


Figure III-14. Traitement avec formaldéhyde (méthylation).

**III-II-5- Test de gonflement.**

Le gonflement correspond à l'augmentation de volume d'une masse connue de biosorbant mise en contact avec de l'eau distillée. Sa détermination a été effectuée en mesurant le volume occupé dans une éprouvette de 100 ml par une masse connue de matériau sec (1g). Après avoir ajouté de l'eau distillée, la suspension a été homogénéisée et laissée au repos à la température ambiante pendant 24 heures. Le gonflement est exprimé par le rapport du volume d'échantillon hydraté à celui de l'échantillon sec.



Figure III-15. Test de gonflement.

### III-II-6- Matières sèches.

La teneur en matière sèche renseigne sur la masse réelle de matériau mise en contact avec les effluents. Ces paramètres ont été déterminés par pesée différentielle d'une quantité connue de matériau (5g), avant et après dessiccation à 105°C pendant 24 heures.

### III-II-7- Surface spécifique (Méthode de bleu de méthylène).

Le principe de cette méthode (Figure III-16) consiste à déterminer la quantité nécessaire de bleu de méthylène, pour recouvrir une couche mono moléculaire, des surfaces externe et interne des particules fines d'un solide en suspension dans l'eau. Une masse d'environ 1g d'échantillon finement broyée a été mélangée dans un bécher de 100 ml, avec 20 ml d'eau distillée pour réaliser une suspension par agitation continue pendant quelques minutes. Ensuite, cette dernière été dosée par une solution de bleu de méthylène avec une concentration massique connue (goutte à goutte), jusqu'à la persistance de l'auréole bleue claire qui entoure le dépôt central de la tache formée sur le papier filtre [16].

La surface globale est en relation directe avec le volume du bleu de méthylène ajouté. Sachant que par définition, la surface globale est proportionnelle à la masse du bleu de méthylène adsorbé par une surface  $S$  d'un matériau donné.

D'après la théorie, une molécule de BM occupe en moyenne une surface de  $120 \text{ \AA}^2$ .

Il est possible de calculer la surface massique (surface spécifique) via le nombre d'Avogadro.

La concentration multipliée par le volume de solution de BM, lui-même multiplié par le nombre d'Avogadro ( $6.022 \cdot 10^{23}$  molécule / mole), donne le nombre de molécules de BM séquestrées. Ce nombre multiplié par  $1.2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$  et divisé par la masse de substance adsorbante en solution donne la surface massique [17].

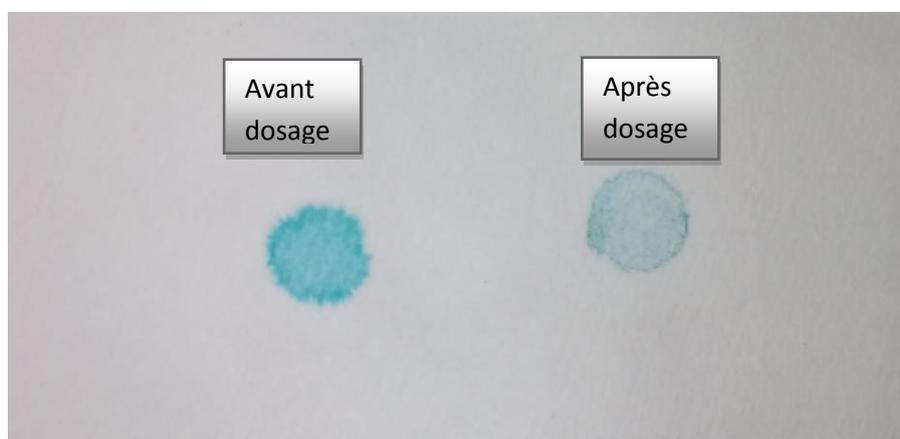
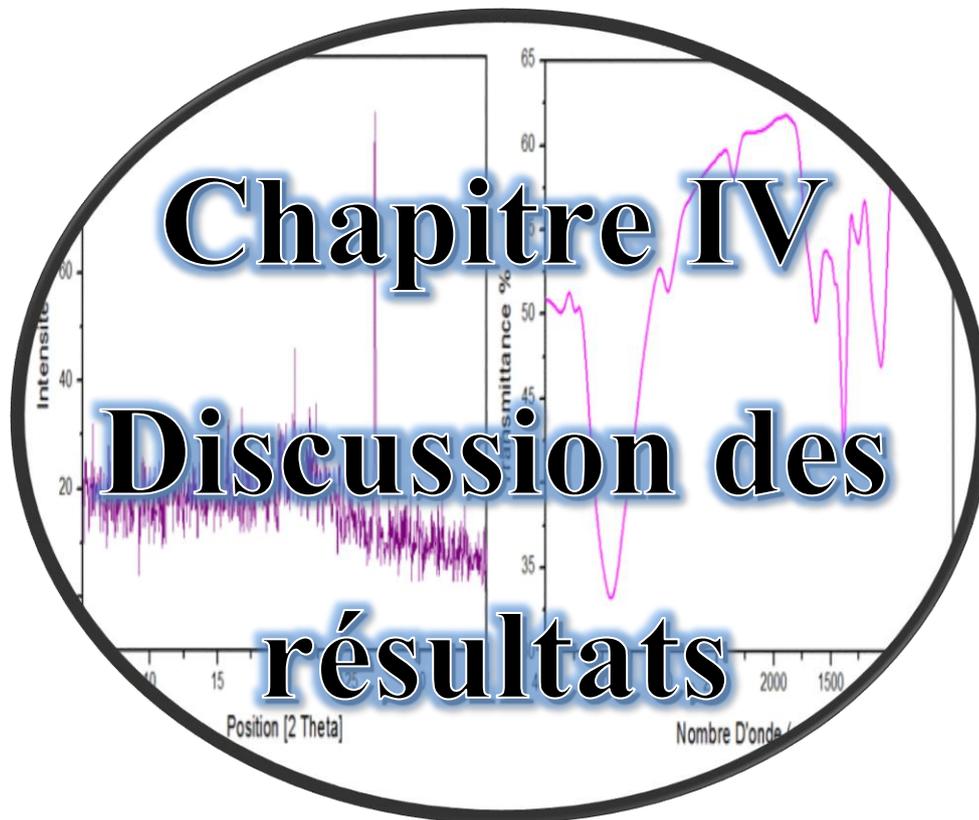


Figure III-16 : Essai au bleu de méthylène.

