



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

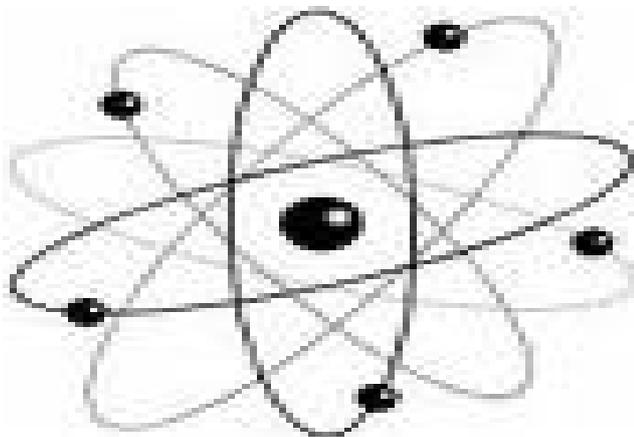


Département des Sciences de la Matière

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie pharmaceutique



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

Mise en Valeur des Peaux De Banane

Présenté par :

AGGOUN MAROUA

Devant le Jury :

Benakcha Rachid

Boukraa Aissam

Djail Kamal

Maître de conférences, Univ. Biskra

Maître assistant, Univ. Biskra

Maître assistant, Univ. Biskra

Président

Rapporteur

Examineur

2017-2018

Remerciements

Mes remerciements avant chaque chose à mon dieu pour la santé, la patience, qu'il m'a donné pendant la durée d'étude entière aussi dans ma vie.

J'adresse mes remerciements à mon promoteur Monsieur Boukraa Aïssam , qui m'a honoré en acceptant de diriger ce travail, pour ses encouragements, ses conseils, sa disponibilité et surtout pour sa patience .

Je voudrais également exprimer toute ma reconnaissance aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de participer à ce jury de mémoire.

Je tiens à remercier tout le personnel du laboratoire de Chimie, l'agronomie et du centre DRX de l'université Mohamed Khider de Biskra pour l'aide matériel qu'ils ont mis à ma disposition, pour mener à bien ce travail de recherche.

A tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation et au bon déroulement de ce travail.

Enfin je veux dire merci à tous les enseignants du département de science de matière l'université de Biskra pour l'aide pendant ma formation d'étude.

Dédicace

Louange à Allah le tout puissant

Je dédie ce modeste travail

À mes chers parents

À mes sœurs et mon frère Fares

À toute ma famille.

*Et à toutes mes amies, surtout ma
meilleure et très chère amie l'unique*

D.Mohamed, aussi à G.Asma,

S.Maïssa et T.Najwa.

*Et à toute ma promotion chimie
pharmaceutique 2018.*

*À Tous ceux et celles qui m'ont aidés
et encouragés de près ou de loin.*

Sommaire

Dédicace

Remerciements

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale..... 1

Chapitre I. Bio Sorption

I-1-Introduction..... 3

I-2-Historique de la biosorption..... 3

I-3-Phénomène de sorption et biosorption..... 3

I-4-Principe de la biosorption..... 4

I-5-Sorbants conventionnels et non conventionnels..... 4

I-5-1-Matériaux conventionnels..... 4

I-5-2-Matériaux non conventionnels..... 5

I-6-Utilisation des sorbant d'origine biologique 6

I-6-1-Définition de biosorbants..... 6

I-6-2-Classification des biosorbants..... 6

I-6-2-a) Biosorbants d'origine aquatique.....	7
I-6-2-b) Déchets de l'industrie agro-alimentaire.....	10
I-6-2-c) Matériaux polysaccharides.....	10
I-7- Mécanisme de biosorption.....	12
I-8- Application industrielle de la biosorption.....	13
Références bibliographiques.....	14



Chapitre II. Phénomène d'adsorption

II-1- Introduction.....	16
II-2- Description du phénomène d'adsorption.....	16
II-3- Types d'adsorption.....	17
II-3-1- Adsorption physique: (ou physisorption).....	17
II-3-2- Adsorption chimique: (ou chimisorption).....	17
II-4- Description du mécanisme d'adsorption.....	18
II-5- Classification des isothermes d'adsorption.....	19
II-6- Modélisation des isothermes d'adsorption.....	21
II-6-1- Le modèle de Langmuir.....	21
II-6-2- Modèle de Freundlich.....	22
II-6-3- Modèle de BET.....	22
II-7- Cinétique d'adsorption.....	23
II-8- Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	24
II-8-1- La température.....	24
II-8-2- Facteurs caractérisant l'adsorbat.....	24
II-8-3- Facteurs caractérisant l'adsorbant.....	24

II-9-Domaine d'application de l'adsorption.....	25
II-10-Conclusion.....	25
Références bibliographiques.....	26



Chapitre III. Méthodes et Matériaux

III-I-Méthodes.....	28
III-I-1-Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	28
III-I-2-Spectrophotométrie UV-Visible.....	30
III-I-3-Diffraction des rayons x.....	32
III-I-4-Analyse Granulométrique.....	36
III-II-Matériaux.....	37
III-II-1-Characterisation du péricarpe des bananes.....	37
III-II-2-Préparation et caractérisation des peaux de banane.....	39
III-II-3-Méthodes de caractérisation physique.....	41
III-II-4-Produit chimique.....	42
III-II-5-Phénols.....	43
III-II-5-1-Généralité sur les phénols.....	43
III-II-5-2-Définition du phénol.....	43
III-II-5-3-Application du phénol.....	44
III-II-5-4-Toxicité des phénols.....	45
Références bibliographiques.....	46

Chapitre IV. Discussion des résultats

IV-1-Characterisation des matériaux par FTIR.....	49
IV-2-Characterisation des matériaux par DRX.....	51
IV-3-Distribution granulométrique des particules.....	52
IV-4-Propriétés des matériaux.....	53
IV-5-Tests d'adsorption.....	54
IV-5-1-Préparation des solutions	58
IV-5-2-Temps d'équilibre.....	58
IV-5-3-Comparaison de l'effet de concentration initiale sur le support brut et le support traité à 100% pendant 24 heures.....	59
Références bibliographiques.....	60
Conclusion générale.....	63
Résumé.	

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I-1	Structure du monomère de a) chitosane et b) chitine.	11
Figure I-2	Différents mécanismes de biosorption.	12
Figure II-1	Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.	16
Figure II-2	Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide 1- diffusion externe ; 2- diffusion interne (dans les pores) ; 3- migration en surface.	19
Figure II-3	Classification des isothermes.	20
Figure II-4	Les étapes de la cinétique d'adsorption.	23
Figure III-1	Schéma de principe du spectrophotomètre à transformée de Fourier.	28
Figure III-2	spectrophotomètre Infrarouge à transformée de Fourier utilisé.	29
Figure III-3	Schéma des transitions électroniques en fonction de l'énergie.	30
Figure III-4	Principe du spectrophotomètre UV-Visible.	31
Figure III-5	L'appareille de spectrophotomètre UV-visible utilisé.	32
Figure III-6	Schéma de la diffraction de Bragg.	33
Figure III-7	Schéma de principe du diffractomètre.	34
Figure III-8	Diffractomètre à rayons X de type Bruker D8 ADVANCE.	35
Figure III-9	Granulométrie laser Malvern Master sizer 2000/3000.	36
Figure III-10	Index des couleurs de 1 à 7 établi selon l'échelle de la couleur de la peau.	38
Figure III-11	Structure cellulaire de la peau de banane.	38

Figure III-12	Protocole du processus préparation des peaux de banane.	39
Figure III-13	Protocole traitement avec l'anhydride acétique (acétylation).	40
Figure III-14	Essai au bleu de méthylène.	42
Figure III-15	Molécule de phénol.	43
Figure III-16	Représentation tridimensionnelle de la molécule de phénol.	43
Figure III-17	Principales Propriétés physico-chimique du phénol.	44
Figure IV-1	Spectre FTIR des peaux de banane non traitées.	49
Figure IV-2	Spectres FTIR pour les PB-Pure, PB-Traité 50% (6h), PB-Traité 100% (6h), PB-Traité 100% (24h).	50
Figure IV-3	Diffractogrammes des rayons X réalisés dans l'intervalle 5-30° Pour les PB-Pure, PB-Traité 50% (6h), PB-Traité 100% (6h), PB-Traité 100% (24h).	51
Figure IV-4	Distribution granulométrique laser de quelque échantillon.	53
Figure IV-5	Spectre FTIR du phénol.	55
Figure IV-6	Spectres FTIR de l'adsorption du phénol sur PB-Pure, PB-traité 100% (6h), PB-traité 100% (24h).	56
Figure IV-7	Spectres FTIR de l'adsorption du phénol sur PB-Traité 100% (24h) en fonction de concentration : $C_2=0,5g/l$ $C_4=0,1g/l$ $C_7=0,025g/l$.	57
Figure IV-8	Courbe d'étalonnage du phénol à 262 nm.	58
Figure IV-9	Temps d'équilibre.	58
Figure IV-10	Variation du rendement d'adsorption en fonction de la concentration initiale.	59

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I-1	Capacité d'adsorption du CAG pour quelques colorants.	5
Tableau I-2	Matériaux non conventionnels pour la biosorption de polluants.	6
Tableau I-3	Polluants chimiques traité par des lentilles d'eau.	8
Tableau I-4	Espèces animales et végétales expérimentées en vue d'une biosorption des polluants présents dans des effluents industriels.	9
Tableau I-5	Exemples de déchets agro-industriels proposés récemment dans la littérature pour sorber des colorants et /ou métaux lourds.	10
Tableau I-6	Exemples de matériaux polysaccharides proposés récemment dans la littérature pour sorber des composés organique et /ou métaux lourds.	11
Tableau II-1	Le tableau permet une comparaison rapide entre les deux phénomènes.	18
Tableau III-1	Produits chimiques utilisés.	42
Tableau IV-1	Caractérisation physicochimique des matériaux.	54
Tableau IV-2	Assignement des bandes infrarouge du phénol.	54

Liste des abréviations

Symbole	Signification
CA	Charbons actifs
CAG	Charbon actif en grains
Q_{max}	Quantité adsorbée maximale
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier
UV	Ultra-violet
DRX	Diffraction des rayons x
BET	Brunauer, Emmett et Teller
KBr	Bromure de potassium
H₂O₂	Peroxyde d'hydrogène
MgCl₂	Chlorure de magnésium
Eq	Équation
BM	Bleu de méthylène
PBP	Peaux de la banane Pure
PB-Traité 50% (6h)	traitement avec l'acide acétique à 50% pendant 6 heures
PB-Traité 100% (6h)	traitement avec l'acide acétique à 100% pendant 6 heures
PB-Traité 100% (24h).	traitement avec l'acide acétique à 100% pendant 24 heures
Ad	Adsorption



Introduction Générale

générale

Introduction Générale

Introduction générale

L'eau est indispensable à la vie sur terre, mais elle est également essentielle au développement industriel et agricole des sociétés humaines. Ce développement accéléré s'accompagne souvent d'une pollution de l'atmosphère et des eaux qui pose un réel problème pour l'environnement. La pollution de l'eau survient lorsque des polluants sont déversés dans l'eau et en particulier les polluants minéraux qui en dégrade la qualité, ce qui rend son utilisation dangereuse et perturbe le milieu aquatique.

Ces polluants minéraux sont essentiellement les métaux lourds dotés des propriétés chimiques particulières qui leur confèrent une toxicité aussi bien vis-à-vis de l'être humain qu'à l'égard des organismes vivants du règne animal et végétal.

En effet un grand nombre de techniques de traitement des eaux usées, domestiques ou industrielles, existent. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et incluent à titre d'illustration l'adsorption, l'électrolyse, la solubilisation, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, etc.

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite en plus une régénération, constituant un facteur limitant. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles. En effet, la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc.

La présente étude s'inscrit dans cette perspective en essayant de tester des matériaux issus de déchets agro-alimentaires, particulièrement les écorces de certains fruits comme les bananes, afin d'éliminer certains polluants organiques et inorganiques, par adsorption, et aussi améliorer leur capacité de rétention par activations chimique.

Notre mémoire est réparti comme suit : Les deux premiers chapitres décrivent et définissent en détails le procédé de la bio sorption ainsi que l'origine et les propriétés physicochimiques des biosorbants utilisés dans la technique d'adsorption et les différentes modifications apportées aux matériaux (biosorbants) afin d'améliorer leurs capacités de rétention pour différents types de polluants. Ceci est suivi par une discussion de l'aspect

physicochimique des interactions entre phases aqueuse et solide, du mécanisme et de l'équilibre d'adsorption/désorption, des différentes isothermes et cinétiques décrivant ce processus.

Le troisième chapitre décrit les matériaux utilisés, leurs origines et la méthodologie expérimentale suivie pour leur préparation, ainsi que la présentation du traitement appliqué et les techniques de caractérisations physiques et chimiques afin d'identifier la nature et la surface du bio sorbant. Ce chapitre présente aussi les méthodes d'analyse utilisées.

Le quatrième chapitre est consacré à la discussion des résultats.

Une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.



Chapitre I

Bio Sorption

I-1-Introduction.

Le terme général « Biosorption » a été utilisé pour décrire la propriété des matériaux d'origine naturelle, morts ou vivants, à retenir des ions métalliques lourds ainsi que des éléments radioactifs [1].

La Biosorption fait partie des procédés biologiques qui mettent en jeu l'affinité des micro-organismes (bactéries, algues, champignons et levures) appelés aussi biomasses ou biosorbants pour les ions métalliques pour une épuration efficace des effluents industriels, à un coût économiquement acceptable [2].

I-2-Historique de la biosorption.

Bien que la capacité des micro-organismes vivants d'éliminer des métaux en solution aqueuse ait été étudiée dès les 18^{ème} et 19^{ème} siècles, c'est seulement au cours des trois dernières décennies que les microorganismes vivants ou non vivants ont été utilisés comme sorbants pour l'élimination et la récupération des matériaux à partir de solutions aqueuses. Cette technique est utilisée pour la première fois pour l'élimination et la récupération des matériaux mais actuellement, plusieurs études ont été pu mettre en évidence l'efficacité de la biosorption pour l'élimination des différents polluants organiques (colorants textiles, composés phénoliques, etc.).

Certains articles de synthèse ont rapporté que la première étude quantitative sur la biosorption des métaux a été faite par L. Hecke, qui étudie l'absorption du cuivre par des biomasses fongiques de *T. tritici*. Des études similaires ont également été rapportées par Pichler Wobler en 1922, dans lesquelles l'absorption de Cu, Ag, Ce et Hg par le charbon de maïs a été évaluée. Cette technique est testée même pour des éléments très dangereux comme l'uranium et le thorium [3].

I-3-Phénomène de sorption et biosorption.

La technologie de séparation par sorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. La sorption désigne tout processus ayant lieu à l'interface solide-liquide et conduisant à un changement de phase d'un soluté ou à la transformation du soluté. La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par différents mécanismes. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, utilisées

pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants. En effet, la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques comme le phénol contenus dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes en utilisant des matériaux naturels comme sorbants.

Le terme « bio » consiste donc en l'utilisation de matériaux d'origine biologique ; ces matériaux peuvent être utilisés soit à l'état natif ou après un traitement chimique, physique ou thermique [4].

I-4-Principe de la biosorption.

Le concept de biosorption de composés (ou éléments) chimiques est apparu à la fin des années 80 ; il repose sur les propriétés de fixation des polluants organiques ou inorganiques présents en solution par des biomasses non vivantes. Il ne faut pas confondre cette propriété avec la bioaccumulation qui se produit lorsqu'un organisme vivant, une plante par exemple, pousse sur un sol pollué et finit par absorber des composés chimiques présents dans ce sol. Les mécanismes mis en œuvre sont totalement différents. Dans le premier cas, il s'agit de phénomènes passifs alors que dans le second il s'agit d'une complexation du polluant par une molécule organique qui est ensuite stockée dans des vacuoles, compartiments cellulaires isolés de la plante ou alors métabolisé au sein de l'organisme vivant [5].

I-5-Sorbants conventionnels et non conventionnels.

Pour traiter les effluents industriels pollués (par des polluants organiques et/ou inorganiques) par le procédé de sorption, plusieurs matériaux conventionnels et non conventionnels ont été utilisés à petite et grande échelle. Hormis les sorbants conventionnellement utilisés (sorbants conventionnels), d'autres matériaux ont été testés ces dernières décennies en vue de rechercher les sorbants les plus efficaces tout en étant moins coûteux et répondant aux exigences d'un développement durable.

I-5-1-Matériaux conventionnels.

Les charbons actifs (CA) sont des matériaux couramment utilisés, depuis des siècles, dans de nombreuses applications domestiques et industrielles pour décontaminer une solution contenant des polluants ou un effluent gazeux. Il s'agit de matériaux d'origine animale ou végétale (bois, noix de coco, lignine) ayant subi des prétraitements mécaniques et thermiques très poussés. Les CA possèdent une structure très poreuse avec une surface spécifique variant entre 500 et 2000 (m²/g) [6].

Chapitre I. Bio Sorption

Ces sorbants jouent un rôle important dans différents secteurs économiques comme les industries alimentaire, pharmaceutique, chimique, pétrolière, métallurgique et automobile en raison de leur grande efficacité vis-à-vis d'une large gamme des polluants incluant les métaux lourds, les colorants, les pesticides, les dérivés aromatiques et phénoliques ou encore les odeurs [7]. Ils sont également de plus en plus utilisés dans le domaine de la catalyse. Le Tableau (I-1) présente la capacité de sorption du charbon actif en grains (CAG) exprimée en quantité adsorbée maximale (mg/g) de quelques colorants textiles.

Tableau I-1: Capacité d'adsorption du CAG pour quelques colorants.

Colorant	Q_{\max} (mg /g)
Direct Red 81	240,7
Reactive Red 5	278,0
Basic Red 46	106,0
Basic Yellow 21	860,0

I-5-2-Matériaux non conventionnels.

Dans la littérature, une multitude de matériaux appelés sorbants non conventionnels peuvent être utilisés pour dépolluer des effluents industriels. On peut classer ces matériaux en Cinq catégories. Le Tableau (I-2) montre quelques exemples de sorbants proposés récemment dans littérature pour enlever des colorants et /ou des métaux lourds initialement présents dans des solutions contaminées. Cependant, beaucoup d'autres eux ne sont pas exploitables à l'échelle industrielle pour des raisons économiques, techniques et de reproductibilité de la matière sorbante (il y a peu d'intérêt pour développer des sorbants non conventionnels au niveau industriel) mais surtout d'efficacité (faible capacité de décontamination par rapport aux CAG, manque de sélectivité, problèmes de cinétique). Ainsi, la mise au point de nouveaux systèmes sorbants, à la fois bon marché et efficaces fait encore l'objet d'un nombre considérables de recherches, comme le montrent les nombreuses publications qui paraissent chaque année. Actuellement, il y a un intérêt pour préparer des matériaux à base de polysaccharides [7].

Tableau I-2: Matériaux non conventionnels pour la biosorption de polluants.

Catégories	Exemples
Charbons actifs préparés à partir de sous-produits	Charbon de bois Déchets agricoles
Déchets agricoles ,forestiers ou industriels	Déchets agricoles Sciures de bois
Matériaux organiques synthétiques /naturels	Amidon Matériaux Polysaccharides
Matériaux minéraux/naturels	Argiles
Biosorbants	Chitine/ Chitosane Algues, Biomasse (bactéries)

I-6-Utilisation des sorbant d'origine biologique.

I-6-1-Définition de biosorbants.

