

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Ecole Nationale Supérieur Polytechnique d'Alger



Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

**Mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme
d'ingénieur d'état en génie des procédés
Option Environnement**

Thème..

**Contribution à l'étude de l'adsorption du cuivre et d'un colorant
organique sur la lignine extraite à partir de l'Alfa**

**Présenté par :
BENAMOR Imane**

Sous la direction de : Mme S.AROUA

Présentée et soutenue publiquement le 21/06/2016

Composition du Jury :

Président :	A.CHERGUI	Professeur (ENP)
Encadreur :	S.AROUA	MCB (ENP)
Examineurs :	L.DIDAOUI	Professeur (ENP)
	A.LOUNIS	Professeur (LSGM, USTHB)

Promotion juin 2016

Ecole National Polytechnique (ENP)
10, Avenue Hassen Badi, BP.182, 16200 El-Harrach, Alger, Algérie
www.enp.edu.dz

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Ecole Nationale Supérieur Polytechnique d'Alger



Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

**Mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme
d'ingénieur d'état en génie des procédés
Option Environnement**

Thème..

**Contribution à l'étude de l'adsorption du cuivre et d'un colorant
organique sur la lignine extraite à partir de l'Alfa**

**Présenté par :
BENAMOR Imane**

Sous la direction de : Mme S.AROUA

Présentée et soutenue publiquement le 21/06/2016

Composition du Jury :

Président :	A.CHERGUI	Professeur (ENP)
Encadreur :	S.AROUA	MCB (ENP)
Examineurs :	L.DIDAOUI	Professeur (ENP)
	A.LOUNIS	Professeur (LSGM, USTHB)

ENP 2016

Ecole National Polytechnique (ENP)
10, Avenue HassenBadi, BP.182, 16200 El-Harrach, Alger, Algérie
www.enp.edu.dz

ملخص

تهدف هذه الأطروحة إلى تقييم و دراسة و نمذجة عملية ادمصاص النحاس والكريستال البنفسجي على اللجنين المستخرجة من الحلفاء. أظهرت الدراسة الفيزيائية الكيمائية لهذه المادة أنها تتميز بشكل وحجم جسيمات غير متجانس مع تنوع في المجموعة الوظيفية السطحية. وقد تم إجراء سلسلة من التجارب لدراسة تأثير بعض العوامل التجريبية مثل درجة الحموضة، ووقت الاتصال على قدرة ادمصاص. أظهرت الدراسة الحركية لكل من النحاس و الصبغ ان الإدمصاص يكون لحظي ووفق نموذج الدرجة الثانية بالنسبة للنحاس. كما بينت النتائج أن توازنات الإدمصاص توافق نموذج لنجموير, و أن ظاهرة الانتشار داخل-الجزئي وفق معادلة ويبير مورس تحدث فقط في حالة ادمصاص النحاس. أما إدمصاص الكريستال البنفسجي فيمكن نمذجته وفق كلا النموذجين لنجموير و فراندلتش. وقد استنتج أن سطح الإدمصاص غير متجانسة مع مواقع تثبت طاقة مختلفة.

كلمات مفتاحية: إدمصاص، المعادن الثقيلة، النحاس، الكريستال البنفسجي، اللجنين، الحلفاء.

Abstract

The aim of this manuscript is to study the adsorption of copper and crystal violet on soda lignin extracted from the Alfa. Its characterization showed a heterogeneous morphology and particle size with a variety of functional group at the surface. The kinetics of adsorption on the two pollutants is almost instantaneous. Linear regressions showed that the kinetic of copper is controlled by the pseudo second order model. The adsorption isotherms of copper are described satisfactorily by the mathematical model of Langmuir. The diffusion phenomenon is described by Morris and Weber equation but is not the limiting step. The adsorption of crystal violet is described by both models Langmuir and Freundlich. It was inferred that the surface of the adsorbent is heterogeneous with different attachment sites of energy.

Keywords: Adsorption, Heavy metals, copper, Crystal violet, Soda-lignin, Alfa.

Résumé

Ce mémoire a pour objet d'étudier l'adsorption du cuivre et du violet cristallisé sur la soda-lignine extraite à partir de l'Alfa. Sa caractérisation montre une morphologie et granulométrie hétérogènes avec une variété de groupement fonctionnel à la surface. La cinétique de l'adsorption sur les deux polluants est presque instantanée. Les régressions linéaires ont montré que la cinétique du cuivre est contrôlée par le modèle du pseudo deuxième ordre. Les isothermes d'adsorptions étudiées dans le cas du cuivre sont décrites de manière satisfaisante par le modèle mathématique de Langmuir. Le phénomène de diffusion est décrit par l'équation de Morris et Weber mais ne constitue pas l'étape limitante. L'adsorption du violet cristallisé est décrite par les deux modèles de Langmuir et Freundlich. Et il a été déduit que la surface de l'adsorbant est hétérogène avec des sites d'énergies de fixation différentes.

Mots clés : Adsorption, Métaux lourds, Cuivre, Violet cristallisé, Soda-lignine, Alfa.

Dédicace

À mon père

À ma mère

À tous qui m'ont aidé de près ou de loin



Remerciement

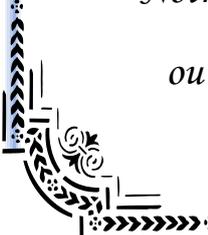


*Je remercie notre Dieu le tout Miséricordieux pour ses grâces à mon endroit,
qui m'ont fortifiées dans la persévérance pour mener à bien
ce modeste travail.*

*Je remercie infiniment mes chers parents de m'avoir offert tout
ce dont j'ai besoin pour être toujours à la hauteur et réussir dans ma vie.*

*Je remercie vivement Mme Sadjia.AROUA, qui avec sa disponibilité
son savoir-faire, ses conseils, son guide, sa patience et tolérance
et sa gentillesse,
elle m'a permis de réaliser ce projet dans les meilleures
conditions.*

*Nous remercions vivement les membres du jury qui nous ont fait le
grand honneur pour la lecture de ce modeste mémoire et aussi d'avoir
accepté de juger notre travail.*



*Notre reconnaissance s'adresse à toutes les personnes qui, de près
ou de loin, ont généreusement contribué à l'élaboration de ce
mémoire.*



Sommaire

ملخص

Abstract

Résumé

Dédicace

Remerciement

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des Figures

Liste des abréviations

Introduction générale 13

Références bibliographiques.....15

Partie bibliographique

**CHAPITRE 01 :Pollution les eaux par les métaux lourds
et les colorants 05.....18**

1.1 Introduction 19

1.2 Les métaux lourds et l'environnement 19

1.2.1 Source d'émission.....20

1.2.1.1 Les sources agricoles.....20

1.2.1.2 Les sources industrielles.....20

1.2.1.3 Les roches.....20

1.2.2 Les rejets des métaux lourds dans l'eau.....21

1.2.3 Le cuivre.....22

1.2.3.1 Origine des contaminations.....23

1.2.3.2 Propriétés chimiques.....23

1.2.3.3 Effet du cuivre sur l'homme et l'environnement...24

1.2.4 Hydrolyse des métaux.....24

1.2.5 Procédés d'élimination des métaux lourds.....26

1.2.5.1 Electrolyse.....26

1.2.5.2 Précipitation.....27

1.2.5.3 Echange d'ion.....27

1.2.5.4 Adsorption.....	28
1.2.5.5 Osmose inverse.....	28
1.2.5.6 Electrodialyse.....	28
1.2.5.7 Procédés biologiques.....	28
1.3 La pollution des eaux par les colorants.....	29
1.3.1 L'origine de matières colorantes.....	29
1.3.2 La toxicité des colorants.....	29
1.3.3 L'utilisation des colorants.....	20
1.3.4 Le violet cristallisé.....	20
Références bibliographiques.....	31

CHAPITRE 02 : Généralités sur l'adsorption.....33

2.1 Introduction	34
2.2 Description générale de l'adsorption.....	34
2.3 Types d'adsorption.....	35
2.3.1 Adsorption physique.....	35
2.3.2 Adsorption chimique.....	36
2.4 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	37
2.4.1 La température.....	37
2.4.2 Le Potentiel d'hydrogène.....	37
2.4.3 Les propriétés caractérisant l'adsorbat.....	37
2.4.4 Les propriétés caractérisant l'adsorbant.....	37
2.5 La cinétique d'adsorption.....	38
2.5.1 Les modèles cinétiques d'adsorption.....	39
2.5.1.1 Modèle cinétique pseudo premier ordre.....	39
2.5.1.2 Modèle cinétique pseudo deuxième ordre.....	39
2.5.1.3 Modèle de Weber et Morris.....	40
2.6 L'isotherme d'adsorption.....	40
2.6.1 Classification des isothermes d'adsorption.....	42
2.6.2. Modèles d'isotherme d'adsorption.....	44
2.6.2.1. Modèle de Langmuir.....	44
2.6.2.2 Modèle de Freundlich.....	45
2.7 Régénération de l'adsorbant.....	46
2.8 Utilisations de l'adsorption.....	46
2.9 Les adsorbant.....	47
2.9.1 Charbons actifs.....	47
2.9.3 Les zéolithes.....	49
2.9.4 Adsorbants minéraux.....	49
2.9.5 Adsorbants organiques.....	49
2.10 Les biosorbants.....	49
Références bibliographiques.....	51

CHAPITRE 03 : La Lignine extraite à partir de l'Alfa.....53

3.1 Introduction.....	54
3.2 Généralités sur l'alfa.....	55
3.3 La lignine	56
3.3.1 Généralités.....	56
3.3.1 Structure moléculaire de la lignine.....	57
3.3.2 Complexe lignine-carbohydrates.....	59
3.3.3 Rôle de la lignine.....	61
3.3.4 Méthodes d'extraction de la lignine.....	61
3.3.4.1 Procédé Kraft : procédé alcalin.....	61
3.3.4.2 Extraction de la soda-lignine de la liqueur noire..	63
3.3.5 Propriétés et valorisation de la lignine.....	64
Références bibliographiques.....	66

Partie Expérimentale

CHAPITRE 04 : :Matériels et méthodes.....68

4.1 Introduction.....	69
4.2 Produits utilisés.....	69
4.3 Matériels utilisés.....	69
4.3.1 Matériels utilisés pour la préparation et la caractérisation de la lignine.....	69
4.3.1.1 Analyse de la soda-lignine par spectroscopie IR-TF.....	69
4.3.1.2 Analyse de la soda-lignine par spectroscopie UV/visible.....	69
4.3.1.3 Analyse de la soda-lignine par microscopie électronique à balayage (MEB) et EDX.....	69
4.3.1.4 L'étuve.....	70
4.3.2 matériel utilisé pour l'étude de l'adsorption.....	70
4.3.2.1 pH mètre.....	70
4.3.2.2 La spectrophotométrie d'absorption UV visible..	70
4.4 Méthodes expérimentaux.....	72
4.4.1 Extraction de la lignine à partir de l'alfa.....	72
4.4.1.1 Cuisson alcaline.....	72
4.4.1.2 Précipitation par acidification.....	73
4.4.1.3 Lavage.....	73
4.4.1.4 Séchage.....	74
4.4.1.5 Broyage.....	74
4.4.2 Préparation des solutions.....	74
4.4.3 Etalonnage.....	75
4.4.4 Influence du pH sur l'adsorption du cuivre.....	75
4.4.5 Processus d'étude cinétique.....	75
4.4.5.1 Cinétique du cuivre.....	75

4.4.5.2 Cinétique du violet cristallisé.....	75
4.4.6 Processus d'adsorption.....	75
4.4.6.1 Adsorption du cuivre.....	75
4.3.6.2 Adsorption du violet cristallisé.....	76
4.3.7 La régénération de la lignine.....	76
CHAPITRE 04 : Résultats et discussions.....	77
5.1 Introduction.....	78
5.2 Caractérisation de la soda-lignine	78
5.2.1 Caractérisation de la liqueur noire.....	78
5.2.2 Caractérisation de la soda-lignine.....	79
5.2.2.1 Analyse IR-TF.....	79
5.2.2.2 Analyse par spectroscopie UV/visible.....	81
5.2.2.3 Analyse par microscopie électronique à balayage(MEB) et analyse élémentaire (EDX)..	81
5.2.3 Conclusion.....	82
5.3 L'adsorption sur la lignine	83
5.3.1 Adsorption du cuivre sur la lignine.....	83
5.3.1.1 L'effet des paramètres physico chimiques.....	83
5.3.1.2 Isotherme d'adsorption.....	88
5.3.1.3 Application des modèles d'isotherme.....	88
5.3.1.4 Validation des modèles cinétiques.....	90
5.3.2 Adsorption du violet cristallisé sur la lignine.....	93
5.3.2.1 : Effet des paramètres physico chimiques.....	94
5.3.2.2: Isotherme d'adsorption.....	97
5.3.2.3: Validation des modèles cinétiques.....	99
5.4 La régénération de la lignine.....	99
5.5 Conclusion.....	99
Références bibliographiques.....	100
Conclusion générale	101
ANNEXE.....	104

La liste des tableaux

Tableau n°	Titre	Page
Tableau 1.01	Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement.	21
Tableau 1.02	Normes de rejet d'effluent en Algérie.	22
Tableau 1.03	Propriétés chimiques du cuivre.	23
Tableau 2.01	Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	36
Tableau 2.02	Principales caractéristiques du charbon activé.	48
Tableau 3.01	La répartition territoriale de la plante alfa.	56
Tableau 5.01	Caractérisation de la liqueur noire.	78
Tableau 5.02	pics du spectre IR-TF assignés à la lignine.	80
Tableau 5.03	analyse élémentaire EDX de la soda-lignine.	82
Tableau 5.04	Paramètres des modèles d'isothermes étudiés pour le cuivre.	90
Tableau 5.05	Paramètres des modèles cinétiques étudiés pour le cuivre.	92
Tableau 5.06	Paramètres des modèles d'isothermes étudiés pour le violet cristallisé.	98
Tableaux 01	Résultats des modèles de la cinétique du cuivre.	106
Tableaux 02	Résultats des modèles de l'isotherme du cuivre.	106
Tableaux 03	Résultats des modèles de la cinétique du violet cristallisé.	107
Tableaux 04	Résultats des modèles de l'isotherme du violet cristallisé.	107
Tableaux 05	Résultats de l'adsorption du cuivre après régénération de la lignine	107

La liste des figures

Figure n°	Titre	Page
Figure 1.01	Courbe de distribution de plusieurs espèces Cu^{2+} hydroxylées en fonction du pH ;	26
Figure 2.01	Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant.	35
Figure 2.02	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.	39
Figure 2.03	Classification des isothermes d'adsorption selon Giles <i>et al.</i> .	43
Figure 2.04	Modèle d'adsorption de Langmuir.	45
Figure 2.05	Modèle d'adsorption de multicouche.	46
Figure 3.01	les trois composants majeurs de la biomasse.	54
Figure 3.02	Composition typique de la biomasse lignocellulosique.	55
Figure 3.03	La plante de stipa tencissima.	55
Figure 3.04	Structure des monolignols et unités phénylpropanes.	57
Figure 3.05	Liaisons éther présentes dans les molécules de lignine.	58
Figure 3.06	Liaisons carbone-carbone présentes dans les molécules de lignine.	58
Figure 3.07	Structure de la lignine d'épicéa proposée par Adler (1977).	59
Figure 3.08	Liaisons possibles entre la lignine et l'hémicellulose.	60
Figure 3.09	Réactions de délignification : (a) Hydrolyse basique des fonctions éthers et (b) réaction de saponification des liaisons esters.	62
Figure 3.10	Réaction nette dans la dépolymérisation de la lignine par SH- (Ar=aryl, R=alkyl groups).	62
Figure 3.11	La réaction de la dépolymérisation de la lignine par la soude.	63
Figure 3.12	la réaction de protonation de la lignine	64
Figure 4.01	pH mètre.	70
Figure 4.02	La loi de Beer Lambert.	71
Figure 4.03	La liqueur noire.	72
Figure 4.04	la liqueur noire après ajout de l'acide sulfurique.	73

Figure 4.05	La soda-lignine avant séchage.	74
Figure 5.01	spectre IR-TF de la soda-lignine.	79
Figure 5.02	Analyse par spectroscopie UV/visible de la soda-lignine.	81
Figure 5.03	Micrographies MEB de la soda-lignine.	82
Figure 5.04	Quantité de cuivre adsorbée sur la lignine en fonction du temps : Cint=0.05M, T= 23±0.5 °C, m lig = 0.5g, pH = 4.6.	84
Figure 5.05	L'effet du pH initial sur l'adsorption du Cu (II) sur la lignine Conditions : [cu2+] =0.05M (3.175 g/L), mlig =0.5g, T=23±2 C°, ta=40 min.	85
Figure 5.06	Effet de la concentration initiale sur l'élimination de Cu (II) par la lignine : T= 23±0.5 °C, , m lig = 0.5g, pH = 4.6,ta=40 min.	86
Figure 5.07	Effet de la concentration initiale sur le rendement de la rétention de Cu (II) par la lignine : T= 23±0.5 °C, m lig = 0.5g pH = 4.6, ta=40 min.	87
Figure 5.08	Isotherme d'adsorption du cuivre sur la lignine, T= 23±0.5 °C, m lig = 0.5g, pH = 4.6,ta=40 min.	88
Figure 5.09	Linéarisation des isothermes d'adsorption de Cu(II) sur la lignine selon les 2 modèles.	89
Figure 5.10	Linéarisation de la cinétique du premier ordre de la rétention du cuivre par la lignine :cint=0.5M,T= 23±0.5 °C, m lig = 0.5g, pH = 4.6,ta=40 min.	90
Figure 5.11	Linéarisation de la cinétique du seconde ordre de la rétention du cuivre par la lignine : T= 23±0.5 °C, , m lig = 0.5g, pH = 4.6,ta=40 min.	91
Figure 5.12	Représentation graphique du modèle de la diffusion intra particulaire pour la rétention du Cu par la lignine.	92
Figure 5.13	Rendement d'adsorption en fonction du temps de contact du violet cristallisé sur la lignine : mlig=0.5g,cint=25mg/L, T=22±0.2°C.	94
Figure 5.14	Le rendement d'adsorption en fonction de la concentration massique initiale du violet cristallisé sur la lignine : mlig=0.5g, ta= 20 min, T=22±0.2°C.	95
Figure 5.15	la variation de la capacité d'adsorption à l'équilibre en fonction de la concentration massique initiale du violet cristallisé sur la lignine : mlig=0.5g, ta= 20 min, T=22±0.2°C.	96
Figure 5.16	Isotherme d'adsorption du violet cristallisé sur la lignine, T= 23±0.5 °C, m lig = 0.5g,ta=20 min.	97
Figure 5.17	Linéarisation des isothermes d'adsorption du violet cristallisé sur la lignine selon les 2 modèles.	98
Figure 01	Courbe d'étalonnage du cuivre	105
Figure 02	Courbe d'étalonnage du violet cristallisé	105

La liste des abréviations

BET : BRUNAUER EMMET et TELLER

CAG : Charbon Actif en Grains

CAP : Charbon Actif en Poudre

GIPEC : Groupe Industriel du Papier et de la Cellulose

IRTF : spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

LCC: Complexe Lignine Carbohydrate

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

FDX Analyse dispersive en energie (Energy dispersive X ray)

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

Introduction générale

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement par certains produits chimiques d'origine industriel (hydrocarbures, phénols, colorants, acides organiques...) ou agricole (pesticides, engrais,...) est devenue actuellement un problème crucial et de grande inquiétude, puisque elle constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.[1]

Les produits chimiques en général ont une certaine toxicité, sont considérés comme des micropolluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces. L'élimination de ces polluants à partir des rejets industriels est très souvent réalisée par des traitements chimiques classiques tels que : la coagulation-floculation, l'électrocoagulation et autres, se sont révélés efficaces, mais dans la plupart des cas très onéreux.

Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques, en mettant en jeu des interactions solide-liquide. Les recherches se sont alors orientées vers les procédés de traitement utilisant les matériaux naturels tels que la sciure de bois, la lignine, les déchets agricoles, charbons actifs...

La lignine est un polymère intégré aux parois cellulaires de toutes les plantes vasculaires et représente de 20 à 40 % de la matière ligneuse. Sa production mondiale, par l'industrie papetière, est d'environ 50 millions de tonnes par an, dont 10 % seront utilisées. Le reste de la lignine est souvent déversé dans les cours d'eau provoquant de sérieux problèmes à l'environnement. La lignine comporte différents groupements fonctionnels tels que : méthoxyle, hydroxyle, phénolique, carboxyle, aromatique, alcool, aldéhyde, etc. (SAKANEN et LUDING, 1971) qui font d'elle un adsorbant potentiel pour éliminer les matières organique et inorganiques des eaux résiduaires tel que les métaux lourds et les colorant organique.[2]

En Algérie, la lignine est produite par les papeteries comme un déchet de fabrication de la pâte à papier en utilisant l'Alfa comme matière première. Le procédé utilise la cuisson de l'Alfa par la soude suivie par un blanchiment à l'hypochlorite de la pâte de cellulose. La liqueur noire obtenue de la cuisson riche en lignine dissoute récupérable par acidification [3].

La majorité des lignines produites est utilisée comme source d'énergie dans les usines de pâtes à papier où elles sont extraites, elle est aussi utilisée dans les bioraffineries, ou comme un thermo-durcissant...

L'objectif de notre travail, est d'étudier l'adsorption sur la lignine brute de deux polluants fréquemment présents dans les effluents industriels et domestique: le cuivre comme un métal lourd et le violet cristallisé comme un colorant organique. Car, Issue d'une source végétale renouvelable, la lignine pourrait constituer un matériau alternatif à d'autres matériaux dont le coût de fabrication est beaucoup plus élevé tel que le charbon actif. Pour tester la lignine comme biosorbant, nous avons procédé à une étude comportant deux parties principales. Une partie bibliographique et une partie expérimentale.

La première partie bibliographique est subdivisée en trois chapitres :

- Le premier chapitre concerne la pollution par les métaux lourds et les colorants.
- Le deuxième chapitre, est consacré à une étude bibliographique sur le phénomène d'adsorption
- Le troisième chapitre concerne des généralités sur la lignine.

La deuxième partie expérimentale rassemble deux chapitres :

- Le chapitre 4 : Matériel et les méthodes
- Le chapitre 5 : Résultats expérimentaux réalisés sur l'adsorption du cuivre et du colorant violet cristallisé.

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 ces polluants. L'influence d'autres paramètres sur l'adsorption ont été également étudiés tels que : la concentration en polluant, le temps, le pH

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

Références bibliographiques

[1]- S.BOUACHERINE, Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée, Mémoire Magister, Université Mohamed Chérif Messaadia, Algérie, 2013.

[2]- N.TAZEROUTI, Adsorption du Cr IV sur la lignine activée, Université M'Hamed Bouguerra, 35000 Boumerdes, Algérie, 2009.

[3]S.HATTALI., Adding value to Alfa grass (*Stipatenacissima* L.) soda lignin asphenolic resins, *Polymer Degradation and Stability* 75 (2002) 259–264

Partie Bibliographique

CHAPITRE 1 :

Pollution des eaux par les métaux lourds et les colorants

1.1 Introduction :

La pollution des eaux par des matières diverses, organiques ou nom : colorants, métaux lourds et d'autres substances toxiques est un problème mondial et un réel danger pour la flore et la faune aquatiques et cause de sérieux problèmes à l'humanité.

La réduction de la teneur de ces micropolluants toxiques est extrêmement importante en termes de protection des milieux naturels et d'amélioration de la qualité des eaux. La problématique de ces contaminants repose sur le fait qu'ils sont très utiles, cette utilisation modifie très significativement leur répartition et les formes chimiques sous lesquels ils sont présents dans les différents compartiments de l'environnement.

Dans ce chapitre nous présentons, quelques généralités sur la pollution par les métaux lourds et les colorants.

1.2 Les métaux lourds et l'environnement :

On appelle métal lourd, l'élément naturel (métal ou métalloïde dans certains cas) caractérisé par une masse volumique assez élevée, supérieure à 5 g/cm³. Actuellement dans la nature, 46 métaux sont identifiés [1].

Les métaux lourds ont un fort caractère bioaccumulatif et ont la particularité de ne pouvoir être éliminés. Ils changent simplement de forme. Au-delà d'un certain seuil, ils deviennent des toxiques importants pour l'homme.

Les métaux ont surtout un impact sur l'environnement. La contamination de la faune entraîne des problèmes de santé et conduit à un risque de bioaccumulation de métaux toxiques dans de nombreuses espèces aquatiques, y compris le poisson.

Dans les sols arables, des concentrations élevées en métaux sont généralement associées à la présence d'eau souterraine contenant des métaux ainsi qu'à l'utilisation de certains engrais et produits chimiques agricoles. Dans des conditions extrêmes, les sols arables peuvent devenir impropres aux cultures destinées à la consommation humaine, car ces cultures accumuleraient les métaux à des concentrations supérieures à celles considérées comme acceptables par l'Organisation Mondiale de la Santé OMS.

1.2.1 Source d'émission

1.2.1.1 Les sources agricoles

Les métaux traces sont présents dans deux types d'intrants agricoles: les engrais minéraux et, de façon plus localisée, dans certains amendements organiques. Ainsi les engrais phosphates sont obtenus à partir de minerais riches en potassium qui contiennent aussi du cadmium en concentrations variables selon les sources.

1.2.1.2 Les sources industrielles

De très nombreuses industries utilisent des métaux. Les poussières et fumées ainsi que les rejets de sites industriels, assez contrôlés actuellement, ont pu conduire par le passé, sur de longues périodes, à des contaminations notables [1].

1.2.1.3 Les roches

Les métaux lourds sont aussi présents dans les roches. Ces réserves naturelles ne constituent pas en elles-mêmes de danger à proprement parler. L'exploitation des gisements, l'érosion, les prélèvements d'eau ou les éruptions volcaniques, vont répandre des traces de ces éléments dans l'environnement. Ils peuvent alors devenir toxiques s'ils se retrouvent en quantités suffisantes dans les organismes vivants.

Outres ces phénomènes naturels, l'activité humaine, même si elle ne crée pas de métaux lourds participent à leurs diffusion dans l'environnement.

Utilisation	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu,
Biocides (pesticides, herbicides)	As, Hg, Pb, Cu, Zn, Mn, Sn,
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn,
Verre	As, Zn, Sn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Mn, Sn, Ni, Cu
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb, Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd
Raffinerie	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn

Tableau 1.01 Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [2].

1.2.2 Les rejets des métaux lourds dans l'eau

Pendant de nombreuses années, les industries situées à proximité de cours d'eau (pour des raisons de refroidissement de processus, de transport) ont rejeté leurs effluents dans ceux-ci. A ce phénomène (de plus en plus limité par l'installation de station d'épuration au sein même des sites industriels), il faut ajouter l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et chaussées. L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composées, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques.

L'eau transporte les métaux lourds, et les inserts dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de traces, ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans l'organisme.[2]

Métal	Concentration (mg/L)
Al	3
Cd	0,2
Cr (total)	0,5
Fe	3
Mg	1
Ni	0,5
Pb	0,5
Cu	0,5
Zn	3

Tableau 1.02 : Normes de rejet d'effluent en Algérie [2].

1.2.3 Le cuivre

Elément chimique de numéro atomique $Z = 29$. C'est un métal rougeâtre, malléable et ductile, de conductivités thermique et électrique élevées. Il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés.

Le cuivre est un métal très courant car il est utilisé dans de nombreuses applications industrielles et dans la vie courante. Dans l'environnement, il est généralement présent autour des sites sidérurgiques ou métallurgiques. Les sites d'électrolyse sont aussi des grands consommateurs de cuivre.

Le cuivre est présent dans la nature sous forme de métal et sous forme de minéraux, surtout de cuprite (Cu_2O) et de malachite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$). Les principaux minerais de cuivre sont les sulfures, les oxydes et les carbonates.

Il est très utilisé dans les industries car c'est un bon conducteur de chaleur et d'électricité et il entre dans la composition de nombreux alliages (laiton, bronze, mallechort).[2]

1.2.3.1 Origine des contaminations

Le cuivre est un métal très employé dans les alliages, parmi lesquels le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, zinc et nickel), et dans l'industrie électrique. Il est également répandu dans les réseaux de distribution du fait de sa résistance à la corrosion. Les sels de cuivre sont largement utilisés dans l'agriculture en tant qu'insecticides, fongicides, algicide, et dans l'industrie textile et photographique, la fabrication de pigments, les tanneries, les traitements de surface et la céramique. Les activités anthropiques constituent de ce fait la principale cause de pollution cuprique des eaux naturelles.

En dehors des pollutions industrielles ou du traitement agricole, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution (0,5 à 1 mg/L), plus rarement il constitue le résidu d'un traitement des algues par les sels de cuivre.

Du point de vue industriel, l'acide cyanhydrique et l'ammoniac sont très agressifs pour le cuivre, car ils donnent naissance à des complexes très stables. Le premier se rencontre surtout dans l'industrie pétrolière; quant au second, il peut provenir de la décomposition thermique des amines utilisées pour la protection de certaines tuyauteries. Le cuivre est susceptible de perturber l'épuration des eaux résiduaires par les boues activées, cela à des teneurs faibles (1 mg/L) et la digestion des boues avec des teneurs plus élevées (100 mg/L) [3].

1.2.3.2 Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du cuivre sont données dans le tableau (1.03):

Numéro atomique	29
Masse atomique	63.546 g/mol
Electronégativité de Pauling	1,9
Masse volumique	8,9 g/cm ³ à 20°C
Température de fusion	1083°C
Température d'ébullition	2595°C

Tableau 1.03 : Propriétés chimiques du cuivre [4]

1.2.3.3 Effet du cuivre sur l'homme et l'environnement

Le cuivre est un métal nuisible pour l'environnement, il est plus toxique sous forme ionique que lorsqu'il précipite sous forme de carbonate (dans les eaux dures), alors que par ingestion, le cuivre métallique n'est pas toxique, ses sels minéraux et principalement les sels solubles, donnent des intoxications sévères, la mort pouvant survenir après l'ingestion de 10 g de sulfate de cuivre ou de 15 g d'hydrogénocarbonate de cuivre. Lors d'une exposition répétée, le cuivre entraîne des vomissements verdâtres, des douleurs abdominales, une diarrhée, une atteinte du rein et du foie.

L'intoxication chronique est marquée par un amaigrissement et des difficultés à la respiration. La présence d'une certaine quantité de cuivre dans l'eau potable peut donner à l'eau une saveur très désagréable pour des concentrations comprises entre 1-2 mg/L et rend l'eau non potable si la concentration dépasse 5 mg/L. [2] [4]

1.2.4 Hydrolyse des métaux

En milieux aqueux, les cations métalliques existent sous une forme hydratée.

L'attraction et l'orientation des molécules d'eau autour des ions sous l'effet des interactions dipolaires s'exercent sur plusieurs couches. Cependant, il convient de distinguer la première sphère d'hydratation, comprenant les molécules d'eau au contact du cation, des couches suivantes plus éloignées [1]. Par conséquent l'écriture Me^{2+} est une simplification pour l'ion hydraté ou complexe $[Me(OH_2)_n]^{2+}$.

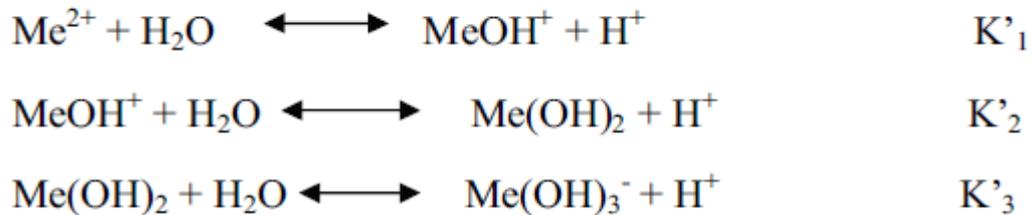
En petites quantités, le cuivre est indispensable pour tous les organismes. Cependant à des concentrations élevées, il devient toxique et plus à l'état libre que complexé, d'où la nécessité de considérer les complexes stables qu'il forme avec les substances organiques naturelles.

Les formes de cuivre les plus couramment rencontrées dans la nature sont les sulfites (chalcopirite $CuFeS_2$), les hydroxocarbonates (malachite $Cu_2(OH)_2CO_3$ et azurite $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$) et les oxydes (ténorite CuO).

En solution aqueuse, les cations métalliques sont hydratés, avec des molécules d'eau, habituellement au nombre de 4 ou 6. De plus en solution et en présence des ligands inorganiques OH^- , $(\text{CO}_3)^{2-}$, le cuivre peut être sous différentes formes telles que Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$.

En effet le pH est un facteur assez important qui affecte directement ou indirectement le comportement des métaux lourds. Par exemple, dans les sols calcaires, basiques, le principal responsable de la rétention du cuivre est la précipitation sous forme de malachite. Dans le sol, le cuivre est bien réparti le long du profil et se fixe préférentiellement sur la matière organique (25 à 50 %), les oxydes de fer, de manganèse et les argiles. La répartition du cuivre entre ces différentes fractions est fonction du pH, de la quantité et de la composition de la matière organique d'une part, et des colloïdes minéraux d'autre part [1].

Ces réactions de déprotonation s'opèrent successivement jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de molécules d'eau dans la sphère d'hydratation, d'où la série d'équilibres suivants:



D'après ces réactions, il apparaît un lien entre le pH (car les réactions mettent en jeu des protons) et le degré d'hydrolyse des métaux. La figure (1.01) présente les courbes de distribution de plusieurs espèces Cu^{2+} hydroxylées en fonction du pH [1].

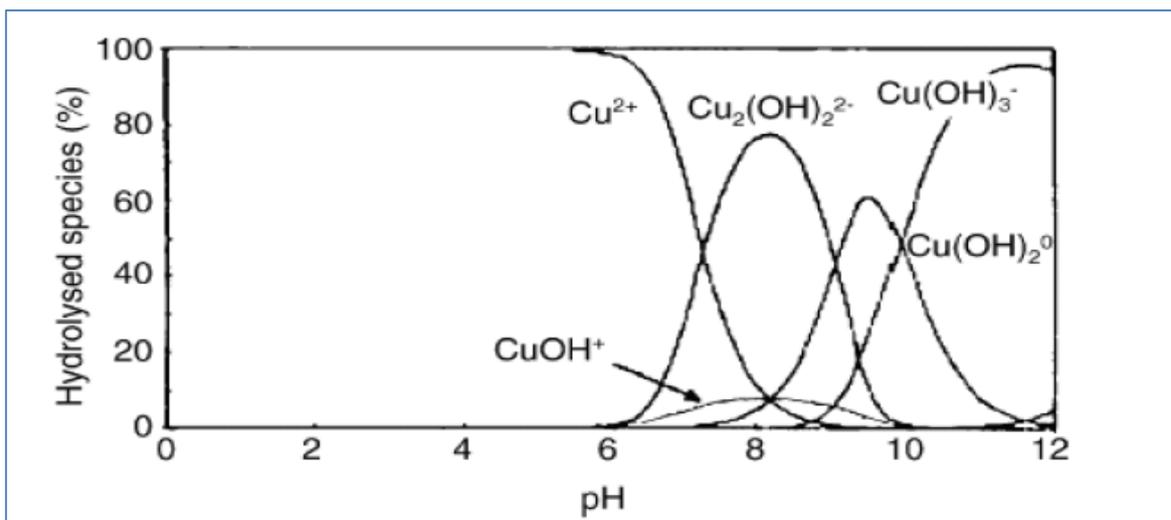


Figure 1.01 : Courbe de distribution de plusieurs espèces Cu^{2+} hydroxylées en fonction du pH ; ($[\text{Cu}] = 10^{-4} \text{M} = 6.3 \text{mg/l}$) [1].