## Références bibliographiques

- [1] : F, Rouessac et A,Rouessac. «Analyse chimique méthodes et techniques instrumentales modernes ». Cours et exercices résolus, 5<sup>ème</sup> édition, DUNOD
- [2] : J. P. Eberhart. «Analyse structurale et chimique des matériaux ».Dunod, 1989
- [3] : Ann. W Newman and Stephen R. Byrn. «Solid-state analysis of the active pharmaceuticalingredient in drugproducts» Drug DevelopmentToday, 8, 898-905, 2003.
- [4] : R, Ouahes.Elements de radiocristallographie, 1984.
- [5] : G, Berti et R, Deihez et S, Norval et B, Perplinski et E, Tolle et J, Verollet. «Standardisation of X- ray powder diffraction methodes, mater». Scien. From., Vol. 443-444, p 31- 34,2004.
- [6] : [www.critt.fr/dbimages/document/fichier/81/Grala-site-ok.pd](http://www.critt.fr/dbimages/document/fichier/81/Grala-site-ok.pd).
- [7] : [http://analyses-surface.com/spip.php?page=moyens-Art&id\\_article=20](http://analyses-surface.com/spip.php?page=moyens-Art&id_article=20).
- [8] : Technologie du bois. «La composition chimique du bois [archive] ».Sur le site infoforets. Consulté le 26 septembre 2010.
- [9] : S, Tahiri. Traitement et valorisation des déchets solides industriels, Thèse de Doctorat. Faculté des Sciences Ain Choch, Casablanca.
- [10] : S, Barton. « The adsorption of methylene Blue by active carbon».Carbon, 25, p 243-350, 1987.
- [11] : S, Aerdizzone, G, Gabrielli, P, Lazzari.«Adsorption of methyleneblueatsolid/liquid and water/air interfaces ».Colloids Surface, 76, p 149-157, 1993.
- [12] : C, Kaewprasit, E, Hequet, N, Abidi, JP Gourlot.«Quality measurements. Application of methyleneblue adsorption to cottonfiberspecific surface area measurements». Part I. Methodology, The Journal of Cotton Sciences, 2, pp 164-173, 1998.
- [13] : F, Thevenet, O, Guaitella, J-M, Herrmann, A Rousseau, C, Guillard. «Photocatalytic degradation of acetylene over varioustitaniumdioxide-basedphotocatalysts».Appl. Catal.
- [14] : PDF createdwithFinePrintpdfFactory trial version <http://www.pdfactory.com>.
- [15] : A.B.P. Marín, et al. « Use of chemical modification to determine the binding of Cd(II), Zn(II) and Cr(III) ions by orange waste, Biochem. Eng ». J., vol. 53, 2-6 (2010).
- [16] : Arnaud .P : Cours de chimie organique, 16<sup>ème</sup> édition , Dunod,1997 .

[17] : Guivarch.Z : Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-fenton », Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de Doctorat, université.de Manne-lavallée ,2004.

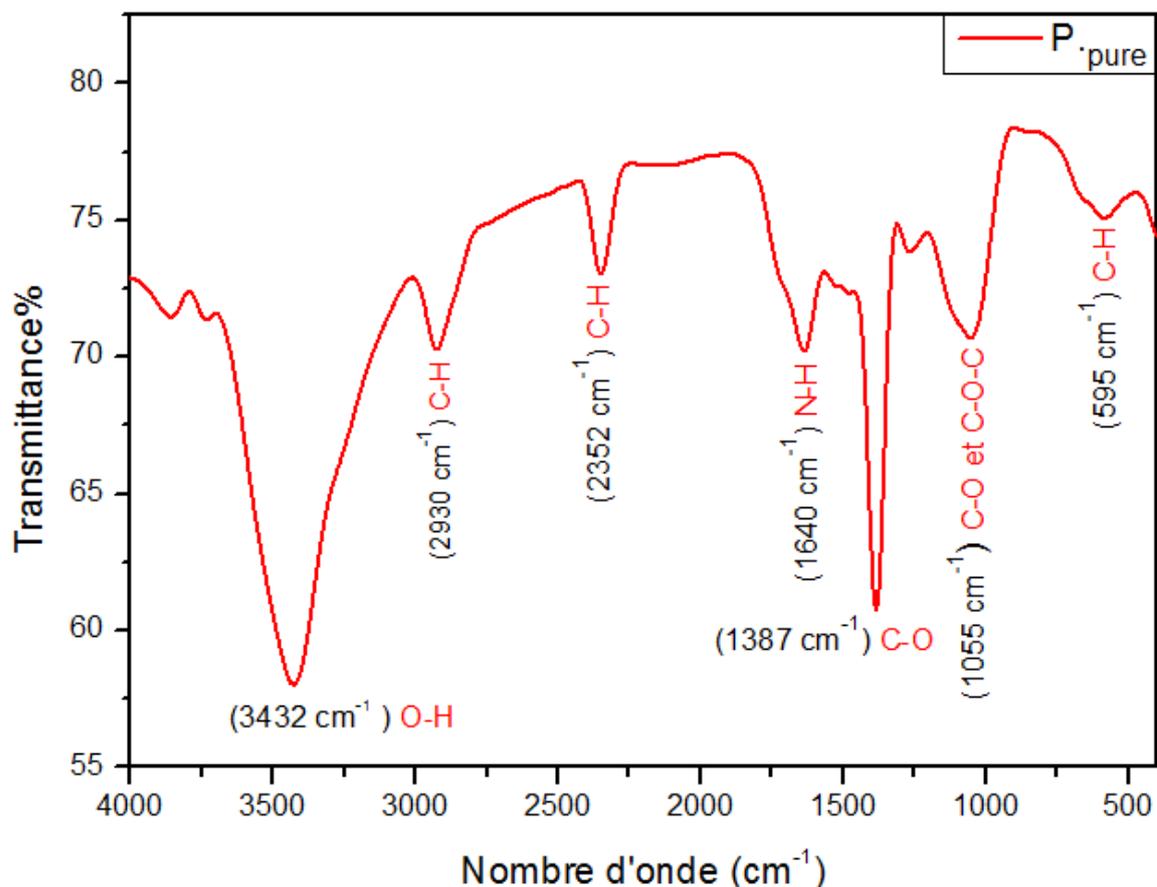


### IV-1. Caractérisation des pétioles pur et traités par FTIR.

Le spectre obtenu par analyse infrarouge (FTIR) de l'échantillon non traité (**Figure IV-1**) révèle la présence d'une large bande vers  $3432 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations d'élongation de la liaison O-H des structures aromatiques et aliphatiques de phénol, groupe de la **lignine et cellulose**. Cette bande englobe le groupement amine greffé sur la cellulose attribué à la vibration de valence symétrique de la liaison (N-H) des amines primaires qui donnent également naissance à la bande faible située à  $1640 \text{ cm}^{-1}$ .

La bande qui apparaît entre  $2930\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$  ainsi que la bande située à  $2352 \text{ cm}^{-1}$  correspondent à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison C-H de la **cellulose**.

La bande observée à  $1387 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration (C-O) des groupements méthoxy de la lignine. Le pic à  $1055 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence des liaisons C-O et C-O-C, de la cellulose. Le pic à  $595 \text{ cm}^{-1}$  et les bandes qui apparaissent à la fréquence entre  $720 - 400 \text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques du groupement C-H dans la cellulose.



**Figure IV-1.** Spectre FTIR des pétioles non traités.

A première vue, les spectres IR des pétioles pur et traités (**Figure IV-2**) ont la même allure. Le seul changement observé correspond à la diminution du pic situé à  $1640 \text{ cm}^{-1}$  attribué à la vibration de valence symétrique de la liaison (N-H) des amines primaires. Ce pic disparaît

complètement dans le cas des pétioles traités à 100% pendant 24 heures ce qui laisse à penser que la formation des amines tertiaires a lieu.