Les biosorbants sont des matériaux d'origine biologique formés de squelettes organiques et constitués en grande partie par les polysaccharides. De formule brute $C_x(H_2O)_y$, les polysaccharides désignent une grande variété de polymères végétaux (amidon, cellulose, ...), initialement appelés hydrate de carbone.

I-6-2-Classification des biosorbants.

Les biosorbants peuvent être regroupés en trois catégories : les biosorbant d'origine aquatique, ceux provenant du secteur agro-industriel et les divers matériaux polysaccharides.

I-6-2-a) Biosorbants d'origine aquatique.

Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constituée à la fois d'espèces animales et végétales (bactérie, levure, champignon, algue, plantes aquatiques, etc.).

Plusieurs études ont prouvées que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités de sorption dues particulièrement à ses caractéristiques physico-chimiques [7].

Toutefois, il est préférable d'utiliser la biomasse morte, car sont alors éliminés les problèmes de toxicité, d'alimentation et de maintenance du milieu de culture [8].

+ Plantes aquatiques (Cas particulier des lentilles d'eau).

Les lemnaées, ou lentilles d'eau, possèdent la caractéristique de former des tapis plus ou moins denses à la surface de l'eau. On peut rencontrer des développements mono spécifiques, mais le plus fréquemment elles ne vivent pas isolées, mais en association avec d'autres plantes, notamment d'autres Lemnaées. Elles peuvent également être associées à d'autres macrophytes (comme par exemple des fougères aquatiques de petite taille telles Azolla filiculoides). La famille des Lemnaées comprend quatre genres: Lemna, Spirodela, Wolffia et Wolffiella.

Les lentilles d'eau constituent une source importante de nourriture pour un grand nombre d'oiseaux et de poissons d'eau douce. Elles sont aussi une source de production de bioéthanol et le bioplastiques [9].

Divers travaux de recherche ont montré l'efficacité d'utilisation des plantes aquatiques (particulièrement les lentilles d'eau) en tant qu'agent épurateur dans les procédés de traitement des eaux. Ces études ont mis en évidence la capacité des lentilles d'eau à sorber, absorber, accumuler, et éliminer divers polluants organiques (pesticides, composés phénoliques, etc.) et inorganiques (métaux lourds, radionucléides, etc.) présents dans des milieux contaminés.

Ces mêmes espèces peuvent également être utilisées dans des traitements naturels qui consistent une série d'écosystèmes aquatiques ou semi aquatiques organisés et structurés artificiellement de manière à optimiser leur capacité de rétention pour les différents paramètres de pollution.

Plusieurs travaux expérimentaux ont prouvé l'aptitude d'utilisation de l'espèce Lemna gibba en tant que plante épuratrice des eaux usées polluées, mais celle-ci a rarement été utilisée comme biosorbant dans le domaine de la dépollution des eaux. Le Tableau (I-3) présente quelques travaux de recherche d'utilisation des lentilles d'eau pour l'épuration des eaux polluées.

Chapitre I. Bio Sorption

Tableau I-3: Polluants chimiques traité par des lentilles d'eau.

Polluant	Espèce végétale	Technique utilisée
Ecarlate solophényl	L .gibba	Biosorption
Verticibacron	L .gibba	Biosorption
Hg	L.minor	Biosorption
Zn	L .gibba	Phytoremédiation
Cu, Cr	L .gibba	Phytoremédiation
Cu, Cd Hg, Pb	L.minor	Phytoremédiation
Bleu de méthylène	S.Polyrrhiza	Biosorption
Phénol	L.minor	Phytoremédiation

✚ Algues.

Les algues constituent une biomasse abondante. Plus d'un million de tonnes sont recueillies ou cultivées annuellement dans le monde. Les algues sont d'une grande disponibilité sur la plus part de la côte maritime mondiale et sont groupés en algues brunes, rouges et vertes. Les algues brunes et rouges sont presque exclusivement d'origine marine, tandis que les majorités des algues vertes proviennent des rivières ou croissent sur certains sols. Ainsi, cette biomasse est largement disponible aussi bien dans les pays développés que dans les pays en développement. La composition de la membrane cellulaire des algues joue un rôle très important dans la capacité de rétention des polluants organiques et/ou inorganiques ; pour la majorité des algues vertes, la partie extérieure des membranes est constituée par des polymères pectiques associés à la cellulose, alors que la membrane des algues bleu vertes est constituée par la pectine, la muréine et l'acide muramique ainsi que de l'acide diaminopimélique. La variabilité de la composition des membranes cellulaires

Chapitre I. Bio Sorption

des algues pourra servir comme base pour la biosorption sélective de différents polluants [10].

✚ Cellules bactériennes.

Les cellules bactériennes sont généralement cultivées ou recueillies aux niveaux des stations d'épuration ou des industries spécialisées dans la fabrication des produits fermentés. A l'instar des algues, les cellules bactériennes ont également fait l'objet de nombreuses recherches. Dans le cas de l'élimination des colorants ou des ions métalliques, les travaux recensés sont surtout focalisés sur la biodégradation de ces composés par les microorganismes tels que les champignons ou les bactéries. Il convient de noter que le processus d'élimination des colorants par des organismes vivants comporte à la fois la sorption et la dégradation [11]. Le Tableau (I-4) résume quelques travaux de recherche ayant traité de l'utilisation de diverses biomasses pour le traitement d'effluents chargés en ion métalliques et/ou colorants.

Tableau I-4: Espèces animales et végétales expérimentées en vue d'une biosorption des polluants présents dans des effluents industriels.

Nom de l'espèce	Type	Polluant testé
Bacillus firmus	Bactéries	Pb
Zoogloearamigera	Bactéries	U
Corynebacterium	Bactéries	Rouge Réactive 4
Azolla filiculoides	Plantes aquatiques	Orange Basique Bleu Acide 15
Azolla filiculoides traité par H ₂ O ₂ /MgCl ₂ Spirode la Polyrhiza	Plantes aquatiques Plantes aquatiques	Pd, Cd, Zn Bleu de Méthylène
Eckloniasp	Algue brune	Cr
Spirogyraspecies	Algue verte	Cr
Phytophora	Algue d'eau douce	Vert malachite

I-6-2-b) Déchets de l'industrie agro-alimentaire.

Les récentes décennies ont vu l'utilisation de sous-produits industriels et des déchets agricoles comme matériaux de biosorption tels que l'écorce de palétuvier pour le traitement d'effluents contenant des métaux lourds, la sciure de pin pour la sorption de colorants métalliques, le régime de palme pour l'élimination de colorants basiques, le tronc de fougère, etc. Dans beaucoup de cas, ces matériaux ont été expérimentés avec succès, en ce sens que leur capacités et vitesse de sorption ont parfois été très proches de celles des charbons actifs commerciaux. Le Tableau (I-5) montre quelques exemples de déchets agroindustriels proposés récemment dans la littérature pour sorber des colorants et /ou métaux lourds.

Tableau I-5: Exemples de déchets agro-industriels proposés récemment dans la littérature pour sorber des colorants et /ou métaux lourds.

Nom de l'espèce	Polluant testé
Ecorce de palétuvier	Rouge Direct 23
Coquille de vert coconut	Cd
Coquille d'œuf	Rouge Acide 14
Enveloppe de riz	Vert Brillant

I-6-2-C) Matériaux polysaccharides.

Le chitosane est un polysaccharide formé de copolymères, de glucosamine et du Nacétylglucosamine. Il est préparé généralement à partir de la chitine qui se trouve dans de nombreuses sources naturelles.

La chitine est présente dans la plupart des familles d'espèces vivantes et constitue le polymère de structure des cuticules de tous les arthropodes, l'endosquelette de tous les céphalopodes, et les carapaces de crustacés Figure (I-1) On peut également trouver la chitine dans la matrice extracellulaire de la plupart des champignons. Le chitosane est moins présent dans la biomasse et il est seulement observé dans quelques micro-organismes, particulièrement ceux de nature fongique. La production de la chitine est aussi

Chapitre I. Bio Sorption

abondante que celle de la cellulose. Cependant, la chitine est fabriquée presque exclusivement à partir des carapaces de crustacés (crevette, langouste et écrevisse) [12].

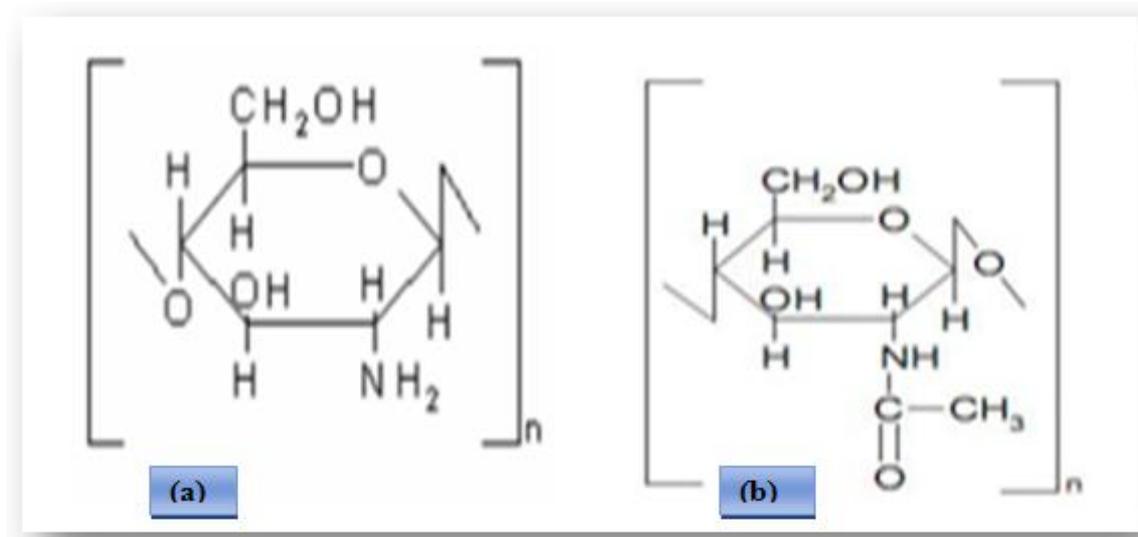


Figure I-1: Structure du monomère de **a)** chitosane et **b)** chitine.

Tableau I-6: Exemples de matériaux polysaccharides proposés récemment dans la littérature pour sorber des composés organique et /ou métaux lourds.

Matériaux utilisé	Polluant testé
Chitine	Cd
Chitine	Noir Reactive 5
Chitine	Noir Reactive 8
Chitosane g-poly	Bleu de Méthylène
Chitosane	Cu
Cyclodextrin	Phénol

I-7-Mécanisme de biosorption.

La nature exacte des différentes interactions intervenant dans le procédé de biosorption est très peu connue [13]. Une grande variété de mécanismes chimiques et physiques peut être impliquée comme l'adsorption, la précipitation, la complexation et le phénomène d'échange d'ions. La récupération d'un polluant (organique ou inorganique) en solution aqueuse par ce procédé a fait l'objet d'un grand nombre de publications. Les biosorbants utilisés présentent des compositions chimiques diverses, qui dépendent principalement de leur origine mais aussi de leur mode de préparation. Les groupes aminés ($-NH_2$), carboxyliques ($-COOH$), phosphates ($-PO_4^{3-}$) et sulfates ($-SO_4^{2-}$) constituent les principaux groupes fonctionnels qui vont intervenir au niveau de la fixation des polluants organiques ou métalliques [14].

L'affinité et la spécificité des agents biosorbants vis-à-vis des polluants vont dépendre des propriétés chimiques des sites actifs. Les processus physico-chimiques à l'interface solide/liquide, qui peuvent permettre la fixation des polluants, sont présentés sur la Figure (I-2).

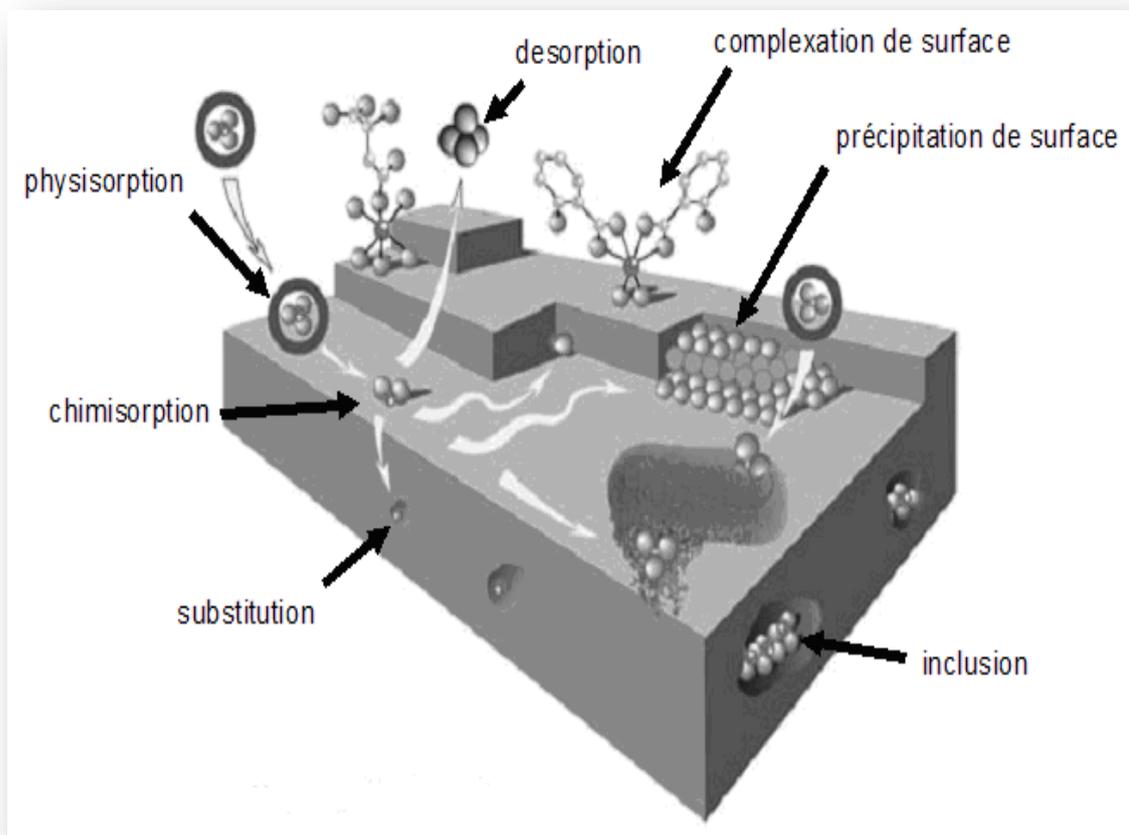


Figure I-2: Différents mécanismes de biosorption [15].

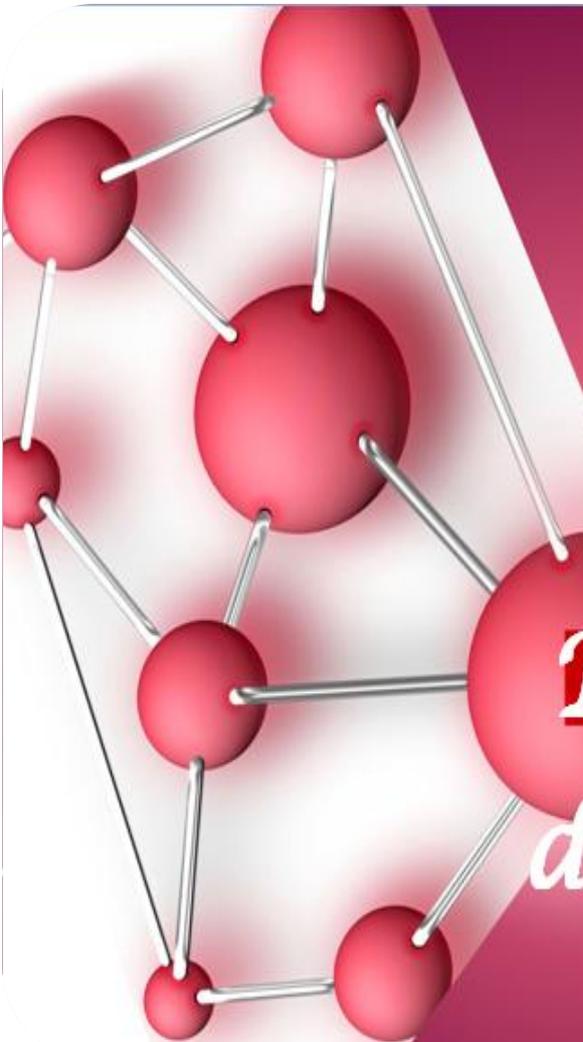
I-8-Application industrielle de la biosorption.

Des installations pilotes et quelques unités à l'échelle commerciale ont été construites à titre d'exemple aux Etats Unis et Canada au cours des années (1980 et 1990). Ces installations pilotes ont confirmé l'applicabilité de la biosorption comme une technique de récupération des métaux, en particulier dans le cas de l'uranium .Ces installations pilotes ont aidé les chercheurs se rendre compte des limites liées à l'utilisation de la bio sorption avec la biomasse microbienne in active dans une application industrielle, principalement en raison du coût et de la formulation de la biomasse en un matériau bio sorbant approprié. En outre, l'effet négatif des Co-ions dans la solution des métaux ciblés parla biomasse microbienne immobilisée, et la capacité de résistance réduite de la matière biologique, ont rendu les recyclages la réutilisation des biosorbant encore plus difficile .La bio sorption est cependant un processus avec des caractéristiques uniques. Elle peut effectivement séquestrer les métaux dissous dans des solutions très diluées avec une grande efficacité. Cette technique fait de la bio sorption un candidat idéal pour le traitement des eaux résiduaires. En outre, il a récemment été montré que dans les cas de cellules microbiennes métaboliquement actives (réacteurs biologiques), la biosorption contribue en tant que mécanisme parallèle avec d'autres mécanismes de remédiassions comme la bio précipitation et la bio réduction. Pour cette raison, la bio sorption doit toujours être prise en compte comme un procédé d'immobilisation de métal basé sur les interactions des cellules microbiennes avec les espèces métalliques solubles [16-18].

Références bibliographiques

- [1] Kadirvelu.K , Goel.J , Rajagopal.J : Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aero gel as adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 153:502–507, 2008.
- [2] Diard.P : Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de Biosorption à contre-courant, Thèse de Doctorat de l'INSA Lyon, France ,1996.
- [3] Zheng.Y, Hua.S , Wang.A : Adsorption behavior of Cu^{2+} from aqueous solutions onto starch-g-poly (acrylicacid)/sodium humate hydrogels. *Desalination*, 263:170-175, 2010.
- [4] Vieira.R , Volesky.B : Biosorption a solution to pollution, *Internat.Microbiol.* (3) :17-24, 2000.
- [5] GuptaV.K , Ali.I , SainiV.K : Defluoridation of waste waters using waste carbon slurry. *Water Res.* 41, (15): 3307-3316, 2007.
- [6] Gupta.V, Suhas.K : Application of low-cost adsorbents for dye removal-A review.*J. Environ. Manag.*, 90: 2313-2342, 2009.
- [7] Crini.G : Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal : a review. *Bioresour. Technol.*, 97: 1061-1085, 2006.
- [8] Chandra Shekar.K : Removal of metal ions using an industrial biomass with reference to environmental control. *Inter. J. Miner. Process*, 53:107-120, 1998.
- [9] Khellaf.N : Tolérance aux métaux Cd, Cu, Ni et Zn chez les lentilles d'eau Application à la phytoremédiation de Zn par l'espèce aquatique *Lemna gibba*. Thèse de Doctorat, Université de Annaba, Algérie, 150 pages, 2010.
- [10] Arami.M , LimaeeN.Y , MahmoodiN.M : Evaluation of the adsorption kinetics and equilibrium for the potential removal of acid dyes using a biosorbent. *Chem. Eng. J.*:1392-10, 2008.
- [11] Walker.M , Hansen.L , Hanna.A , Allen .J : Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomite sorbents. *Water Res.* 37: 2081–2089, 2003.
- [12] Crini.G, Peindy.N, Gimbert.F, Robert.C : Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solution by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: kinetic and equilibrium studies.*Sep. Purif. Technol.*, 53: 97-110, 2007.

