REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DEMEDEA



Faculté de Technologie

MEMOIRE de fin d'étude de Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Thème

L'effet de déférents processus de modifications d'un biosarbant : caractérisation et application.

Proposé et dirigé par

Dr. YOUS R

Pr. CHERIFI

Présenté par

YAHIA Hassina

BOUKHBIZAT Bochra

2020/ 2021

Remerciements

Tout d'abord, nous tenons à remercier le bon Dieu le tout puissant qui nous a donné la santé, le courage et la volonté à réaliser ce modeste travail.

Nous tenons à adresser notre sincère remerciement à ***Dr.Yous.R***

Pour avoir accepté de nous encadrer nous le remercions vivement pour son précieux conseil, sa disponibilité et son aide durant toute la période du travail.

Nos remercions ***Pr.Cherifi.H*** *notre Co-encadreur.*

Nous tenons également à exprimer nos sincères remerciements aux égards de chacun des membres de jury, qui nous ont fait l'honneur pour avoir accepter d'examiner notre modeste travail et d'avoir eu l'amabilité de partager leurs connaissances.

Enfin, Merci à tous ceux qui ont participé de loin ou de prés à réaliser ce modeste travail

ملخص:

درسنا في هذا العمل تأثير التعديل الكيميائي على الكربون النشط المحضر من اللوف. تم التحقيق في نوعين من الفحم النشط المحضر من اللوف النشط باستخدام (HNO_3) والفحم المنشط كلوف منشطة باستخدام ($ZnCl_2$+HNO_3). العوامل المدروسة هي: الرطوبة ، الكثافة الظاهرية ، الكثافة الفعلية ، مساحة السطح المحددة لكل وحدة حجم ، مساحة السطح المحددة لكل وحدة كتلة ، الرقم الهيدروجيني والصفر pH. يتيح تحليل الأشعة تحت الحمراء وصف الروابط المختلفة لكل تعديل بالإضافة إلى مجموعاتها الوظيفية.

تم تطبيق حركيات الامتزاز لتركيزات ابتدائية مختلفة من الصبغة (الميثيلين الأزرق) على الكربون المنشط المحضر من اللوف المنشط باستخدام (HNO_3) ، وكان الحد الأقصى للامتصاص 66 مجم / جم بعد 90 دقيقة. بالإضافة إلى ذلك ، يتم تمثيل هذه الخواص الحركية بشكل جيد من خلال النموذج الحركي الزائف من الدرجة الثانية.

كلمات البحث : الامتزاز؛ فحم نباتي ؛حركية؛ لوفة أسطوانية

Résumé :

Dans ce travail nous avons étudié l'effet de modification chimique sur un charbon actif préparé à partir de luffa. Deux types de modification sont étudies le charbon actif préparé à partir de luffa activé en utilisant (HNO_3) et le charbon actif que le luffa activé en utilisant ($Zncl_2$ + HNO_3). Les facteurs étudié sont : Humidité, masse volumique apparente, masse volumique réelle, surface spécifique par unité de volume, surface spécifique par unité de masse, le pH et le pH zéro. Une analyse par l'infrarouge permet de décrire les différentes liaisons de chaque modification ainsi que leurs groupements fonctionnels.

Les cinétiques d'adsorptions de différents concentrations initiales en colorant (bleu de méthylène) sur le charbon actif préparé à partir de luffa activé en utilisant (HNO3) a été appliquée, le maximum d'adsorption est d'ordre 66mg/g après 90 minute. De plus, ces cinétiques sont bien représentées par le modèle cinétique de pseudo second ordre.

Mots clés : adsorption ; charbon actif ; cinétique ; luffa cylindrica.

Abstract:

In this work we studied the effect of chemical modification on an activated carbon prepared from loofah. Two types of modification are investigated activated charcoal prepared from activated loofah using (HNO_3) and activated charcoal as activated loofah using ($ZnCl_2$ + HNO_3). The factors studied are: Moisture, bulk density, actual density, specific surface area per unit volume, specific surface area per unit mass, pH and zero pH. An infrared analysis makes it possible to describe the different bonds of each modification as well as their functional groupings.

The adsorption kinetics of different initial concentrations of dye (methylene blue) on activated carbon prepared from activated loofah using (HNO_3) was applied, the maximum adsorption is of order 66mg / g after 90 minutes. In addition, this kinetics is well represented by the pseudo second order kinetic model.

Keywords: Adsorption; Activated carbon; kinetic; Loofah cylindrical

Liste des figures

Chapitre I :

Figure. I.1 : représentation schématique des différent types de pores…….3

Figure .I.2 : le luffa (A) :fruit jeune aux graines blanches.

(B) : fruit mature et sec aux graines noires ……..5

Figure .I.3 : le luffa acutangle…….6

Figure .I.4 : le luffa cylindrica…….6

Figure .I.5 : le luffa operculé……..7

Figure .I.6 : les différentes parties de l'éponge de luffa…….....8

Chapitre II :

Figure. II.1 : étapes décrivant le phénomène d'adsorption. ……..9

Figure .II.2 : schéma de l'adsorption physique……..10

Figure .II.3 ; représentation des différentes isothermes d'adsorption……11

Figure .II.4 : modèle d'adsorption en monocouche. ……..13

Figure .II.5 : modèle d'adsorption en multicouche……..17

Figure. II.6 : structure du volume poreux d'un bon adsorbant. ……..18

Chapitre III :

Figure .III.1 : échantillon et lavage sur luffa…….22

Figure .III.2 : activation chimique de luffa……...23

Figure .III.3 :préparation la luffa carbpnisée……....24

Figure .III.4 : détermination du pH an point zéro charge (HNO_3)……....24

Figure .III.5 : détermination du pH an point zéro charge ($Zncl_2$+HNO_3)…….28

Figure .III.6 : spectre infrarouge du (HNO_3) Transe …….29

Liste des figures

Figure .III.7 : spectre infrarouge du ($Zncl_2$ + HNO_3) transe……..31

Figure .III.8 : variation de la concentration en fonction du temps (bleu de méthyle, pH=7.45, T=200, V=250rpm)…….34

Figure .III.9 :Application du modèle du pseudo- seconde ordre pour le système CA/BM……...35

Figure .III.10 Application du modèle du pseudo- premier ordre pour le systéme CA/BM……....36

Liste des tableaux

Chapitre II :

Tableau II.1 : travaux réalisés sur l'adsorption sur luffa……

Chapitre III :

Tableau III.1 :produits chimiques utilisée……....21

Tableau III.2 :caractérisation physico-chimique du charbon active…….....30

Tableau III.3 : bandes infrarouges observée dans le spectre (HNO_3)……...31

Tableau III.4 : bandes infrarouges observée dans le spectre ($Zncl_2$+HNO_3). …….32

Tableau III.5 : Paramètres cinétiques de l'adsorption de BM sur le charbon activé…36

Nomenclature

Lettres latines :

H : l'Humidité (%).

