



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des sciences de la matière
Filière de Chimie

Spécialité Chimie matériaux

Présenté et soutenu par :
GHADDAB ZOULIKHA & GHADDAB CHAMES EDOHA

Etude de l'adsorption d'un polluant sur la surface d'un adsorbant préparé à partir de la sciure de bois

Jury :

Dr	HAMIDA BOUSSHEL	MCA	Université de Biskra	Président
Dr	BOUKRAA ISSAM	MCB	Université de Biskra	Rapporteur
Dr	SELEMI MOHAMED	MCB	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2020-2021

REMERCIEMENTS

*Je tiens remercier tout d'abord mon dieu Allah qui
m'a donnée la force, et la volonté, Pour accomplir
ce travail*

Nous tiens à remercier vivement mon encadreur

Dr : BOUKRAA ISSAM

*D'avoir accepté de diriger ce projet et pour la
confiance qu'il ma accordée, ses encouragement, et
ses précieux conseils*

*Je remercie également Dr H. BOUSSEHEL et Dr M.
SELLEMI, membres de jury,*

*De nous avoir fait l'honneur d'accepter d'évaluer ce
travail*

*Je tiens à remercier, tous ceux qui nous enseignés
durant tous notre étude et en particulier nos
enseignantes à l'université de Mohamed Khider
Biskra*

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes parents: Massoud et Rahouadja, aucun mot ne sera témoigné de l'entendu des sentiments que j'éprouve à leur grand

A mes très chère "père" pour son sacrifice, quoi que rien ne puisse égaler tout ce qu'il m'a donné

*A ma très chère "mère" pour son sacrifice inestimable, sa tendresse et son amour
Dévouement*

Je tien remercier vivement mon "époux ": fateh sebkhi pour leur aides, ses orientations et surtout ses encouragement durant mon cursus universitaire

Et toute ma famille : Ghaddabe

A mes très chères sœur : Abida, Ilhem, Bachra, Chahra, kenza, Afaf, randa

A mes très chères frères : Saleh, Samir, Ali, Miloud, Mouadh

A tout mes amies: Imene , Chahinaz, Basma, Warda, Abdou, Aïcha, Zineb,Alima

A tout la promotion de science de matière 2021

" Zoulikha"

الحمد لله الذي وفقنا لتتميم هذه الخطوة في مسيرتنا بمذكرتنا هذه ثمرة الجهد والنجاح بفضلته تعالى مهداة إلى الوالدين
الكريمين حفظهما الله و إلى كل العائلة الكريمة و أقرائي و أحبائي

"شمس الضحى"

Liste des Abréviations

U.I.P.A.C : Union internationale de chimie pure et appliquée

BET : Brunauer, Emmet et Teller

T : Température SB : Sciure de Bois

SB BRUT : Sciure de bois non traitée (brut)

SB 20% : Sciure de bois pré-hydrolysée à 20%

SB 50% : Sciure de bois pré-hydrolysée à 50%

SB 80% : Sciure de bois pré-hydrolysée à 80%

Liste des figures

CHAPITRE I

Figure 01. Schéma d'un arbre illustrant la patte, le tronc, et le houppier	7
Figure 02. Les trois plans de référence du bois	8
Figure 03. Plans de coupe d'un tronc d'arbre	8
Figure 04. Section transversale d'un tronc d'arbre	9
Figure 05. Coupe transversale de bois de printemps et bois d'été dans un accroissement annuel	10
Figure 06. Plan ligneux typique des résineux (à gauche) et des feuillus (à droite)	12
Figure 07. Représentation schématique des différentes couches de la paroi cellulaire	12
Figure 08. Représentation schématique de l'organisation des polymères pariétaux dans une fibre de bois	13
Figure 09. Représentation schématique des constituants chimiques du bois	14
Figure 10. Formule chimique de la cellulose	15
Figure 11. Ponts hydrogènes intramoléculaires et intermoléculaires entre deux macromolécules adjacentes de cellulose	16
Figure 12. Les régions cristallines et amorphes dans les microfibrilles de cellulose	16
Figure 13. Oses simples composant les hémicelluloses	17
Figure 14. Précurseurs de la biosynthèse de la lignine	18
Figure 15. Schéma présentant de manière synthétique les différents emplois du bois	20

CHAPITRE II

Figure 01. Illustration des deux phénomènes de sorption : adsorption et absorption	26
Figure 02. Schéma de l'adsorption physique	27
Figure 03. Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide	29
Figure 04 . Représentation schématique des différents types de pores	31
Figure 05. Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant	32
Figure 06. Les différents types d'isothermes d'adsorption	34
Figure 07. Modèle d'adsorption en monocouche	35
Figure 08. Modèle d'adsorption de Freundlich	35
Figure 09. Modèle d'adsorption en multicouches	36

CHAPITRE III

Figure 01. Sciure de bois	41
Figure 02. Coupeaux de bois	41
Figure 03. Schéma du procédé suivi pour la sciure de bois	43
Figure 04. Les étapes de prétraitement du matériau	44
Figure 05. Les étapes d'extraction	45
Figure 06. prétraitement à l'acide sulfurique	46
Figure 07. Traitement chimique à l'urée	47
Figure 08. Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier	49
Figure 09. Appareil de spectroscopie IR	50
Figure 10. Diffractomètre des rayons X	51

CHAPITRE IV

Figure 01 Evolution de la sciure de bois au cours de traitement.	54
Figure 02 Disparition du groupe C=O des acides carboxyliques et des esters des xylènes dans les lignines et hémicellulose (zoom de la Figure01)	56
Figure 03 Diminution de l'intensité des vibrations C-O des groupements méthoxy de la lignine (zoom de la Figure01)	56
Figure 04 Diminution de l'intensité des vibrations de valence des liaisons C-O et C-O-C de cellulose (zoom de la Figure01)	57
Figure 05 Diminution de la vibration de déformation de la liaison N-H et le groupement C-H (zoom de la Figure01)	57
Figure 06 Spectres DRX de sciure de bois non traitée et traitée. A : SB non traité (brut), B : SB 20%, C : SB 50%, D : SB 80%	60
Figure 07 Concentration résiduelle de l'acide acétique en fonction du temps ($C_{\text{acide acétique}} : 0.30 \text{ mol/l}$; $V_{\text{agitation}} : 160 \text{ tr/min}$; $\text{pH}_{\text{milieu}} : 4,9$; $T_{\text{milieu}} : 20 \text{ }^\circ\text{C}$)	62
Figure 08 Quantité adsorbée d'acide acétique Q_e en fonction de la concentration initiale C_e ($V_{\text{agitation}} : 160 \text{ tr/min}$; $\text{pH}_{\text{milieu}} : 4-4,4$; $T_{\text{milieu}} : 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $M_{\text{sciure}} : 1 \text{ g}$; $M_{\text{charbon actif}} : 1 \text{ g}$)	63
Figure 09 Application du modèle de Freundlich pour la sorption de l'acide acétique pour le charbon actif et le bois traité	64
Figure 10 Présentation du modèle de Langmuir 1ère version pour la sorption de l'acide acétique pour le charbon actif et le bois traité	65
Figure 11 Présentation du modèle de Langmuir 2ème version pour la sorption de l'acide acétique pour le charbon actif et le bois traité	66

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau 01. Répartition moyenne (% en masse) des différents composés dans le bois des feuillus	15
---	-----------

Chapitre II

Tableau 01. Distinction entre l'adsorption physique et chimique	28
--	-----------

Chapitre III

Tableau 01. Caractéristiques des différents produits utilisée	42
--	-----------

Chapitre IV

Tableau 01 Concentration résiduelle d'acide acétique en fonction du temps pour le bois	61
Tableau 02 Concentration résiduelle d'acide acétique en fonction du temps pour le charbon actif	61
Tableau 03 Quantité d'acide acétique adsorbé en fonction de la concentration pour le bois	62
Tableau 04 Quantité d'acide acétique adsorbé en fonction de la concentration pour le charbon actif	62
Tableau 05. Les équations des modèles de Freundlich et de Langmuir	63
Tableau 06. Paramètres du modèle Freundlich pour la sorption de l'acide acétique pour le charbon actif et le bois traité	65
Tableau 07. Paramètres du modèle Langmuir, 1 ^{ère} version pour la sorption de l'acide acétique pour le charbon actif et le bois traité	66
Tableau 08. Paramètres du modèle Langmuir, 2 ^{ème} version pour la sorption de l'acide acétique pour le charbon actif et le bois traité	67

Abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------	---

Chapitre I : Bois et sciure de bois

I.1.Introduction	4
I.2. Définition	5
I.3.Récolte de bois	5
I.3.1. Récolte	5
I.3.2. Arrivée à l'usine, le tronçonnage et l'écorçage	5
I.3.3. Sciage et le séchage	6
I.3.4. Finition et le contrôle de qualité	6
I.3.5. Distribution	6
I.4.Structure du bois	7
I.4.1.Structure macroscopique	8
I.4.2.Structure microscopique	11
I.4.2.1. Plan ligneux des résineux et feuillus	11
I.4.3. Ultra structure du bois	12
I.5.Composition chimique du bois	14
I.5.1.Cellulose	15
I.5.2. Hémicelluloses	16
I.5.3. Lignine	17
I.5.4. Extractibles	18
I.5.5. Cendres	18
I.6.Types de bois	19

I.7.Principaux emplois du bois	19
I.8. Propriétés du bois	20
I.9. Conclusion	21
Références bibliographiques	

Chapitre II : phénomène d'adsorption

II.1.Introduction	25
II.2.Historique	25
II.3.Généralités	25
II.4. Définition de l'adsorption	26
II.5. types d'adsorption	27
II.5.1.physisorption (adsorption physique)	27
II.5.2.chimisorption (adsorption chimique)	27
II.5.3.Différences entre l'adsorption physique et chimique	28
II.6.Description du mécanisme d'adsorption	29
II.7. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	30
II.7.1.Surface spécifique	30
II.7.2.Nature d'adsorbant	30
II.7.3.pH	30
II.7.4 Polarité	31
II.7.5.Température	31
II.7.6. Porosité	31
II.7.7. Nature de l'adsorbat	32
II.8. Les isothermes d'adsorption	32
II.8.1.Capacité d'adsorption	32
II.8.2.Classification des isothermes d'adsorption	33
II.8.3.Modèle d'isotherme d'adsorption	34
II.8.3.1.Isotherme de Langmuir	34
II.8.3.2 Isotherme de Freundlich	35
II.8.3.3 Théorie de BET	36

II.9.Applications de l'adsorption	36
II.10.Conclusion	37
Références bibliographiques	

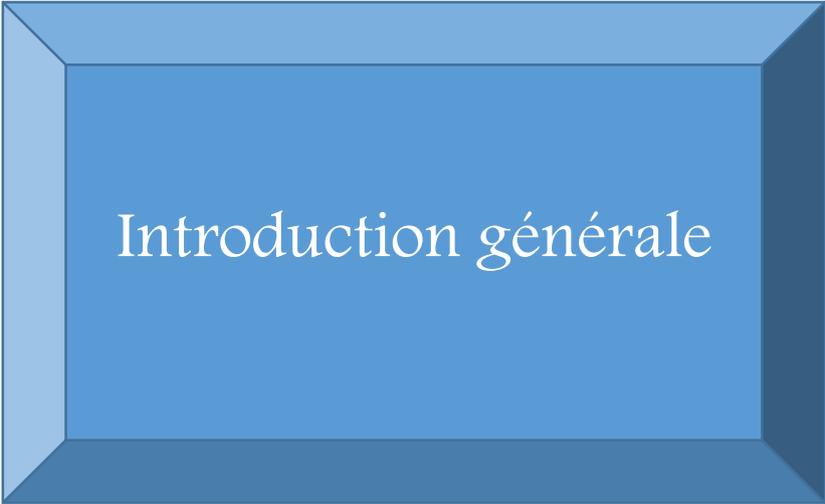
Chapitre III : Méthodes et Matériaux

III.1.Matériaux	41
III.1.1.Généralités sur les déchets du bois	41
III.1.1.1.Définition d'un déchet	41
III.1.1.2. Sciure et copeau de bois	41
III.1.2.Les produits utilisés	42
III.2.Techniques expérimentales	43
III.2.1.Méthodes de préparation	43
III.2.1.1. Prétraitement du matériau	43
III.2.1.2.Extraction des extractibles au Soxhlet	44
III.2.1.3. Prétraitement chimique à l'acide sulfurique	45
III.2.1.4.Traitement chimique à l'urée	46
III.3 Méthodes de caractérisation et d'analyse	48
III.3.1.Généralités	48
III.3.1.1 Spectroscopie infrarouge IR	48
III.3.1.2 Diffraction des rayons X	50
Références bibliographiques	

Chapitre IV : Discussion des résultats

IV.1 Caractérisation du bois non traité et traité par spectroscopie FTIR	54
IV.2 Caractérisation de sciure de bois non traitée et traitée par DRX	58
IV.3 Tests d'adsorption : étude comparative avec le charbon actif	60
IV.3.1 Mesure du temps d'équilibre	61
IV.3.2 Effet de la concentration initiale sur l'adsorption	62
IV.3.3.Modélisation du phénomène d'adsorption	63
Références bibliographiques	

Conclusion



Introduction générale

Introduction générale

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

Ce travail est présenté sous forme de deux parties principales l'une théorique et l'autre expérimentale, précédées d'une synthèse des travaux a recherche lié à ce thème.

La première partie est subdivisée en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur le bois et la sciure de bois.

Le deuxième chapitre est consacré à une étude bibliographique sur le phénomène d'adsorption.

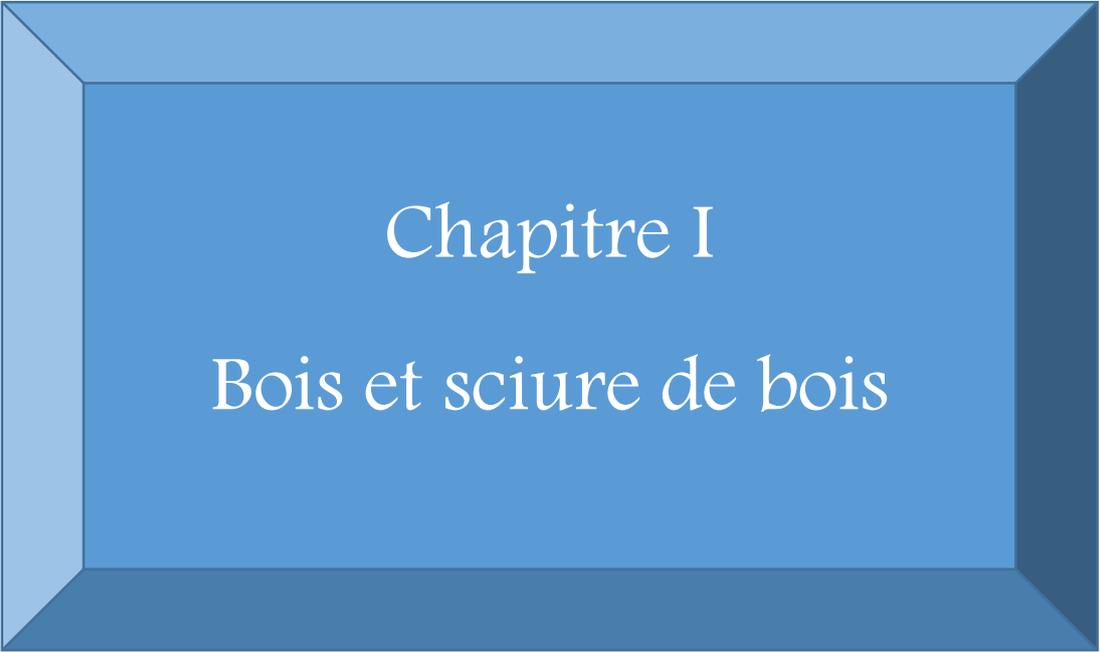
Le troisième chapitre comporte les différentes méthodes d'analyses employées.

La deuxième partie rassemble les résultats expérimentaux réalisés sur des solutions. L'exploitation des résultats de l'adsorption, à savoir, les cinétiques de réactions et les isothermes d'absorption nous conduisent à déterminer les capacités d'élimination de l'acide acétique.

Enfin, une conclusion générale rassemble les principaux résultats de cette étude.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. M Cases, F.Villiéras, L. Michot, Académie des Sciences. Paris. Sciences de la Terre et des Planètes/Earth and Planetary Sciences. 331 763 – 773 (2000).
- [2] D. Ballerini, N.Alazard-toux, Technip. Paris (2006).
- [3] K.Mahmoudi ,N.Hamdi , E.Srasra , J. Mater. Environ. Sci. 5 (6) 1758-1769 (2014).



Chapitre I

Bois et sciure de bois

Chapitre I : Bois et sciure de bois

I.1 Introduction :

Le bois est un matériau naturel utilisé universellement depuis des milliers d'années, vu sa grande disponibilité, sa mise en œuvre assez facile, et ses qualités particulières, on lui retrouve diverses applications [1]. C'est un matériau écologique qui, dans le contexte de développement durable actuel, suscite un intérêt croissant [2]. IL se distingue par un certain nombre de particularités, il est en effet naturel, rigide, résistant, isolant, économique, biodégradable, peu électrostatique, et possède une conductivité thermique d'environ 15 fois plus faible que celle du béton et 400 fois plus faible que celle de l'acier, Il a en outre un bilan énergétique très favorable [3]. Il possède aussi un module élastique élevé, une faible densité, un caractère renouvelable, un faible coût et un esthétisme agréable [2]. Son mode de formation et sa structure microscopique expliquent ses propriétés remarquables [3]. Parmi ses diverses applications : La construction d'habitation ou il a été choisis en raison de ses propriétés. Dans la construction, le bois est utilisé principalement sous deux formes [1] :

- Bois massif
- Bois reconstitué

Le bois massif est utilisé essentiellement pour les éléments de charpente traditionnelle ; et le bois reconstitué peut être fabriqué à partir de deux sous-produits tels que les sciures ou les bois de moindre qualité, ou à partir de composants en bois [1]. Cependant lorsqu'il est utilisé comme matériau il présente certains défauts liés notamment à son anisotropie, son caractère hydrophile et sa photosensibilité. Ces propriétés ont un impact non négligeable sur son vieillissement [2]. Le bois est un matériau de construction dont la transformation industrielle génèrent des sous-produits et des sciures qui peuvent être valorisés pour d'autres usages, tel que la valorisation énergétique comme combustible et comme adsorbant propre, naturel et à faible coût. Les propriétés structurales du bois et la présence de cavité longitudinale sont d'un intérêt dans le traitement des eaux usées, par fixation de divers éléments indésirables sur les parois du matériau. Les sciures de bois, naturelles ou traitées chimiquement, provenant de différentes espèces d'arbres ont fait l'objet de plusieurs travaux portant sur leur capacité de fixation de divers polluants présents dans les eaux usées [4].

I.2 Définition :

Le bois est un matériau composite naturel composé de fibres de structure complexe. Ces fibres sont constituées de micro-fibrilles de cellulose de structure cristalline et fibreuse, enrobées de deux types de polymères amorphes : la lignine et les hémicelluloses [5]. Le bois contient également une petite quantité (de 2 à 5% en masse, dans le cas particulier des résineux) de composés organiques de plus faible masse moléculaire et de structures très variées. Ces composés, principalement des sels minéraux et les résines, sont désignés en tant qu'extractibles du bois [4].

Le bois est aussi définie comme étant un ensemble de tissu végétal et de matière ligneuse et compacte qui compose les branches, le tronc et les racines des arbres et des arbrisseaux[6]

I.3 Récolte de bois :

Cette opération se fait en 5 étapes [7] :

I.3.1 Récolte :

La récolte forestière est la première étape de la transformation. Elle est réalisée en fonction d'un plan d'aménagement forestier qui doit répondre aux besoins du particulier ou de la compagnie forestière, tout en respectant le milieu forestier, son écologie, sa faune et sa flore. Pour ce faire, le type de coupe doit être adapté aux besoins. Les arbres peuvent être récoltés au cours d'une coupe avec protection de la régénération et du sol, une coupe progressive, une coupe de jardinage ou toute autre coupe. Une fois récolté, le bois est déposé dans un camion pour être transporté jusqu'à l'usine appropriée.

I.3.2 Arrivée à l'usine, le tronçonnage et l'écorçage :

Le bois arrive à la scierie sous forme d'arbres entiers ou encore de billes. Les arbres entiers, qui n'ont pas été tronçonnés en forêt, le seront dans la cour de l'usine. Cette étape, qui consiste à couper les arbres en billes de différentes longueurs, a un impact important dans la chaîne de production. En effet, elle permet de maximiser l'utilisation de la matière en fonction de la qualité des produits qui sont recherchés. Une fois le tronçonnage réalisé, les billes sont dirigées vers une écorceuse. Il s'agit d'une machine rotative comportant des couteaux actionnés par de puissants moteurs, qui enlèvent l'écorce des billes. Ensuite, celles-ci sont transportées sur un convoyeur et examinées par un lecteur optique qui relève plusieurs paramètres, dont la longueur, le diamètre et la forme. Ces paramètres sont alors transmis à un ordinateur qui effectue quantité de calculs dans le but d'optimiser chaque bille en fonction de sa valeur, son volume et des règles de classification. Ensuite, l'ordinateur dirige chaque bille vers la ligne de sciage appropriée.

I.3.3 Sciage et le séchage :

Une fois les billes dirigées vers la ligne de sciage appropriée, elles sont sciées selon le patron de coupe retenu. Ce processus met en action plusieurs scies, ordinateurs et lecteurs optiques. Les variations quant aux dimensions des bois sciés sont vérifiées au millième de centimètre, afin de réduire au maximum les résidus de coupe et d'offrir une grande variété de produits. Le processus de sciage se fait en deux étapes. Le débitage primaire permet de réaliser un premier découpage des billes. Habituellement, le centre de l'arbre donne du bois d'œuvre. Les copeaux, raboteurs et sciures permettent de fabriquer pâtes, papiers, cartons et panneaux, et l'écorce est brûlée dans les usines pour produire de la vapeur et de l'énergie. Le débitage secondaire fournit, quant à lui, des morceaux de bois d'une grande précision et de dimensions très variées. Les pièces de bois produites sont brutes et elles ont une teneur élevée en humidité. L'étape suivante consiste à sécher le bois pour qu'il atteigne une teneur en humidité inférieure à 19 %. La température et la durée du processus diffèrent selon le procédé utilisé (basse, moyenne ou haute température), la dimension des pièces, la qualité attendue et l'essence. Par exemple, le temps nécessaire pour sécher des pièces d'épinette noire varie de 35 à 40 heures à 80 °C (haute température).

I.3.4 Finition et le contrôle de qualité :

Une fois les pièces de bois séchées, elles sont façonnées, selon des dimensions correspondant aux normes établies (2" x 4", 2" x 6", etc.), en passant dans une raboteuse. Cette machine donne un fini glacé identique à celui obtenu lors du sablage. Par la suite, les pièces de bois sont éboutées, c'est-à-dire qu'on coupe les extrémités de la pièce afin d'obtenir la longueur souhaitée ou pour éliminer les défauts. L'industrie du sciage utilise de façon optimale sa matière première. Ainsi, les pièces de bois provenant de l'aboutage et celles qui ne répondent pas aux standards sont assemblées à l'aide d'un adhésif spécial. Les pièces ainsi obtenues peuvent atteindre jusqu'à 20 mètres de longueur. Le produit final doit ensuite respecter des règles strictes de classification qui permettent de contrôler la qualité des pièces de bois. Le contrôle est réalisé par un classificateur qui trie les planches, de façon visuelle, selon leur qualité, leur valeur et leur utilisation possible. Il appose par la suite une estampille sur chacune des pièces.

I.3.5 Distribution :

Finalement, il ne reste plus qu'à préparer les pièces de bois pour l'expédition. Au cours de ce processus, les entreprises doivent s'assurer de la préservation de leurs produits. Elles emballent donc les pièces de bois pour les protéger contre les intempéries. De plus, lorsque la destination se trouve en climat chaud et humide, les pièces sont imprégnées d'un

préservatif pour résister aux insectes et aux champignons. Notre bois est maintenant prêt à être livré.

I.4 Structure du bois :

Le bois est un ensemble de tissus végétaux formant la partie principale du tronc, des branches et des racines des arbres [1], il n'est que le squelette des plantes de la catégorie des végétaux supérieurs. Une plante est généralement formée de racines, d'une tige et de feuilles. L'arbre ne diffère des autres plantes que par l'échelle de son développement [8]. Schématiquement, il est formé de trois parties essentielles : les racines (patte), le tronc et la couronne (des branches et un feuillage (houppier)) (Figure 01).