- [13] Ahalya.N , RamachandraT.V , KanamadiR.D : Biosorption of heavy metals, Res. J.Chem. Environ., 7(4):63-76, 2003.
- [14] Guendouz.S , Khellaf.N , Zerdaoui.M , Ouchefoun.M : Biosorption of synthetic dyes (Direct Red 89 and Reactive Green 12) as an ecological refining step in textile effluent treatment. Environ. Sci. Pollut. Res., 20 (6): 3822-3829, 2013.
- [15] Švecová.L : Etude des propriétés adsorbants de biomasses fongiques -Application au traitement d'effluents métallifères, Thèse de Doctorat, 2007.
- [16] Volesky.B : Removal and recovery of heavy metals by biosorption, In: Volesky B., Biosorption of heavy metals Florida: CRC press: 8-43, 1990.
- [17] BrierleyJ.A : Production and application of a Bacillus-based product for use in metals.Biosorption, In: Volesky B., Biosorption of heavy metals Florida CRC press: 305-326, 1990.
- [18] GernhamG.W : The use of algae as metal biosorbents, In: Waste J; Forster C; Biosorbents for metal ions London, UK, CRC Press: 11-37, 1997.



*Chapitre
II*

*Phénomène
d'adsorption*

d'adsorption

II-1-Introduction.

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface d'un solide, et une adsorption de gaz processus dans lequel les molécules de gaz adsorbent à la surface du solide. Le terme large de sorption a été proposé en 1909 par Mc. Bain qui désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui d'absorption [1]. La technique de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes. Cependant son efficacité dépend beaucoup de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement en ce qui concerne son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc.

Les applications industrielles typiques sont la production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène), la séparation des hydrocarbures, le traitement de l'air et des eaux pour l'élimination de polluants.

II-2-Description du phénomène d'adsorption.

L'adsorption est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du fluide. Elle est traduite par une augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases. Elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores (figure II-1) [2]. On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [3].

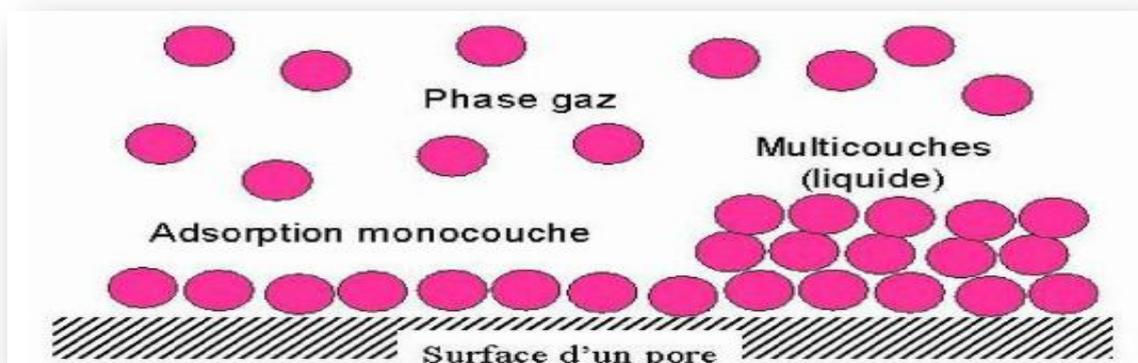


Figure II-1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [3].

II-3-Types d'adsorption.

Suivant la nature des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées, on distingue deux types d'adsorption : physisorption et chimisorption.

II-3-1-Adsorption physique: (ou physisorption).

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

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- ✚ La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- ✚ Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- ✚ Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité [4].
- ✚ Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol [5].

Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température [6].

II-3-2-Adsorption chimique: (ou chimisorption).

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

La chimisorption se caractérise par un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.

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

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique [4].

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 [5].

Chapitre II. Phénomène d'adsorption

Tableau II-1: Le tableau permet une comparaison rapide entre les deux phénomènes.

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

II-4-Description du mécanisme d'adsorption.

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant telle que: C'est-à-dire ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (figure II-2) [7].

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

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

3- Diffusion de surface pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [6].

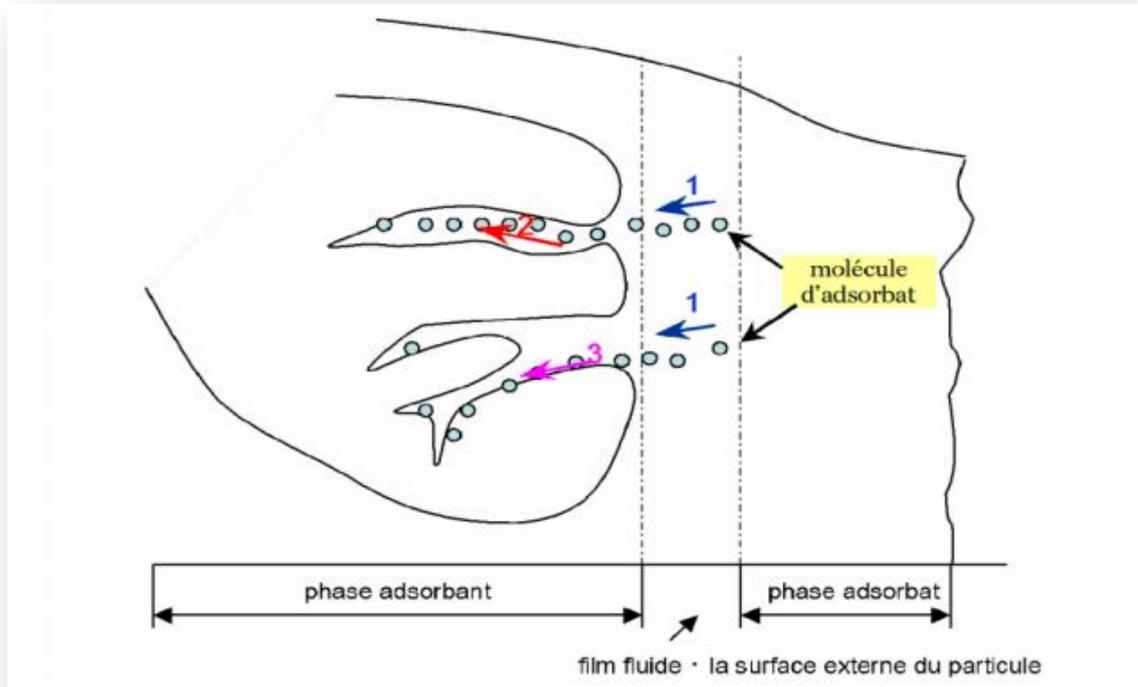


Figure II-2: Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide

1- diffusion externe ; 2- diffusion interne (dans les pores) ; 3- migration en surface.

II-5-Classification des isothermes d'adsorption.

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

La présentation la plus utilisée de l'équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz.

Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide. La grande majorité des isothermes peut être classée en cinq types selon leur allure.

Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type classique [8].

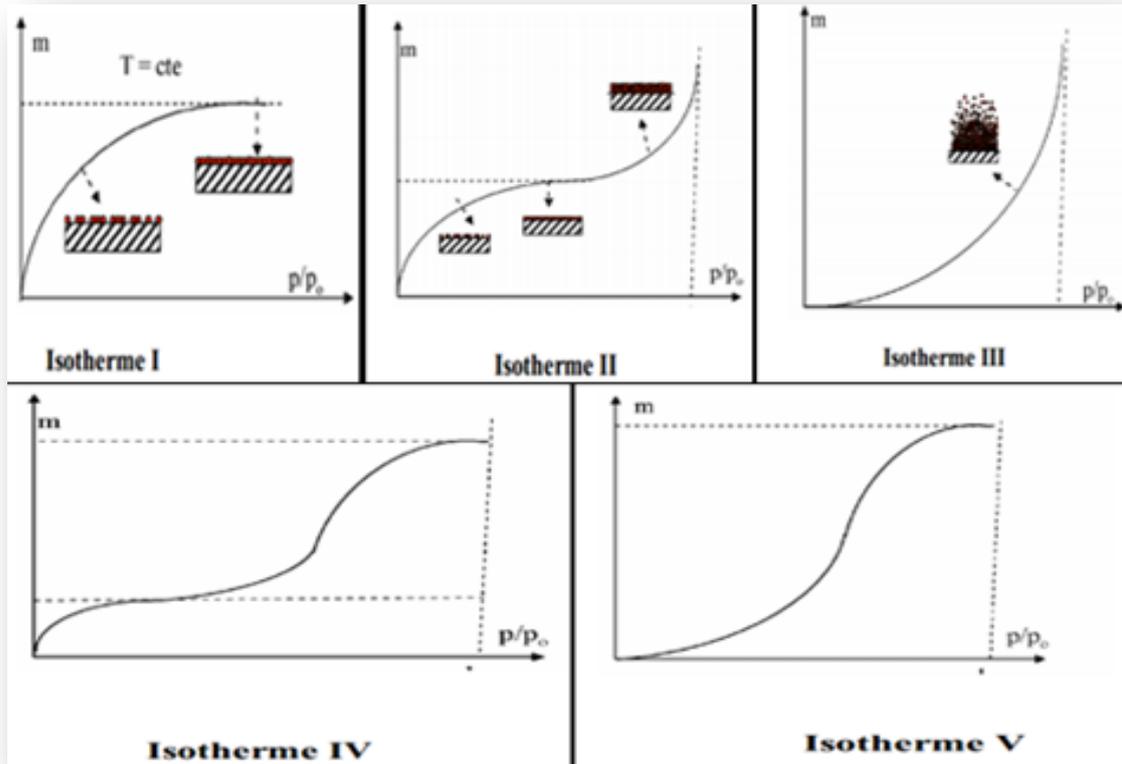


Figure II-3: Classification des isothermes [9].

$$x = P / P_0.$$

P : pression à l'équilibre.

P₀ : pression de vapeur saturante.

m : masse de produit adsorbé par unité de matériau sorbant.

❖ **Les isothermes de type I**, sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression.

❖ **Les isothermes de type II**, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses. Ou d'une combinaison d'un type I et une isotherme de type II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

❖ **Les isothermes de type III**, Cette isotherme est relativement rares elle indique la formation des couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption. Elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes.

❖ **Les isothermes de type IV**, peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type II (adsorption forte, mais limitée). Les isothermes de type IV présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

❖ **Les isothermes de type V**, reflètent une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de méso pores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

II-6-Modélisation des isothermes d'adsorption.

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant [11].

Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les trois isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir, Freundlich et BET (modèle de Brunauer, Emmett et Teller). Les deux premiers modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouches. Par contre celui de BET est mieux adapté à l'adsorption en multicouches.

II-6-1-Le modèle de Langmuir.

La théorie de Langmuir [12] permet de rendre compte d'isotherme de type I de l'isotherme d'adsorption. Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono moléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant ; C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

- l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini.
- chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins .Il est décrit par l'expression suivante :

$$Q_e = Q_m [k_L.C_e / (1+ k_L.C_e)] \quad (\text{Eq: II-1}).$$

Avec :

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

Q_m : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

K_L: constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

Dans le cas d'une faible adsorption le terme $k_L C_e$ tend vers 0 car il est très inférieur à 1 et peut être donc négligé, dans ce cas la relation de Langmuir deviendra :

$$Q_e = Q_m . k_L C_e \quad (\text{Eq: II-2}).$$

Chapitre II. Phénomène d'adsorption

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, $k_L C_e$ devient largement supérieur à 1 ce qui implique que Q tend vers Q_m . La linéarisation de l'équation donne :

$$C_e / Q_e = [1/ Q_m]. C_e + 1/ (k_L.Q_m) \quad (\text{Eq: II-3}).$$

On obtient l'équation d'une droite de pente $1 / Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/(k_L.Q_m)$.

II-6-2-Modèle de Freundlich.

L'isotherme représentée selon le modèle de Freundlich peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption en solution.

L'équation de Freundlich est donnée sous la forme :

$$Q_e = k_F \times C_e^{1/n} \quad (\text{Eq: II-4}).$$

Avec :

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

k_F : constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide .

$1/n$: constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant.

L'isotherme de Freundlich est généralement représentée sous sa forme linéarisée:

$$\text{Log } Q_e = \text{log } k_F + 1/n \text{ log } C_e \quad (\text{Eq: II-5}).$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de $1/n$, différents allures des isothermes qui ont été définies auparavant ; ainsi on distingue :

- $1/n = 1$ l'isotherme linéaire de type C
- $1/n > 1$ l'isotherme concave de type S
- $1/n < 1$ l'isotherme convexe de type L
- $1/n \ll 1$ l'isotherme de type H.

Plus $1/n$ est important plus la soluté a de l'affinité pour l'adsorbant [13,10].

II-6-3-Modèle de BET.

Cette théorie a été développée en 1938 par Brunauer, Emmett, et Teller dont les initiales des noms conduisent à l'abréviation BET. Elle envisage l'adsorption en multicouches et rend compte de type II et III des isothermes d'adsorption. On modélise la surface comme un ensemble de sites localisés. Chaque site peut recevoir une molécule. Une fois la molécule adsorbée, cette molécule peut elle-même devenir un site qui peut recueillir une

autre molécule et ainsi de suite. Les sites sont indépendants les uns des autres [14,15]. L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante :

$$Q_e = a C X_0 / (C_s - C) [1 + (a - 1) C/C_s] \quad (\text{Eq: II-6}).$$

Avec :

- X_0 : masse adsorbée par la première couche, par unité de solide
- C_s : concentration de saturation.
- a : constante déterminé empiriquement.

II-7-Cinétique d'adsorption.

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par (Figure II-4) fait intervenir les étapes suivantes [16] :

1ère étape : transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Etape très rapide.

2ème étape : Transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Etape rapide.

3ème étape : Diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentration. Etape lente.

3a : Sous l'état adsorbé, par diffusion de surface.

3b : A l'état libre, par diffusion de pore.

4ème étape : adsorption dans un micropore. Etape très rapide.

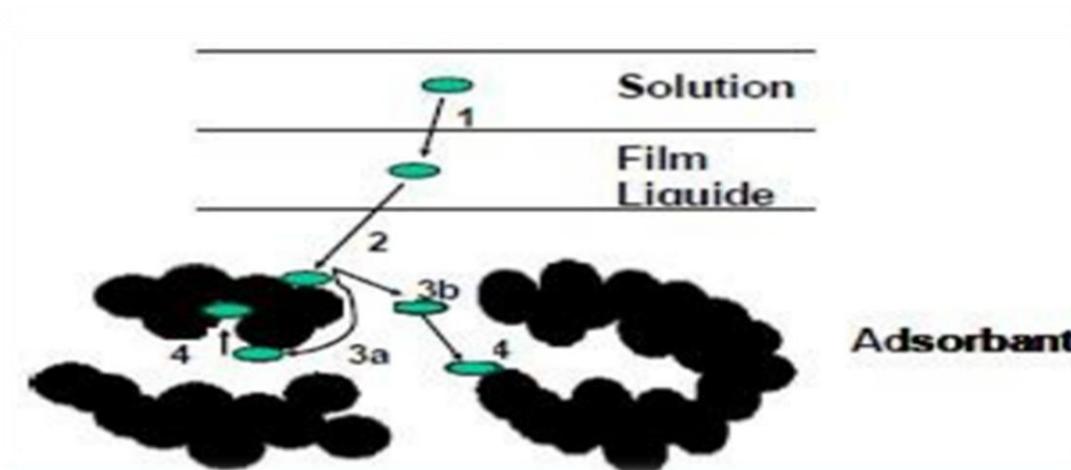


Figure II-4: Les étapes de la cinétique d'adsorption.

Le transfert, lors de l'adsorption ou de la désorption, est principalement dû à une différence de concentration. On peut donc faire varier le taux d'adsorption en faisant varier la concentration de l'adsorbant ou de l'adsorbat. Si le taux de charbon est augmenté dans la matrice, il va adsorber une plus grande quantité de pesticides et de matière organique. De plus, ce phénomène est influencé par de nombreux facteurs, relatifs aux propriétés physico-chimiques du charbon, de l'adsorbat et des conditions extérieures. Les phénomènes d'adsorption et de désorption sont instantanés [17].

II-8- Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption les plus importants, la température, la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

II-8-1- La température.

La quantité adsorbée 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.

II-8-2- Facteurs caractérisant l'adsorbat.

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- ✚ de l'énergie de liaison de la substance à adsorber.
- ✚ de sa structure et taille des molécules ; un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat.
- ✚ de sa solubilité ; moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée.
- ✚ De sa concentration.

II-8-3- Facteurs caractérisant l'adsorbant.

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimique, mécanique et géométrique, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

❖ La surface spécifique :

La surface spécifique une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé.

❖ La structure de l'adsorbant :

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de

l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.

❖ **La polarité :**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires.

L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbé. L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [18,19].

II-9- Domaine d'application de l'adsorption.

- ✓ Le raffinage des produits pétroliers.
- ✓ Le séchage, la purification, la déshumidification et la désodorisation de l'air.
- ✓ La catalyse.
- ✓ La récupération de solvants et d'alcool dans le processus de fermentation.
- ✓ La décoloration des liquides.
- ✓ La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné) [20].

II-10- Conclusion.

L'adsorption n'est pas une technique récente mais il reste encore beaucoup à comprendre des phénomènes qu'elle met en jeu, et beaucoup à faire pour améliorer ses applications industrielles. La recherche porte aujourd'hui sur le développement d'adsorbants plus performants, l'amélioration des techniques de régénération et la modélisation.

L'objectif est de développer des matériaux sélectifs ou présentant simplement de plus grandes surfaces spécifiques tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques.

Références bibliographiques

- [01] Chitour.E , Physico-chimie des surfaces : l'adsorption gaz-solide et liquide solide. Tome 2, O.P.U (Alger), 2004.
- [02] Bougdah.N : Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, 2007.
- [03] Boukrah.H : Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.
- [04] Sedira.N : Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2012/2013.
- [05] Bouaziz.A : Biosorption du nickel par la biomasse *Pleurotus mutilus*, Ecole Nationale polytechnique, juin, 2009.
- [06] Kanouri.R , Labide.A : Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2012/2013.
- [07] Cherraye.R : Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 16/06/2012.
- [08] Brunauer.S et al : J. Am. Chem. Soc; Vol. 62. 1723.
- [09] International Union of Pure and Applied Chemistry, Pure & Appl. Chem.,57,4, 603- 619, 1985 .
- [10] Stoeckli.F , Slasli.A , Guillot.A , Hugi-Cleary.D : Microporous and Mesoporous Materials 51, 197, 2002.
- [11] Desjardins.R : Le traitement des eaux, 2eme edition Revue amélioré. Ing/professeur à l'école polytechnique de Montréal.
- [12] Bouvet.M : Transfert dans des sols routiers des métaux lourds issus de l'utilisation de déchets, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, Ensaia, 2005.
- [13] Lenoble.V : Elimination de l'arsenic pour la production de l'eau potable : Oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants, Thèse de doctorat, université de Limoge, 2003.

