REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA

Faculté de **T**echnologie

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Caractérisation et modification d'une biomasse : Application industrielle

---

Présenté par :

MESSAOUDENE Kenza

KERIKECHE Ilhem

Proposé et Dirigé par :

Dr. KHALLADI Razika

Dr. CHERIFI Hakima

Promotion 2019

Remerciements

Au premier lieu, nous tenons à remercier Dieu qui nous a donné le courage et la volonté pour terminer ce travail.

Nous tenons à remercier vivement tous ceux qui nous ont aidés à élaborer cet ouvrage et en particulier notre promoteur Dr. KHALLADI RASIKA, pour sa disponibilité permanente, pour son aide et ces orientations précieuses, tout e long de ce projet, sans oublier bien sûr les ingénieurs de la Labo plus particulièrement Melle Rachida mazari.

Nous tenons également à remercier les honorables membres du jury, pour l'honneur qu'ils nous ont accordés en acceptant d'évaluer notre travail.

Nous remercions aussi l'ensemble des enseignants du département de génie des procédés plus particulièrement (Dr. Ferhat, Dr. CHERIFI ET Dr. YOUS) qui ont contribués à notre formation d'ingénieur d'état en Génie DES Procédés.

Que tous ceux ou celles qui nous ont apportés leur soutien et qui nous ont aidé de loin ou de prés pour l'achèvement de ce projet trouvent ici l'expression de notre vive et sincère reconnaissance, en particulier nos parents, nos familles et nos amis.

Dédicace

Je dédie mon travail

A mes chères parents ma mère et mon père

Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements.

A Mes frères et mes sœurs : Mohamad, Zakaria Soulef et ton fils Adam, souhila, kaouthar et A toute ma famille

A Ma fiancé Amine

A mes amis : Meriem, Soumia, Imene, et chaimaa

Ma binôme Ilhem

Ainsi qu'a tous mes professeurs, enseignantes et tous mes amis du primaire jusqu'a l'université.

A tous ceux qui ont une relation de proche ou de loin avec la réalisation du présent travail.

Ma promotion de master

KENZA

ملخص:

تبحث هذه الدراسة في قدرة امتزاز اثنين من المواد النباتية ، وهما قرون الخروب ولحاء الرمان. تم إعداد مواد مختلفة عن طريق التعديلات الحرارية والكيميائية. كربونان نشطان من التعديل الحراري ' وستة مواد مازة تم تحضيرها بالنقع في محاليل ثلاثة مركبات كيميائية بتركيزات مختلفة (SDS ، Xanthan و Twee20). تم اختبار هذه المواد لإزالة أيونات الحديد وحتى النحاس. تميزت المادة الممتصة بحجم الجسيمات وقياس: الرقم الهيدروجيني للمحلول ، درجة الحموضة الخالية من الشحن الكهربائية ، التوتر السطحي ، اختبارات الرغوة ، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء. نلاحظ أن كلاً من الفحم قلوي .و تم تفسير ذلك من خلال وجود شحنة سالبة على سطح المادة الصلبة الممتصة. هذا يدل على الطبيعة القاعدية للأسطح.

لقد أظهر الماص الحيوي رمان توين 3 كفاءة إزالة عالية ملحوظة للأيونات النحاسية. وأظهر الكربون المنشط خروب مفحم و رمان خام كفاءة إزالة عالية ملحوظة لأيونات الحديد .تم الحصول على أعلى قدرة امتزاز من الحديد (II) 60مغ /غ، عند درجة حرارة ° C 23 ،و25 دقيقة وقت اتصال .النموذج الملائم لحركية لامتزاز هو من الدرجه الثانيه. و النموذج آلثابت الحرارة الملائم هو . Freundlich

تشير نتائج هذه الدراسة إلى أنه يمكن إزالة النحاس من خلال عملية خضراء باستخدام مادة ماصة حيوية منخفضة التكلفة.

الكلمات الرئيسية: الرمان ، قرنة الخروب ، الكربون المنشط ، الامتزاز ، الماصة الحيوية ، ، السطحي ، البوليمر

Résumé :

Cette étude examine le potentiel d'adsorption de deux matières végétales, à savoir les gousses de caroube et l'écorce de grenade. Différents matériaux ont été préparés par des modifications ; thermique et chimique. Deux charbons actifs issus de la modification thermique, et six biosorbants préparés par imprégnation dans des solutions de trois composés chimiques de concentrations différentes (Xanthan, SDS et Twee20). Ces matériaux ont été testés pour éliminer les ions de fer et même du cuivre. Les adsorbants ont été caractérisés par granulométrie et par mesure de : pH de solution, pH de charge nulle, conductivité électrique, tension superficielle, essais de moussage, et par spectroscopie Infrarouge. Nous remarquons que les deux charbons sont alcalins, ce s'explique par la présence d'une charge nette négative sur la surface du solide adsorbant. Ceci montre la nature basique des surfaces.

Le biosorbant (grenade tween 3) a montré une efficacité d'élimination élevée remarquable des ions de cuivre. Le charbon actif caroube carbonisé et grenade brute a montré une efficacité d'élimination élevée remarquable des ions de fer. La capacité d'adsorption du fer (II) la plus élevée est obtenue est60mg/g , à une température de 23°C et, un temps de contact de 25minute. La cinétique de l'adsorption du fer sur les matériaux préparés a été testée par le modèle pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre, le second ordre est le plus adapté. Et l'isotherme de Freundlich est le plus adapté

Les résultats de cette étude suggèrent que le cuivre pourrait être éliminé par un procédé vert en utilisant un biosorbant à faible coût.

Mots clés : Grenade, caroube, charbon actif, adsorption, biosorbant, , tensioactif, polymère.

Abstract:

Abstract:

This study examines the adsorption potential of two plant materials, namely locust bean pods and pomegranate bark. Different materials have been prepared by modifications; thermal and chemical. Two activated carbons from the thermal modification, and six biosorbents prepared by impregnation in solutions of three chemical compounds of different concentrations (Xanthan, SDS and Twee20). These materials have been tested to remove iron ions and even copper. The adsorbents were characterized by particle size and by measurement of: solution pH, zero charge pH, electrical conductivity, surface tension, foaming tests, and infrared spectroscopy. We note that the two coals are alkaline, this is explained by the presence of a negative net charge on the surface of the adsorbent solid. This shows the basic nature of the surfaces.

The biosorbent grenade tween 3 showed a remarkable high removal efficiency of copper ions. carob burnut and grenade brute activated carbon showed remarkable high removal efficiency of iron ions. The highest iron (II) adsorption capacity is obtained at 60 mg / g, at a temperature of 23 ° C. and a contact time of 25 minutes. The kinetics of the adsorption of iron on the prepared materials has been tested by the pseudo-first order and pseudo-second order model, the second order is the most suitable. And the Freundlich isotherm is the most suitable

The results of this study suggest that copper could be removed by a green process using a low cost biosorbent.

Key words: pomegranate, locust bean, activated carbon, adsorption, biosorbent,, surfactant, polymer

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE……...…1

CHAPITRE .I : GENERALITE SUE GRENADE ET CAROUBE

I.1. Notions sur la grenade ……....3
I.1.1 Description de la grenade……...…3
I .1.2 Description botanique de la grenade…….….3
I.2 Répartition géographique…….....4
I.3 Composition chimique du fruit de la grenade……..….. …..5
I.4 Application et utilisations de la grenade…….....6
I.4 .1 Utilisation alimentaire……...6
I.4.2 Utilisation industrielle……..…...6
I.4 .3 Utilisation médicinale…….……...6
I.4 .4 Autres utilisations …….…….....6
I.5 Caroube…….……..…7
I.5.1 Notion sur le caroubier……...…....7
I.5.2 Description botanique du caroubier……...…….8
I.5.3 Répartition géographique……8
I.5.4 Composition chimique de la caroube…….9
I.6 Utilisations du caroubier……9
I.6.1 Domaine alimentaire……...9
I.6..2 Domaine industrielle…….....9
I.6 .3 Domaine médicinale……10
I.6 .4 Autres utilisations……10

CHAPTRE .II : l'ADSORPTION ET LES ADSORBANTS Utilisés

II.1. Généralité sur l'adsorption ……...……11
II .1.1. Définition de l'adsorption…..……...11
II.1.2. Les type d'adsorption…...……..……11
II.1 .2.1. Adsorption Physique……..11

Sommaire

II .1 .2.2. Adsorption Chimique……11

II.1.3.Description du mécanisme d'adsorption……..……12

II.1.4. Isothermes d'adsorption…….12

II.1.5. Modélisation de l'adsorption……..14

II.1.5.1 Modèle de Langmuir……14

II.1.5.2 Modèle de Freundlich……..14

II 1.6 Les modèles cinétiques d'adsorption……..15

II.1.6.1 Modèle du cinétique pseudo premier ordre (modèle lagergren) ……..…….....….15

II.1.6 .2 Modèle du cinétique pseudo deuxième ordre……...…15

II.2.Généralités sur les Adsorbants ……..16

II.2.1. c'est quoi 'un adsorbant…….16

II .2.2. Exemples adsorbants ……16

II.2.2.1 Charbon actif……16

II.2.2.2 Argiles……..……16

II.2.2.3 Zéolithes ou zéolites……....17

II.2.2.4 Gels de silice……...…..17

II.2.3 Adsorbants a base de matières végétales (biosorbants) ……..17

II.2.4. Propriétés des adsorbants et biosorbants…….....17

II .2.4.1 propriétés structurels ……..…….17

II.2.4.2 Le point de charge nulle (pH_{pz}) ……..……18

II. 2.5 Composés chimiques majoritaires des biosorbants……...…….18

II.2.5.1.. Tanins……...…..18

II.2 .5.2La cellulose……...……18

II.2.5.3 La lignine……...……...19

II.3 Préparation des biosorbants……..….19

II.3.1 La pyrolyse……...…19

II.3.2 Procédés physico- chimiques ……19

II.3.3 Fabrication de charbon actif a base de végétaux……...…..20

Sommaire

II.4Adsorbants produit par modifications chimiques directe des matières végétales ……20

II.4.1 Estérification…… ……..…21

II.4.2 Halogénation ……..……21

II .4.3 Oxydation……...…21

II.5 Critères de choix d'un adsorbant……..….21

CHAPITRE .III : MATERIELS ET METHODES

III.1 Matériels et produits utilisé ……..…22

III.2 Préparation des matériaux ……22

III.2.1 Séchage ……..23

III.2.2 broyage ……..…24

III.2.3 Tamisage ……..24

III.3. Modification des matières végétales ……...…25

III.3.1 Modification chimique ……..…26

III.3.2 Modification thermique (préparation du charbon actif) ……..….27

III.4 Caractérisation des matériaux modifiés……..……29

III.4.1 Teste de moussage……29

III.4.2Mesure de tension superficielle des suspensions……29

III.4.3. Mesure de pH de suspension……29

III.4.4 Point de zéro charge PZC (pHpzc) ……...……30

III.4.5 Spectrophotométrie infrarouge ……30

III.5 Dosage du métal par spectrophotométrie d'absorption UV visible……..31

Sommaire

III.5.1 Appareillage……31
III.5.2 Loi de Beer Lambert……32
III.6 Étude de l'adsorption d'un métal lourd sur les matériaux préparés……32
III.6.1Protocol expérimental ……32
III.6.2 Calcul de rendement……32

CHAPITRE. IV : RESULTATS ET DISCUSSION

IV .1 Diamètre moyen des matériaux bruts de grenade et caroube ……33
IV .2 pH et conductivité électrique……34
IV .2.1 Matériau de grenade……34
IV .2.2 Matériau de caroube……35
IV.3 Pouvoir de moussage……35
IV.3.1 Matériaux de grenade……35
IV.3.2 Matériau de caroube……36
IV .4. Tension superficielle……36
IV .4.1 Matériau de grenade……36
IV.4.2 Matériau de caroube……37
IV.5 Aspect des solutions aqueuses des matériaux préparés……37
IV .5.1 Matériau de grenade……37
IV.5.2 Matériau de caroube……38
IV.6 Caractérisations des biosorbants par spectroscopie IR……38
IV.6.1 Matériau de grenade……38
IV.6.1.1 Modification par SDS……38
IV.6.1.2 Modification par Tween 20……40

Sommaire

IV.6.1.1 Modification par polymère……41

IV.6.2 Matériau de caroube……...43

IV.6.2.1 Modification par SDS……43

IV.6.2.2 Modification par Tween 20……44

IV.6.2.3 Modification par polymère……46

IV.7 Efficacité de l'adsorption de cuivre sur les matériaux modifiés chimiquement……..….47

IV.8 Etude des charbons actifs préparés……...49

IV .8.1 Caractérisation des charbons actifs……...49

IV.8.2 Spectre IR des charbons actifs……..49

IV .9 Etude de l'adsorption du fer sur charbons actifs préparés……...…….51

IV.9.1 Détermination du temps d'équilibre……51

IV.9.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption…….....52

Conclusion général ……...61

Sommaire

Nomenclature et symboles

b : constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales [L/mg]

C_0 : concertation initiale en soluté (mg/l ; g/l)

Ce : Concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

K (l/g) et n (sans dimension) étant deux constantes.

K1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre [min-1]

k2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre [g.mg-1.min-1]

m : masse de solide (g)

pH_i : PH a l'état initiale

pH_f : PH a l'état finale

qe : Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

qm : Capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées), (mg/g)

qt *: les* capacités d'adsorption à l'instant t [mg d'adsorbat / g d'adsorbant)]

R: rendement (%)

t : Temps de contact (min)

V : Volume de solution (ml)

v: vitesse d'agitation (rpm)

Liste des Abréviation

Pour la grenade

GB : grenade brute.

GCA : grenade carbonisée (charbon actif de grenade)

GSDS1 : grenade traité par SDS de la masse égale à 1.15 (g/l).

GSDS2 : grenade traité par SDS de la masse égale à 2.3 (g/l).

GSDS3 : grenade traité par SDS de la masse égale à 11.5 (g/l).

GT1 : grenade traité par Tween 20 de la masse égale à 0.0325(g/l).

GT2 : grenade traité par Tween 20 de la masse égale à 0.065(g/l).

GT3 : grenade traité par Tween 20 de la masse égale à 0.325(g/l).

GP1 : grenade traité par polymère de la masse égale à 1(g/l).

GP2 : grenade traité par polymère de la masse égale à 5(g).

GP3 : grenade traité par polymère de la masse égale à 10(g).

Pour la caroube :

KB : caroube brute

KCA : caroube carbonisée (charbon actif de caroube)

KSDS1 : caroube traité par SDS de la masse égale à 1.15 (g/l).

KSDS2 : caroube traité par SDS de la masse égale à 2.3 (g/l).

KSDS3 : caroube traité par SDS de la masse égale à 11.5 (g/l).

KT1 : caroube traité par Tween 20 de la masse égale à 0.0325(g).

KT2 : caroube traité par Tween 20 de la masse égale à 0.025(g/l).

KT3 : caroube traité par Tween 20 de la masse égale à 0.325(g/l)

KP1 : caroube traité par Tween 20 de la masse égale à 1(g/l).

KP2 : caroube traité par Tween 20 de la masse égale à 5(g/l).

KP3 : caroube traité par Tween 20 de la masse égale à 10(g/l).

Cu : Cuivre

Fe : Fer

Pm : pas de moussage

pH_{pz} : Point de zéro charge

Cond.éléct : conductivité éléctrique (ms/cm)

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 les différentes parties de grenade……...3

Figure I.2 Répartition géographique de la grenade en Afrique……..4

Figure I.3 Acides phénoliques a) Acide gallique , b) acide Caféique……5

Figure I.4 Exemples de flavonoïdes : a) Flavone, b) Flavonol……..6

Figure I.5 schéma du caroubier et de ces constituants……7

Figure II.1 Etapes et phases qui contrôlent l'adsorption……12

Figure II.2 Classes et groupes des isothermes d'adsorption (P: pression partielle, P0: tension de vapeur ou pression de saturation de l'adsorbat)……..13

Figure II.3 Charbon actif……16

Figure III.1 Matériaux utilisés; à) Ecorces de grenade) Gousses de caroube…….23

Figure III.2 Etapes de la procédure expérimentale…….23

Figure III.3 Ecorces de grenade(a) et caroube (b) broyés……..24

Figure III.4 Batterie de tamis et pesée de refus……...24

Figure III.5 organigramme des étapes de préparation des adsorbants…….25

Figure III.6 Structure de (a) SDS, (b) Tween 20, (c) Xanthane……..26

Figure III.7 Four à moufle……...27

Figure III.8 Etape de préparation du charbon actif (carbonisation et activation)……28

Figure III.9 Tensiomètre à arrachement d'anneau…….**.....**29

Figure III.10 PH mètre…….....…..29

Figure III.11 Spectroscopie infra rouge(IR)…….....30

Figure III.12 Spectrophotomètre UV-VIS…….…...31

Figure IV.1 Distribution granulométrique de GB……33

Figure IV.2 Distribution granulométrique des particules de kB……..34

Figure IV.3 Aspect des solutions aqueuses des matériaux de grenade……37

Figure IV.4 Aspect des solutions aqueuses des matériaux de caroube…….....38

Figure IV.5 Spectres IR pour GB, GSDS1, GSDS2, GSDS3……..39

Figure IV.6 Structure de (a) SDS, (b) Tween 20, (c) Xanthane……..39

Figure IV.7 Spectre IR pour GB, GP1, GP2, GP3……...41

Figure IV.8 Spectres IR du KB, KSDS1, KSDS2, KSDS3…….43

Figure IV.9 Spectres IR du KB, KT1, KT2, KT3……...45

Figure IV.10 Spectres IR du KB, KP1, KP2, KP3……..45

Figure IV.11 Rendement de l'adsorption du cuivre sur les biosorbants de…….48

Figure IV.12 Rendement de l'adsorption du cuivre sur les biosorbants de caroube……...48

Figure IV.13 Spectres IR de GB et GCA…….49

Figure IV.14 Spectres IR de KB et KCA…….50

Figure IV.15 L'effet de temps de contact sur la rétention des ions du fer pour les quartes adsorbants…….52

Figure IV.16 Cinétique de l'adsorption de fer sur GCA…….52

Figure IV.17 Cinétique de l'adsorption de fer sur GB……53

Figure IV.18 Cinétique de l'adsorption de fer sur KCA…….53

Figure IV.19 Cinétique de l'adsorption de fer sur KB……..…54

Figure IV.20 Linéarisation des isothermes d'adsorption de Fe(II) sur GCA selon deux modèles de Langmuir (a) et Freundlich (b) a T=10°C……..56

Figure IV.21 Linéarisation des isothermes d'adsorption de Fe(II) sur GCA selon deux modèles de Langmuir (a) et Freundlich (b) a T=35°C……..…57

Figure IV.22 Linéarisation des isothermes d'adsorption de Fe(II) sur GCA selon deux modèles de Langmuir (a) et Freundlich (b) a T=45°C..……....57

Figure IV.23 Linéarisation des isothermes d'adsorption de Fe(II) sur GCA selon deux modèles de Langmuir (a) et Freundlich (b) a T=55°C……..…58

Figure IV.24 Linéarisation des isothermes d'adsorption de Fe(II) sur KCA selon deux modèles de Langmuir (a) et Freundlich (b) a T=10°C…….58

Figure IV.25 Linéarisation des isothermes d'adsorption de Fe(II) sur KCA selon deux modèles de Langmuir (a) et Freundlich (b) a T=35°C…….59

Figure IV.26 Linéarisation des isothermes d'adsorption de Fe(II) sur KCA selon deux modèles de Langmuir (a) et Freundlich (b) a T=45°C…….59

Figure IV.27 Linéarisation des isothermes d'adsorption de Fe(II) sur KCA selon deux modèles de Langmuir (a) et Freundlich (b) a T=55°C……60

Liste des tableaux

Tableau I.1 Propriétés botaniques du grenadier ……...4

Tableau I.2 Composition chimique du fruit de la grenade……5

Tableau I.3 Propriétes botaniques du caroubier ……..8

Tableau I.4 composition chimique de la caroube……..9

Tableau III.1 Matériels et méthodes utilisés……..22

Tableau III.2 Propriétés des réactifs de modification chimique…….26

Tableau IV.1 Appelation des matériaux de grenade ……..33

Tableau IV.2 Appelation des matériaux de caroube……...33

Tableau IV.3 pH et conductivité éléctrique des matériaux de grenade……..34

Tableau IV.4 pH et conductivité éléctrique des matériaux de caroube…….35

Tableau IV.5 Teste de mossage des matériaux de grenade……...35

Tableau IV.6 Teste de mossage des matériaux de caroube……..36

Tableau IV.7 Résultats de tension superficielle (Ts) de grenade……36

Tableau IV.8 Résultats de tension superficielle (Ts) de caroube……37

Tableau IV.9 Attributions des bandes IR existantes dans les materiaux grenade – SDS……...40

Tableau IV.10 Attributions des bandes IR existantes dans les materiaux grenade – Tween 20……...41

Tableau IV.11 Attributions des bandes IR existantes dans les materiaux grenade – polymere……....42

Tableau IV.12 Attributions des bandes IR existantes dans les materiaux caroube – SDS……...44

Tableau IV.13 Attributions des bandes IR existantes dans les materiaux caroube – Tween 20……...46

Tableau IV.14 Attributions des bandes IR existantes dans les materiaux caroube – polymere……47

Tableau IV.15 pH et pH_{PZC} des charbons préparés ……49

Tableau IV.16 Attribution des bandes IR existants dans le GB et GCA……..50

Tableau IV.18 Attribution des bandes IR existant dans les KB et KCA……51

Tableau IV.19 Parametres des modéles cinétiques…… ……...54

Tableau IV.20 Parametres des isothermes de Freundlich et de langmuir…….55

Tableau IV.21 Parametres des isothermes de Freundlich et de langmuir pour KCA….56

Introduction générale

Actuellement, les besoins industriels et environnementals en matériaux adsorbants ne 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.

Les différentes activités humaines et industrielles génèrent des sous produits et déchets qui peuvent se retrouver dans l'environnement et compromettraient l'équilibre des écosystèmes par les différentes pollutions qu'ils génèrent. Par ailleurs, ces déchets peuvent être valorisés après modification chimique ou physique, et réutilisés sous d'autres formes. En effet, la pollution métallique des eaux est l'une des préoccupations mondiale en raison des différents risques sanitaires répertoriés par les instances internationales comme l'organisation mondiale de la santé (OMS). Parmi les polluants largement recherchés et détectés dans les eaux en raison de leurs toxicités avérés, on cite les métaux lourds (Cr, Fe,Pb, Ni, Cu,….). Sachant que le procédé le plus utilisé pour le traitement de ces eaux est l'adsorption en utilisant différentes matrices solides comme adsorbants (charbon actifs, argiles, zéolites, …).

Communément appelés adsorbants, ce sont des matériaux présentants un pouvoir adsorbant remarquable due à une surface interne et une porosité assez importante. Ainsi, la structure poreuse est par conséquent la caractéristique primordiale de ce type de matériaux.

Dans ce présent mémoire nous nous sommes intéressés à la grenade et la caroube, ces substances sont utilisés depuis longtemps par les populations locales pour le bien être qu'ils apportent ainsi que pour leurs contenu en molécules bioactives (composés phénoliques, flavonoides, tanins, saponine….).