On peut conclure que les amines primaires se sont transformées en amines tertiaires, ce qui prouve que la méthylation est schématisée comme suit :

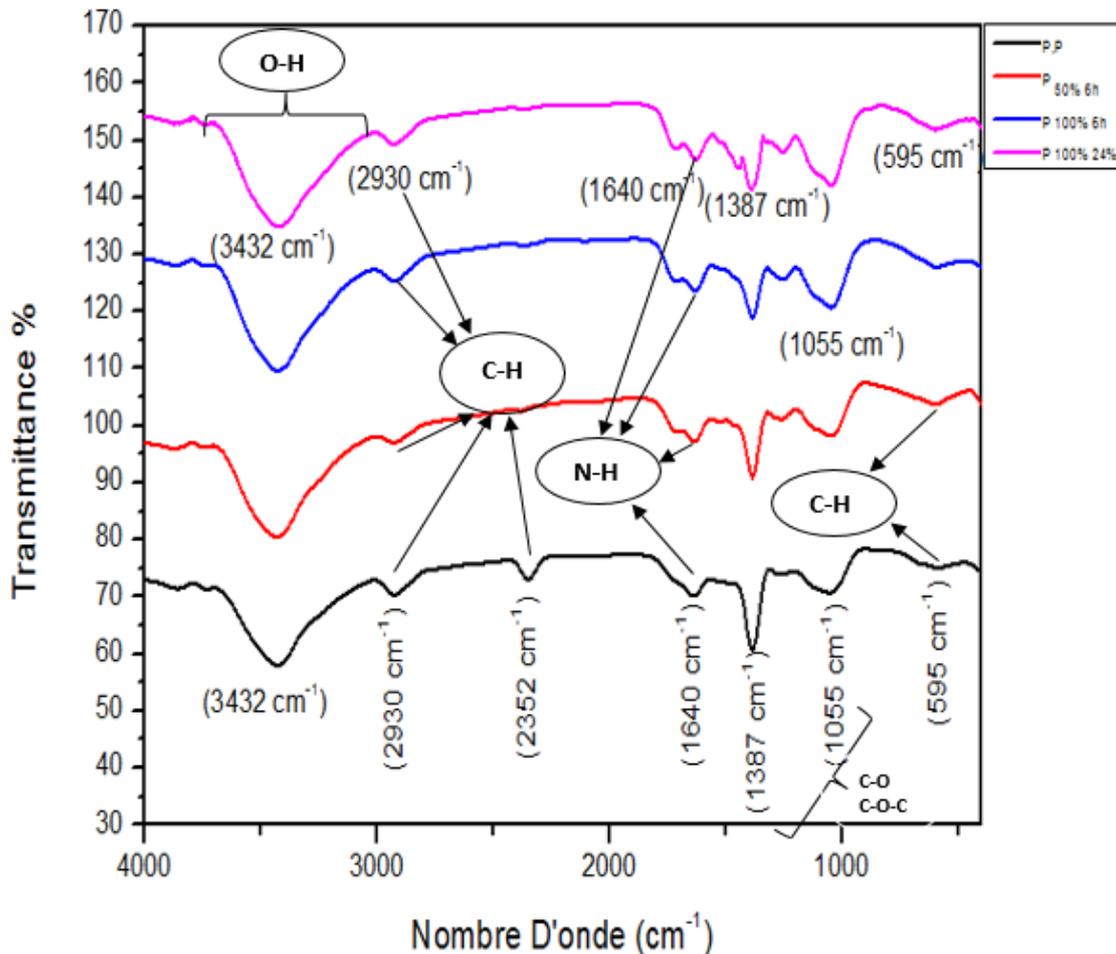
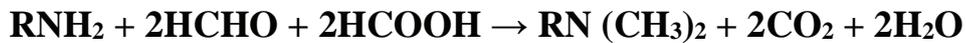


Figure IV-2. Spectres FTIR des pétioles pur et traités.

#### IV-2. Caractérisation des pétioles pur et traités par DRX.

Les courbes de diffraction des rayons X des échantillons utilisés bruts et modifiés sont représentées dans (la figure IV.3). Il apparaît que tous les échantillons présentent le modèle en DRX de la cellulose forme caractéristique de la cellulose native des matériaux lignocellulosiques [1-2].

Ces résultats révèlent une augmentation de cristallinité suite au traitement chimique qui se traduit par une amélioration de l'ordre de cristallites. Le degré de cristallinité de la cellulose est plus élevé dans les échantillons traités que dans les pétioles bruts, en raison de la réduction des hémicelluloses au cours du traitement. Ces observations sont conformes à ceux

d'Alemdar A et Sain M [3], dont les travaux ont montré que l'ordre de cristallinité augmente après les traitements chimiques. Cependant, le traitement à 100% pendant 24 heures a un effet sur l'augmentation de la cristallinité du matériau, plus élevé que celui des autres traitements.

Certes, le diffractogramme du matériau désigné par pétiole traité à 100% pendant 24h montre une structure presque similaire à celle de cellulose pure selon la fiche ASTM 00-50-2241.

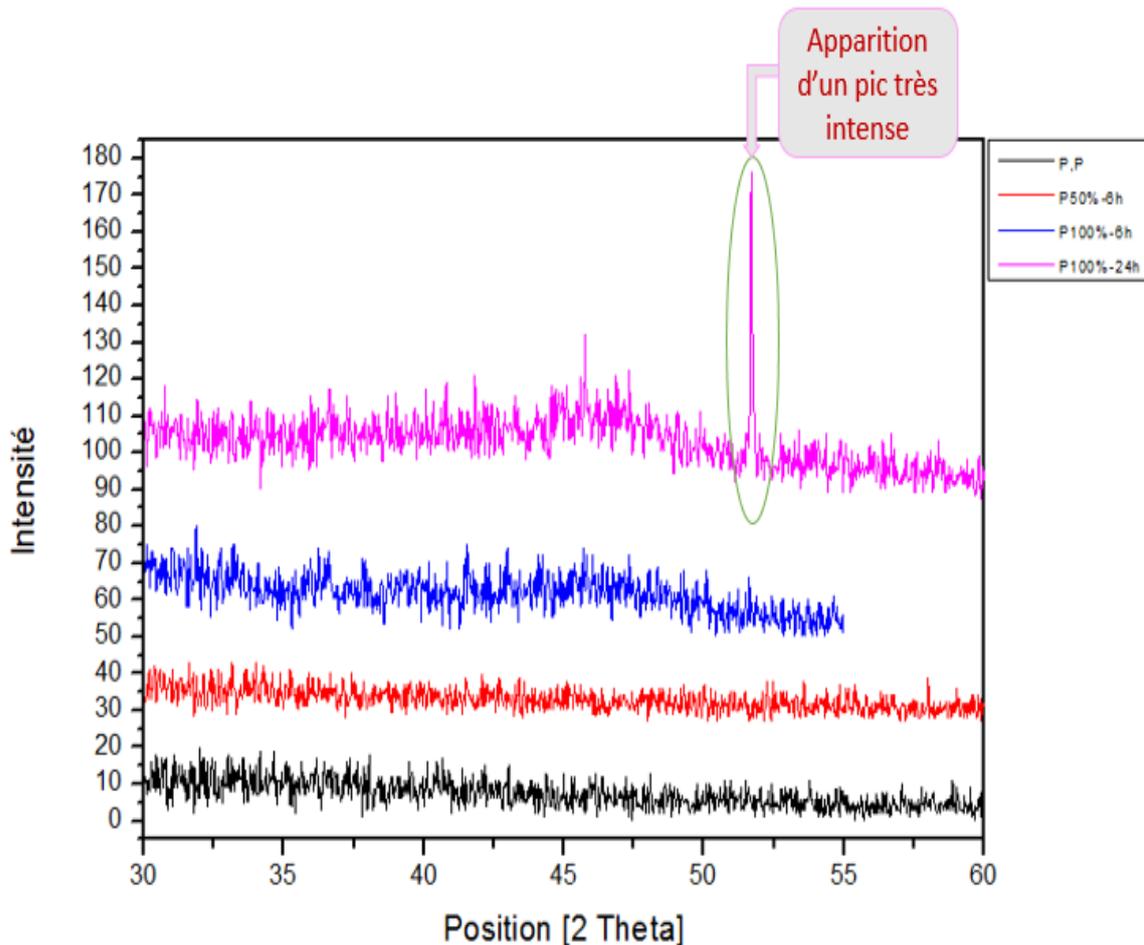


Figure IV-3. Courbes de diffraction des rayons X des pétioles pur et traités.