Chapitre II. Phénomène d'adsorption

- [14] Slygin.A , Frumkin.A : Acta. phys. Chim. URSS; 3, 791, 1935.
- [15] Brunauer : « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press, 1944.
- [16] Bouziane.N : Elimination du 2- mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Master, Université Mentouri-Constantine,30/05/2007.
- [17] Schrotter.J , Daines.C , Bozkaya.B : Elimination de la matière organique dans les concentras membranaires, Anjou Recherche Chemin de la Digue-BP76, 2008.
- [18] Degremonts Memoto-Technique de l'eau Lavoisier et documentation 1989.
- [19] Chittour C.E : Physicochimie des surface : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide, p.415-17.
- [20] Koller.E : « Génie chimique aide-mémoire » 2ème édition DUNOD, Paris (France) 2004.

Chapitre III

Méthodes & Matériaux



III-I-Méthodes.

III-I-1-Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

➤ Définition:

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (en anglais FTIR Spectroscopy: Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et identifier les fonctions chimiques présentes dans le matériau [1].

➤ Principe de la spectroscopie IRTF:

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectroscope à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde aux quelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. (Figure III-1) décrit le schéma d'un spectroscopie à transformée de Fourier.

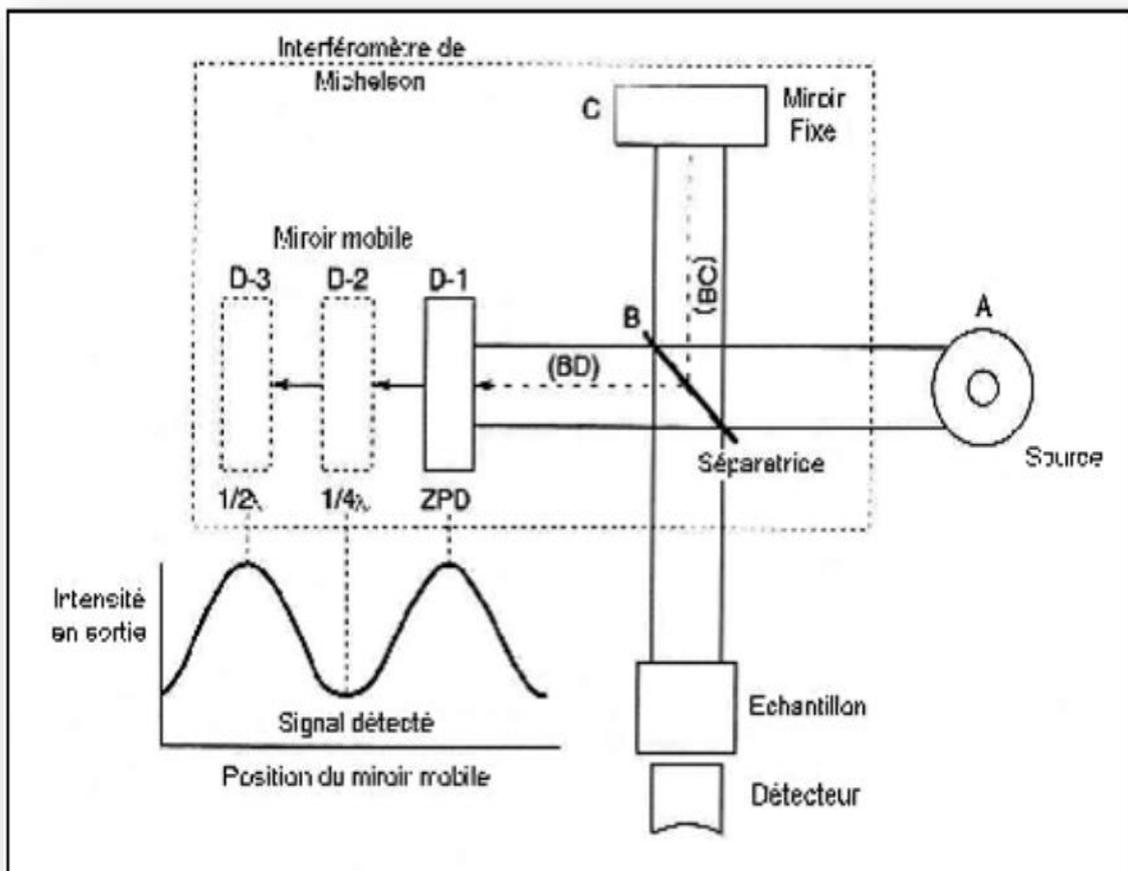


Figure III-1: Schéma de principe du spectrophotomètre à transformée de Fourier.

Chapitre III. Méthodes et Matériaux

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. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau [2]. Tous les échantillons ont été analysés par spectrophotométrie infrarouge transformée fourier FTIR- Shimadgu 8400s (Figure III-2), dont l'étendue est située entre 400 et 4000 cm^{-1} . Tous les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (environ 1 mg d'échantillon et de 200 mg de KBr ont été employés pour la préparation des granules).



Figure III-2: Spectrophotomètre Infrarouge à transformée de Fourier utilisé.

III-I-2-Spectrophotométrie UV-Visible.

➤ Définition:

La spectrophotométrie UV-visible est une technique d'analyse quantitative qui permet de mesurer la concentration d'une solution selon le principe d'absorption de la lumière par les molécules ou ions d'un échantillon à chaque longueur d'onde des bandes ultraviolettes et visibles du spectre électromagnétique cette absorption provoque une transition électronique d'un niveau d'énergie plus bas, état stable (correspondant à une orbitale liante σ ou π ou non liante n) à un niveau d'énergie plus élevée au état excité (celui d'une orbitale anti-liante σ^* ou π^*). On peut schématiser ces transitions comme suit :

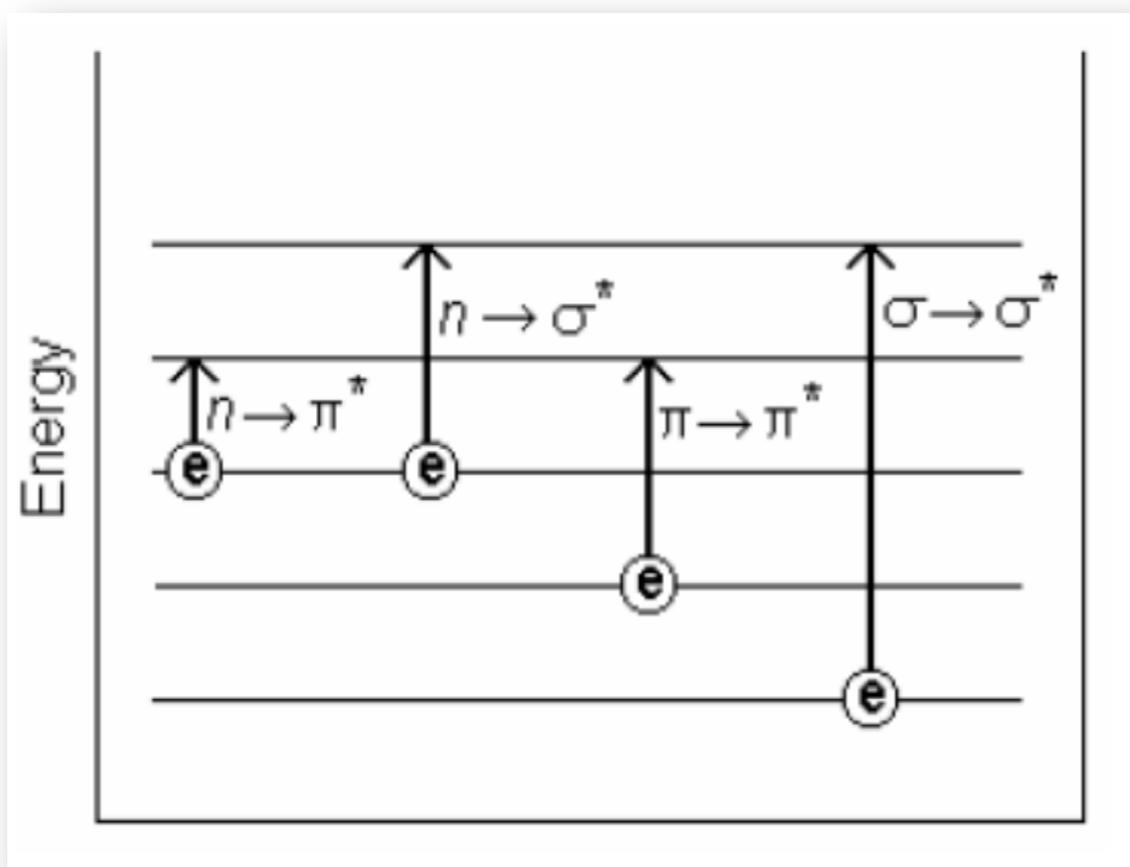


Figure III-3: Schéma des transitions électroniques en fonction de l'énergie.

➤ Principe:

Lorsque la molécule reçoit un rayonnement ultraviolet (ou visible), et qu'elle peut l'absorber, son énergie interne augmente en tant qu'énergie électronique. Cette dernière étant en effet généralement très supérieure aux énergies de vibration ou de rotation qui

relèvent du domaine infrarouge. L'absorption a alors pour effet de faire passer de l'état fondamental à un état excité des électrons ou assurant les liaisons à l'intérieur de la molécule [3,4].

En effectuant un balayage d'un échantillon étudié à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (de 200 à 800 nm) ce dernier indique l'absorbance à la longueur d'onde spécifique à cet échantillon ensuite la concentration pourra être déterminée à partir de la courbe d'étalonnage qui suit l'équation de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = \log (I_0 / I) = \epsilon l C .$$

Avec:

- $A(\lambda)$: Absorbance.
- C : concentration [mol/l]
- ϵ : Coefficient d'extinction molaire [mol.L⁻¹.cm⁻¹].
- l : épaisseur de la cuve [cm].
- I_0 : intensité incidente.
- I : Intensité transmise.

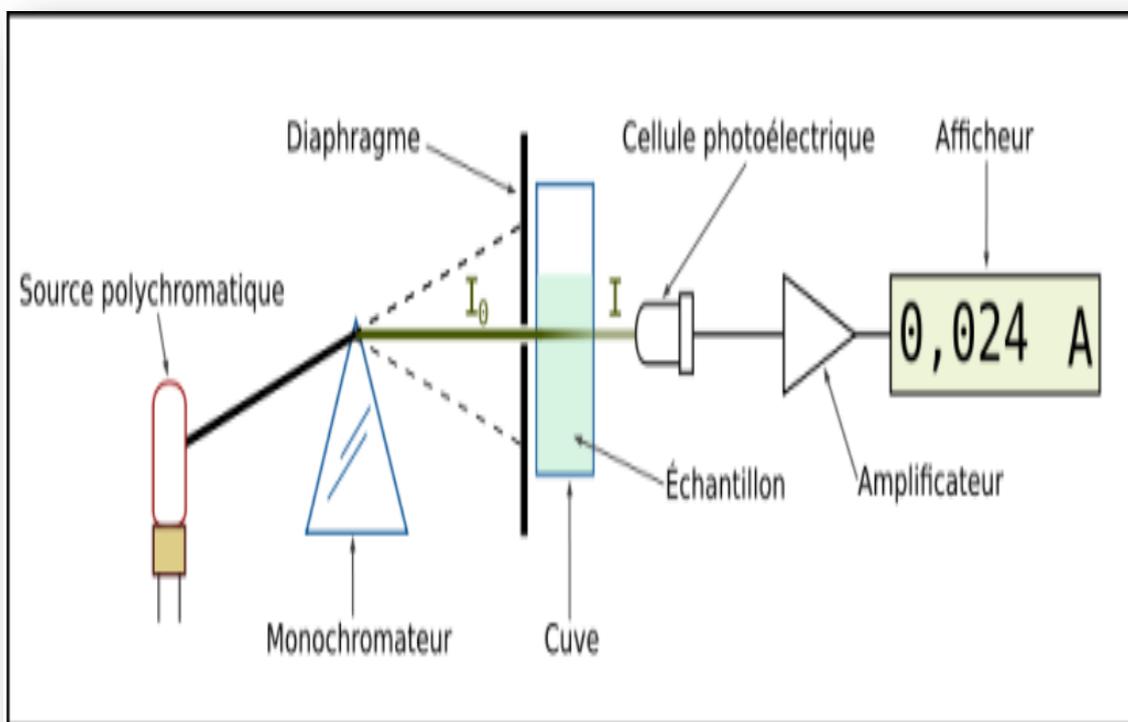


Figure III-4: Principe du spectrophotomètre UV-Visible.

Dans notre étude on a utilisé un spectrophotomètre UV/visible de type « Perkin Elmer UV/VIS Spectromètre Lambda 25 » (Figure III-5).



Figure III-5: Spectrophotomètre UV-visible utilisé.

III-I-3-Diffraction des rayons x.

➤ Définition:

La diffraction des rayons x, est une technique de base de la caractérisation des matériaux. C'est une méthode d'analyse physico-chimique qui ne fonctionne que sur la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, polymères semi-cristallins, produits organiques cristallisés), mais pas sur la matière amorphe (liquides, polymères amorphes, verres).

➤ Principe:

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires $\{h,k,l\}$. Les distances interréticulaires dépendent de la disposition

et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction de rayons x.

La diffraction des rayons x consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons x ($0.1 < \lambda < 10$ nm) sur le mono cristal. Le rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans réticulaires (hkl) engendrent un faisceau qui peut être détecté. A chaque angle de diffraction θ correspond une distance réticulaire exprimée par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin\theta .$$

Où :

- **n** : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.
- **λ** : longueur d'onde du rayonnement utilisé.
- **d** : distance réticulaire.
- **θ** : angle de diffraction.

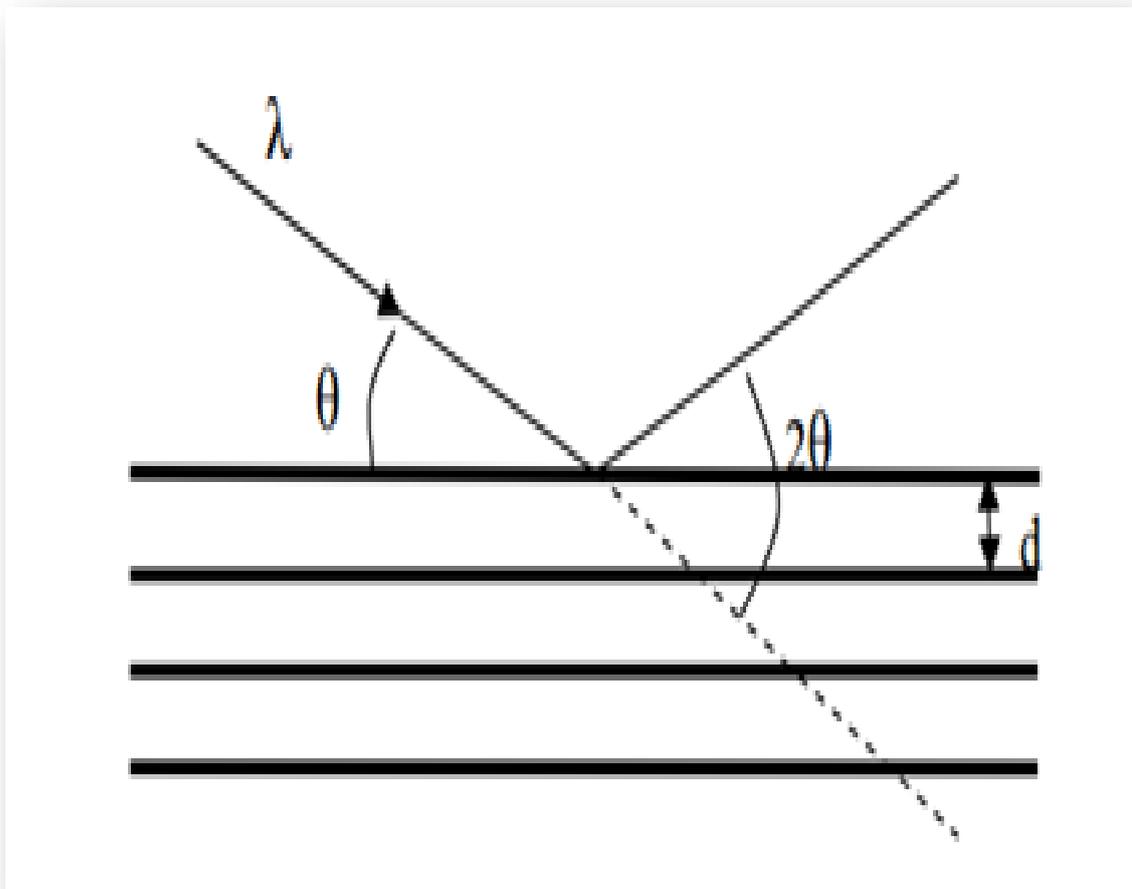


Figure III-6: Schéma de la diffraction de Bragg.

L'utilisation des propriétés de diffraction permet alors d'établir « la carte d'identité » d'un cristal. En effet, la mesure des angles de diffraction constructive et celle des intensités du rayonnement diffracté permettent de localiser la position entité de la maille ainsi que les distances interatomiques [5-7].

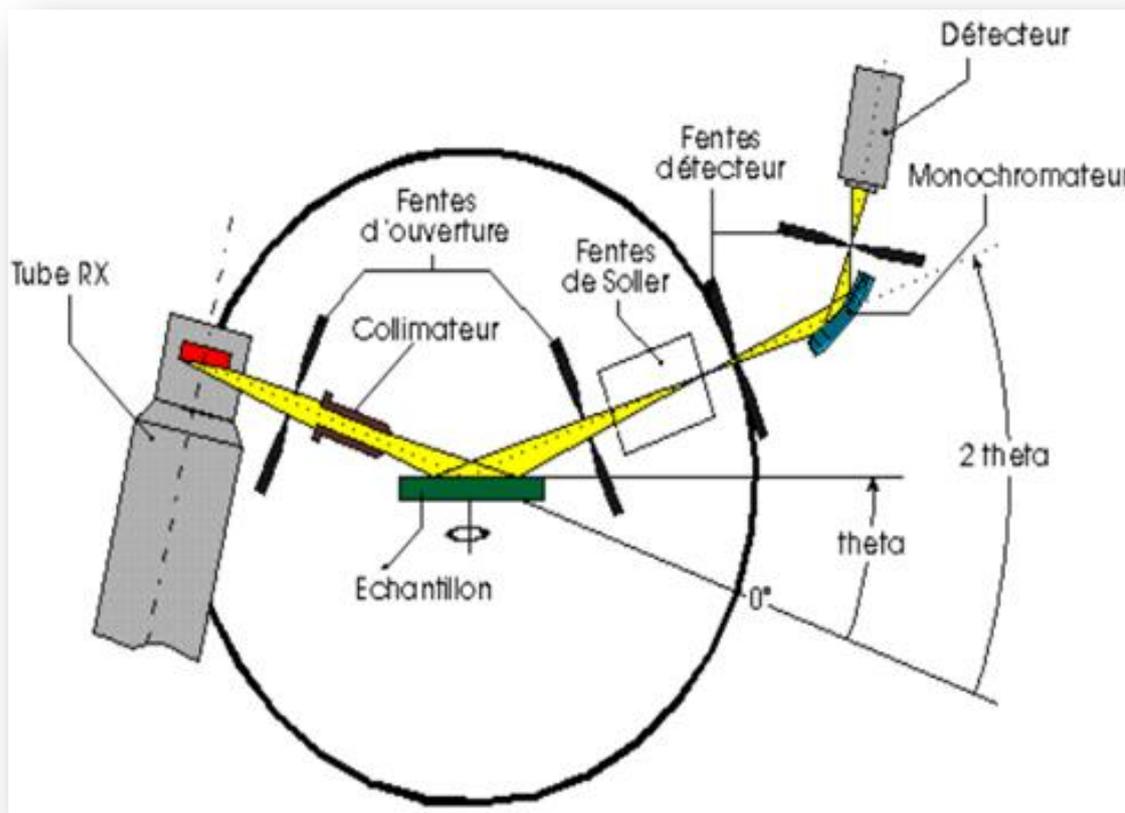


Figure III-7: Schéma de principe du diffractomètre.