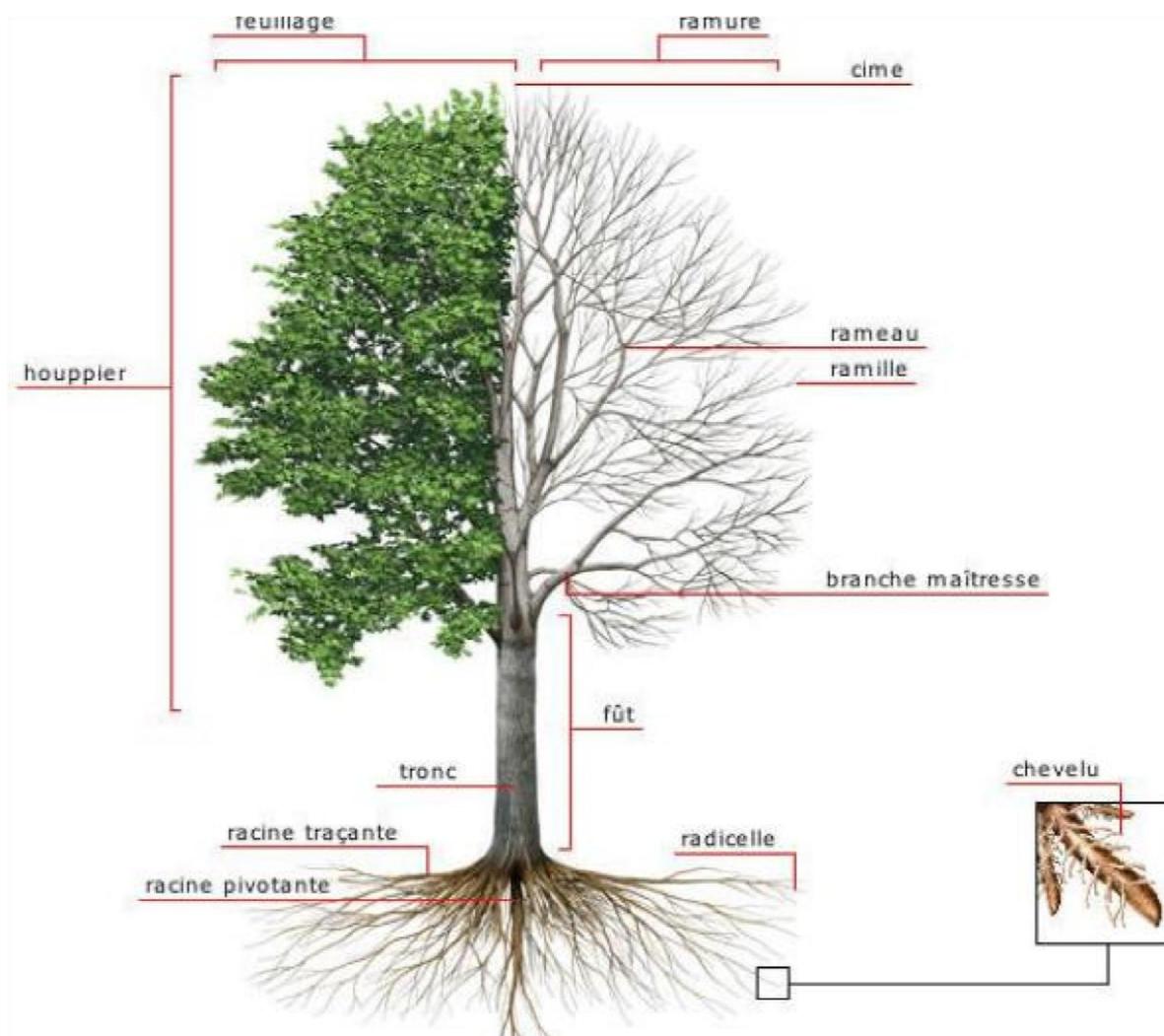


Figure 01. Schéma d'un arbre illustrant la patte, le tronc, et le houppier

Le bois est une matière ligneuse élaborée par un organisme vivant au milieu d'un écosystème. L'ensoleillement, la nature du terrain, l'altitude, la température ambiante, la pollution atmosphérique... interviennent directement sur la croissance de celui-ci [9].

I.4.1 Structure macroscopique :

L'apparence macroscopique du bois diffère en fonction du plan selon lequel le bois est coupé et examiné ; ce plan est toujours défini par rapport à l'axe de l'arbre (**Figure 02**) En effet, le bois est orthotrope et peut être défini par trois directions : L: longitudinale, R: radiale et T:tangentielle [10].

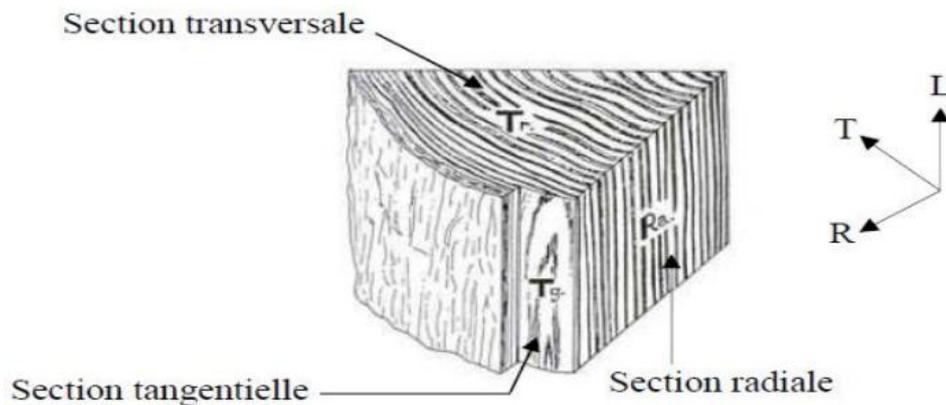


Figure 02. Les trois plans de référence du bois [11].

- **La direction axiale**, qui est la direction de l'axe de symétrie du tronc. Une section perpendiculaire à cet axe est une coupe transversale ou en « bois de bout » [1].
- **La direction radiale**, définie suivant les rayons du cercle de la section droite du tronc. Une coupe suivant un plan parallèle à cette direction donnera un « bois sur mailles » ou sur « quartier » [1].
- **La direction tangentielle**, c'est la direction des tangentes aux cernes. Une coupe dans un plan parallèle à cette tangente donnera un « bois sur dosse » [1].

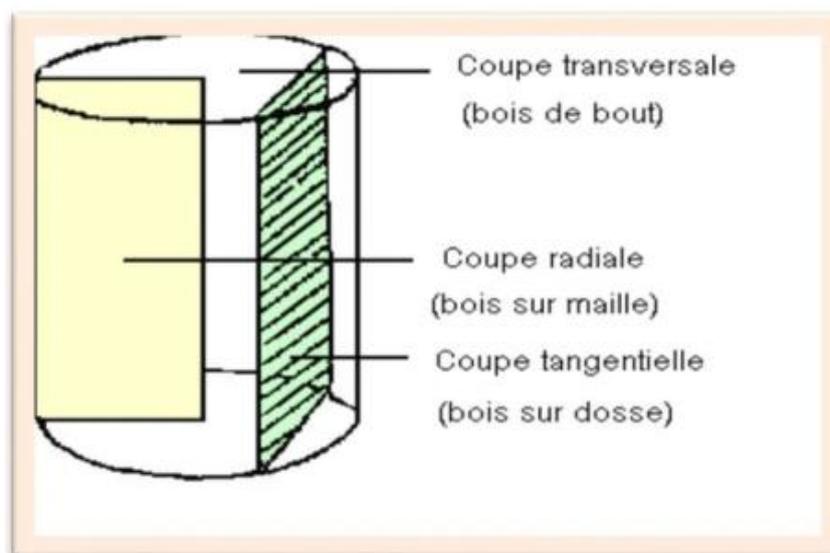


Figure 03. Plans de coupe d'un tronc d'arbre

Les trois directions, axiale (L) radiale (R) et tangentielle (T), sont les directions d'anisotropie du bois [12-13]. La coupe transversale d'un tronc d'arbre permet de distinguer de l'extérieur vers l'intérieur l'écorce, le liber, l'assise génératrice libéro-ligneuse ou cambium, et le bois ou xylème qui constitue la plus grande partie de l'arbre [10].

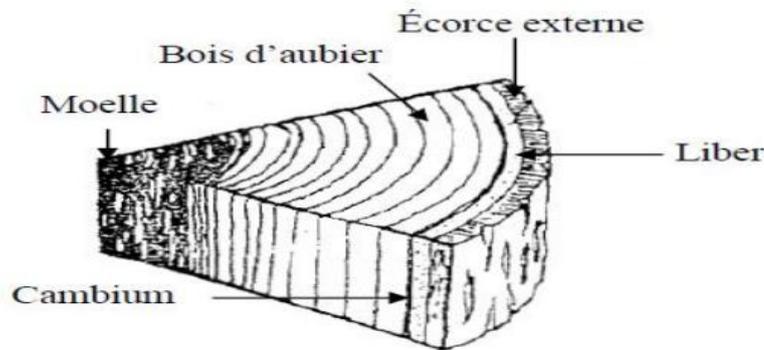


Figure 04. Section transversale d'un tronc d'arbre [14].

Les différentes couches circulaires du bois qui vont du centre vers la périphérie sont [15]:

- **Moelle** : partie la plus centrale de l'arbre, est ce qui reste du xylème primaire. Importante dans les jeunes pousses, elle disparaît souvent avec l'âge pour ne laisser qu'un canal de faible section. La moelle est un ensemble de tissus spongieux qui évoluent en vieillissant.

- **Bois** : xylème secondaire lignifié, composé en régions tempérées de cerne On distingue deux zones :

→ **Duramen** : masse principale du tronc, formant le "bois parfait". Formé par les cernes les plus anciens, il est composé de cellules mortes, lignifiées et imprégnées de tanin ou de colorants selon les essences, il se distingue en général de l'aubier par une couleur plus foncée. Ses vaisseaux ne sont plus fonctionnels.

→ **Aubier** : couches concentriques de cellules non encore lignifiées formant un bois encore "imparfait". Formé par les cernes les plus récents, il y circule les matières nutritives. Les cernes se transforment en duramen après une période de 4 à 20 ans.

- **Ecorce** : partie la plus externe, composée de différentes parties :

→ **Cambium** : libéro-ligneux : zone de croissance ou méristème, c'est l'assise génératrice (de quelques cellules d'épaisseur) qui donne naissance au bois du côté interne et au liber phloème secondaire) du côté extérieur. Le cambium libéro-ligneux produit plus de bois que de liber

→**Liber** : partie interne et « vivante » de l'écorce. Le liber comporte un ensemble de vaisseaux dans lesquels circule la sève élaborée. Les cellules du liber meurent lorsqu'elles se différencient : l'écorce s'exfolie, et tombe ou se fend longitudinalement.

→**Suber (ou liège)** : partie la plus externe ayant un rôle de protection. Celle-ci contient une substance imperméable, la « subérine », qui protège les couches internes.

●**La croissance annuelle : bois d'été et bois de printemps** Certes Le cambium produit les cellules du bois et de l'écorce mais son activité est saisonnière. La croissance commence au début du printemps, se poursuit en été et s'arrête en automne et en hiver, jusqu'au printemps suivant. La partie produite au printemps s'appelle bois de printemps ou bois initial et celle d'été, bois d'été ou bois final. Lors de la saison de croissance, l'arbre forme une nouvelle couche de bois entre le bois existant et l'écorce, dans le tronc, les branches et les racines. Les anneaux de croissances annuels, appelés cernes, ainsi que les Zones du bois de printemps et d'été, sont en général visibles sur les sections transversales du bois [2].

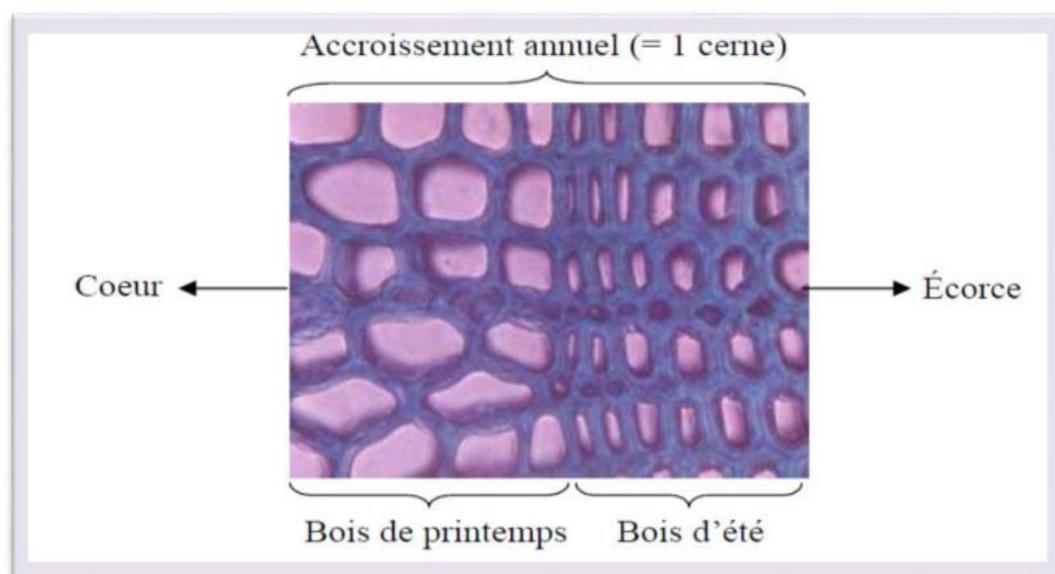


Figure 05. Coupe transversale de bois de printemps et bois d'été dans un Accroissement annuel [16].

La largeur des cernes, leur régularité et la part plus ou moins importante du bois initial et du bois final, comme de duramen et d'aubier, ont une influence sur les propriétés physiques et mécaniques du bois, il va sans dire que le comportement thermo physique du matériau bois va aussi dépendre de ces facteurs [1].

I.4.2 Structure microscopique :

On distingue d'une manière générale deux catégories d'arbres [17]:

- Les résineux (gymnospermes)
- Les feuillus (angiospermes).

Les feuillus sont des arbres produisant des feuilles bien développées, par opposition aux résineux dont la forme des feuilles est réduite à des aiguilles. Les deux grands groupes d'arbres se distinguent très nettement à l'échelle microscopique.

I.4.2.1 Plan ligneux des résineux et feuillus :

Le bois de résineux (les résineux) à une anatomie relativement simple composée principalement de cellules longitudinales est de 95% de trachéides (cellules allongées aux extrémités fermées qui communiquent entre elles et avec les cellules parenchymateuses (tissu de réserve et de remplissage) voisines par des ponctuations aréolées. Les trachéides du bois de printemps possèdent de nombreuses ponctuations aréolées leur permettant l'échange de différentes substances. Les trachéides du bois d'été ont une paroi plus épaisse et remplissent d'avantage une fonction de soutien. Dans la structure des résineux on retrouve aussi des cellules de parenchyme en orientation axiale et radiale qui permettent le stockage de substances nutritives. Enfin, chez certains résineux on trouve des canaux résinifères en direction axiale, radiale ou les deux [13]. Les bois de feuillus présentent un plan ligneux plus différencié et sont constitués de vaisseaux, de fibres ligneuses et de cellules parenchymateuses. L'ensemble du tissu se compose en grande partie de fibres orientées axialement ayant une fonction de soutien. Ces fibres ont une paroi plus épaisse que celles des trachéides. L'épaisseur de la paroi est variable selon les essences leur donnant ainsi chacune une densité spécifique. Les vaisseaux assurent la fonction de conduction chez les feuillus. Lorsque ces vaisseaux ont environ la même taille et sont répartis de façon homogène dans le cerne, on parle de bois à pores diffus ; s'ils sont plus nombreux au bord de la limite de cerne, on parle de bois à zone initiale poreuse. Ici aussi, les cellules axiales et radiales des parenchyms assurent la fonction de stockage des substances nutritives [13,18].

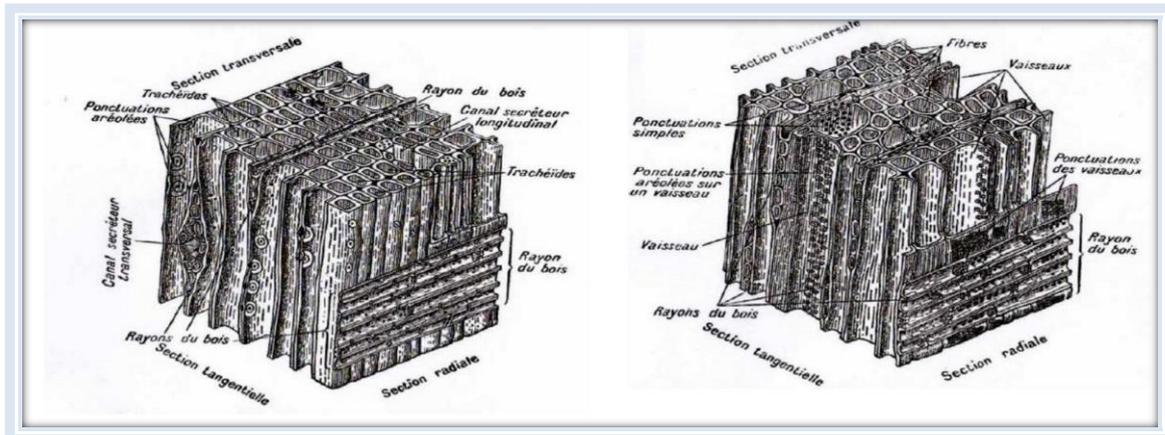


Figure 06. Plan ligneux typique des résineux (à gauche) et des feuillus (à droite)

[19].

I.4.3 Ultra structure du bois :

A la mort des cellules, il ne reste que les parois cellulaires, qui constituent le matériau bois. Qu'il s'agisse des résineux ou des feuillus, les cellules ligneuses différenciées présentent une paroi primaire et une paroi secondaire, constituée de trois sous-couches et sont reliées entre elles par la lamelle moyenne [20]. La paroi cellulaire du bois est multicouche. Elle possède essentiellement une couche intercellulaire, une paroi primaire et une paroi secondaire (Figure 07). Chaque couche est un milieu composite constitué de filaments de cellulose (micro fibrilles) scellés dans une matricide lignine et d'hémicelluloses (Figure 08).

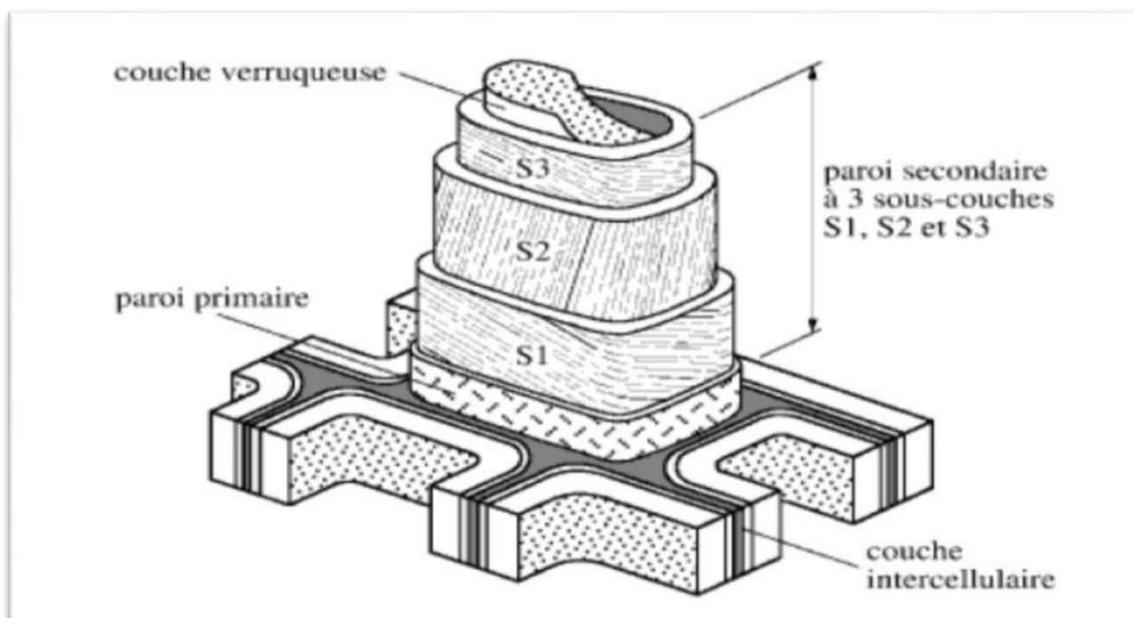


Figure 07. Représentation schématique des différentes couches de la paroi cellulaire

[21].

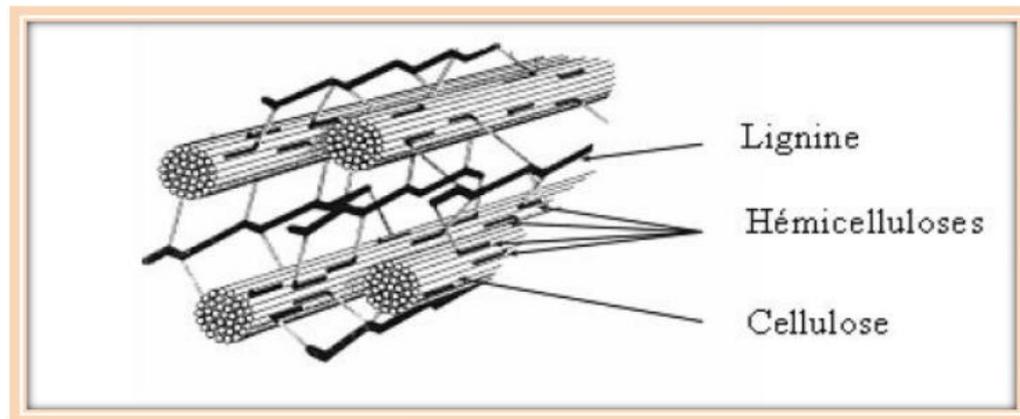


Figure 08. Représentation schématique de l'organisation des polymères pariétaux dans une fibre de bois [20].

A. Couche intercellulaire La couche intercellulaire apparaît après la division de la cellule mère. Son épaisseur varie entre 0,5 et 1,5 μm . Cette couche permet de lier les cellules les unes aux autres, elle possède une importante quantité de lignine. Si certaines microfibrilles isolées traversent cette couche, son pourcentage en cellulose peut cependant être considéré comme négligeable

[13,22].

B. Paroi primaire Cette paroi très mince mesure environ 0,1 μm d'épaisseur. Comme la couche intercellulaire, elle contient une grande quantité de lignine. Elle contient également des microfibrilles de cellulose enchevêtrées, formant un réseau poreux. Il est souvent difficile de différencier la paroi primaire de la couche intercellulaire [23].

C. Paroi secondaire Cette paroi est essentiellement constituée de microfibrilles de cellulose alignées parallèlement entre elles et disposées en hélice. Selon l'orientation des microfibrilles, trois sous-couches sont discernables [23] :

- **La couche S1** est constituée de microfibrilles croisées, avec un angle compris entre 60° et 80° par rapport à l'axe de la cellule. Sa structure peut être considérée comme étant lamellaire (3 à 6 lamelles) et son épaisseur varie entre 0,1 et 0,35 μm .

- **La couche S2** constitue la partie la plus volumineuse de la paroi. Elle est composée de microfibrilles en hélice formant un angle de 5° à 50° par rapport à l'axe de la cellule. Cet angle dans les cellules du bois de printemps varie entre 30° et 50° et dans les cellules du bois d'été entre 5° et 30° . L'épaisseur de la couche S2 varie entre 1 et 10 μm ; elle représente 15 à 85 % de l'épaisseur totale de la couche.

●La couche S3 est relativement mince. Son épaisseur varie entre 0,5 et 1,1 μm . Elle est constituée de micro fibrilles dont l'orientation varie entre 60 et 90° par rapport à l'axe de la cellule.

Chacune de ces trois couches contient également de la lignine et des hémicelluloses [13,18].

I.5 Composition chimique du bois :

Chimiquement, le bois se compose presque toujours de 50% de carbone, 42% d'oxygène, 6% d'hydrogène, 1% d'azote et 1% d'éléments divers [6]. Le bois, est majoritairement constitué de substances macromoléculaires (Cellulose, Hémicelluloses et Lignine), formant un réseau complexe dans lequel sont incluses d'autres substances de plus faible poids moléculaire à savoir les extractibles qui sont de nature organiques, (telles que des tannins, des résines, des cires, etc.) et des substances minérales (cendres) [20].