### IV-3. Propriétés des matériaux.

Les résultats présentés dans (le tableau IV-1), montrent que la méthylation a permis d'augmenter significativement la surface spécifique des matériaux, mais les surfaces spécifiques des matériaux restent faibles en comparaison avec les charbons actifs commerciaux. Ceci peut s'expliquer par le faible développement de la structure poreuse des pétioles utilisés comme adsorbants par rapport à celle des charbons actifs.

Il peut être constaté que le traitement par méthylation n'a pas changé dans les pourcentages de la matière sèche de matériaux.

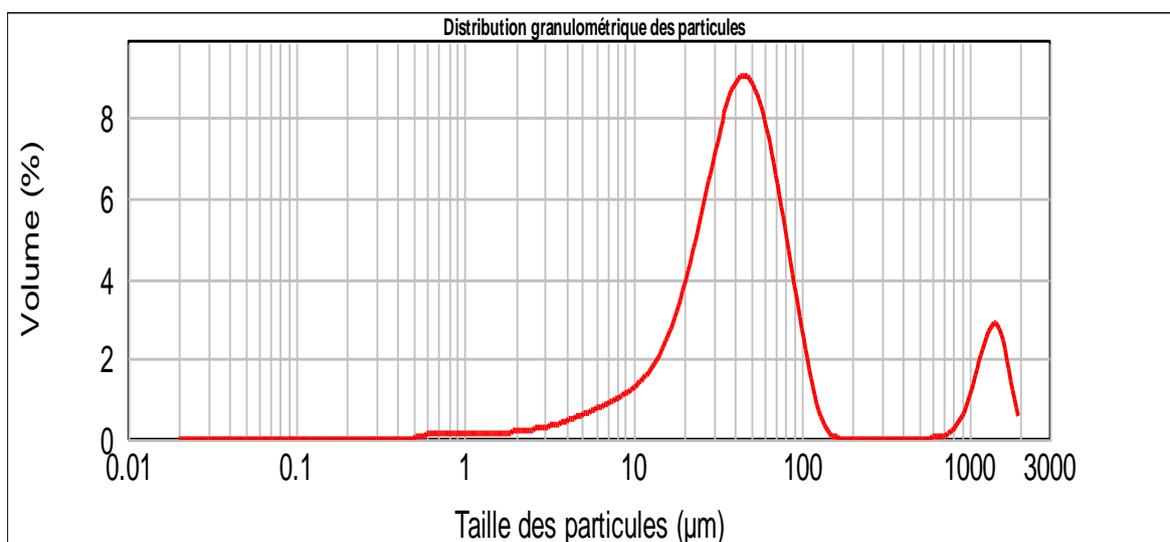
Les gonflements moyens des pétioles traité et non traité sont de 88.5%, 90 %, 75.8% et 99%.Ce phénomène peut bloquer l'utilisation de ces matériaux lors de la conduite des essais en colonne, et il peut aussi être le facteur essentiel du colmatage des filtres millipores utilisés pour la filtration, d'où l'utilisation du papier filtre durant notre étude au laboratoire.

**Tableau IV-1-** Caractérisation physico-chimique des matériaux.

	Taille µm	Matière sèche %	Gonflement %	Surface spécifique m <sup>2</sup> /g
<b>P.P</b>	50	10%	88,5%	10.83
<b>P. Traité</b> 50%- 6h		20%	90%	12.96
<b>P. Traité</b> 100%-6h		10%	75,8%	13.44
<b>P. Traité</b> 100%- 24h		15%	99%	49.2

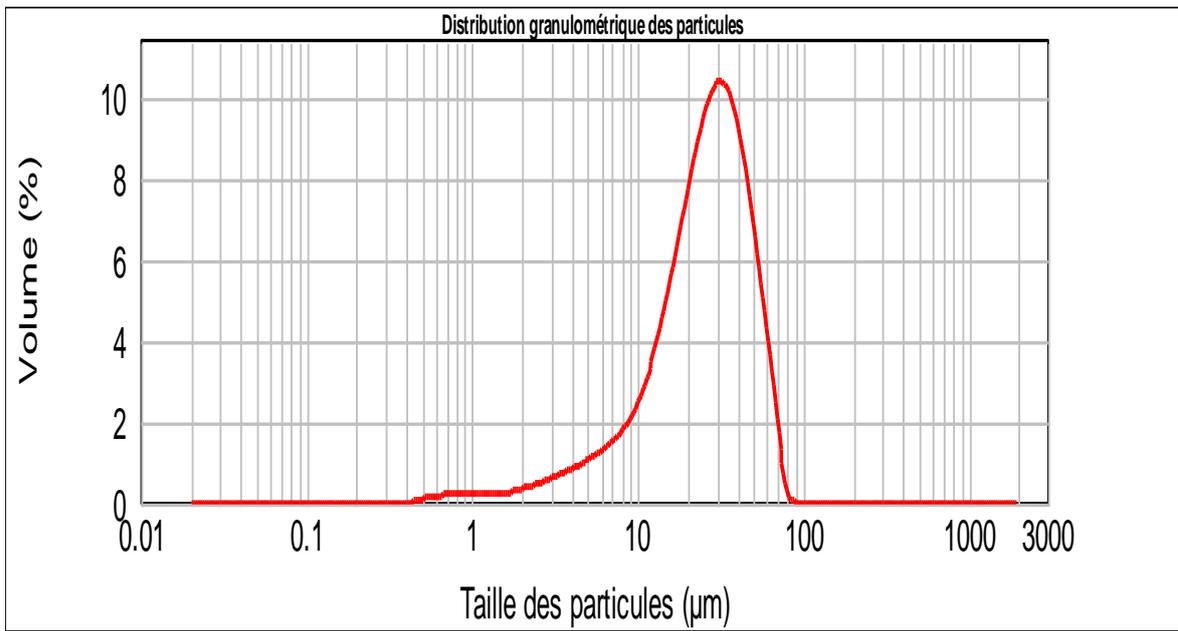
**IV-4. Distribution de taille des particules.**

L'analyse des distributions de la taille des particules est employée pour but de voir l'effet de traitement chimique. Les résultats sont mentionnés dans les figures suivantes :