M_0 : masse d'adsorbant avant séchage (g).

M_1 : masse d'adsorbant après séchage (g).

ρ_{App} : masse volumique apparente (g/cm^3).

V : masse d'adsorbant (g) .

V_0 : volume d'éprouvette (cm^3).

ρ_E : masse volumique de l'éthanol

ρ_t : masse volumique réelle (g/cm^3).

$V_{éth}$: volume de ethanol.

S : surface spécifique de la particule adsorbée par unité de volume de la solution (m^2/m^3).

C_B : concentration d'adsorbant.

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L).

d_p : diamétre moyen du grain d'adsorbant .

A : surface spécifique par unité de masse des particules (m^2/g).

: transmit tance de la solution.

ε :coefficient d'adsorption ; c'est un caractéristique de la substance étudiée à une longueur($L.mol^{-1}.cm^{-1}$).

l : épaisseur de la cuve (cm)

C : concentration du soluté (mg/L).

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de l'adsorbant (mg/L).

Nomenclature

n : paramétre énergétique de freundlich,c-à-d. l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant.

R : constante des gaz parfaits : 8.3 14 J/mol.K

pH_{pzc} : pH au point zéro charge.

q_m : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g).

X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg).

M : masse d'adsorbant.

Abréviation :

BET : brunauer , Emme et Teller.

BM : bleu méthylène.

CAP : charbon actif en poudre.

CAG : charbon actif en grain .

Sommaire

Résumé

Dédicaces

Liste des tableaux

Listes des figures

Nomenclatures

Introduction générale : 1
I. Charbon actif 2
I.1. Définition 2
I .2. Différents types de charbon actif 2
I.2 .1. Charbon actif en poudre (CAP) 2
I.2.3. Charbon actif en grain (CAG) 2
I.3. Fabrication de charbon actif 2
I.3.1. Origine végétale 3
I.3.2. Origine animale 3
I.3.3. Origine minérale 3
I.4. La luffa cylindrica :Définition 3
I.5.Types de Luffa 4
I.5.1. Luffa acutangula 4
5I.5.2. Luffa cylindrica 5
I.5.3. Luffa operculata 5
I.6.Architecture de l'éponge de Luffa 6
I.7.Domaines d'utilisation de Luffa 7
I.7.1. Utilisation domestique 7
I.7.2. Utilisation pharmaceutique et médicale 7
II. 1. Introduction 8
II.2. Comment l'adsorption a-t-elle lieu ? 8
II. 3. Les types d'adsorption 9
II .3.1 9
II .3.2 9
II.4. Description du Mécanisme d'adsorption 10

Sommaire

II.5. Isothermes d'adsorption..... 10

II.6. Classification des isothermes d'adsorption..... 11

II.7. Facteurs caractérisant l'adsorbant..... 12

II.7.1. la surface spécifique..... 12

II.7.2. la structure de l'adsorbant..... 12

II.7.3. La polarité..... 12

II.7.4. pH..... 13

II.7.5. Température..... 13

II.8. Modèles des isothermes..... 13

II.8.1. Modèle de Langmuir..... 13

II.8.2. Modèle de Freundlich..... 15

II.8.3. Théorie de BET..... 16

II.9. Cinétique d'adsorption..... 16

II.10 .Travaux réalisés sur l'adsorption sur luffa :..... 18

II.11.Conclusion..... 18

III : Partie expérimentale..... 19

III.1. Démarche expérimentale..... 19

III.2. Matériels..... 20

III.3. Produits chimiques utilisés :..... 21

III .4. Méthodologie de la préparation le luffa carbonisé..... 22

1.Echantillon et lavage..... 22

2. Activation chimique..... 23

III.5. Caractérisation du charbon actif :..... 25

III.5.1.Humidité :..... 25

III .5.2.Masse volumique apparente :..... 25

III.5.3.Masse volumique réelle :..... 25

III. 5.4.Surface spécifique par unité de volume de la solution :..... 26

III.5.5.Surface spécifique par unité de masse des particules :..... 26

III.5.6. pH :..... 27

III.5.7. pH de Point de charge nulle (pH PZC)..... 27

III.6 . Méthodes de dosage..... 27

III.6.1/ Spectrophotométrie d'absorption UV- Visible..... 27

III.6.2/ Spectroscopie infrarouge :..... 28

Sommaire

III.7. Résultats et discussion..... 28

III.7.1. Caractérisation des charbons actifs..... 28

III.7.2.Résultats de la caractérisations des charbons actifs..... 29

III.7.3. La spectroscopie infrarouge :..... 31

III.8 Efficacité de l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif modifié (HNO_3)..... 33

III.8 .1Effet de temps de contact..... 33

III. 8.2 Modélisation de la Cinétique d'adsorption..... 34

Conclusion général……36

Introduction générale

A l'heurre actuel, l'utilisation des matériaux adsorbants dans l'industrie et dans l'environnement cessent de s'accroître. Les charbons actifs utilisés en grandes quantités dans de nombreuses industries, telles que : pétrolière, pharmaceutique, agroalimentaire et cosmétique pour faciliter une réaction chimique ou physique de séparation représentent un problème à double tranchants. D'un côté économique, vue leurs cout assez élevé et d'un autre côté environnemental à cause de leur toxicité et persistance dans les différents écosystèmes.

Parmi les matières qui représentent un risque potentiel pour la nature, figure les produits chimiques tel que les colorants. qui sont des micropolluants de nature à entraîner des nuisances, même lorsqu'ils sont rejetés en quantités très faibles, car leur toxicité se développe par bioaccumulation, et qui constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Dans ce présent mémoire nous nous sommes intéressés à la luffa cylindrique, Ce matérieau subi des modification en utilisant des produits chimique differents, afin d'augmenté sa capacité sorptionnel, suivi par une carbonisation, pour avoir deux types de charbons actifs. Cette étude comporte deux volets le premier est consacré à la caractérisation morphologique, chimique et physique des charbons actifs modifies. Le second volet consiste à l'utilisation de l'un de ces deux charbons comme matériau d'adsorption.