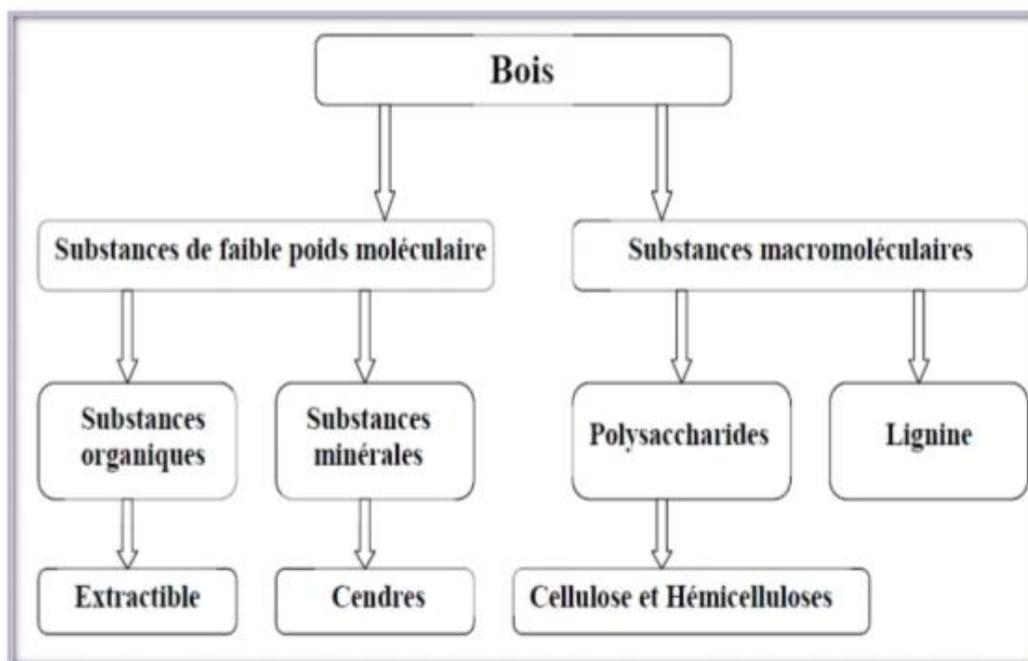


Figure 09. Représentation schématique des constituants chimiques du bois [24].

La répartition de ces trois bi polymères en plus des extractibles est présentée dans le tableau 1.

Tableau 01. Répartition moyenne (% en masse) des différents composés dans le bois des feuillus [20].

Constituant (%)	Résineux	Feuillus
Cellulose	42±2	45±2
Hémicelluloses	27±2	30±5
Lignine	28±3	20±4
Extractibles	3±2	5±3

I.5.1. Cellulose La cellulose est le constituant structural principal des parois cellulaires végétales. C'est un homopolymère, dont l'unité de base est le glucose, ou plus exactement un dimère du glucose, le cellobiose. Les unités sont liées entre elles par des liaisons $\beta(1-4)$ -glycosuriques (**Figure.10**). Le degré de polymérisation (en glucose) peut atteindre 15000 [2,25].

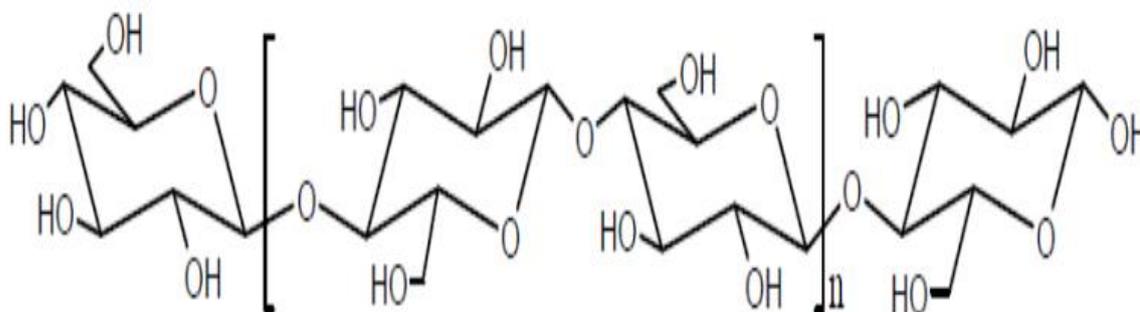


Figure 10. Formule chimique de la cellulose

Dans le bois, les chaînes moléculaires de la cellulose s'associent entre elles par liaisons hydrogène intra et intermoléculaires (**Figure 11**), et forment des faisceaux appelés microfibrilles. Ces microfibrilles présentent des zones cristallines et des zones amorphes (**Figure 12**). Le degré de cristallinité de la cellulose du bois est de l'ordre de 60 à 70 %.

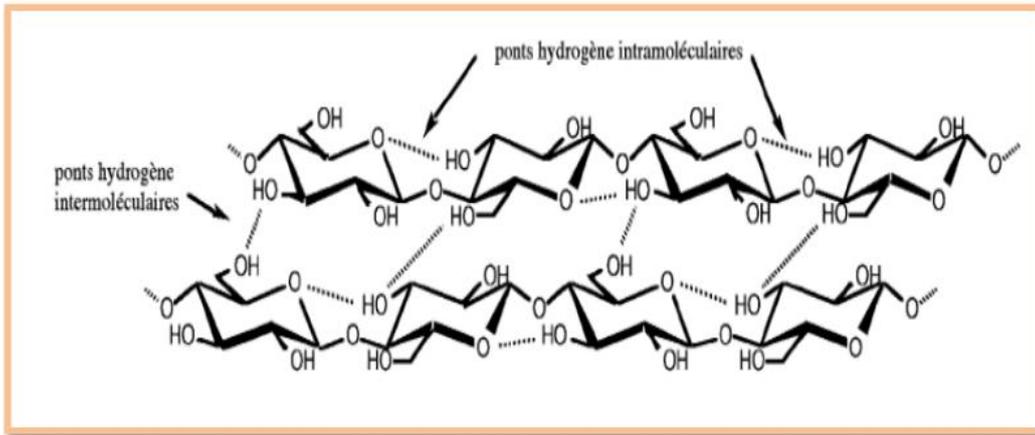


Figure 11. Ponts hydrogènes intramoléculaires et intermoléculaires entre deux macromolécules adjacentes de cellulose [26].

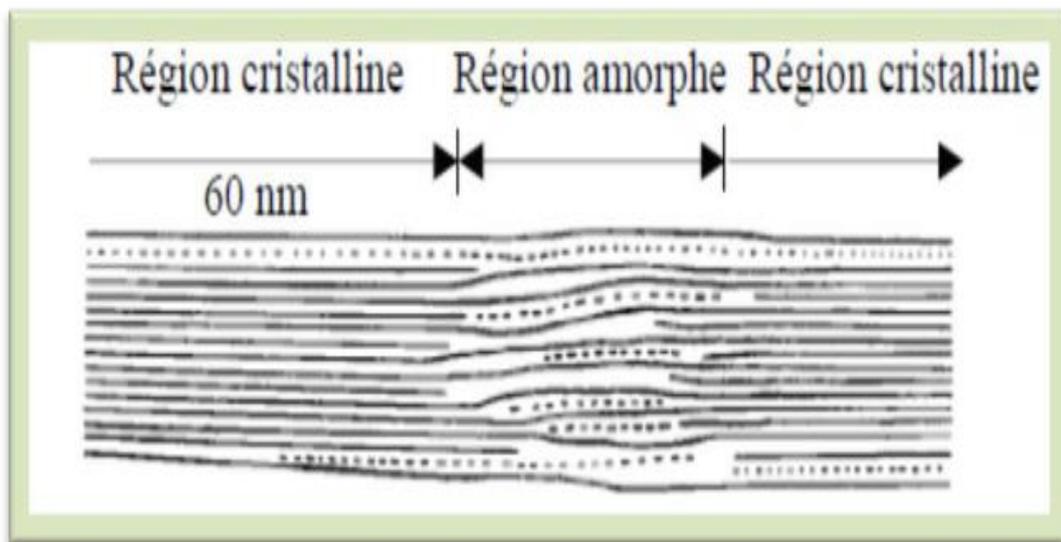


Figure 12. Les régions cristallines et amorphes dans les micros fibrilles de cellulose [26].

I.5.2 Hémicelluloses :

Les hémicelluloses sont des macro-polymères (ramifiés), de formules très variables. A la différence de la cellulose, elles sont caractérisées par des chaînes moléculaires beaucoup plus courtes, d'un poids moléculaire très bas, de ramifications sur la chaîne principale composée d'un ou plusieurs types d'unités, et de structure amorphe. A cause de ce dernier point, leur réactivité chimique est plus importante, expliquant leur vitesse de dégradation plus élevée au cours de la pyrolyse du bois [20]. La chaîne des hémicelluloses est construite sur la base d'unités osidiques différentes réparties de façon plus ou moins aléatoire. La structure des différentes unités osidiques présentes dans les hémicelluloses est rapportée sur la **figure 13**.

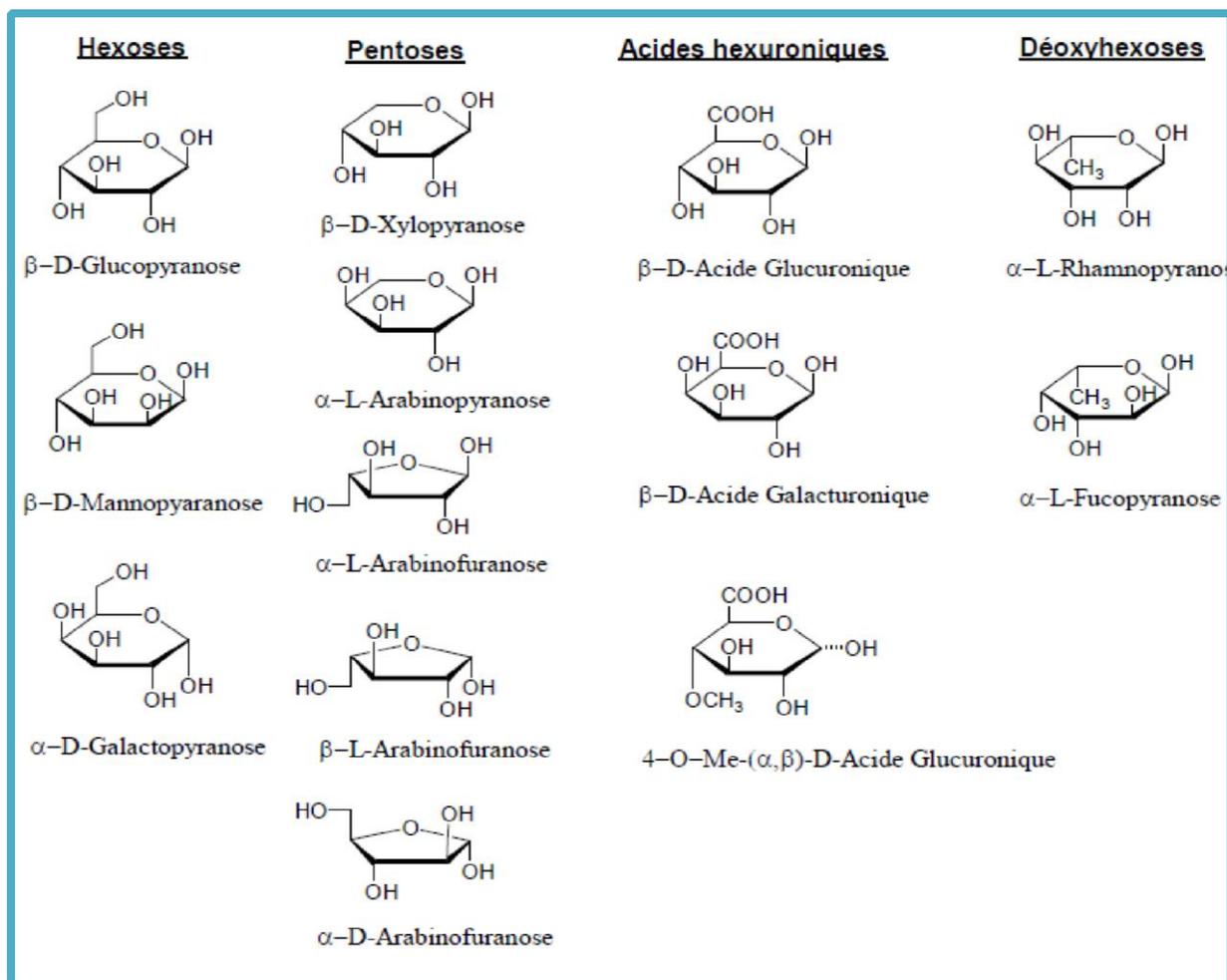


Figure 13. Oses simples composant les hémicelluloses [27].

Les hémicelluloses renferment au total plus de 200 polysaccharides différents. La nature et la proportion des hémicelluloses varient sensiblement entre les espèces, paramètre qui aura un rôle déterminant dans le comportement du bois lors du traitement thermique. Les hémicelluloses des feuillus sont beaucoup plus hétérogènes que celles des résineux. Différents types d'hémicelluloses peuvent être rencontrés dans le bois, leur structure variant selon les essences :

- des glucuronoxylanes et des glucomannanes chez les feuillus,
- Des arabinoglucuronoxylanes, des galactoglucomannanes et des arabinogalactanes chez les résineux [20].

I.5.3 Lignine :

Après la cellulose, la lignine est la substance organique la plus abondante dans les plantes. Elle est chimiquement très différente de la cellulose et des hémicelluloses. C'est un polymère tridimensionnel, amorphe et de nature phénolique, qui assure la rigidité de la

paroi cellulaire. Dans le bois, la lignine est biosynthétisée à partir de trois alcools phénoliques : les alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique (**Figure 14**). La polymérisation de ces trois alcools conduit respectivement à trois types d'unités dans la lignine : H pour parahydroxyphényle, G pour guaiacyle, S pour syringyle. Les lignines des résineux et des feuillus se différencient alors par leur teneur en unités G, S et H (essentiellement G chez les résineux, G-S chez les feuillus). La variabilité de la composition est plus grande chez les feuillus, la teneur en unités G-S varie entre 20 et 60 %.

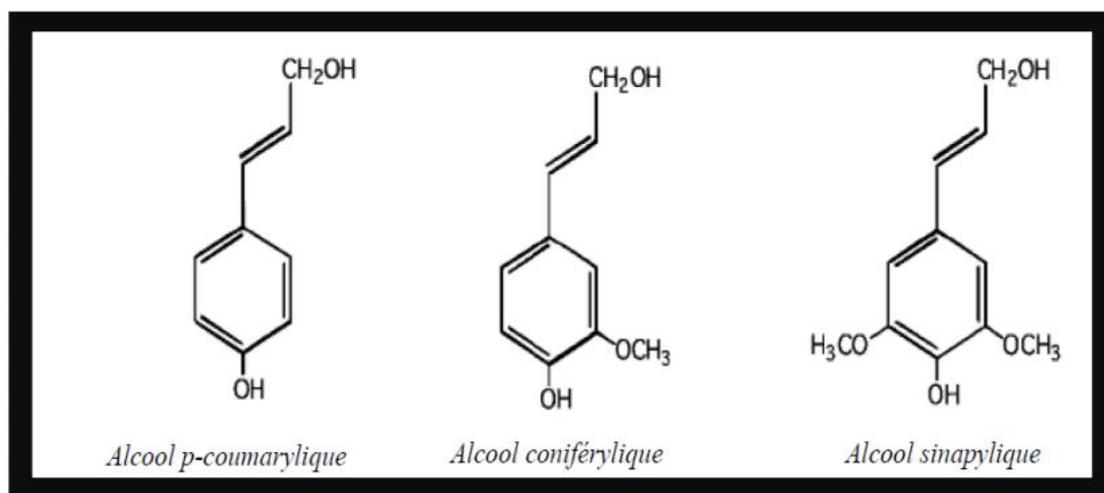


Figure 14. Précurseurs de la biosynthèse de la lignine [27].

I.5.4 Extractibles :

Les extractibles sont des molécules qui peuvent être extraites du bois par des solvants polaires (acétone, eau, éthanol) ou apolaires (toluène, cyclohexane, dichlorométhane). La teneur et la composition de ces extractibles varient fortement d'une essence à l'autre. Il existe trois types d'extractibles : les terpénoïdes (myrcène, limonène, pinène...), les polyphénols (tannins condensés et hydrolysables, flavonoïdes, tropolones, stilbènes, quinones...) et les composés aliphatiques (acides gras saturés et insaturés, triglycérides, alcaloïdes...).

Bien qu'ils ne représentent qu'un faible pourcentage, l'odeur, la couleur et la résistance aux agents de dégradation biologique, dépendent en grande partie de ces extraits [13,25].

I.5.5 Cendres :

Ce sont les résidus minéraux obtenus après combustion du bois à haute température. Ils représentent généralement moins de 1 % de la masse sèche du bois en zone tempérée, ce pourcentage étant souvent supérieur en zone tropicale [2].

I.6 Types de bois :

On distingue grossièrement deux types d'essences de bois : les feuillus et les résineux.

●Bois durs

Le bois dur désigne généralement le bois des feuillus, il est produit à partir des arbres angiospermes, les bois feuillus sont durables, offrent une bonne densité, et sont durs et stables. Dans cette catégorie, on trouve aussi les essences tropicales qui sont particulièrement denses et dures et ont une grande longévité [28].

Les bois durs poussent dans les régions subtropicales comme en Afrique et aussi en Europe et d'autres régions telles que l'Asie. Ils sont employés dans une large gamme d'applications, dont la construction, la menuiserie, la parqueterie et les outils [29]. Les espèces de feuillus sont plus diversifiées que les résineux.

●Bois tendres

Le bois tendre est un bois issu d'arbres gymnospermes (résineux), Les résineux sont en général plus tendres et plus légers que les feuillus [28]. Ils poussent plus vite et sont de ce fait moins chers. Les bois tendres sont la source d'approximativement 80 % de la production mondiale de bois d'œuvre, avec des centres traditionnels de production comme la région de la Baltique (incluant Scandinavie et Russie), Amérique du Nord et Chine. Les résineux occupent une place de choix dans la construction moderne. Ils sont disponibles en grandes quantités [30]. Parmi les espèces les plus connus de bois tendre on cite le **Bois du nord (bois rouge)**, il y a deux types l'épicéa et le pin, appelés plus couramment Nord Blanc et Nord Rouge [30]. Il faut signaler que les bois tendres ne sont pas nécessairement plus tendres que les bois durs. Dans les deux groupes, il existe une énorme variation de dureté réelle du bois ; certains bois durs sont plus tendres que beaucoup de bois tendres. Cependant les bois durs les plus durs sont beaucoup plus durs que n'importe quel bois tendre.

I.7 Principaux emplois du bois :

Le bois est un matériau que les industries de première transformation modifient et amènent sous de multiples formes : bois sciés, lamellés collés, panneaux, pièces aboutées, ... Comme matériau, le bois s'emploie soit directement comme matière première - par exemple pour la fabrication d'éléments de menuiserie, de meubles, d'emballages - soit pour la réalisation de matériaux dérivés tels que les panneaux de particules et contreplaqués. La grande variété des bois, de propriétés et d'aspects différents, permet de nombreuses utilisations dans de multiples répertoires de l'environnement humain [31].

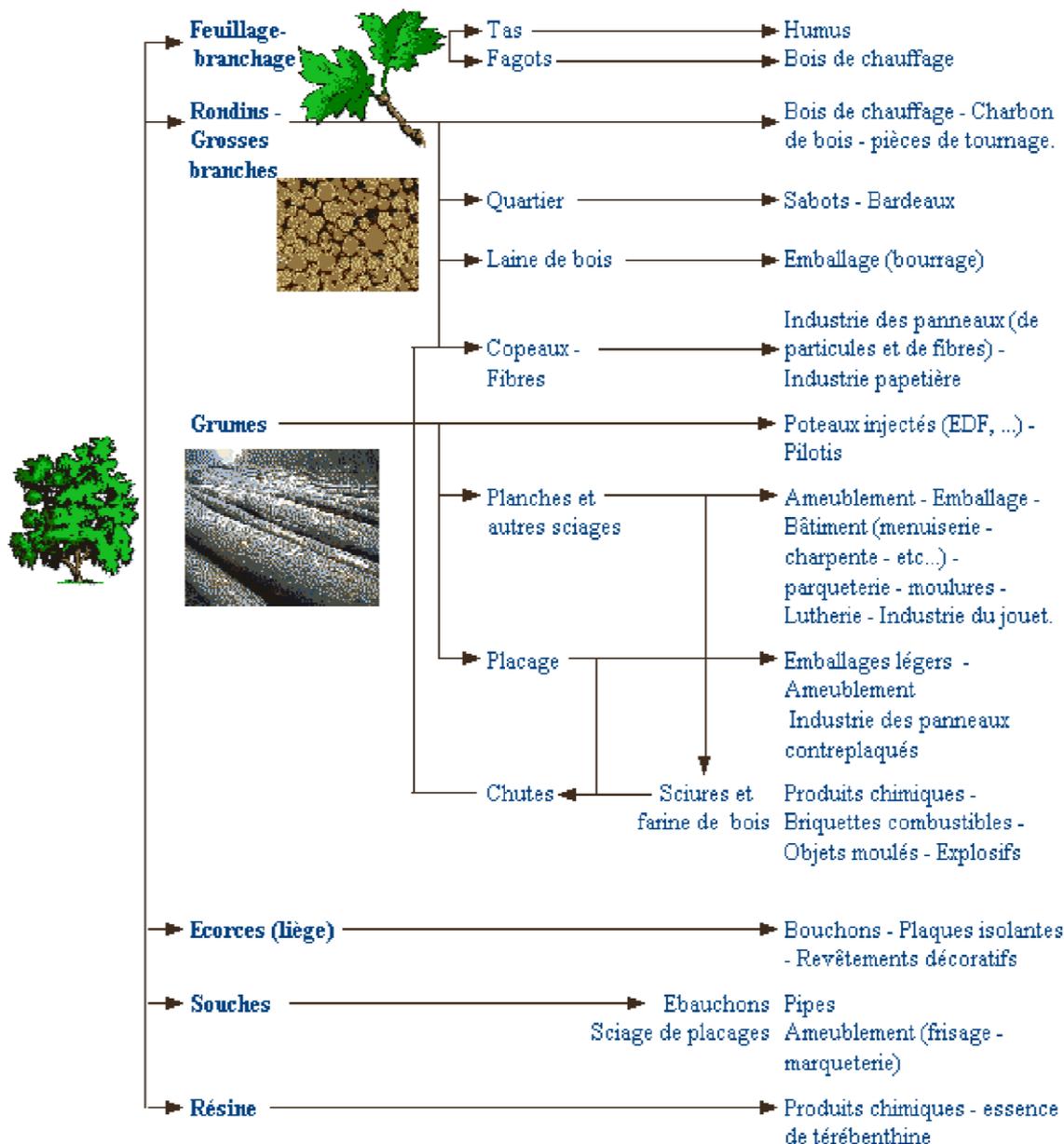


Figure 15. Schéma présentant de manière synthétique les différents emplois du bois

I.8 Propriétés du bois :

*Physiques

La structure du bois est influencée par l'eau qui imprègne plus ou moins le bois agissant sur sa consistance et son gonflement. Ceci est dû à la nature hydrophile de la matière qui le constitue essentiellement (cellulose).

- taux d'humidité : lors de son abattage, un bois vert peut contenir plus de 100% d'eau.

Immergé, le bois peut atteindre au bout d'un certain temps une teneur de 200%.

-Masse volumique et dureté : Les parois cellulaires sont plus ou moins épaisses, et les lumens de plus ou moins gros diamètre, selon les essences et leur vitesse de croissance [32].

*** Chimiques**

Chimiquement, le bois se compose presque toujours de 50% de carbone, 42% d'oxygène, 6% d'hydrogène, 1% d'azote et 1% de matières minérales (qui se trouvent dans les cendres).

-Dans un milieu acide, le bois commence à se détériorer pour un $\text{pH} \leq 2$ (le béton et l'acier commence à $\text{pH} \leq 4$).