L'objectif de ce travail est la valorisation de deux matières végétales les écorces de grenade et la caroube en vue de préparer un biosorbant « vert » qui peut être utilisé pour la dépollution de l'eau contaminée par un métal. La première matière est un sous produit de l'industrie agroalimentaire énormément exploité comme additif et adjuvants alimentaire. Et la deuxième est un fruit, malheureusement, sous éstimé en algérie malgrès son abondance dans la nature.

Dans ce travail nous avons utilisé trois réactifs (deux tensioactifs : SDS et Tween20 et un polymère : Xanthan) avec différentes doses pour la modification chimique des deux biomasses (grende et caroube) afin de fabriquer un biomatériaux qui va être appliqué comme biosorbant pour le traitement des eaux polluées par le cuivre. De plus les charbons actifs qui sont préparés à base de ces deux matières ont été utilisé pour le traitement d'une eau polluée par le fer. Sachant que ces deux métaux lourds présentent un dangé au-delà de 3 et 5 mg/L pour le Cu et le Fe respectivement dans les effluents aqueux selon l'OMS.

Les biosorbants préparés par voix physique (thermique) ou chimique ont été characérisés par spectroscopie IR, mesure de pH, pH de charge nulle, conductivité éléctrique, tension superficielle, essais de moussage. L'étude de la cinétique et des isothermes d'adsorption.

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

- Le premier et le deuxième chapitres consistent en une synthése bibliographique qui à pour objet la présentation des deux matières végétales étudiées, et la présentation du phénoméne d'adsorption et des matériaux adsorbants.
- Le troisième et le quatrième chapitres exposent le matériels et la procédure expérimentale utilisée ainsi que les résultats obtenus dans ce travail.
- On terminera par une conclusion générale.

I.1. Notions sur la grenade

I.1.1 Description de la grenade

La grenade est un des plus anciens fruits connus, récolté depuis des millénaires autour du bassinméditerranéen. est un fruit non climactérique, c'est-à-dire qui ne mûrit plus une fois cueilli. Il en existe plus de 2.000 variétés (Wonderful, Mollar, Tendrar, Hicaz...), dont certaines sont uniquement ornementales. L'Inde est le plus gros producteur de grenades devant l'Iran et les États-Unis, mais la plupart des fruits consommés en France proviennent de Turquie ou d'Espagne. La saison s'étale d'octobre à mars. [1].

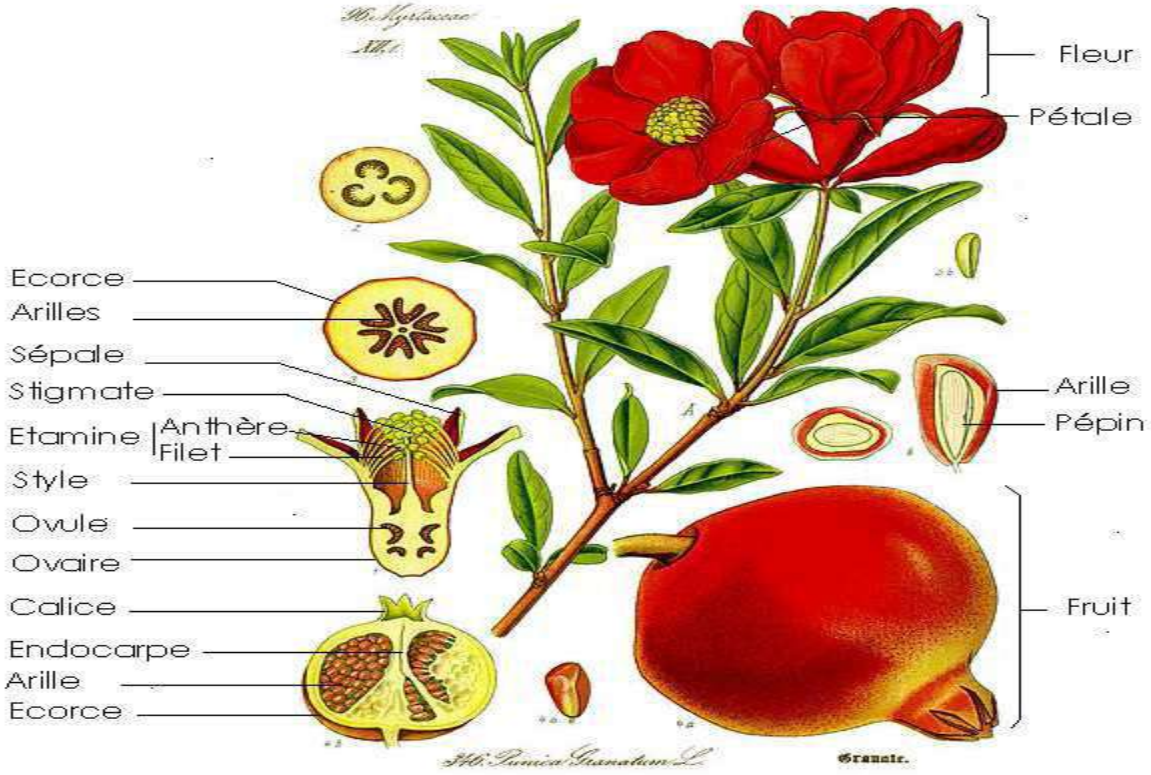


Figure I.1 : Les différents parties de grenadier [2]

I .1.2 Description botanique de la grenade

Le grenadier est un arbuste de la famille des lythracées, le tableau I .1.résume quelques propriétés botaniques de ce dernier. Le grenadier ou le punica granatum fait partie des espèces médicinales. C'est un arbre ou arbuste buissonnant de 2 à 5 m de hauteur ; légèrement épineux ; au feuillage caduc et au tronc tortueux avec des fleurs rouges. (Figure I .1) [3].

Tableau I .1 : Propriétés botaniques du grenadier. **[4]**

Division	Phanerogamae
Classe	Dycotiledoneae
Sous-classe	Archichlamydeae
Ordre	Myrtales
Famille	Punicaceae
Genre	Punica
Espèce	Granatum

I.2 Répartition géographique

Le grenadier est fortement représenté au Moyen-Orient, sa terre d'origine. Ainsi, on le trouve fréquemment en Afghanistan, Turquie, Transcaucasie, et en Inde. Il est aussi beaucoup cultivé dans le bassin méditerranéen : Espagne, Italie, Grèce, Algérie, Tunisie et Maroc. [3].

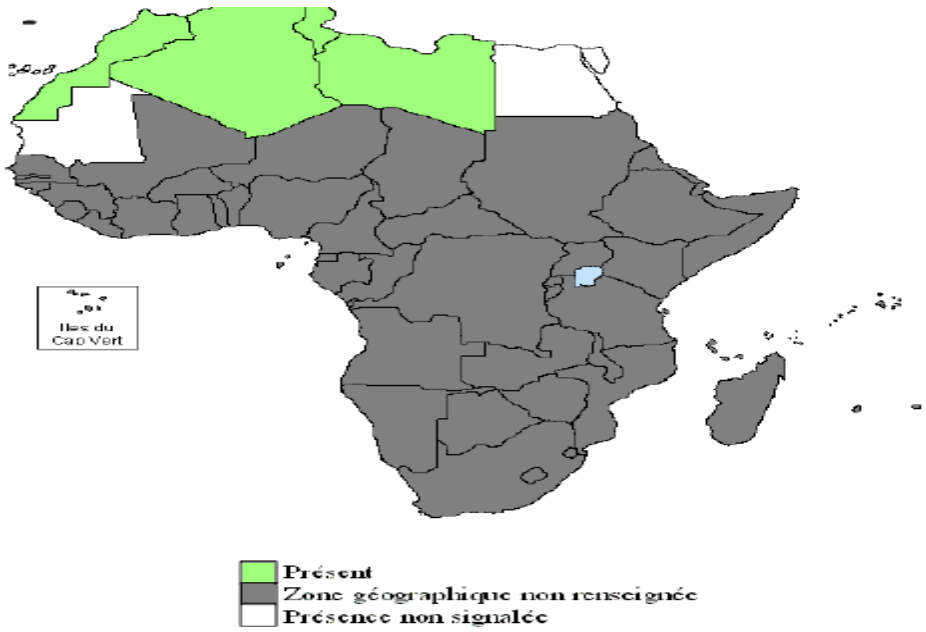


Figure I.2 : Répartition géographique de la grenade en Afrique**. [4]**

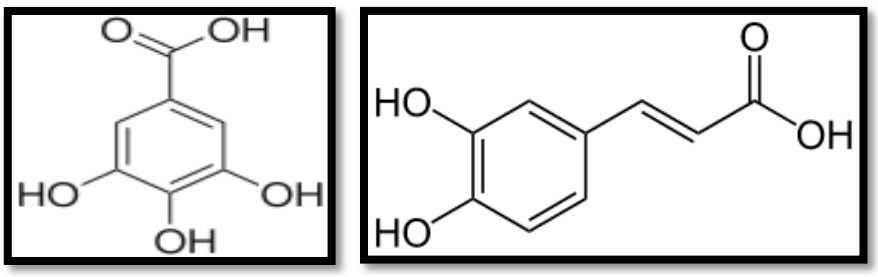
En Algérie il existe 14 variétés homologuées de grenadier ; parmi elles ; seulement1 4 variétés sont réellement connues et utilisés. [5]

I.3 Composition chimique du fruit de la grenade

La composition chimique du fruit grenade et par la suite ses propriétés sont largement influencées par les conditions de cultivation et environnementales. Les composés chimiques majoritaires qui peuvent être rencontrés dans les différentes parties du grenadier sont donnés dans le tableau I.2.la structure de certaines molécules citées dans le tableau I.2 sont données dans les figures I.3 et I.4

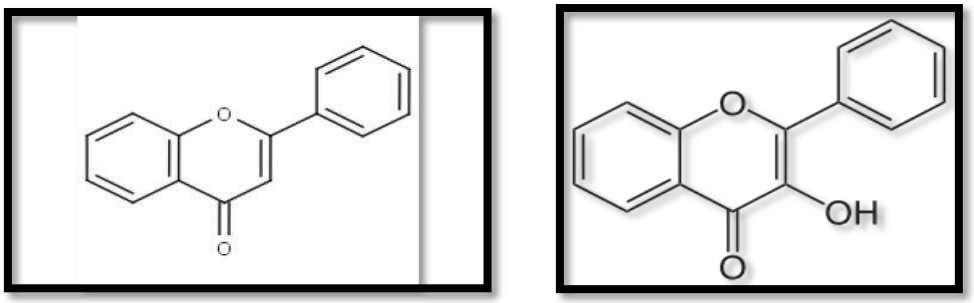
Tableau I.2 : Composition chimique du fruit de la grenade **[6].**

Partie du fruit	**Composition**
L'écorce de la grenade (la peau)	○ Flavonoïdes : flavonols molécules de coloration jaune ; et anthocyanidines responsables de la couleur rouge des grenades ; tanins ; ○ Acides phénoliques : acides galliques ; et autre acides hydroxy benzoïques.
Le jus de grenade	○ Sucres ○ Acides organiques et autres
Les graines	○ Huile : Acides gras insaturés ; Acides gras saturés



(a) **(b)**

Figure I.3 : Acides phénoliques, a) Acide gallique ,b) acide Caféique



(a) **(b)**

Figure I.4 : Exemples de flavonoïdes : a) Flavone, b) Flavonol

I.4 Applications et utilisations de la grenade [7]

I.4 .1 Utilisation alimentaire

La partie comestible de la grenade constitue environ 52% du poids du fruit.. La teneur en jus se situe autour de 35 à 50 ml/100 g de grains. C'est un fruit riche en vitamine C et en éléments minéraux.

I.4 .2 Utilisation industrielle

- **Tannage du cuir**

Toutes les parties de l'arbre ont été utilisées comme sources de tannins lors du tannage des peaux. L'écorce du tronc contient 10 à 25% de tanins et était autrefois très utilisée dans la production du cuir au Maroc. L'écorce des racines contient 28% de tanins, les feuilles 11%, et L'écorce du fruit 26%.

- **Teinture et colorant**

L'écorce du fruit et les fleurs sont utilisées pour teindre le textile. L'écorce de la grenade, a été utilisée en Inde comme une teinture depuis longtemps .Aussi. De l'encre a été produit à partir des feuilles en les macérant dans du vinaigre.

I.4 .3 Utilisation médicinale

Dans le monde, la plus célèbre utilisation a été celle d'un vermifuge ou agent ténicide, tueur et expulseur des vers intestinaux. L'écorce de grenade, les racines et les feuilles ont été utilisées en décoction pour traiter les diarrhées, les troubles digestifs et stopper les hémorragies. Les fleurs séchées sont utilisées pour guérir les bronchites et les inflammations buccales. D'autres utilisations ont été mentionnées dans la littérature : empêcher la fécondation et facilite l'avortement, traitement des morsures de serpent et des brulures, remède du diabète et de la lèpre.

I.4 .4 Autres utilisations

Au Japon, un insecticide est dérivé de l'écorce de l'arbre. Le bois de couleur jaune pâle est très dur. Cependant, étant disponible uniquement en petits morceaux, il est utilisé pour la confection de cannes. Des études récentes ont été portées sur l'efficacité des écorces de grenade dans l'adsorption de quelques composés organiques et inorganiques.

I.5 La Caroube

I.5.1 Notion sur le caroubier

Le caroubier est un arbre apprécié depuis des miliers d'années par les habitants des pays méditerranéens pour sa chair farineuse et sucrée. Il a été cultivé par les egyptiens qui utilisaient la farine de caroube pour rigidifier les bandelettes de leur momies. Il fut également utilisé par les berbéres du Maroc pour ses vertus médicinales : grace à sa teneur élevée en fibres, son fruit « la caroube » était dissout dans un liquide chaud pour stopper les diarrhées. On le retrouve dans la région méditiranéenne principalement en espagne, en italie, en Gréce, au Portugal et au Maroc. **[8]**

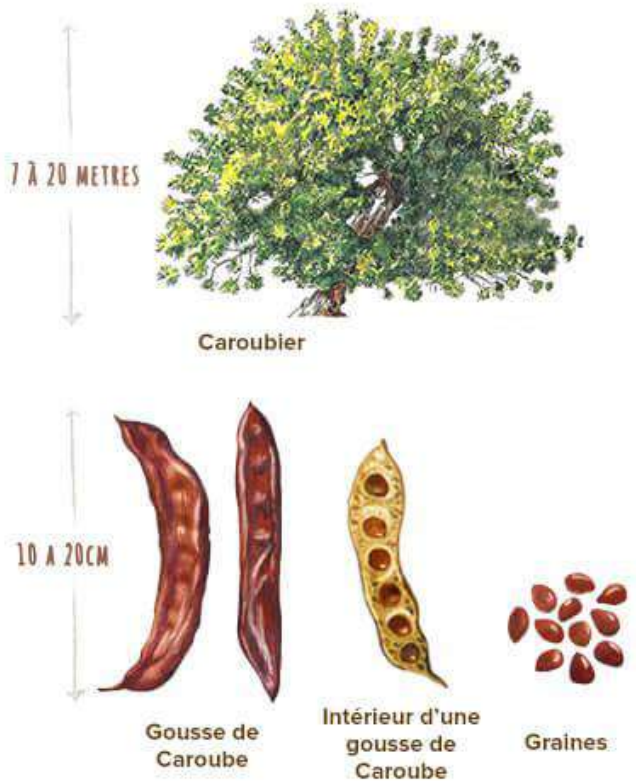


Figure I.5 : Schéma du caroubier et de ces constituants **[9].**

I.5.2 Description botanique du caroubier

Le caroubier (Ceratonia sliqua L) est un arbre dioique a feuilles persistantes de la famielle des caesalpiniaceae. Il peut vivre jusqu'à 200 ans. Les feuilles ont de 10 à 20 cm de longueur, persistantes, coriaces de couleur vert luisant sur la face dorsale et vert pâle sur la face ventrale.. Les fleurs sont verdâtres, de petite taille, spiralées et réunies en un grand nombre pour former des grappes droites et axillaires.

Le fruit appelé caroube ou carouge, est une gousse indéhiscente à bords irréguliers, de forme allongée, rectiligne ou courbée, de 10 à 20 cm de longueur, 1,5 à 3 cm de largeur et de 1 à 2,5 cm d'épaisseur(voir figure I.5). La gousse est composée de trois parties : l'épicarpe, le mésocarpe et les graines, elle est séparée à l'intérieur par des cloisons pulpeuses transversales et renferme de 4 à 16 graines dont la longueur et la largeur sont respectivement de 8 à 10mm et de 7 à 8 mm. Sa couleur est d'abord verte, puis elle devient brune foncée à maturité**. [10]**

Tableau I.3 : Propriétes botaniques du caroubier **[11]**

Division	Magnoliophita
Classe	Magnoliopsida
Sous-classe	Rosidae
Ordre	Fabales
Famille	Fabaceae
Genre	Ceratonia
Espèce	Ceratonia siliqua

I.5.3 Répartition géographique

Originaire du Moyen-Orient, le caroubier est un arbre essentiellement méditerranéen d'importance écologique, industrielle et ornementale indiscutable**.** On le rencontre à l'état naturel principalement en Espagne, Portugal, Maroc, Grèce, Italie, Turquie, Algérie, Tunisie, Égypte, et Chypre. Il a été introduit aussi en Australie, en Afrique du Sud, aux États-Unis et en Amérique du Sud Généralement, la distribution des espèces arborescentes, telle que *C.* siliqua est limitée par des stress liés aux froids. **[12]**

En Algérie, le caroubier est fréquemment cultivé dans l'Atlas Saharien.on le trouve à l'état naturel en association avec l'amandier, dans les zones semi-arides chaudes, subhumides et humides. Une superficie de 1000 hectars est cultivées en caroubier en Algérie.

I.5.4 Composition chimique de la caroube

Comme toute espece vegetale la gousse de caroube a été testée et analysé pour ces différents vertus et bienfaits afin de determiner sa composition chimique. Il a été démontrer que les classes majeures qui constituent cette biomasse sont celles présentées dans le tableau I.4.

Tableau I.4 : Composition chimique de la caroube**.[13]**

<table>
<tr><th>La pulpe 90%</th><th>La graine 10%</th></tr>
<tr><td>Glucides 48 à 72 %</td><td rowspan="3">L'enveloppe tégumentaire
Protéines 1-2% (cuticule) 30-33%</td></tr>
<tr><td>Protéines 1-2%</td></tr>
<tr><td>Matières grasses 0.5-0.7%</td></tr>
<tr><td>Cellulose et hemicelluloses 18 %</td><td rowspan="3">L'endosperme (albumen) 42-46 %</td></tr>
<tr><td>Minéraux (Ca, Mg, K, P)</td></tr>
<tr><td>Pectines et fibres 4.2 à 9.6%</td></tr>
<tr><td>Cendres 1.5-2.4%</td><td rowspan="2">L'embryon (germe) 23-25%</td></tr>
<tr><td>Polyphénols 16 – 20 %</td></tr>
</table>

I.6 Utilisations du caroubier [14]

Le caroubier est un arbre d'importance écologique, socio-économique industrielle et ornementale indiscutable. En terme de produits, l'arbre et toutes ses composantes (feuilles, fleurs, fruits, graines, bois, écorce et racine) sont utiles et particulièrement le fruit..

I.6.1 Domaine alimentaire

La poudre de caroube tirée des gousses est un édulcorant naturel' qui a la saveur et l'apparence semblable du chocolat.c'est pourquoi il est souvent utilisé comme substitue du cacao. L'avantage d'utiliser la caroube réside dans le fait que contrairement au chocolat, il ne

contient pas de stimulants puisque il est dépourvu de **caféine** et de théobromine. Deplus, la pulpe de caroube peut etre utilisée pour la préparation des sirops de sucre ou de mélasse.

I.6.2 Domaine médicale

Plusieurs antioxydants naturels contenus dans l'enveloppe de la graine et la pulpe du fruit ont été extraits et leurs pouvoirs testés et demontrés. Les activités antioxydantes et antimicrobienne sont attribuées à la présence de composés phénoliques et fibres. En outre la présence des polysaccharides (gommes de caroube) dans ce fruit a fait de lui un traitement antidiarrhy très connu.

I.6.3 Domaine industrielle

Dans l'une des applications industrielles la gomme de caroube est utilisé en cosmétique pour sa capacité a former une solution très visqueuse, à une faible concentration en raison de ses propriétés épaississantes, émulsifiantes et stabilisantes. La farine de caroube (gousse broyés) a été utilisée pour l'extraction du sucre, la fermentation de l'éthanol et la production d'acide nitrique. De même, l'écorces et les racines sont employées en tannerie grace à leur teneur en tanins.

I.6.4 Autres utilisations

La fleur est utilisée par les apiculteurs pour la production du miel de caroube, ou miel d'automme alors que les feuilles sont utiles pour l'alimentation des animaux. L'écorce et les racines sont utilisées. Le bois du caroubier, dur de couleur rouge est largement utilisé dans la charbonnerie et la menuiserie.

II.1 Généralités sur l'adsorption

II .1.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène interfacial où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant, Donc c'est un passage d'une espèce chimique d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Elle implique dans tous les cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes entre l'adsorbat et la surface solide avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature des interactions. Généralement, L'équilibre d'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont : Surface spécifique; Porosité; Nature de l'adsorbat; pH; Température. **[14]**

II.1.2 Types d'adsorption [14]

On distingue deux types différents d'adsorption : adsorption physique (physisorption) et adsorption chimique (chimisorption).

II.1 .2.1 Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption est un phénomène physique qui met en jeu de faibles interactions comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Ces forces attractives sont de nature **physique**. Ce phénomène est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu est comprise entre 5 et 40 $kJ.mol^{-1}$ est considérée comme faible. L'adsorption physique est donc favorisée par une baisse de la température et peut se faire en monocouche ou multicouches .

II .1 .2.2 Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption met en jeu des énergies de liaison chimiques importantes. Elle résulte des interactions chimiques entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de l'adsorbat. Ces interactions attractives sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. chimisorption est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et lente. Elle est uniquement monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. L'énergie de l'adsorption chimique est supérieure à $80kJ.mol^{-1}$.