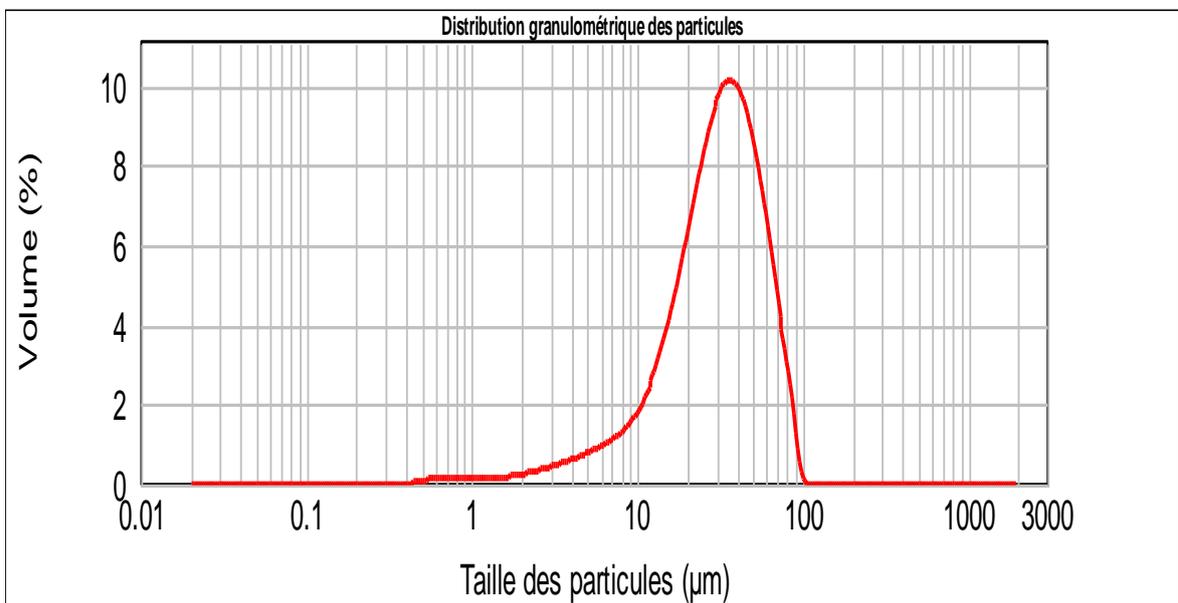


**Figure IV-4.** Distribution granulométrique des particules du pétiole pur.

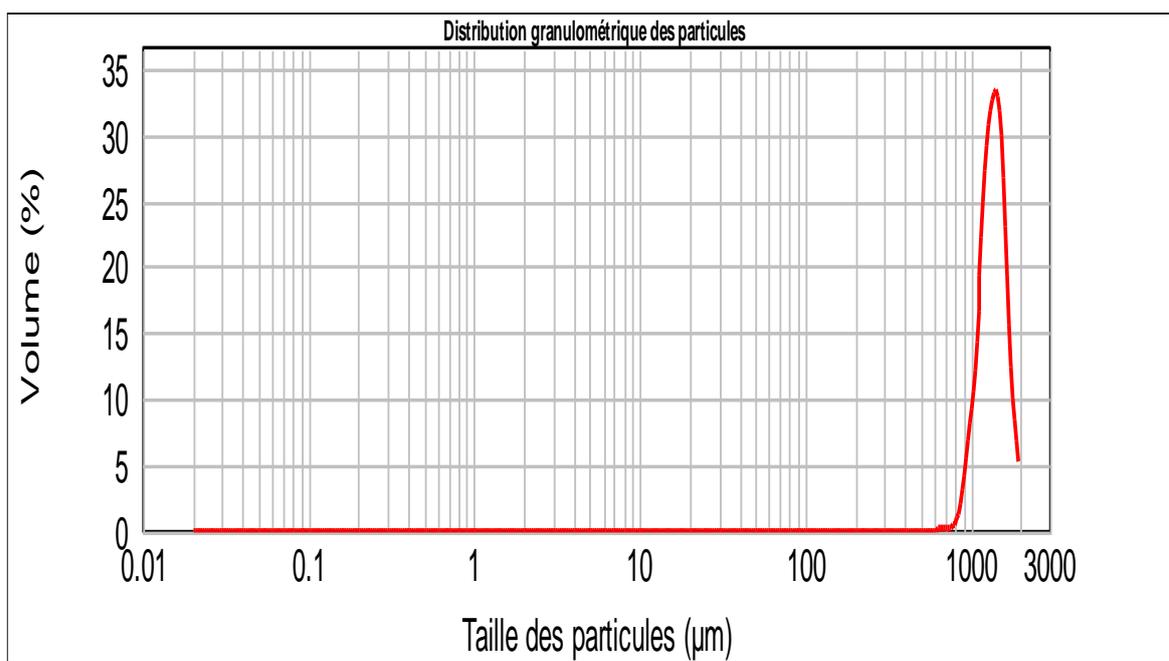
Deux modes sont observés dont le premier est pointé à 50 microns avec un volume de distribution de 9% alors que le deuxième est pointé à 2000 microns dont le volume est 2.89% (**Figure IV-4**).



**Figure IV-5.** Distribution granulométrique des particules du pétiole traité 50%-6h  
 Dans le cas des pétioles **traités** 50%-6h, on a qu'un seul mode ou le pic est pointé à 50 microns avec un volume de distribution de presque 11% (**Figure IV-5**).



**Figure IV-6.** Distribution granulométrique des particules du pétiole traité 100%-6h  
 Dans le cas des pétioles **traité** 100%-6h, on a qu'un seul mode ou le pic est pointé à 50 microns avec un volume de distribution de presque 11% (**Figure IV-6**).



**Figure IV- 7.** Distribution granulométrique des particules du pétiole traité<sub>100%-24h</sub>  
 Dans le cas des pétioles **traité** <sub>100%-24h</sub>, on a qu'un seul mode ou le pic est pointé à 2000 microns avec un volume de distribution de 33% (**Figure IV-7**).

On peut conclure que l'homogénéité des particules est observée dans le cas des pétioles traités pendant 24 heures.

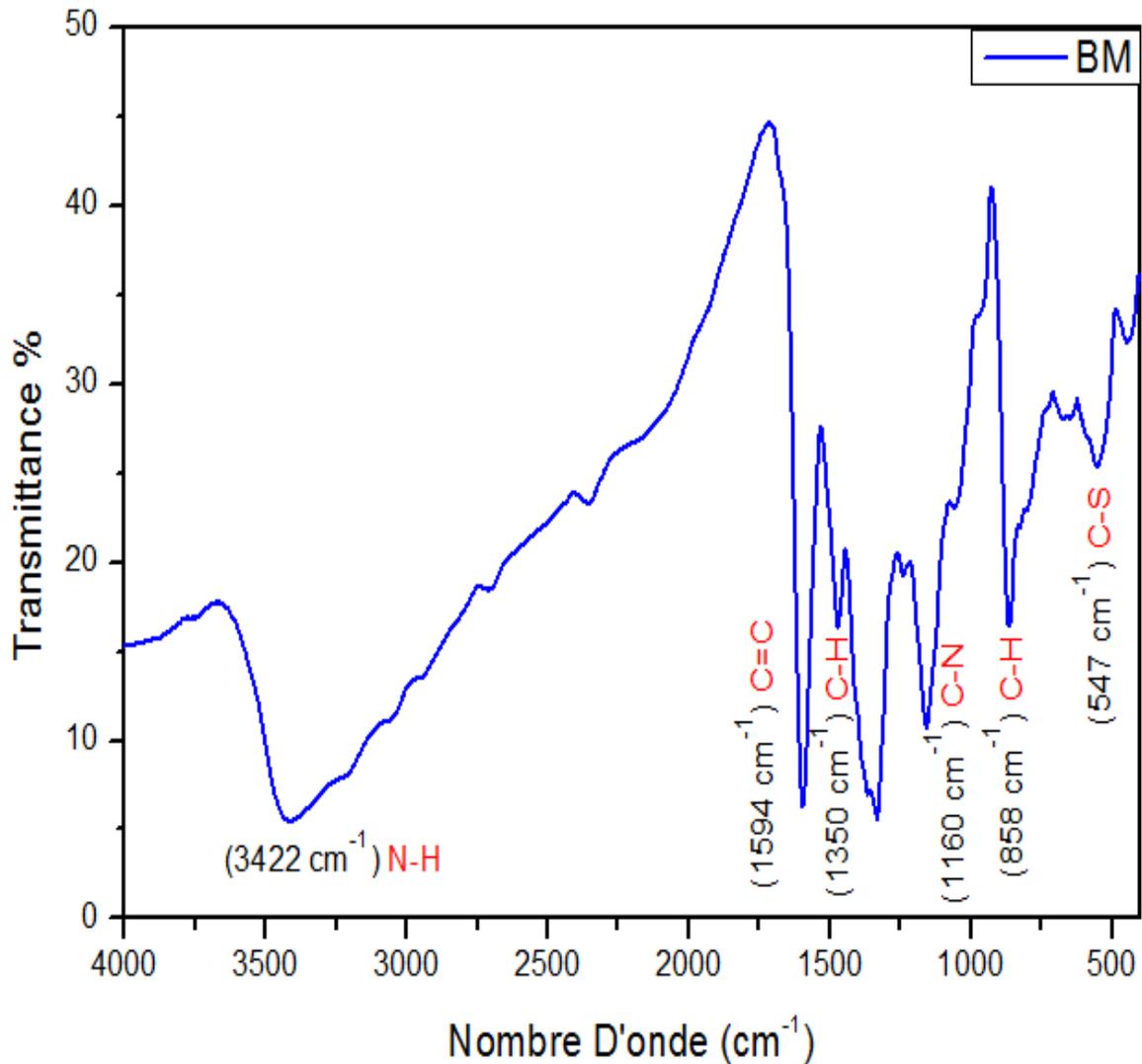
#### IV-5. Tests d'adsorption du bleu de méthylène.