I.9 Conclusion :

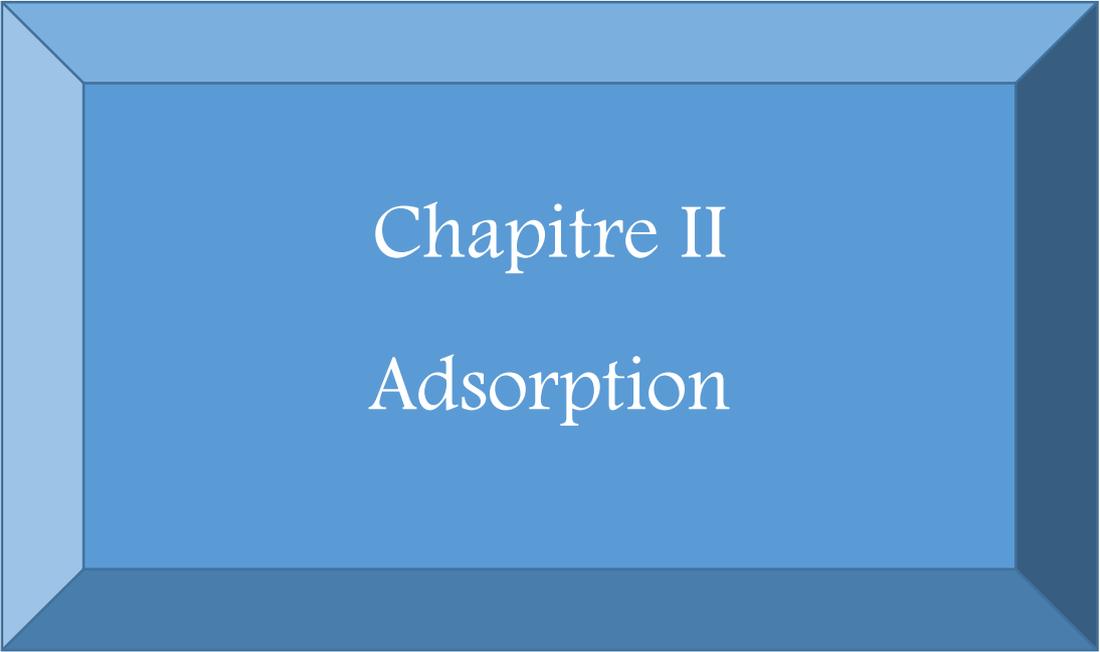
Les déchets industriels posent actuellement des problèmes difficiles à résoudre. La valorisation des matériaux locaux est devenue, actuellement, une solution nécessaire aux problèmes économiques des pays, notamment des pays en voie de développement [33]. La réutilisation des différents déchets, qui constituent une gêne environnementale, a fait également l'objet de nombreux travaux [34]. Parmi ses déchets nous nous intéresserons spécialement à la **sciure de bois**, les sciures de bois, naturelles ou traitées chimiquement, provenant de différentes espèces d'arbres ont fait l'objet de plusieurs travaux portant sur leur capacité de fixation de divers polluants présents dans les eaux usées. Cependant, la valorisation de la sciure de bois comme support filtrant ou adsorbant dans l'épuration des eaux usées, nécessite une connaissance de structure et de texture du matériau [35], La capacité de la sciure de bois à fixer des adsorbats tels que des polluants, peut être grandement améliorée en lui faisant subir un traitement chimique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H.M. Lamine, «effet de l'humidité sur les caractéristiques thermiques et mécaniques de matériaux utilisés dans la construction», université Mentor de Constantine, faculté des sciences exactes département de physique .Constantine, 2010.
- [2] J.Mohamed, fonctionnalisation chimique du bois par trans estérification des esters d'enols», Université Bordeaux I, école doctorale des sciences chimiques ,2009
- [3] TP BOIS groupe2Laboratoire de Matériaux, Université EPFLGénie civile2010.
- [4] S.Benyoucef, Dj.Harrache, Caractérisation de la microstructure de sciure de bois de pin sylvestre "Pinussylvestris" [Microstructure chracterization of scotspine "Pinus sylves tris" sawdust], J.Mater.Environ.Sci.6(3) (2015) 765-772, Laboratoire de Matière Condensée et développement durable, faculté des sciences exactes, Université Djilali Liabes, Sidi belAbbes.Algerie 2015.
- [5] A.J.Panchin, De Zeeuw C, 4th ed.McGraw-Hill.New York. (1980).
- [6] <http://site-en-bois.net/fr/dec/bois-ch1-2.php>
- [7] <http://www.cifq.com/jeunesse/bois1.php>
- [8] TP Bois EPFL, école polytechnique fédéral de Lausanne au laboratoire de matériaux de construction en suisse en 2010.
- [9] A. Djihad «Synthèse de charbone actif à partir des déchets de bois dattier», Filière de Chimie Spécialité : Chimie fondamental et appliqué, 2016
- [10] A.Florence , contribution à l'étude des traitements thermique du bois jusqu'à300C° : Transformations chimiques et caractérisations physico-chimique, l'école nationale supérieure des mines de paris et de l'école nationale supérieure des mines de Saint-Etienne, (Spécialité : Energétique), soutenue à Saint-Etienne le 29 octobre 1993.
- [11] Keller, 1994.
- [12] A.B. Oladipo, I.S Wichman, Experimental investigation of the thermal properties of woodfibre/thermoplastic composites.J.Compos. Mater. 33(5), 480-495, 1999
- [13] E.Samios,R.Dart, R.Dawkins,«Preparation, characterization and biodegradationstudies on cellulose acetates with varying degrees of

- substitution», Polymer, 1997. 38 (12), 3045-3054.1991.
- [14] Guitard, 1987.
- [15] Hazard, Barette et Mayer 1996, P.24.
- [16] Stokes, 1999.
- [17] C.Yona, A. Maxime, Etude de la microstructure des composites bois/ciment par relaxométrie RMN du proton, Spécialité : sciences du bois, thèse en cotutelle entre l'université Bordeaux 1 et l'école doctorale des sciences physiques et de l'ingénieur et l'université de Yaoundé I, le 17 Juillet 2009.
- [18] A.K. Bledzki,S. Reihmane,J.Gassan, Thermoplastics reinforced with wood fillers: a literature review. PolymPlastTechnol Eng;37(4):451-68 1998.
- [19] Compredon, 1969.
- [20] C.Mounir, Effet de l'intensité du traitement sur la composition élémentaire et la durabilité du bois traité thermiquement : développement d'un marqueur de prédiction de la résistance aux champignons basidiomycètes ; l'Université Henri Poincaré ; Spécialité : sciences du bois et des fibres, le 11 avril 2011.
- [21] Natter et al, 2005.
- [22] N. Quelenis, Les Matériaux Composites à Base Végétales, on ligne : consulté le : 12/01/2011.
- [23] <http://www.memoireonline.com/08/11/4692/Etude-dun-composite-ABS-charge-vegetale.html>
- [24] Haluk 1994.
- [25] R. Rowell, «Chemical modification of wood», In: Hon, D. N.-S. and Shiraishi, N. (Eds), Handbook on Wood and Cellulosic Materials, Marcel Dekker. New York. pp.703.756.1999.
- [26] Navi&Heger.2005.
- [27] Fengel&Wegener.1989.
- [28] <http://WWW.xyladecor.be/fr/conseil-et-astuces/types-de-bois>
- [29] S.Tatjana et D .Perrin, livre chimie du bois, CH 1015 Laussane.Presses polytechniques et universitaires romandes 2009.
- [30] <http://WWW.lalliard.fr/fr/bois-bruts/resineux.html>
- [31] <http://site-en-bois.net/fr/dec/bois-ch4.php>
- [32] Paul Jean Rochette, Le bois : sa structure, ses propriétés, ses utilisations, éditions Dunod, 1964.

- [33] W.Khelifi et R.Belouettar Influence de la nature des copeaux de bois sur les caractéristiques physiques et mécaniques des bétons à base de copeaux de bois. , Laboratoire de génie civil, Université BADJI Mokhtar PB 12,-Annaba-23000 Algérie
- [34] Valorisation des déchets-Catégories de déchets WWW.syctom-paris.fr/.../dechet/categorie
- [35] J.M.Cases,F.Villiéras,L.Michot , Académie des Sciences de la Terre et des planètes/Earth and Planetary Sciences. 331 763 – 773 (2000).

A blue 3D rectangular box with a white serif font. The box has a light blue top and bottom surface, and a darker blue side surface. The text is centered on the front face.

Chapitre II

Adsorption

Chapitre II : phénomène d'adsorption

II.1 Introduction :

Les molécules, ions ou atomes formant la surface d'un solide sont soumis à des forces dissymétriques qui se traduisent par un champ de force attractif. Ce champ a une portée limitée de l'ordre de 1 \AA , mais il est suffisant pour attirer les molécules de gaz ou de liquide situé au voisinage immédiat de l'interface. Ce sont ces forces qui provoquent la fixation des molécules à la surface. Ce phénomène est appelé adsorption [1]. L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques [2]. L'adsorption est une des techniques très fréquemment adoptées de nos jours pour le traitement de l'eau et des effluents industriels.

Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixés sur leurs surfaces certains polluants[3].

II.2 Historique :

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse [4]. Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lo witz en 1785, et la première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Par suite début du 20^{ème} siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce aux connaissances scientifiques [5]

II.3 Généralités :

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, les plus usuels parmi celles-ci sont :

- L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide [6].
- L'adsorption est un phénomène de surface, qui est à distinguer de l'absorption qui est un phénomène de profondeur. Le terme surface doit s'étendre à la totalité des surfaces externe et interne, engendrée par les fissures, cavernes ou capillaires [7].

- L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, celle-ci permet une élimination d'une substance par une autre de la phase gazeuse ou liquide, dans laquelle elle se trouve [8].
- De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases [9].

Remarque :

Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat qui est appelée plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant

II.4 Définition de l'adsorption :

L'adsorption à ne pas confondre avec l'absorption est un phénomène physico-chimique (de surface) par lequel des atomes ou des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur une surface solide selon divers processus plus ou moins intenses comme les interactions de Van Der Waals ou les interactions dipolaires. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, et le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant [10]. Ces forces sont de nature physique ou chimique conduisant respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption. Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la **désorption** [11].

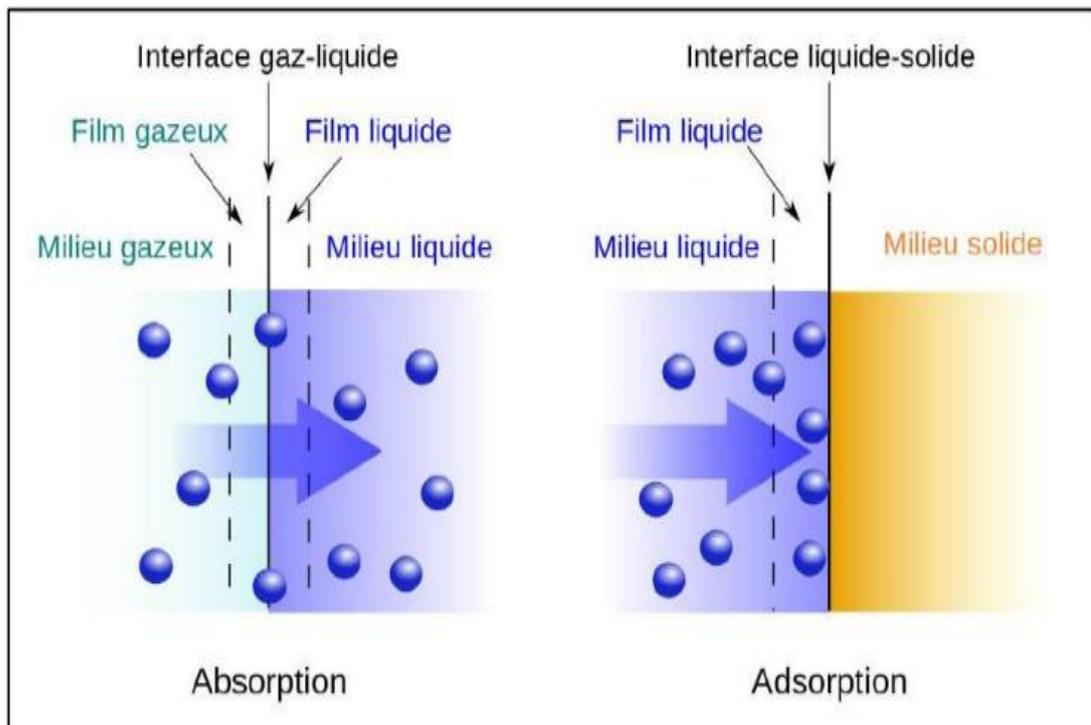


Figure 01. Illustration des deux phénomènes de sorption : adsorption et absorption

II.5 types d'adsorption :

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption (adsorption physique ou adsorption de Van Der Waals) et la chimisorption (adsorption chimique ou adsorption activée) [12].

II.5.1 physisorption (adsorption physique) :

C'est une adsorption de type physique [13], elle est dû à des forces d'interaction physique entre les atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase gazeuse ou liquide se trouvant au contact du solide. Ces forces d'interaction font intervenir des forces de Van Der Waals ainsi que des liaisons hydrogène. Elles existent quelle que soit la nature du solide et des molécules d'adsorbat. Il existe également des forces électrostatiques (coulombiennes) si le solide ou le gaz sont polaires par nature. Dans ce type d'adsorption les énergies mises en jeu sont faibles et inférieures à 20 kcal/mol [14].

Ce type d'adsorption se caractérise par [15] :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité. (Les sites d'adsorption ne conduisent pas à une adsorption spécifique).

L'adsorption physique se produit à des températures basses, et les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) [16].

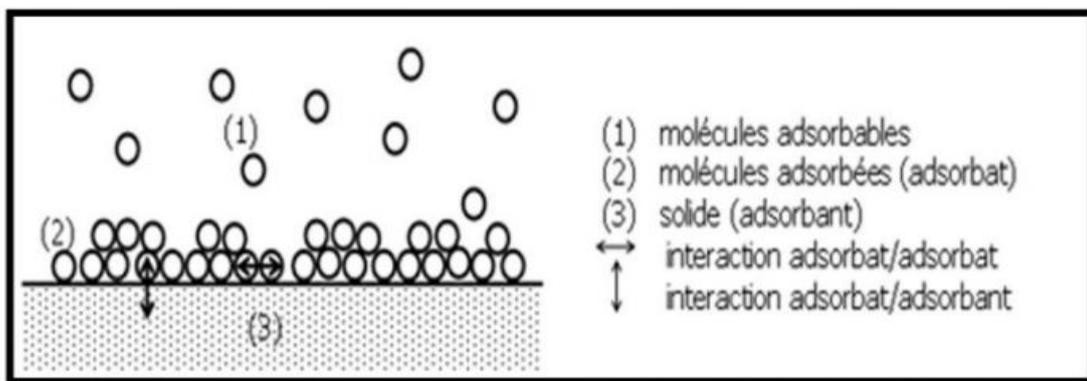


Figure 02. Schéma de l'adsorption physique [13].

II.5.2 chimisorption (adsorption chimique) :

Dans ce cas, l'adsorption met en jeu des interactions de nature chimique entre les atomes superficiels du solide et les molécules d'adsorbat. Il s'agit d'un transfert de charges et d'une

distribution de celles-ci entre l'espèce adsorbée et l'adsorbant. Ceci aboutit à la formation de liaisons fortes à caractère covalent ou ionique. Dans ce cas, l'énergie est plus grande et la distance entre la surface et les molécules adsorbées est plus courte que dans le cas de la physisorption. L'adsorption chimique a lieu sur certains groupes fonctionnels ou sites particuliers à la surface du substrat. Les énergies mises en jeu sont généralement comprises entre 20 et 100 kcal/mol et l'adsorption est irréversible [14].

La chimisorption se caractérise par [15] :

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

La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat [1]. Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique.

II.5.3 Différences entre l'adsorption physique et chimique :

Tableau 01. Distinction entre l'adsorption physique et chimique [17-18].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
Température de processus	Inférieur à la température d'équilibre	Elevé
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	non appréciable	Peut être mise en jeu
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à Une Monocouche

II.6 Description du mécanisme d'adsorption :

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Ce processus se déroule en trois étapes: [19- 1]. Le mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide est donné par **La figure 03**.

➤ **Diffusion externe** : elle correspond au transfert du soluté (molécules de la Phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.

➤ **Diffusion interne** : Les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.

➤ **Diffusion de surface** : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

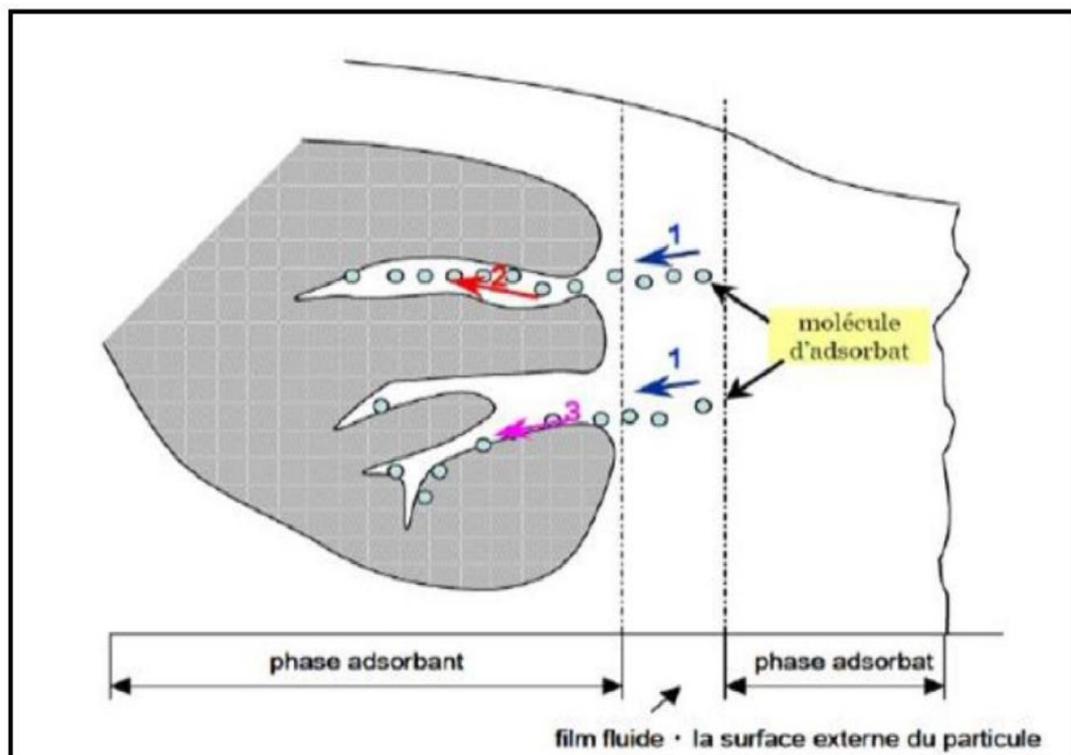


Figure 03. Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide.

- ➔ 1- Diffusion externe
- ➔ 2- Diffusions internes (dans les pores).
- ➔ 3- Migration en surface.

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais, peut

se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide [3].

II.7 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après [20].

II.7.1 Surface spécifique :

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m^2/g . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbât donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [21].

La Quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface adsorbant, pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la Surface de l'adsorbant soit la plus grande possible [20].

II.7.2 Nature d'adsorbant :

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

Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivantes [1] :

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

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

II.7.3 pH :

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [11]. Le pH détermine le degré d'ionisation des métaux dans l'eau et par conséquent leurs mobilités qui influent sur leur adsorption [22].

II.7.4 Polarité :

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soit de polarité voisine [1]. Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [23- 24].

II.7.5 Température :

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures [25].

II.7.6 Porosité :

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

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

La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption (volume libre V_0 par unité de masse). De plus, le recouvrement des champs de force générés par les parois des nano-pores conduit à une augmentation du potentiel d'adsorption à l'intérieur de ces cavités. Par conséquent, l'adsorption dans les nano-pores est beaucoup plus grande que sur la surface des méso-pores. L'adsorption sur la surface des macro-pores est souvent négligeable par rapport à celle dans les nano et méso-pores [26].

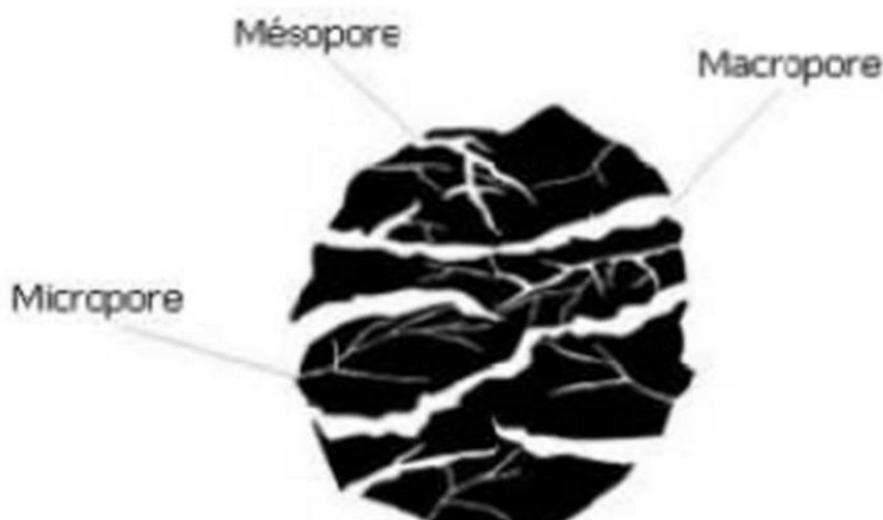


Figure 04. Représentation schématique des différents types de pores [16].

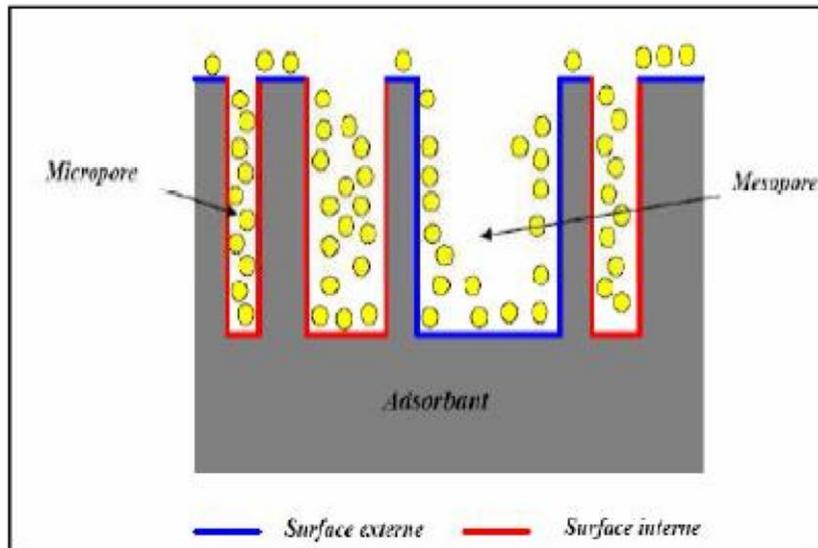


Figure 05. Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant [16].

➤ **La surface interne** est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores.

➤ **La surface externe** est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon [16].

II.7.7 Nature de l'adsorbat :

D'après la règle de LUNDENIUS : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". Pour qu'une molécule soit adsorbée, il faut d'abord rompre le lien avec le solvant [27].

II.8 Les isothermes d'adsorption :

II.8.1. Capacité d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). Il s'agit de relations non cinétiques $q_t = f(C_e)$, que l'on nomme isothermes. En général, la concentration de l'adsorbât retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C . la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre (q_e) est donnée par l'équation suivante [28] :

$$Q_t = (C_0 - C_e) V/m$$

Avec :

Q_t : quantité adsorbée (mg/ g).

V : volume de la solution (l).

m : masse d'adsorbant (g).

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/l).

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

II.8.2 Classification des isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les Phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes 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 constant [29]. Il existe 5 types d'isothermes (**Figure 06**) :

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

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

✘ **Les isothermes de type III** sont relativement rares et indiquent la formation des couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption. Elles reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes.