1.2.5 Procédés d'élimination des métaux lourds

Cette section présente les procédés conventionnels, généralement employés pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques. Compte tenu que le choix d'une technique de Dépollution nécessite une bonne connaissance de son efficacité et de son contexte d'utilisation, la présentation de ces méthodes de traitement des eaux visera à faire ressortir leurs avantages et leurs inconvénients.

Nous pouvons distinguer trois grands types de procédés de traitement : les procédés de Transfert liquide-solide, les procédés de transfert membranaire et les procédés biologiques

1.2.5.1 Electrolyse

C'est un procédé électrochimique qui permet de déposer le métal sur une cathode par réduction. Elle est appliquée à des effluents à fortes teneurs en métaux (gramme/litre).

L'inconvénient de ce procédé est la présence des réactions parasites d'oxydo-réduction qui peuvent se produire et créer des surtensions au niveau des électrodes [5].

1.2.4.2 Précipitation

On entend par précipitation chimique la formation, par action de réactifs appropriés, de composés insolubles des éléments indésirables contenus dans une solution, en application des lois de Berthollet ou de celles de l'oxydoréduction [6].

Dans le traitement des eaux usées la précipitation est utilisée pour l'élimination des phosphates et des métaux lourds. Ces derniers sont précipités généralement sous forme d'hydroxydes par addition de soude ou de chaux jusqu'au pH de solubilité minimum [7].

En pratique il faut tenir compte d'autres facteurs tels que :

- Le coût du réactif où sur ce plan les carbonates et les hydroxydes ne peuvent pas être concurrencés.
- La toxicité du réactif dont un excès se retrouvera inévitablement dans les eaux et où dans ces cas les sulfures sont défavorisés.
- La séparation du précipité qui est généralement médiocre pour tous les procédés, et ne peut s'effectuer qu'à l'aide de poly électrolytes.
- Le pH intervient dans la plus part de ces réactions de précipitation de sorte que le minimum de solubilité n'est pas atteint au même pH pour tous les métaux, ce qui complique l'épuration des eaux contenant plusieurs métaux [8].

1.2.5.3 Echange d'ion

Les techniques de l'échange d'ions sont connues et ont fait leurs preuves depuis très longtemps mais l'utilisation de celles-ci en industrie du traitement de surface est récente.

Outre le recyclage de l'eau, le procédé d'échange d'ions permet de concentrer les métaux lourds de solutions dilués en une solution métallique concentrée plus apte à un recyclage que le sont les boues. La mise en place du procédé d'échange d'ions dans un système de recyclage et de purification de l'eau permet donc de réduire significativement la consommation en eau et le volume d'eau usée rejeté.[8]

1.2.5.4 Adsorption

Celle-ci est réalisée sur des matériaux naturels aussi bien synthétiques, dont les plus souvent utilisés sont les charbons actifs et les zéolithes. Cependant, ce traitement pose le problème de sa régénération ainsi que son prix élevé [10].

1.2.5.5 Osmose inverse

Le principe consiste en un transfert de solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée au travers d'une paroi microporeuse sous l'action d'un gradient de pression [5].

C'est un procédé qui permet de purifier l'eau pour la production d'eau potable, d'eau pure pour chaudières et pour les industries agro-alimentaires [11].

1.2.5.6 Electrolyse

Ce procédé permet le transfert des ions métalliques, sous l'effet d'un courant électrique (Gradient de champ électrique), d'une solution à travers une membrane échangeuse d'ions [10], l'électrolyse est utilisée pour la récupération du cuivre, du nickel et de l'argent dans les bains de traitement de surface [11].

1.2.5.7 Procédés biologiques

Ces procédés exploitent certains mécanismes de résistance développés par les microorganismes (bactéries, algues, champignons et levures), qui sont capables de fixer et accumuler les métaux.

Ces micro-organismes appelés aussi biomasse, qui sont d'origine forestière, agricole, aquatique, déchets urbains et industriels, sont les plus sérieux pour le développement de bioprocédés d'épuration, dans de nombreux pays [12]. Parmi ceci, le processus de la biosorption, correspond à l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption.

1.3 La pollution des eaux par les colorants

Dans la pollution de l'eau industrielle, la couleur produite par les petites concentrations de colorants synthétiques dans l'eau est importante, car en plus d'avoir les effets toxiques possibles, la couleur de l'eau est visiblement désagréable. Les effluents de la teinture textile sont généralement très colorés, avec de grandes quantités des matières en suspensions organiques. Les colorants synthétiques sont conçus pour être récalcitrants à la biodégradation et donc les processus de traitement biologique sont inefficaces pour éliminer la couleur des eaux usées [13].

En outre, les produits de dégradation de certains colorants sont toxiques. L'adsorption est largement utilisée pour éliminer ces polluants des eaux usées.

1.3.1 L'origine de matières colorantes

Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel: plantes, animaux et minéraux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19^{ème} siècle.

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en générale. Les matières colorantes modifient la transparence et l'éclairement du milieu; l'action chlorophyllienne s'en trouve ralentie, la production d'oxygène en est diminuée et il y a tendance à l'installation des conditions anaérobies [14].

1.3.2 La toxicité des colorants

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines. Selon EPA, (1998), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3.1 mg/L en colorant azoïque dans l'eau potable [15].

1.3.3 L'utilisation des colorants

Pour voir l'importance de matières colorantes il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés dans les différents domaines d'application suivants [15]:

- Textiles 60%
- Papiers 10%
- Matières plastiques et élastomères 10%
- Cuire et fourrures 3%

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, la photographie.

1.3.4 Le violet cristallisé

Le Violet de Gentiane fait partie des Violetes de méthyle, qui constituent un groupe de colorants basiques. C'est un mélange de chlorhydrates de violets 5- et 6-méthylés pentaméthylpararosaniline et violet hexaméthylé, appelé Cristal violet. Nous sommes ici dans le groupe des Rosanilines, qui font partie des Triphénylméthanés.

Il est soluble dans l'eau, et dans l'alcool. On l'utilise le plus souvent en solution hydro-alcoolique. L'expérience a montré qu'il est avantageux d'ajouter de l'aniline ou du phénol à la solution réalisée, ces deux produits vont jouer un rôle d'accentuateur de coloration et permettre une conservation de très longue durée.

Dans le même groupe, on trouve le VIOLET CRISTAL, le VIOLET dahlia et le VIOLET HOFFMANN.

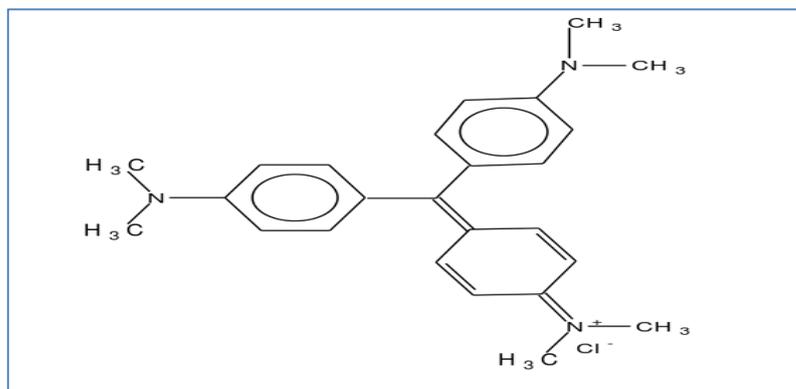


Figure 1.02 : Structure chimique du violet de gentiane.

Références bibliographiques

- [1]- A. KHALFAOUI, Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels, thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, Algérie, 2012.
- [2]- N. SEDIRA, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire magister, Université Mohamed-Chérif Messaidia, Algérie, 2013.
- [3]- J. Rodier, analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires et eaux de mer, 8ème Édition. 1996.
- [4]- J. F. Blais, État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels, Revue des sciences de l'eau 12. 1999, 687-711.
- [5]- P. Diard, Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations D'épuration. Mise en oeuvre d'un procédé de Biosorption à contre-courant, Thèse de Doctorat De l'INSA Lyon. France. 1996.
- [6]- R. Levieil, Mémento Technique de l'Eau, 1989.
- [7]- W. Eckenfelder, Gestion des Eaux Usées Urbaines et Industrielles Tec & Doc, 1982.
- [8]- J. Wante, Métaux Lourds Délicate Epuration, Belgian Business & Industrie. Dossier Ecotop, 1995, 87-91.
- [9]- Ch. Oehme, "Les échangeurs d'ions dans le recyclage des eaux de rinçage de Galvanoplastie", Ed "Oberfläche-Surface". Lewatit. n°6, 1971, 18.
- [10]- Memento technique de l'eau, Neuvième Edition Tomel, 1989.
- [11]- S. Azzoug, Dialyse de donnan de solution contenant du cuivre et de l'argent l'application à la séparation CULL/AG, Thèse de Magister U.S.T.H.B Alger. 1995.

[12]- J. C. Goudeau, Valorisation énergétique de la biomasse traitements thermiques perspectives et limites, 2ème Séminaire National sur la chimie Université d'Oran 18-20 recueil des séminaires, 1985.

[13]- Md. Tamez Uddin, Md. Akhtarul Islam, Shaheen Mahmud, Md. Rukanuzzaman, "Adsorptive removal of methylene blue by tea waste", Journal of Hazardous Materials 164, 53–60,2009.

[14]- Emilian Koller « Traitement de pollutions industrielles », 2004.

[15]- Robert Perrin, Jean-Pierre Scharff, « Chimie industrielle», 2ème édition, 1996.

CHAPITRE 2 :

Généralités sur l'adsorption

2.1 Introduction :

L'adsorption a été utilisée dès l'Antiquité où les propriétés adsorbantes des argiles ou du charbon étaient déjà connues, pour la purification d'huiles ou la désalinisation d'eau par exemple. Elle est une opération qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation.

Récemment, la protection de l'environnement a émergé comme un problème important. Une des opérations de base utilisées comme solution à ces problèmes est l'adsorption.

2.2 Description générale de l'adsorption :

L'adsorption est le mécanisme par lequel des molécules d'un fluide (adsorbat) sont concentrées sur la surface d'un solide (adsorbant), sous le fait d'un champ de force attractif.

Les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat sont le plus souvent des forces de nature électrostatique, donc faibles et réversibles. On parle alors de la physisorption, par opposition à la chimisorption, phénomène généralement irréversible qui fixe par liaison covalente l'adsorbat.

Le transfert des polluants est régi par trois phénomènes physico-chimiques : l'équilibre thermodynamique entre les deux phases qui exprime la limite du procédé, la cinétique de l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats. Plusieurs facteurs vont donc influencer sur ces phénomènes.

Pour connaître le degré maximal de séparation susceptible d'être obtenu dans des conditions thermodynamiques données, on fait une étude des équilibres d'adsorption.

De plus, la vitesse avec laquelle on s'approche de l'état d'équilibre relève de l'étude cinétique d'adsorption, celle-ci dépend de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide [1].

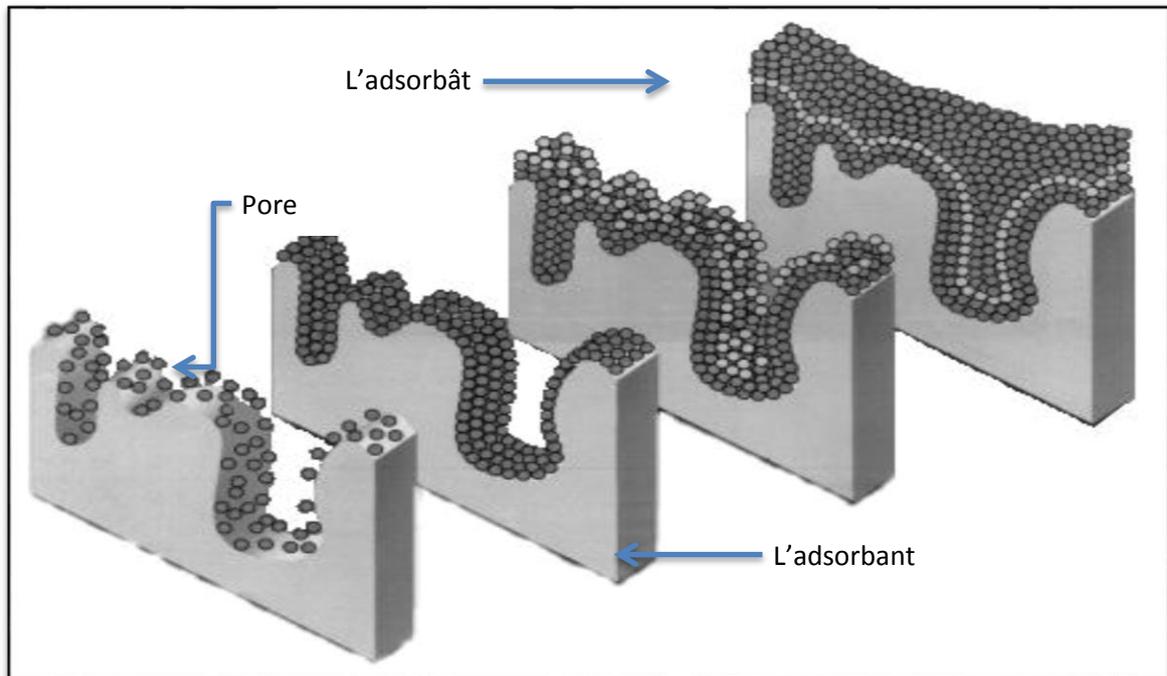


Figure 2.01: Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant. [2]

2.3 Types d'adsorption :

Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorptions : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

2.3.1 Adsorption physique: (ou physisorption)

La fixation est due à des forces d'interaction physique entre l'adsorbant et l'adsorbât, ces forces d'interaction qui font intervenir les forces de Van Der Waals, ainsi que les liaisons hydrogène sont de nature physique sans transformation de la surface.

Cette physisorption est un processus qui ne requiert que les énergies de l'ordre de quelques Kilocalories par mole, elle est favorisée par un abaissement de la température [1][2].

2.3.2 Adsorption chimique: (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène irréversible dû à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, et met en jeu une énergie élevée variant de 10 à 100 Kcal par mole [3].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Nature de liaison	Physique	Chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	10 à 100 Kcal/mole
Température	Basse	Elevée
Energie d'activation	Non appréciable	Importante
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Formation d'une monocouche
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile

Tableau 2.01: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [2].

2.4 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles.

Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

2.4.1 La température :

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'avec une augmentation de température, le phénomène de désorption devient dominant.

Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption. [3]

2.4.2 Le Potentiel d'hydrogène (pH) :

En milieu très acide, les ions s'adsorbent difficilement à la surface déjà saturée par les ions H^+ , très mobiles, qui s'insèrent plus rapidement. Cet effet se résorbe en augmentant le pH, car il y'a une diminution dans la compétition entre les ions H^+ en solution et les cations métalliques au niveau des sites d'adsorption de surface. [3]

2.4.3 Les propriétés caractérisant l'adsorbat :

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction [3]:

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

2.4.4 Les propriétés caractérisant l'adsorbant :

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques.[2]

- **La surface spécifique**

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

- **La structure de l'adsorbant**

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

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du Processus d'adsorption.

- **La polarité**

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

L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [2].

2.5 La cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat [4].

Plusieurs processus physiques et physico-chimiques sont susceptibles de déterminer la cinétique d'adsorption d'un polluant en solution aqueuse sur un adsorbant [2].

A/- Une adsorption spécifique sur les parois des pores.

B/- Des interactions plus ou moins fortes dues aux fonctions chimiques superficielles des matériaux carbonés.

C/- La diffusion du polluant dans le volume poreux.

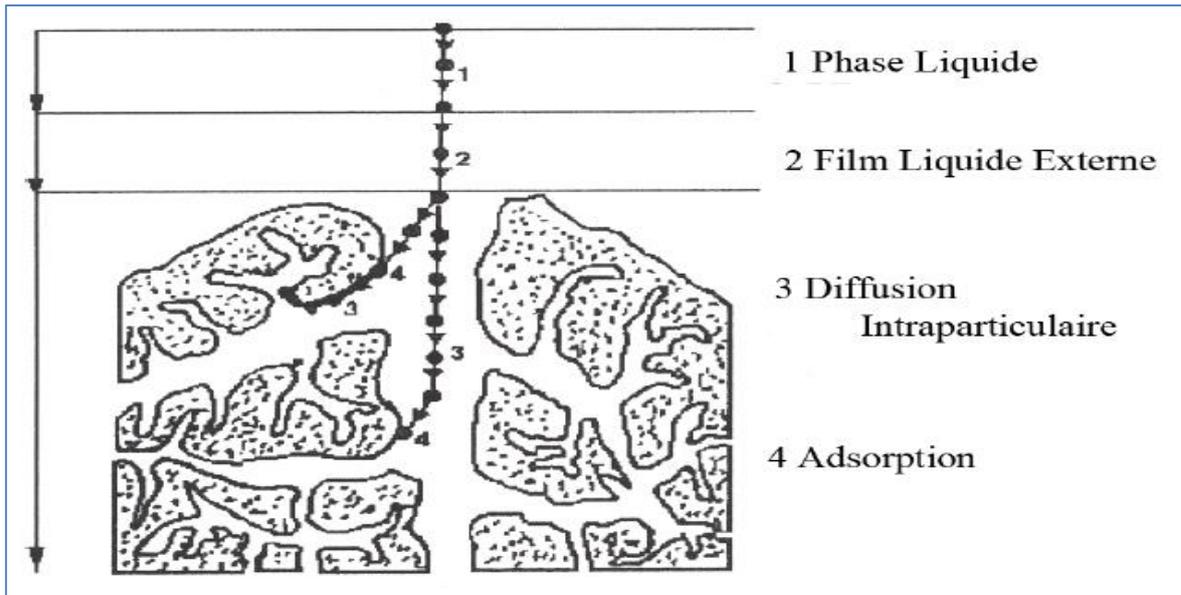


Figure 2.02 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [4].