➤ **L'intensité des rais de diffraction:**

L'intensité diffractée contient des informations essentielles sur la position des atomes dans la maille, c'est-à-dire sur l'arrangement structural et l'ajustement des intensités calculées sur les intensités observées, peut affiner la structure cristallographique des composés. Les intensités des raies dépendent du groupe d'espace et il convient donc d'avoir le bon groupe d'espace pour réaliser les affinements des diagrammes de diffraction X sur poudre [8].

➤ **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 l'ordre des atomes est suffisant), permettant l'identification structurale des phases formées.

Chapitre III. Méthodes et Matériaux

l'indice de cristallinité est obtenu en effectuant le rapport de l'aire cristallisée sur l'aire totale :

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

Les mesures en DRX ont été réalisées par un diffractomètre de RX sur poudres Bruker D8 ADVANCE à température ambiante.

La diffraction aux rayons X nous a permis dans un premier temps de vérifier le caractère amorphe des échantillons synthétisés et en second plan, d'identifier les phases cristallines des produits de départ [8].



Figure III-8: Diffractomètre à rayons X de type Bruker D8 ADVANCE.

III-I-4-Analyse Granulométrique.

L'analyse granulométrique d'une poudre a pour objet la détermination de la taille des grains qui la composent et la fréquence statistique des différentes tailles des grains dans l'ensemble étudié. Cette technique repose sur le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser. Deux théories sont utilisées selon la taille des grains :

pour les grosses particules, la théorie de Fraunhofer (diffraction par les contours de la particules) est applicable.

Pour des particules plus petites, il convient d'utiliser la théorie de Mie qui prend en compte les phénomènes de diffusion et d'adsorption, en plus du phénomène de diffraction l'intensité du rayonnement diffracté est une fonction du rayon des particules et l'angle de diffraction est d'autant plus grand que les particules sont petites.

Les mesures de distribution de taille ont été réalisées à l'aide d'un granulométrie laser Malvern Mastersizer 2000/3000 (Figure III-9).

L'analyse permet la détermination de la répartition granulométrique des échantillons dans une gamme allant de 0,3 à 300 μm .

Cet appareil est constitué d'une source laser He-Ne qui émet une onde monochromatique de longueur d'onde = 632,8 nm, d'une cellule de mesure transparente à faces parallèles et d'un système d'acquisition [9].



Figure III-9: Granulométrie laser Malvern Master sizer 2000/3000

III-II-Matériaux.

III-II-1- Caractérisation du péricarpe des bananes.

➤ Origine de la peau de banane.

La banane est le fruit le plus répandu dans presque tous les pays tropicaux. En tant que sous-produits agroalimentaires, les peaux représentent environ 30-40g /100g du poids du fruit et peuvent contribuer d'une manière significative à certains problèmes écologiques si des mesures adéquates pour leur ramassage ne sont pas prises. La cellulose, la lignine et le contenu de l'hémicellulose d'écorces de banane constituent les fractions insolubles des fibres et sont variables allant de 7 à 12g/100g, de 6.4 à 9.6g/100g et de 6.4 à 8.4g/100g, respectivement, avec le contenu en pectine s'étalant de 13.0 à 21.7g/100g. Les concentrations de cyanure d'hydrogène, qui est une substance extrêmement toxique, et les teneurs d'oxalate dans les écorces de banane sont égales à 1.33mg/g et 0.51mg/g, respectivement, dans les limites tolérées [10].

La tige de fruit de banane n'a apparemment aucune utilisation significative industrielle et économique, mais par contre elle contribue à de sérieux problèmes écologiques [11]. Par conséquent, toute tentative de sa réutilisation peut être justifiée et aussi utile.

➤ Couleur de la peau de banane.

La banane non mûre a une haute concentration en chlorophylle dans la peau alors que dans la banane mûre, cette teneur est pratiquement nulle [12]. Une banane verte contient deux classes de pigments :

- Les pigments verts (chlorophylle).
- les pigments jaunes (carotène).

Pendant la maturation, la chlorophylle est dégradée progressivement par l'action des chlorophyllases révélant ainsi le carotène Von Loesecke [13] décrit huit stades de maturité chez les bananes comestibles. Généralement dans le commerce, sept stades de maturation sont déterminés visuellement. Ces stades de maturité sont définis en fonction des teneurs en amidon et en sucres totaux pour chacun d'eux. Ces différents stades de maturation sont également décrits en fonction de la couleur de la peau [14]. Les conditions de stockages des fruits ont une influence sur le mûrissement et par conséquent, le changement de couleur qui traduit ce mûrissement. A partir du stade de maturité 7, les bananes dessert sont en sur maturité et les phénomènes de sénescence commencent à se manifester (liquéfaction de la pulpe et noircissement de la peau) [15].

Ripening	1	2	3	4	5	6	7
Appearance							
Peel Color index	Entirely green	green	More green than yellow	More yellow than green	Yellow with green necks	Entirely yellow	Entirely yellow with brown spots

Figure III-10: Index des couleurs de 1 à 7 établis selon l'échelle de la couleur de la peau.

➤ **Structure cellulaire de la peau de banane.**

La peau se compose de plusieurs assises cellulaires :

- **l'épiderme** : il est constitué de cellules très serrées assurant une bonne protection contre les insectes, les champignons.
- **le parenchyme** : il est constitué de plusieurs couches cellulaires d'autant plus lâches que l'on se rapproche de la pulpe. Ceci explique d'ailleurs le clivage facile Peau- Pulpe. Ce sont les cellules du parenchyme qui contiennent la chlorophylle dont la couleur change lors du mûrissement.
- **les faisceaux cribro-vasculaires** : qui servent au transport de l'eau et des nutriments (ils sont plus ou moins accolés à la pulpe lors de l'épluchage) [16]. .

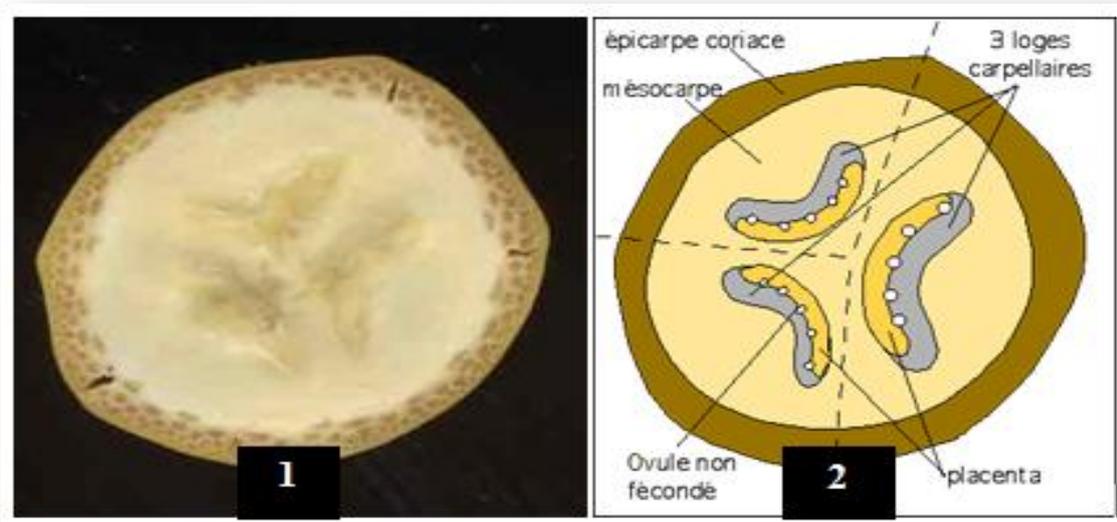


Figure III-11: Structure cellulaire de la peau de banane.

1-Coupe transversale, détail. 2- Schéma explicatif.

➤ Composition nutritionnelle de la peau de banane.

Les principaux constituants de la peau sont en pourcentage du poids frais : l'eau (89,45), les glucides totaux (2,29), les sucres totaux (2,06), le saccharose (1,55), les pectines (0,58), les sucres réducteurs (0,51), les lipides (0,50), l'amidon (0,23). La peau est plus riche en eau que la pulpe, elle a la même faible proportion de matières grasses mais elle est beaucoup plus pauvre en pectines et glucides. Les analyses de cendres de pulpe et de peau montrent que la proportion de tous les constituants minéraux, notamment celle de la potasse est plus élevée dans la peau que dans la pulpe [17].

III-II-2-Préparation et caractérisation des peaux de banane.

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 écorces comporte 3 étapes physiques qui sont: le séchage, le broyage et finalement le tamisage.

•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.

•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-12: protocole du processus préparation des peaux de banane.

• **Traitement avec l'anhydride acétique (Acétylation).**

Ce traitement consiste à mélanger d'une masse de 12 g de l'adsorbant avec 64 ml en volume de l'acide acétique, suivi d'un chauffage en continu à 80°C pendant 10 heures, pour subir au préalable un lavage avec de l'eau distillée, puis filtré et séché à une température entre 50-60°C. Le schéma réactionnel général est représenté par la réaction suivantes [20] :



Figure III-13: Protocole traitement avec l'acide acétique (acétylation).

III-II-3-Méthodes de caractérisation physique.

❖ 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 (0.315 mm) 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.

❖ 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.

❖ Surface spécifique (Méthode de bleu de méthylène).

Le principe de cette méthode (Figure III-14) 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 a 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 [21].

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 \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 [22].

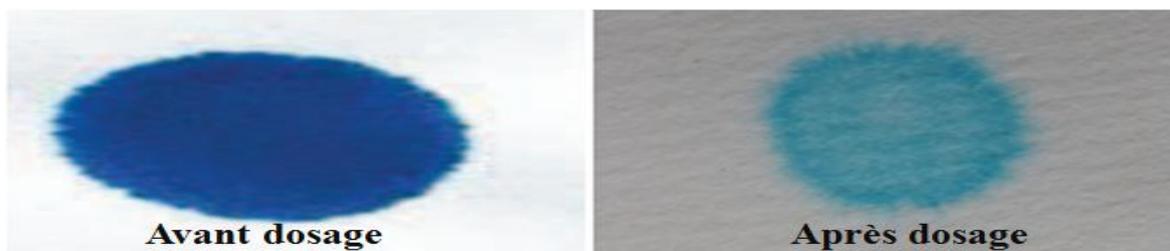


Figure III-14: Essai au bleu de méthylène.

III-II-4-Produits chimiques.

Tableau III-1: Produits chimiques utilisés.

			
	Anhydre acétique	Acide Chlorhydrique	Bleu de méthylène
Formule	$C_4H_6O_3$	HCl	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Masse molaire (g /mol)	102.09	36.5	319.85
Pureté (%)	100	37	98.5
Point de fusion (°C)	-73.1	-30 °C, 37%	190
Point d'ébullition °C	139.8	48 °C, 38%	101

III-II-5-Phénol.

III-II-5-1-Généralité sur les phénols.

Le phénol est un constituant du goudron de houille. Il fut découvert à l'état impur par Johann Rudolf Glauber en 1650. Friedrich Ferdinand Runge parvient à l'isoler en 1834 et le nomme acide carbolique. Il fut synthétisé et manufacturé en 1889 par la firme BASF (Badische Anilinund Soda- Fabriken) qui est un groupe chimique allemand parmi les plus grands groupes de chimie au monde. Depuis ce temps, le phénol est devenu l'objet de nombreuses études.

III-II-5-2-Définition du phénol.

Le phénol de formule brute C_6H_6O sont des composés qui dérivent des hydrocarbures aromatique par remplacement d'un atome d'hydrogène de noyau par un groupement hydroxyle $-OH$ (Figure-III-15) [21].

Il porte aussi les noms d'hydroxyle-benzène, acide phénique ou acide carbonique [22 ,23]. Les propriétés de l'hydroxyde soudé à un carbone du noyau aromatique sont suffisamment différentes de celles du même groupement fixé sur un carbone aliphatique.

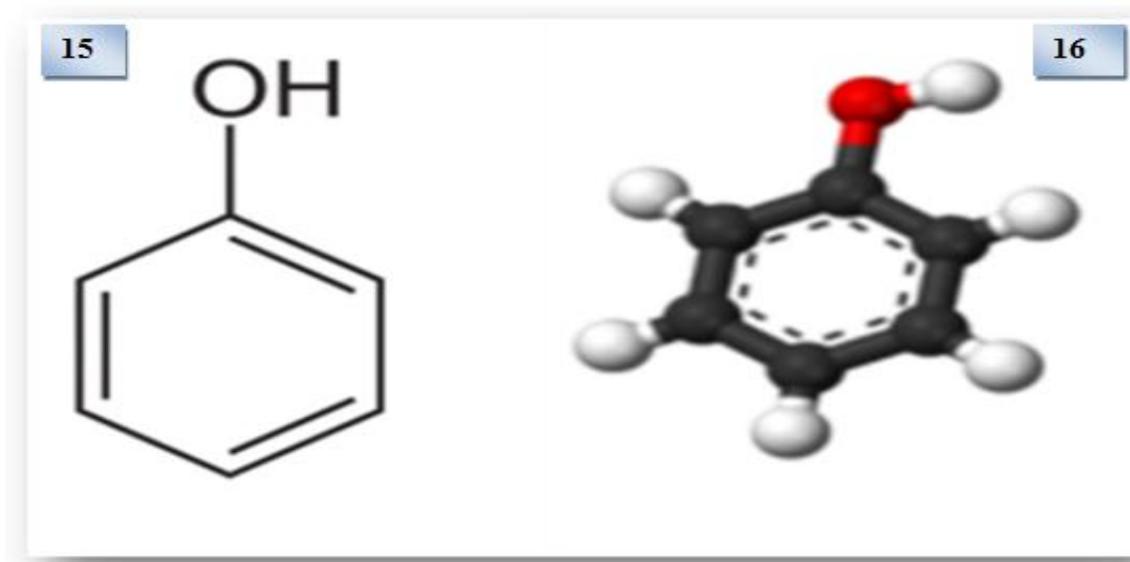


Figure III-15: Molécule de phénol. **Figure III-16:** Représentation tridimensionnelle de la molécule de phénol.



Figure III-17: Principales Propriétés physico-chimique du phénol [24].

III-II-5-3-Application du phénol.

Le phénol constitue un des grands produits intermédiaires de l'industrie chimique. Environ deux millions de tonnes phénol sont utilisées annuellement dans la communauté européenne. Il est utilisé dans des fabrications très diverses mais principalement en synthèse organique tels que :

- Le raffinage des pétroles ;
- L'industrie des matières plastiques (phénoplastes, poly-époxydes, polycarbonates) ;
- L'industrie pharmaceutique (produits désinfectants, aspirine, paracétamol....) ;
- Les matières explosives (mélinite à base d'acide picrique) ;
- La fabrication de détergents, pesticides, colorants [25-27].

III-II-5-4-Toxicité des phénols.

Les phénols sont probablement les composés organiques les plus souvent associés à des problèmes organoleptiques. Leur toxicité se manifeste en général vis-à-vis de l'homme et de la faune aquatique.

La toxicité des eaux phénoliques est due à leur pouvoir réducteur élevé et à leur demande biochimique en oxygène qui confère à ces eaux les éléments de pollution [25].

✚ Effet sur l'homme :

Le phénol est rapidement absorbé (70 à 80% en 6 heures) par toutes les voies sensuelles, puis rapidement distribué dans les tissus. Le phénol dénature les protéines et détruit les parois cellulaires. Les organes ciblés sont le cerveau, les reins, le foie, les poumons et la muqueuse gastro-intestinale. On distingue deux types d'intoxication qui sont : l'intoxication aiguë et l'intoxication chronique.

Le phénol et ses solutions concentrées exercent une action caustique sur la peau ; c'est d'abord une sensation de brûlure qui est ressentie, suivie d'une perte de sensibilité locale de la peau.

Les autres problèmes que le phénol peut provoquer sont :

- Les maux de tête et vomissements.
- La faiblesse musculaire et l'étourdissement.
- Les troubles de la vision et de l'audition.
- la respiration rapide et irrégulière et la mort pouvant survenir par défaillance respiratoire.
- la perte de conscience [23,26].

✚ Effet sur l'environnement :

Les vapeurs de phénol sont plus lourdes que l'air et forment des mélanges explosifs sous l'effet de la chaleur. Il s'oxyde à l'air, ce processus d'oxydation est accéléré par la lumière ou par les impuretés à effet catalytique. Les études de toxicité réalisées chez les différentes espèces de mammifères montrent que, quelle que soit la voie d'intoxication, les effets systématiques sont identiques et apparaissent rapidement : contraction musculaire, convulsions sévères et perte de conscience. Le phénol déprécie la saveur des poisons et les rend inconsommables. Le phénol est plus lourd que l'eau et tend à se déposer. Il se dissout lentement, même dilué, il continue à former des solutions toxiques. A partir des concentrations plus élevées, il se produit une transformation de la microfaune [28-30].

Références bibliographiques

- [1] Dukor.K , Story.M , Marcott.A : method for analysis of clinical tissue samples using FT-IR spectroscopic imaging: Spectroscopy of biological molecules: new directions. Edition Kluwer Academic Publisher, 1999.
- [2] Hesse.M , Mier.H , Zeeh.B : Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique. Edition Masson, 1997.
- [3] Caillère.S , Henin.S , Rautureau.M : « minéralogie des argiles: Classification et Nomenclature (Tome 1) », Ed. Masson, pp. 9, 107 et 114, Paris, 1982.
- [4] Deng.Y, White.N , Dixon.B : « effect of structural stress on the intercalation rate of Kaolinite », Journal of colloid and interface science, Vol. 250, pp. 379-393, 2002.
- [5] G.E : analyses in-situ par diffraction des rayons x des transformations système titane/silicium sous forme de films minnces , deuxiemeannee ENSPG, option physique des composants.
- [6] Thanah.N : influence de la nature du lient et de la température sur le transport des chlorures dans les matériaux.
- [7] Moutarlier.V : Influence des conditions opérations sur le diffractogramme de rayons X.
- [8] Bendaikha.M : Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes de métaux de transition : Les analogues de bleu de Prusse, Université Mohamed Kheider-Biskra ,2012-2013.
- [9] Sahnoune.D : Etude de l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés des oxydes de la structure spinelle NiFe₂O₄, Université Mohamed Kheider-Biskra ,2014-2015.
- [10] Phatcharaporn.W , Siripan.J , Sorada.W : The effects of banana peel preparations on the properties of banana peel dietary fibre concentrate, Songklanakarin , J. Sci. Technol. 31 (6), 605-611, Nov. - Dec,2009.
- [11] Krishna.C : Production of bacterial cellulases by solid state bioprocessing of banana wastes , Bioresour. Technol. 69, 231–239, 1999.