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

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

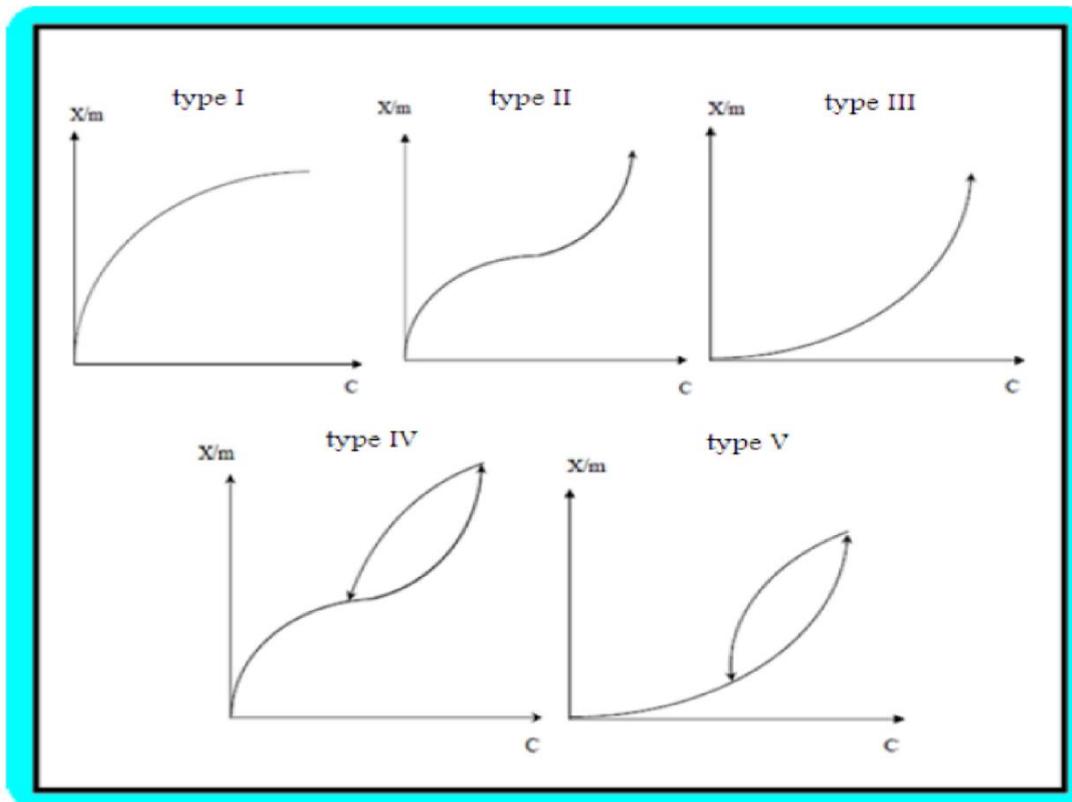


Figure 06. Les différents types d'isothermes d'adsorption [5].

II.8.3 Modèle d'isotherme d'adsorption :

Les isothermes les plus connues sont celles de Langmuir qui reposent sur des hypothèses rarement satisfaisantes notamment en ce qui concerne l'homogénéité de la surface mais elles restent les plus utilisées. Les deux modèles Langmuir et Freundlich sont convenablement appliqués pour l'adsorption monocouche. Par contre l'isotherme de BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T) sont mieux adaptée à l'adsorption en multicouches [30].

II.8.3.1 Isotherme de Langmuir :

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono moléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant [31].

C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies [29].

- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini.
- Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.
- La réaction d'adsorption est réversible.

Il est décrit par l'expression suivante [1] :

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L}{1 + K_L \cdot C_e}$$

Avec :

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

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

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

K_L : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption

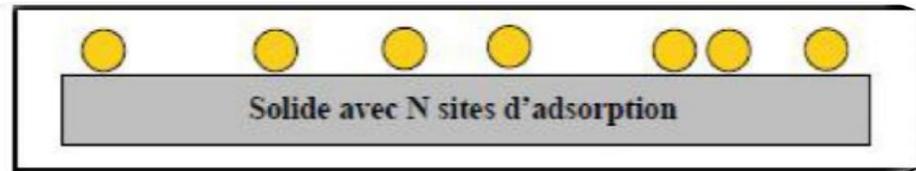


Figure 07. Modèle d'adsorption en monocouche [15].

II.8.3.2 Isotherme de Freundlich :

L'isotherme de FREUNDLICH a été présentée en 1926 et repose sur les hypothèses suivantes

[25] :

- Les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents.
- Chaque site actif peut fixer plusieurs molécules.
- Le nombre de sites actifs n'est pas déterminé.

Il est décrit par l'équation suivante [17].

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$$

Avec :

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

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

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

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

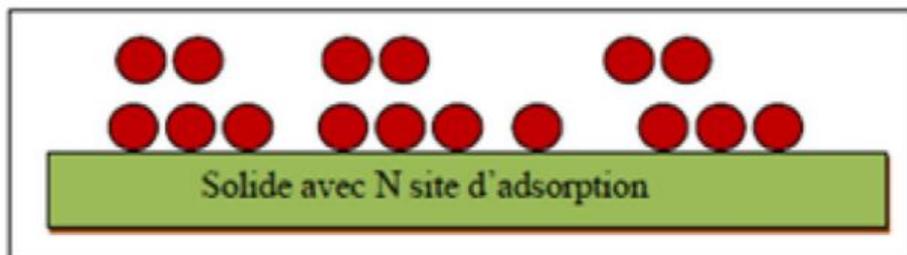


Figure 08. Modelé d'absorption de Freundlich

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

dès le début en plusieurs couches, les molécules adsorbées dans la première couche servent de sites d'adsorption pour les molécules de la deuxième couche et ainsi de suite [26].

II.8.3.3 Théorie de BET :

Pour généraliser la théorie de Langmuir, Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante [15].

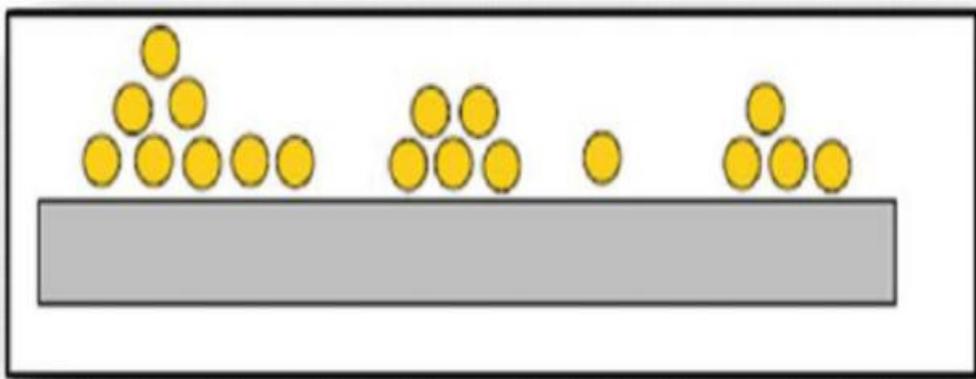


Figure 09. Modèle d'adsorption en multicouches [32].

II.9.Applications de l'adsorption

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir [13] :

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes.
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité.
- La sélectivité de l'adsorbant par apport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

- ➔ Le séchage, purification et désodorisation des gaz.
- ➔ Le raffinage des produits pétroliers.
- ➔ La catalyse de contact.
- ➔ La déshumidification et la désodorisation de l'air.
- ➔ La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.
- ➔ La décoloration des liquides.
- ➔ La chromatographie gazeuse.

II.10.Conclusion

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

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

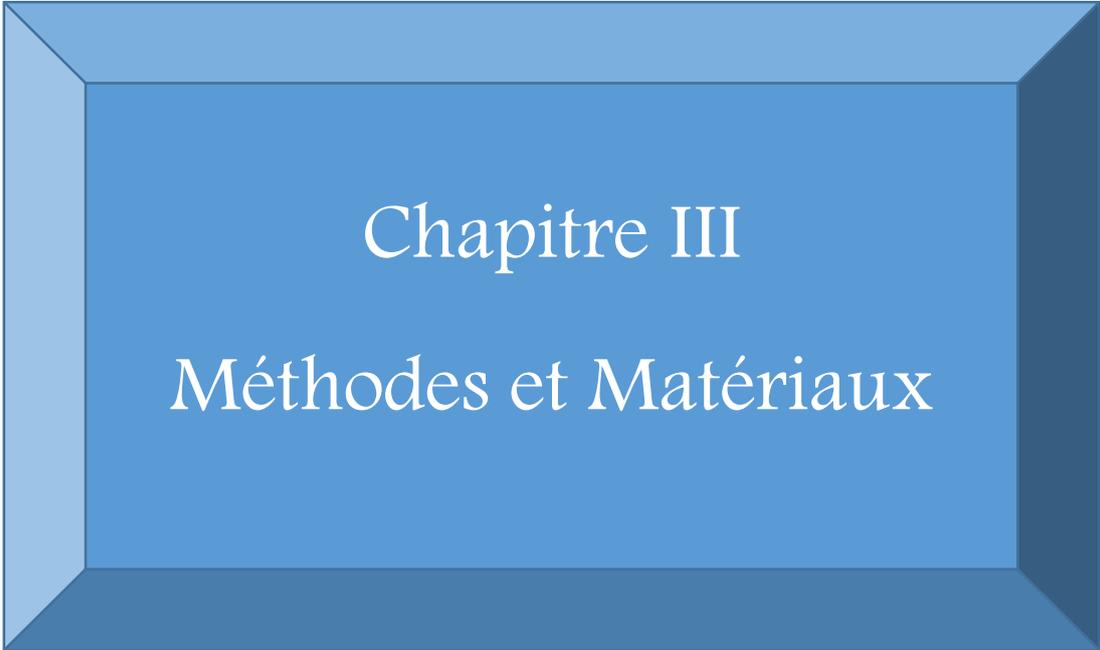
- [1] N.Yahyaoui, étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium hydroxyapatite et charbon actif, université mouloud mammeritizziouzou, le 02/07/2012.
- [2] K.Chikhi, Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, université KasdiMerbah-Ouargla,19/06/2013.
- [3] H.Boulkrab,étude comparative de l'adsorption des ions polmb sur différents adsorbants, l'université du 20 aout 1955 Skikda, soutenu en 2008.
- [4] N.Barka.L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO_2 supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008).
- [5] N.Barka.L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO_2 supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008).T.Daoud. Bio sorption Simultanée du plomb et du Fer sur une Biomasse Morte «La StreptomycesRimosus», Ecole nationale Polytechnique-ENP-10 avenue hassanbadi, elharrach-Alger,juin,2007.
- [6] Edeline.1992.
- [7] Robel.1989.
- [8] Jelly et al.1997.
- [9] A.Khalfaoui, étude Expérimentale de l'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels : Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2012.
- [10] A.Boucif, Allam, Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (Durion et Metribuzine)
Sur un charbon actif en poudre, mémoire d'ingénieur d'état en chimie industrielle, école nationale supérieure polytechnique, 2008
- [11] La franque, J.P.Pollet, N. Garforth, B. Phytoma, Phys.Chem., 9, 5-49,1993.
- [12] C.E Chitour, Physico-chimie des surfaces, Volume 2, Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, édition O.P.U.Alger (1992).
- [13] E.koller, Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNOD.364- 366 Avril (2005).
- [14] N.BahloulNaila, Etude de l'adsorption du colorant anionique Rouge2sur charbons actif et argiles modifiées, université des sciences et de la technologie d'Oran

«Mohamed Boudiaf», Option : Physico-chimie des matériaux minéraux et développement durable, Mercredi 01 Octobre 2014.

- [15] N.Sedira, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Option : Environnement et traitement des eaux, Université Mohamed Chérif MassaadiaSouk-Ahras, 2013.
- [16] F.Benamraoui, Elimination des des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés A partir des résidus de l'agriculture, Option : Génie Chimique, Université Ferhat Abbas Setif-1 UFAS (Algérie) 2014.
- [17] M.A. Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel 2002.
- [18] S.Boulaajoul, Etude cinétique de l'adsorption statique du 4-Nitrophénol sur charbon actif commercial (NC60), Université Kasdi Merbeh Ourgla, Spécialité : Génie Chimique, Le : 15/06/2013.
- [19] W.B.Ar Buckley "Estimating equilibrium adsorption of organic compounds on activated carbon from aqueous solution"- Environmental Science & Technology, 15 (7), 812-819(1981).
- [20] L.Ming Sun, F.Meunier, Adsorption, aspect théorique, Edition technique de l'ingénieur, J2730.2003.
- [21] K.S.Sing and J. Gregg, Adsorption: surface area and porosity Edition Academic Press, New York, 23, 689, 1982.
- [22] A. Abid, B.Guirida, Etude de l'efficacité d'un charbon actif à base de noix de dattes sur l'adsorption des métaux (calcium), Mémoire Master, P7-9 Université de Ouargla, 2011.
- [23] L.Robert, F.Dardel, Adsorption J 2730, Traité Génie des procédés.(1988).
- [24] Degremonts, Memento-Technique de l'eau, Lavoisier et Documentation.(1989).
- [25] N.Khelifaoui et H.Benazza ; Etude de l'adsorption d'un solvant organique par un matériau alumineux silicate de la ville de Sig, Université Des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf USTOMB, Faculté de Chimie-Département de Chimie Organique Industrielle, 2013-2014
- [26] H.Freundlich, An adsorption in solutions, Phys. hem, 1906.N.Bougdah, étude de l'adsorption de micropolluants Organiques sur la bentonite, mémoire de magister,

Université de Skikda, 2007.

- [27] S.Moreau «L'adsorption et l'environnement» ENS 2003.
- [28] S.Marsteau, Adsorption, traitements des gaz dangereux captés sur les lieux de travail, Edition 4263, Département Ingénierie des Procédés, Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) 2005.
- [29] I.Bounour, Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, mémoire d'ingénieur d'état, école nationale supérieure polytechnique,2009
- [30] C.H Giles, T.H.Macewan, D.Smith,J.Chem.Soc.,3973-3993,1960.
S.Boulaajoul,Etude cinétique de L'adsorption statique du4-Nitrophénol sur charbon
- [31] actif commercial (NC60), Université KasdiMerbeh Ouargla, Spécialité : Génie Chimique, le : 15/06/2013.
- [32] J. Braz, Chem.Eng.vol.26no.2 São paulo Apr.2009.



Chapitre III

Méthodes et Matériaux

Chapitre III : Méthodes et Matériaux

III.1 Matériaux :

III.1.1 Généralités sur les déchets du bois :

III.1.1.1 Définition d'un déchet :

Un déchet est tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien, meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon. Autrement dit, tout élément qui est abandonné est un déchet. Ce n'est pas pour autant que cet élément est inutilisable, en l'état ou après modification. Seuls les déchets qualifiés d'ultimes sont réellement inutilisables et doivent être stockés pour éviter des pollutions de l'environnement [1].

III.1.1.2 Sciure et copeau de bois :

La sciure de bois désigne l'ensemble des résidus produits par le sciage de bois, elles sont produites au cours d'opérations d'usinage effectuées sur la matière première (bois) [1].

Un copeau est une petite chute de matière créée à la suite d'un usinage sur machine –outil d'une matière telle que le bois [2].



Figure 01. Sciure de bois



Figure 02. Copeaux de bois

La sciure de bois utilisé dans cette thèse est un mélange de bois dur et de bois rouge. Elle provient de l'unité de bois se situant à CHETMA (Biskra).

III.1.2 Les produits utilisés :

Tableau 01. Caractéristiques des différents produits utilisés.

<p>Ethanol</p> 	<p>Formule : C_2H_6O</p> <p>Masse molaire : 46,06844 g/mol</p> <p>Pureté : 96 %</p> <p>L'éthanol, ou alcool éthylique est un alcool C'est un liquide incolore, volatil, inflammable et miscible à l'eau en toutes proportions.</p>
<p>Toluène</p> 	<p>Formule : C_7H_8</p> <p>Masse molaire : 92,14 g/mol</p> <p>Le Toluène est un hydrocarbure aromatique. C'est un liquide transparent à l'odeur caractéristique, rappelant celle du dissolvant pour peinture ou celle du benzène apparenté.</p>
<p>Acide sulfurique</p> 	<p>Formule : H_2SO_4</p> <p>Masse molaire : 98,079 g/mol</p> <p>Pureté : 95-97% L'acide sulfurique pur est un liquide visqueux, incolore et inodore.</p>
<p>Urée</p> 	<p>Formule : CH_4N_2O</p> <p>Masse molaire : 60,06 g/mol</p> <p>L'urée ou carbamide est un composé organique, c'est un solide inodore hautement soluble dans l'eau, et pratiquement non toxique.</p>

III.2. Techniques expérimentales

III.2.1. Méthodes de préparation :

L'organigramme (figure 03) montre toutes les étapes

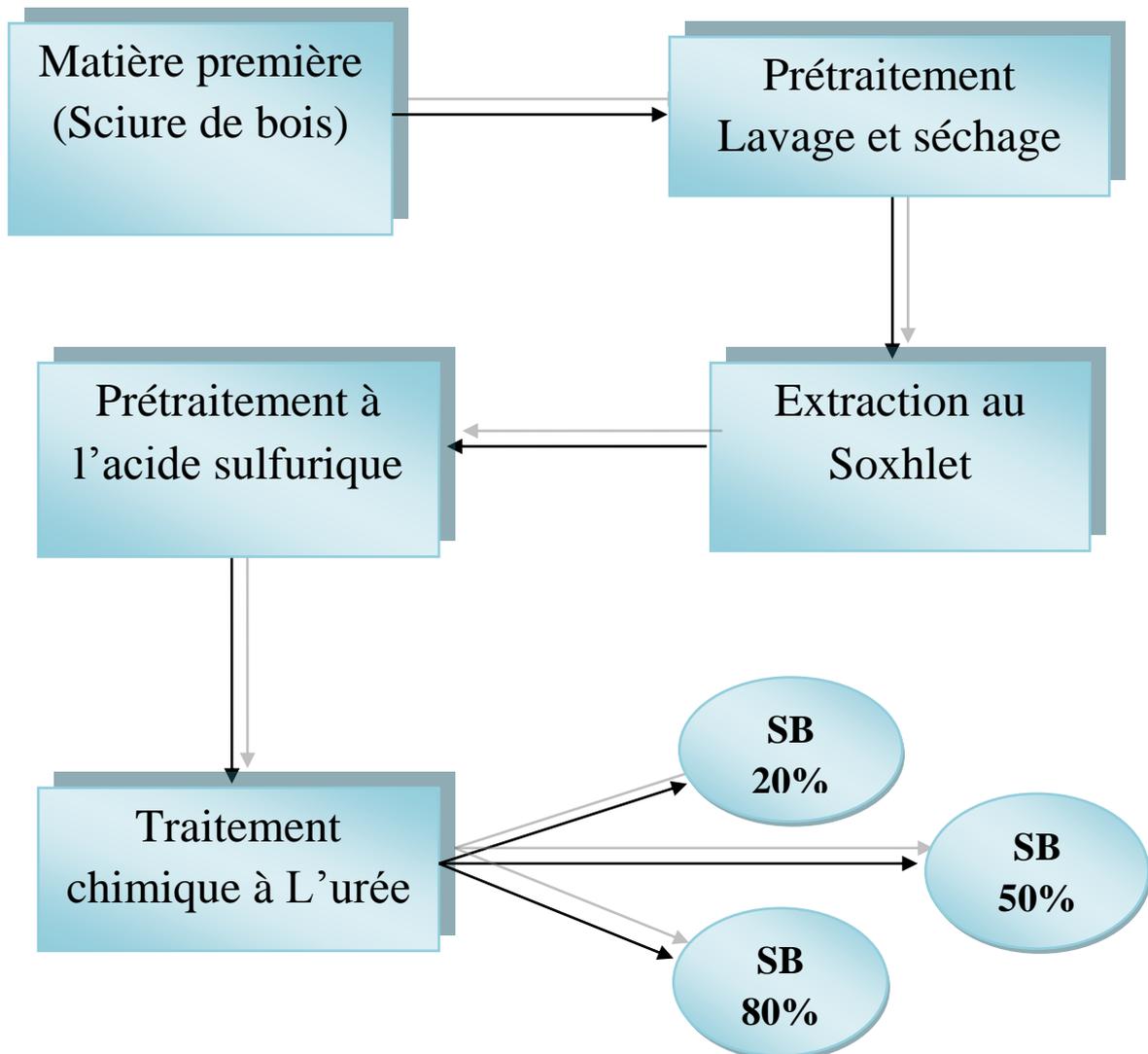


Figure 03. Schéma du procédé suivi pour traiter la sciure de bois

III.2.1.1 Prétraitement du matériau :

La capacité de la sciure de bois à fixer des adsorbats peut être grandement améliorée en lui faisant subir un traitement chimique afin d'activer les sites fonctionnels d'adsorption. Pour ce faire : la sciure de bois brut (SB_{Brut} ou non traitée) a été lavée, plusieurs fois, à l'eau distillée chaude à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, puis séchée à l'étuve à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 24 heures, afin d'éliminer les particules hydrosolubles qui adhèrent à la surface [3].



Figure 04. Les étapes de prétraitement du matériau

III.2.1.2 Extraction des extractibles au Soxhlet :

Les extractibles forment la seule fraction qui peut être isolée sans dégrader ni modifier les autres principaux constituants du bois. Ces extractibles qui risquent d'inhiber la préhydrolyse de la sciure de bois, sont éliminés par extraction au Soxhlet, par un procédé de reflux en continu. Les solvants solubilisent les extractibles contenus dans la matière végétale, qui sont finalement concentrés dans le ballon de récupération [4]. L'extraction a

été réalisée à l'aide d'un mélange solvant organique: éthanol/toluène 1:2 v/v d'un volume v de 100 ml, selon les protocoles présentés dans des travaux antérieurs [4-8]. Le choix des solvants se fait de façon à extraire la plus grande quantité d'extractibles.

- Une masse de 30g de sciure de bois pesée dans une cartouche en cellulose et placée dans l'appareil Soxhlet, a été trempée dans 300 ml de solvants organiques (éthanol et toluène).
- L'extraction a été effectuée à raison de 1 à 4 cycles (trempage/lessivage) par heure.
- Enfin, la sciure de bois a été séchée dans une étuve à 80°C pendant 4 à 5 heures.

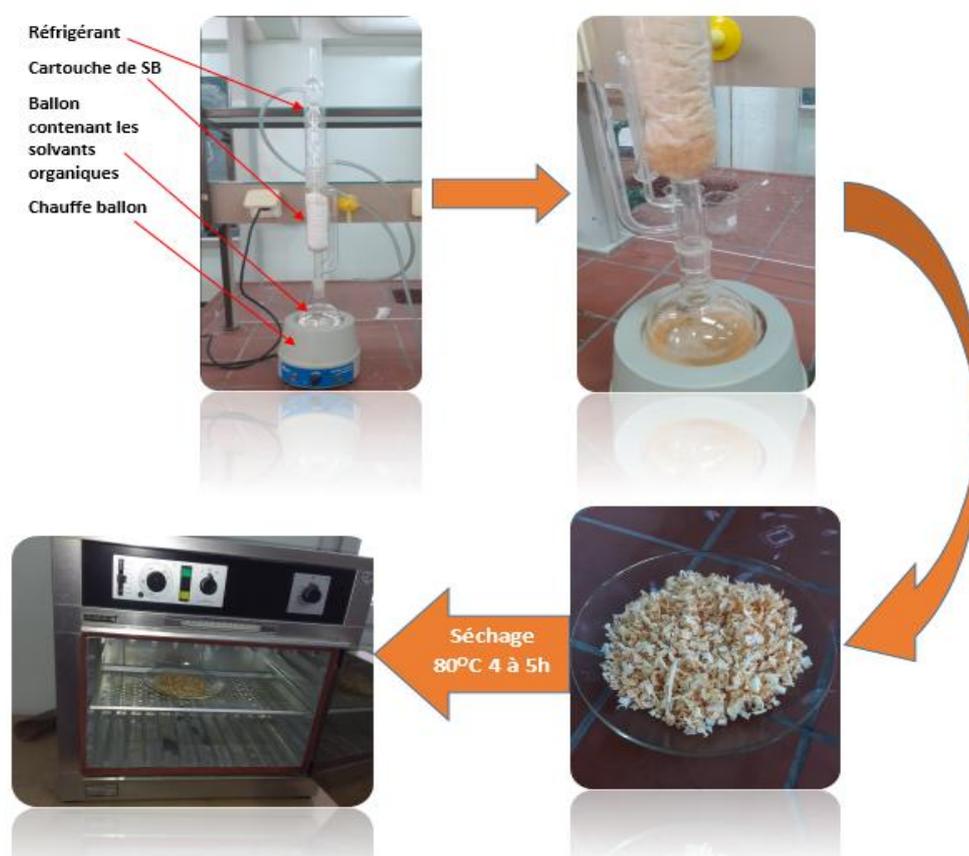


Figure 05. Les étapes d'extraction

III.2.1.3 Prétraitement chimique à l'acide sulfurique :

La sciure de bois a subi un prétraitement à l'acide sulfurique H_2SO_4 . Nous avons opté pour trois types de pré-hydrolyse à l'acide : (le premier à 20%; le deuxième à 50%, le troisième à 80%) [9]. Soit trois groupes d'essais, le but étant de comparer l'effet de l'acidité sur l'hydrolyse.