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

- 1/- Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule;
- 2/- Transfert de la couche limite vers la surface adsorbante (diffusion externe);
- 3/- Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intra-particulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores);
- 4/- Fixation, complexation ou précipitation des solutés.(Figure 2.02)

2.5.1 Les modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée q à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e . [4]

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où les plus courants sont comme suit:

2.5.1.1 Modèle cinétique pseudo premier ordre

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

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad \dots\dots\dots (2.1)$$

Avec k_1 la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre [min^{-1}], q_t et q_e les capacités d'adsorption à l'instant t [$\text{mg d'adsorbat} / \text{g d'adsorbant}$] et à l'équilibre [$\text{mg d'adsorbat} / \text{g d'adsorbant}$], respectivement [4]. L'intégration de l'équation (2.1) donne :

$$\text{Ln} (q_e - q_t) = \text{Ln} q_e - k_1 t \dots\dots\dots (2.2)$$

2.5.1.2 Modèle cinétique pseudo deuxième ordre

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre.

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

$$dq_t / dt = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \dots\dots\dots (2.3)$$

Avec :

- k_2 la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre [$\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$].
- q_t et q_e les capacités d'adsorption à l'instant t [$\text{mg d'adsorbat} / \text{g d'adsorbant}$] et à l'équilibre [$\text{mg d'adsorbat} / \text{g d'adsorbant}$], respectivement.[5]

L'intégration de l'équation (2.3) donne :

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad \dots\dots\dots(2.4)$$

2.5.1.3 Modèle de Weber et Morris

L'équation de Weber et Morris [7] permet la détermination de la vitesse de diffusion dans les pores en utilisant l'équation suivante :

$$q = k_d \cdot t^{0.5} + C_d \quad \dots\dots\dots (2.10)$$

- K_d : Constante de vitesse de diffusion dans les pores (mg/g min^{1/2}),
- C_d : ordonné à l'origine (mg/g).

Si $q = f(t^{1/2})$ est une droite, la pente de cette droite sera égale à K_d .

Si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus d'adsorption, nous devons obtenir une droite. Cette étape est l'étape limitante si la droite passe par l'origine.[5]

2.6 L'isotherme d'adsorption :

L'adsorption du soluté est en général limitée à la monocouche. En effet, les interactions soluté-solide sont assez fortes pour concurrencer avec succès les interactions solvant-solide dans la monocouche, mais ce n'est plus le cas dans les couches suivantes.

Toutefois l'adsorption du soluté en multicouche a été observée dans certains cas, en se basant sur la forme des isothermes établies et sur le fait que la surface spécifique évaluée à partir de l'hypothèse d'une monocouche est trop faible. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse de solide et la concentration de la phase fluide.

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues de solide dans des volumes de solution à traiter, et après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de la solution.[5]

On peut calculer la quantité adsorbée à l'aide de l'équation suivante:

$$Q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m \dots \dots \dots (2.5)$$

Où :

C_0 : concentration initiale du soluté adsorbé en (mg/l);

C_e : concentration d'acide à l'équilibre dans la solution en (mg/l);

m : masse de l'adsorbant;

Q_e : quantité du métal adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g);

V : volume de la solution.

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.

L'isotherme de Freundlich est assez proche de celle de Langmuir à des concentrations moyennes. 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) est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches.[5]

2.6.1 Classification des isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière.

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante).La figure 2.03 présente cette classification.

Types ou groupes principaux \downarrow	Groupes \Rightarrow				
	1	2	3	4	Max
S					
L					
H					
C				-	-

Figure 2.03: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles *et al.* [2].

- **Type S:**

Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

- **Type L:**

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

- **Type H:**

Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

- **Type C:**

Ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage.

2.6.2. Modèles d'isotherme d'adsorption :

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude d'adsorption, elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté ($Q_e = f(C_e)$) dans un solvant à une température donnée [5], nous citons ci-dessous les deux principaux types :

2.6.2.1. Modèle de Langmuir:

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

Langmuir postule que la masse du gaz adsorbée par unité de surface tend vers limite, lorsque la pression du gaz devient grande. Dans ces conditions, le solide est recouvert d'une couche monomoléculaire de gaz (Figure 2.04).[6]

A une température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_0 , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation :

$$Q / Q_0 = (K_1.C_e) / (1 + K_1.C_e) \dots\dots\dots(2.6)$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$1/ Q = 1/ Q_0 + 1/ (K_1.Q_0). 1/ C_e \dots\dots\dots (2.7)$$

Avec :

Q_0 : capacité ultime d'adsorption.

K_1 : constante liée à l'énergie d'adsorption par la relation

$$K_1 = K_0 \exp(-\Delta H/RT).$$

En portant $1/Q$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/K.Q_0$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K .

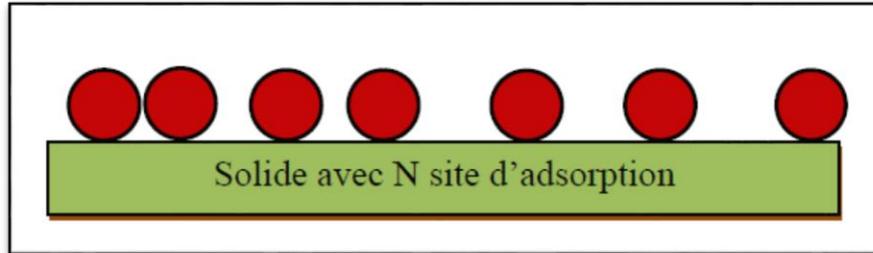


Figure 2.04: Modèle d'adsorption de Langmuir.[5]

2.6.2.2 Modèle de Freundlich :

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle se présente sous la forme [7] :

$$Q = K_f * C_e^{1/n_f} \dots \dots \dots (2.8)$$

Q : Quantité adsorbée par gramme du solide.

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

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

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

$$\ln Q = \ln K_f + 1/n_f \ln C_e \dots \dots \dots (2.9)$$

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

A ce modèle l'adsorption est localisée sur des sites bien définis qui possèdent la même énergie, les molécules adsorbées n'ont pas d'interaction entre elles [7].

L'adsorption s'effectue dès le début en plusieurs couches, les molécules adsorbées dans la première couche servent de sites d'adsorption pour les molécules de la deuxième couche et ainsi de suite (Figure 2.05)

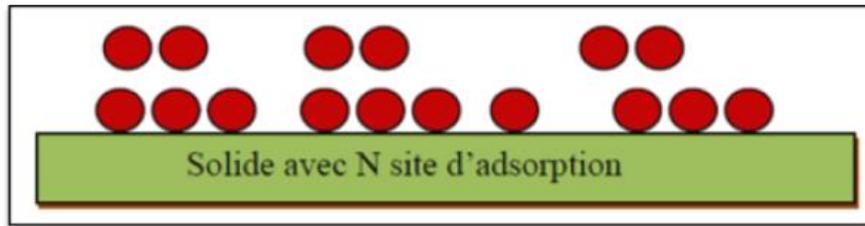


Figure 2.05 : Modèle d'adsorption de multicouche.

2.7 Régénération de l'adsorbant :

L'aptitude de régénération d'un adsorbant est un aspect essentiel et fondamental qui va déterminer de point de vue économique la viabilité de l'utilisation de l'adsorbant pour des applications de traitement d'eau. En effet, le support d'adsorption doit être régénérable et réutilisable, sans perte importante de sa capacité d'adsorption. Outre l'aspect économique lié à la réutilisation de l'adsorbant, la possibilité de désorber les métaux piégés permet de les concentrer et d'éviter des risques de contamination du sol.

2.8 Utilisations de l'adsorption :

On peut classer les applications de l'adsorption en phase liquide en deux domaines:

Celui du traitement des solutions diluées et celui du fractionnement des mélanges liquides, bien que, dans les deux cas, il s'agisse toujours de séparation de composés chimiques. [8]

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses. Les traitements les plus importants en tonnage concernent:

- La décoloration des jus sucrés;
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales;
- Le traitement des eaux (élimination, des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique)
- La dessiccation des produits organiques industriels

2.9 Les adsorbant

2.9.1 Charbons actifs

a) Généralité

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation). Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques micromètres de dimension, soit sous forme de grain. Il peut être régénéré selon trois procédés de désorption : à la vapeur, thermique et chimique. [8]

L'expérience montre que les charbons actifs sont des adsorbants à très large spectre : la plupart des molécules organiques se fixent à leur surface, les moins retenues étant les molécules les plus polaires et celles linéaires, de très faible masse molaire (alcools simple, premiers acides organiques...). En revanche, les molécules peu polaires, génératrices de goût et d'odeur, et les molécules à haute masse molaire sont, pour des raisons différentes, bien adsorbées sur les charbons.

Outre ces propriétés adsorbantes, les charbons actifs sont également des supports de bactéries capables de dégrader une fraction de la phase adsorbée. Ainsi une partie du support est continuellement régénérée et susceptible de libérer des sites permettant de fixer des nouvelles molécules. [8]

Les charbons actifs sont disponibles sous deux formes : charbon actif en poudre (CAP) et le charbon actif en grains (CAG). Le CAG est, la plupart du temps, employé dans le traitement de l'eau. [9]

Sur le tableau (2.2) sont regroupées quelques caractéristiques des charbons activés.

Caractéristique	Description
Diamètre Effectif	Poudre : 8-9 ; granules : 0,55 -1,05. Augmentation du taux d'adsorption et des pertes de charge lorsque la grosseur des grains diminue.
Surface d'adsorption	De 850 à 1500 m ² /g. Plus cette surface est grande plus le charbon activé est efficace.
Densité brute	Evolution du volume de charbon activé utilisé.

Tableau 2.2 : Principales caractéristiques du charbon activé. [9]

b) Fonctions de surface

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais ils dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées, appelées également sites actifs, se forment à la surface de charbon. Ces fonctions peuvent être de trois types : acides, basiques, ou neutres. [9]

Néanmoins, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores : ce sont surtout des fonctions acides carboxyliques, lactone, phénol, et carbonyle.

Pendant leur fabrication, puis leur stockage, les charbons actifs sont en contact avec l'air ambiant. Les éléments hydrogène et oxygène sont alors fixés en surface, ce qui conduit à la formation de fonctions oxygénées. Les fonctions oxygénées de surface sont donc susceptibles d'être formées spontanément par contact avec l'air.

Les charbons actifs peuvent présenter des valeurs de pH basique ou acide en solution aqueuse, ceux possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique.

Plusieurs structures de groupements fonctionnels oxygénés acides présents à la surface de ces fibres ont été mises en présence de molécules organiques. [9]

2.9.3 Les zéolithes

Ce sont des silico-aluminates hydratés à l'état cristallin. Ces composés possèdent la propriété de perdre lentement leur eau de cristallisation par chauffage modéré, sans changer de structure cristalline. Ils deviennent spongieux et très adsorbants. Il existe des zéolithes artificielles, avec des pouvoirs adsorbants très importants. Ils possèdent la propriété de fixer les sels de métaux lourds qui se trouvent dans les eaux. [9]

2.9.4 Adsorbants minéraux

Les alumines et oxydes métalliques divers; bien que présentant, pour certains, des surfaces spécifiques importantes (300 à 400 m².g⁻¹). Ces solides adsorbent plus sélectivement que les charbons

Dans l'état actuel de leur développement, ils ne peuvent être compétitifs vis-à-vis du charbon actif. Cependant, certains de ces solides, comme les alumines ou les oxyhydroxydes ferriques, présentent un réel intérêt pour l'élimination du fluor, des phosphates des nitrates etc. [9]

2.9.5 Adsorbants organiques

Résines macromoléculaires à surfaces spécifiques comprises entre 300 et 750 m².g⁻¹ ; leurs capacités sont très médiocres par rapport à celles des charbons actifs. Cependant, ces résines ont une meilleure cinétique d'adsorption et sont souvent plus faciles à régénérer (énergie de liaison faible).[9]

2.10 Les biosorbants

Les biosorbants sont des matériaux biologiques à squelettes organiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale C_x (H₂O)_y. Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. [10].

Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche.

L'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences néfastes pour l'environnement et la santé. En ce qui concerne la biosorption des cations métalliques et des colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en tanin et en lignine, tel que l'écorce et la sciure de bois.

Les principaux avantages de la biosorption, comparativement aux autres méthodes de traitement conventionnelles sont surtout son faible coût, son rendement élevé, la minimisation des boues chimiques et/ou biologiques, la régénération du biosorbant, aucune condition nutritive additionnelle, etc. [11]

En général, des biosorbants lignocellulosiques crus ont été modifiés par de diverses méthodes pour augmenter leurs capacités de sorption parce que la liaison d'un ion métallique aux biosorbants lignocellulosiques, peut souvent avoir lieu par le biais de groupements fonctionnels chimiques comme les groupements carboxylique, aminé, ou des composés phénoliques.

Afin de contribuer au développement de nouveaux adsorbants ou à l'amélioration de ceux existants, la grande majorité des travaux de recherche considère les déchets agricoles qui présentent toujours un coût insignifiant [12][13].

En effet les sous-produits agricoles se composent généralement de lignine et de cellulose en tant que constituants principaux et peuvent également inclure d'autres groupes fonctionnels polaires de lignine, les groupes d'alcools, d'aldéhydes, de cétones, carboxyliques, phénoliques et d'éther. Ces groupes ont la capacité dans une certaine mesure de lier les métaux lourds par donation d'une paire d'électrons pour former des complexes avec les ions métalliques en solution [14].

Références bibliographiques

- [1]- S.BENDOU, Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, thèse de Magistère, Université M'hammed Boughera, Boumerdes, Algérie.
- [2]- N. SEDIRA, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2013.
- [3]- R.KANOURI, A. LABIDE, Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master, Université Kasdi Marbah Ouargla, 2013.
- [4]- S. BOUACHERINE, Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée, Université Mohamed Chérif Messaadia –Souk-Ahras, 2013.
- [5]- A.KHALFAOUI, Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse doctorat, Université Mentouri Constantine, Algérie 2012.
- [6]- I. Langmuir, modelisation of adsorption, Phys. Rev., 6,1361-1403,1915.
- [7]- H.Freundlich, An adsorption in solutions, Phys.Chem., 8, 89-146,1906.
- [8]- E. GUECHI, Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût, Université Badji Mokhtar-Annaba, Algérie, 2013.
- [9]- N. BOUZIANE, Elimination du 2-Mercaptobenzothiazole par voie photochimique par adsorption sur la bentonite et charbon actif en poudre, Université Mentouri Constantine, Algérie, 2007.
- [10]- N. Ahalya, T.V. Ramachandra, R.D. Kanamadi, Biosorption of heavy metals, Res. J. Chem. Environ. 7, 71–79 (2003).
- [8]- A. Hashem, E.S. Abdel-Halim, Kh.F. El-Tahlawy, A. Hebeish, Enhancement of

adsorption of Co (II) and Ni (II) ions onto peanut hulls through esterification using citric acid, *Adsorp. Sci. Technol.* 23, 367–380 (2005).

[12-] A. Hashem, R.A. Akasha, A. Ghith, D.A. Hussein, Adsorbent based on agricultural wastes for heavy metal and dye removal: a review, *Energy Edu. Sci. Technol.* 19, 69– 86 (2007).

[10]- F. Pagnanelli, S. Mainelli, F. Veglio, L. Toro, Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterization and equilibrium modeling, *Chem. Eng. Sci.* 58, 4709– 4717 (2003).

[14]- Kang K. C., Kim S. S., Choi J. W., Kwon S. H., Sorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto acid and base pretreated granular activated carbon fiber samples, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* Vol. 14, 131-135 (2007).