Les biosorbants préparés par voix physique (thermique) ou chimique ont été characérisés par spectroscopie IR, mesure de pH, pH de charge nulle. L'étude de la cinétique et des d'adsorption et la modélisation est aussi étudie.

Ce mémoir de fin d'études se subdivise en trois chapitres :

Le premier et le deuxième chapitres consistent en une synthése bibliographique, le premier chapitre présente une généralités sur les charbons actifs. Dans le deuxième chapitre nous présenterons des généralités sur le phénomène d'adsorption.

Le troisième chapitre expose le matériel et la procédure expérimentale utilisée ainsi que les résultats obtenus dans ce travail.

On terminera par une conclusion générale et perspective.

I. Charbon actif

I.1. Définition

Le charbon actif est un carbone microporeux inerte qui a subi un traitement pour augmenter sa surface. Il possède ainsi une très grande surface spécifique pouvant aller de 100 à 2000 $m^2.g^{-1}$. D'ou sa grande capacité d'adsorption. La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers [1].

Le charbon actif est un adsorbant non spécifique avec une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des méso pores de différents diamètres [2].

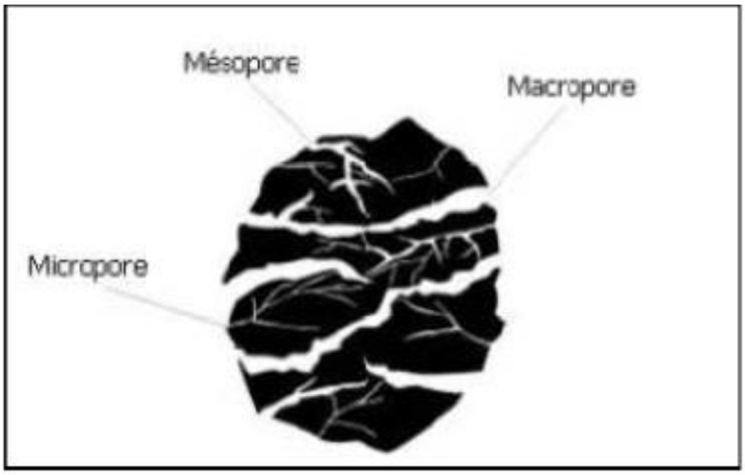


Figure I.1. Représentation schématique des différents types de pores

I .2. Différents types de charbon actif

I.2 .1. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre présente une granulométrie inférieure à 100 micromètre (100 µm) avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 um. Il a une large surface externe et une faible profondeur de diffusion ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide [3].

I.2.3. Charbon actif en grain (CAG)

La forme granulaire du charbon actif est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1 mm,un faible diamètre des pores ,une grande surface interne et une surface externe relativement faible . Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption [4].

I.3. Fabrication de charbon actif

La fabrication du charbon actif passe nécessairement par l'identification et le choix de la matière première. Les matières premières peuvent etre obtenues à partir d'un grand nombre de matériaux contenant le carbone d'origine végétale,animale, ou ménirale.

I.3.1. Origine végétale

Le charbon végétale actif est obtenu par carbonisation de la matière végétale grace à un procédé appelé activation. La surface d'adsorption est ensuite augmentée. Ce procédé à pour effet de créer à la surface du charbon d'innombrables pores ou orifices microscopique qui vont attirer les molécules des différentes substances chimique [5]. Il existe une multitude de produits d'origine végétale qui peuvent intervenir dans la synthèse des charbons actifs et sous différentes formes variées :

-Déchets agricoles non utilisables, exemple : noyaux de fruit, coque de noix de coco [6,7], bagasse de canne à sucre [8 ,9] , noyaux de dattes [10,11].

-Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois, exemple : bouleau, chêne, eucalyptus [9,13], lignite [14]

I.3.2. Origine animale

Les charbons actives sont essentiellement obtenus à partir d'ossements d'animaux, mais aussi à partir de leur sang et de leur chair.

I.3.3. Origine minérale

Les charbons actifs sont obtenus en grandes majorité à partir de matériaux combustibles comme le charbon minéral (houille, coke) ou la tourbe

I.4. La luffa cylindrica :Définition

La luffa cylindrica couramment appelée sponge gourde ,smooth loffa, loofah sponge , fait partie de la famillede cucurbitacées, c'est une vigne courante.



Figure I.2. La Luffa [15]: (A) : fruit jeune aux graines blanches, (B) : fruit mature et sec aux graines noires

L'éponge de Luffa est principalement composée de 60% de cellulose, 30% d'hémicellulose et de 10 % de lignine ; c'est pour cela qu'elle est considérée comme un matériau lignocellulosique [16]. La couleur du fruit de luffa à l'étape tendre est verte et jaune à la maturité .Les fruits sont lisses et cylindriques avec une chair blanche. La longueur du fruit est de 30 à 40 cm et contient de 50 à 60 graines [16].

I.5.Types de Luffa

La Luffa peut être classé suivant la forme et la taille du fruit [17] :

I.5.1. Luffa acutangula

Originaire d'Asie (Chine – Inde), elle se trouve aussi en Afrique dans les zones de savanes. Les jeunes fruits à côtes longitudinales (figure I.3) nommés «gombos de Chine » sont consommés et commercialisés, tandis que les fruits adultes son utilisé dans la pharmacopée asiatique pour le traitement de la jaunisse mais aussi comme vomitif et purgatif.



Figure I.3 : Le Luffa acut angula.

I.5.2. Luffa cylindrica

Venant d'Inde. Fruits cylindriques (figure I.4), pulpeux consommés à l'état jeune, moins renommés que l'espèce acut angula, généralement utilisés comme éponge végétale. Très cultivé au Japon, en Inde et en Égypte



Figure I.4. Le Luffa cylindrica.

I.5.3. Luffa operculata

Pousse au Brésil. La plante a de larges feuilles en forme de cœur ou de rein lobées, avec des fruits de la taille d'une prune, sphériques pointus embellis de piques et s'ouvrant au sommet par un opercule (d'où le nom operculata). L'intérieur est un fin réseau de fibres avec des graines aplaties brunes à noires (figure II.4). Utilisé généralement dans la pharmacopée traditionnelle.