II.1.3 Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure II.1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans les quels peuvents se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide. **[15]**

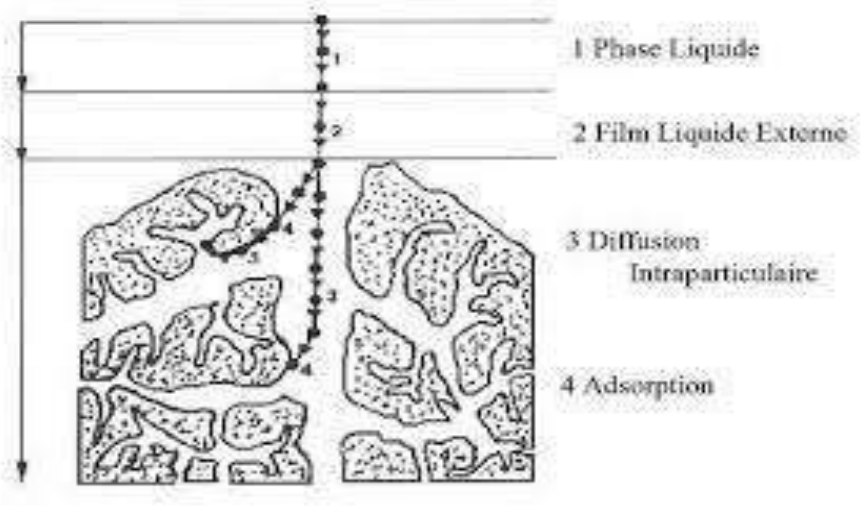


Figure II.1 Etapes et phases qui contrôlent l'adsorption

Les étapes de 1 à 4 de l'adsorption sont : **[15]**

1. Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
2. Diffusion extragranulaire du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains ;
3. Transfert intragranulaire de la matière dans les pores de la surface extérieure des grains vers les sites actifs ;
4. Interaction d'adsorption des molécules adsorbat avec les sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

II.1.4. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière, Les phénomènes d'adsorption sont souvent classés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes qui décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante sont appelées « isothermes d'adsorption ». **[16]**

Expérimentalement, on distingue six classes d'isothermes qui peuvent être regroupés selon Giles en quatre groupes: S,L,H et C comme le montre la figure II.2.

Isothermes de type I (Langmuir classe L): correspondent à une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isotherme est caractéristique pour les charbons microporeux et les zéolithes ainsi que les matériaux dont la porosité est principalement constituée de pores de moins de 2 nanomètres ;

I. Isothermes de type II (classe S) : correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. II peut aussi résulter de la somme d'isothermes I+II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe). C'est le type le plus fréquent ;
II. Isothermes de types III : reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions entre adsorbat-adsorbat relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbon actifs contenant peu d'oxygène) ;
III. Isothermes de types IV : reflètent une adsorption forte, mais limitée (type I et V). L'adsorption en multicouche sur une surface non poreuse très homogène. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène. Ces isothermes correspondent à des matériaux mésoporeux, c'est-à-dire des solides pour lesquels le volume poreux est principalement constitué de pores ayant une taille comprise entre 2 et 50 nm ;

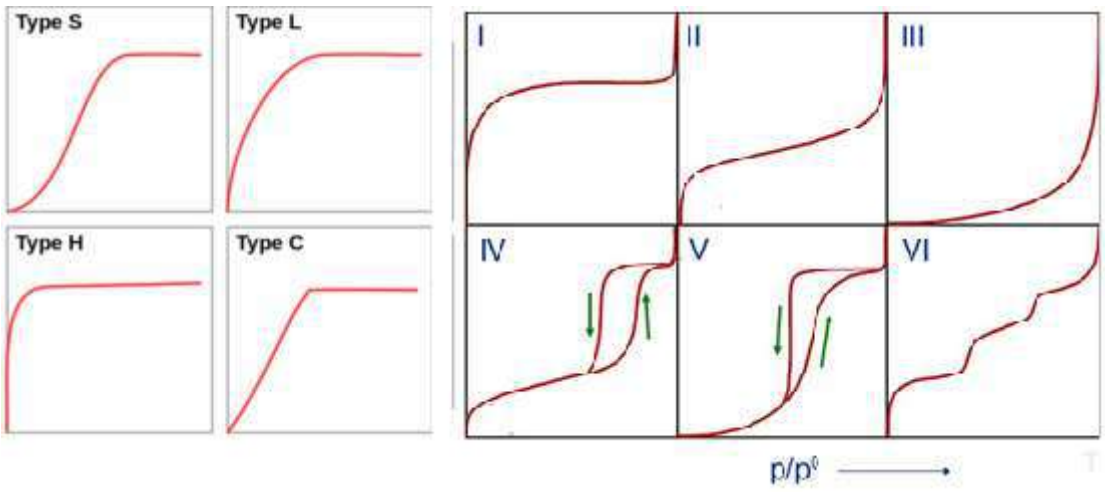


Figure II.2. Classes et groupes des isothermes d'adsorption. (P : pression partielle, Po : tension de vapeur ou pression de saturation de l'adsorbat).

IV. 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 mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure ;

V. Isothermes à marches, il indique la formation successive de couches adsorbées sur la surface de l'adsorbant.

II.1.5 Modélisation de l'adsorption [17]

Parmi les modèles les plus simples on cite ceux de langmuir et de Freundlich.

II.1.5.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir établi en 1918, est basé sur les hypothèses suivantes :

- La formation d'une seule couche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant,
- L'existence de sites définis d'adsorption,
- La surface est uniforme : tous les sites de fixation sont énergiquement équivalents (un seul type de site d'adsorption).

L'équation de Langmuir s'écrit de la façon suivante :

$$qe = \frac{\mathrm{qm.b.Ce}}{1+\mathrm{b.Ce}} \qquad \textbf{(II.1)}$$

Avec :

qe : Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

Ce : Concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

qm : Capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées), (mg/g)

b: Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

Cette équation peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{bqm} + \frac{Ce}{qm} \qquad \textbf{(II.2)}$$

II.1.5.2 Modèle de Freundlich

C'est le modèle (1909) le plus communément utilisé. Il s'applique à de nombreux cas, notamment ceux de l'adsorption en multicouches avec des interactions possibles entre les

molécules adsorbées. Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$qe = K.C_e{}^n \qquad \textbf{(II.3)}$$

Où : **K** (L/g) et n (sans dimension) étant deux constantes.

La linéarisation et la représentation graphique de cette équation en lnqe en fonction de lnCe permette de déterminer K et n.

II 1.6 Modèles cinétiques d'adsorption [17]

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. Ils existent plusieurs modèles mathématiques pour modéliser la cinétique d'adsorption, les plus courants sont donnés ci-après.

II 1.6 .1 Modèle du cinétique pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante.

$$\frac{\mathbf{d}q_t}{\mathbf{dt}} = \mathbf{k_1}(\mathbf{q_e} - \mathbf{q_t}) \qquad \textbf{(II-4)}$$

Avec :

$\mathbf{K_1}$: Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre [min^{-1}] ;

$\mathbf{q_t}$: capacité d'adsorption à l'instant t [mg d'adsorbat / g d'adsorbant] ;

L'intégration de l'équation (II- 4) donne :

$$\mathbf{Ln\ (q_e - q_t) = ln\ q_e - k_1\ t} \qquad \textbf{(II- 5)}$$

II 1.6 .2 Modèle du cinétique pseudo deuxième ordre

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption par un échange d'électrons par exemple entre molécules d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{\mathbf{dqt}}{\mathbf{dt}} = \mathbf{k_2}(\mathbf{qe} - \mathbf{qt})^2 \qquad \textbf{(II- 6)}$$

Avec : $\mathbf{k_2}$: Constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre [$g.mg^{-1}.min^{-1}$].

L'intégration de l'équation (II-6) donne :

$$\frac{t}{dt} = \frac{1}{k_2 . q_e} + \frac{1}{qt} \qquad \textbf{(II-7)}$$

II .2 Généralités sur les adsorbants

II.2.1 C'est quoi un adsorbant ?

Un adsorbant est un solide microporeu présentant une surface spécifique par unité de masse importante (de 100 m^2/g jusqu'à ≥ 1000 m^2/g) afin de maximiser la capacité d'adsorption. C'est-à-dire que la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant soit la plus élevée.**[15]**

II .2.2 Exemples d'adsorbants

Parmi les adsorbants les plus utilisés pour le traitement des eaux polluées, on cite : les charbons actifs, les zéolites, argiles et terres décolorantes, et gels de silice.**[14]**

II .2.2.1 Charbon actif

Le charbon actif, aussi nommé **charbon activé** ou **carbone activé**, est un matériau constitué essentiellement de matière carbonée à structure poreuse (**figure II.3**). On appelle charbon actif tout charbon ayant subi une préparation particulière et qui possède une structure amorphe composée principalement d'atomes de carbone, généralement obtenue après une étape de carbonisation d'un précurseur à haute température. Un charbon actif présente en général une grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant. **[18]**



Figure II.3. Charbon actif.

II .2.2.2 Argiles

En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. Le comportement des argiles dépend d'une manière générale de leur minéralogie, granulométrie et de leur histoire géologique. Les argiles peuvent être utilisées comme

adsorbant en phase aqueuse pour l'élimination des matières organiques et des métaux lourds dans les eaux résiduaires des industries. **[19]**

II .2.2.3 Zéolithes ou zéolites

Ce sont des silico-aluminates hydratés à l'état cristallin. Ces composés possèdent la propriété de perdre lentement leur eau de cristallisation par chauffage modéré, sans hanger de structure cristalline et ils deviennent spongieux et très adsorbants. Il existe des zéolithes artificielles, avec des pouvoirs adsorbants très importants. Ils possèdent la propriété de fixer les sels de métaux lourds. Leurs propriétés d'adsorption sont employées dans des procédés de purification dans l'industrie pharmaceutique ou encore dans la protection de l'environnement par l'adsorption des composés organiques volatiles dans les effluents gazeux, les métaux lourds ou les polluants organiques..**[20]**

II .2.2.4 Gels de silice:

Le gel de silice ou silica gel est est un déshydratant avec de grandes propriétés d'absorption d'humidité. L'utilisation de gel de silice permet une protection des produits pendant le transport et le stockage grâce à sa porosité élevée qui absorbe l'excès d'humidité, assurant la qualité des produits **[21].**

II.2.3 Adsorbants à base de matières végétales (Biosorbants)

Les biosorbants sont des matrices organiques, constituées pour la plupart de polysaccharides. Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires et du bois**.[17**]

II.2.4 Propriétés des adsorbants et biosorbants

Tous les adsorbants sont caractérisés par un certains nombres de propriétés physiques telles: la porosité; masse volumique ; surface spécifique ; rayon moyen des pores et finalement la capacité théorique d'adsorption correspondant à la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbée dans les conditions opératoires par unité de masse d'adsorbant. **[14]**

II.2.4.1 Propriétés structurales

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimés en $m^2.g^{-1}$ et cm^3/g, respectivement. Le faible

développement de la surface spécifique des biosrbants permet de supposer que les propriétés d'adsorption de ces matériaux sont peu influencées par leur structure poreuse. **[17]**

II.2.4.2 Le point de charge nulle (pHpz)

La charge de surface d'un adsorbant, résultant des équilibres acido-basiques, dépend du pH et de la force ionique de la solution avec laquelle le matériau est en contact. Cette charge peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu. Une caractéristique importante de la surface est le point de charge nulle noté aussi pH_{pznpc} (point of zero net proton charge). Il définit le pH pour lequel la charge de surface, liée aux échanges de protons, s'annule. Le pH_{pz} caractérise alors l'acidité ou l'alcalinité de la surface. A pH inférieur au $pH_{pz,}$ la charge de surface est globalement positive (acidité) et à pH supérieur au $pH_{pz,}$ elle est négative (alcalinité) et, tend à diminuer lorsque la teneur en oxygène augmente. Selon Sastri, l'alcalinité favorise l'adsorption de substances électropositives.

II.2.5 Composés chimiques majoritaires des biosorbants [21]

II.2.5.1 Tanins

Le tanin est une substance organique dérivant de l'estérification des fonctions alcool du glucose par l'acide gallique (acide 3, 4, 5 trihydroxybenzoïque) et les acides polyphénoliques. Soluble dans l'eau, il donne après hydrolyse soit de l'acide gallique ou de l'acide éllagique. Le tanin se trouve dans pratiquement toutes les divisions d'une plante (écorce, racines, feuilles, fruits). Il n'a pas de structure chimique précise, mais comporte toujours des groupements phénoliques (benzène-OH). Ses groupements polyhydroxy-polyphénol confèrent aux biosorbants une capacité d'adsorption importante. Cependant, lorsqu'il est présent à de très grandes proportions, il provoque la coloration de l'eau à traiter.

II.2.5.2 La Cellulose

La cellulose est un glucide. Nommé polymère du glucose ou polysaccharide du glucose, de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n compris entre 200 et 14 000) et principal constituant des végétaux, en particulier de la paroi cellulaire. Elle garantit la rigidité de la paroi cellulaire des plantes. La cellulose est insoluble dans l'eau mais son hydrolyse complète (par ébullition avec un acide dilué ou par voie enzymatique) donne du cellobiose, puis du glucose. La cellulose constitue la molécule organique la plus abondante sur Terre (plus 50 % de la biomasse. La cellulose semble ne pas jouer un très grand rôle dans les mécanismes d'adsorption. En effet, on note la faible efficacité du coton, constitué à 90% de cellulose pour l'adsorption de polluants métalliques.

II.2.5.3 La lignine

Après la cellulose, la lignine est la deuxième macromolécule présente dans les végétaux. Il s'agit d'un polymère réticulé de structure très complexe qui varie aussi en fonction de l'espèce et de l'âge du végétal, des conditions climatiques environnantes, etc. La structure de base est du phénolpropane, elle possède une partie variable associée à la présence de substituant méthoxy en position 3, 4 et/ou 5 du noyau aromatique. L'autre caractéristique commune à toutes les lignines est la présence de fonctions OH aliphatiques mais là aussi, leur fréquence varie considérablement selon l'origine de polymère.

II .3 Préparation des biosorbants [17]

En en vue d'améliorer les capacités d'adsorption des supports biologiques, plusieurs travaux ont examiné les possibilités de modification de leurs propriétés. Dans la plupart des cas, les traitements appliqués ont souvent entraîné une amélioration de la tenue mécanique, parallèlement à une augmentation de la capacité d'adsorption et une diminution de la fraction soluble. Dans certains cas, la stabilisation des supports biologiques passe par une modification substantielle de leurs propriétés physico-chimiques. Les méthodes de modification les plus utilisées étant la pyrolyse et les traitements chimiques.

II .3.1 La pyrolyse

C'est une réaction chimique de décomposition d'un corps organique sous l'action de la chaleur et sans autres réactifs. Cette transformation, crée de nouveaux produits suite à un réarrangement atomique ou moléculaire. La pyrolyse permet d'obtenir différents hydrocarbures solides (charbon de bois ou biochar), liquides ou gazeux. Cette réaction est donc utilisée pour transformer la biomasse en sources d'énergies plus facilement utilisables ainsi qu'en amendement pour les sols. **[22]**

II.3. 2 Procédés physico-chimiques

L'application des procédés physicochimiques vise à renforcer les propriétés physico-chimiques du matériau, parallèlement au renforcement de sa structure. Elles consistent en une activation réalisée à haute température avec ajout d'une solution chimique. Le matériau après avoir subi les étapes de préparation classique (broyage, tamisage, ...) est imprégné d'une solution chimique à concentration connue puis, est séché à haute température et lavé jusqu'à pH sensiblement neutre. Lors de la modification chimique, les solutions généralement

utilisées sont des acides, des bases, des sels, des aldéhydes, des alcools, et pour la modification physique on utilise des gaz comme la vapeur d'eau, le CO2, etc. **[21]**

II.3.3 Fabrication de charbon actif à base de végétaux [21]

Les biosorbants modifiés en vue de la fabrication de charbons actifs passent par deux grandes étapes de modification qui sont la carbonisation et l'activation :

- ***La carbonisation : Elle*** consiste en une dégradation thermique conduite sous atmosphère inerte à environ 800 - 1000°C. Lors de cette étape, les composés volatils présents dans le précurseur sont éliminés, conduisant ainsi à la formation d'une surface poreuse limitée. C'est à partir de cette surface créée durant la carbonisation que se développera, lors de l'activation, la porosité du matériau final.
- ***L'activation* :** Elle est réalisée au moyen d'un gaz oxydant, le plus souvent de la vapeur d'eau et/ou du dioxyde de carbone, à une température comprise entre 800 et 1200 °C. Cette gazéification partielle et sélective de la surface des fibres permet le développement d'un volume poreux uniforme et l'obtention de surfaces spécifiques élevées pouvant atteindre jusqu'à 2500 $m^2.g^{-1}$. Les conditions d'activation, température, durée, agent oxydant, ont une influence sur la structure du produit final. L'activation peut être réalisée soit chimiquement ou physiquement.

L'activation physique implique la carbonisation du biosorbants, suivie de l'activation du matériau obtenue par l'ajout des agents activateurs tels que CO_2, vapeur d'eau, etc. L'activation chimique, en revanche, implique la carbonisation du biosorbants suivie d'une nouvelle structuration des pores par une modification chimique. Dans l'activation physique, l'élimination d'une grande quantité de masse de carbone est nécessaire pour obtenir une structure poreuse bien développée, alors que dans le processus d'activation chimique, les agents chimiques utilisés, font la pyrolyse du biosorbants en inhibant l'élimination du carbone, ce qui augmente la capacité d'adsorption du matériau.

Ainsi, l'activation chimique présente beaucoup plus d'avantages que l'activation physique, à savoir plus de rendement, une plus grande surface spécifique et un meilleur développement de la structure poreuse du charbon. Il aide aussi au développement des fonctions oxygénées de surface du charbon activé.

II.4 Adsorbants produits par modification chimique directe de matière végétale [17]

La cellulose non modifiée a une basse capacité d'adsorption de métal lourd. Cependant une modification chimique peut être utilisée pour altérer certaines de ses propriétés telles que le caractère hydrophile ou hydrophobe, l'élasticité, les échange d'ions, la capacité de rétention de l'eau et la résistance thermique. Ceci peut être basé sur l'estérification, l'éthérification, l'halogénation ou l'oxydation.

II.4.1 Estérification

A titre d'exemple la pulpe de bois a été modifiée chimiquement, utilisant l'anhydride succinique, en présence d'un certain nombre de catalyseurs pour donner à la sciure de bois une capacité de rétention de cadmium (II) directement liée à l'indice d'acidité estimé par titrage pour atteindre des valeurs de 169mg/g.

II.4.2 Halogénation

Des groupements carboxyliques, amino, mercapto et hydroxyles ont été introduits à la cellulose et leur comportement d'adsorption vis-à-vis des ions métalliques a été examiné.

II.4.3 Oxydation

L'oxydation par le chlorite modérément acidifié de sodium à un dérivé cellulosique déjà oxydé a permet d'améliorer la capacité d'adsorption de certains métaux lourds comme le Ni(II) et le Cu(II), atteignant des valeurs de 184 mg/ g et 236 mg/g, respectivement.

II.5 Critères de choix d'un adsorbant

La caractérisation complète d'un adsorbant pourrait se concevoir comme la connaissance de quatre entités : la surface spécifique ; la distribution de tailles des grains ; le facteur de forme ou de rugosité ; la distribution des tailles de pores. **[14]**

II.6 Application environnemental des biosorbants

Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été entreprises pour développer des adsorbants bons marchés à partir, par exemple des matériaux naturels abondants, des sous-produits ou de déchets de l'industrie qui exigent peu de transformation. Parmi les travaux réalisés sur ces biomatériaux dans le domaine d'adsorption des métaux lourds on cite :

- Noyaux de dattes modifiés : capacité d'adsorbtion de Cu et de Cd est 50mg/g, à pH=2.
- Sciure de meranti : capacité d'adsorbtion de Cu et de Pb est 32 et 34mg/g respectivement à pH=6.

III. 1 Matériels et produis

Le tableau ci-dessous regroupe le matériel et les produits utilisés au cours de cette étude.

Tableau III.1. Matériels et produits utilisés.

Matériels	**Produits**
PH métre:OHAUS,STARTER3100	HCL:M=0.1g/mol pureté 37%
Spectroscopie infra rouge(IR),FTIR_8400,SHIMADZU	NaOH:M=40g/l pureté 97%
UV_VIS SPECTROPHOTOMETER,UVmini_1240,SHIMADZU	NaCl :M=58.44g/molpureté 98%
Série des tamis en Inox NF-X11-504 Contrelab 93584 Saint-Oueen-France	HNO_3, densité=1.40, pureté 65%
Centrefigeuse EBA 20 HETTICH zentrifugen	$FeSO_4$: pureté 98%
TensiomètreDunouy	Na_2CO_3: pureté 98%
Four à moufle: Nabertherm ,MORE THAN HEAT 30-3000C,Made in Germany	SDS; Tween Xanthane
Conductimètre : EC 214, conductivité mètre HANNA instruments	$CuSO_4$

III.2 Préparation des matériaux

Dans le cadre de ce travail des quantités de matériaux modifiés ont été préparées en vue de la réalisation des essais de caractérisation et d'adsorption.Les matériaux végétaux utilisés dans cette étude sont lesécorces de grenade et les gousses de caroube de la région de Médéa, cueillit respectivement le mois d'octobre et juillet 2018.

La figure III.1 représente les écorces de grenade (**a**) et les gousses de caroube (**b**) dans leur état brut.La procédure expérimentale adoptée dans cette étude consiste en quatre étapes présentées sur la figure III.2.



Figure III.1 : Matériaux utilisés ;a) Ecorces de grenade, b) Gousses de caroube

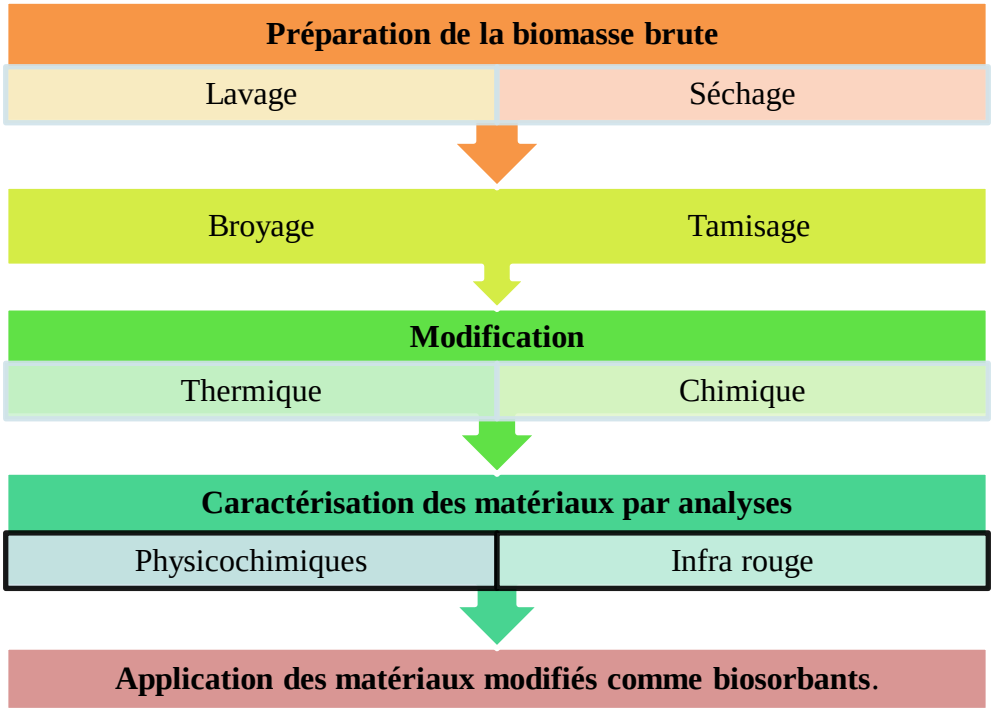


Figure III.2 : Etapes de la procédure expérimentale

III.2.1 Séchage

La matière végétale a été lavée par l'eau de robinet et rincée abondamment par l'eau distillée. Après, la biomasse lavée a été séchée dans une étuve, à 50°C pendant 48h ou plus jusqu'à ce que la masse de la biomasse soit constant. Ceci est pour déshumidifier la matière première en vue de prévenir une éventuelle altération de ses propriétés physicochimique.**[17]**

III.2.2 Broyage

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire, donnant des grains de petite taille, généralement inférieure à 2mm. Les figures représentent des échantillons d'écorces de grenade (**a**) et de caroube (**b**) broyés à l'aide d un mortier. **[17]**

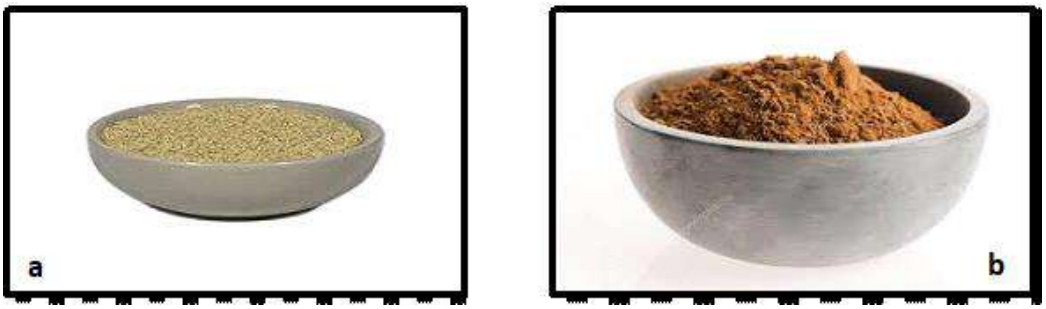


Figure III.3 :Ecorces de grenade (a) et caroube (b)broyés [29].