CHAPITRE 3 :

La Lignine extraite à partir de l'Alfa

3.1 Introduction :

La biomasse lignocellulosique, appelée parfois simplement biomasse, est constituée de trois composants majeurs: la cellulose (polysaccharide linéaire de glucose), les hémicelluloses (polysaccharides branchés de sucres à 5 et 6 atomes de carbone) et la lignine (un polymère complexe aromatique). (Figure 3.01) [1]

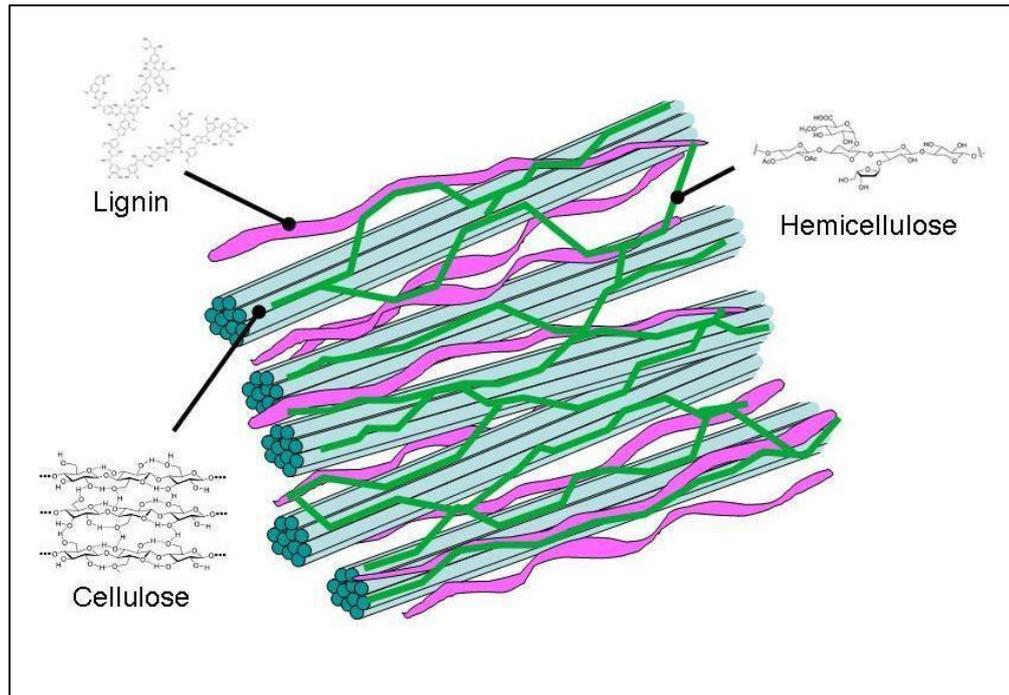


Figure 3.01 : les trois composants majeurs de la biomasse. [1]

La lignine se trouve notamment dans les arbres et les herbes et représente la grande majorité de la biomasse, définie comme tout matériau d'origine biologique à l'exception des matériaux enfouis dans les formations géologiques ou fossilisés. En moyenne, la biomasse lignocellulosique contient 40-60 % de cellulose, 20-40 % d'hémicelluloses et 10-25 % de lignine. (Figure 3.02) [1]

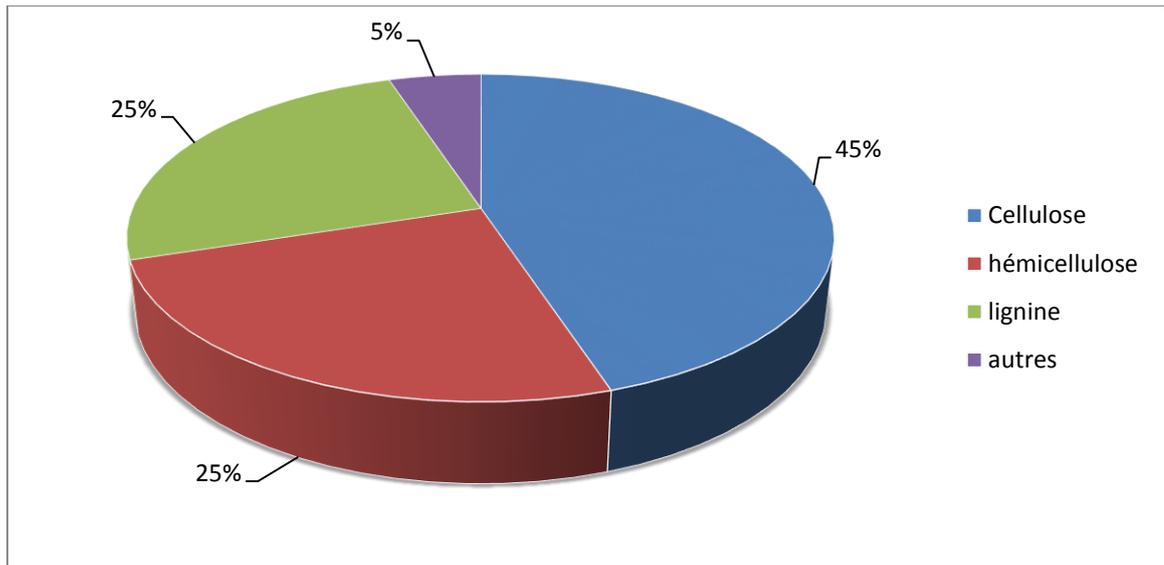


Figure 3.02 : Composition typique de la biomasse lignocellulosique.

La première partie de l'étude expérimentale qui a été effectuée dans notre laboratoire, consiste en l'obtention de la lignine extraite à partir d'alfa par une attaque à la soude caustique chaude.

3.2 Généralités sur l'alfa :

Stipa tencissima ou l'alfa (de l'arabe halfa) est une plante herbacée originaire des régions arides de l'ouest du bassin de la méditerranée (plante est très abondante en Algérie), qui sert notamment à fabriquer des papiers d'impression de qualité.



Figure 3.03 : La plante de *stipa tencissima*. [2]

La répartition territoriale est montrée dans le Tableau (3.01). Chaque année la quantité d'alfa poussant diminue à cause d'actions humaines telles que l'exploitation irrationnelle, le surpâturage, les incendies, etc.

La plante a un intérêt écologique, économique et social. L'alfa n'a en effet pas besoin d'insecticides ni de pesticides nuisibles à l'environnement et elle consomme très peu d'eau.

Pays	Superficie
Algérie	4.000.000 hectares
Maroc	3.186.000 hectares
Tunisie	600.000 hectares
Libye	350.000 hectares
Espagne	300.000 hectares
Portugal	Peu

Tableau 3.03 : La répartition territoriale de la plante alfa [3]

Tout d'abord il est intéressant de connaître la répartition des différents composants de l'alfa. O. Akchiche, A.B. Marchak et Y.G. Butko ont publié en 1987 des résultats d'analyses chimiques. Ils ont trouvé 74.5% d'hydrocarbures, parmi lesquelles la cellulose, l'hémicellulose et les pectines, et 18.5% de lignine. Les taux des composants varient selon la source. [3]

3.3 La lignine :

Anselme Payen (Payen, 1838) est le premier à avoir identifié la présence de lignine dans le bois, en faisant référence à un «matériau incrustant» intégrant la cellulose. Plus tard, en 1865, Schulze définit cette «matière incrustante» comme la lignine (Adler, 1977). En 1897, Peter Klason étudia la composition des lignosulfonates et c'est en 1907 qu'il a décrit la lignine comme une substance macromoléculaire. [4]

La lignine est un polymère amorphe tridimensionnel de nature phénolique. Elle présente une grande variabilité structurale suivant l'origine botanique, ses propriétés sont aussi fonction de la méthode d'extraction.

Les lignines sont des polymères pariétaux qui représentent le deuxième constituant le plus abondant dans le bois après la cellulose, et constituent le seul groupe de polymères bio-synthétisés à squelette aromatiques.

3.3.1 Structure moléculaire de la lignine :

Les lignines sont issues de la polymérisation radicalaire de trois alcools phénylpropanoïde monolignols (p-coumarylique (H), coniférylique (G) et sinapylique (S)).

La différence entre ces trois unités est le degré de substitution par des groupements hydroxyles, respectivement un groupement hydroxyle ou méthoxyle, deux ou trois pour les structures H, G ou S. Ces différents alcools mènent respectivement, après polymérisation, aux unités p-hydroxyphényles, guaïcyles et syringyles constitutives de la structure réticulée des lignines. (Figure 3.04) [5]

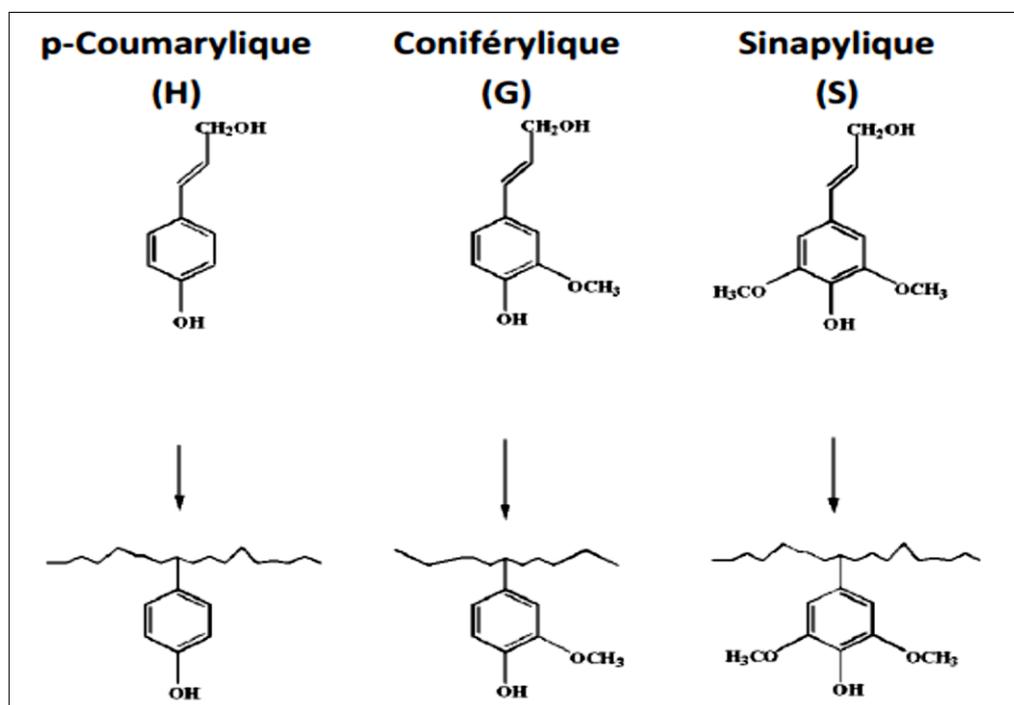


Figure 3.04 : Structure des monolignols et unités phénylpropanes.

La structure des lignines est très complexe à cause de la présence de nombreux types des liaisons entre les diverses unités C-9. Les plus rencontrées sont répertoriées sur la figure 3.05 et la Figure3.06 [5][6].

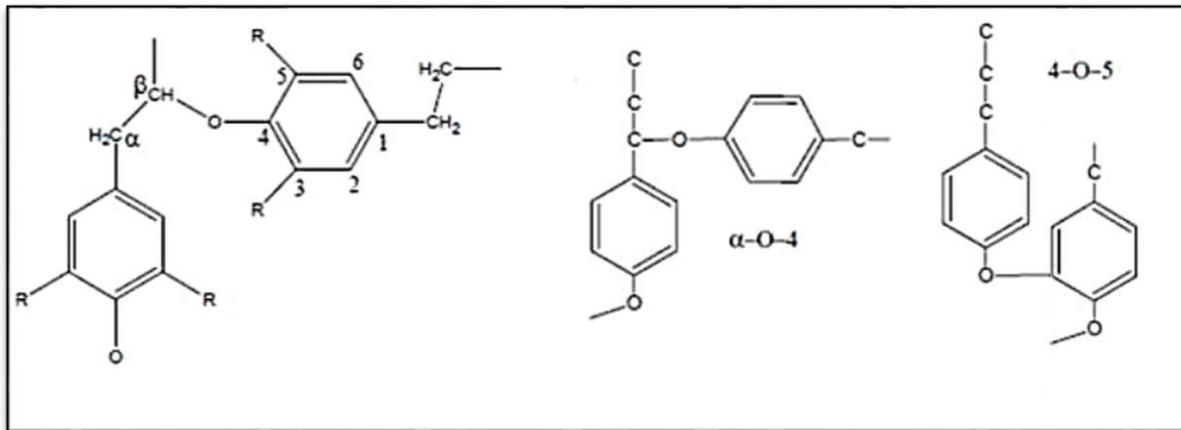


Figure 3.05 : Liaisons éther présentes dans les molécules de lignine.

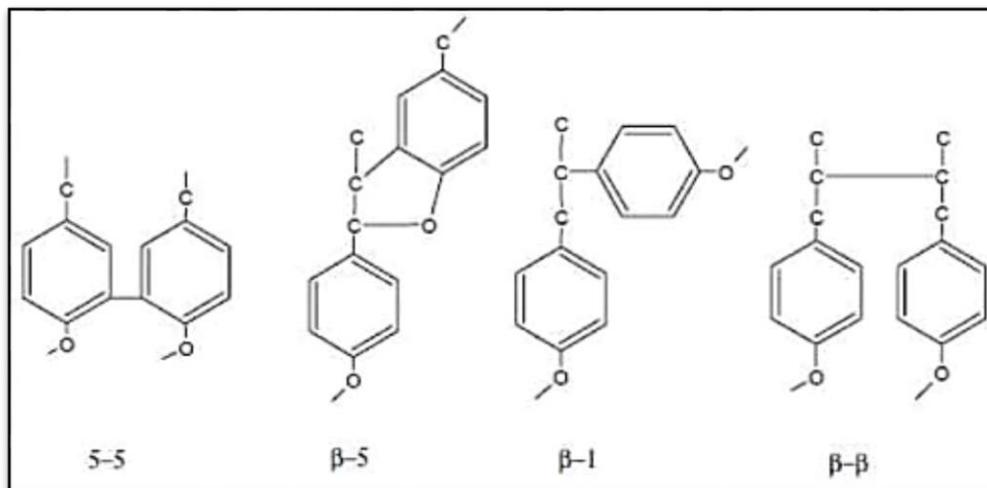


Figure 3.06 : Liaisons carbone-carbone présentes dans les molécules de lignine.

D'une manière générale, la lignine peut donc être définie comme un réseau polymère tridimensionnel amorphe et aléatoire, qui ne possède pas une structure uniforme et homogène, bien définie, avec des unités répétitives établies. En raison de cette hétérogénéité, il n'est pas possible d'associer une structure définie à la lignine bien que certains modèles représentatifs ont été proposés, correspondant à des études sur certaines lignines extraites. (Figure 3.07)

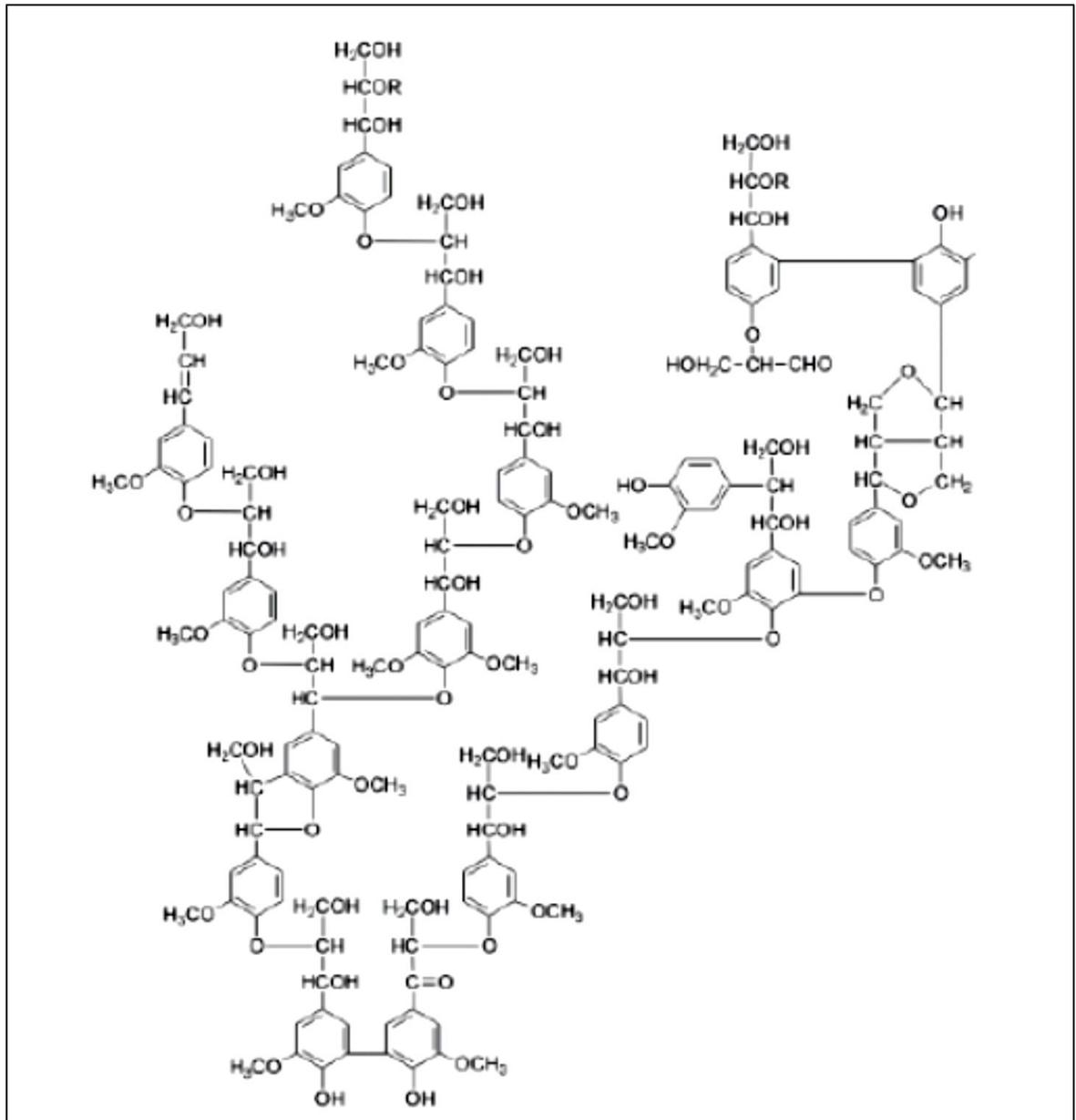


Figure 3.07 : Structure de la lignine d'épicéa proposée par Adler (1977).[6]

3.3.2 Complexe lignine-carbohydrates :

L'organisation et l'association des différents constituants de la paroi végétale est un sujet majeur pour maîtriser les procédés de délignification.

Les liaisons entre la lignine et les polysaccharides sont de type éther, ester, glycosidique ou acétal (Figure 3.08).