Figure I.5. Le Luffa Operculata.

C'était les trois types de Luffa les plus renommés, mais il existe aussi d'autres espèces comme : Luffa echinata , Roxb et Luffa cordifolia Blum

I.6.Architecture de l'éponge de Luffa

Les fruits de Luffa cylindrica (l'exemple le plus connu) ont un système vasculaire fibreux (éponge de Luffa). Les contrefiches de cette éponge naturelle sont caractérisées par une structure micro-cellulaire avec des canaux micro-creux continus (macropores avec un diamètre de 10 à 20 μm) qui constituent les paquets vasculaires et rapportent un système hiérarchique multimodal de pore [18].

Selon Zampieri et al, ce fruit se compose de plusieurs parties distinctes de l'intérieur vers l'extérieur [18] (figure II.5) comme suit :

1. Le noyau ou bien le filet qui représente la partie centrale du fruit (core part) ;
2. La paroi externe (outer surface) et la paroi interne (inner surface) de l'éponge ;
3. Le lien entre la paroi interne et le noyau qui est symbolisé comme une bonne quantité de faisceaux vasculaires qui constituent le milieu (middle part).



Figure I.6. Les différentes parties de l'éponge de Luffa [18].

I.7.Domaines d'utilisation de Luffa

L'emploi de Luffa comme plante industrielle a commencé au Japon entre 1890 et 1895, suite à la découverte de l'organisation de la fibre, qui s'obtient à partir du fruit mur, à la confection des filtres pour moteur à vapeur et pour ceux à moteur diesel. [19]

I.7.1. Utilisation domestique

Les jeunes fruits verts sont employés comme légume cru préparés comme la courge ou consommés comme des concombres. [20]

Tandis que les fruits matures et secs, après l'arrachement de leur peau, de la chair et des graines, ils sont utilisés comme éponge de douche, éponge de nettoyage de vaisselles, de vitre ou de verre. Grâce à son élasticité, le Luffa peut aussi être employé dans les matériels d'emballage et les paniers. [21]

I.7.2. Utilisation pharmaceutique et médicale

Dans les différentes pharmacopées traditionnelles brésiliennes, les feuilles fraîches sont employées afin de traiter plusieurs maladies. Etant une plante tonique, émétique et diurétique, elle est utile dans le traitement des maladies dermatologiques comme les boutons, et pour soigner l'asthme et les bronchites chroniques grâce à la propriété purgative du fruit de Luffa, mais aussi pour les maladies intérieures tel que le rhumatisme grâce à la circulation du sang que l'éponge induit sur la peau, ainsi que pour soigner le mal de dos, l'hémorragie interne et les hémorroïdes. Les fruits de Luffa sont utiles dans la fièvre et les tumeurs, etc. [22 ,23]

Des tests cliniques ont été réalisés en 1999, pour une utilisation en homéopathie (formule homéopathique en association avec d'autres constituants) dans le traitement des sinusites aigues. [24]

II. 1. Introduction

L'adsorption peut être définie comme une opération fondamentale de génie chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation. C'est un processus complexe au cours duquel des molécules viennent se fixer sur la surface de l'adsorbant. Les forces mises en jeu, sont des interactions physiques ou chimiques selon la nature du système. Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe, adsorbat [25].

II.2. Comment l'adsorption a-t-elle lieu ?

Lors d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du solide appelé adsorbant, l'adsorption peut être décomposée en quatre étapes (figure II.1) :

Etape 1 : transfert de la particule ⟶ très rapide.

Etape 2 : déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du solide ⟶ rapide.

Etape 3 : diffusion à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient de concentration ⟶ Lente.

Etape 4 : adsorption dans un micropore ⟶ très rapide.

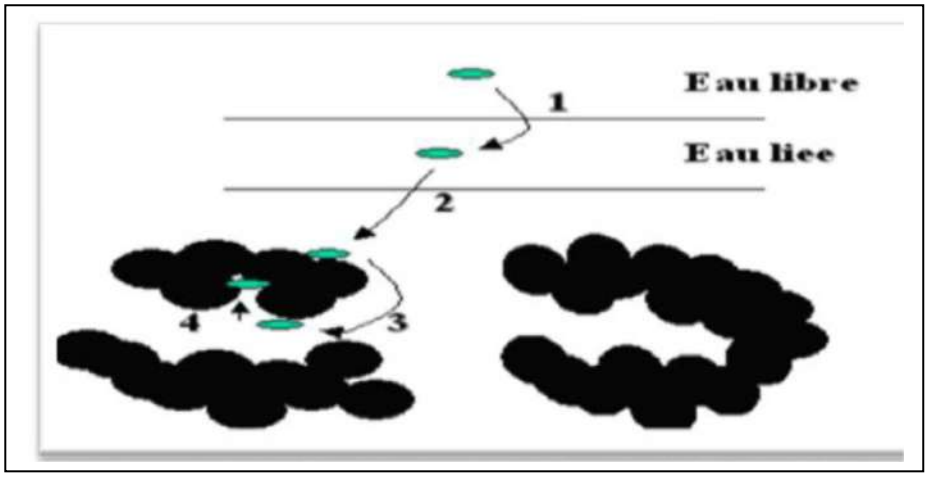


Figure II.1 : Etapes décrivant le phénomène d'adsorption [26]

II. 3. Les types d'adsorption

La nature des forces mises en jeu permet de distinguer deux types d'adsorption :

II .3.1. L'adsorption physique (physisorption) ou adsorption de Van der Waals

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique ; comprenant les force dites de Wan Der Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques kJ/mole [27]. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par abaissement de la température [28].