##### IV-5-1. Etude qualitative.

##### IV-5-1-1. Caractérisation de BM par IR.

Le **tableau IV-2**. Ci-dessous nous fournit les fréquences calculées accompagnées de celles théoriques des bandes infrarouges du colorant bleu de méthylène (**figure IV-8**).

Fréquence(s) calculée	Fréquence théorique	$\nu$ Vibration	Groupe chimique
547	700-500	C-S	/
663	730-665	C=C	Aromatique
1594	1600-1450	C=C	Aromatique
771,5	772-665	C-N	Amine 2 <sup>aire</sup>
1160	1220-1020	C-N	Amine 2 <sup>aire</sup>
858	860-800	C-H déformation	Aromatique
1160	1175-1125	C-H	Aromatique
1350	1398-1385	C-H	CH <sub>3</sub> aliphatique
2963	2975-2950	C-H	CH <sub>2</sub> aliphatique
3422	3500-3100	N-H	Amine 2 <sup>aire</sup>



**Figure IV-8.** Spectre FTIR de bleu de méthylène.

La molécule de bleu de méthylène renseigne sur la capacité d'adsorption du charbon actif vis-à-vis des macromolécules et peut donner d'utiles informations sur l'état d'ouverture des pores.

Tous les spectres IRTF (**figures d'adsorption**) ne montrent aucune superposition de la molécule de BM sur notre matériau ce qui laisse à supposer que sa surface soit elle n'est pas poreuse ou faiblement poreuse soit que la forme cristalline créée par méthylation abrite les macro molécules de BM.

On peut supposer aussi que le temps avec lequel on a travaillé (5 minutes) n'est pas suffisant. Pour consolider notre point de vue on recourt à l'étude quantitative.

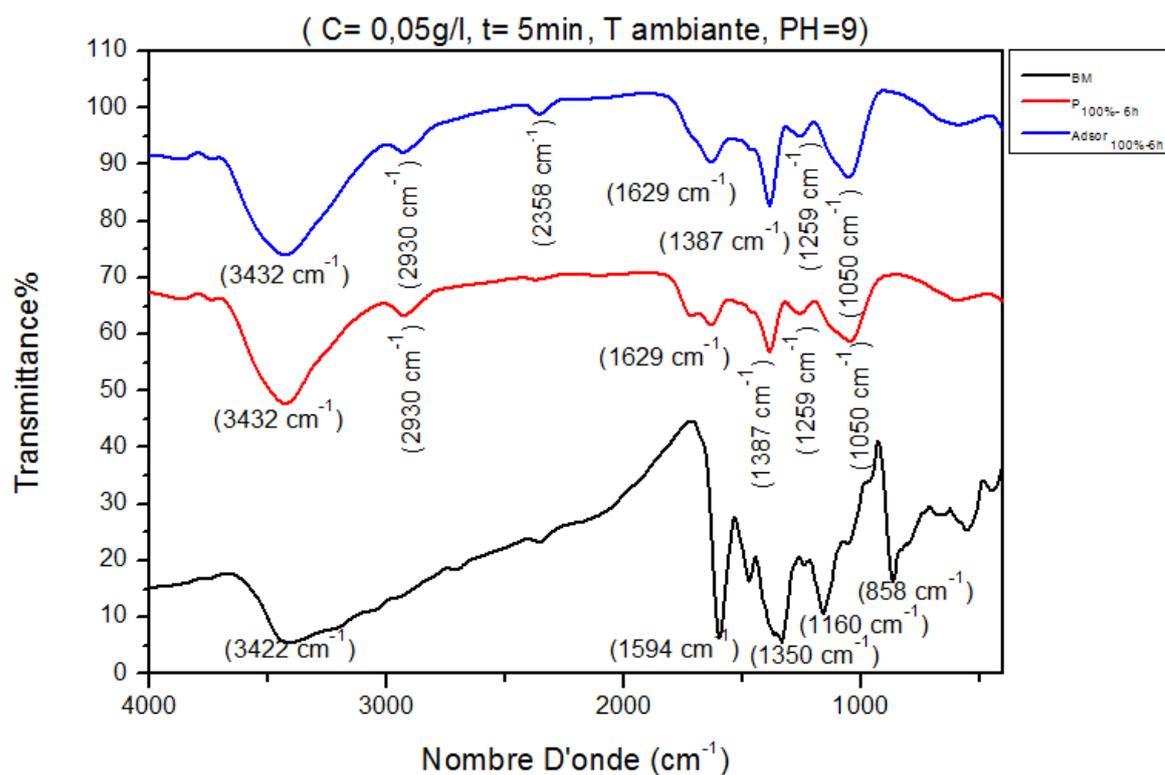


Figure IV-9. Spectre FTIR de l'adsorption de Bleu de méthylène sur les pétioles traités à 100% pendant 6h.