- [12] Loesecke.V: Chemical changes during ripening bananas. Chem. Physiol. Technol., 4, 67- 118,1950.
- [13] Chen.R : Color and Texture Change Kinetics in Ripening Bananas,2002.
- [14] Cheesman.E : Classification of the bananas. Bulletin of miscellaneous information, N°2 ,1947.
- [15] Bugaud, C , Daribo, M.O., Dubois, C., Climatic conditions affect the texture and colour of Cavendish bananas (grande naine cultivar). Sci. Hort. (113): 238- 243. 2007.
- [16] Zhang.P, Whistler.R : Isolation of starch and hemicellulose from green bananas. Boston, MA: 224th American Chemical Society National Meeting. 2002.
- [17] Emaga.A, Wathélet.T : Effects of the stage of maturation and varieties on the chemical composition of banana and plantain peels ,Food chemistry, vol 103, Issue 2, pp 590-600, 2007.
- [18] Marín.P , Al.B : 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.
- [19] AFNOR, « Détermination de la surface spécifique par la méthode du bleu de méthylène », 1992.
- [20] Chamlal.A , Hubot.N ,Michaux.H , Najjar.N : CHIM-F-317, « Compléments de chimie analytique », ULB, Bruxelles, mars, 2010.
- [21] Arnaud .P : Cours de chimie organique, 16^{ème} édition , Dunod,1997 .
- [22] 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.
- [23] Environnement Canada, santé canada : « loi canadienne sur la protection de l'environnement-phénol », ISBN 0-662-84220-0 NO de cat. EN 40-215/45F.
- [24] Moussaoui.S : Valorisation des palmes sèches du palmier dattier dans le traitement des eaux contaminées par phénol, mémoire de master, université Kasdi Merbah Ouargla, 2012.
- [25] Technique d'ingénieur : « phénol », J6020-5000 ,1997.

Chapitre III. Méthodes et Matériaux

- [26] Pichard.A : « phénol », version N°=2, INERIS, 2005.
- [27] Ouahes.C : « chimie organique », office des publications universitaires : 10- 92, codification:1.03.2687.
- [28] SPF Emploi : travail et concentration social, « phénol », CRC/CL/0011-F Version 1, 2004 .
- [29] Oughlis.F : « Modélisation de phénomène d'adsorption du phénol sur la charbon commercial dans un réacteur turbulaire à lit fixe fonctionnant en circuit fermé »,mémoire de magistère ,université de bejaia ,2004.
- [30] INRS : « fiche toxicologique N° =15-phénol », édition, 1997.

A background image of a financial trading screen. It features a candlestick chart with blue and yellow bars, a yellow trend line, and various data points. The text 'GBPUSD M15' is visible at the top left of the chart area. The overall scene is dark with some blurred lights, suggesting a trading floor or a computer monitor in a dimly lit room.

Chapitre IV

Discussion des résultats

IV-1- Caractérisation des matériaux 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 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongation de la liaison (O-H) des structures aromatiques et aliphatiques de phénol. 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 1632 cm^{-1} .

La bande qui apparaît entre $2930\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ (pointée à 2930 cm^{-1}) ainsi que la bande située à 2347 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison (C-H).

La bande observée à 1445 cm^{-1} est attribuée à la vibration (C-O) des groupements méthoxy de la lignine. Le pic à 1050 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence des liaisons (C-O) et (C-O-C), de la cellulose. Le pic à 600 cm^{-1} est caractéristique du groupement (C-H) dans la cellulose.

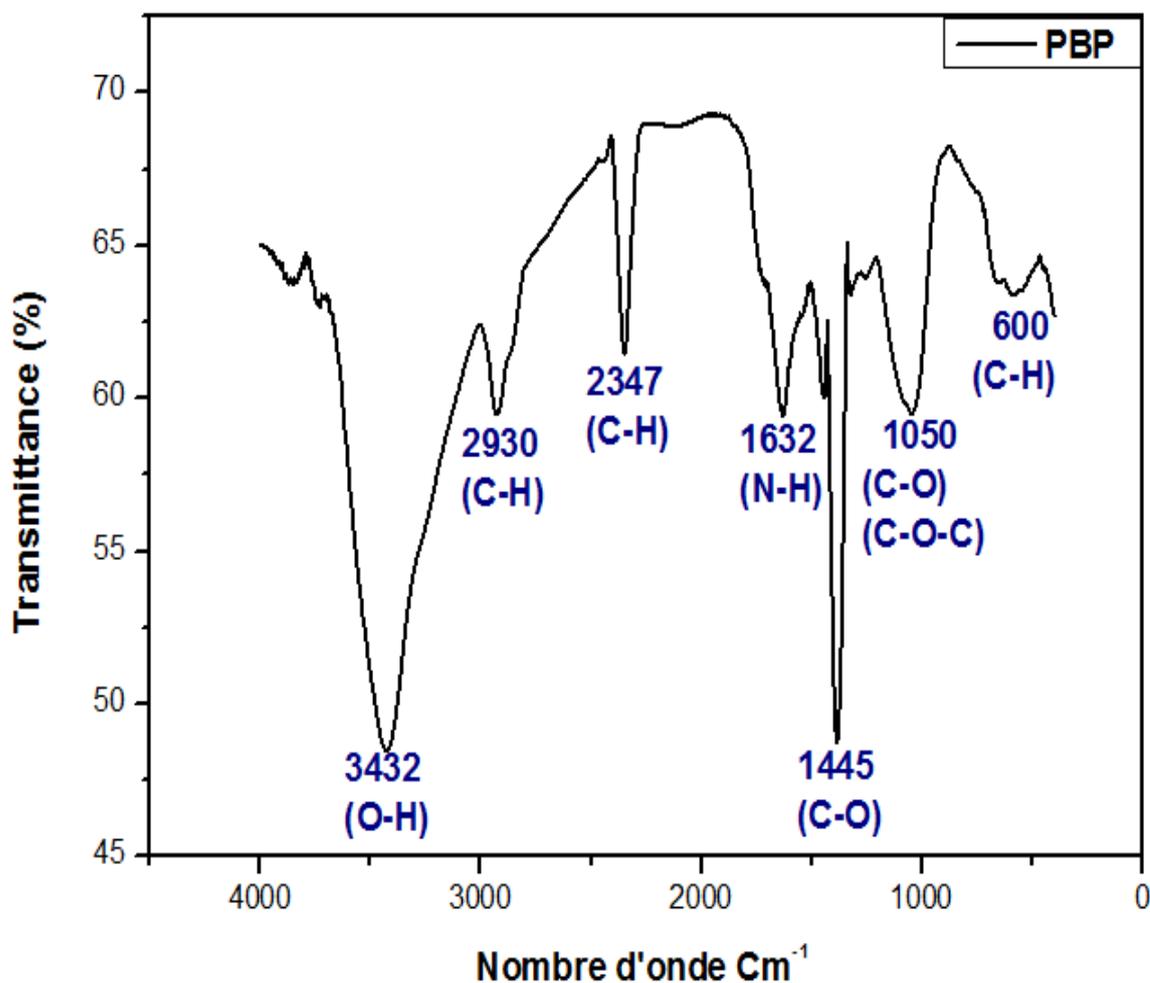


Figure IV-1: Spectre FTIR des peaux de banane non traitées.

Chapitre IV. Discussion des résultats

Après traitement par acétylation, On constate deux choses importantes en fonction des pourcentages de l'acide acétique symbolisés **PB-Pure**, **PB-Traité 50% (6h)**, **PB-Traité 100% (6h)**, **PB-Traité 100% (24h)**.

D'abord, il est clair qu'il y a naissance du pic aux alentours de 1752 cm^{-1} avec augmentation de son intensité surtout dans le cas de l'échantillon symbolisé par **PB-Traité 100% (24h)** (traitement avec l'acide acétique à 100% pendant 24 heures). Ce pic est caractéristique des esters formés après traitement avec l'acide acétique. En outre, on constate bien la naissance du deuxième pic tout en augmentant son intensité, en fonction du pourcentage de l'acide acétique, à 1234 cm^{-1} .

Alors on peut conclure que le traitement chimique par l'acide acétique suit le schéma suivant :

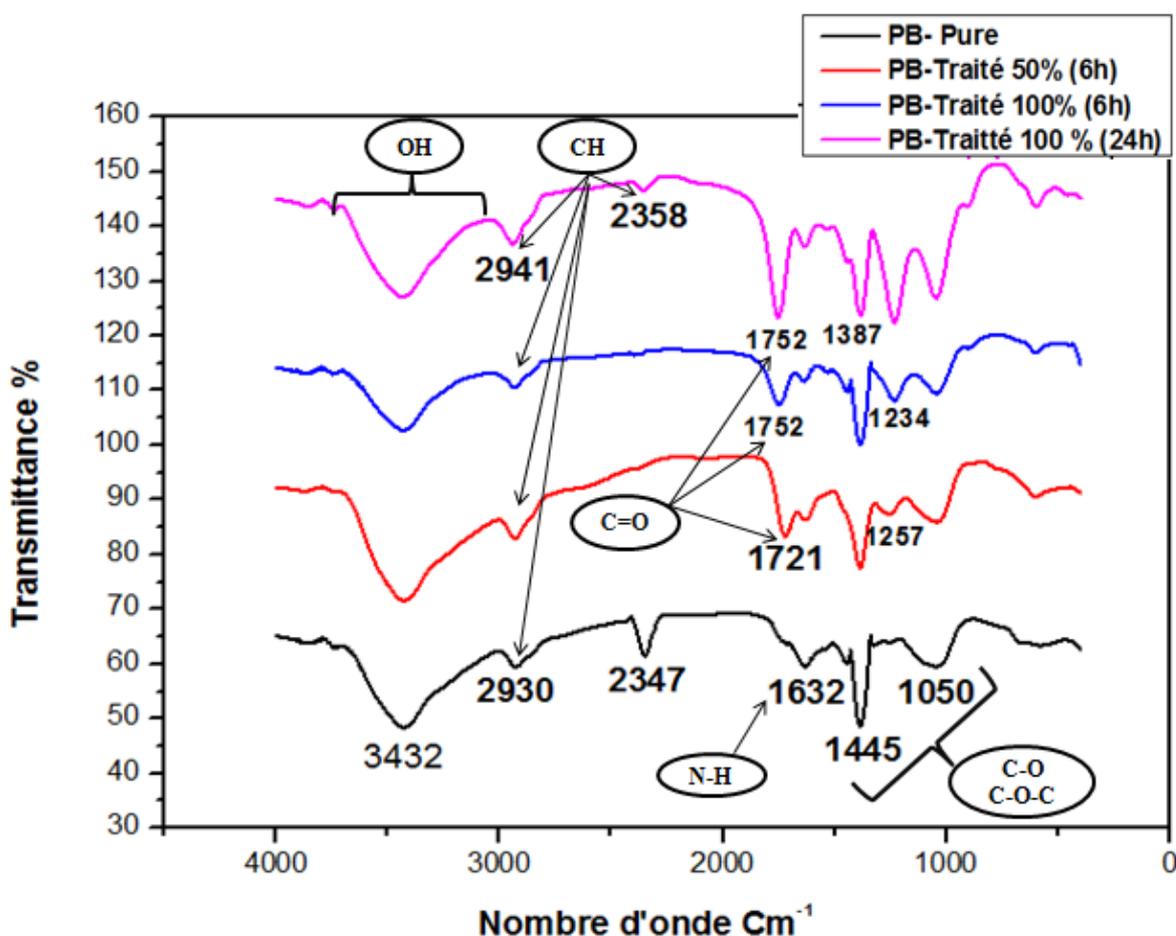


Figure IV-2: Spectres FTIR pour les PB-Pure, PB-Traité 50% (6h), PB-Traité 100% (6h), PB-Traité 100% (24h).

IV-2- Caractérisation des matériaux par DRX.

Les courbes de diffraction des rayons X des échantillons utilisés brut et modifié 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 peaux de banane brutes, en raison de la réduction des hémicelluloses au cours du traitement. Ces observations sont conformes à la littérature [3], dont les travaux ont montré que l'indice 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 montre une structure presque similaire à celle de cellulose pure selon la fiche ASTM 00-050-2241.

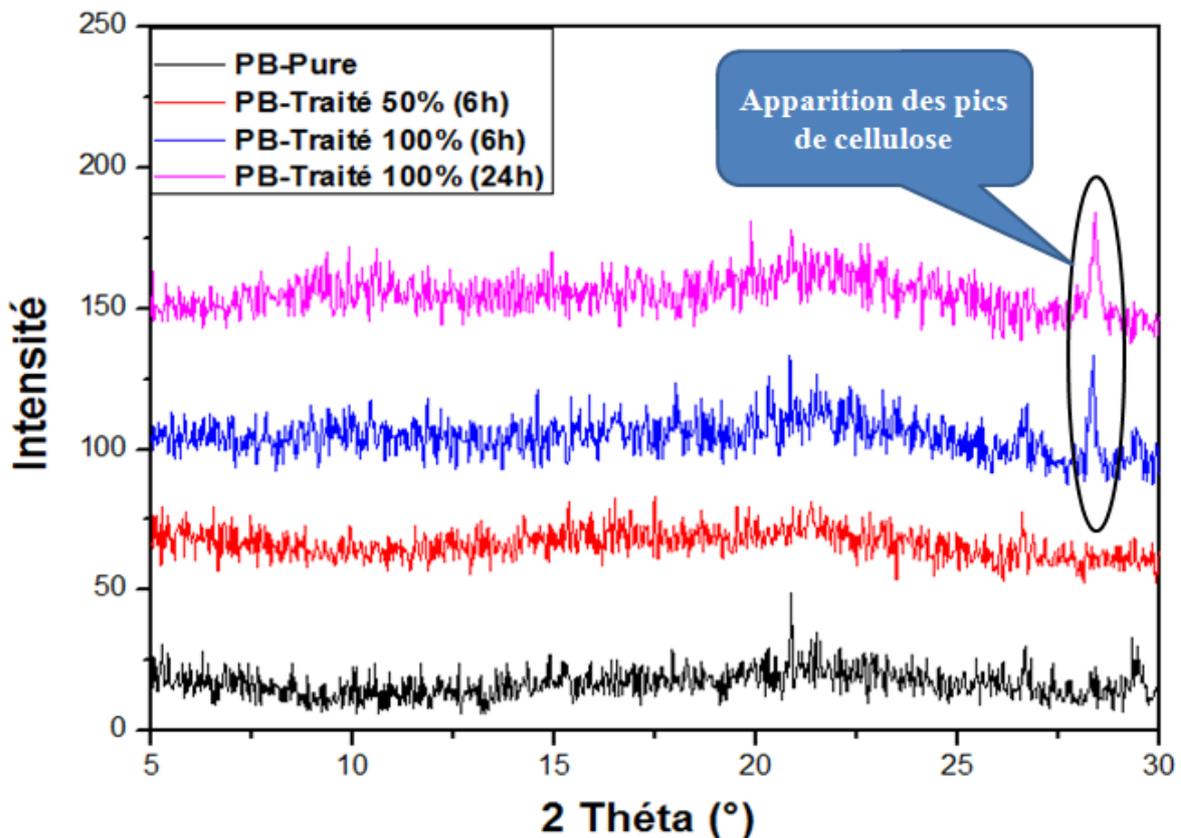


Figure IV-3: Diffractogrammes des rayons X réalisés dans l'intervalle 5 – 30° Pour les PB-Pure, PB-Traité 50% (6h), PB-Traité 100% (6h), PB-Traité 100% (24h).

IV-3-Distribution granulométrique des particules.

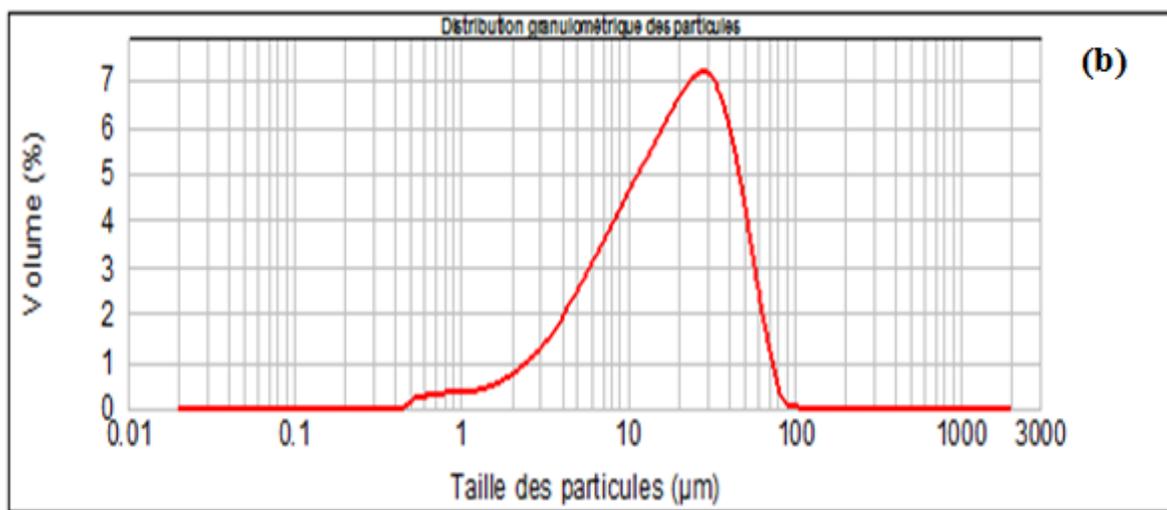
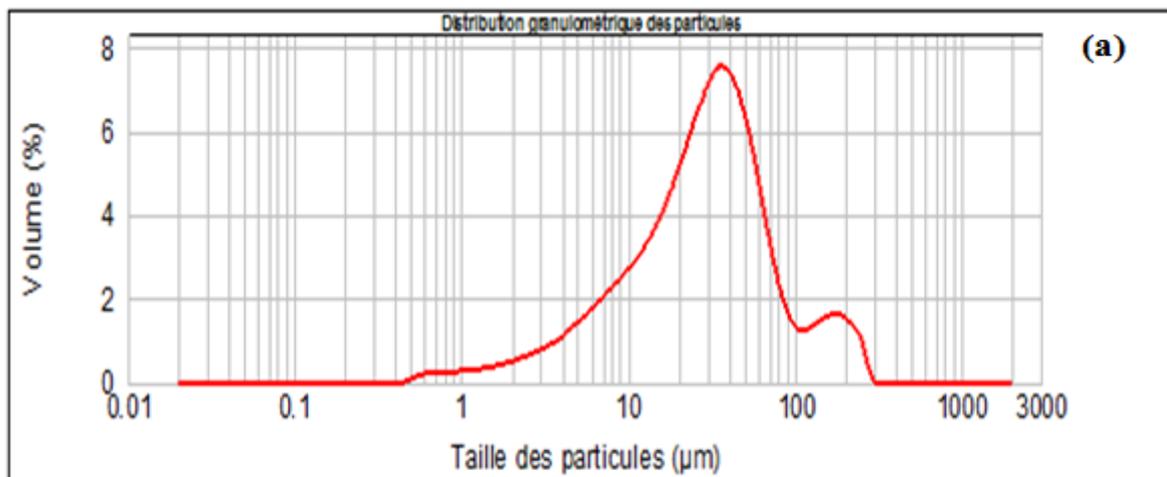
L'analyse des distributions de la taille des particules est employée pour but de voir l'effet de traitement chimique. Les résultats sont mentionnés dans les figures suivantes :

a- Deux modes, pour l'échantillon **PB-Pure**, sont observés dont le premier est pointé à 50 microns avec un volume de distribution de 7.7% alors que le deuxième est pointé à 200 microns dont le volume est 1.89%.

b- L'échantillon **PB-Traité 50% (6h)** représente presque un mode est pointé à 50 microns avec un volume de distribution de 7.2%.

c- L'échantillon **PB-Traité 100% (6h)** représente presque un mode est pointé à 50 microns avec un volume de distribution de 11%.

d- L'échantillon **PB-Traité 100% (24h)** représente presque deux modes dont le premier est pointé à 50 microns avec un volume de distribution de 8% alors que le deuxième est pointé à 200 microns dont le volume est 4%.