➤ On prépare les solutions de 20%, 50% et 80% de l'acide sulfurique, à chacune de ces solutions sera ajoutée de la sciure de bois pendant 1 heure.

➤ Après filtration, un lavage à l'eau distillée jusqu'à un pH =7 a été réalisé, afin d'éliminer toutes traces d'acide et sucres hydrolysés. Les sciures ainsi modifiées ont été séchées dans une étuve à 100°C, pendant 24 heures.



Figure 06. prétraitement à l'acide sulfurique.

III.2.1.4. Traitement chimique à l'urée :

Des travaux antérieurs [10-11] ont démontré la création de nouveaux centres de sorption (tels que des groupes aminés) sur la surface du matériau lignocellulosique par une réaction de polycondensation entre les groupes de C=O de lignine. L'urée paraît intéressante afin d'améliorer les propriétés de sorption, par greffage des fonctions amines (-NH₂) sur le

squelette cellulosique et de la lignine de la sciure de bois. La réaction de greffage consiste donc à créer une liaison covalente entre le carbone de la fonction aldéhyde de la cellulose oxydée (cellulose dialdéhyde) et l'azote de la fonction amine de la molécule greffée, et à créer également une liaison covalente entre l'oxygène du groupement hydroxyde des phénols et le carbone de la molécule greffée [12]. Le greffage de la sciure a été réalisé selon le protocole de Pokhrel et Viraraghavan (2006) [13].

➤ Aux sciures de bois hydrolysées précédemment (séparément à 20% ,50% et à 80%), a été ajoutée 50g d'urée, puis mis sous agitation (140 tours.min⁻¹) pendant 24 heures à température ambiante.

➤ Après filtration, les sciures de bois greffées (SB20%: pré-hydrolysée à 20%) et (SB50% : pré-hydrolysée à 50%) et (SB80% : pré-hydrolysée à 80%) ont été lavées à l'eau, puis séchées pendant 24 heures à 80 °C.

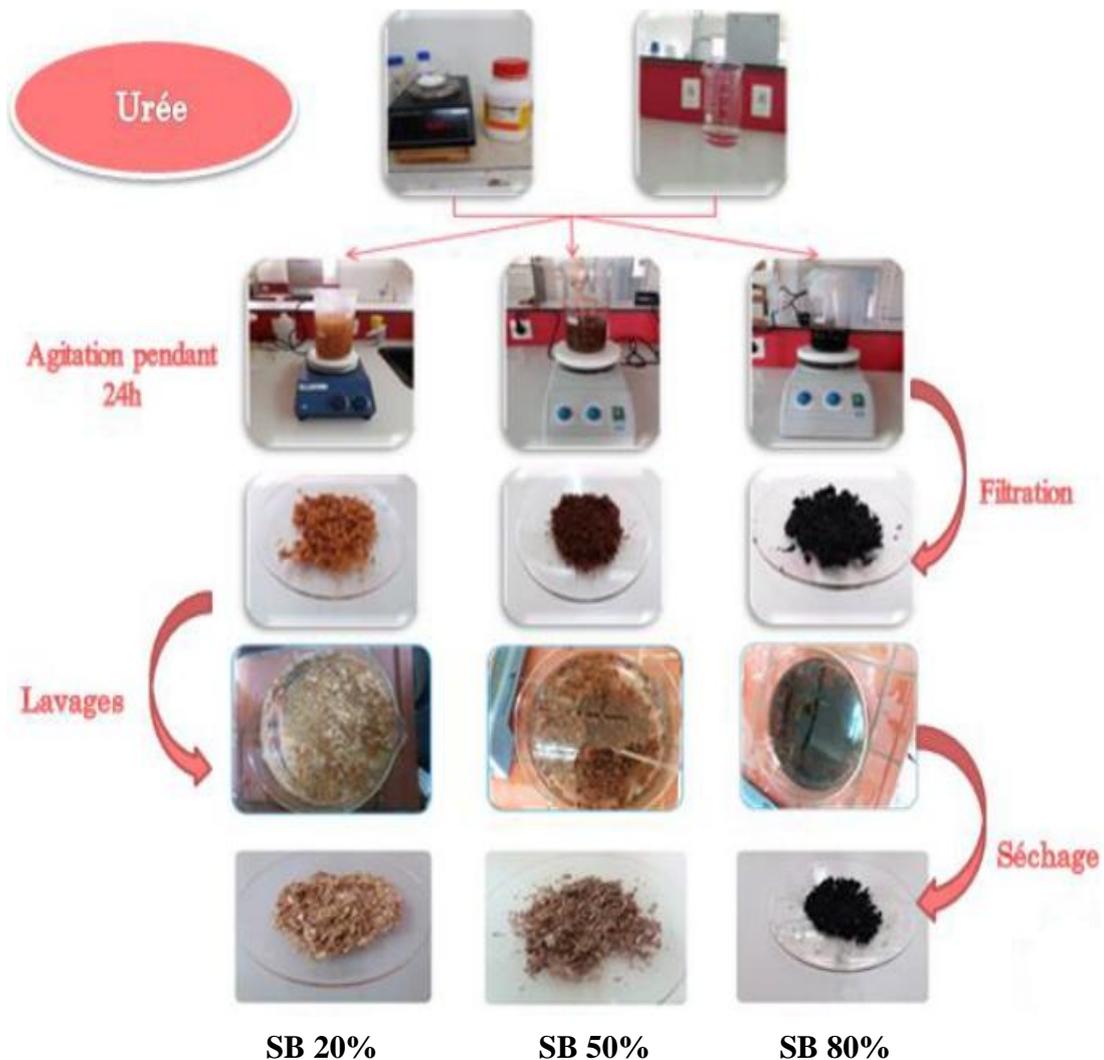


Figure 07. Traitement chimique à l'urée

III.3 Méthodes de caractérisation et d'analyse :

III.3.1 Généralités :

La spectroscopie est l'étude du spectre électromagnétique d'un phénomène, visuellement (d'où le suffixe -scopie). Depuis un certain temps, maintenant, l'œil a été remplacé par différents types de détecteurs photoélectriques, moins subjectifs et il convient alors de parler de spectrométrie (Le suffixe -métrie, indiquant que l'on effectue une mesure et non une simple appréciation du phénomène) [14].

III.3.1.1 Spectroscopie infrarouge IR :

La spectroscopie infrarouge (IR) a été longtemps utilisée uniquement pour l'élucidation de structure des molécules [15,16]. C'est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule [17].

➤ Principe de la spectroscopie infrarouge

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques [18]. L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge 2.5 μm à 25 μm (400 à 4000 cm^{-1}). Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré. Par convention, les spectres infrarouges obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde exprimé en cm^{-1} [19].

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones :

- proche infrarouge : $\lambda = 0.8$ à $2.5 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).
- moyen infrarouge : $\lambda = 2.5$ à $25 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).
- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à $1000 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

➤Appareillage

Il existe deux sortes de spectromètre IR: le spectromètre à balayage et le spectromètre à transformée de Fourier.

Le spectromètre à balayage s'agit du modèle le plus classique, on utilise maintenant un spectromètre IR à transformée de Fourier (IRTF).

Le spectromètre IR à transformée de Fourier (**IRTF**) est identique à un spectromètre à balayage le système dispersif est remplacé par un interféromètre (de Michelson) dont la position est ajustée par laser.

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties [15] :

Une source lumineuse.

L'interféromètre.

- Un compartiment échantillon qui permet d'accessoires (porte échantillon)
- Un détecteur ou capteur photosensible
- Le convertisseur analogique numérique qui intervient à intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique

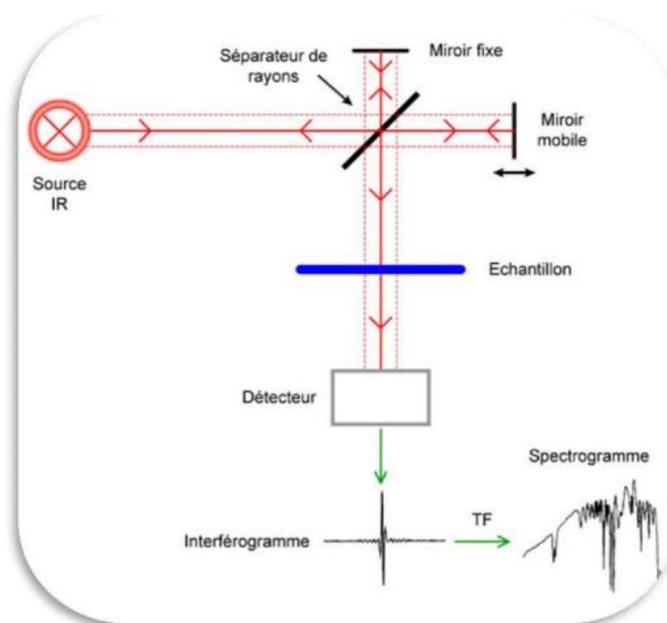


Figure 08.Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

L'appareil utilisé, dans notre travail, est un spectromètre à transformée de Fourier FTIR-8400S de type SHIMADZU dont le domaine de longueurs d'ondes est compris entre 4000-400 cm^{-1} (**Figure 09**).



Figure 09.Spectrophotométrie IR utilisé.

III.3.1.2 Diffraction des rayons X :

➤Principe

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un solide. C'est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins, à l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètre de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition(qualitatives et quantitatives en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues).

Pour un échantillon en forme de poudre, on considère un nombre très grand de cristallites ayant des orientations aléatoires. La condition de diffraction est remplie si certaines cristallites ont une orientation telle que le faisceau incident de rayon X illumine un jeu de plan hkl sous un angle incident θ satisfaisant l'équation de Bragg , ce qui conduit une réflexion de Bragg[20].

On analyse les échantillons par diffraction des rayons X, à l'aide d'un diffractomètre son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg

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

Où :

λ : La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1.54181 \text{ \AA}$)

d : La distance inter réticulaire entre les plans diffractant.

θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

n : nombre entier

Le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 10° et 80° .

➤Appareillage

L'appareil est un diffractomètre de type **D8 Advance Bruker**, au sein du laboratoire des rayons X de la faculté des sciences techniques de l'Université de Biskra (**figure .10**). Le faisceau incident des rayons X provient d'une anticathode en cuivre utilisant les rayonnements $K\alpha$ ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) et, elle est alimentée par un générateur stabilisé fonctionnant sous une tension de 40 KV avec une intensité de 40 mA. Les profils des raies seront mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° pendant un temps de comptage de 2 sec sur un domaine angulaire compris entre 10° - 90° .



Figure 10. Diffractomètre des rayons X.

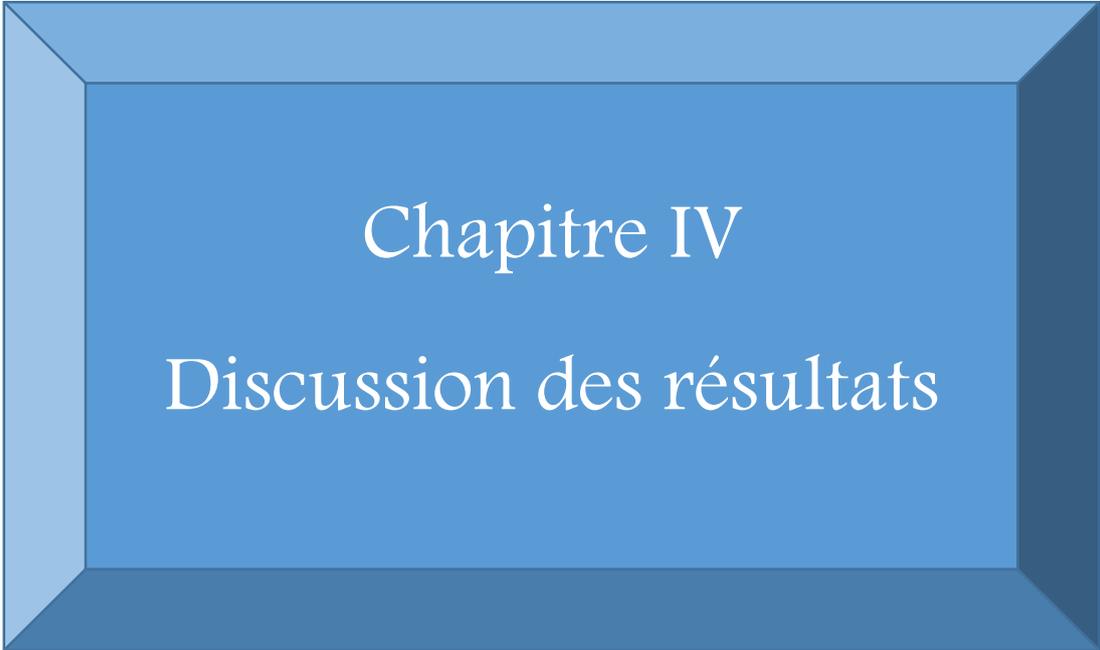
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] W.Khelifi et R.Belouettar, « Influence de la nature des copeaux de bois sur les caractéristiques physiques et mécaniques des bétons à base de copeaux de bois ». Laboratoire de génie civil, Université BADJI Mokhtar PB 12,-Annaba- 23000 ALGERIE.
- [2] B .Jean-Louis, Les copeaux de bois, Editions du Seuil, Paris 2008.
- [3] T.S. Anirudhan .L.Divya., P.S.Suchithra ,J. Environ. Manage. 90 549-560(2009).
- [4] H.Mellouk , Thèse de doctorat : « Extraction des volatils à partir du bois par détente instantané contrôlée (DIC) : valorisation industrielle des extraits et des résidus solides, Université de la Rochelle. » France. (2007).
- [5] S.Thiebaud., Thèse de doctorat, « Valorisation chimique de composés lignocellulosiques : obtention de nouveaux matériaux », Institut national Polytechniques de Toulouse. France, 194 (1995).
- [6] T.P.Schultz, D.D.Nicholas, Phytochemistry. 54(1) (2000) 47-52. 23. S.P.Pohjamo., J.E.Hemming., S.M.Willfor, M.H.T.Reunanen, B.R.Holmbom, Phytochemistry, 63 165-169 (2003).
- [7] S.Benyoucef, M.Amrani., Desalination and Water Treatment. 44(1-3) 306-313 (2012).
- [8] S.Benyoucef., M.Amrani., Desalination. 275 231–236 (2011).
- [9] B.H.Hameed, A.A.Ahmad., N.Aziz,Chemical Engineering Journal. 1333 195-203 (2007).
- [10] Z.K.Saipov, Khimiiadreesiny. (In Russian). Issue 2(288) 78-80 (1976).
- [11] A. Kh. Abduazimov., Khimiiaprirodnihsoedinenij. Issue 4 20-21 (1973).
- [12] J.Martin Thèse de Doctorat. Université de Limoges. France. 214 44-(2001).
- [13] D.Pokhrel., T.Viraraghavan, Water Res. 40 (3) 549-552 (2006).
- [14] D.R.Browning, Méthodes spectroscopiques, Edition Masson et Cie, 1974.
- [15] H Kerbiche, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de phénol sur le charbon actif, Spécialité : Chimie Fondamentale et Appliquée, 2014-2015.
- [16] F.Messemeche, « Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif », Spécialité : Chimie Fondamentale et Appliquée 2013-2014.
- [17] W. Brugel. An Introduction to Infrared Spectroscopy. Methuen & Co. Ltd., 1962.
- [18] M.D.G. de Luna, E.D. Edgar, D.A.F. Genuino, C.M. Futralan, M-W Wan.

Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste ice hulls: optimisation, isotherm and kinetic studies. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 44 (2013).

[19] <http://mathias.borella.fr/2-1-La-spectroscopie-infrarouge.html>

[20] M .Djedidi élaboration et caractérisation d'un matériau composite à base de céramique, chimie pharmaceutique, 2014



Chapitre IV

Discussion des résultats

Chapitre IV : Discussion des résultats

IV.1 Caractérisation du bois non traité et traité par spectroscopie FTIR :

Les spectres obtenus par analyse infrarouge (FTIR) des échantillons de sciure de bois non traitée et traitée (avec prétraitement acide à 20%, prétraitement acide à 50% et prétraitement acide à 80%), sont illustrés dans la **figure 01**. Les bandes de vibration caractéristiques ont été attribuées, principalement en accord avec les données de la littérature [1-10], et en prenant en considération les principales différences entre les spectres IR du matériau avant et après traitement.

A première vue, les spectres IR des sciures non traitées et traitées ont la même allure mais avec une diminution de l'intensité de l'absorption, en particulier dans le cas de la sciure modifiée à 50% d'acide et à 80%. La diminution de l'intensité des pics dans les spectres des sciures traitées peut être due au rôle catalytique de la réaction de déshydratation exercée par l'acide sulfurique. Tous les spectres infrarouges révèlent la présence d'une large bande vers 3330 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongation de la liaison O-H des structures aromatiques et aliphatiques de phénol, groupe de la lignine et cellulose. La bande qui apparaît entre $2975\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison C-H de la cellulose.

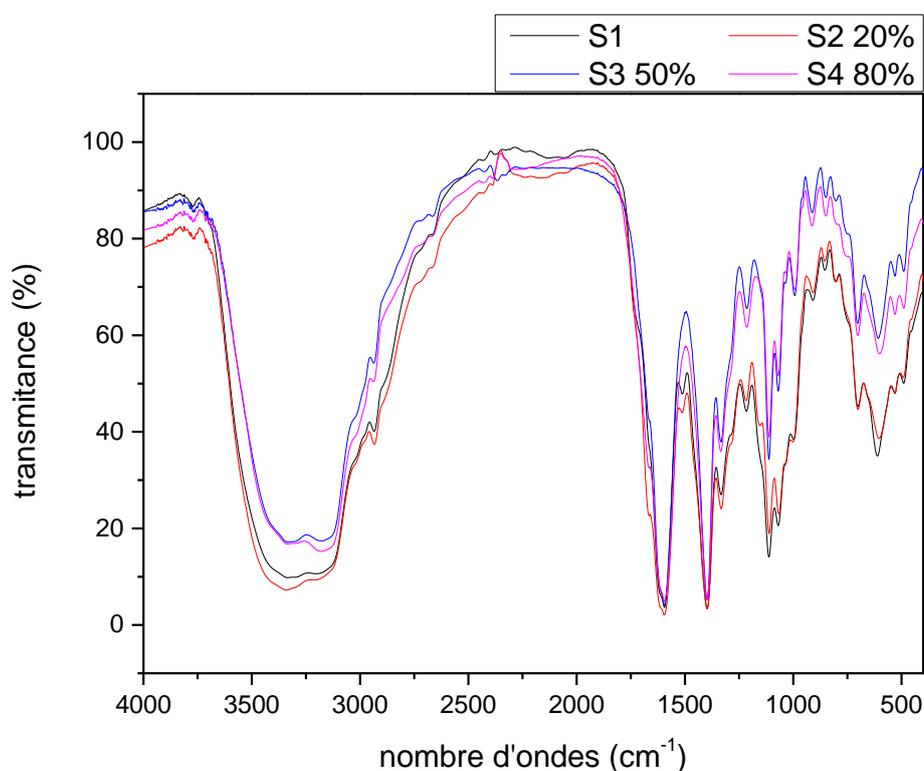


Figure 01. Evolution de la sciure de bois au cours de traitement.

Le pic vers 1725 cm^{-1} associé avec le pic très intense à 1660 cm^{-1} est caractéristique de la vibration de valence du (C=O) des acides carboxyliques et/ou des esters des xyloles, présents dans les lignines et hémicelluloses [6-8]. Ce pic a complètement disparu dans les spectres de sciure de bois traitées chimiquement (prétraitement à l'acide 50% et prétraitement acide à 80%) en raison de la suppression de la plupart des hémicelluloses (**Figure 02**). De plus, la vibration à 1508 cm^{-1} , attribuée à la déformation (C=C) des cycles aromatiques, de la lignine et les bandes observées à 1317 cm^{-1} et à 1262 cm^{-1} attribuées à la vibration $\nu(\text{C-O})$ des groupements méthoxy de la lignine semblent diminuer dans les spectres des sciures traitées, relativement à l'intensité du massif correspondant à la vibration O-H des structures aromatiques (cellulose et lignine) (**figure 03**). On peut donc admettre que la lignine a été dégradée et que la diminution, voire disparition, des composés carbonyles correspond à l'élimination des hémicelluloses, partielle dans les sciures traitées (prétraitement à l'acide à 20%) à 40%) et totale dans les sciures traitées (prétraitement à l'acide à 50% et à 80%). Cette différence est significative et laisse suggérer que la pré-hydrolyse serait efficace en présence d'acide concentré. Le pic à 1025 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence des liaisons C-O et C-O-C, de la cellulose [4] (**figure 04**).

La région des bandes entre 400 et 894 cm^{-1} caractéristiques du groupement C-H et N-H dans la cellulose [10-11] montrent une nette diminution (**figure 05**). Ils sont observés aussi bien dans le spectre de la sciure non traitée que dans ceux des sciures traitées. De même que la nette diminution d'intensité de la bande d'absorption à 889 cm^{-1} dans le spectre de la sciure de bois traitée chimiquement (prétraitement acide à 50% et prétraitement acide à 80%) montre que notre bois modifié, est moins riche en groupe acétyles ou en acides carboxyliques, et ne contiennent plus d'hémicelluloses.