III.2.3 Tamisage

Le tamisage est le passage d'un produit solide ou d'une suspension à travers une série de tamis placés verticalement pour réaliser la séparation et éventuellement l'analyse granulométrique de certains éléments. **[18]**



Figure : III.4 Batterie de tamis et pesée de refus

L' objectif de cette méthode est de déterminer les dimensions des grains par tamissage à sec. Les étape réalisées sont les suivantes **[23] :**

- Dresser un tableau contenant les informations nécessaires (diametre de maille , refus cumulé % et tamisat cumulé %). Commencer par la colonne des tamis. Les ouvertures des tamis doivent être croissantes de bas en haut. Les tamis à prendre en compte sont

(en mm) : 0.08 ;0.1 ;0.16 ;0.2 ;0.315 ;0.63 ;1.25 ;2 ;3.15 ;4 ;5 .N'oubliez pas le fond et le couvercle des tamis.

- Prendre une masse bien définie de matière solide broyée.
- Verser toute la masse sur le tamis supérieur
- Procéder à l'agitation pendant 5 min.
- Procéder à la pesée des refus des tamis en commençant par le tamis supérieur.
- les masse des tamisas et des refus sont reportées à la masse initiale du matériaux pour exprimer les quantités en pourcentage.

L'essai de granulométrie par tamisage est valide quand la somme des refus et des tamisas sont inférieure à 2% de la masse de l'échantillon utilisé. Cette essai nous a permet de connaitre le diamètremoyen du broyat brut de chaque substance ainsi que celui du charbon actif préparé.

III.3. Modification des matères végétales

Après tamisage le broyat de chaque biomasse subit une modification thermique ou chimique selon l'organigramme suivant (figure III.5).

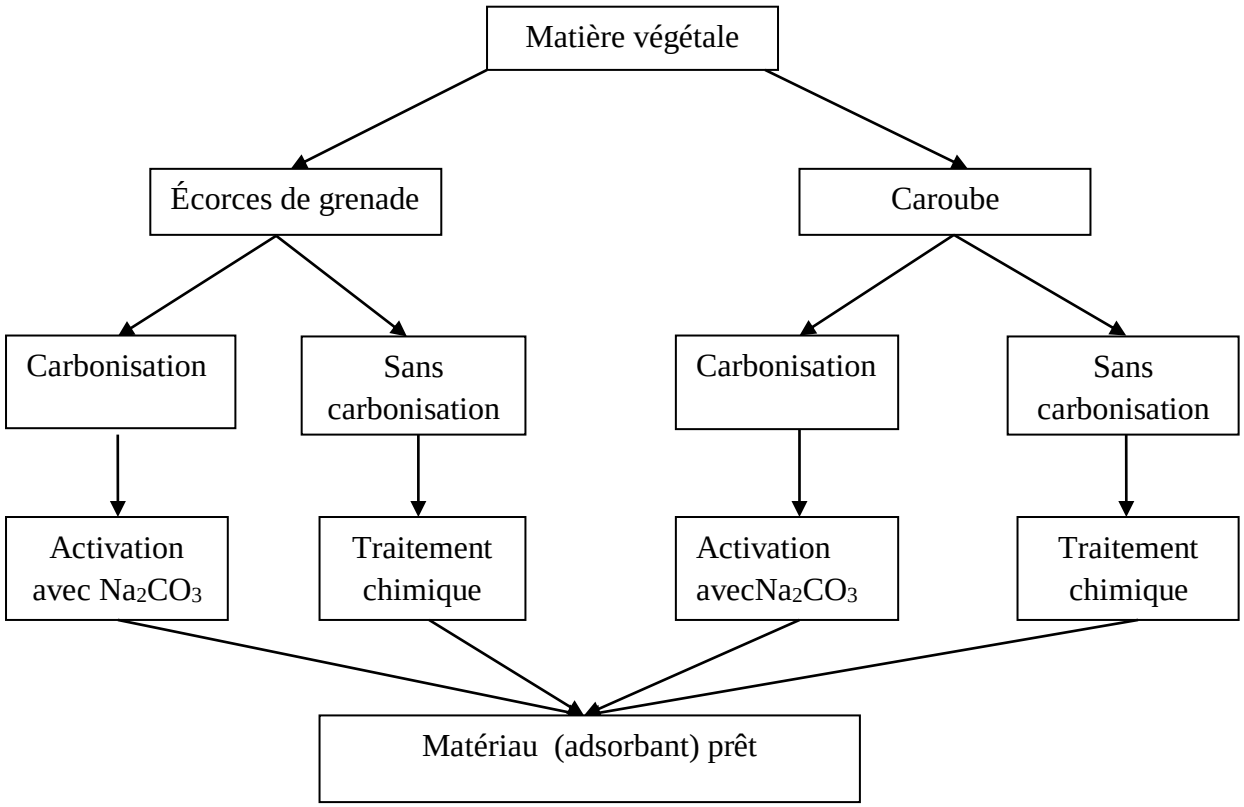


Figure : III.5 :Organigramme des étapes de préparation des adsorbants

III.3.1 Modification chimique

a. Réactifs utilisés

- Les réactifs utilisés pourmodifier chimiquement les deux matières végétales sont:Deux tensioactifs caractérisés par la concentration micellaire critique (CMC):
  - Sulfate dodecyle de sodium noté SDS.
  - Polyoxyethylene (20) sorbitan monolaurate noté Tween20.
- Et un polymère, le xanthane.

Les formules développées de ces composés sont données dans la figure III.6. Et les propriétés de ces réactifs sont regroupées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Propriétés des réactifs de modification chimique

	SDS	**Tween 20**	**Xanthane**
Type	tensioactif ionique	tensioctif non ionique	polymère
Formule moléculaire	$CH_3(CH_2)_{11}SO_4Na$	$C_{58}H_{114}O_{26}$	$C_{35}H_{49}O_{29}$
Poids moléculaire g/mol	288.38	1228	933.7462±0.0401
CMC (g/l)	2.3	0.065	-

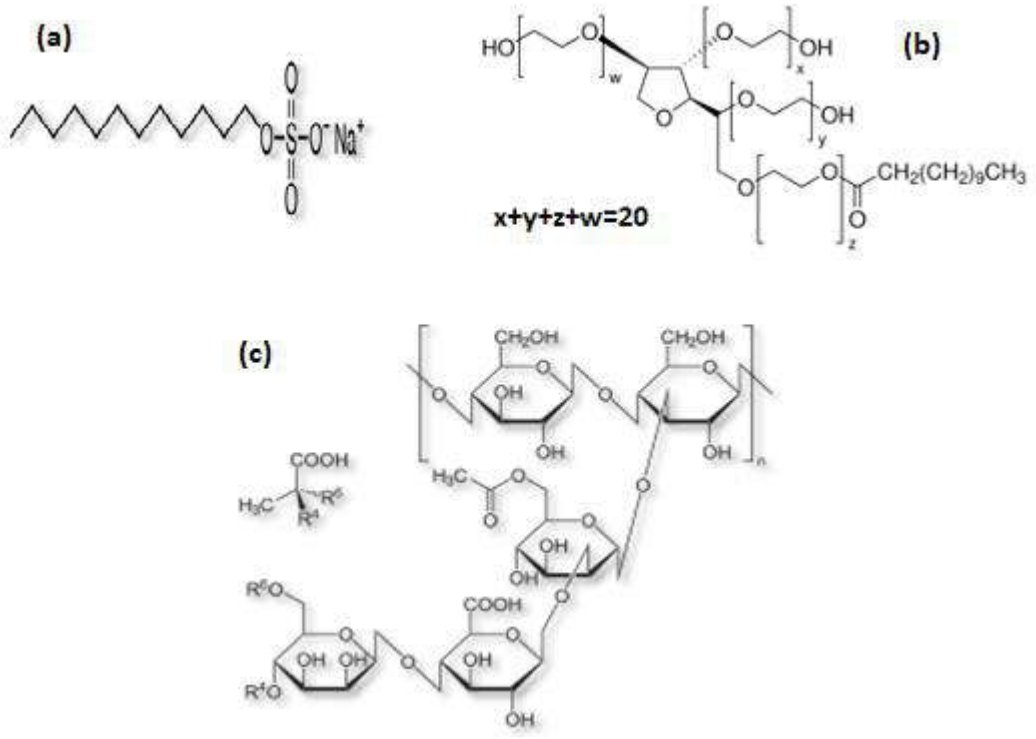


Figure III.6: Structure de : (a) SDS, (b) Tween 20, (c) Xanthane

b. Procédure de traitement chimique

Toutes les expériences sontréalisées à une température T=30°C avec une vitesse d'agitation W=300tours/min.

1) Préparer **un litre** de solution (S1) deHNO_3 de concentration **1Molaire**.
2) Prendre 100ml de la solution S1dans un bécher de 150ml.
3) Ajouterune quantité de réactif chimique suffisante pour avoir une concentration bien définie (voir tableau III.3).Laisser sous agitation jusqu'à dissolution complète.
4) Ajouter5g du solide à modifier, laisser sous agitation pendant 16 heure (8h+8h).
5) Centrifuger pendant 10 minutes à 6000 rpm.
6) Laver le solide on le plaçant sur un papier filtre plusieurs fois avec l'eau distillée.
7) Sécher le solide dans une étuve de température T=70°C pendant 24 heures.
8) Retirer le solide et le broyé bien.
9) Le matériau modifié chimiquement est prêt pour la caractérisation.

Tableau III.3 : Concentrationsdes réactifs chimiques utilisés pour la modification

[SDS](g/L)			**[Tween 20](g/L)**			**[Polymère] (g/l)**		
1.150	2.300	11.50	0.0325	0.065	0.325	1	5	10
0.5CMC	1CMC	5CMC	0.5CMC	1CMC	5CMC	-	-	-

III.3.2 Modification thermique (préparation du charbon actif)

Après lavage et séchage, une partie du matériau brut est soumise à une calcination dans un four à moufle (figure 7).Ce traitement consiste en la calcination des écorces de grenade (ou des gousses de caroube) trempés préalablement dans l'acide, dans un four à moufle pendant 1 heure.



Figure III.7 : Four à moufle

Les produits obtenus ont été broyés dans un mortier ensuite tamisés pour obtenir à la fin une poudre prête à utilisation. Les étapes suivies pour la préparation du charbon actif(figure 8) sont effectuées selon une étude antérieure.

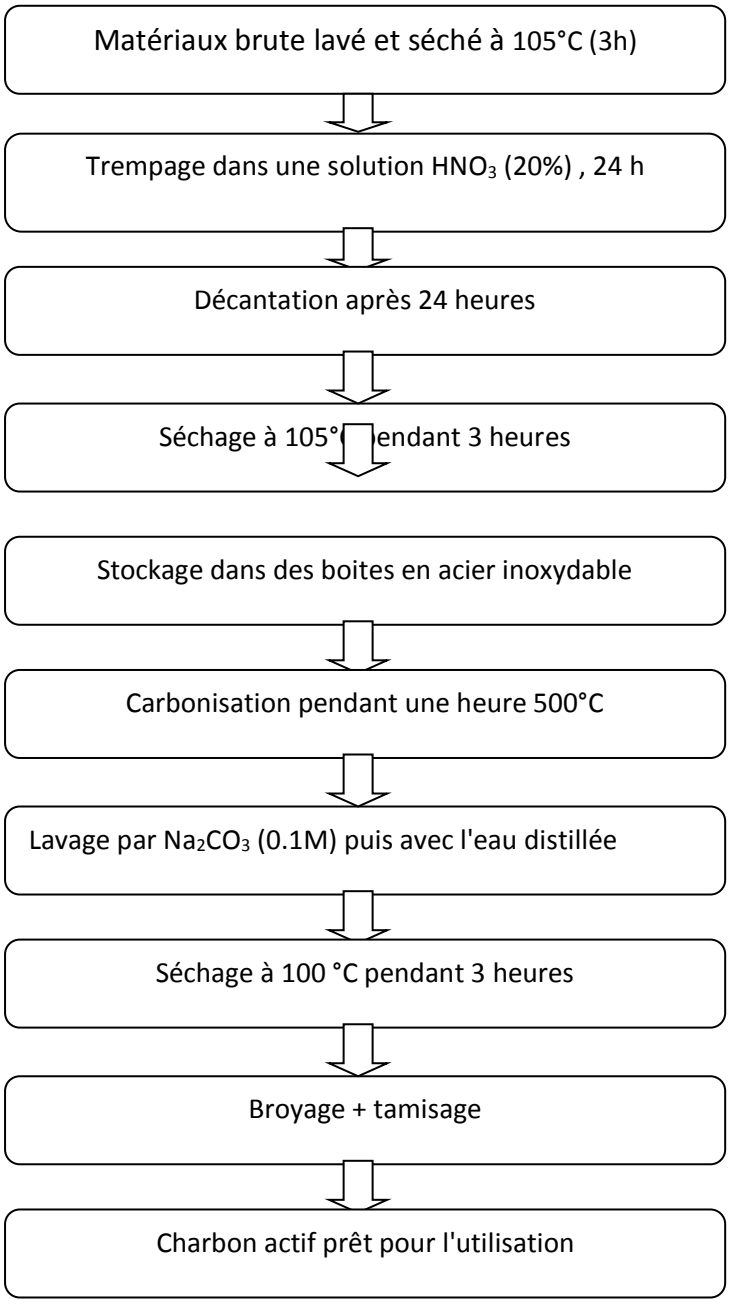


Figure III.7: Etapes de préparation du charbon actif (Carbonisation et activation)

III.4. Caractérisation des matériaux modifiés

III .4.1Teste de moussage

Une mousse se définit en physique comme un amas de bulles renfermant un gaz et entourées d'une mince pellicule souvent liquide.La mousse est souvent liée à la présence d'un pouvoir détergent. Dans notre travail on prend un volume V=10ml de l'eau distillé, et on ajoute une masse de solide m =0.5g. Après l'agitation pendant 1min ; si on remarque l'apparence d'une mousse qui persiste pendant quelque minute (2-5minutes), la mousse est dite stable et on mesure son épaisseur. Mais, si on a aucun moussage ou une mousse qui disparaisse rapidement, donc il n'y a pas d'activité détergenteou bien la mousse n'est pas stable. **[25].**

III.4.2 Mesure de tension superficielle des suspensions

La tension superficielle est un paramètre physicochimique important qui permet la caractérisation des tensioactifs. Les mesures de tensions de surfaces ont été réalisées grâce à un tensiomètre CSC de type Du Nouy (Du Nouy 70545) en utilisant la technique d'arrachement de l'anneau et en opérant à la température ambiante (23°C).**[25]**



Figure III.8 : Tensiomètre à arrachement d'anneau

III.4.3 Mesure de pH de suspension

L'abréviation pH renvoie à la notion de potentiel hydrogène. Le pH est un indicateur de l'acidité, lorsque pH<7, ou de l'alcalinité lorsque pH>7. Un milieu neutre affiche un pH égal à 7. **[24]**

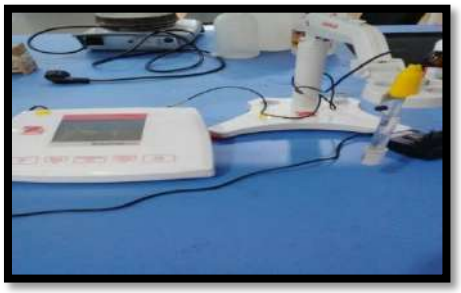


Figure III.9 pH-mètre

III.4.4Point de zéro charge (pHpz) :

C'est le pH de la solution en équilibre avec le matériau, et qui correspond à unedensité de charge électrique totale nulle (il est alors appelé le point isoélectrique). Il est déterminé par les mesures électrocinétiquesou par l'étude de phénomènes de floculation/dispersion qui dépendent de la charge nette totale des particules solides en suspension. Ce paramètre nous informe sur la nature acido-basique de la surface du matériau solide.**[17]**

La valeur du pHpz est déterminée comme suit :

- Préparer une solution de NaCl (0.01N), puis verser 50ml dans des différents erlenmeyers.
- Le pH de chaque flacons est défini entre (2et 12) par l' ajout de HCl (0.1M) si la solution est acide et NaOH(0.1M) si elle est alcaline .
- Aprés la fixation de pH initiale on ajoute une quantité m=0.15g dusolide à analyser dans chaque erlenmeyer.
- Ces flacons sont agités pendant 48h dans un secoueur .
- Finalement on mesure le pH finale de la suspension.
- Le pH pzc est la valeure où pH finale= pH initiale **.**

III.4.5Spectrophotométrie Infrarouge

L'analyse infrarouge est réalisée sur tous les échantillons solides en poudre afin de déterminer la nature des fonctions chimiques présentent dans ces solides. L'analyse est effectuée au nombre d'onde variant Entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de $4cm^{-1}$ à l'aide d'un spectromètre a transformé de fourrier de typeSHIMADZUFTIR 8400. **[26]**



Figure III.10Spectroscopie infra rouge(IR)

III.5 Dosage du métal par spectrophotométrie UV visible

III.5.1Appareillage :

Les parties essentielles d'un spectrophotomètre sontUVvisible (figure III.11) :**[17]**

- **Source lumineuse**

La source lumineuse doit émettre des radiations sur toute l'étendue du spectre étudié. Pour les spectrophotomètres d'absorption ultraviolette, la source lumineuse est une lampe d'hydrogène ou de deutérium qui émet des radiations continues entre 180 – 380 nm. La lampe couvre donc la région analytique de l'ultraviolet entre 200 – 350 nm. Pour les spectrophotomètres d'absorption visible, la source lumineuse est une lampe au tungstène, dont le spectred'émission est continu entre 250 – 350 nm. La région du spectre visible entre 350 – 800 nm est donc couverte.

- **Fentes**

Les fentes ont pour rôle de diriger un faisceau de rayons lumineux parallèles vers la cellule contenant l'échantillon. La fente placée entre le sélecteur de longueur d'onde et la cellule a également pour rôle de réduire la largeur de la raie afin d'obtenir la meilleure résolution possible.

- **Sélecteur de longueur d'onde**

Pour les spectrophotomètres d'absorption ultraviolette ou visible, le sélecteur de longueur d'onde est un réseau qui est une plaque de verre munie de stries parallèles, ayant la propriété de disperser la lumière en ses diverses composantes.

- **Cuvettes**

Dans la région ultraviolette, des cuvettes de quartz sont utilisées, alors que dans la région du spectre visible, des cuvettes en pyrex ou en plastiques polystyrène, peuvent être utilisées. La largeur des cuvettes correspond à l'épaisseur du milieu traversé par la lumière, est variable, quoique la largeur standard soit de 1cm.



FigureIII.11 : Spectrophotometer UV-VIS

III.5.2 Loi de Beer lambert

Soit une radiation monochrimatique de longueure d'onde fixe traversant un échantillond'épaisseur l , l'absorbance vérifie **la loi de beer –lamber soit [27]:**

$$A = \varepsilon.l.C \qquad \textbf{(III-1)}$$

A: absorbance

ε: le coefficient d'absorption molaire en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$

l: la largeur de cuve en cm

c: la cocetration de lasolution en mol/L

III.6Etude de l'adsorption d'un métal lourdsur les matériaux préparés

Dans le but d'évaluer l'effet des différentes modes de modification sur la structure des matériaux naturels utilisés, nous avons testé l'efficacité des solides préparés dans la biosorption de deux métaux lourds, le fer et le cuivre qui sont choisi comme des adsorbats modèles vue la simplicité de leur détection et aussi à cause de leur effet toxique sur l'environnement et les êtres vivants.

III.6.1 Protocol exprérimental

L'adsorption du métal a été réalisée comme suit :

1) préparer **un litre** de solution métallique de concentration 2.054 g/lpour le Cu et 128mg/l pour le Fe.
2) Prendre un volume de la solutiondans un bécher (50ml pour Cu et 250ml Fe)
3) Ajouterune quantité du solide m=0.1g et laisser sous agitation pendant 25 min.
4) Filtrer le solide par papier filtre .
5) mesurer l'absorbance de la solution par UVvisible à la longueur d'onde correspondante.

III.6.2 Calcul du rendement

Dans ce travail nous avons étudié la cinétique; les isothermes de l'adsorption du fer sur les charbons actifs préparés ainsi que les matériaux bruts (sans modification).Malheureusement, à cause des moyens non disponibles; l'adsorption du cuivre a été seulement testé sur les supports modifiés chimiquement et non pas sur les charbons actifs. L'efficacité de ces biosorbants a été exprimée en terme de rendement.

Pour mesurer le rendement on utilise la formule suivante :

$$\boldsymbol{R}(\%) = \frac{\boldsymbol{C0}-\boldsymbol{C}}{\boldsymbol{C0}}.\boldsymbol{100} \qquad \textbf{(III-2)}$$

L'ensemble des résultats obtenusde la caractérisation des matériauxadsorbants, ainsi que les résultats de l'adsorption sur ces matériaux sont représentés dans ce chapitre comme suit :

- ❖ Caractérisation des matériaux bruts et modifiés chimiquement ;
- ❖ Etude de l'adsorption sur les matériaux modifiés chimiquement ;
- ❖ Etude de l'adsorption sur les Charbons actifs préparés.