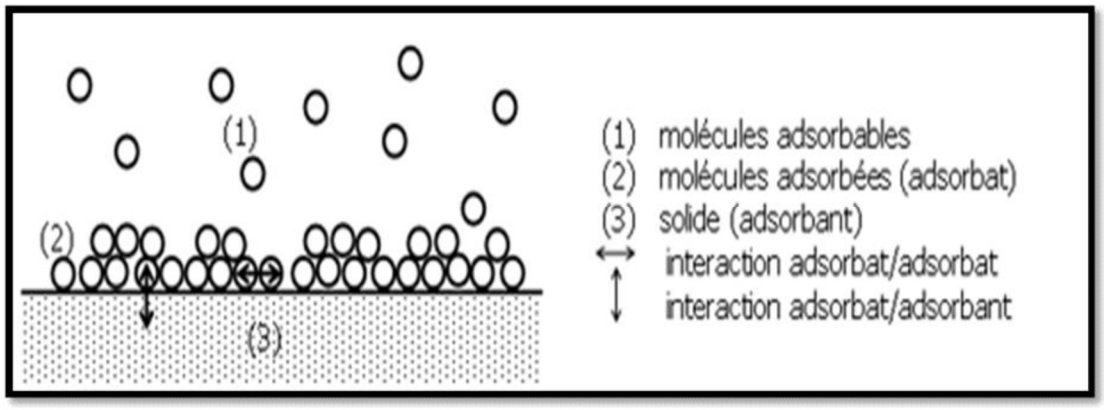


Figure II.2 : Schéma de l'adsorption physique [28]

II .3.2. L'adsorption chimique (chimisorption)

Ou consiste en une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de 40 KJ. $mole^{-1}$ et plus. C'est un phénomène qui par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre molécule en solution et la surface du support. Il y a formation de fortes liaisons entre adsorbant et adsorbant (covalent par exemple). La couche adsorbée est au mieux

monomléculaire. Ce phénomène est plus lent que la physisorption et nécessite une énergie d'activation [28].

Il est à notre que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apporte d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et l'établissement de liaison covalente surface / adsorbat [25].

II.4. Description du Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale :

1. diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté vers la surface des grains).
2. transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
3. réactive d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [29-30].

II.5. Isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant qe ou X/m et la concentration de soluté en solution Ce.

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution [30].

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} = \frac{X}{m} \qquad \text{(II.1)}$$

Où : c_0 : concentration initiale de soluté (mg/L)

C_e : concentration de soluté à l'équilibre (mg/L)

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de l'adsorbant (mg/L)

X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg) ; $X= (c_0-c_e).v$

m: masse d'adsorbant(g)

V : volume de la solution(L)

Certains autres ont compilé de nombreuses isothermes de Langmuir et ont constaté qu'elles présentaient 4 types, qui ont été reliés assez précisément à divers mode de fixation [30]

II.6. Classification des isothermes d'adsorption

Touts les systèmes adsorbant-adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (sigmoïde),L (Langmuir), H(Haute affinité) et C (partition constante). La figure (3) présente cette classification [31] :

- Les courbes de type S : s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne HS' accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement ;
- Les isothermes de type L (dite Langmuir) : sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat ;
- Les isotherme de type H(haute affinité) : s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté ;
- Les isothermes de type C : sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [33.34]

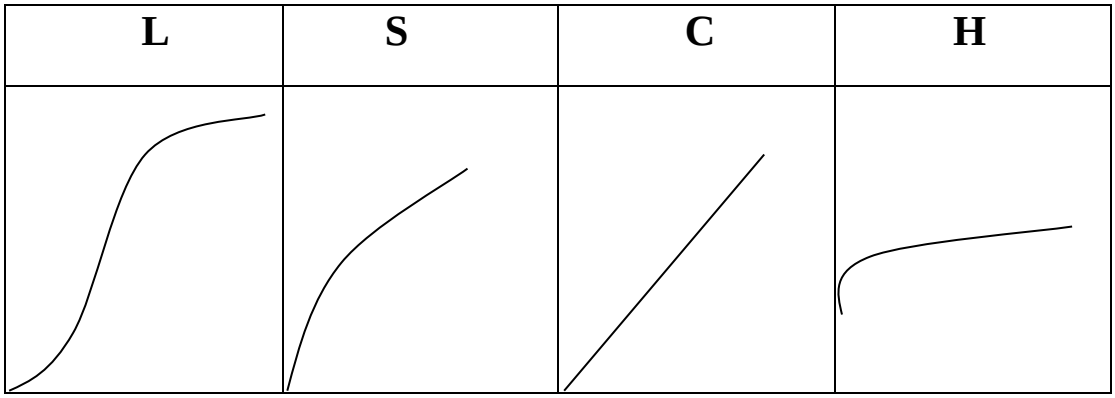


Figure II.3. Représentation des différentes isothermes d'adsorption [35].

II.7. Facteurs caractérisant l'adsorbant

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

II.7.1. la surface spécifique

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

II.7.2. la structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance croit 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 sur 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.

II.7.3. La polarité

Les solide polaires adsorbent préférentiellement les corps polaire, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires, l'affinité pour les substrats croit avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

II.7.4. pH

L'adsorption est maximum au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimum, de même une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre.

II.7.5. Température

L'adsorption physique est généralement exothermique. D'où les résultats sont meilleurs à froid, la chimisorption par contre est endothermique. On cite par exemple une application curieuse et intéressante de l'action de la température dans l'épuration des eaux de teinturerie, pour obtenir une adsorption sélective des colorants en présence de détergents.

II.8. Modèles des isothermes

La modélisation mathématique (détermination des droites de corrélation et des paramètres) est basée sur des hypothèses non vérifiables (modèle de Langmuir établi en utilisant des molécules de gaz …) ou empirique (modèle de Freundlich), mais elle permet d'obtenir un certain nombre d'information qualitatives et quantitatives comme le type d'interaction (mécanisme d'adsorption, mono ou multi couches, sites d'adsorption …), le phénomène de saturation (quantité maximale de polluant adsorbé , comportement des sites actifs …). Ou encore la chaleur d'adsorption (données thermodynamiques) [36].

II.8.1. Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir [37] est donnée par la relation :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{b\,C_e}{1+bC_e} \qquad \text{(II.2)}$$

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

q_m : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g)

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L)

b : constante reliée à l'énergie libre d'adsorption (b α e $^{-\Delta G/RT}$) (1/mg) [36]. R représente la constante des gaz parfaits et T la température d'adsorption.

La relation précédente est intarissable sous deux formes :

- Par passage aux inverses selon la représentation de Stemm et Morgan [13](forme 1) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b.q_m}.\mathrm{C_e} \qquad \text{(II.3)}$$

- Selon la représentation de Weber [14](forme2)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{\mathrm{bq_m}} + \frac{1}{\mathrm{q_m}}.\mathrm{C_e} \qquad \text{(II.4)}$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux en coordonnées $1/q_e=f\ (1/c_e)$ (forme 1) ou $c_e/q_e=f\ (c_e)$ forme 2), une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer q_m et b.