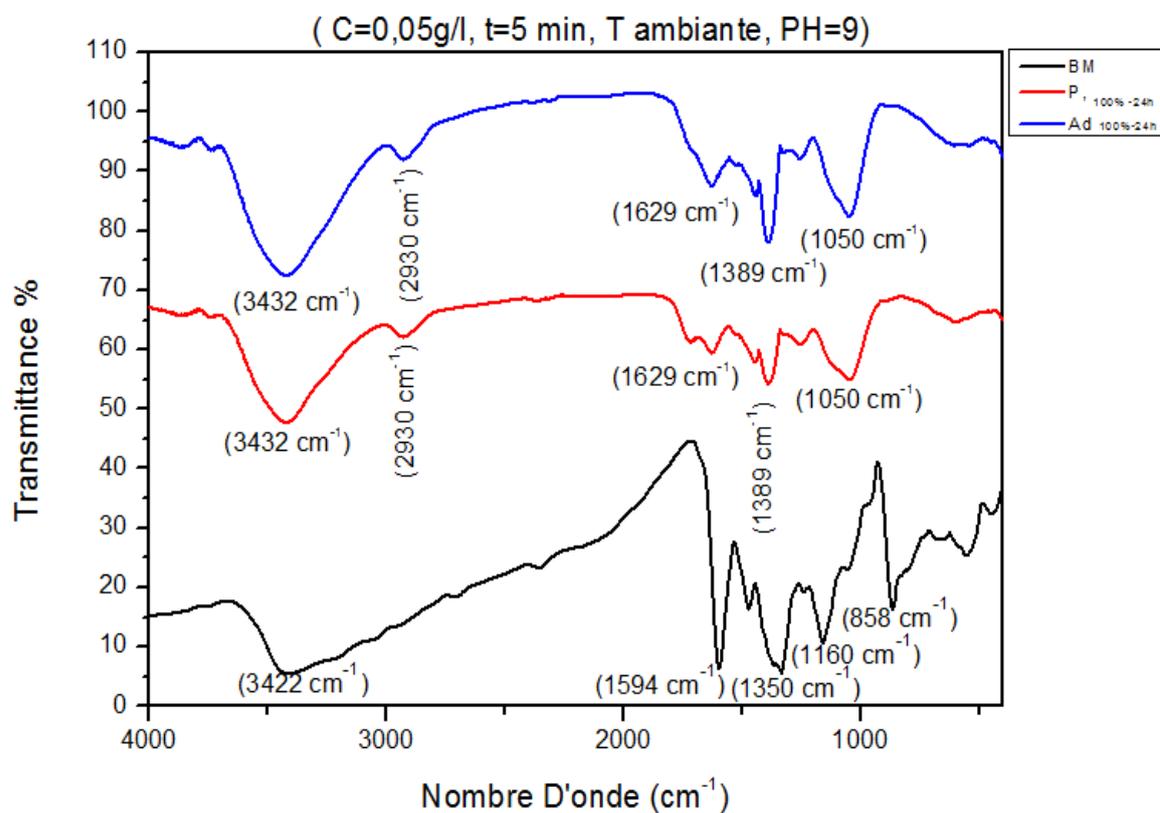


Figure IV-10. Spectre FTIR de l'adsorption de Bleu de méthylène sur les pétioles traités à 100% pendant 24h.

## IV-5-2. Etude quantitative de l'adsorption du BM sur les pétioles traités à 24h.

## IV-5-2-1. Spectre UV-Visible.

La figure IV-11 donne la valeur de  $\lambda_{\max}$  de BM.

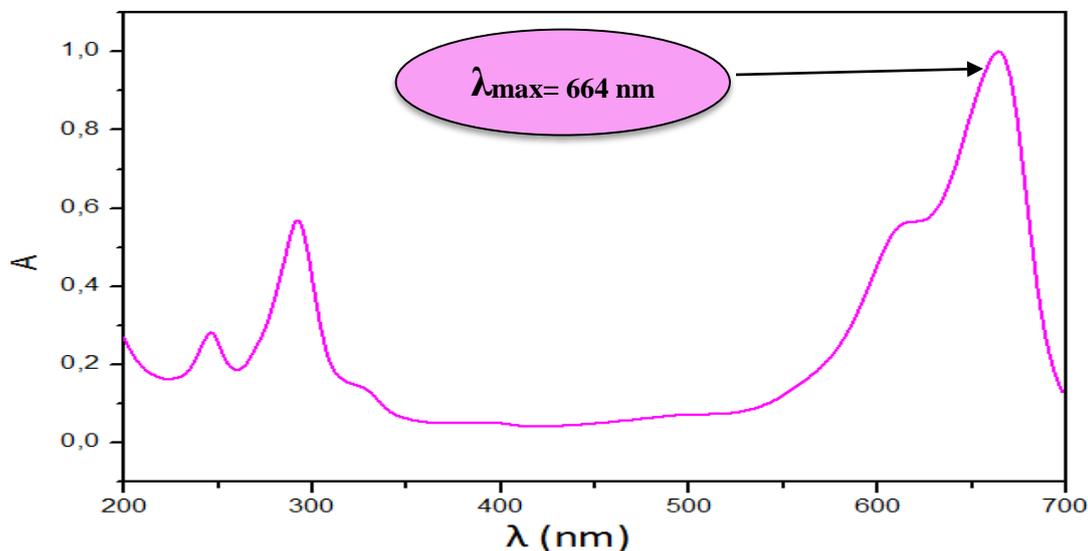


Figure IV-11- Détermination de  $\lambda_{\max}$ .

## IV-5-2-2. Courbe d'étalonnage.

La solution mère du Bleu de méthylène est préparée à partir de 0,25g dans 250ml l'eau distillée. Avant chaque série d'essais, on détermine la courbe d'étalonnage l'absorbance en fonction de la concentration en Bleu de méthylène à partir des dilutions successives de la solution mère.

La variation de l'absorbance en fonction des concentrations est représentée comme la montre (la Figure IV-12), avec  $\lambda_{\max} = 664$  nm.

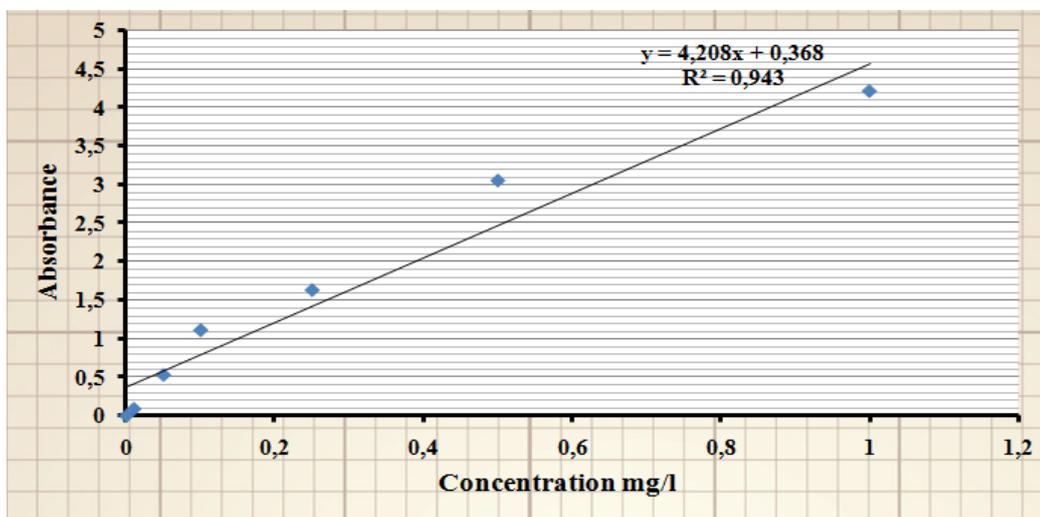
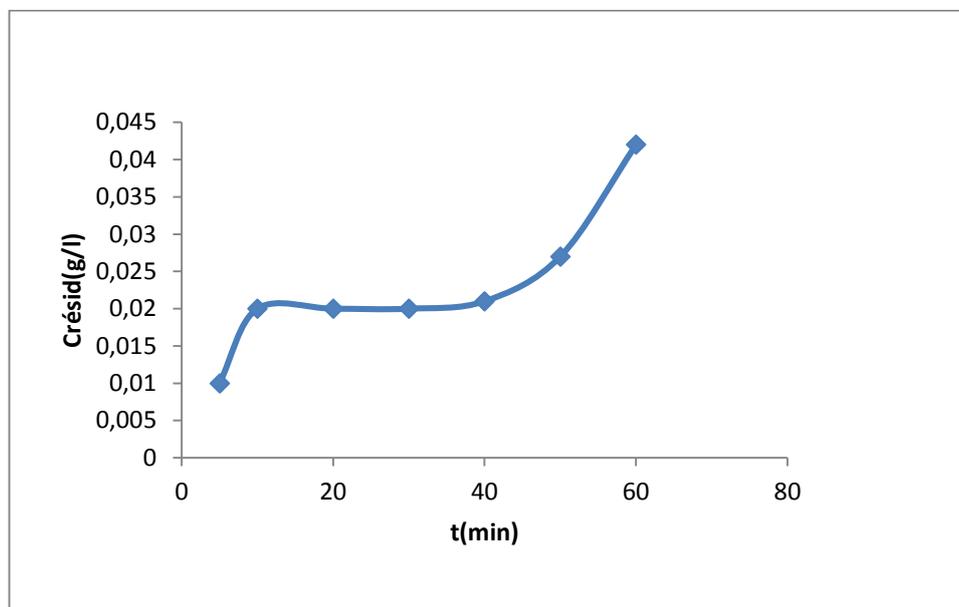


Figure IV-12. Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.