L'association entre la lignine et un polysaccharide est appelée complexe lignine-carbohydrates (ou LCC : lignin carbohydrate complex). Un complexe de ce type a été mis en évidence pour la première fois par Erdman en 1866 afin d'expliquer la difficulté qui existe à séparer la lignine des polysaccharides notamment dans les procédés de bio-raffinerie.[5]

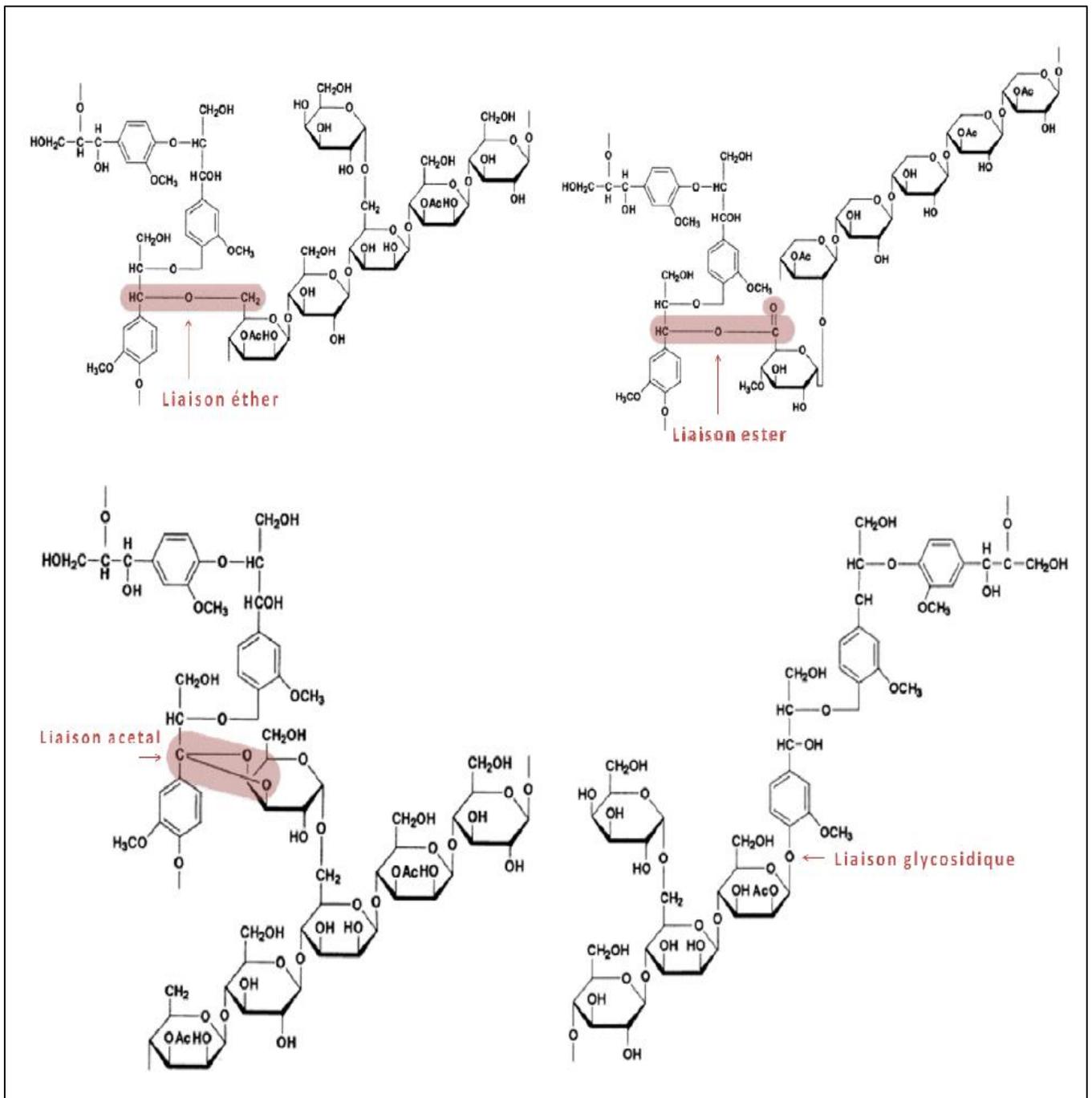


Figure 3.08 : Liaisons possibles entre la lignine et l'hémicellulose [5]

3.3.3 Rôle de la lignine

La lignine est un polymère complexe constitué uniquement de composés phénylpropanes. Elle est présente exclusivement chez les plantes vascularisées.

La lignine a un rôle de support mécanique en assurant la rigidité des cellules, du fait de sa structure riche en noyaux phényles et en chaînes carbonées, Leur hydrophobicité contribue également à une meilleure conduction de la sève brute, elle rend les cellules imperméables à l'eau et permet donc le transport de solutés dans toute la plante par les tissus conducteurs.

La lignine joue également un rôle dans les mécanismes de défense des plantes. En effet, de par sa nature chimique, la lignine est très résistante à divers agents chimiques et à la dégradation biologique et peut être aussi synthétisée de nouveau (Vance *et al.*, 1980).[7]

En résumé, les polymères de lignine rendent la paroi cellulaire rigide et imperméable, permettant le transport de l'eau et des éléments nutritifs à travers le système vasculaire et protégeant les plantes de l'invasion microbienne.¹⁵ La lignine, cependant, est un des obstacles majeurs à la conversion de la biomasse lignocellulosique en carburants et produits chimiques biobasés.

3.3.4 Méthodes d'extraction de la lignine

La lignine étant intimement liée à la cellulose et aux hémicelluloses par des liaisons chimiques complexes et variés, ce qui rend les processus de délignification plus difficiles et plus complexes, seules des conditions sévères d'extraction permettent la dépolymérisation partielle des lignines et sa séparation des autres constituants, entraînant une modification de sa composition chimique, de sa structure et de ses propriétés lors du processus d'extraction.

3.3.4.1 Procédé Kraft : procédé alcalin

On distingue le procédé Kraft, qui est le procédé le plus utilisé avec environ 80% de la production mondiale de pâte à papier. Ce procédé fut breveté par Carl Ferdinand en 1884.

Les agents permettant la délignification des fibres végétales, dans le procédé Kraft sont l'hydroxyde de sodium NaOH et le sulfure de sodium Na₂S aussi appelé liqueur blanche.

Le sulfure de sodium permet de faciliter la pénétration des liqueurs dans la matière végétale et catalyse les réactions de délignification. Le traitement chimique des fibres végétales s'effectue à des températures entre 150°C et 170°C. Le procédé Kraft rompt les liaisons éther C-O-C (par hydrolyse basique) et les liaisons esters C-C=OO-C (par saponification) qui existent entre la lignine et les polysaccharides (Figure 3.09). [5]

Ce procédé entraîne aussi la rupture de liaisons intramoléculaires qui mène à une dépolymérisation de la lignine

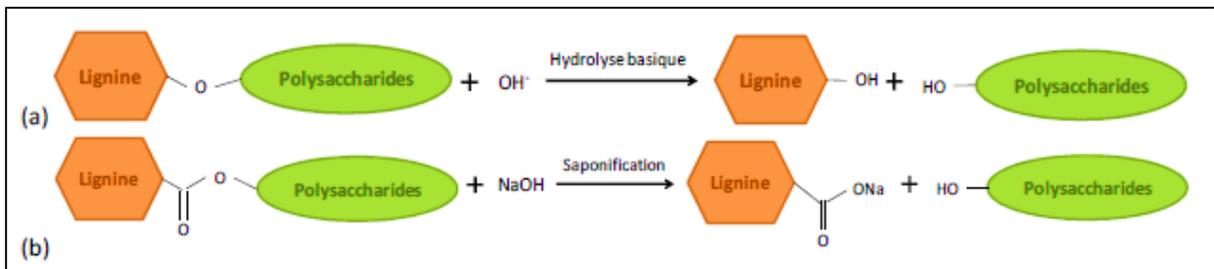


Figure 3.09 : Réactions de délignification : (a) Hydrolyse basique des fonctions éthers et (b) réaction de saponification des liaisons esters. [5]

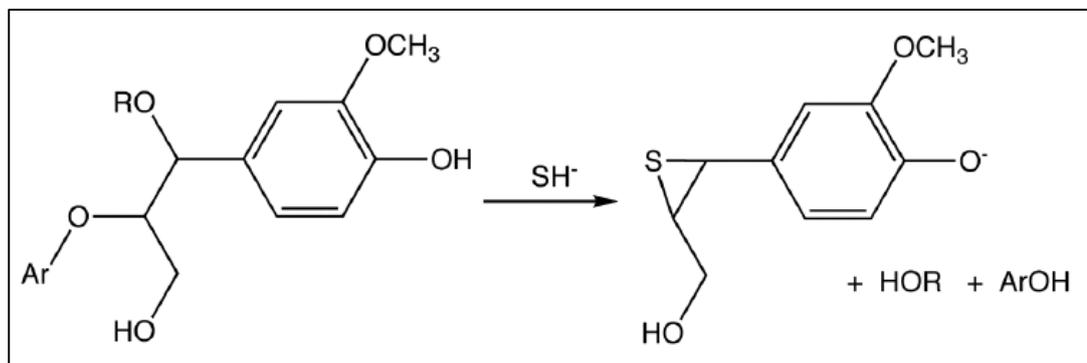


Figure 3.10 : Réaction nette dans la dépolymérisation de la lignine par SH⁻ (Ar=aryl, R=alkyl groups)[8]

La lignine peut ensuite être récupérée par précipitation acide (pH = 5 – 7,5), dans la grande majorité des cas par l'acide sulfurique (Figure 3.10). On obtient alors ce que l'on appelle la liqueur noire du fait de sa coloration marron foncé résultant de la présence de lignine.

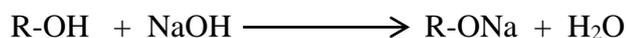
Le procédé Kraft produit des lignines comportant des groupements thiol (C-S-H) appelée thiolignines.

Les lignines Kraft sont hydrophobes, solubles dans les milieux alcalins et contiennent des quantités importantes de soufre. La majeure partie des lignines kraft sont utilisées comme combustibles sur les sites de production de pâte à papier.

3.3.4.2 Extraction de la soda-lignine de la liqueur noire

La soda-lignine est un procédé de délignification industriel spécifique à l'Afrique du Nord et du Sud de l'Espagne. C'est une technique de fabrication de la cellulose utilisant l'alfa grass (*Stipa tenacissima*) comme matière première. Elle était utilisée par «GIPEC» de Baba-Ali (Alger), de Mostaghanem et de Saida donnant une demi-pâte et une liqueur noire contenant la lignine dissoute. [8]

Cette méthode consiste à la dépolymérisation de la lignine par dissolution à Ph basique en utilisant de la soude caustique chaude (45 g/l) à 85 C° pendant une heure ,Durant cette opération la lignine subira une réduction de degré de polymérisation, la soude réagit avec les groupements phénoliques en donnant les phénolates. [8]



Les liaisons -alkyl -aryl sont rompues complètement lors de la cuisson (Figure 3.11).

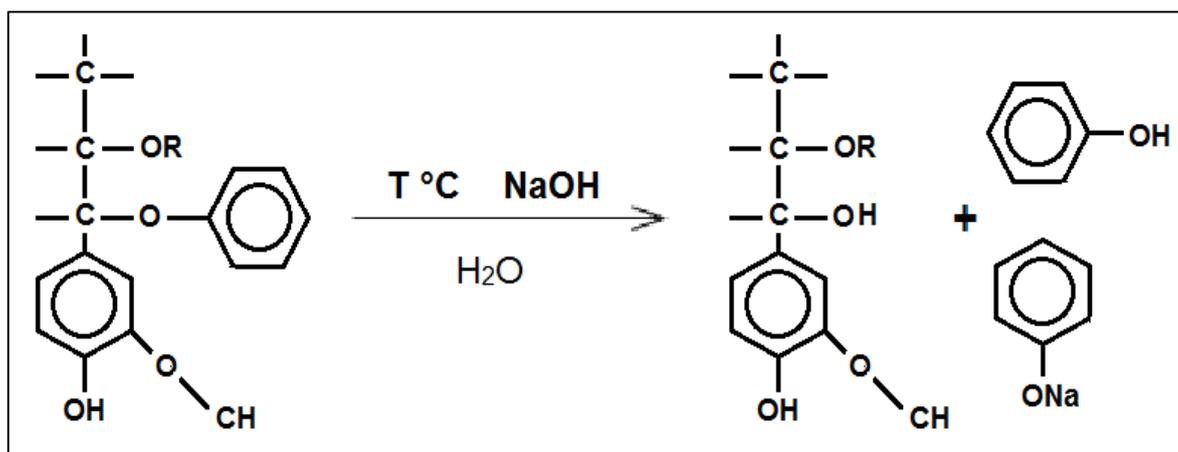


Figure 3.11 : La réaction de la dépolymérisation de la lignine par la soude. [8]

L'hydrolyse de la lignine et la baisse du poids moléculaire assure son passage en solution donnant la liqueur noire.

Après, on fait une précipitation par acidification en ajoutant de l'acide sulfurique à froid jusqu'à un pH inférieur ou égale à 4,5. [9]

Lors de cette opération, la lignine subit une réaction de condensation et une diminution de son degré de solubilité, ce qui entrainera une précipitation de la lignine avec formation d'un floculat. (Figure 3.12) [9]

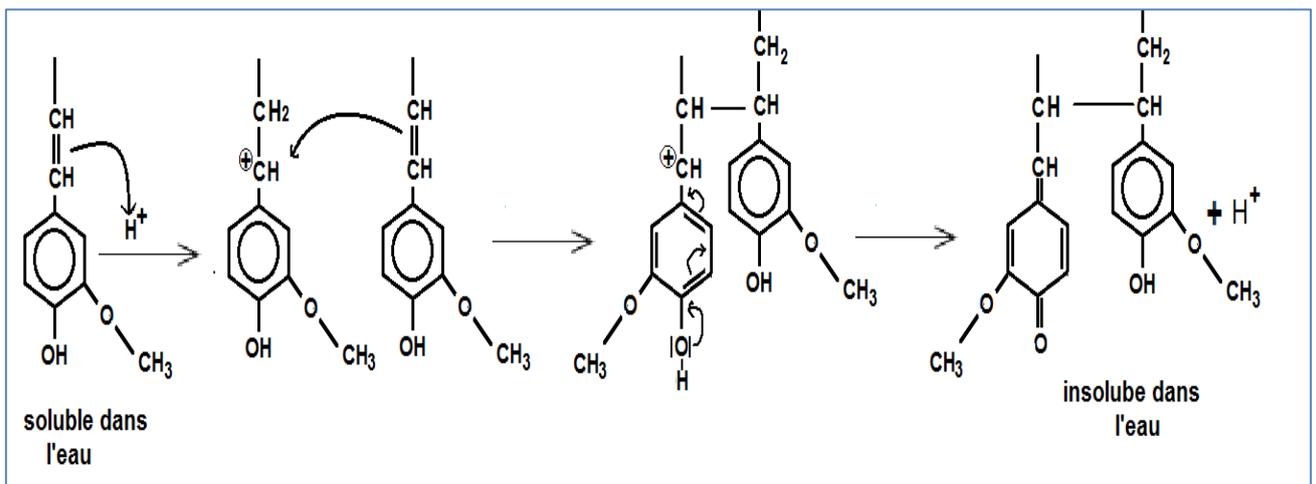


Figure 3.12 : la réaction de protonation de la lignine[9].

On la laisse décanter puis on fait un lavage par l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à un pH neutre. et pour éviter toute biodégradation, il a donc été nécessaire de soumettre nos échantillons à un séchage dans une étuve de 70°C juste après la dernière étape de lavage. et on finit par un broyage en utilisant un broyeur pour rendre la lignine sous forme d'une poudre. [8]

3.3.5 Propriétés et valorisation de la lignine

La majorité des lignines produites est utilisée comme source d'énergie dans les usines de pâtes à papier où elles sont extraites. Le pouvoir calorifique moyen des lignines (26,6 MJ/kg) est en effet plus important que celui de la cellulose et des hémicelluloses (17,5 MJ/kg) et ce du fait de sa plus grande teneur en carbone. [10]

Le développement actuel des usines de bio-raffinerie de seconde génération se base sur la transformation de la matière lignocellulosique par hydrolyse des polysaccharides et fermentation des sucres en éthanol. Toutefois, l'étape de séparation entre la lignine et les différents polysaccharides reste nécessaire. Dans une approche globale du bio-raffinage, la valorisation complète des différents éléments (polysaccharide pour les sucres et lignine) est une étape importante d'un point de vue économique. Ainsi la valorisation de la lignine est un sujet important pour la recherche académique comme industrielle. Le développement de solutions où la plante entière, et pas seulement la partie cellulosique, serait valorisée en produits ou énergies semble être d'un grand intérêt.

L'utilisation des lignines autrement que pour la production d'énergie est en cours de développement. Elle utilise moins de 2% de la quantité totale de lignine générée. On retrouve différentes applications, telles que [10] :

- ✓ L'utilisation dans des matrices thermodurcissables : la structure similaire des lignines avec le phénol permet son utilisation dans la production d'adhésifs et de résine phénol- formaldéhyde,
- ✓ L'utilisation dans des matrices thermoplastiques : les lignines peuvent ainsi jouer le rôle de composé biodégradable, de plastifiant, d'antioxydant pour les polymères ou bien modifier les propriétés de surfaces des matériaux pour les rendre hydrophobes,
- ✓ La production de charbon actif : le taux important de carbone et le rôle d'absorbant de la lignine dans le bois en fait un précurseur de choix pour la préparation de charbons actifs,
- ✓ La production de molécule chimique: la fragmentation de la lignine permet la production de petite molécule telle que la vanilline ou le benzène,
- ✓ L'utilisation comme agent émulsifiant ou dispersant : la lignine est utilisée comme dispersants dans les ciments, comme liant dans les granulés d'alimentation animale
- ✓ La production de fibres de carbone.

Références bibliographiques

- [1]- J.WERTZ, La lignine, Note de synthèse, Document ValBiom – Gembloux AgroBio Tech, 2010.
- [2] <http://www.snv.jussieu.fr/> Les textiles d'origine végétale.
- [3]- E.ROGGE, Extraction et étude des propriétés physiques et mécaniques des fibres d'alfa en vue d'applications textiles, Mémoire master, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs Sud-Alsace, 2010.
- [4]-B. BERRIMA, Etude structurale et chimique de la lignine d'Alfa, Thèse doctorat, Université Grenoble Alpes, Sfax, 2015.
- [5]-E.PRIVAS, Matériaux ligno-cellulosiques : "Elaboration et caractérisation", Thèse doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, France, 2013. P 26-27.
- [6]- B. KHENNAOUI, Etude, obtention de matériaux Composites à partir de Cellulose, Thèse Magister, Université Mentouri Constantine, Algérie 2009.
- [7]- L.HOFFMANN, Etude du métabolisme des phénylpropanoïdes, Thèse doctorat, Université Louis Pasteur-Strasbourg I, France, 2003.
- [8]- J.WERTZ, Molécules issues de la valorisation de la lignine, Valbiom, 2015.
- [9]- S.AROUA, Elaboration d'une membrane en carbone de microfiltration à partir de charbons actifs et leur utilisation comme support pour le dépôt d'une membrane zéolitique, Thèse de Doctorat, LGMGP, USTHB, Algérie, 2016.
- [10]- J.PRUD'HOMME, Synthèse et caractérisation des macromolécules, Université de Montréal, Québec, Canada, 1981.