Dans ce chapitre les matériaux préparés par modification chimique ou thermique (charbon actif) sont notés comme suit (tableau IV. 1 et IV.2) :

Tableau IV. 1 : Appelation des matériaux de grenade

[SDS](g/L)			**[Tween 20](g/L)**			**[Polymère] (g/l)**		
1.150	2.300	11.50	0.0325	0.065	0.325	1	5	10
GSDS1	GSDS2	GSDS3	GT1	GT2	GT3	GP1	GP2	GP3

Tableau IV. 2 : Appelation des matériaux de caroube

[SDS](g/L)			**[Tween 20](g/L)**			**[Polymère] (g/l)**		
1.150	2.300	11.50	0.0325	0.065	0.325	1	5	10
KSDS1	KSDS2	KSDS3	KT1	KT2	KT3	KP1	KP2	KP3

IV.1 Diamètre moyen des matériaux bruts de grenade et de caroube

Le diamètre moyen des particules des écorces de grenade brut (GB)et de caroube brute (KB) obtenues après broyage est déterminé par l'intersection entre les courbes refus cumulé et le tamisa cumulé présentés sur les figure IV.1 et IV.2.

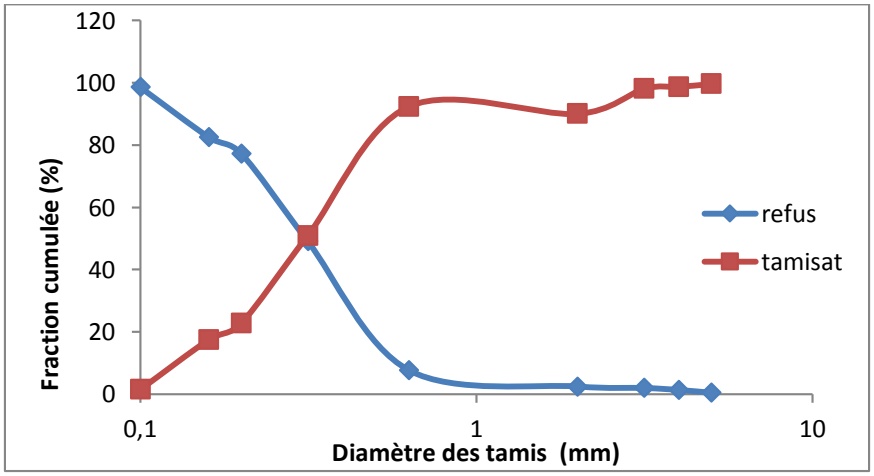


Figure IV.1 Distribution granulométrtrique des particules de GB

Les valeurs des diamètres moyens des particules obtenues pour les deux matériaux bruts (sans modification chimique our thermique) utilisés dans tous ce travail sont : 0.31 mm pour la poudre de GB et 0.55mm pour le KB.

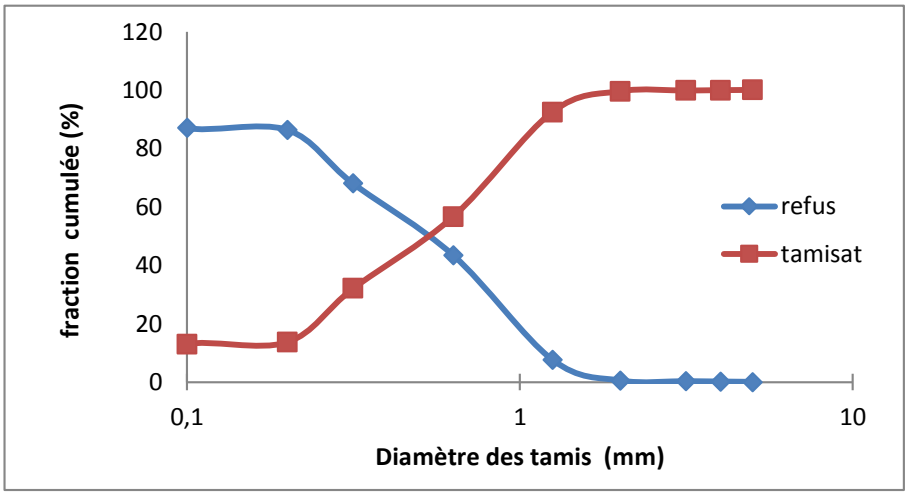


Figure IV.2 Distribution granulométrtrique des particules de KB

IV.2 pH et Conductivité électrique

IV.2.1 Matériaux de grenade

Les résultats obtenues de pH et conductivité électrique des différents matériaux de grenade (brute et modifiés chimiquement) sont représenent dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : pH et conductivité électrique des matériaux de grenade

	GB	GSDS1	GSDS2	GSDS3	GT1	GT2	GT3	GP1	GP2	GP3
pH	2.1	1.92	2	3.59	2.45	2.56	2.64	2.86	2.53	2.70
Cond.éléc (mS/cm)	4.23	1.4	1.6	3.4	2.7	2	2	5	2	4

Les valeurs de pH montrent la nature acide des matériaux préparés présentants un pH allant de 1.9 jusqu'à presque 3.6. Ceci reflète la nature des molécules qui composent les échantillons.

Par ailleurs, comparé à l'eau distillée la conductivité électriquemoyennement faible de toutes lessuspensions montre que les molécules présentent dans lesystème ne sont pas assez conductrices de courant électrique, d'où leurs faible nature ionique.

IV.2.2 Matériaux de caroube

Les résultats obtenues de pH et conductivité électrique des différents matériaux de caroube (brute et modifiés chimiquement) sont représenent dans le tableau IV.4.

De même que pour la grenade, les valeurs observées pour la caroube sont dans un intervalle acide, mais qui sont plus élevées. Elles sont comprisent entre 2.3 et 4.6.

Cependant, la conductivité électrique assez faible de toutes les suspensions de caroube montre que les molécules présentent dans le système ne sont pas conductrices de charges électriques, d'où leurs nature nonionique.

Tableau IV.4 : pH et conductivité électrique des matériaux de caroube

	KB	**KSDS1**	**KSDS2**	**KSDS3**	**KT1**	**KT2**	**KT3**	**KP1**	**KP2**	**KP3**
pH	4.68	2.28	2.32	2.26	2.59	2.56	2.37	3.30	2.57	2.96
Cond.éléc (mS/cm	0.2	0.9	0.4	0.2	0.31	1	0.1	1.1	0.2	0.3

IV. 3Pouvoir de moussage

IV.3.1 Matériaux de grenade

Les résultats obtenues à partire de testede moussage des différentes matériaux de grenade (brute et modifiés chimiquement) sont représenent dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Teste de moussage des matériaux de grenade

Quantité (g)	**GB**	**GSDS1**	**GSDS2**	**GSDS3**	**GT1**	**GT2**	**GT3**	**GP1**	**GP2**	**GP3**
Hauteur (cm)	0.5	2	1	1.5	0.5	0.1	0.1	Pm	0.7	0.5

Pm : pas de mousse

La présence d'agent tensioactif ou saponines dans les extraits obtenus a été détectée par la méthode de moussage. Nous remarquons la formation de la mousse dans presque toutes les suspensions de grenade en poudre brut. La hauteur de la mousse la plus grande est observé pour les GSDS (1-2cm), ceci est due au pouvoir moussant remarquable du tensioactif SDS comarativement aux Tween20 et xanthan. Ces résultats signifient la présence des saponines dans les écorces de grenade.

IV.3.2Matériaux de caroube

Les résultats obtenues à partire de teste de moussage des différentes matériaux de grenade (brute et modifiés chimiquement) sont représenent dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Teste de moussage des matériaux de caroube

Quantité (g)	**KB**	**KSDS1**	**KSDS2**	**KSDS3**	**KT1**	**KT2**	**KT3**	**KP1**	**KP2**	**KP3**
Hauteur cm)	0.5	0.8	1	1.5	Pm	Pm	Pm	Pm	Pm	0.5

Ces résultats signifient la présence des saponines dans les écorces de grenade ainsi que les gousses de caroube.De plus, les faibles hauteurs des mousses enregistrées pour les suspensions de caroube signifient que cette biomasse est moins riche en saponine à l'inverse des extraits des écorces de grenade qui sont plus riches en saponine avec des hauteurs de mousses allant jusqu'à 2 cm.

Concernant la hauteur de la mousse (Tableau IV.6), la différence observée entre les deux matières végétales peut être vraisemblablement attribuée d'un côté à la teneur de chaque matière en saponine, et d'un autre coté à la nature des liaisons formées ou détruitent après modification chimique. Ces molécules qui sont responsable de l'encapsulation de l'air pour former la mousse.

IV.4 Tension superficielle

IV.4.1 Matériaux de grenade

Les résultats obtenues de tension superficielle des déffirentes matériaux de grenade (brute et modifiés chimiquement) sont représenent dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7: Résultats de tension superficielle (TS)

Quantité(g)	**GB**	**GSDS1**	**GSDS2**	**GSDS3**	**GT1**	**GT2**	**GT3**	**GP1**	**GP2**	**GP3**
TS(dyne/cm)	58.2	33.7	38.5	37.8	49	53.2	50	51.5	49.5	52

Les résultats des tensions superficielles montrent que tous les échantillons testés mènent à une diminution de la tension superficielle par rapport à celle du solvant utilisé (eau distillée : 63dyn/cm) avec des valeurs faibles pour les GSDS (33.- 38 dyn/cm). Ceci reflète la présence des molécules ayants un pouvoir tensioactif remarquable, qui leurs donne la possibilité de diminuer cette tension superficielle d'une manière variée selon les conditions de modification.

L'analyse du tableau IV.8 montre que pour les deux biomasses étudiées, les suspensions de SDS ont un pouvoir tensioactif le plus élevé et que celle de Tween20 et xanthan sont comparables et présque similaires avec un effet assez remarquable. Ceci peut être un signe du pouvoir adsorptif ou extractif pour les matériaux préparés.

IV.4.2 Matériaux de caroube

Les résultats obtenues de tension superficielle des déffirentes matériaux de grenade (brute et modifiés chimiquement) sont représenent dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8: Résultats de tension superficielle (TS)

Quantité(g)	**KB**	**KSDS1**	**KSDS2**	**KSDS3**	**KT1**	**KT2**	**KT3**	**KP1**	**KP2**	**KP3**
TS(dyne/cm)	61.5	41.8	37.9	37.4	61	66.4	46.4	56	53	50

IV.5 Aspect des solutions aqueuses des matériaux préparés

IV.5.1 Matériaux de grenade

La figure IV.3 représente les différente coleure des extraits des matériaux de grenade obtenus après modification et qui sont majoritairement des liquides plus au moins visqueux que l'eau. La coloration des échantillants montre la présence de substances à effet colorant responsables de l'effet chromophorme telles les tanins. Les différentes couleurs observées s'expliquent par la diversités des molécules libérés dans l'eau distillées aprés modifications chimiques.

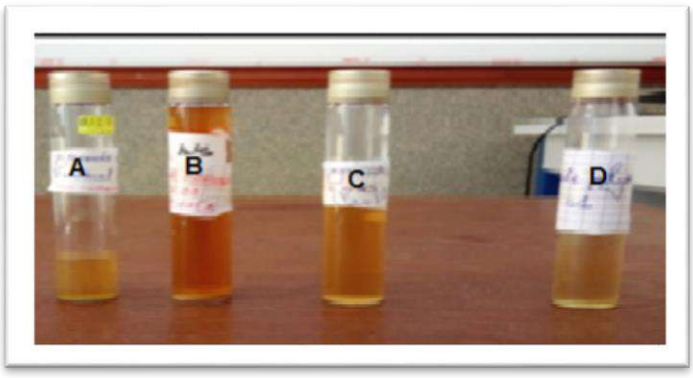


Figure IV.3 : Aspect des solutions aqueuses des matériaux de grenade

A: GB, **B:**GSDS1, **C:** GT1, **D:** GP1

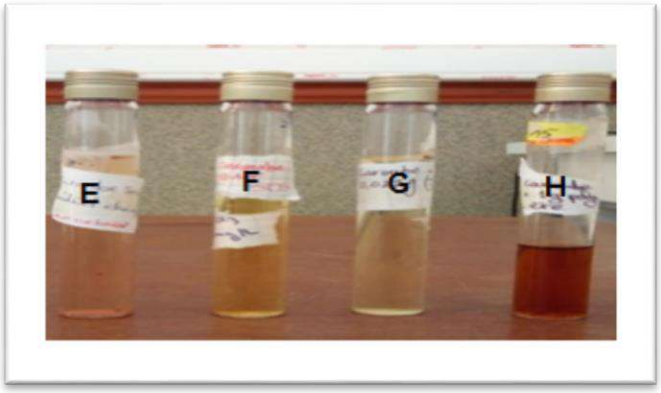


Figure IV.4 : Aspect des solutions aqueuses des matériaux de caroube

E: KB, **F:** KSDS1,**G:**KT1,**H:**KP1

IV.5.2 Matériaux de caroube

La figure IV.4 représente les différentes couleurs des matériaux de caroube. La coloration des échantillants de caroube montre aussi la présence de substances à effet chromophorme telles les tanins. Cependant, nous constatons une grande différence entre les couleurs observées des échantillons de grenade qui sont plus intensent en présence des deux tensioactifs que celle du caroube.

IV.6 Caractérisation des biosorbants par spectroscopie IR

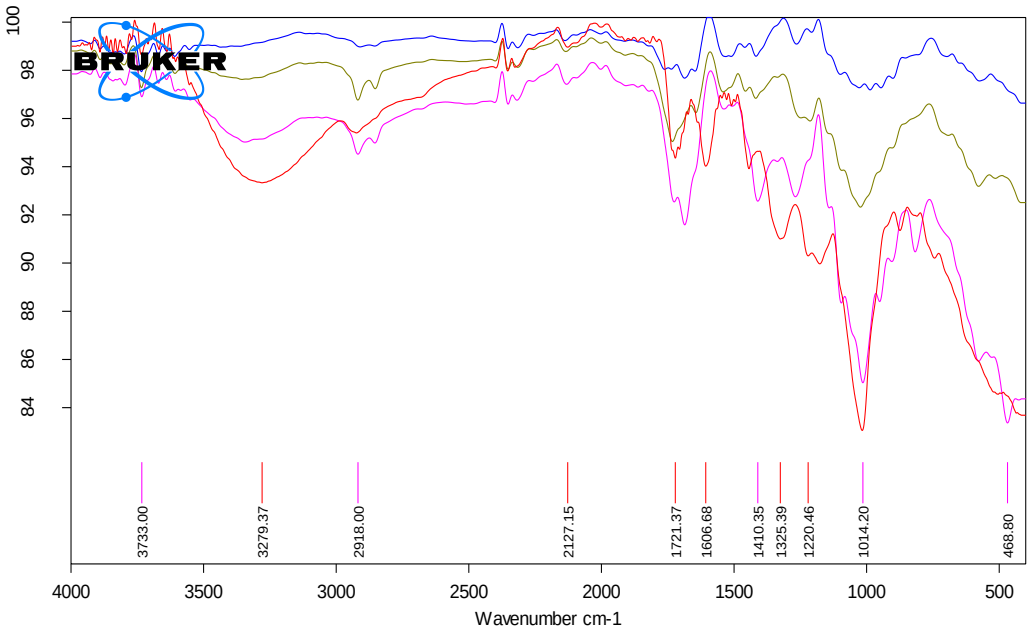
IV.6.1 Matériaux de grenade

IV.6.1.1Modification par SDS

Les spectres obtenus des matériaux de grenade brute et modifiés chimiquement par l'analyse spectroscopie infrarouge sont représentent ci-après dans les figures IV.5, IV.6 et IV.7 .Elles sont regroupées selon le réactif chimique utilisé pour la modification.

Pour le GB (figure IV.5), les spectres IR montrent une distribution des pics presque similaire pour les trois types de matériaux à l'exception de l'apparition des bandes 2918 cm^{-1} et 1410.35cm^{-1} qui fait la différence entre la grenade et celle modifiée chimiquement. Le pic à 2918 cm^{-1} indique la présence des vibrations de valence C-H et le pic à 1410.35cm^{-1} indique la présence des vibrations d'élongation C-O d'un ester, éther, acide carboxylique ou alcool.

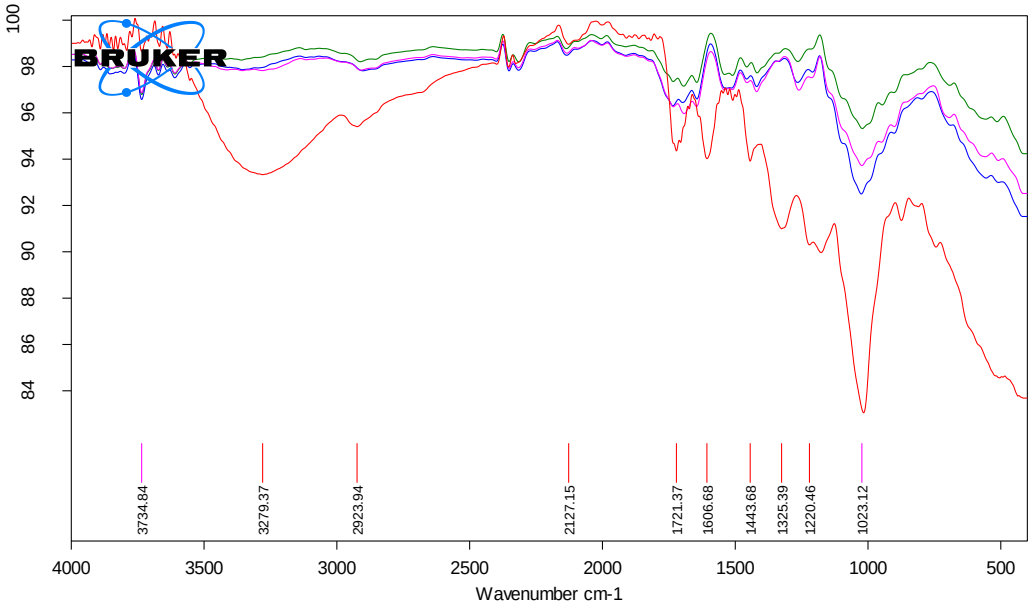
Le tableau (IV.9) résume les groupements fonctionnels caractéristiques des surfaces des matériaux considérés avec leurs natures et longueurs d'ondes correspondantes.



C:\Users\user\Documents\Bruker\OPUS_7.5.18\DATA\MEAS\GB.1	GB	Instrument type and / or accessory	22/06/2019
C:\Users\user\Documents\Bruker\OPUS_7.5.18\DATA\MEAS\GB SDS1.0	GB SDS1	Instrument type and / or accessory	22/06/2019
C:\Users\user\Documents\Bruker\OPUS_7.5.18\DATA\MEAS\GSDS2.1	GSDS2	Instrument type and / or accessory	22/06/2019
C:\Users\user\Documents\Bruker\OPUS_7.5.18\DATA\MEAS\GSDS3.0	GSDS3	Instrument type and / or accessory	22/06/2019

Seite 1 von 1

Figure IV.5 : Spectres IR pour GB, GSDS1, GSDS2, GSDS3.



C:\Users\user\Documents\Bruker\OPUS_7.5.18\DATA\MEAS\GB.1	GB	Instrument type and / or accessory	22/06/2019
C:\Users\user\Documents\Bruker\OPUS_7.5.18\DATA\MEAS\GT1.0	GT1	Instrument type and / or accessory	22/06/2019
C:\Users\user\Documents\Bruker\OPUS_7.5.18\DATA\MEAS\GT2.0	GT2	Instrument type and / or accessory	22/06/2019
C:\Users\user\Documents\Bruker\OPUS_7.5.18\DATA\MEAS\GT3.0	GT3	Instrument type and / or accessory	22/06/2019

Seite 1 von 1

Figure IV.6 : Spectres IR pour GB, GT1, GT2, GT3

Tableau IV.9: Attributions des bandes IR existantes dans les matériauxgrenade-SDS.

	Liaison	Longueur d'onde(cm^{-1}	Observation
GB	O-H ou N-H C=O C-O C-C C-OH	3279.37 1721.37 1325.39 1220.46 1014.20	
GSDS1	O-H ou N-H **C-H** C=O **C-O** C-O C-C C-OH	3279.37 **2918** 1721.37 **1410.35** 1325.39 1220.46 1014.20	 apparition apparition
GSDS2	O-H ou N-H **C-H** C=O **C-O** C-O C-C C-OH	3279.37 **2918** 1721.37 **1410.35** 1325.39 1220.46 1014.2	 apparition apparition
GSDS3	O-H ou N-H **C-H** C=O **C-O** C-O C-C C-OH	3279.37 **2918** 1721.37 **1410.35** 1325.39 1220.46 1014.20	 apparition apparition

IV.6.1.2 Modification par Tween20

Selon la figure IV.6 le spectre IR du GB montre une distribution des pics presque similaire pour les trois de matériaux à l'exception de la disparition des bandes 3279.37 cm^{-1} et 1721.37cm^{-1} qui fait la différence entre le GB et le grenade modifié chimiquement.

Le pic à 3279.37 cm^{-1}indique l'absence des vibrations d'élongation O-H ou N-H et le pic à 1410.35 indique l'absence des vibrations d'élongation C=O. Le tableau (IV.10) résume les groupements fonctionnels caractéristiques des surfaces des matériaux considérés avec leurs natures et longueurs d'ondes.

Tableau IV.10: Attributions des bandes IR existants dans les grenade-Tween20..

	Liaison	Longueur d'onde(cm^{-1})	observation
GB	O-H ou N-H	3279.37	
	C-H	2923.94	
	C=O	1721.37	
	C-O	1443.68	
	C-O	1325.39	
	C-OH	1023.12	
GT1	**O-H ou N-H**	**3279.37**	Disparition
	C-H	2923.94	
	C=O	**1721.37**	disparition
	C-O	1443.68	
	C-O	1325.39	
	C-OH	1023.12	
GT2	**O-H ou N-H**	**3279.37**	Disparition
	C-H	2923.94	
	C=O	**1721.37**	disparition
	C-O	1443.68	
	C-O	1325.39	
	C-OH	1023.12	
GT3	**O-H ou N-H**	**3279.37**	Disparition
	C-H	2923.94	
	C=O	**1721.37**	disparition
	C-O	1443.68	
	C-O	1325.39	
	C-OH	1023.12	

IV.6.1.3 Modification par polymère



Figure IV.7 : Spectres IR pour GB, GP1, GP2, GP3

Pour le GB (figure IV.7), les spectres IR montrent une distribution des pics presque similaires pour les trois types de matériaux. On constate ladisparition de la bande 3279.37 cm^{-1} pourles trois matériaux et l'apparition des bandes1685.87cm^{-1} ; 814.83cm^{-1} et 579.73 cm^{-1}dans le GP2 et GP3qui fait la différence entre le GB et le grenade modifié chimiquement.Le pic à 3279.37cm-1 indique la présence des vibrations d'élongationO-H ou N-Het les pics à 1685.87cm^{-1}, 814.83cm61 et 579.73cm61 indique la présence des vibrations d'élongation et déformation successivement C=O,C-H aromatiqueet C-l .Le tableau (IV.11) résume les groupements fonctionnels caractéristiques des surfaces des matériaux considérés avec leurs natures et longueurs d'ondes.