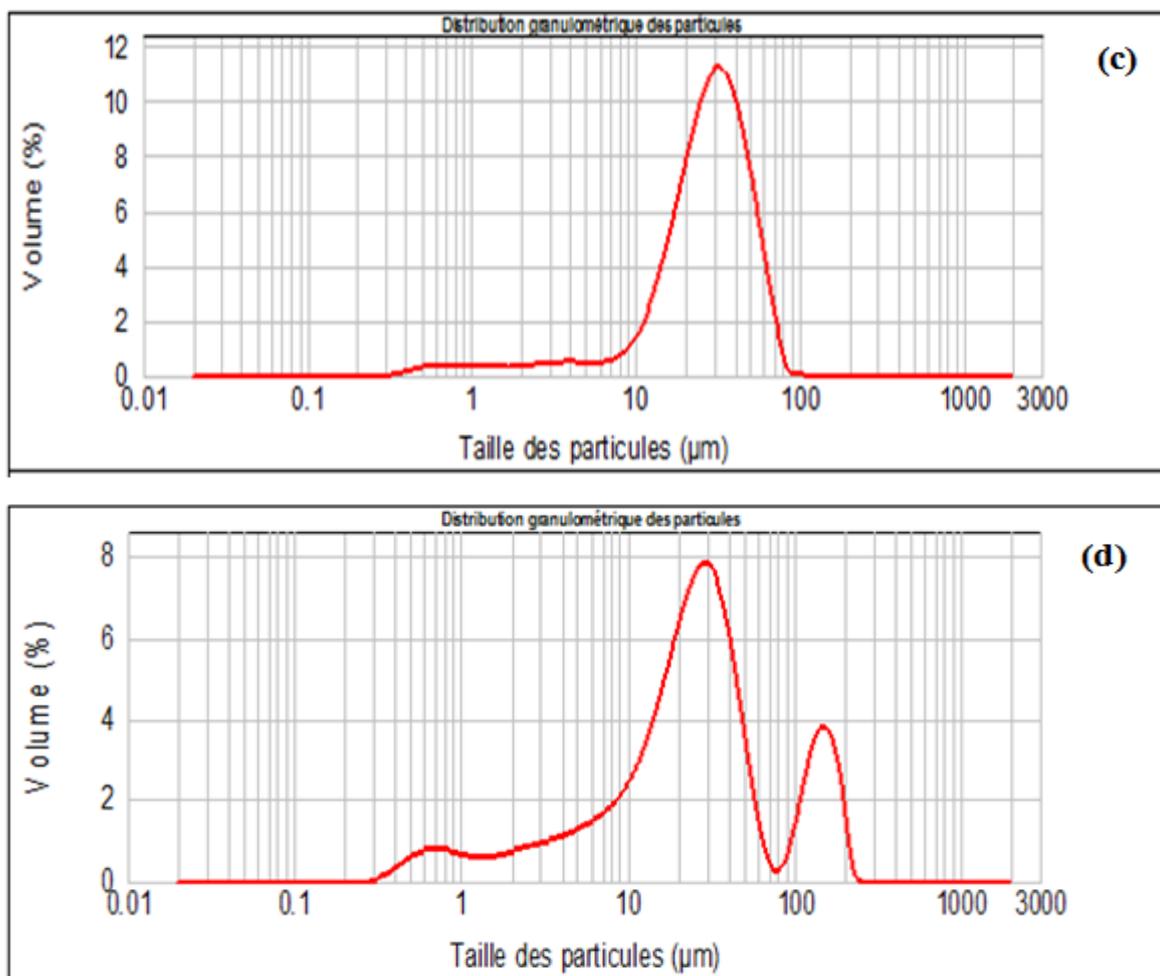


Figure IV-4: Distribution granulométrique laser de quelque échantillon.

IV-4-Propriétés des matériaux.

Les résultats présentés dans le tableau, montrent que l'acétylation 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 peaux de la banane utilisée comme adsorbants par rapport à celle des charbons actifs.

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

Les gonflements moyens des peaux de banane traité et non traité sont de 63.63%, 53.48%, 87.5% et 53.84%. 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.

Chapitre IV. Discussion des résultats

Tableau IV-1: Caractérisation physicochimique des matériaux.

	Taille	Matière Sèche (%)	Gonflement (%)	Surface Spécifique (m ² /g)
PB-Pure	50 μm	10	63.63	16,9476
PB-Traité 50% (6h)		20	53.48	12,4282
PB-Traité 100% (6h)		10	87.5	11,2948
PB-Traité 100% (24h)		15	53.84	11,2948

IV-5-Tests d'adsorption.

Le tableau ci-dessous nous fournit les fréquences calculées des bandes infrarouges du phénol (Figure IV-5).

Tableau IV-2: Assignement des bandes infrarouge du phénol.

Fréquence(s) calculée	Groupement chimique
3212	vibrations d'élongation de la liaison O-H
1596	C=C aromatique
1481	C=C aromatique
1223	C-C-O élongation asymétrique
718	CH aromatique

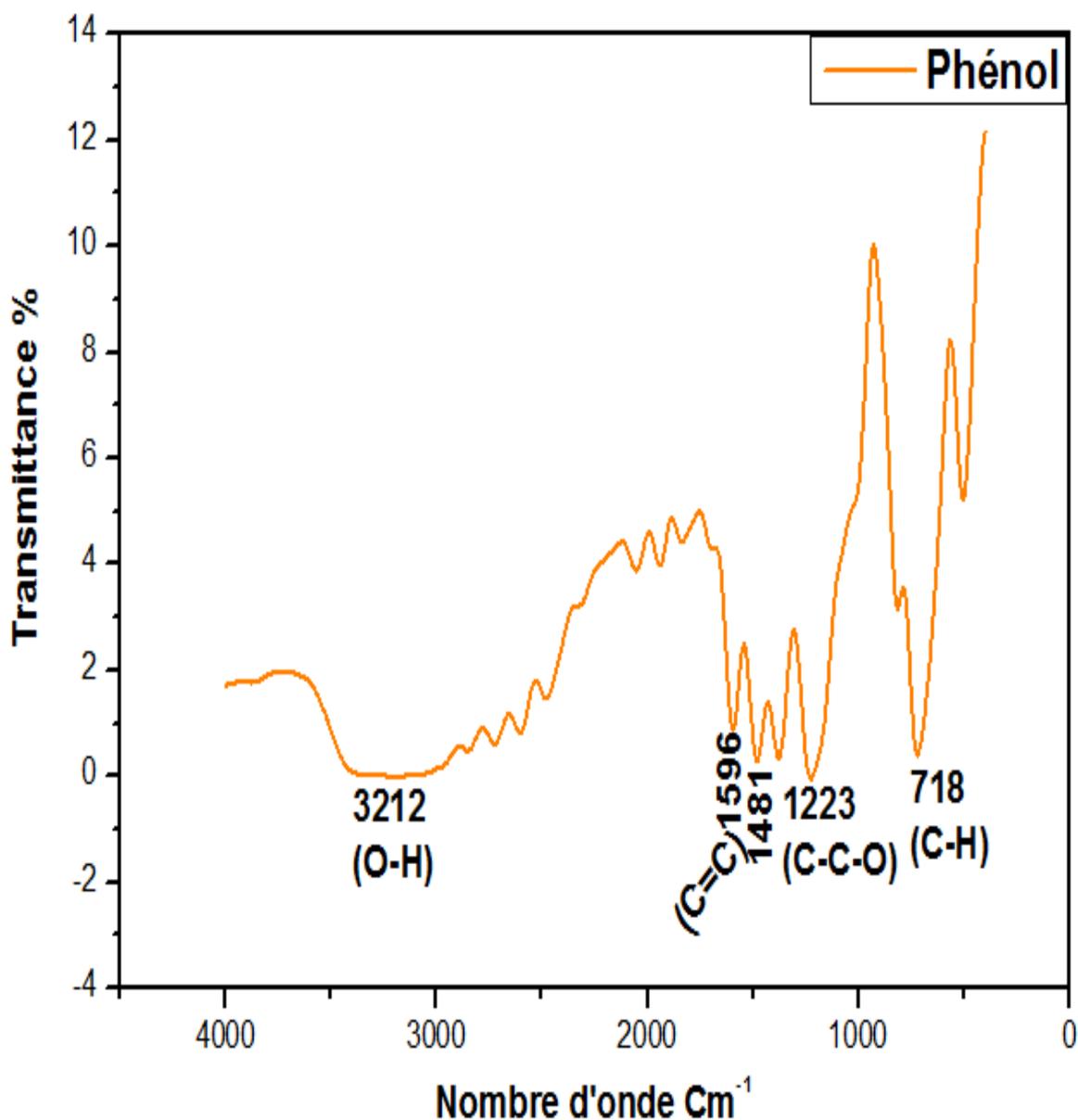
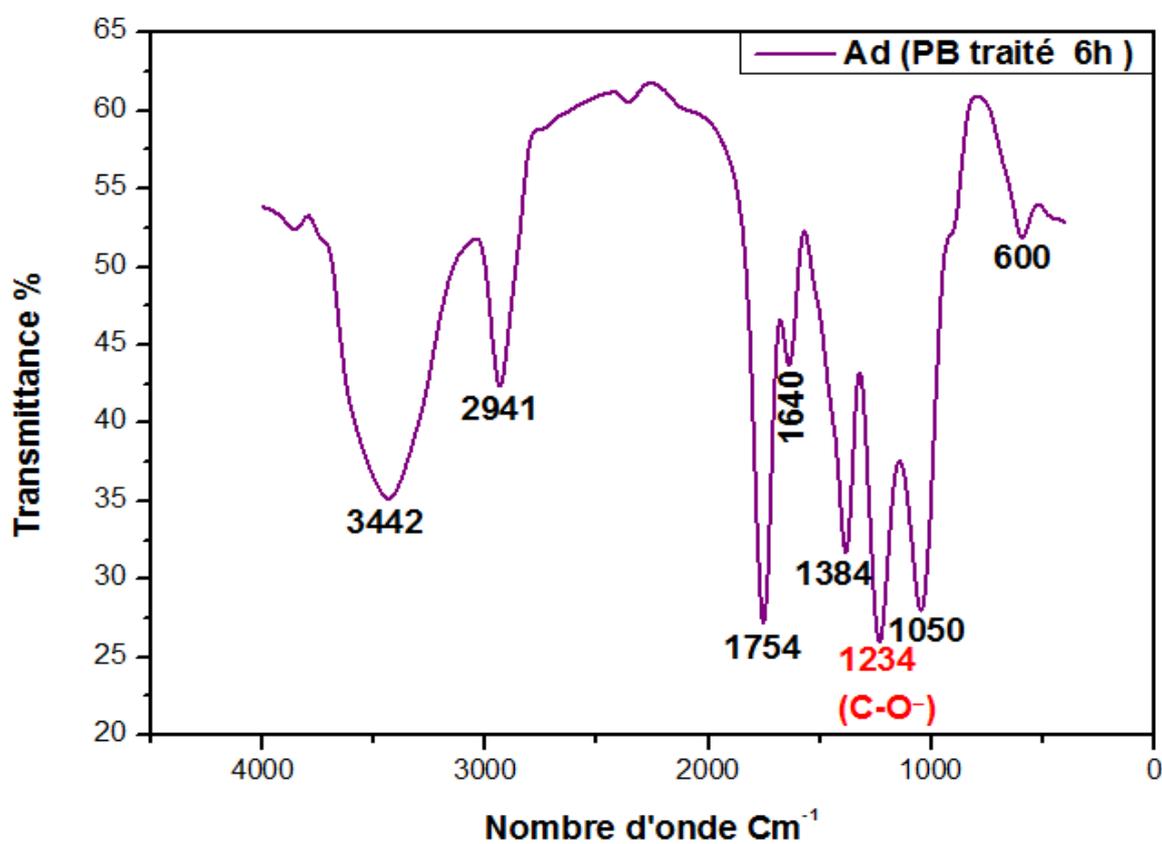
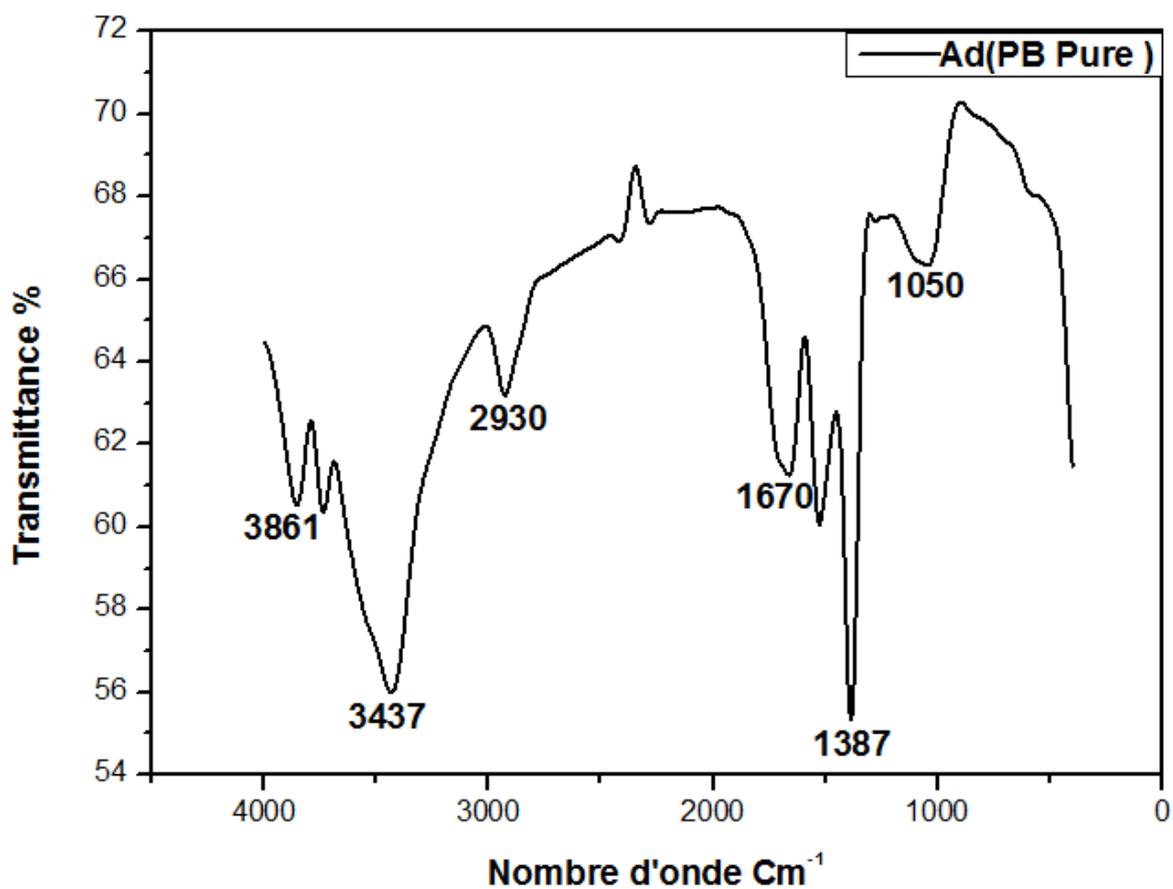


Figure IV-5: Spectre FTIR du phénol.

Les spectres ci-dessous (Figures IV-6, IV-7) représentent des spectres FTIR de l'adsorption du phénol sur les matériaux où on ne constate aucun pic caractéristique du phénol superposé sur le support désigné par PB-Pur attribué aux écorces de banane non traitées. Par contre, tous les supports traités présentent un pic caractéristique au voisinage de 1234 cm^{-1} pouvant être attribués au C-O du phénol. Cette adsorption s'effectue ioniquement si on sait que le phénol prend la forme ionique dans un milieu aqueux.

En outre, le milieu acide ($\text{pH}=3-4$) fournit des sites actifs sous forme de protons libres favorisant l'adsorption.



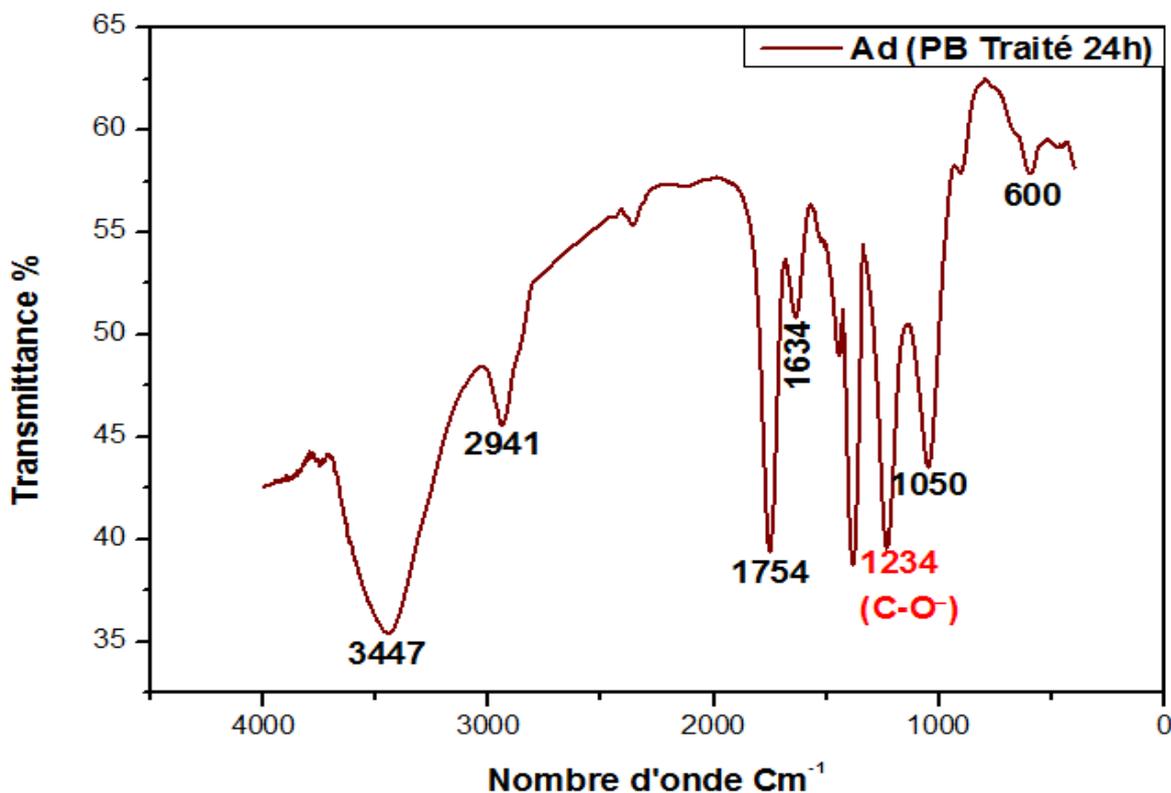
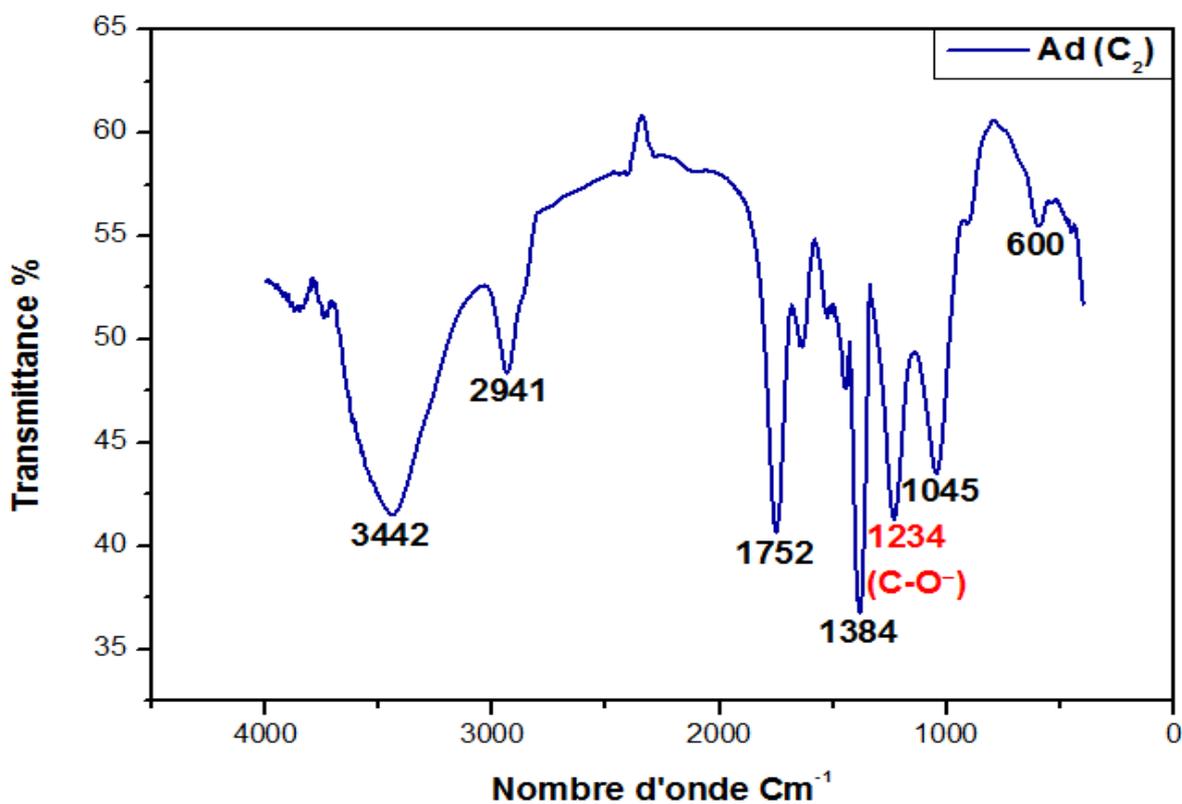


Figure IV-6: Spectres FTIR de l'adsorption du phénol sur PB-Pure, PB-traité 100% (6h), PB-traité 100% (24h) Dans conditions : C=0,1g/l t=10min pH=3-4 T ambiante.