**IV-5-2-3- Mesure de temps d'équilibre.**

L'étude de la cinétique de l'élimination du BM par le matériau désigné par P-traité 100 % en milieu aqueux montre que l'équilibre est atteint au bout de 20 minutes. Au-delà de cette durée, la concentration résiduelle en BM reste constante.



**Figure IV-13.** Temps d'équilibre.

**IV-5-2-4. Effet de concentration.**

La figure IV-14 montre que toute augmentation de la concentration initiale du BM provoque une élévation sensible dans la capacité d'adsorption.

D'après la figure, le meilleur rendement a été obtenu avec le support traité à 100% pendant 24 heures.

A des faibles concentrations, le rapport entre les sites actifs de la surface et les molécules BM dans la solution est élevée et donc toutes les molécules seront retenues par le biosorbant et donc éliminées totalement de la solution. Cependant, à des concentrations élevées, la quantité de BM adsorbée par unité de masse du biosorbant, est plus importante, ce qui provoque une saturation du support et donc une quantité du BM reste libre dans la solution qui cause le faible rendement.

Donc il peut être conclu que les modifications apportées au support par méthylation sont les plus efficaces pour augmenter la rétention. Cela peut être dû au groupement fonctionnel caractérisant la structure du support.

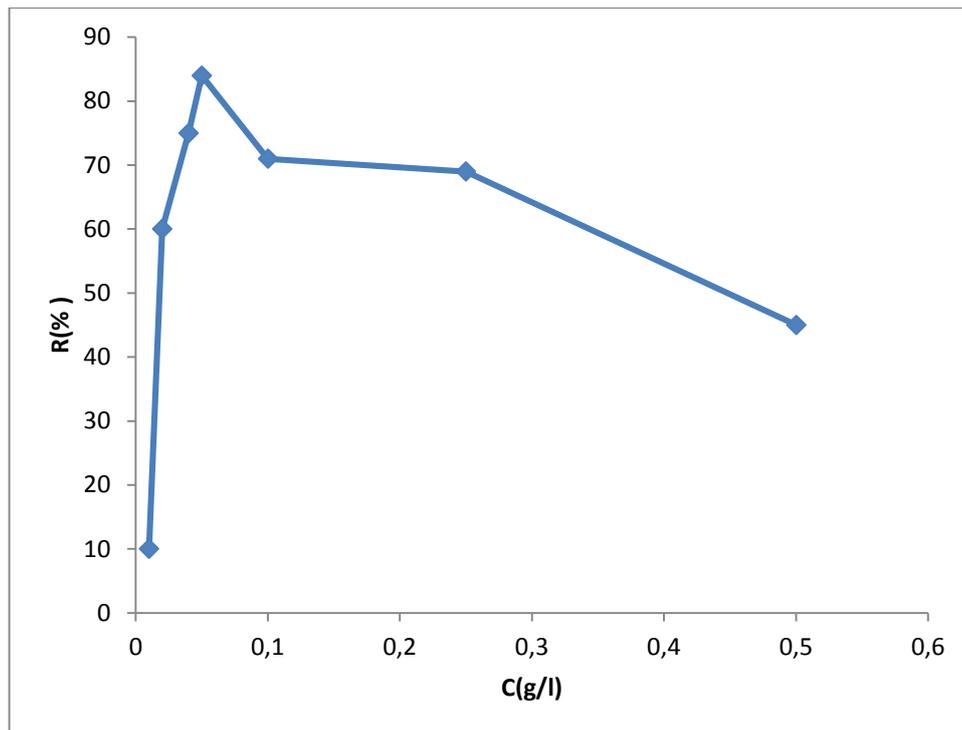


Figure IV-14. Rendement d'adsorption en fonction de la concentration initiale.

## Références bibliographiques

[1] : F.Valiron, « alimentation en eau, assainissement », Série « gestion des eaux », cours de l'école nationale des ponts et chaussées, (1989).

[2]: Deborah Chapman « Water quality assessments » E. FNSPON, (UNESCO/WHO/UNEP) 2ème edition, (1996).

[3] R. Perrin, J. P. Scharff, « chimie industrielle », Masson, Paris, (1993).

**Conclusion**



## **Conclusion générale**

La modification chimique du matériau cellulosique à base de pétioles des palmiers dattiers en état d'abandon, a permis d'améliorer l'ordre des cristallites dans la microstructure du matériau, qui se traduit par un réarrangement des trachéides longitudinales en structure uniforme poreuse et de disposition étagée, ce qui a favorisé une augmentation de la cristallinité et de la surface spécifique du matériau. Cet effet sur la microstructure du matériau modifié est d'autant plus élevé que la concentration, de l'acide utilisé dans la pré-hydrolyse, est plus forte. Nous pouvons conclure que les pétioles ainsi modifiées, peuvent être valorisées et trouver une application potentielle d'adsorption dans le domaine de la dépollution des eaux usées.

Cette étude a montré l'efficacité des pétioles étudiés, dans la rétention du Bleu de méthylène. Son plus grand potentiel d'adsorption les rend apte d'être utilisés pour éliminer d'autres familles de colorants et molécules organiques polluantes. Son abondance naturelle diminue les coûts du processus d'élimination et offre l'avantage à ce matériau d'être testé à l'échelle industrielle pour le traitement de polluants organiques persistants et toxiques issus des rejets de l'industrie textile.

**Résumé :** Les résidus lignocellulosiques peuvent être valorisés dans le traitement des eaux usées comme adsorbants propres, naturels et à faible coût. Dans la présente étude, notre démarche consiste à développer la préparation et la caractérisation par des méthodes physicochimiques, d'un matériau adsorbant, à partir des pétioles des palmiers dattiers. La préparation du matériau adsorbant comporte le tamisage, suivi d'un traitement chimique à avec le formaldéhyde. La modification chimique, qui sert à améliorer la capacité d'adsorption du matériau, est vérifiée à l'aide de moyens d'analyse : l'Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR), la Diffraction des Rayons X (DRX) et la mesure des surfaces spécifiques. La modification chimique du matériau lignocellulosique a causé l'apparition d'une nouvelle microstructure, particulièrement dans le cas de la méthylation à 100% pendant 24heures en faveur d'accroitre sa capacité potentielle d'adsorption.

**Mots clés :** Pétioles, capacité d'adsorption, méthylation, caractérisation.

**Abstract :** Lignocellulosic residues can be valued in the treatment of wastewater as clean, natural and low cost adsorbents. In the present study, our approach consists in developing the preparation and the characterization by physicochemical methods, of an adsorbent material, from the petioles of date palms. The preparation of the adsorbent material includes sieving, followed by chemical treatment with formaldehyde. The chemical modification, which serves to improve the adsorption capacity of the material, is verified using means of analysis : the Fourier Transform Infra Red (FTIR), the X-Ray Diffraction (XRD) and the measurement of specific surfaces. The chemical modification of the lignocellulosic material has caused the appearance of a new microstructure, particularly in the case of 100% methylation for 24 hours in order to increase its potential adsorption capacity.

**Key words :** Petioles, adsorption capacity, methylation, characterization.