Tableau IV.11: Attributions des bandes IR existants dans les matériaux grenade-polymère

	Liaison	**Longueur d'onde (cm^{-1})**	**observation**
GB	O-H ou N-H	3279.37	
	C-H	2923.94	
	C=O	1712.37	
	C-O	1443.68	
	C-O	1325.39	
	C-C	1220.46	
	C-OH	1016.57	
GP1	**O-H ou N-H**	**3279.37**	Disparition
	C-H	2923.94	
	C=O	1712.37	
	C-O	1443.68	
	C-O	1325.39	
	C-C	1220.46	
	C-OH	1016.57	
GP2	**O-H ou N-H**	**3279.37**	Disparition
	C-H	2923.94	
	C=O	1712.37	
	C=O	**1685.87**	apparition
	C-O	1443.68	
	C-O	1325.39	
	C-C	1220.46	
	C-OH	1016.57	
	C-H aromatique	**814.83**	apparition
	C-l	**579.73**	apparition
GP3	**O-H ou N-H**	**3279.37**	Disparition
	C-H	2923.94	
	C=O	1712.37	
	C=O	1685.87	
	C-O	1443.68	
	C-O	1325.39	
	C-C	1220.46	
	C-OH	1016.57	
	C-H aromatique	**814.83**	apparition
	C-l	**579.73**	apparition

IV.6.2 Matériau de caroube

IV.6.2.1 Modification par SDS

On remarque qu'il ya une apparition et disparition des spectres dans les trois types de matériaux par rapport à la caroube brute KB (figure IV.8). Pour le KSDS1 on remarque l'apparition de pic 1039.07cm^{-1}qui représente la liaison C-OH et la disparition des pics 1663.94cm^{-1},1444.28cm^{-1} ,1114.62cm^{-1} des liaisons successive C=O, C-O, C-OH.

Et pour le KSDS2 et KSDS3 les pics 3267.3cm^{-1} et 1114.6cm^{-1} indiquent l'absence des vibrations d'élongation et de valence O-H ou N-H et C-OH.

Le tableau (IV.12) résume les groupements fonctionnels caractéristiques des surfaces des matériaux considérés avec leurs natures et longueurs d'ondes.

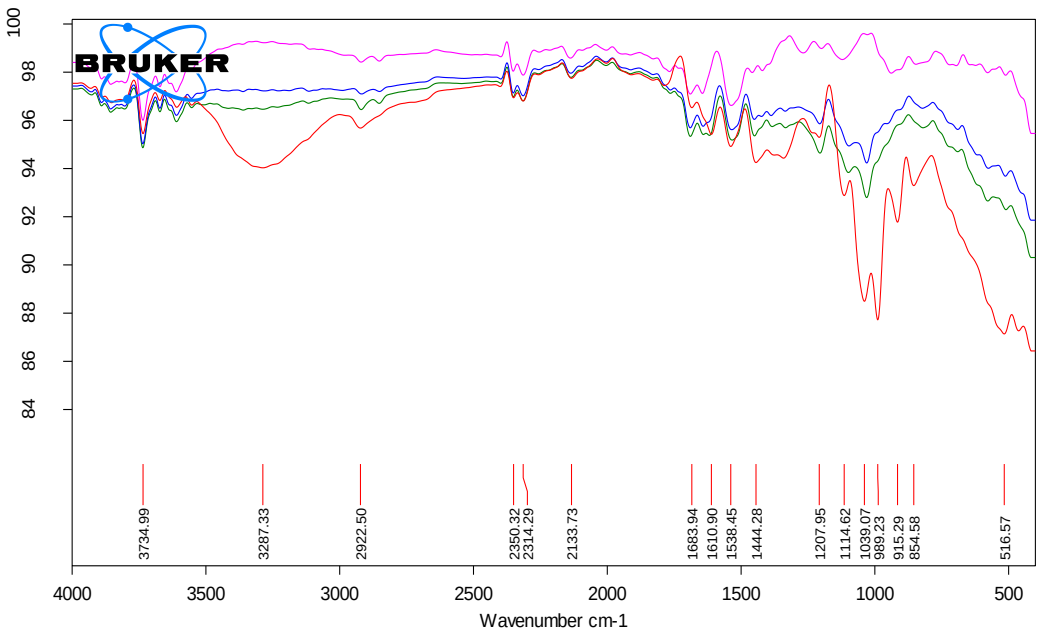


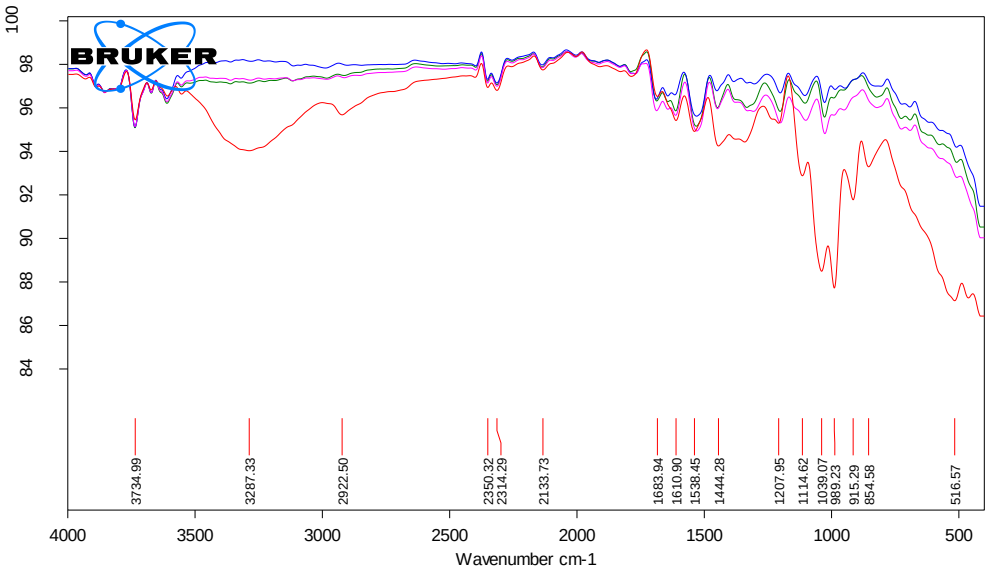
Figure IV.8: Spectres IR du KB,KSDS1, KSDS2, KSDS3

Tableau IV.12: Attributions des bandes IR existants dans les matériaux Caroube-SDS

	Liaison	**Longueur d'onde(cm^{-1})**	
KB	O-H ou N-H C=O C-O C-C C-OH C-H aromatique C-l	3267.3 1663.94 1444.28 12O7.96 1114.62 854.58 516.57	
KSDS1	O-H ou N-H **C=O** **C-O** C-O **C-OH** **C-OH** C-H aromatique C-l	3267.3 1663.94 1444.28 12O7.96 1114.62 **1039.07** 854.58 516.57	 disparition disparition disparition apparition
KSDS2	O-**H ou N-H** C=O C-O C-C **C-OH** C-H aromatique C-l	3267.3 1663.94 1444.28 12O7.96 1114.6 854.58 516.57	disparition disparition
KSDS3	O-H ou N-H C=O C-O C-C C-OH C-H aromatique C-l	3267.3 1663.94 1444.28 12O7.96 1114.62 854.58 516.57	disparition Disparition

IV.6.2.2Modification par Tween20

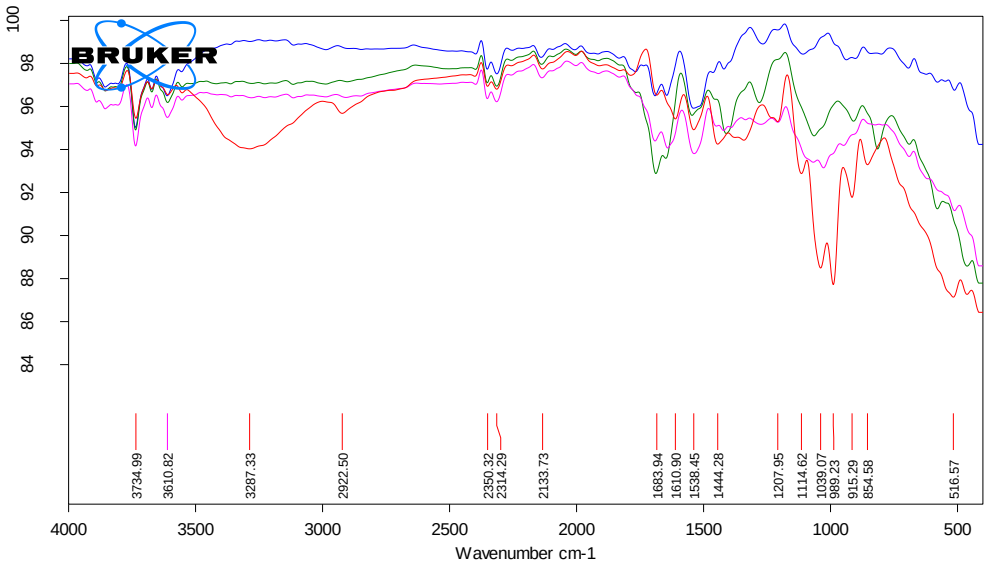
Pour le KB (figure IV.9), les spectres IR montrent une distribution des pics presque similaire pour les trois types de matériaux à l'exception de disparition des bandes 3267.33 cm^{-1} et 1207.96cm^{-1} et 516.57 cm^{-1} qui fait la différence entre le KB et la caroube modifiée chimiquement. Les pics à 3267.33 cm-1, 1207.96 cm^{-1}, 516.57cm^{-1} indique la présence des vibrations d'élongation et de valence successivement O-H ou N-H , C-C et C-l . Le tableau (IV.13) résume les groupements fonctionnels caractéristiques des surfaces des matériaux considérés avec leurs natures et longueurs d'ondes.



C:\Users\user\Documents\Bruker\OPUS_7.5.18\DATA\MEAS\KB.0	KB	Instrument type and / or accessory	22/06/2019
C:\Users\user\Documents\Bruker\OPUS_7.5.18\DATA\MEAS\KT1.0	KT1	Instrument type and / or accessory	22/06/2019
C:\Users\user\Documents\Bruker\OPUS_7.5.18\DATA\MEAS\KT2.0	KT2	Instrument type and / or accessory	22/06/2019
C:\Users\user\Documents\Bruker\OPUS_7.5.18\DATA\MEAS\KT3.0	KT3	Instrument type and / or accessory	22/06/2019

Seite 1 von 1

Figure IV.9 : Spectres IR de KB , KT1, KT2, KT3



C:\Users\user\Documents\Bruker\OPUS_7.5.18\DATA\MEAS\KB.0	KB	Instrument type and / or accessory	22/06/2019
C:\Users\user\Documents\Bruker\OPUS_7.5.18\DATA\MEAS\KP1.2	KP1	Instrument type and / or accessory	22/06/2019
C:\Users\user\Documents\Bruker\OPUS_7.5.18\DATA\MEAS\KP3.0	KP3	Instrument type and / or accessory	22/06/2019
C:\Users\user\Documents\Bruker\OPUS_7.5.18\DATA\MEAS\KP2.1	KP2	Instrument type and / or accessory	22/06/2019

Seite 1 von 1

Figure IV.10 : Spectres IR de KB KP1, KP2, KP3

Tableau IV.13: Attributions des bandes IR existants dans les matériaux caroube-Tween20

	Liaison	**Longueur d'onde (cm^{-1})**	**observation**
KB	O-H ou N-H	3267.33	
	C=O	1663.94	
	C-O	1444.28	
	C-C	12O7.96	
	C-OH	1114.62	
	C-OH	1039.07	
	C-H aromatique	854.58	
	C-l	516.57	
KT1	O-H ou N-H	3267.33	disparition
	C=O	1663.94	
	C-O	1444.28	
	C-C	12O7.96	disparition
	C-OH	1114.62	
	C-OH	1039.07	
	C-H aromatique	854.58	
	C-l	516.57	disparition
KT2	**O-H ou N-H**	3267.33	disparition
	C=O	1663.94	
	C-O	1444.28	
	C-C	12O7.96	disparition
	C-OH	1114.62	
	C-OH	1039.07	
	C-H aromatique	854.58	
	C-l	516.57	disparition
KT3	**O-H**	3267.3	disparition
	C=O	1663.94	
	C-O	1444.28	
	C-C	12O7.96	
	C-OH	1114.62	
	C-OH	1039.07	disparition
	C-H aromatique	854.58	
	C-l	**516.57**	disparition

IV6.2.3 Modification par polymère:

On remarque qu'il ya une apparition et disparition des pics dans les spectres des trois matériaux comparativement à la KB (figure IV.10). Pour le KP1 on constate la disparition des pics 1207.96cm^{-1}et 1114.62 cm^{-1}représentants les liaisons C-OH et C-O. Et pour KT2il ya seulement disparition de pic 1444.28 cm^{-1}qui indique l'absence des vibrations de valence C-C.Par contre dans le KP3 on a l'apparition des pics 1663.94 cm^{-1}et 854.58cm^{-1} indiquant la présence des vibrations de valence C=O et C-H aromatique.

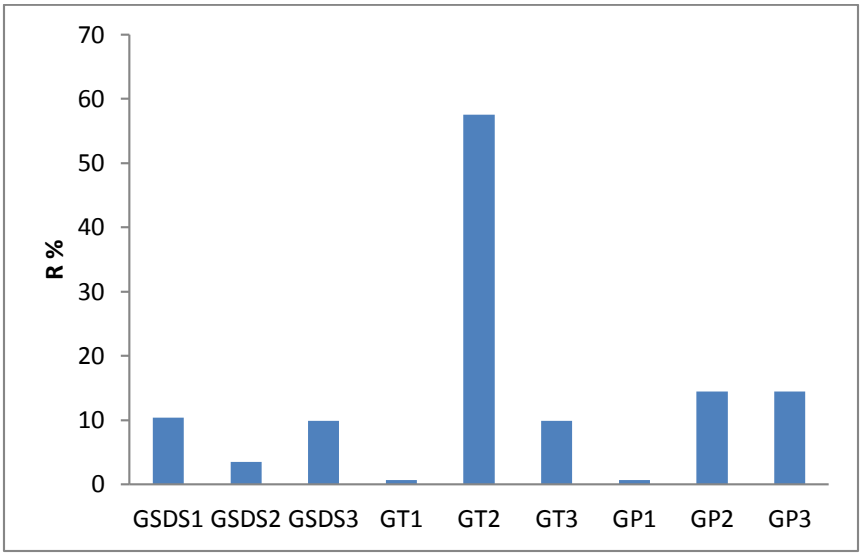
Le tableau (IV.14) résume les groupements fonctionnels caractéristiques des surfaces des matériaux considérés avec leurs natures et longueurs d'ondes.

Tableau IV.14: Attributions des bandes IR existants dans les matériaux caroube-polymère

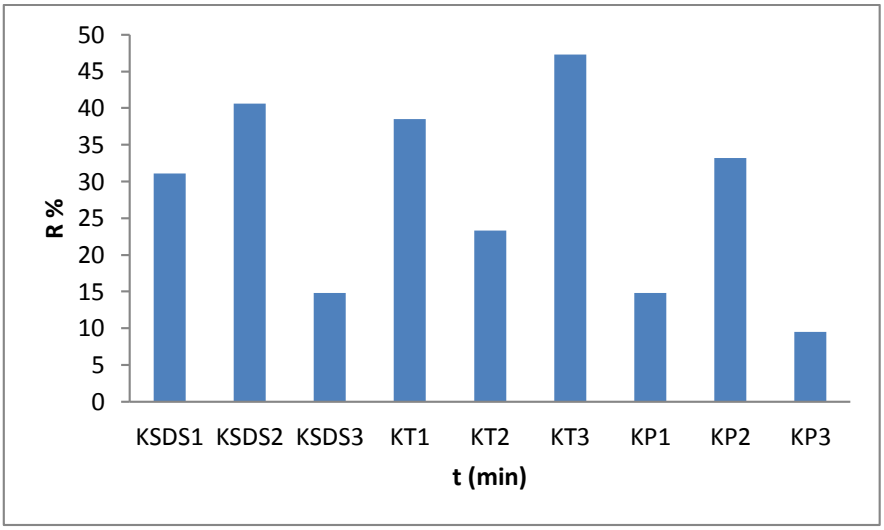
	Liaison	**Longueur d'onde (cm^{-1})**	**observation**
KB	O-H ou N-H	3267.3	
	C=O	1663.94	
	C-O	1444.28	
	C-C	12O7.96	
	C-OH	1114.62	
	C-OH	1039.07	
	C-l	516.57	
KP1	O-H ou N-H	3267.3	
	C=O	1663.94	
	C-C	1444.28	
	C-OH	**12O7.96**	disparition
	C-O	**1114.62**	disparition
	C-OH	1039.07	
	C-l	516.57	
KP2	O-H	3267.3	
	C=O	1663.94	
	C-C	**1444.28**	disparition
	C-C	12O7.96	
	C-OH	1039.07	
	C-l	516.57	
KP3	O-H ou N-H	3267.3	
	C=O	**1663.94**	apparition
	C-O	1444.28	
	C-C	12O7.96	
	C-OH	1039.07	
	C-H aromatique	**854.58**	apparition
	C-l	516.57	

IV.7Efficacité de l'adsorption de cuivresur les matériaux modifiés chimiquement

L'effet de la modification chimique sur l'amélioration du pouvoir adsorbant des matières grenage et caroube est illustré sur les figures IV.11 et IV.12, qui représentent le rendement d'élimination du cuivre obtenu pour les conditions : Cu(C0=12g/l); temps d'équilibre 25min; température ambiante; pH libre, masse du solide=0.1g;Volume de solution 50ml.



FigureIV.11 : Rendement de l'adsorption du cuivre sur les biosorbants grenade



FigureIV.12 : Rendement de l'adsorption du cuivre sur lesbiosorbants de caroube

D'après ces figures on remarque que :

- Le meilleur biosorbant est le GT2 avec un rendement de 57%
- Les différents biosorbants de caroube montrent globalement une efficacité d'adsorption plus remarquable que ceux du grenade, à l'exception du GT2, avec des valeurs entre 5KP3 et 45% (KT3).
- Pour les deux matières végétales l'ajout du tween20 est le plus favorable pour l'amélioration de l'adsorption du Cu.

IV.8Etude des charbansactifs préparés

IV.8.1 Caractérisation des charbons actifs

Le pH et le pH_{pzc} des charbons préparés a été déterminé par l'intersection des courbes pH final et pH . Les valeurs obtenues ainsi que celles du pH en solution aqueuse (suspension) sont regroupés dans le tableau IV.15.

Tableau IV.15 : pH et pH_{pzc} des charbons préparés

Echantillon	**GCA**	**KCA**
pH	**9.02**	**10.02**
pH_{pzc}	**2**	**2**

- Nous remarqouns que les deux charbons sont alcalins (pH>7)
- Le pH>pHpzc, ce s'explique par la présence dune charge nette négative sur la surface du solide adsorbant. Ceci montre la nature acide des surfaces.

IV.8.2 Spectre IR des charbons actifs

On remarque selon la figure IV.13 la disparition de presque tous les pics dans le GCA par rapport à la GB .Les pics 3301,2927.21,1734.09,1220.74,1168.23,1043.73 représente les liaison des vibration O-Hou N-H ,C-H,C=O,C-C,C-C,C-C respectivement.

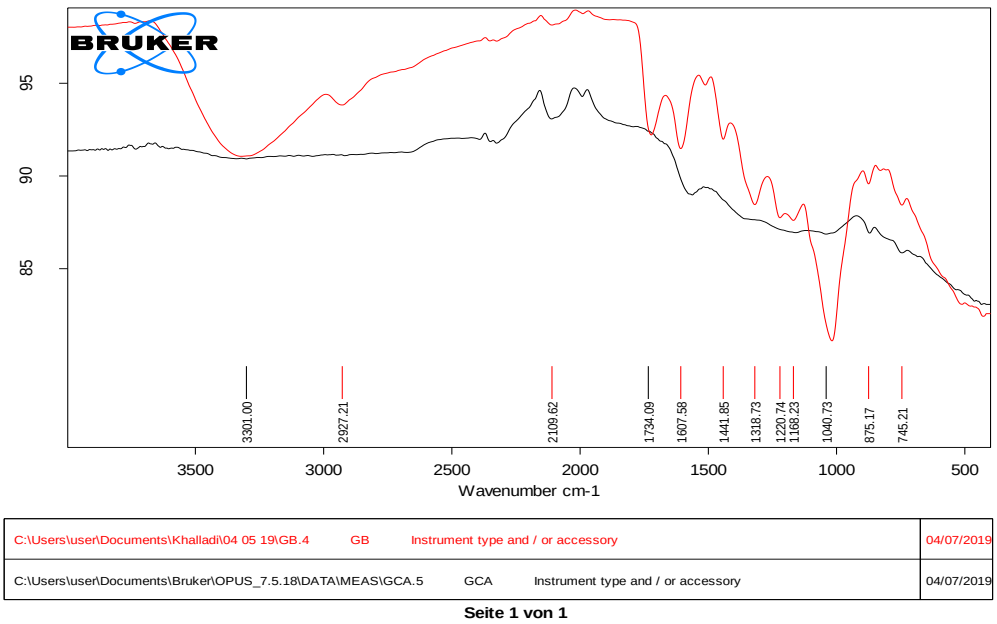


Figure IV.13 : Spectrs IR de GB et GCA

Le tableau (IV.16) résume les groupements fonctionnels caractéristiques des surfaces des matériaux considérés avec leurs natures et longueurs d'ondes.

Tableau IV.16: Attributions des bandes IR existants dans le GB et GCA

	Liaison	Longueur d'onde(cm^{-1})	observation
GB	O-H ou N-H	3301	
	C-H	2927.21	
	C=O	1734.09	
	C-O	1441.85	
	C-O	1318.73	
	C-C	1220.74	
	C-C	1168.23	
	C-C	1043.73	
	C-Cl	745.21	
GCA	O-H ou N-H	3301	disparition
	C-H	2927.21	disparition
	C=O	1734.09	disparition
	C-O	1441.85	
	C-O	1318.73	
	C-C	1220.74	disparition
	C-C	1168.23	disparition
	C-C	1043.73	disparition
	C-Cl	745.21	

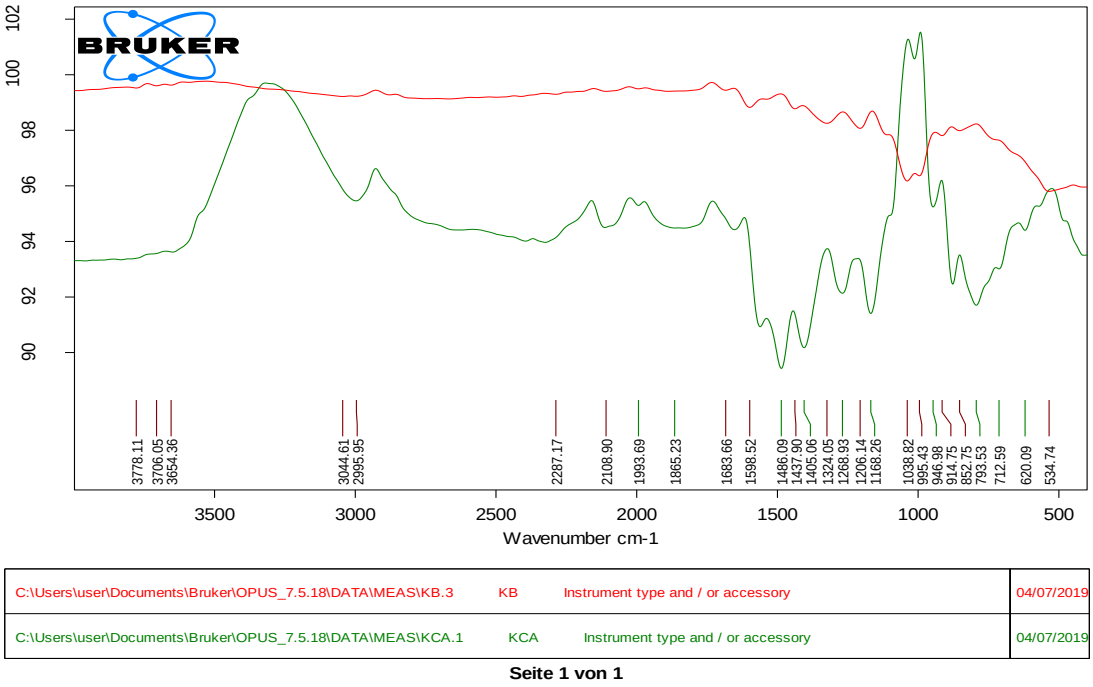


Figure IV.14: Spectres IR de KB, KCA

Pour le KB (figure IV.14), les spectres IR montrent une distribution des pics presque similaire pour KB à l'exception de l'apparition des bandes 3044.61 cm^{-1}et 1405.06 cm^{-1}. Le pic à 3044.61.61cm-1 indique la présence des vibrations de valenceC-O.