La théorie de Langmuir implique en fait :

- L'existence de sites définis d'adsorption ;
- Une seule entité adsorbée par site :
- Une énergie d'adsorption constante ;
- L'absence d'interaction entre molécules adsorbées.

Ce modèle est compatible avec la saturation. Son point faible est de supposer une monocouche. Ce qui n'est pas toujours vrai (figure4).

La ''favorabilité '' de l'isotherme est vérifiée par le paramètre adimensionnel R_L de Hall [15] et qui se présente sous la forme suivante :

$$R_L = \frac{1}{1+\mathrm{b.C_0}} \qquad \text{(II.5)}$$

b : constante de Langmuir (1/mg)

c_0 : concentration initiale (mg/L)

Lorsque R_L est compris entre 0 et 1, l'isotherme est favorable, elle est linéaire lorsque $R_L=1$, défavorable pour $R_L > 1$ et irréversible si $R_L=0$.

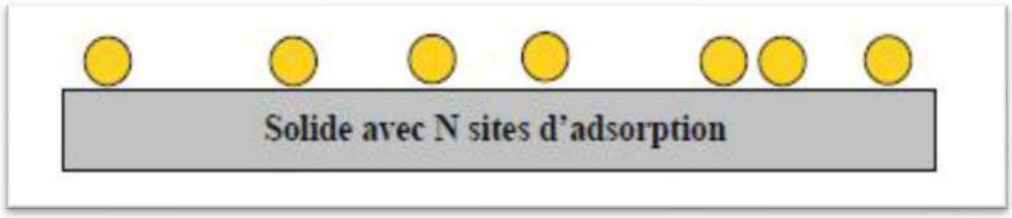


Figure II.4 : Modèle d'adsorption en monocouche [37]

II.8.2. Modèle de Freundlich

Freundlich [38] avait remarqué que souvent la tension superficielle δ en fonction de la concentration C_e pour un corps dissous est donnée par l'équation :

$$\delta = \delta_0 - \alpha . C_e^{1/n} \qquad \text{(II.6)}$$

Soit $\delta = f(C_e)$

En dérivant cette équation, on obtient d&/dC_e, qu'on peut porter dans l'équation de Gibbs, et il vient :

$$= K' . \left(\frac{C_e}{RT}\right) \alpha . C_e^{[\left(\frac{1}{n}\right)-1]} \qquad \text{(II.7)}$$

D'où $q_e = K_F . C_e^{1/n} = \frac{X}{m}$ (II.8)

K_F et n : les constantes de Freundlich, dépendant de la nature du soluté et de 'adsorbant utilisé.

Des valeurs élevées de K_F et n traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour des faibles concentrations en soluté.

Ce modèle est très valable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car q_e croît sans limite si C_e croît

Cette équation se différencie de la précédente (Langmuir) par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interactions entre particules adsorbées.

La forme linéarisée de l'équation de Freundlich est :

$$\text{Ln } q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \qquad \text{(II.9)}$$

Si l'équation de Freundlich est vérifiée, nous obtenons une droite de pente 1/n et d'ordonnée à l'origine égale à ln K_F.

D'après Halsey [39]:

$$k_F = \frac{q_n}{C_0^{1/n}} \qquad \text{(II.10)}$$

Pour atteindre la capacité maximale d'adsorption, il est nécessaire d'opérer à concentration initiale C_0 constante et des masses de charbon actif variables ; ainsi ln q_m est la valeur extrapolée de ln q_e pour $C=C_0$.

II.8.3. Théorie de BET

Pour généraliser la théorie de Langmuir ; Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante (figure5) [40].

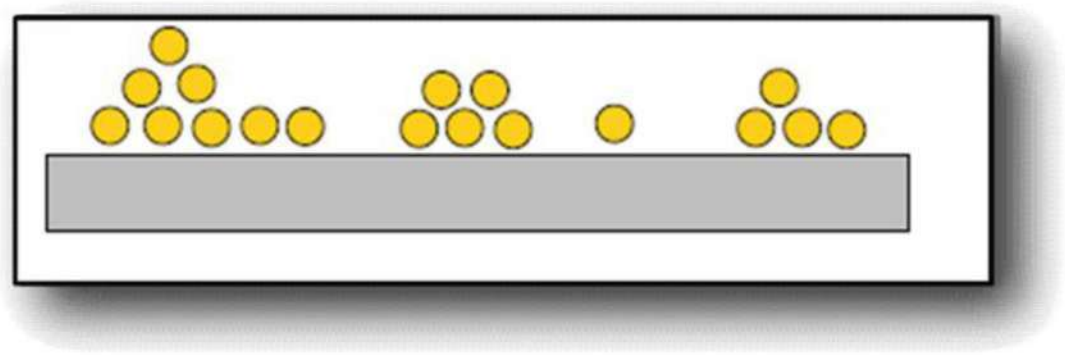


Figure II.5 : Modèle d'adsorption en multicouches [40]

II.9. Cinétique d'adsorption

Plusieurs processus physique et physico-chimiques sont susceptibles de déterminer la cinétique d'adsorption d'un polluant en solution aqueuse sur un adsorbant.

1) une adsorption spécifique sur les parois des pores.
2) des interactions plus ou mois fortes dues aux fonctions chimiques superficielles des matériaux carbonés.
3) la diffusion du polluant dans le volume poreux (figure6).

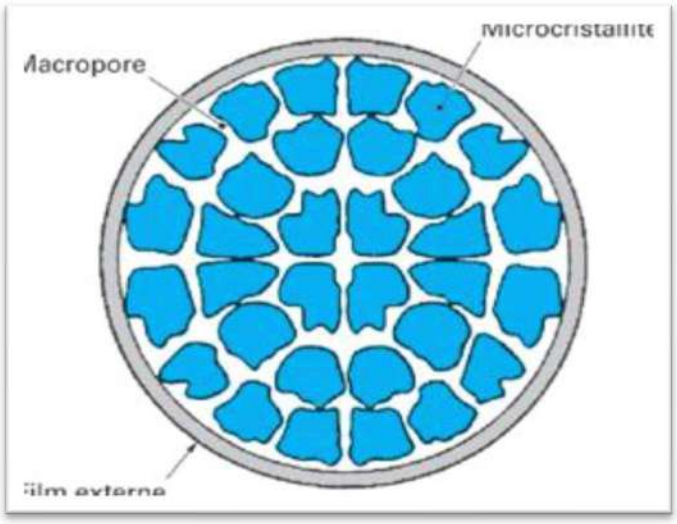


Figure II. 6: Structure du volume poreux d'un bon adsorbant [41].