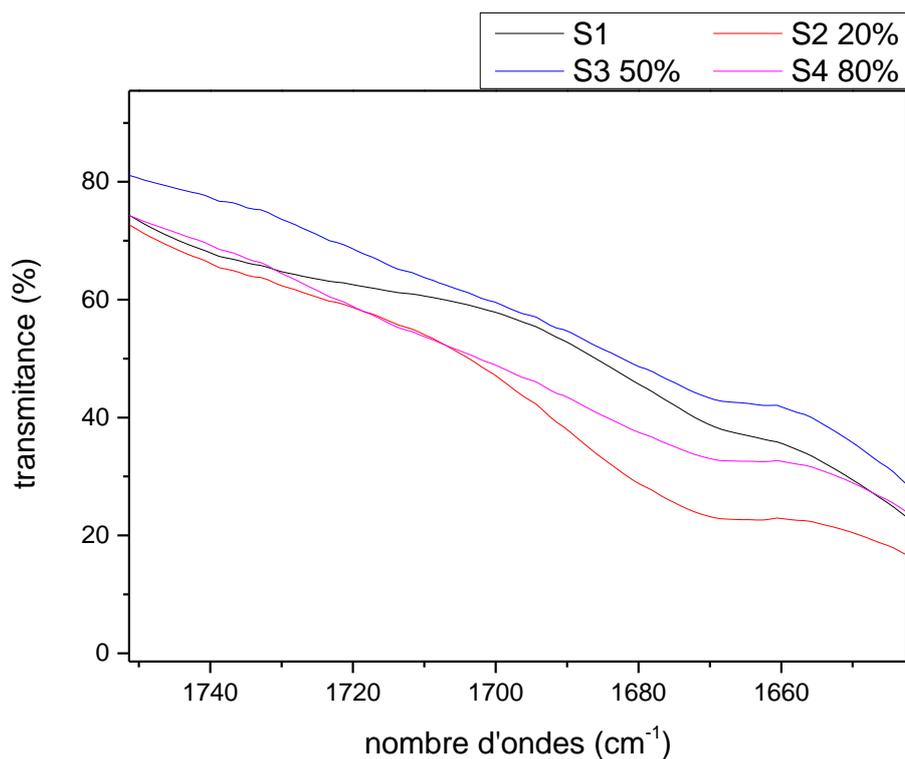


Figure 02. Disparition du groupe C=O des acides carboxyliques et des esters des xylènes dans les lignines et hémicellulose (zoom de la **figure 01**)

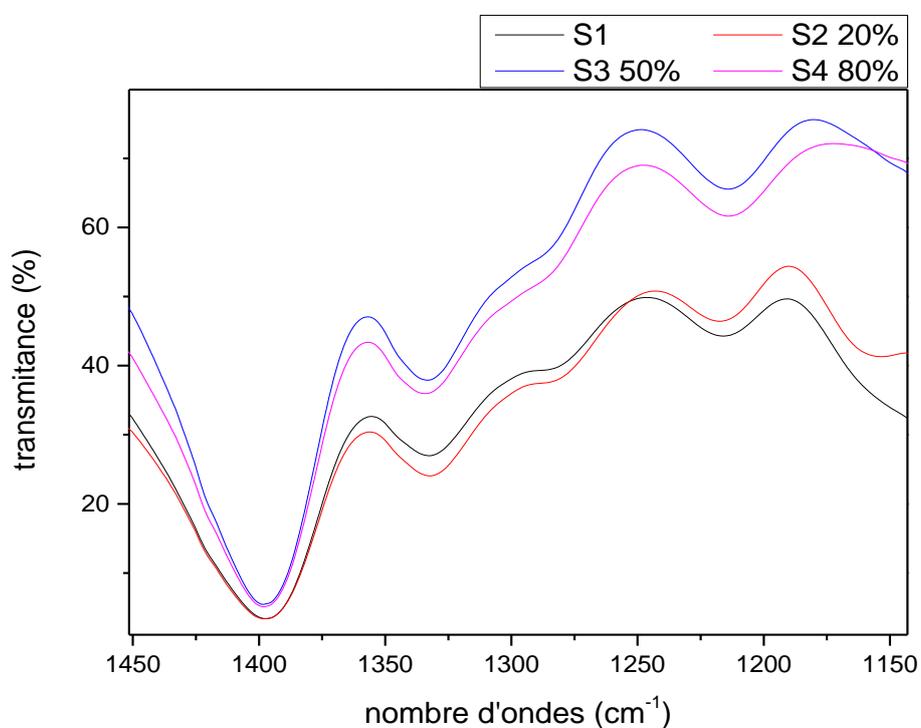


Figure 03. Diminution de l'intensité des vibrations C-O des groupements méthoxy de la lignine (zoom de la **figure 01**)

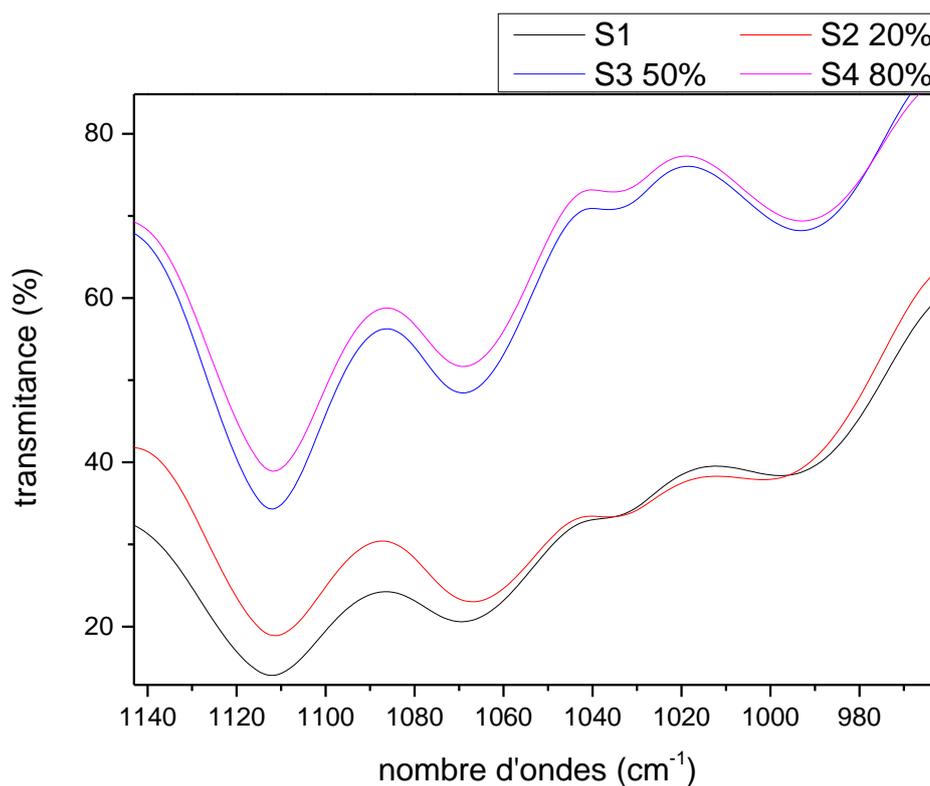


Figure 04. Diminution de l'intensité des vibrations de valence des liaisons C-O et C-O-C de cellulose (zoom de la **figure 01**).

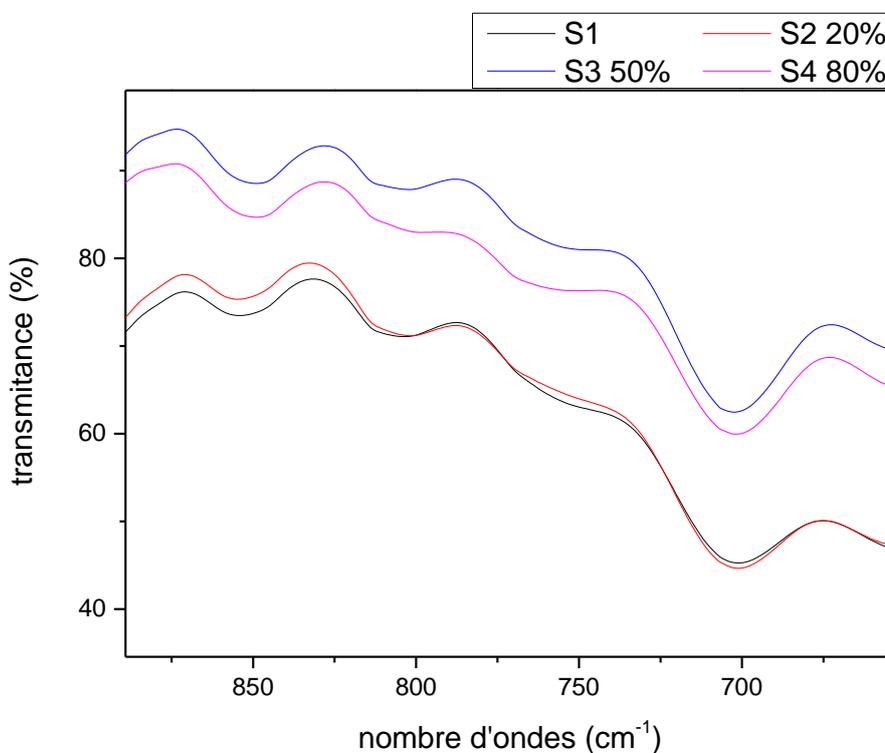
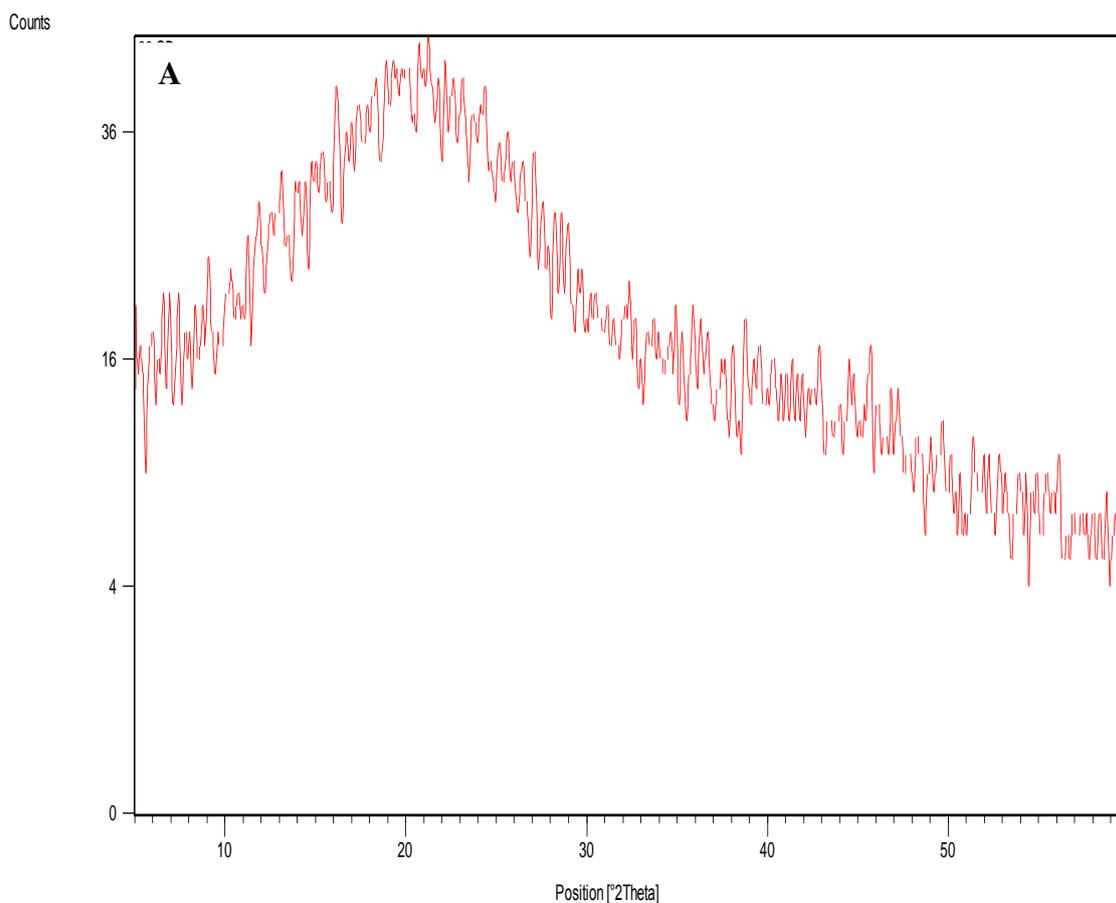


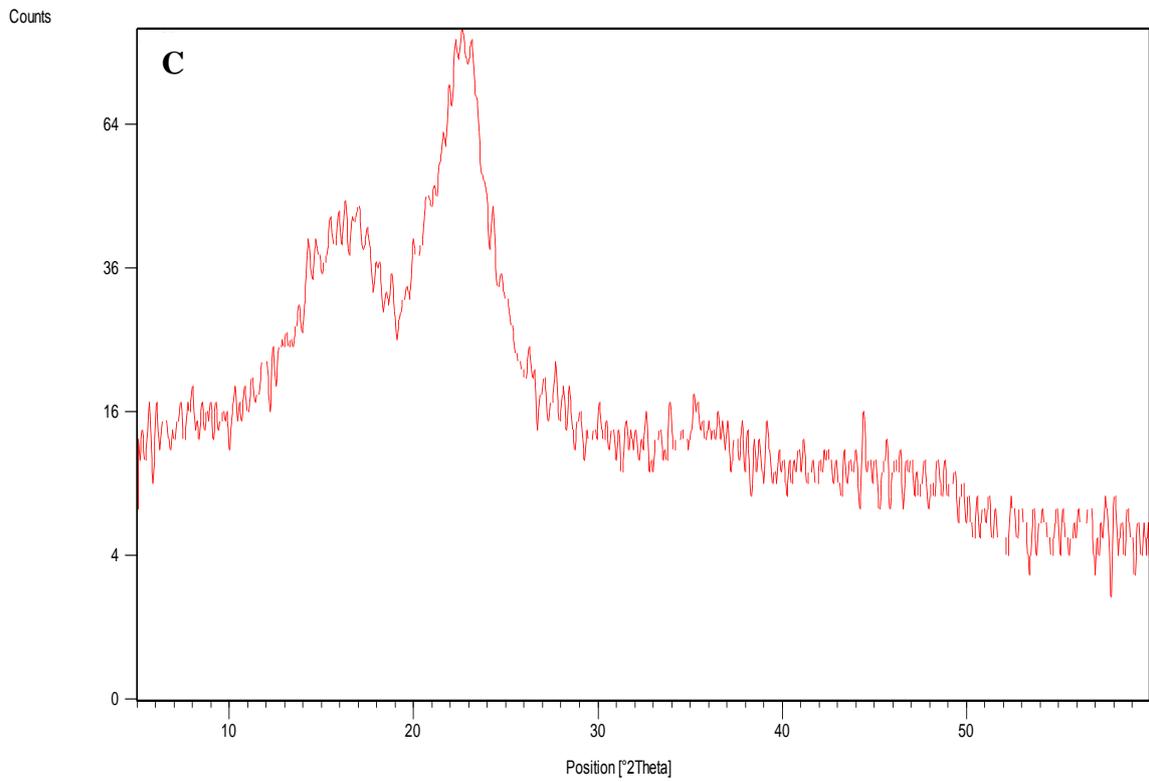
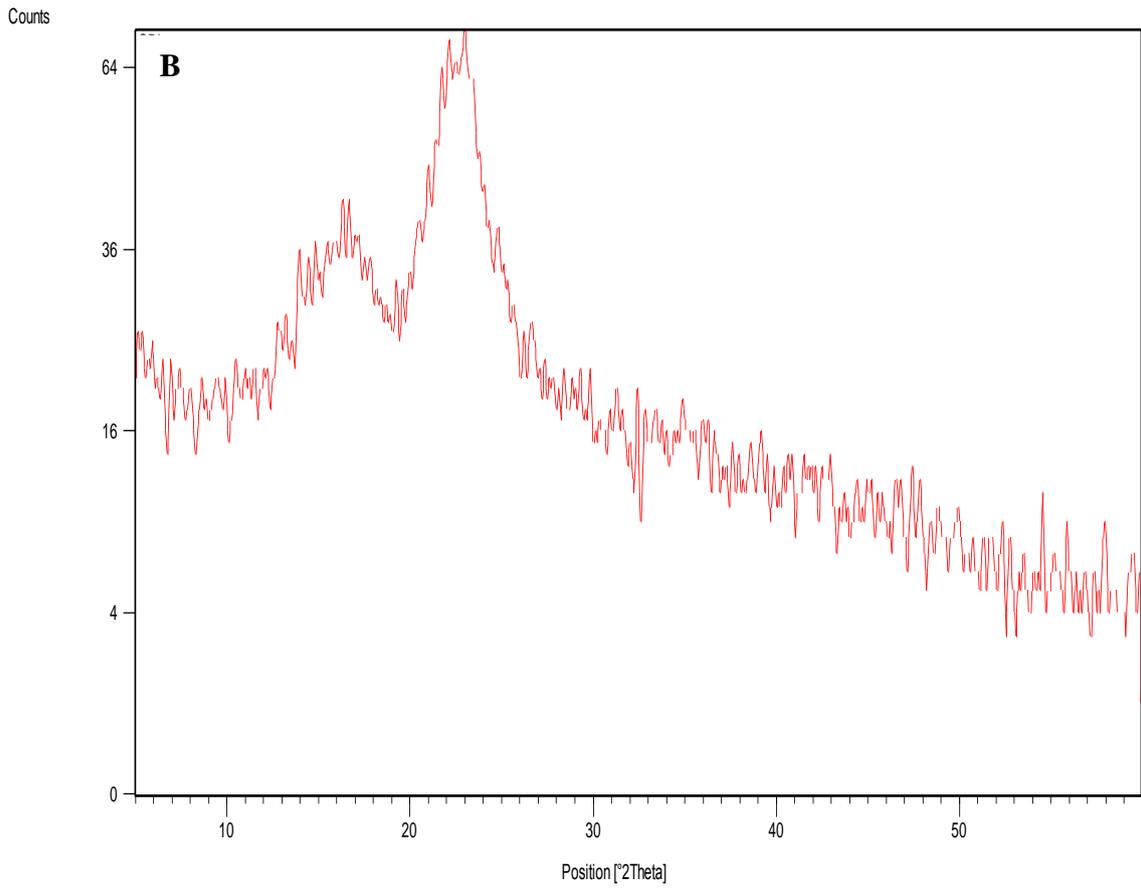
Figure 05. Diminution de la vibration de déformation de la liaison N-H et le groupement C-H (zoom de la **figure 01**).

IV.2 Caractérisation de sciure de bois non traitée et traitée par DRX :

Les courbes de diffraction des rayons X des échantillons de sciure de bois utilisée brute et modifiée sont représentées dans la **figure 06** apparaît que tous les échantillons présentent le modèle en DRX de la cellulose forme caractéristique de la cellulose native des matériaux lignocellulosiques [12-13].

Ces résultats révèlent une augmentation de l'indice de cristallinité suite au traitement chimique appliqué à la sciure de bois qui se traduit par une amélioration de l'ordre de cristallites. Le degré de cristallinité de la cellulose est plus élevé dans les échantillons traités que dans la sciure brute, en raison de la réduction des hémicelluloses au cours du traitement. Ces observations sont conformes à ceux d'Alemdar A et Sain M [11], dont les travaux ont montré que l'indice de cristallinité augmente après les traitements chimiques. Cependant, l'hydrolyse à 50% et 80% a un effet sur l'augmentation de la cristallinité du matériau, plus élevé que celui de l'hydrolyse à 20%. Cette augmentation est reflétée par le pic de 21 à 22 caractéristique de la cellulose





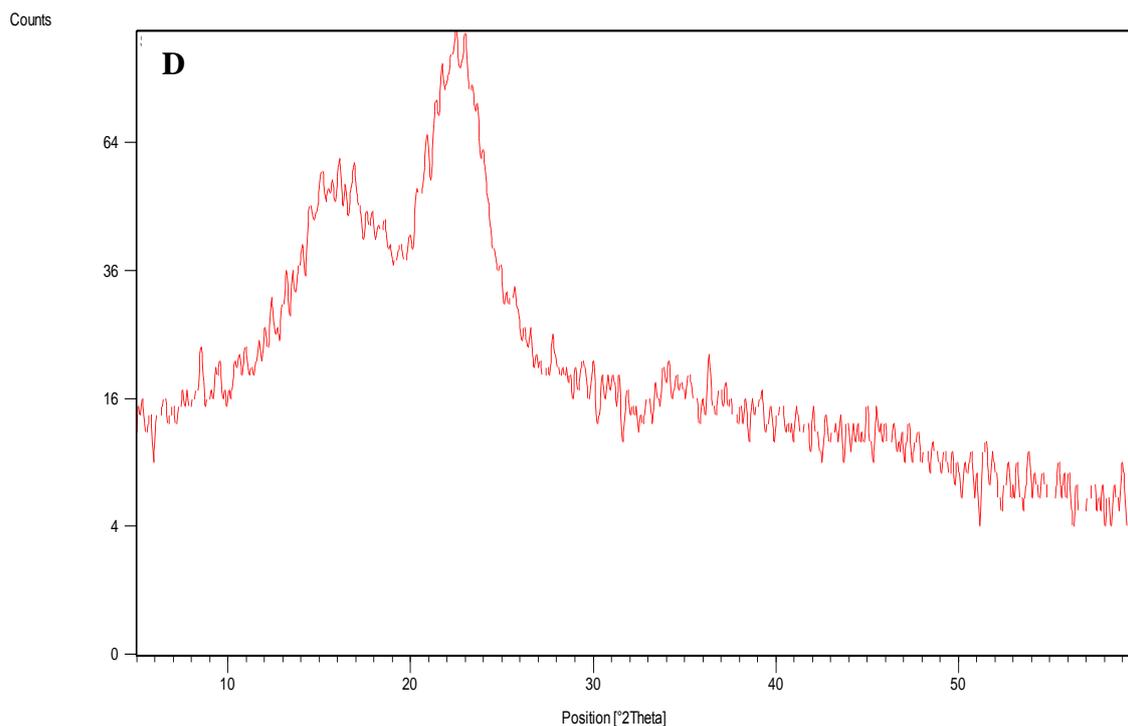


Figure 06. Spectres DRX de sciure de bois non traitée et traitée.

A : SB non traité (brut), **B** : SB 20%, **C** : SB 50%, **D** : SB 80%

IV.3 Tests d'adsorption : étude comparative avec le charbon actif :

L'application du charbon actif en poudre ou en grains dans le domaine de traitement des eaux a commencé à se développer après la seconde guerre mondiale. Utilisé initialement durant la première moitié du siècle pour assurer la décoloration des eaux, le charbon actif a ensuite été employé pour ses propriétés adsorbantes dans le but d'éliminer les substances organiques dissoutes.

Actuellement, il est mis en œuvre dans de très nombreuses stations afin d'affiner la qualité des eaux. Associé de plus en plus souvent à d'autres méthodes de traitement, le charbon actif est utilisé à la fois comme matériau adsorbant et comme support bactérien en vue de l'abaissement de la teneur en matière organique et de l'élimination de la matière organique biodégradable.

L'adsorption sur charbon actif est la technique la plus appropriée et la plus utilisée pour décontaminer des eaux polluées par les produits chimiques. Cependant, son utilisation courante reste freinée par le prix élevé du charbon actif. De nombreux travaux publiés récemment rapportent l'utilisation de produits adsorbants naturels ou de récupération, peu chers. Ces produits sont utilisés en l'état ou après transformation chimique et/ou physique. L'objectif de notre travail, est d'étudier l'adsorption sur la sciure de bois traité tout en comparant le pouvoir adsorptif avec celui du charbon actif.

L'acide acétique et ses vapeurs ou aérosols sont caustiques et peuvent provoquer des brûlures chimiques de la peau, des yeux et des muqueuses respiratoire et digestive.

En milieu professionnel, les principales voies d'exposition sont les voies respiratoire et Cutanée [14].

L'exposition par inhalation à des vapeurs ou des aérosols d'acide acétique provoque immédiatement des signes d'irritation des voies respiratoires. À une concentration de 10 ppm, les vapeurs d'acide acétique sont faiblement irritantes, alors que l'exposition à une concentration atmosphérique de 1000 ppm n'est pas tolérable plus de 3 minutes.

Une étude de mortalité rétrospective dans une cohorte de 1 359 salariés d'une usine de production d'acide acétique et d'anhydride acétique retrouve une augmentation du risque de mortalité par cancer de la prostate, sans effet dose réponse en fonction de la durée d'exposition [15].

IV.3.1 Mesure du temps d'équilibre :

L'étude de la cinétique de l'élimination d'acide acétique par la sciure de bois en milieu aqueux a montré que l'équilibre est atteint au bout de 3 minutes (**Figure 07**). Au-delà de cette durée, la concentration résiduelle en acide acétique reste constante.

Dans les deux cas, l'adsorption rapide des molécules de l'acide acétique est attribuée à l'existence de sites libres pendant les premières minutes, mais au fur et à mesure les sites se saturent et le nombre de sites libres est réduit. Les quantités extraites de l'acide acétique sont beaucoup plus importantes dans le cas du charbon actif que pour la sciure de bois.

Tableau 01. Concentration résiduelle d'acide acétique en fonction du temps pour le bois

Temps(min)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C(Résidu) mmol/l	0,046	0,045	0,040	0,040	0,040	0,040	0,040	0,040	0,040	0,040

Tableau 02. Concentration résiduelle d'acide acétique en fonction du temps pour le charbon actif

Temps(min)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C(Résidu) mmol/l	0,034	0,033	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030

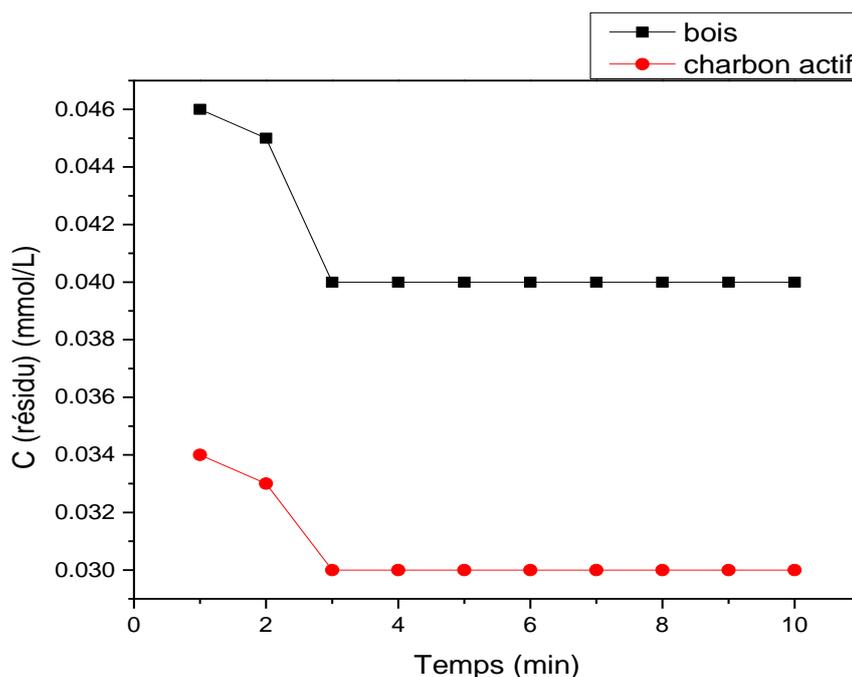


Figure 07. Concentration résiduelle de l'acide acétique en fonction du temps
($C_{\text{acide acétique}} : 0.30 \text{ mol/l}$; $V_{\text{agitation}} : 160 \text{ tr/min}$; $\text{pH}_{\text{milieu}} : 4,9$; $T_{\text{milieu}} : 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

IV.3.2 Effet de la concentration initiale sur l'adsorption :

Il est observé sur la **figure 08** que la rétention de l'acide acétique augmente avec l'augmentation de la concentration initiale pour les deux adsorbants.