Le tableau (IV.18) résume les groupements fonctionnels caractéristiques des surfaces des matériaux considérés avec leurs natures et longueurs d'ondes.

Tableau IV.18: Attributions des bandes IR existants dans les KB et KCA.

	Liaison	**Longueur d'onde(cm^{-1})**
KB	O-H	3654.36
	C-H	2995.95
	C=O	1683.66
	C-O	1437.90
	C-O	1324.05
	C-O	1266.93
	C-O	1206.14
	C-C	1168.26
KCA	O-H	3654.36
	C-H	3044.61
	C-H	2995.95
	C=O	1683.66
	C-O	1437.90
	C-O	1405.06
	C-O	1324.05
	C-O	1266.93
	C-O	1206.14
	C-C	1168.26

IV.9 Etude de l'adsorption du Fer sur charbons actifs préparés

IV.9.1 Détermination du temps d'équilibre

La connaissance du temps d'équilibre est nécessaire à l'établissement des modèlescinétiques d'adsorption. Ce paramètre est étudié dans le cas de la rétention des ions defer par la poudre de grenade (GB) et de la caroube(KB) à l'état brute et à l'état carbonisée (GCA) et (KCA).

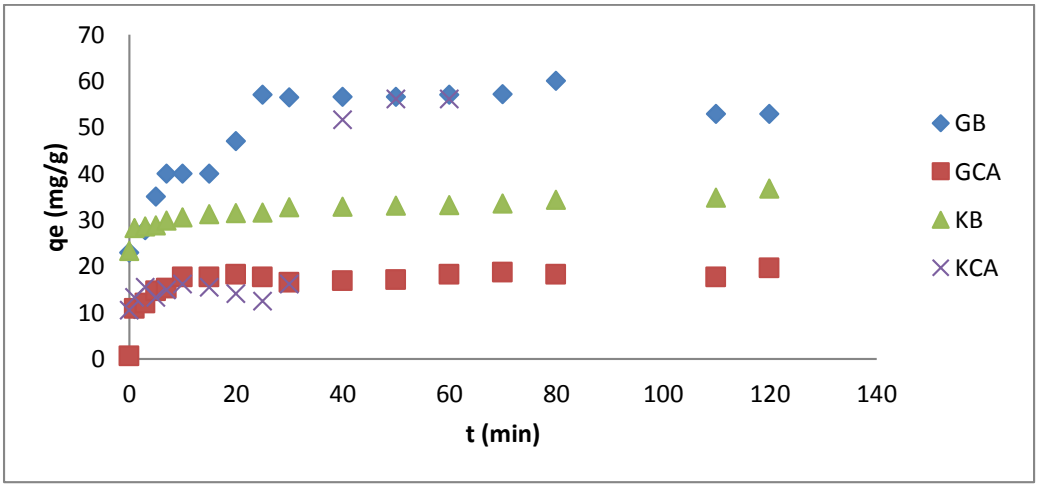


Figure IV.15 : L'effet du temps de contact sur la rétention des ions du Fer pour les quatre Adsorbants. C0= 128 mg/l, $T_{ambiante}$, 200 tr/min, V_{sol}=250ml.

La figure VI.15 montre que le temps d'équilibre pour lequel la quantité adsorbée est maximal et reste constante est de 25minute.

IV.9.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les figures IV.16 jusqu'à IV.19 montrent l'application des modèles cinétiques ordre un et ordre deux sur les résultats obtenus pour les GCA,et KCA ainsi que les matériaux bruts.

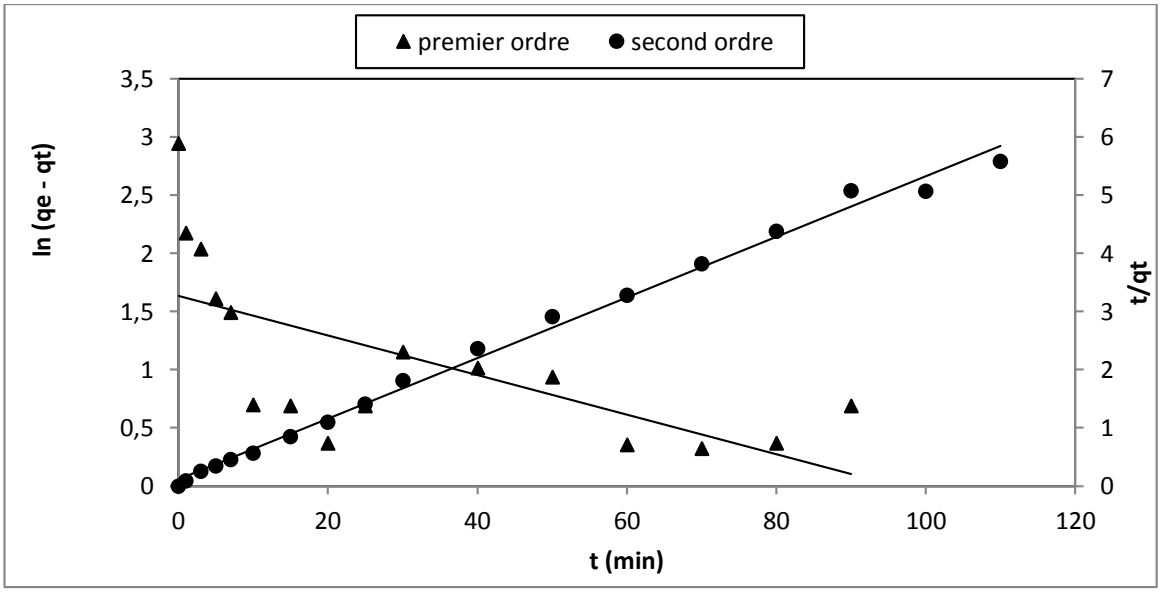


Figure IV.16 : Cinétique de l'adsorption du fer sur GCA
C0 (Fer)= 128mg /l, C (solide)= 1,75g/l, V=250ml, vitesse d'agitation = 250rpm

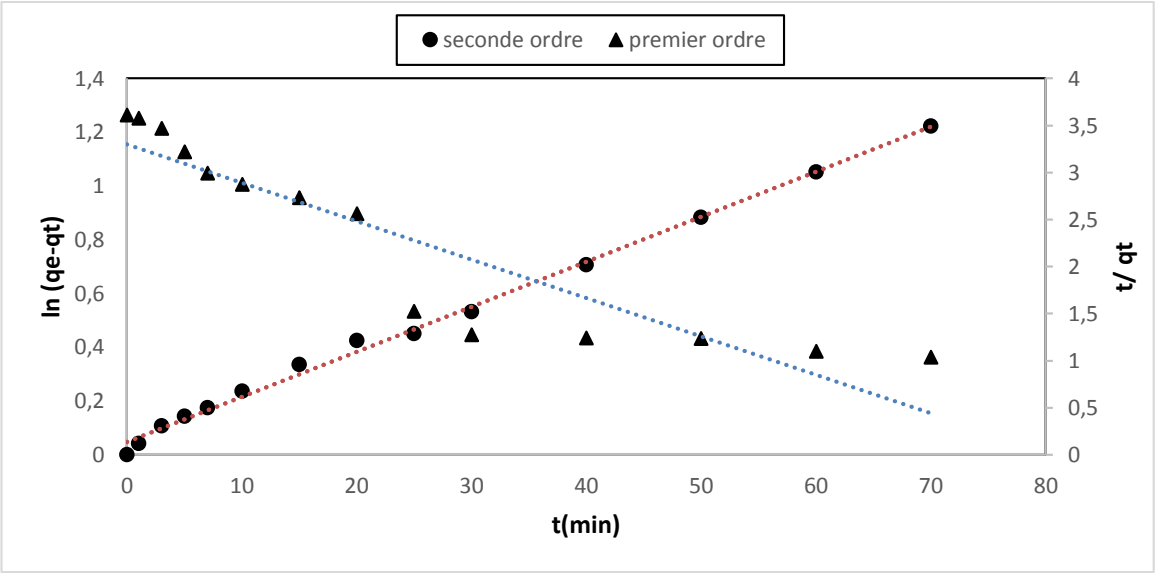


Figure IV.17 : Cinétique de l'adsorption du fer sur GB

C0 (Fer)= 128mg /l, C (solide)= 1,75g/l, V=250ml, vitesse d'agitation = 250rpm

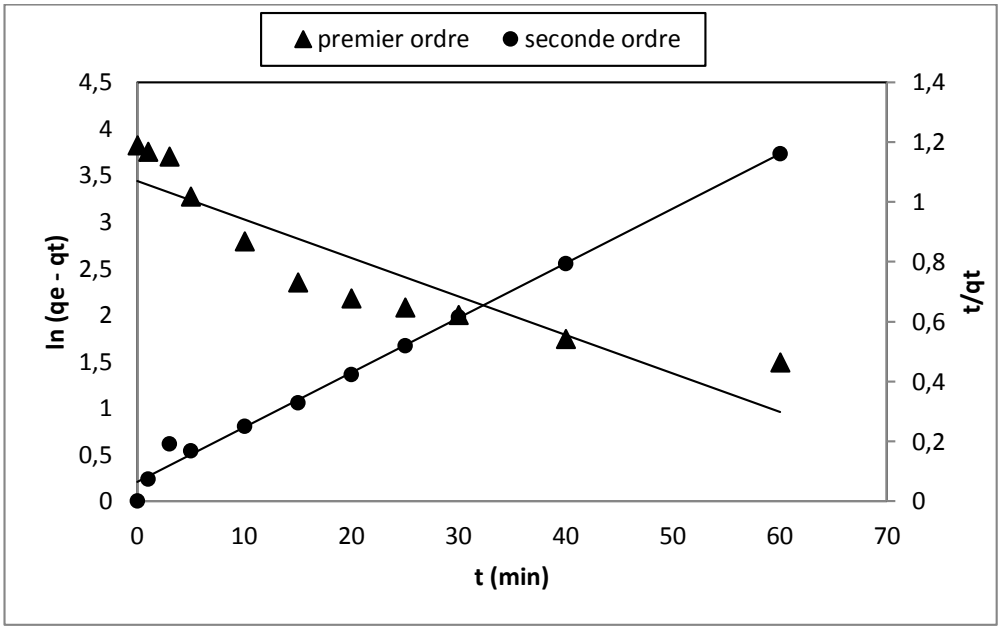


Figure IV.18 : Cinétique de l'adsorption du fer sur KCA

C0 (Fer)= 128mg /l, C (solide)= 1,75g/l, V=250ml, vitesse d'agitation = 250rpm

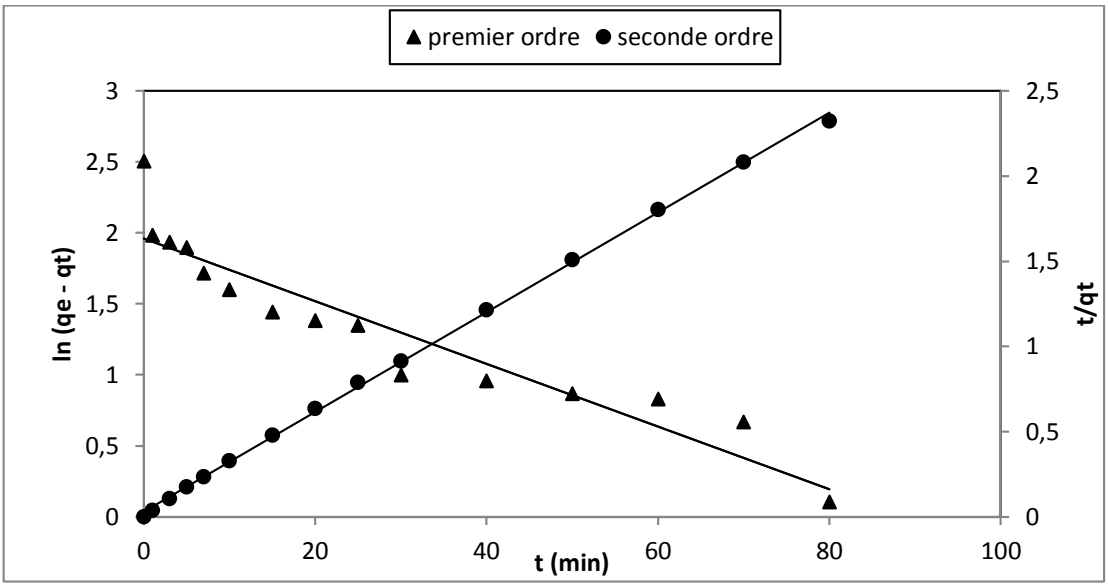


Figure IV.19 : Cinétique de l'adsorption du fer sur KB

C0 (Fer)= 128mg /l, C (solide)= 1,75g/l, V=250ml, vitesse d'agitation = 250rpm

Les résultats de l'application des modéles cinétiques du pseudo premier ordre et deuxieme ordre pour l'adsorption du fer sur les les charbons préparés sont donnés dans le tableau IV.19. On remarque que le modèle cinétique le plus adapté est celui du second ordre pour les charbons et matériaux bruts GCA ; KCA ; GB ; KB , avec un R^2= 0.99.

Tableau IV.19. :Paramèters des modèles cinétiques

	Pseudo-premier ordre				**Pseudo-deuxième ordre**			
	K_1 (min^{-1})	R^2	q (mg/g) Expérimental	q (mg/g) théorique	K_2 (mg/g.min$^{-1)}$	R^2	q (mg/g) Expérimental	q (mg/g) théorique
GCA	0.039	0.44	19.73	5.13	0.45	0.99	19.73	19.19
GB	0.126	0.92	60.08	34.78	0.29	0.99	60.08	61.72
KCA	0.0953	0.82	56.12	31.18	0 .226	0.99	56.16	58.13
KB	0.050	0.88	35.58	7.109	0.966	0.99	35.56	34.12

IV.9.3 Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans le but d'identifier le mécanisme de rétention pour les concentrations initiales(C0= 150 à 400 mg/L), et identifier l'isotherme qui représente mieux l'adsorption des ions deFer

sur GCA et KCA, deux modèles théoriques ont été testés sur lesrésultats expérimentaux obtenus, à savoir Freundlich et Langmuir.

Les figures VI.20 jusqu'à VI. donnants les isothermes d'adsorption aux températures (10 ; 35 ; 45 ; 55) sont présentées juste après les tableaux. La modélisation de ces isothermes d'adsorption a été effectuépour le GCA et KCA,et les résultats obtenus ont été modélisés selon les modèles des isothermes de Freundlich et de Langmuir. Les paramètres caractérisant chaque modèle sont rassemblés dans les Tableaux IV.20 et IV.21.

Tableaux IV.20 :Paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir **Pour GCA**

	T (°C)	**Fer**
		R^2
Langmuir	10	0.491
	35	0.9009
	45	0.8111
	55	0.7924
Freundlich	**T (°C)**	**Fer**
		R^2
	10	0.714
	35	0.9787
	45	0.9787
	55	0.9345

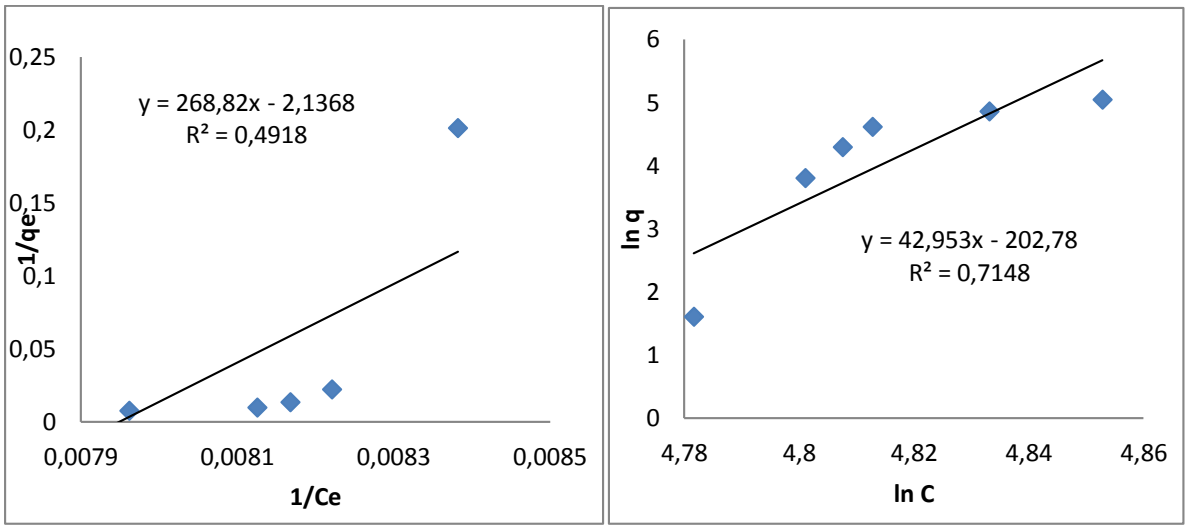
D'après les tableaux VI.20 21 et selon les facteurs de corrélation ainsi que les constantes de chaque modèle, il est évident que le mécanisme d'adsorption de fer est représenté par l'isotherme de Freundlich qui a le facteur de corrélation le plus élevé (0.9787).

Donc et d'après la théorie de Freundlich, le cas d'une formation de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface peut être possible et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes.

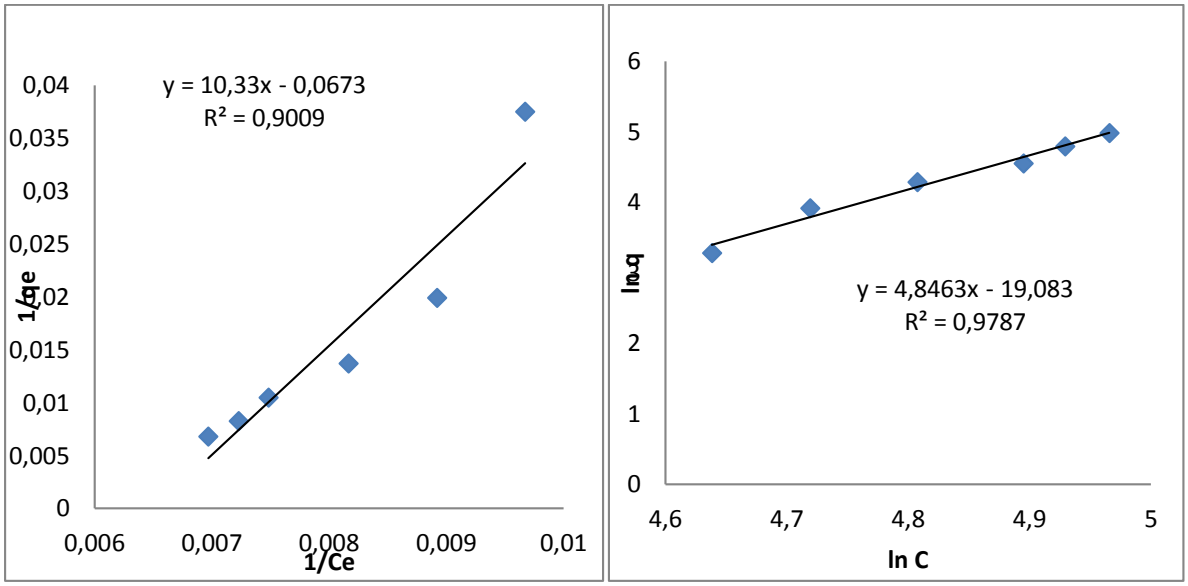
Tableaux IV.21 :Paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir Pour KCA

	T (°C)	Fer
		R^2
Langmuir	10	0.9108
	35	0.4957
	45	0.7967
	55	0.6348
Freundlich	T°	**Fer**
		R^2
	10	0.9749
	35	0.545
	45	0.8755
	55	0.7844