Les mécanismes d'adsorption peuvent être décomposés en plusieurs étapes faisant appel à des processus diffusionnels, en particulier 4 phases peuvent être distinguées :

1) Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule.
2) Transfert de la couche limite vers la surface adsorbant (diffusion externe).
3) Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intra particulaire dans le solide et dans les micropores et les macrospores).
4) Fixation, complexassions ou précipitation des solutés.

II.10 .Travaux réalisés sur l'adsorption sur luffa :

Type de modification	Conditions	Polluant	S spécifique ($m^2. g^{-1}$)	q_{max} ($mg.g^{-1}$)	Réf
Brute	303 et 323 (K)	Bleu de méthylène BM	123	49	[42]
HNO_3 puis Na_2CO_3 et activation thermique à 500 °C	303 K	BM et RM	-	136.3	[43]
$ZnCl_2$ (50%) and H_3PO_4 (30%)	303 K	BM	-	R= 99%	[44]
HNO_3 puis Na_2CO_3 et	303 K	BM	-	R=82%	[44]

Conclusion

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présenté aussi les différents types d'isotherme d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes.

Conclusion générale :

L'objectif de notre travail est de préparer deux types de charbon actif à partir d'un produit végétal, le luffa cylindrique. Pour cela, nous avons activé les fibres par ($ZnCl_2$ et HNO_3) et (HNO_3) pendants 24 heures. Ensuite nous avons carbonisé les produits obtenus. Une caractérisation physico- chimique et structurale, permet de différencier entre les deux charbons actifs obtenus. Pour prouver l'efficacité de notre biosorbants, une application du charbon actif modifie par HNO_3 sur l'adsorption de bleu de méthylène a été réalisé. Ce colorant, est largement utilisé dans le domaine pharmaco-biologique ainsi que les industries de textiles et autres…

Les résultats des analyses effectué sur les deux charbons actifs montrent que :

- La valeur de la surface spécifique massique obtenue du charbon actif modifie par ($Zncl_2$+ HNO_3) est supérieur à celle trouvé pour le charbon actif modifie par (HNO_3).
- La valeur du pH de la solution pour le charbon actif de ($Zncl_{2+}HNO_3$) est inférieur à sa valeur de pH_{pzc}, se qui montre que la charge nette de la surface est positive.
- La valeur du pH de la solution pour le charbon actif de (HNO_3) est supérieur à sa valeur de pH_{pzc}, se qui montre que la charge nette de la surface est négative.
- La masse volumique apparente montre la présence d'un volume poreux dans la le support solide.

Le modèle du pseudo deuxième ordre est le plus adéquat pour représenter la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif modifie par HNO_3. La quantité maximale adsorbée selon ce modèle est 66 mg/g après 90 minute mg/g.

Enfin, nous suggérons pour la suite de ce travail, d'étudier les points suivants :

- Analyse physico-chimiques de surface plus approfondies tels que :

La spectroscopie des photons électrons (XPS), la microscopie électronique (MEB), et mesure de la surface spécifique (BET).

- L'application du charbon actif modifie par $ZnCl_2$ et HNO_3) sur l'adsorption.

Référence

[01] J.OMLIN ,l . Chesaux Evaluation de charbon actif en poudre pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines ,Ecole polytechniquefédéralede lausanne ,(2010)

[02] I.Meljak, Etude d'un procédé d'un imprégnation de fibre de carbones activés modélisation des interaction entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène .Thèse de doctorat ,université de jean monnet (2004)

[03] N.Yahiaoui ;Etude de l'adsorption des composés phénolique des margines d'olives sur carbonate de calcium ,hydroxypatite et charbon actif mémoire de magister ;université de tizi ouzou (2012)

[04] C .Brasquet .j Oussy .E .Subrenat ,le cloirec ,Adsorption and selectivity of activated carbon fibre application to organique ,Envirenmental technology ;(1996),17.p 1245-1252.

[05] C.S.A. Diana ;et al microporous activated carbon prepared from coconut shell using chemical activation with zinc chlorie microporous and mesoporous materiels ;23march (2007) .100(1-3)

[06] M.valix . W.H .Cheung and G.Mckay . preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption .(August 2004). 56 (5) : p . 493-501

[07] Mukana .al.Preparation des charbon actif a partir des sciures de Bagasse de canne A sucre . des bois de ntola et lifaki imprégnées dans des solution de soude caustique .Rev .Cong .Sci. Nul, (2000). 16 (1) : p. 84-92

[08] Z.Merzougui ,F , Addoun .Effect of oxidant treatment of date pit activated carbon application to the treatment of waters .Desalination 222 (2008) 394 -403

[09] F.Banat ,S. Al –Asheh ,l , Al Makhadmech .Evaluation of the use of raw and activated date piys as potential adsorbents for dye containing waters .Department of chemical engineering ;jordan university of science and technology .jordan process biochemistry .39 (2003) 193-202

[10] S.Satonaka .T.Isobe and T.kayama .preparation of activated carbon with phosphoric acid from waste liquors, waste sludges and waste from deinking reseerch bulletins of the college experiments forests 2. (2000) . 41 : p . 551_560

[11] J. Rodriguez , preparation and caractérisation of actived carbon from eucalyptus fraft lignin carbon ,(1993). 31 (1) : p. 87 -95

[12] F.R.Reinoso .and M.M Sabio ,activated carbons from lignocellosic materials by chemical and physical activation : an overview ;carbon . (1992). 30(7) : p . 1111-1118

[13] Malika ;G , Modélisation de l'activité photosynthétique de la feuille au covert : cas d'une jachère post –culturale Université toulouse iii-paul sabatier U.F.R science de la terre , 2006

[14] Abitogun, A.S , Ashogbon A.O. Nutritional assessment and chemical composition of raw and deffatted luffa cylindrica seed flour . Ethnobotanical I.eaflets .2010.V.14 ,225-235

[15] Mazali . I.O : Alvers .O.I . Morphonynthesis high fidelity inorganic replica of the fibrous network of loofa sponge (luffa cylindrica)Anais de academia brasileira de ciéncias 2005 , 77 (1) , 25 -31