L'allure de la courbe présentée dans la **figure 08** présente deux aspects essentiels. Elle est du type 1, elle est linéaire et se termine par un palier de saturation à partir de 0.5 mol/l (solution initiale), où la quantité éliminée de l'acide par la sciure de bois devient constante ($Q_e = 3,12 \text{ mmol/g}$) ($Q_e = 5,6 \text{ mmol/g}$ pour le charbon actif).

Ces résultats nous permettent de conclure que ces valeurs représentent les quantités maximales d'acide acétique qui peuvent être fixées sur un gramme de sciure de bois et un gramme à de charbon actif dans nos conditions opératoires.

Tableau 03. Quantité d'acide acétique adsorbé en fonction de la concentration pour le bois

C (mol/l)	0.02	0.04	0.05	0.1	0.2	0.4	0.5	0.7
Q_e (mmol/g)	0.48	0.64	0.8	1.2	2.72	2.83	3.12	3.36

Tableau 04. Quantité d'acide acétique adsorbé en fonction de la concentration pour le charbon actif

C (mol/l)	0.02	0.04	0.05	0.1	0.2	0.4	0.5	0.7
Q_e (mmol/g)	0.82	1.2	1.28	2.72	3.52	4.7	5.6	5.6

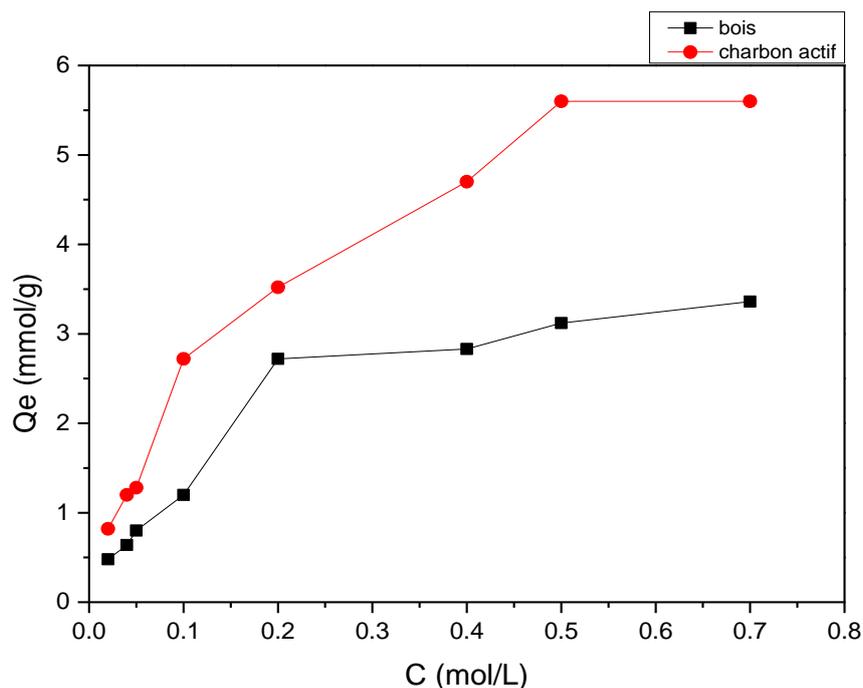


Figure 08.Quantité adsorbée d’acide acétique Q_e en fonction de la concentration initiale

C_e ($V_{agitation} : 160 \text{ tr/min}$; $pH_{milieu} : 4-4,4$; $T_{milieu} : 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $M_{sciure} : 1 \text{ g}$; $M_{charbon\ actif} : 1 \text{ g}$)

IV.3.3.Modélisation du phénomène d’adsorption :

Afin de déterminer la capacité théorique maximale et définir le modèle, auquel obéit cette sorption, nous avons appliqué aux données expérimentales mesurées les équations des deux modèles, Freundlich et l’application des équations de Langmuir 1^{ère} version, de Langmuir 2^{ème} version dont les équations sont réunies dans le tableau suivant :

Tableau 05. Les équations des modèles de Freundlich et de Langmuir

Freundlich		Langmuir		
Modèle	L’équation linéarisée	Modèle	L’équation Linéarisée version 1	L’équation Linéarisée version 2
$q_e = \frac{x}{m} = k \cdot C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log k + \frac{1}{n}$	$q_e = \frac{b \cdot q_e \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{q_{max} b_1}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m b_2} * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$

L’application des équations précédentes sur les résultats des essais obtenus sont présentées sur les **Figures 09, 10 et 11** et **Tableaux 06, 07 et 08.**

Les paramètres de ces trois équations sont rapportés dans **Tableau.06, Tableau.07 et Tableau.08.** Selon les résultats obtenus, l’équation de Langmuir 1^{ère} version est la plus adaptée à cette sorption que celle de Freundlich et Langmuir 2^{ème} version.

Ce constat est démontré, d'une part par les valeurs des coefficients de régression et les valeurs des capacités maximales théoriques qui sont meilleures pour l'équation de Langmuir 1ère version (**Tableau.06, 07 et 08**). D'autre part, ce constat est vérifié par l'allure des courbes présentant l'isotherme de sorption, où nous constatons la présence d'un long plateau indiquant une faible formation des multicouches [11-13].

Par contre, l'adsorption de l'acide acétique sur le charbon actif suit le modèle de Freundlich.

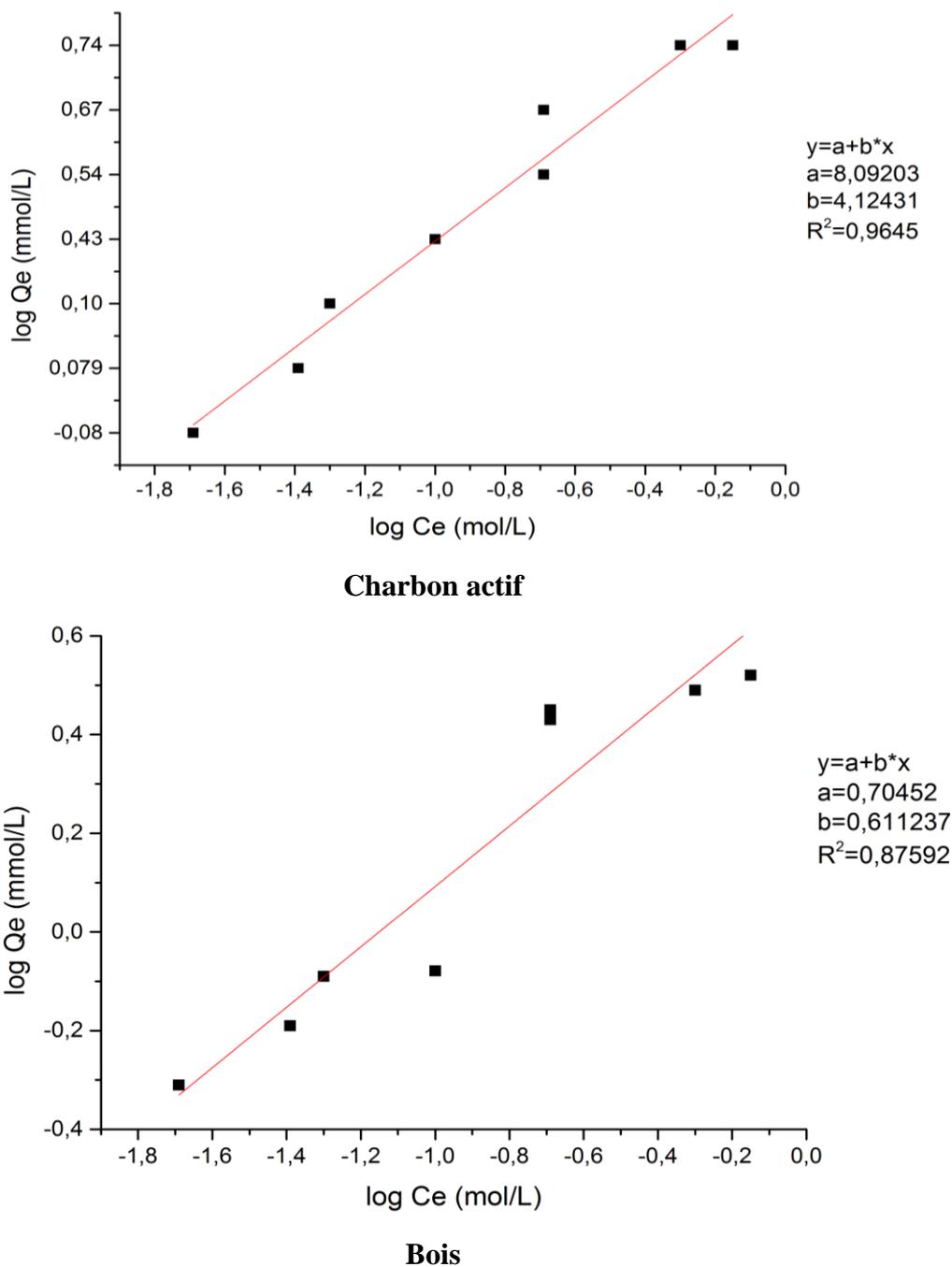
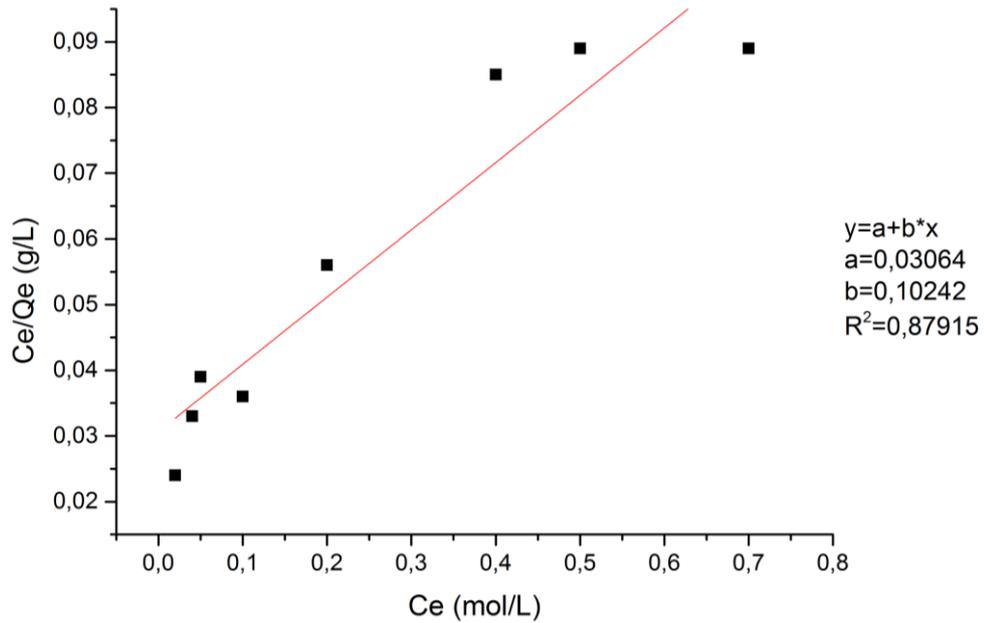


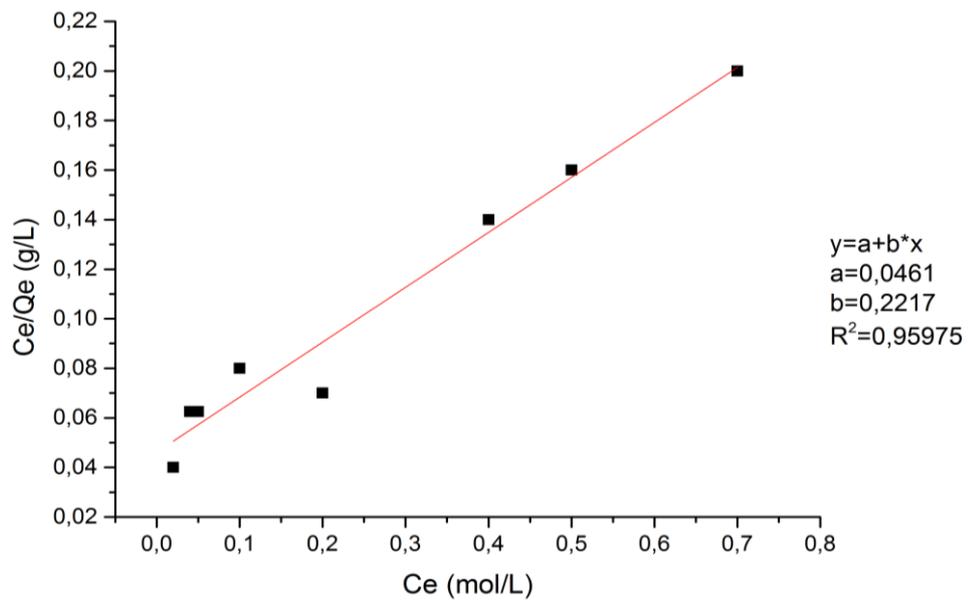
Figure 09. Application du modèle de Freundlich pour la sorption de l'acide acétique pour le charbon actif et le bois traité.

Tableau 06. Paramètres du modèle Freundlich pour la sorption d de l'acide acétique pour le charbon actif et le bois traité.

	K	n	R ²
Charbon actif	1.0731	9.763718	0.9645
Bois	5.064	1.636	0.87592



Charbon actif

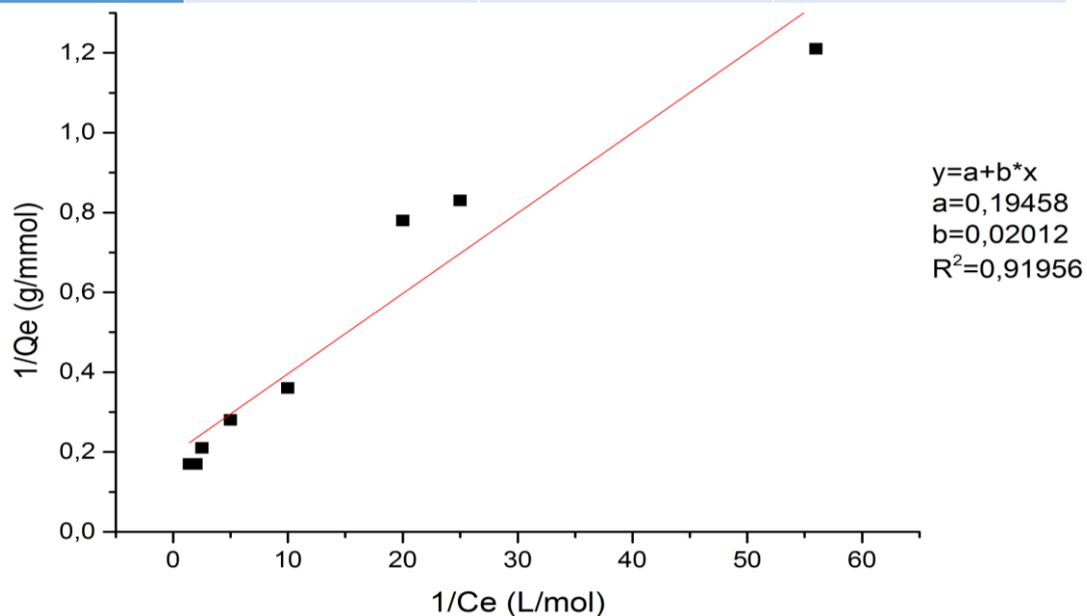


Bois

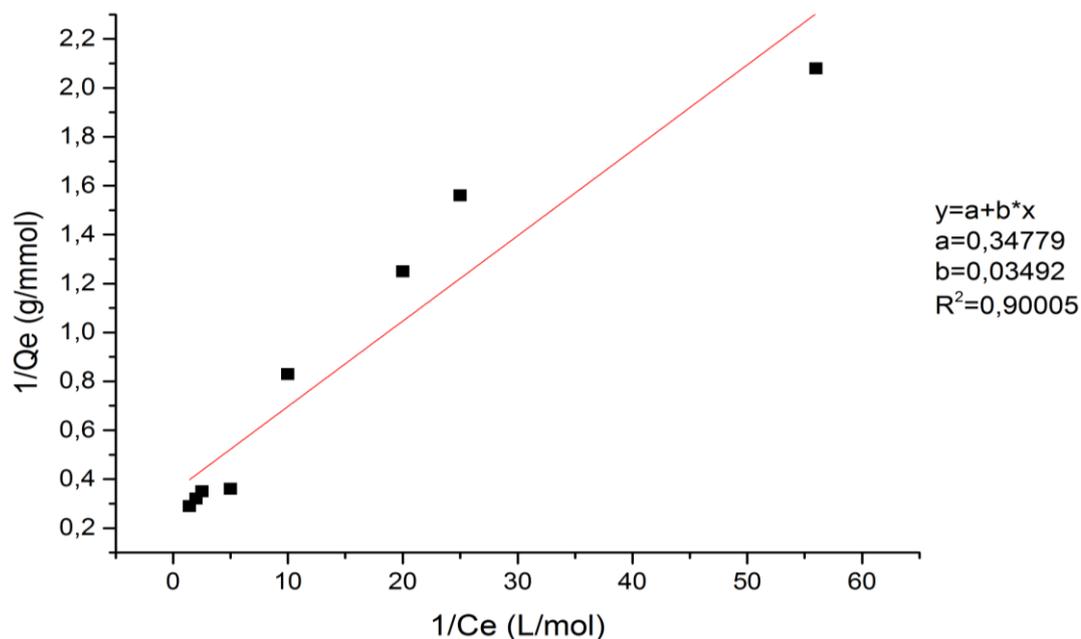
Figure 10. Présentation du modèle de Langmuir 1ère version pour la sorption de l'acide acétique pour le charbon actif et le bois traité.

Tableau 07. Paramètres du modèle Langmuir, 1^{ère} version pour la sorption de l'acide acétique pour le charbon actif et le bois traité.

	Q_{max}	b_1	R^2
Charbon actif	9.7637	3.342689	0.87915
Bois	4.5105999	4.80911	0.95975



Charbon actif



Bois

Figure 11. Présentation du modèle de Langmuir 2^{ème} version pour la sorption de l'acide acétique pour le charbon actif et le bois traité.

Tableau 08. Paramètres du modèle Langmuir, 2^{ème} version pour la sorption de l'acide acétique pour le charbon actif et le bois traité.

	Q_{\max}	b_2	R^2
Charbon actif	5.139274	9.67097	0.91956
Bois	2.875	9.965349	0.90005

Les résultats des essais montrent qu'un gramme de sciure de bois activé peut fixer 12 mmol/g d'acide acétique selon le modèle de Langmuir, 1^{er} version, alors que le charbon actif suit le modèle de Freundlich.

Ces résultats laissent à supposer que La sorption de l'acide acétique par sciure de bois se réalise sur monocouches du fait qu'elle obéit au modèle de Langmuir.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L.Tolvaj, O. Faix, *Holzforschung*. 49(5) 397-404 (1995).
- [2] J.Zhang, D.P.Kamdem, *Holzforsch*. 54 119–122 (2000).
- [3] K.K.Pandey, A.J.Pitman, *International Biodeterioration & Biodegradation*. 52 151-160(2003)
- [4] A.Elabet, Thèse de doctorat de l'Université Mohammed V– Agdal, Rabat, Maroc (2007)
- [5] S.S.Brum, De Oliveira L. C. A., Bianchi M. L., Guerreiro M. C., De Oliveira L. K., Carvalho Kele T. G., *Polímeros*, 22(5) 447-452(2012)
- [6] A.Part , UK, 585-590(2003).
- [7] K. H .Meyer., *Chem. Ber.* 70 266(1937).
- [8] A. C. O'Sullivan., *Cellulose*. 4(3) 173–207(1997).
- [9] M Sain., S. Panthapulakkal *Bioprocess* 23(1) 1–8 (2006).
- [10] A.K. Rana, R.K.Basak .B.C.Mitra , M. Lawther ,A.N. Banerjee , *J. ApplPolym Sci.* 64(8) 1517–1523(1997).
- [11] A.Alemdar ,M.Sain , *Bioresour Technol.* 99 1664-71(2008).
- [12] L.Segal ,J.J.Creely , A.E.Martin , C.M.Conrad , *Textile Research Journal*. 29 786-794(1959).
- [13] N.E.Marcovich ,M.M.Reboredo , M.I.Aranguren , *J. Appl. Polym. Sci.* 61(1) 119-124(1996).
- [14] S.Kivity,E.Fireman,Y.Lerman, Late asthmatic response to inhaled glacial acetic.Thorax, 49,727-728 , 1994.
- [15] MD.Whorton, J Amsel, J Mandel,Cohrt mortality study of prostate cancer among chemical workers. *Am. J. Ind. Med.*, 33, 293-296. 1998.



Conclusion

CONCLUSION

La modification chimique du matériau cellulosique à base de sciure de bois (Mélange de bois rouge et bois dur), a permis d'éliminer les hémicelluloses et d'améliorer l'ordre des cristallites dans la microstructure du matériau, qui se traduit par un réarrangement des trachéides longitudinales en structure uniforme poreuse et de disposition étagée, ce qui a favorisé une augmentation de la cristallinité. Cet effet sur la microstructure du matériau modifié est d'autant plus élevé que la concentration, de l'acide utilisé dans la pré-hydrolyse, est plus forte. Nous pouvons conclure que la sciure de bois ainsi modifiée, peut être valorisée et trouver une application potentielle d'adsorption dans le domaine de la dépollution des eaux usées.

Cette étude a montré l'efficacité de la sciure de bois étudiée, dans la rétention de l'acide acétique. Son plus grand potentiel d'adsorption la rend apte d'être utilisée pour éliminer d'autres familles d'acides organiques néfastes.

Son abondance naturelle avec des prix négligeables diminue les coûts du processus d'élimination et offre l'avantage à ce matériau d'être testé à l'échelle industrielle pour le traitement de polluants organiques persistants et toxiques issus des rejets de l'industrie.

Résumé : Les résidus lignocellulosiques peuvent être valorisés dans le traitement des eaux usées comme adsorbants propres, naturels et à faible coût. Dans la présente étude, notre démarche consiste à développer la préparation et la caractérisation par des méthodes physicochimiques, d'un matériau adsorbant, à partir de sciures de mélange de bois rouge et dur. La préparation du matériau adsorbant comporte le tamisage de la sciure de bois, l'extraction des extractibles, un prétraitement à l'acide sulfurique H₂SO₄ (à 10% à 40% et à 60%) comme agent d'activation, suivi d'un traitement chimique à l'urée par réaction de greffage. La modification chimique, qui sert à améliorer la capacité d'adsorption du matériau, est vérifiée à l'aide de moyens d'analyse : l'Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) et la Diffraction des Rayons X (DRX) (Indice de cristallinité). La modification chimique du matériau lignocellulosique a induit une élimination des hémicelluloses, qui s'est traduite par l'apparition d'une nouvelle microstructure, particulièrement dans le cas de la pré-hydrolyse acide à 50% et à 80%, en faveur d'accroître sa capacité potentielle d'adsorption.

Mots clés : Sciure de bois, capacité d'adsorption, activation chimique, caractérisation.

Abstract: The lignocellulosic residues can be valorized in the wastewater treatment, as clean, natural and low-cost adsorbents. In this study, our approach consists of developing the preparation and characterization by physicochemical methods, of an adsorbent material from wood sawdust. The preparation of the adsorbent material involves sieving sawdust, the extraction of extractable parts, a pretreatment with sulfuric acid H₂SO₄ (10%, 40% and 60%) as activation agent, followed by a chemical treatment using urea by grafting reaction. The chemical modification, serving to improve the adsorption capacity of the material is checked with using means of analysis: Infra-Red Fourier Transform (FTIR) and X-ray diffraction (XRD) (crystallinity index) method. The chemical modification of lignocellulosic material has induced the elimination of hemicelluloses, which resulted a new microstructure, particularly in the case of the acid pre-hydrolysis to 50% and 80%, in favor of increasing its potential adsorption capacity.

Keywords: Wood sawdust, adsorption capacity, chemical activation, characterization