Partie Expérimentale

CHAPITRE 4 :

Matériel et méthodes

4.1 Introduction :

Ce chapitre est consacré à la présentation de l'étude expérimentale en citant tous les produits et les matériels utilisés et les méthodes expérimentaux suivies.

4.2 Produits utilisés :

- Hydroxyde de sodium (NaOH)
- L'acide sulfurique (H₂SO₄): d=1.84 g/l, BP = 97%, MW=98.08 g/mol.
- L'eau distillée : obtenue par un système de distillation GFL
- Sulfate de cuivre (CuSO₄·5H₂O): MW=249.685 g/mol
- Violet de gentiane

4.3 Matériels utilisés

4.3.1 Matériels utilisés pour la préparation et caractérisation de la lignine

4.3.1.1 Analyse de la soda-lignine par spectroscopie IR-TF

Une masse de 1,20 mg de lignine est mélangée avec une masse de 150 mg de KBr. Le mélange est pastillé dans un moule approprié sous une pression approximative de 6 tons/cm², puis analysé. Le spectre est obtenu avec l'appareil FT-IR spectrometer-Perkin Elmer.

4.3.1.2 Analyse de la soda-lignine par spectroscopie UV/visible

La solution de la lignine est préparée avec de la soda-lignine solubilisée dans une solution de NaOH comme solvant. L'analyse est effectuée dans un appareil « Lambda spectrophotomètre ». Un balayage est effectué de 200 nm à 800 nm.

4.3.1.3 Analyse de la soda-lignine par microscopie électronique à balayage (MEB) et EDX

La soda-lignine est broyée finement puis analysée par MEB dans l'appareil « JOEL 6360 » équipé d'un analyseur EDX.

4.3.1.4 L'étuve :

Un appareil de chauffage fonctionnant à la pression atmosphérique, il nous a permis d'effectuer divers traitements thermiques à température régulée.

4.3.2 Matériel utilisé pour l'étude de l'adsorption

4.3.2.1 pH mètre

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre à microprocesseur de type HANNA.



Figure 4.01 : pH mètre

4.3.2.2 La spectrophotométrie d'absorption UV visible

Une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm -1 400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques.

Pour déterminer les concentrations des solutions, un échantillon de la solution à examiner est exposé à un rayon de lumière à une longueur d'onde bien déterminée. L'appareil nous indique l'absorbance correspondante.

La loi de Beer Lambert

Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance colorée, une absorption d'énergie a lieu de sorte que l'intensité du faisceau incident émergent I est plus faible (figure 4.02). Cette absorption monochromatique suit la loi de Beer Lambert qui s'exprime comme suit:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = k C l$$

Avec :

- A : absorbance ;
- I : intensité du faisceau émergent (A) ;
- I_0 : intensité du faisceau incident (A) ;
- k : coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ($\text{l.cm}^{-1}.\text{g}^{-1}$) ;
- C : concentration massique du composé dosé (g/l) ;
- l : épaisseur de la cuve (cm). (en générale 1 cm)

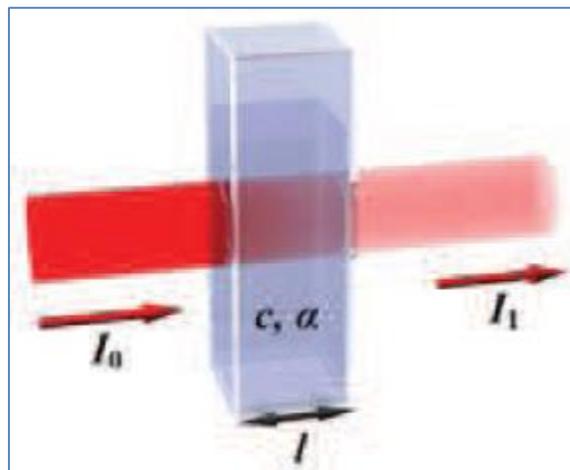


Figure 4.02 : La loi de Beer Lambert.

4.4 Méthodes expérimentaux

4.4.1 Extraction de la lignine à partir de l'alfa

4.4.1.1 Cuisson alcaline

Les tiges d'Alfa sont découpées en petits morceaux, dans le but de faciliter l'opération d'extraction.

La cuisson est effectuée dans un grand bécher de laboratoire sur une plaque chauffante en mettant en premier les tiges d'alfa jusqu'au bord puis on ajoute l'acide caustique (45 g/L) à $\frac{3}{4}$ du récipient. La cuisson faite à 90°C pendant une heure. Le bécher est alors laissé refroidir à température ambiante.

On sépare les tiges d'alfa de la solution par une simple filtration. La solution obtenue est appelée liqueur noire. (Figure 4.03). Elle est de pH fortement basique (13.5) et riche en lignine dissoute.

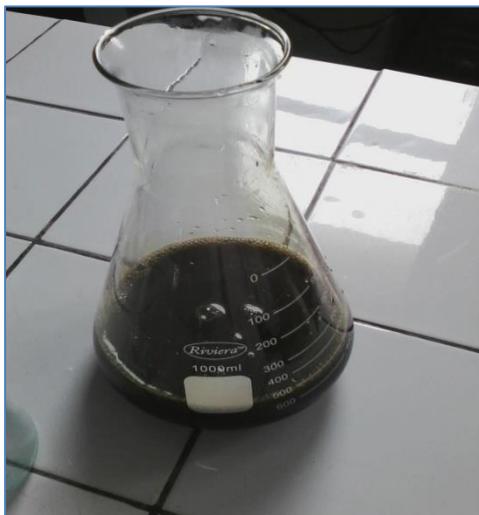


Figure 4.03 : La liqueur noire

4.4.1.2 Précipitation par acidification

Pour faire précipiter la lignine, on ajoute l'acide sulfurique (1M) goutte à goutte sous l'agitation (par un barreau magnétique) jusqu'à l'obtention d'une solution verte-marron épaisse de pH entre 2-3, et on la laisse décanter. Le surnageant est alors éliminé. (Figure 4.04)



Figure 4.04 : la liqueur noire après ajout de l'acide sulfurique

4.4.1.3 Lavage

L'acidification de la liqueur noire n'a pas pour seul effet la précipitation de la lignine, mais aussi une hydrolyse de l'hollocellulose (cellulose et hémicellulose) présente dans la liqueur noire.

La cellulose s'hydrolyse quantitativement en glucose.



On ajoute l'eau distillée et on laisse décanter puis on déverse le surnageant. On refait cette étape jusqu'à ce que le pH de la solution devienne neutre entre 6-7. La soda-lignine est alors récupérée par filtration. (Figure 4.05).



Figure 4.05 : La soda-lignine avant séchage

4.4.1.4 Séchage

Pour éviter toute biodégradation, il a donc été nécessaire de soumettre nos échantillons à un séchage dans une étuve de 70°C juste après la dernière étape de lavage.

4.4.1.5 Broyage

La soda-lignine obtenue après séchage se présente sous forme de paillette dure.

On utilise un broyeur de laboratoire pour la rendre sous forme d'une poudre.

4.4.2 Préparation des solutions

Les solutions ont été préparées en solubilisant une quantité bien définie du produit dans l'eau distillé. et à partir de ces solutions mères, on fait des dilutions pour avoir les concentrations voulues.

Pour les solutions du cuivre, on a utilisé le produit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Pour les solutions du violet cristallisé, on a utilisé le produit violet de gentiane.

4.4.3 Etalonnage :

Plusieurs solutions de concentrations connues sont préparées. La mesure de l'absorbance correspondante est effectuée dans le spectrophotomètre à la longueur d'onde d'absorption maximale $\lambda = 580$ nm pour le violet cristallisé et $\lambda = 800$ nm pour le cuivre. La courbe d'étalonnage (Absorbance en fonction de la concentration) est alors tracée.

4.4.4 Influence du pH sur l'adsorption du cuivre

Pour évaluer l'effet du pH sur l'efficacité d'adsorption, l'adsorption à différents valeurs du pH (1, 2, 2.5, 3, 4, 4.6) est effectuée par ajout d'une solution d'acide sulfurique 1M.

Les essais sont effectués sur des solutions de sulfate de cuivre de 20 ml à 0.05M à qui 0.5g de la lignine sont ajoutés. Une agitation magnétique modérée est maintenue pendant 60 minutes.

L'absorbance des solutions est mesurée par spectrophotométrie. Les concentrations restantes correspondantes sont mesurées par projection sur la courbe d'étalonnage.

4.4.5 Processus d'étude cinétique

4.4.5.1 Cinétique du cuivre

Afin de réaliser l'étude cinétique de notre adsorbant (lignine brute), une solution métallique (Cu^{2+}) de 0.05M (pH=4.6) a été préparée. 10 ml de cette dernière sont versés dans plusieurs béchers. 0,5g de la lignine sont ajoutés. Une agitation modérée est maintenue pendant 3, 5, 10, 30 et 60 minutes.

On filtre les solutions et on mesure les concentrations restantes à l'équilibre par le biais de l'absorbance.

4.4.5.2 Cinétique du violet cristallisé

Afin de réaliser l'étude cinétique de notre adsorbant (lignine brute), sur une solution colorée, une solution de violet cristallisé de 25 mg/L 20 ml de cette dernière sont versés dans plusieurs béchers. 0,5g de la lignine sont ajoutés. Une agitation modérée est maintenue pendant 3, 5, 10, 30 et 60 minutes.

On filtre les solutions et on mesure les concentrations restantes à l'équilibre par le biais de l'absorbance.

4.4.6 Processus d'adsorption

4.4.6.1 Adsorption du cuivre

Afin de réaliser l'étude d'adsorption de notre adsorbant (lignine brute), des solutions métalliques (Cu^{2+}) de 0,1-0,07-0,05-0,03-0,01 et 0,005M (pH=4.6) ont été préparées. 10 ml de ces solutions sont mis dans plusieurs béchers. 0,5g de soda-² lignine sont ajoutés, puis une agitation magnétique est maintenue pendant 40 minutes.

On filtre les solutions et on mesure les concentrations restantes à l'équilibre par le biais de l'absorbance.

4.3.6.2 Adsorption du violet cristallisé

Afin de réaliser l'étude l'adsorption de notre adsorbant (lignine brute), des solutions colorées du violet cristallisé de 25-20-15-5-1,25 et 0,625 mg/L ont été préparées. 20 ml de chaque solution sont mis dans des béchers. 0,5g de la lignine sont ajoutés, puis une agitation magnétique est maintenue pendant 20 minutes.

On filtre les solutions et on mesure les concentrations restantes par le biais de l'absorbance.

4.3.7 La régénération de la lignine :

Après récupération de la lignine utilisée pour l'adsorption du cuivre, on l'a ajouté une solution de l'acide sulfurique 1M est ajoutée jusqu'à un pH 2. Une agitation est maintenue pendant une heure. Le mélange est laissé décanter. Le surnageant de couleur verdâtre est éliminé par filtration et rinçage à l'eau distillée. Après séchage la lignine est réutilisée pour l'adsorption du cuivre. Les résultats obtenus sont comparés à ceux réalisés avec la soda-lignine fraîchement extraite.

Tous les résultats expérimentaux sont représentés dans des tableaux en ANNEXE.

CHAPITRE 5 :

Résultats et discussion

5.1 Introduction :

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné auparavant, le programme expérimental réalisé se divise en deux parties.

La première partie concerne l'extraction de la soda-lignine à partir de l'alfa grasse et la caractérisation de la liqueur noire et de la soda-lignine obtenues.

La deuxième partie est une étude de l'adsorption du cuivre comme contaminant métallique et du violet cristallisé (colorant) comme polluant organique, sur la soda-lignine extraite. Pour chaque polluant, une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur la capacité d'adsorption des matériaux utilisés, la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption.

L'objectif étant de mettre en évidence la rentabilité et l'efficacité de la lignine à l'état brut en tant que biosorbant et de comparer sa capacité d'adsorption sur un métal et sur une molécule organique.

5.2 Caractérisation de la soda-lignine :

5.2.1 Caractérisation de la liqueur noire :

La liqueur noire est la solution issue de la cuisson de l'alfa dans la soude. Elle comporte la lignine dissoute. Ces caractéristiques sont regroupées dans le tableau V.01

Paramètres	pH	Conductivité mS/cm	MES (mg/l)	DCO (ppm)	Turbidité (UTN)
valeurs	12	11,7	1155	15900	770

Tableau V.01: Caractérisation de la liqueur noire.

5.2.2 Caractérisation de la soda-lignine :

La détermination de la composition chimique d'un matériau adsorbant et sa caractérisation physico-chimique par différentes techniques d'analyses peuvent contribuer à l'interprétation des différents phénomènes intervenant dans le processus d'adsorption et particulièrement à la compréhension du mécanisme d'adsorption du métal par cet adsorbant.

5.2.2.1 Analyse IR-TF

Le spectre IR-TF (figure 5.01) montre des pics typiques de la lignine identiques à ceux reportés par la littérature [1] et sont résumés dans le tableau IV.2 :

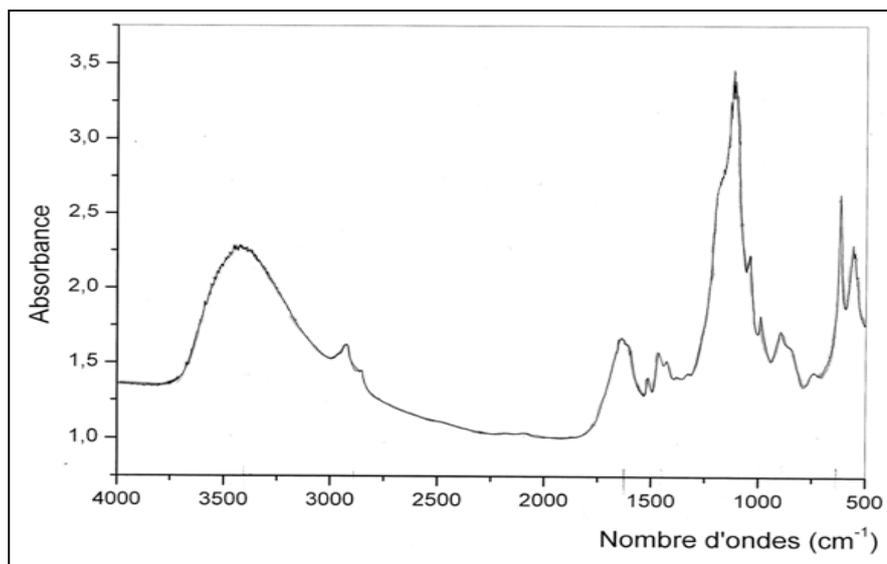


Figure 5.1 : spectre IR-TF de la soda-lignine. [1]

cm⁻¹	Liaisons ou groupements à l'origine de l'absorption
3447	Bandes de vibration de valence des groupements hydroxyles (OH alcooliques, phénolique et carboxyliques)
2924	Bande de vibration des groupements CH₂
2850	Bandes de vibration de valence des groupements O-CH₃
1648	bande de vibration de la liaison C=C du cycle benzénique.
1465	déformation dans le plan de la liaison C-H avec vibration du benzénique
1384	Bande de vibration de =CH₂
1100	Déformation du cycle aromatique type guaïacyl avec vibration de la liaison C=O
1050	Vibration des groupements ether C-O-C attribué à l'alcool coniférylique
840	Vibration de déformation du groupement de l'alcool synapilique et/ou coniférylique
618	Vibration de la liaison C-S

Tableau 5.2 : pics du spectre IR-TF assignés à la lignine

La bande d'absorption 3447 cm⁻¹ indique que le groupement OH n'est pas libre mais entre dans différents modes de liaisons hydrogènes.

L'absorption à 1648 cm⁻¹ est caractéristique de la lignine due à la vibration de la liaison C=C du cycle aromatique avec présence d'une liaison éthylique.

La bande de vibration à 2850 cm⁻¹ est celle du groupement O-CH₃ qu'on attribue à la vanilline. L'absorption à 1442 cm⁻¹ est attribuée à la liaison C-H des groupements CH₃ et CH₂ liés au cycle aromatique [270].

L'absence d'absorption dans l'intervalle 1750-1659 cm⁻¹ confirme l'inexistence d'hémicellulose dans la soda- lignine. A 840 cm⁻¹, on remarque une absorption de faible intensité due à la vibration de déformation du groupement de l'alcool synapilique et/ou coniférylique.

Le pic à 618 cm⁻¹ correspond à la vibration de la liaison C-S. Par contre l'absence de bandes dans la région 2600 cm⁻¹ indique l'absence de thiol (S-H) dans le soda lignine.

5.2.2.2 Analyse par spectroscopie UV/visible

Le spectre UV/visible indique une absorption maximale à la longueur d'onde 239,9 nm (Figure 5.20). Les spectres de lignine présentent une forte absorption dans la région ultraviolette entre 200 et 380 nm, ce qui caractérise la lignine par l'importance des unités aromatiques phénylpropanoïdes [1].

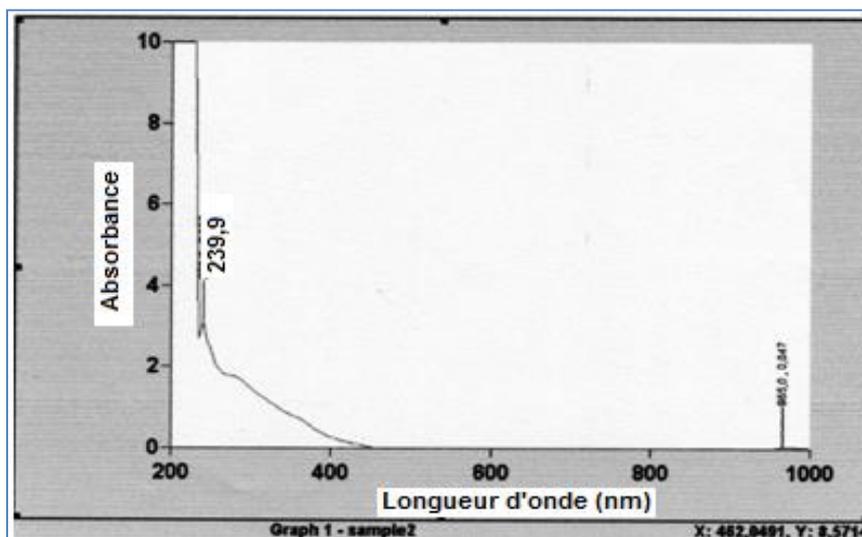


Figure 5.02: Analyse par spectroscopie UV/visible de la soda-lignine [1].