[16] Dairo .F.A.S : Aye , P.A : ohrwasola ,T.A. some functional properties of loofah gourd (luffa cylindrica L.M. J.Roem)seed food agriculture and environment (JFAE) january 2007 , 5 (1) . 97-101

[17] Laidani .Y :Hanini . S.Henini, G.In « valorisation de la luffa cylindrica pour les traitements des eaux chargées en cuivre .Etude de la possibilité de sa régeneration par desorption chimique » Veme congrés international sur les energies reniuvelables et l'environnament .Tunisie ;Tunisie .Novembre . 2010 pp1-8

[18] « luffa aegyptica –luffa ,eponge végétale »société des gens de lettres –jurdin l'encyclopédie, 2003

[19] Altinisik ,A ; Gur ,E : Seki ;Y . « A natural sorbent ,luffa cylindrica for the removal of a model basic dye » journal of hazardous materials ,vol 179 (1-3) . PP.658-664. 2010

[20] Zampieri , A ,Mabande, GT P : Selvam ,T : Schwieger ,W , Rudolph . A , ; Herman , R ;Sieber ,H ? G REIL. P « Bioemplating of luffa cylindrica sponges to self – supporting hierarchical zeolite macrostructures for bio-inspired structured catalytic reactors « Materials science and engineering : C Vol ;26 N°1.pp . 130_135 , 2006

[21] Laidani ,Y, :Hanini , S , Hanini ,G.In « Valorisation de la luffa cylindrica pour les traitements des eaux chargées en cuivre .etude de la possibilité de sa régénération par désorption chimique »V^{eme}congrés intertional sur les energies rebouvelable et l'environnement ,pp ; 1-8 , Tunisie , Novembre 2010

[22] Jiang ,p,l ,Chien ,M-Y . , Shen .M-T . Huang , Y-Y , Chen , M-H ; Su, C –H. Liu,D-Z « Dried fruit of the luffa sponge as a source of chitin for application as skin substitutes » Hindawi publishing corporation biomed research international .PP.1-9 ,April 2014

[23] Partap .S ; Kumar ,A ; Sharma ,N.K ;K.K « luffa cylindrica : An important medienal plant » journal of natural product and plant resource ,Vol 2 N°1 ,pp , 127-134 ,2012

[24] Mukana.al, Préparation des charbons actifs . partir des sciures de Bagasse de canne sucre, des bois de Ntola et Lifaki impr.gn.es dans des solutions de soude caustique. Rev. Cong.Sci.Nul, 2000. 16(1): p. 84-92.

[25] H. Maiza (200), Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Ingénieur d'état, Ecole National Superior Polytechnique, p. 3, 4.

[26] W.J.Weber, B.M.Van Vliet ; « Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phases » ; I.I.H.Suffet and M.J.Mc Guire ; Ann Arbor Science Publishers, Mich ; 1980 ; page : 15.

[27] S. Arris. (200), Etude Expérimentale De L'élimination Des polluants Organiques Et Inorganiques Par Adsorption Sur Des Sous-produits, Thèse de doctorat, Université de Constantine, p. 30.

[28] A. REFFAS, (2010), Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylons et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constatine.

[29] Mlle Samia ZEGGAI ‹‹Etude de l'adsorption d'un colorant textile en solutions aqueuses sur un charbon actif ››,Mémoire du Master en procédés option de l'Environnement, Université Djilali Boinaama KHEMIS MILIANA 2018

[30] Sharma Y.C., Weng C.H., Removal of chromium (VI) from water and wastewater by using riverbed sand: Kinetic and equilibrium studies. Journal of Hazardous Materials 142, 449–454 (2007).

[31] Sarah Khorana. Procédés hybrides associant la filtration membranaire et L'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur Réutilisation. Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse ,2007

[32] Zahra DALMANE ‹‹Rétention des colorants textiles par adsorption sur charbons actifs élaborés à partir de la luffa ››Mémoire du Master en genie des procedes des matériaux ,université de Blida 1.2017

[33] Bosh.H, the production and characterization of activated carbon of from count Shell catalyzed by potassium carbon. 1994. 29: p. 949-953.

[34] DIANA C.S.Azevedo, et al., Micro porous activated carbon prepared from Coconut shell using chemical activation with zinc chloride. Micro porous and Mesoporous Materials,, 23 March 2007. 100(1-3,).

[35] Thinhinane AMAOUCHE ‹‹Elaboration et caractérisation d'un composite à base de polyéthylène chargé d'une fibre végétale››,Mémoire du Master en génie des procédés option génie des polymères, Université de Bejaïa, 2020

[36] Zahra DEBABI ,‹‹effet des traitements chimique sur la morphologie structurale des fibers végétales utilisées dans un matériau composite›› , mémoire de master Académique , universite Mohamed BOUDIAF de m'SILA 2019

[37] SATONAKA, S., T. ISOBE, and T. KAYAMA, Preparation of activated carbon with ›phosphoric acid from waste liquors, waste sledges and waste from deinking Research Bulletins of the college Experiments Forests. . 2, 2000. 41: p. 551-560.

[38] Rodriguez, J., preparation and caracactérization of active carbon from Eucalyptus fraft lignine. carbone, 1993. 31(1): p. 87-95.

[39] Achigan-Dako; E.G. & N'danikou; S. & Goodhue ; R.S., « Luffa cylindrica (L.) M.Roem. Internet] Record from PROTA4U. Brink, M. & Achigan-Dako, E.G. (Editors). PROTA (Pant Resources of Tropical Africa / Ressources végétales de l'Afrique tropicale) », Wageningen, Netherlands, 2011.

[40] Mazali, I.O. ; Alves, O.L., « Morph synthesis : high fidelity inorganic replica of the fibrous network of loofa sponge (Luffa cylindrica) », Anis da Academia Brasilia de Ciências, Vol. 77 N°1, pp. 25-31, 2005.

[41] Souad BOUMAD, « Valorisation de la Luffa brute et modifiée dans la rétention des colorants organiques », Mémoire de Master en Génie des Procédés, option Technologies des Matériaux, Université S. DAHLAB Blida 1, 2015.

[42] Lynda KHOULALENE , ‹‹Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du noir Eriochrome T sur le Charbon ››, mémoire de master en chimie spécialité analyse chimique, université A.MIRA-Béjaia, 2016