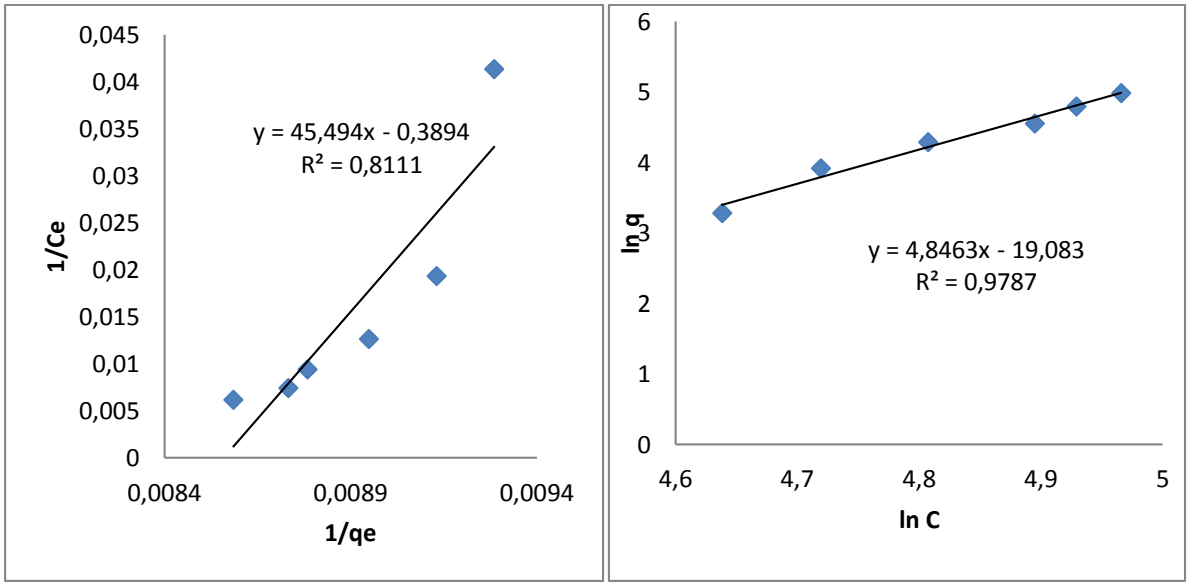
- **Matériau de grenade :**



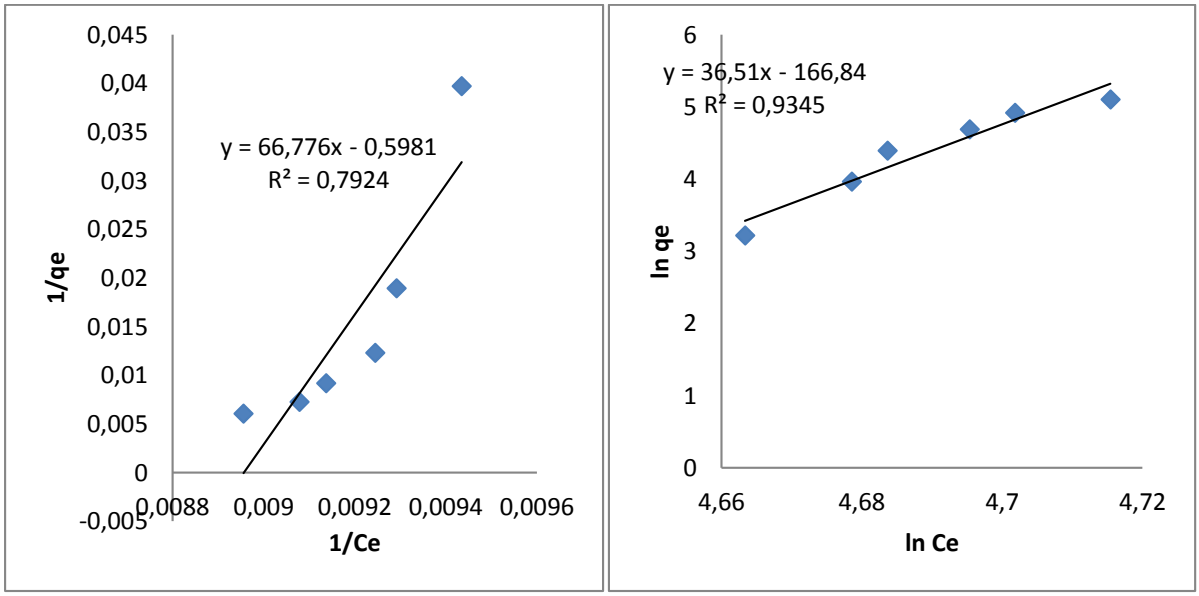
Figures VI.20 : *Linéarisation des isothermes d'adsorption de Fe (II) sur GCA selon deux Modèles langumir (a) et freundlich(b) a T = 10 °C*



Figures VI.21 :*Linéarisation des isothermes d'adsorption de Fe (II) sur GCA selon deux Modèles langumir (a) et Freundlich(b) a T = 35 °C*

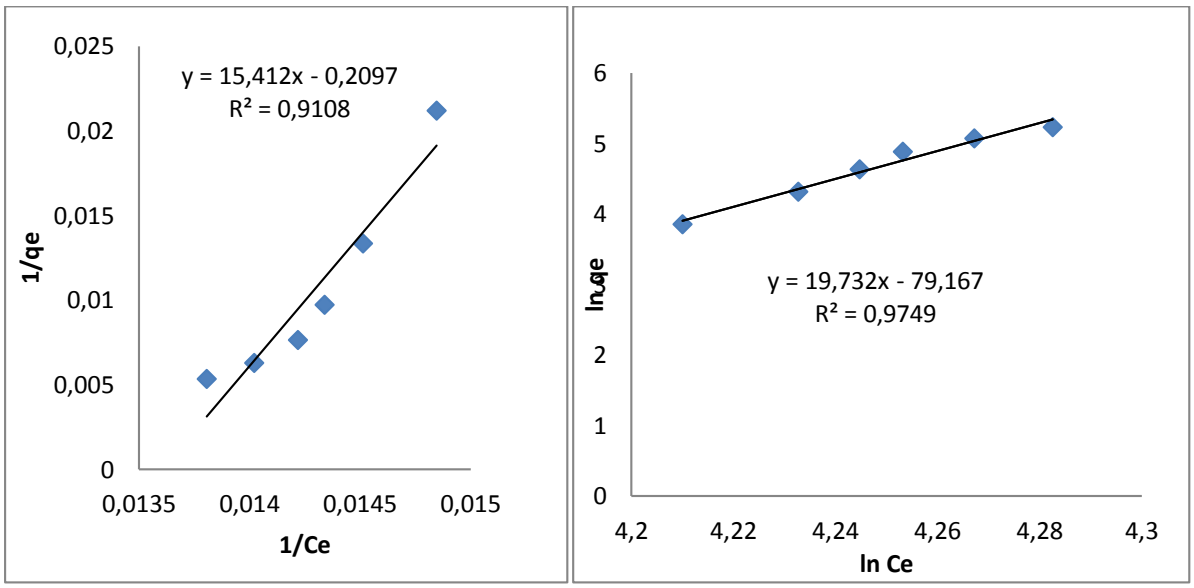


Figures VI.22 : *Linéarisation des isothermes d'adsorption de Fe (II) sur GCA selon deux Modèles langumir (a) et Freundlich(b) a T = 45 °C*

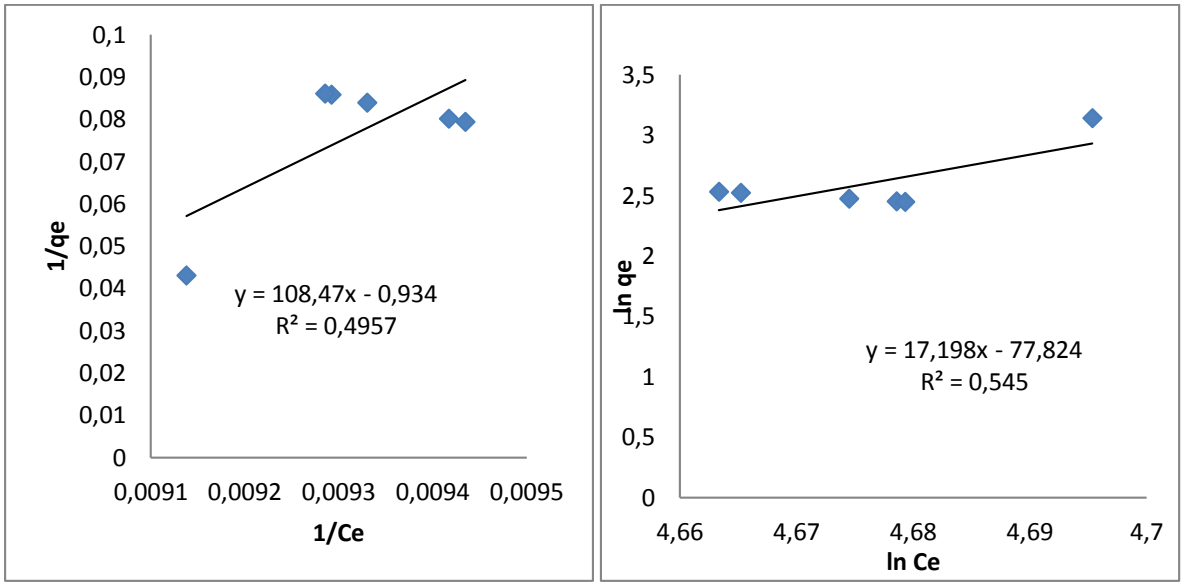


Figures VI.23 :*Linéarisation des isothermes d'adsorption de Fe (II) sur GCA selon deux Modèles langumir (a) et Freundlich(b) a T = 55 °C*

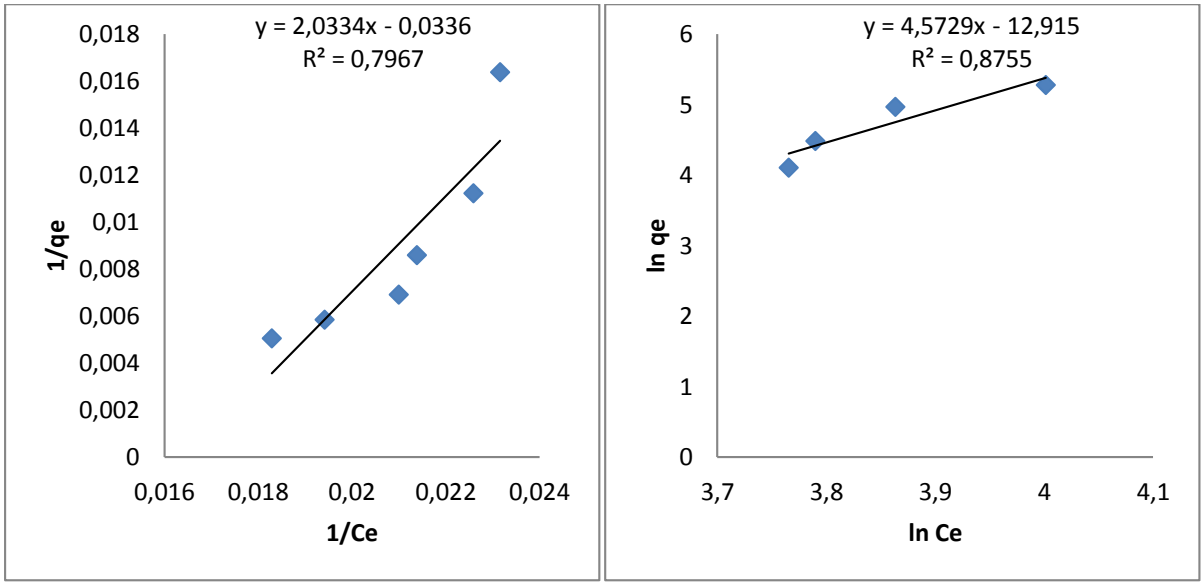
- **Matériau de caroube :**



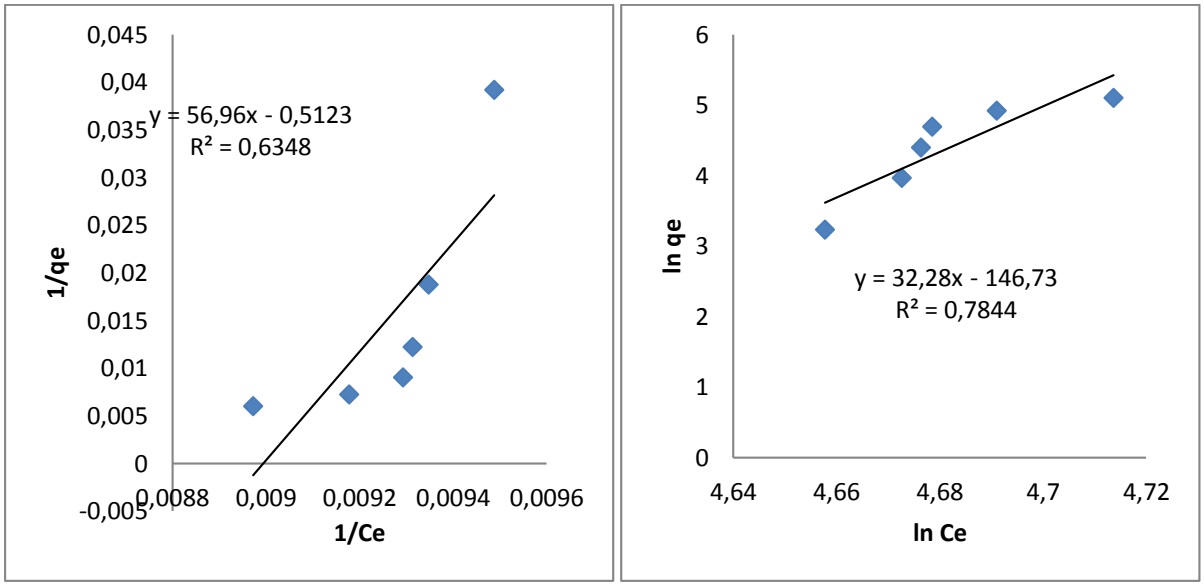
Figures VI.24 :*Linéarisation des isothermes d'adsorption de Fe (II) sur KCA selon deux Modèles langumir (a) et Freundlich(b) a T = 10 °C*



Figures VI.25 : *Linéarisation des isothermes d'adsorption de Fe (II) sur KCA selon deux Modèles langumir (a) et Freundlich(b) a T = 35 °C*



Figures VI.26 :*Linéarisation des isothermes d'adsorption de Fe (II) sur KCA selon deux Modèles langumir (a) et Freundlich(b) a T = 45 °C*



Figures VI.27 :*Linéarisation des isothermes d'adsorption de Fe (II) sur KCA selon deux Modèles langumir (a) et Freundlich(b) a T = 55 °C*

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est de valoriser deux matériaux végétaux locaux en l'occurrence les écorces de grenade et la caroube. Pour cela nous avons utilisé trois réactifs (deux tensioactifs : SDS et Tween20 et un polymère : Xanthan) avec différentes doses pour la modification chimique des deux biomasses (grenade et caroube) afin de fabriquer un biomatériaux qui va être appliqué comme biosorbant pour le traitement des eaux polluées par le cuivre. De plus des charbons actifs ont été préparés à base de ces deux matières et ont été utilisé pour le traitement d'une eau polluée par le fer. Sachant que ces deux métaux lourds présentent un dangé sur la santé public.

Les biosorbants préparés par voix physique (carbonisation) et chimique ont été characérisés par spectroscopie IR, mesure de pH, pH de charge nulle, conductivité éléctrique, tension superficielle, essais de moussage. Les résultats obtenus sont :

- Les valeurs de pH montrent la nature acide des matériaux préparés présentants un pH allant de 1.9 jusqu'à presque 3.6. Par ailleurs, comparé à l'eau distillée la conductivité électrique moyennement faible de toutes les suspensions montre que les molécules présentent dans le système ne sont pas assez conductrices de courant électrique, d'où leurs faible nature ionique.
- Les résultats obtenues à partire de teste de moussage des différentes matériaux monterent la présence d'agent tensioactif ou saponines dans les suspensions. La hauteur de la mousse la plus grande est observé pour les GSDS (1-2cm).
- De plus, les faibles hauteurs des mousses enregistrées pour les suspensions de caroube signifient que cette biomasse est moins riche en saponine à l'inverse des écorces de grenade.
- Les résultats des tensions superficielles montrent que tous les échantillons testés mènent à une diminution de la tension superficielle par rapport à celle du solvant utilisé (eau distillée : 63dyn/cm) avec des valeurs remarquable pour les GSDS (33.- 38 dyn/cm).
- La caractérisation par IR des matériaux prédit leur emploi en adsorption, concurrençant ainsi le charbon actif employé fréquemment en traitement des eaux. En effet au vu des résultats obtenus, il apparait que plusieurs fonctions chimique sont présentent dans tous les biosorbants telle OH ; C=O, N-H et autre, qui peuvent être les sites actifs.

- Le meilleur biosorbant chimiquement modifié est le GT2 avec un rendement de 57% en Cu.
- Les différents biosorbants de caroube montrent globalement une efficacité d'adsorption plus remarquable que ceux du grenade, à l'exception du GT2, avec des valeurs entre 5 (KP3) et 45% (KT3).
- Pour les deux matières végétales l'ajout du tween20 est le plus favorable pour l'amélioration de l'adsorption du Cu.
- Le pH en solution des charbons préparés montrent que les deux charbons sont alcalins. Et selon le pH_{pzc} que il ya une nette charge négative sur la surface des charbons.
- Le charbon actif KCA a montré une efficacité d'élimination élevée remarquable des ions de fer. La capacité d'adsorption du fer (II) la plus élevée est 60mg/g à un temps de contact de 25minute.
- La cinétique de l'adsorption du fer sur les charbon préparés a été testée par le modèle pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre, le second ordre est le plus adapté. Et l'isotherme de Freundlich est le plus adéquat aux résultats.
- Les résultats de cette étude suggèrent que le cuivre pourrait être éliminé par un procédé vert en utilisant un biosorbant à faible coût tel le GT2 .

Les perspectives de ce travail, sont :

- Caracterisation structurale et texturale des matériaux par DRX et MEB
- Compléter les analyses qui non pas été achevés pour manque de moyen et de temps
- Tester les biosorbants chimiques sur d'autres métaux

Reference

[1] Céline Deluzarche . www.futura-sciences.com. 22/03/2019.

[2] www.wikipedia.com. 30/04/2019.

[3] Elodie WALD. Le grenadier (punica grunatum) : plante historique et évolutions thérapeutiques récentes, Doctorat en pharmacie, Université de Henri Poincaré, 2009.

[4] belkacem Hadhoum . Extraction et evaluation de la qualité de l'extrait des ecorces de grenade, Master en chimie-Normes et contrôle de qualité, Université de médéa,2015.

[5] institue national de la recherche agronomique d'algerie ,Deuxiéme rapport national sur l'etat des ressources phéthogénétiques pour l'alimentation et l'agriculture , INRAA/Juin 2006 ;p.68 ;Algerie.

[6] BELAID Lyes. Conservation de la margarine par des extraits de grenade (Punicagranatum.) , Mester en Alimentaires ,Université de Béjaia ,2016

[7] Boussalah Noureddine . Propriétés antioxydantes de deux variétés de grenade (punica granatumL.) de la région de Béjaia , Magister de contrôle de qualité des aliments, certification et méthodes de validation , Université de Béjaia, 2010.

[8] MATHILDE SIMON . Production enzymatique d'oligosaccharides a partir de gomme caroube , Master bioingenieur en Chimie et Bio-Industries ,Université de liege, 2010 .

[9] www.dieti-natura.com. 17/07/2019.

[10] H KICHER.A LADJOUZI. Valorisation des sous- produits de la caroube Ceratonia siliqua , Master en Bioprocédés et Technologie Agro-alimentaire , Université A.MIRA-Bejaia, 2016 .

[11] ABBOUYEN Fatima Zahra. Activité antimicrobienne des extraits phénolique de la farine de la pulpe de caroube par interaction probiotique-prebiotique-pathogène , Master en alimentation et nutrition, Université Abou beker belkaid -Tlemcen, 2014 .

[12] NGAOUAR BORSALI. Etude de la valeur nutritive de la caroube de différentes variétés Algériennes,Magister en Agronomie Nutrition, Université Abou beker belkaid -Tlemcen, 2011.

[13] MAHDAD Mustapha Yassine . Situation et perspectives d'amélioration du caroubier(CEratonia siliquaL) dans le Nord-ouest de l'algérie,Magister en Agronomie,Université Abou beker belkaid –Tlemcen , 2013 .

[14] Chenine mouad. Préparation et caracterisation d'un charbon actif issu d'un d échet de café par voie chimique (effet de taux d'adjuvant) , Master academique , Université de ouargla,2012.

[15] ZAHAF FAIZA. Etude structurale des argiles modifiées appliquées a l'adsorption des polluants , Doctorat en sciences , Université mustapha stambouli de mascara , 2017.

[16] Bounaceur Amaria . Adsorption de fer ; Nickel et cobalt par la marne argilleuse en solution aqueuse , Master en chimie de l'enveronnement ,Université abou beker belkaid-Telemcen , 2015.

[17] KHALFAOUI AMEL. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse Doctorat en science en génie des procédés, Université de Constantine 2012.

[18] www.wikipidia.com 9 juillet 2019

[19] Fekhar Nacereddine . Etude spectrométrique de la matierz argileuse de la région de Hammam boughrara , Master en Chimie, Université de abou bekr Belkaid – Telemcen, 2017.

[20]HANNAT KATIA . Adsoption du chrome VI par les microsphéres a base de polyether sulfone modifiées par l'aliquat-336, Master en genié des procédés , Université A. MIRA-Bejaia , 2017 .

[21] Elmyre Clervil . Synthése De Littérature Sur L'utilisation De Biosorbants Pour L'epuration Des Effluents Liquides Chargés En Polluants Organiques Et Minéraux ,Déplome d'ingénieur Civil , Université Quisqueya, 2007 .

[22] **Mahammedi Fatiha.** Adsorption des poly organiques en solution aqueuse par des argilles naturelles de la region de telemcen , Doctorat en enveronnement , Universite abou beker belkaid-Telemcen ,2017.

[23] SABOUR .A- MESSOUS . M . Caracteristique hydrodynamique d'un reacteur ,Master en Génie des procédés- procédés pharmaceutique et analytique, Université de médéa, 2017.

[24] www.universalis.fr,07/07/2019.

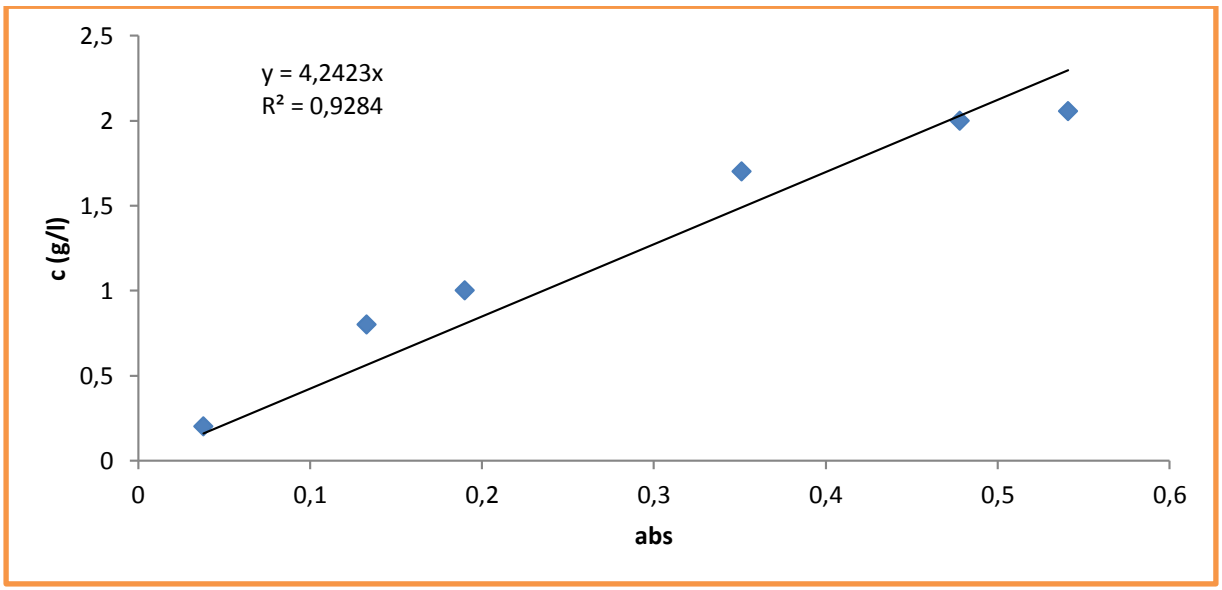
[25] **YOUCEF ETTOUMIS .S – SAIDANI.S.** Préparation et caractérisation physicochimiques des dérivés des pectines obtenus par modifications chimiques ,Master en Génie chimique, Université de Médea, 2018 .

[26] MANSRI Asma . Vanadium supporte sur montmorililonite inter calee au titane, caracterisations et reactivité en epoxydation du cyclohexane, Master en catalyse et chimie fine, Université de telemcen, 2011.

[27] https://www.lachimie.fr. 20/08/2019.

ANNEXES

Courbe d'étalonnage de cuivre :



Courbe d'étalonnage de fer :