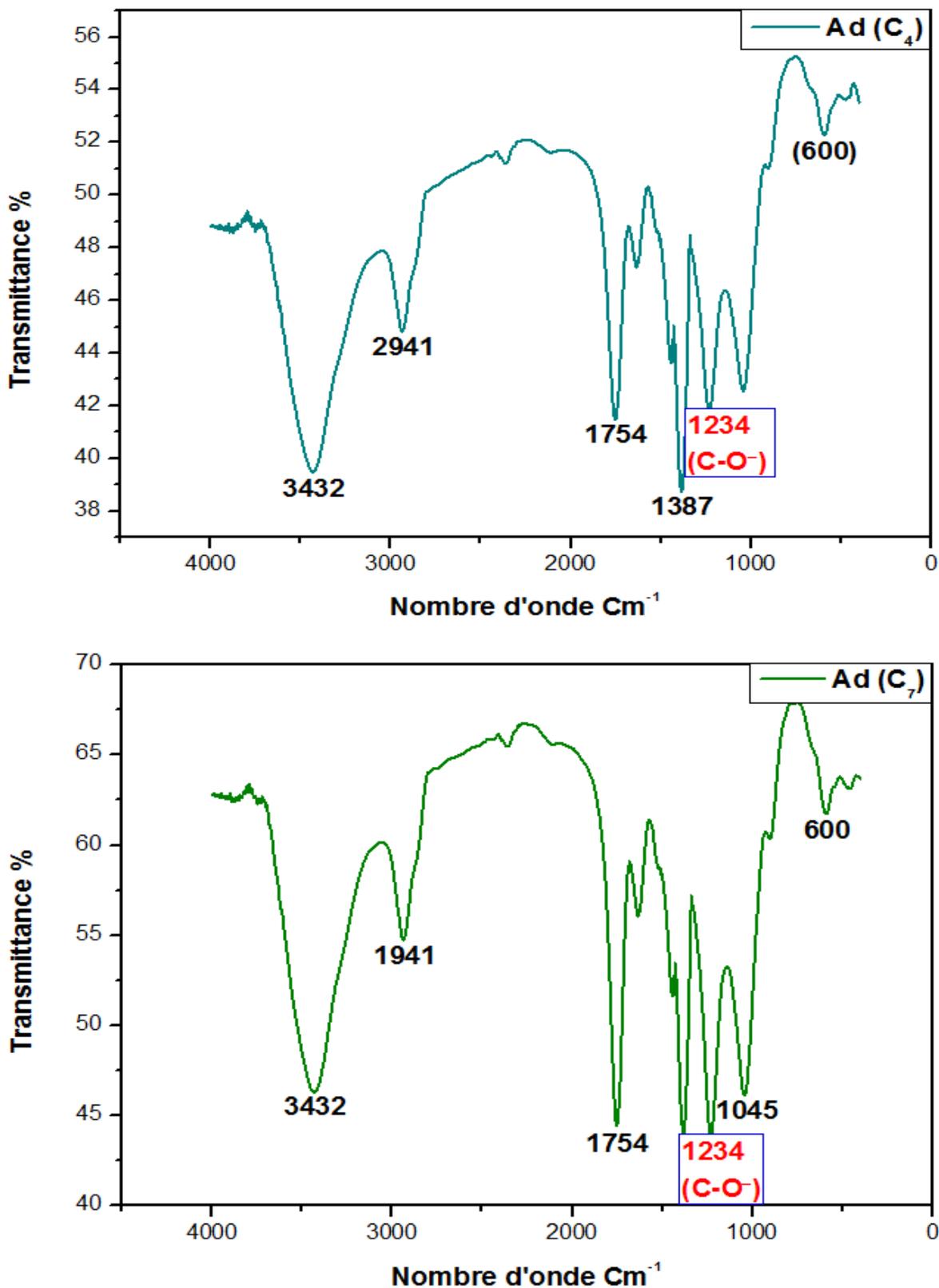


Figure IV-7: Spectres FTIR de l'adsorption du phénol sur PB-Traité 100% (24h) en fonction de concentration : C₂=0,5g/l C₄=0,1g/l C₇=0,025g/l Dans conditions : pH=3-4, t=10min, T ambiante.

IV-5-1- Préparation des solutions.

La solution mère du phénol est préparée à partir de 0,25 g, que l'on dissout dans un 250 ml d'eau distillée. Avant chaque série d'essais, on détermine la courbe d'étalonnage : absorbance (A) = f (concentrations en phénol) 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-6), avec $\lambda_{\text{max}} = 262 \text{ nm}$.

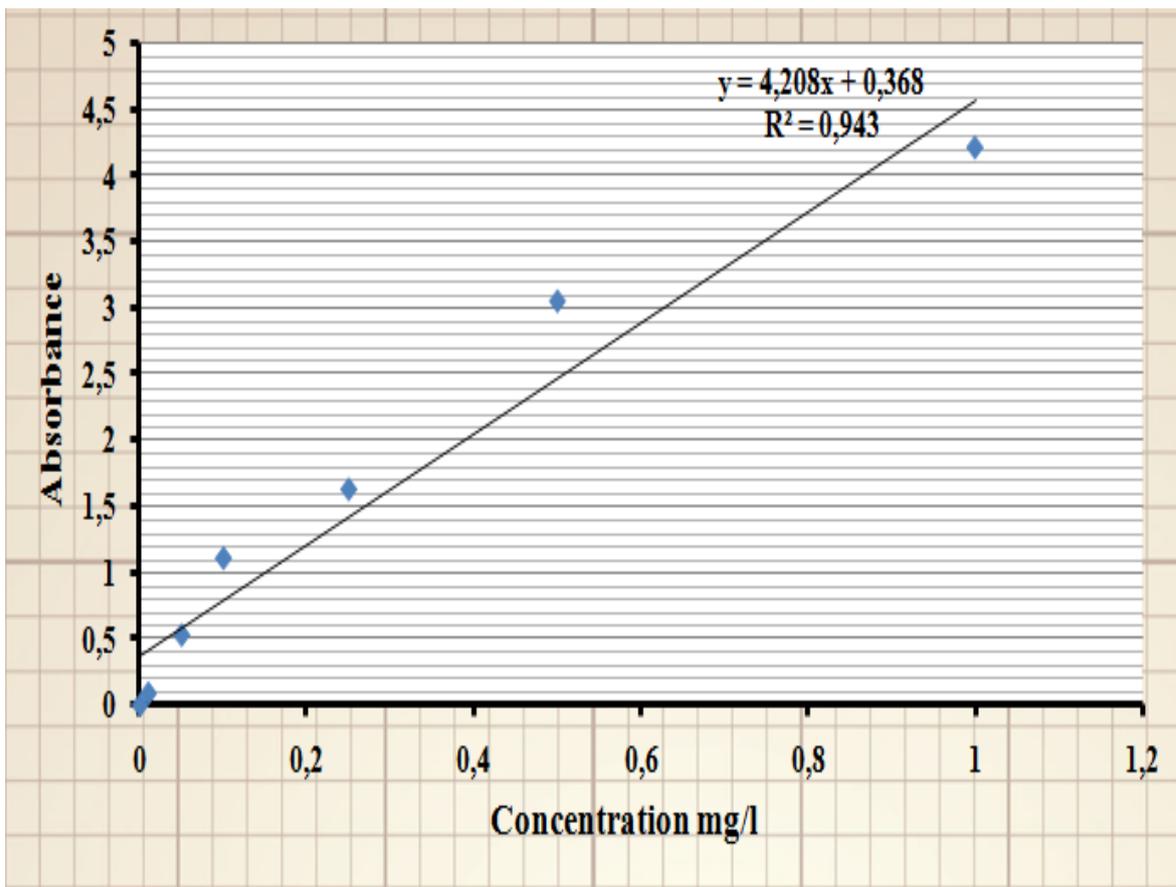


Figure IV-8: Courbe d'étalonnage du phénol à 262 nm.

Equation courbe : $y = 4,208x + 0,368$, avec un coefficient de régression $r^2 = 0,943$

IV-5-2- Temps d'équilibre:

L'étude de la cinétique de l'élimination du phénol par le matériau pur désigné par PB-Pur et le matériau traité désigné par PB-traité 100% (24h) en milieu aqueux montre que l'équilibre est atteint au bout de 20 minutes. Au-delà de cette durée, la concentration résiduelle en phénol reste constante.

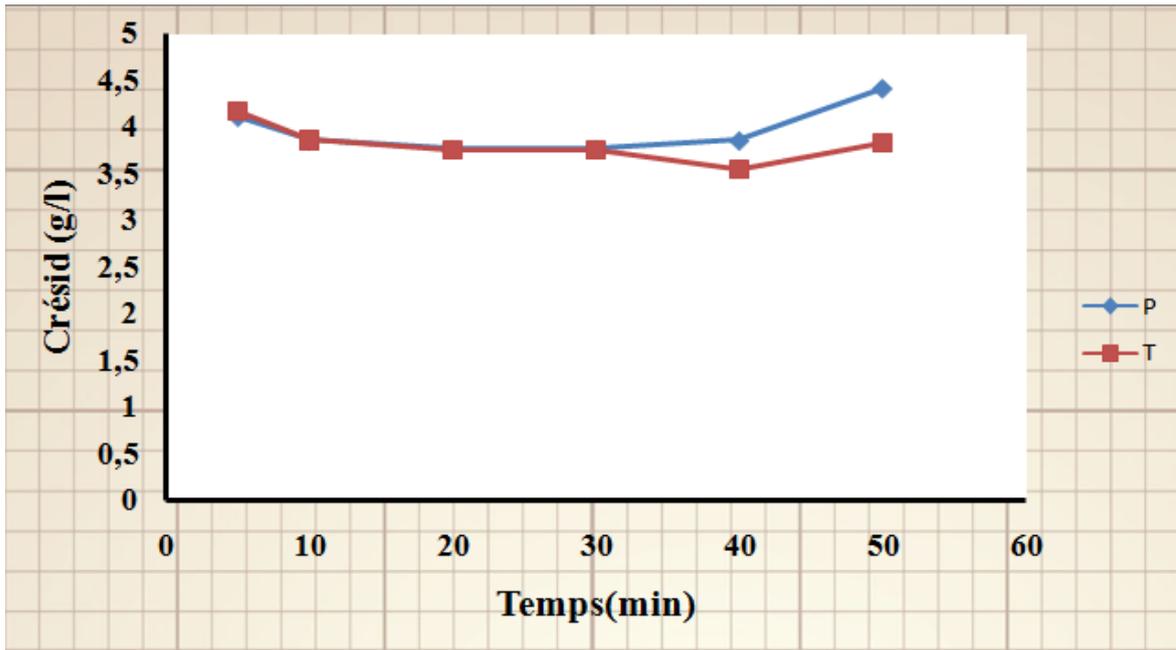


Figure IV-9: Temps d'équilibre.

IV-5-3-Comparaison de l'effet de concentration initiale sur le support brut et le support traité à 100% pendant 24 heures.

La figure (IV-10), montre que toute augmentation de la concentration initiale du polluant organique provoque une élévation sensible dans la capacité d'adsorption.

D'après la figure (IV-10), le meilleur rendement a été obtenu avec le support traité à 100% pendant 24 heures.

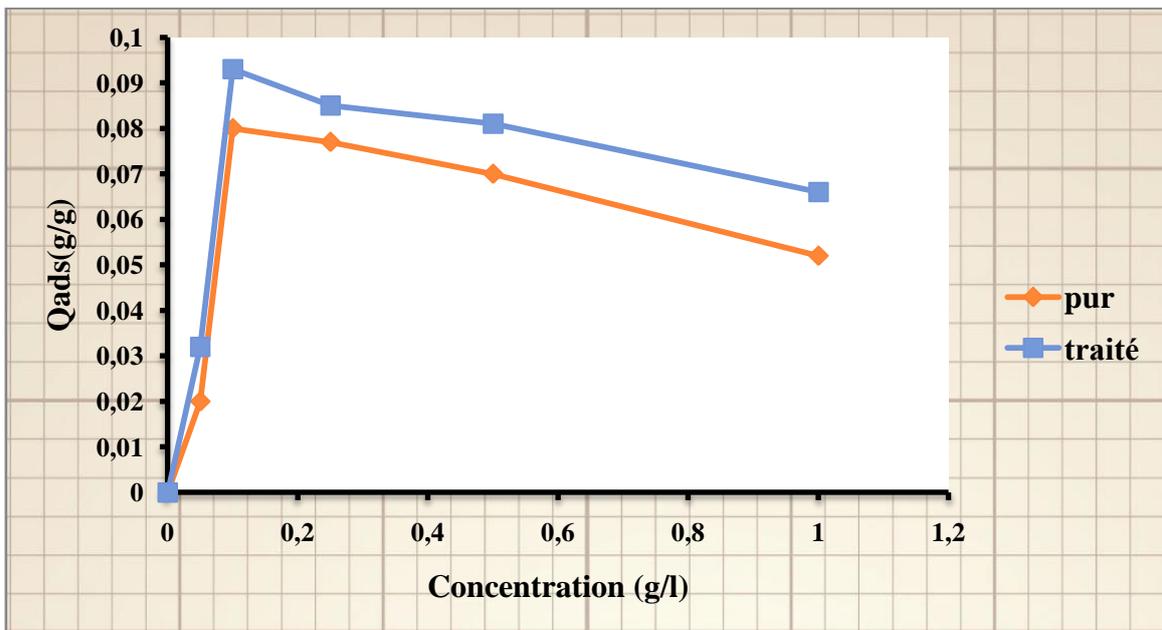


Figure IV-10: Variation du rendement d'adsorption en fonction de la concentration initiale.

Chapitre IV. Discussion des résultats

A des faibles concentrations, le rapport entre les sites actifs de la surface et les molécules du polluant organique dans la solution est élevé 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 phénol adsorbée par unité de masse du biosorbant, est plus importante, ce qui provoque une saturation du support et donc une quantité du polluant reste libre dans la solution qui cause le faible rendement.

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

Références bibliographiques.

- [1] Valiron.F : « alimentation en eau, assainissement », Série « gestion des eaux », cours de l'école nationale des ponts et chaussées, 1989.
- [2] Deborah.Ch: « Water quality assessments » E. FNSPON, (UNESCO/WHO/UNEP) 2ème edition, 1996.
- [3] Perrin.R J , Scharff.P : « chimie industrielle », Masson, Paris, 1993.



Conclusion Générale

*Conclusion
Générale*

*Conclusion
Générale*

Conclusion générale

La modification chimique du matériau cellulosique à base de peau de banane, a permis d'éliminer les hémicelluloses 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 le greffage est plus fort (en terme de pourcentage de traitement). Nous pouvons conclure que le matériau subissant cette modification, peut être valorisé et trouver une application potentielle d'adsorption dans le domaine de la dépollution des eaux usées.

Cette étude a montré l'efficacité remarquable de la peau de banane traitée surtout avec le greffage, dans la rétention du phénol. Son plus grand potentiel d'adsorption la rend apte d'être utilisée pour éliminer d'autres familles de polluants et molécules organiques polluantes. Son abondance naturelle avec des prix négligeables 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.

Résumé :

Les écorces de banane étudiées dans le cadre de cette étude constituent des ressources abondantes et localement disponibles à faible coût. Cette étude a pour objectif d'illustrer la valorisation de ces déchets de fruits et leur utilisation pour le traitement d'effluents chargés en polluants organiques.

La première étape consistait à préparer, activer chimiquement par le biais de l'acétylation et après déterminer les caractéristiques physicochimiques des matériaux.

Les modifications apportées au support par acétylation sont les plus efficaces pour augmenter la l'adsorption. Cela peut être dû au groupement fonctionnel caractérisant la structure du support.

L'adsorption du phénol a prouvé que cette dernière se fait sous la forme ionique dans un milieu acide à des faibles concentrations.

Mots clés : Ecorces de banane, activation chimique, adsorption.

ملخص :

قشور الموز التي تمت دراستها في إطار هذا البحث تشكل موارد وفيرة ومتاحة محليا بتكلفة منخفضة. هذه الدراسة تهدف إلى توضيح قيمة بقايا الفواكه و استخدامها لمعالجة المياه المحملة بالملوثات العضوية. المرحلة الأولى هي إعداد وتحضير التنشيط الكيميائي لقشور الموز عن طريق العلاج بالأستله ومن ثم تحديد الخصائص الفيزيوكيميائية للمواد . التعديلات التي أدخلت على المادة عن طريقالأستله هي الأكثر فعالية لزيادة الامتزاز. قد يكون هذا بسبب المجموعة الوظيفية التي تميز بنية المادة. أثبت امتزاز الفينول أن هذا الأخير يصبح على الشكل الأيوني في وسط حمضي بتركيزات منخفضة. الكلمات المفتاحية : قشور الموز، تنشيط كيميائي، امتزاز.