5.2.2.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse élémentaire (EDX)

La photo MEB (Figure 5.03) montre une granulométrie hétérogène de la poudre de soda-lignine. Le carbone et l'oxygène constituent plus de 95% de la distribution atomique. (tableau 5.03).

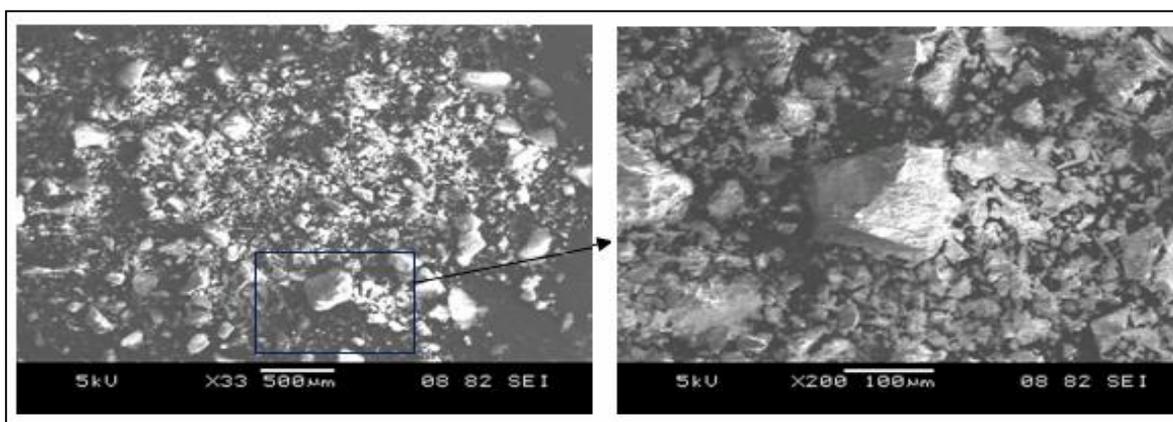


Figure 5.03 : Micrographies MEB de la soda-lignine

Element	Weight %	Atom %
C K	66,05	75,92
O K	23,19	20,01
Na K	00,66	00,40
Al K	03,27	01,67
S K	00,71	00,30
Cl K	03,48	1,36
AgL	02,63	00,34
U M	00,00	00,00

Tableau 5.03 : analyse élémentaire EDX de la soda-lignine

5.2.3 Conclusion :

Les spectres UV et IR-TF ont révélé la présence de la structure aromatique, des groupes phénoliques, des fonctions hydroxyliques et carboxyliques. Par conséquent, la lignine peut être utilisée comme adsorbant en formant des liaisons de complexations ou par échange ionique avec les ions du cuivre.

Les micrographies MEB de la soda-lignine nous indique que la granulométrie et la morphologie de la lignine sont hétérogènes.

5.3 Adsorption sur la lignine :

5.3.1 Adsorption du cuivre sur la lignine :

Pour étudier la rétention des ions de cuivre par adsorption sur la lignine, le plan de travail expérimental suivi a été comme suit:

- Etude de l'influence de certains paramètres physico-chimiques tels que le temps de contact, le pH, concentration initiale de l'adsorbat, en faisant varier un seul paramètre à la fois, maintenant les autres constants;
- La Détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption;
- Détermination de la cinétique d'adsorption.

5.3.1.1 : Effet des paramètres physico chimiques

➤ Effet du temps de contact

La connaissance du temps d'équilibre est nécessaire à l'établissement des modèles cinétiques d'adsorption. Ce paramètre est étudié dans le cas de la rétention des ions de cuivre par la lignine brute.

Selon la figure 5.01, les ions de cuivre présentent une adsorption très rapide dans les 10 premières minutes de contact. Cela est expliqué par la grande disponibilité de sites actifs de la lignine, au début de l'adsorption. Cette étape qui correspond à l'adsorption des Cu^{2+} en surface constitue l'essentiel du processus car la cinétique de fixation est limitée par la faible concentration des ions de cuivre restante en solution.

D'après le graphe ci-dessous, le temps nécessaire pour avoir le palier de saturation maximale est un peu important; plus de 40 minutes d'agitation. L'extension de ce temps jusqu'à (60 minutes) ne conduit pas à une amélioration significative du pourcentage d'élimination de ce composé. Ce qui justifie bien, la prise en compte de ce temps de contact dans les autres expériences d'adsorption.

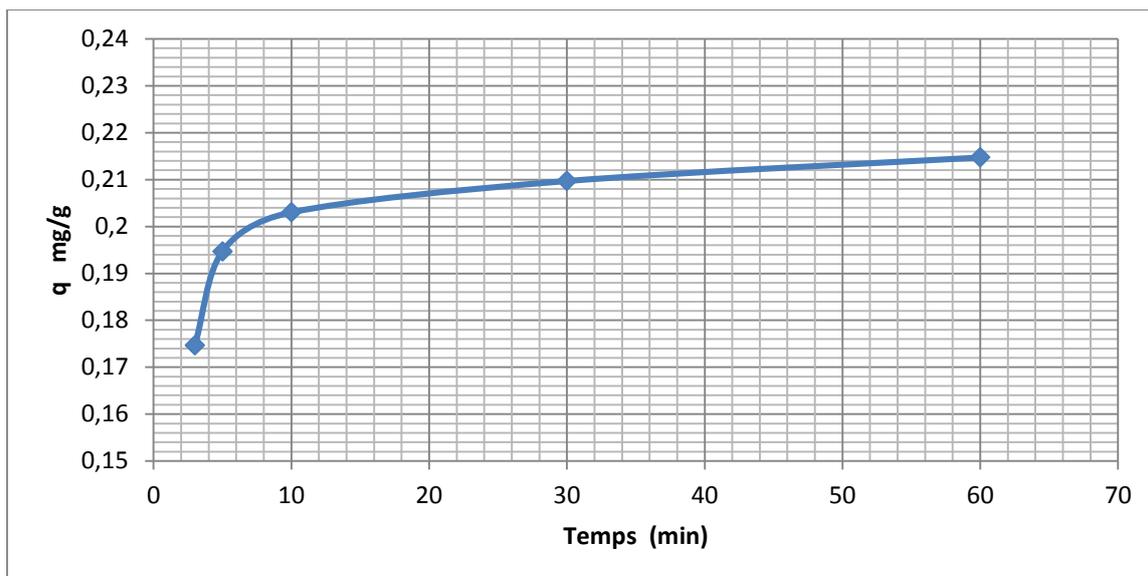


Figure 5.04 : Quantité de cuivre adsorbée sur la lignine en fonction du temps

: $C_{int}=0.05$ mol/L, $T= 23\pm 0.5$ °C, $m_{lig} = 0.5g$, $pH = 4.6$.

➤ Influence du pH initial sur l'adsorption

Le pH a une influence remarquable sur le procédé d'élimination des cations métalliques dans les solutions aqueuses par adsorption, car il influe directement sur la charge de la surface et la nature des espèces ioniques des adsorbats.

Une étude des produits d'hydrolyse du cuivre en fonction du pH a été menée et rapportée dans la littérature montrant que les espèces dominantes du cuivre dans la gamme 2–5 du pH sont Cu^{2+} et $CuOH^+$, tandis que dans la gamme de pH 5.0 et 6.0, l'hydroxyde de cuivre insoluble $Cu(OH)_2(s)$ commence à précipiter dans la solution, ce qui rend l'étude du phénomène d'adsorption impossible [3].

Par conséquent, à ces valeurs du pH, l'adsorption et la précipitation seraient les deux mécanismes responsables de l'élimination du cuivre (II) dans les solutions, donc on a limité cette l'étude pour des valeurs de pH inférieures à 5.

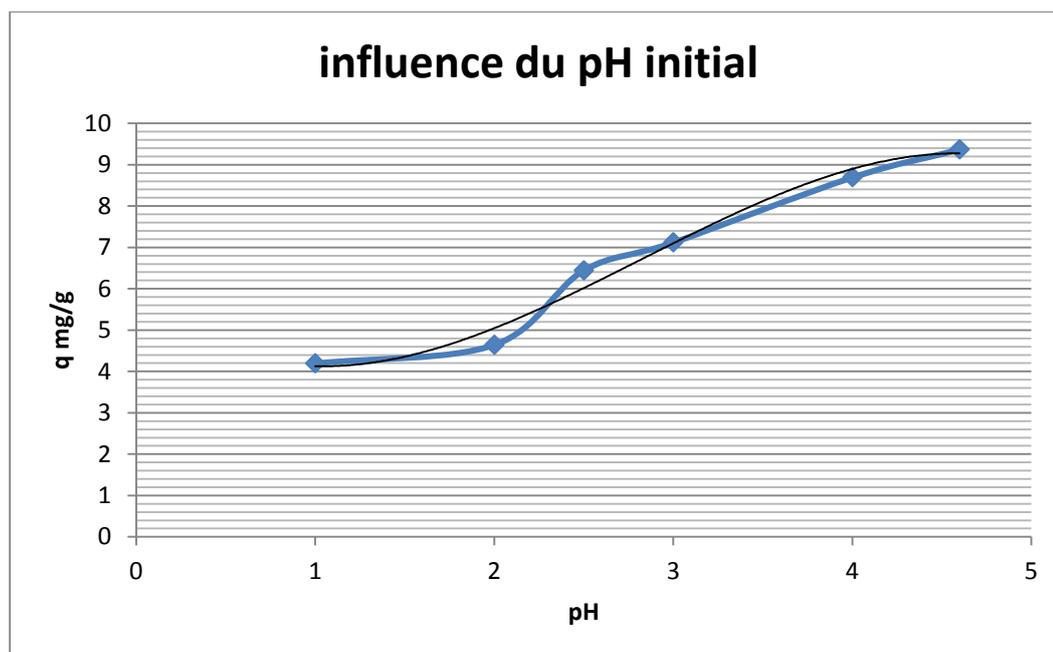


Figure 5.05: L'effet du pH initial sur l'adsorption du Cu (II) sur la lignine
 Conditions : $[Cu^{2+}] = 0.05 \text{ mol/l}$, (3.175 g/L), $m_{\text{lig}} = 0.5 \text{ g}$, $T = 23 \pm 2 \text{ C}^\circ$, $t_a = 40 \text{ min}$.

Dans le but de suivre l'effet du pH, une étude de l'adsorption du cuivre est effectuée à différentes valeurs de pH initial soit : 1 ; 2 ; 2.5 ; 3 ; 4 et 4.6 pour les solutions du Cu II.

D'après la figure (5.05), on remarque que la capacité d'élimination de cuivre (II) à l'équilibre augmente avec le pH initial de 1 jusqu'à 4.6. A pH = 1, la capacité de l'adsorption est minimale (4.19 mg/g), En augmentant le pH, la variation de la capacité correspondant aux valeurs de pH précédemment indiquées augmente selon les valeurs suivantes : 4,64 - 6,44 - 7,11 - 8,69 - 9,36 respectivement.

Cela peut être expliqué par le fait qu'à de faibles valeurs du pH initial, la surface de l'adsorbant serait entourée par des ions H^+ ce qui diminuerait l'interaction de cuivre avec les sites de l'adsorbant, sous l'effet des forces répulsives. Avec l'augmentation du pH, la surface globale de l'adsorbant devient négative d'où une augmentation de la sorption.

À des valeurs du pH plus élevées, le faible nombre des ions H^+ et le grand nombre de ligands avec des charges négatifs, engendre une plus grande adsorption de cuivre. Par exemple, les groupes carboxyliques et phénoliques prennent la forme négative (COO^-) et ($Phe-O^-$) sont assez importants pour la rétention du métal par la soda-lignine [2,3].

Au pH supérieur à 4, les groupes carboxyliques ont des charges négatives d'où une plus grande attraction des ions métalliques chargés positivement.

A pH= 5, l'hydroxyde de cuivre insoluble $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ commence à précipiter dans la solution, ce qui rend l'étude du phénomène d'adsorption impossible. Par conséquent, à ces valeurs du pH, l'adsorption et la précipitation seraient les deux mécanismes responsables de l'élimination du cuivre (II)

D'après la figure (5.05), on remarque que la courbe de tendance commence à se stabiliser à partir de la valeur du pH 4. Par conséquent la valeur optimale de pH pour le reste de nos expériences est fixée à 4.6.

➤ Effet de la concentration initiale du cuivre

La concentration initiale du polluant a une influence importante sur la capacité de rétention du support solide. Dans le but d'étudier son effet, le suivie de l'évolution de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale a été effectuée.

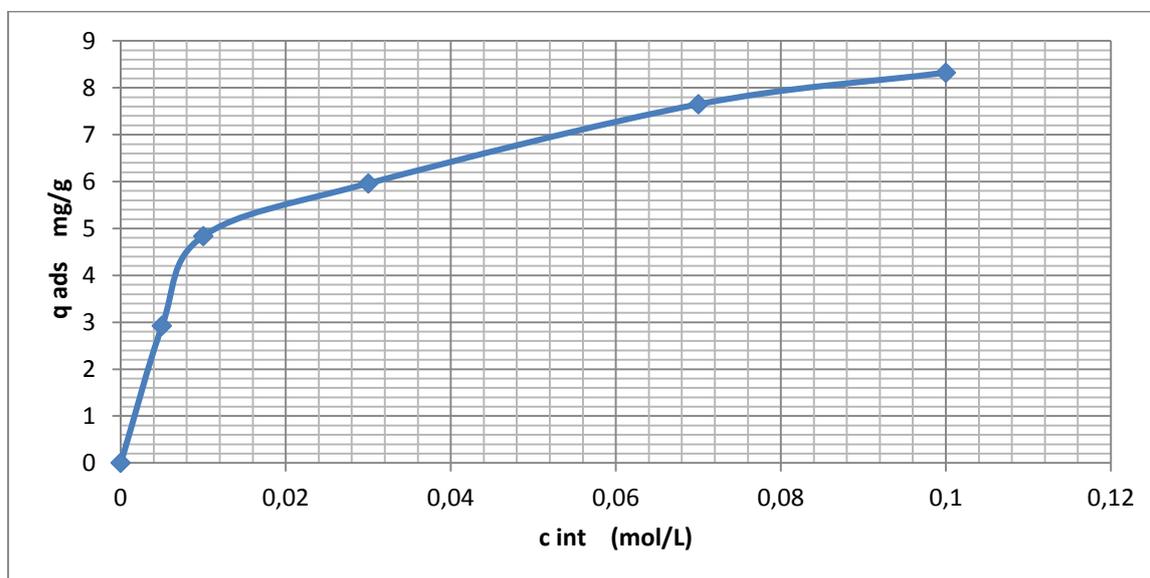


Figure 5.06: Effet de la concentration initiale sur l'élimination de Cu (II) par la lignine :

$$T = 23 \pm 0.5 \text{ } ^\circ\text{C}, \quad m_{\text{lig}} = 0.5\text{g}, \quad \text{pH} = 4.6, \quad t_a = 40 \text{ min}$$

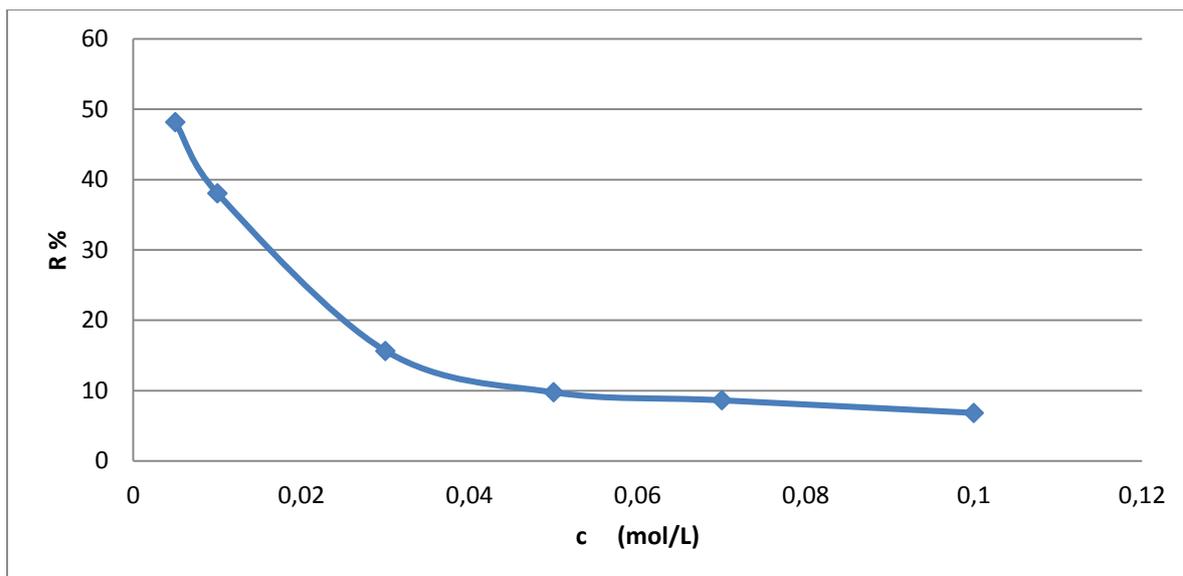


Figure 5.07: Effet de la concentration initiale sur le rendement de la rétention de Cu (II) par la lignine : $T = 23 \pm 0.5$ °C, $m_{\text{lig}} = 0.5\text{g}$ pH = 4.6, $t_a = 40$ min.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (5.06) ci-dessus. Pour tous les échantillons, les données montrent que la capacité d'adsorption du métal augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en Cu^{2+} . Aussi, l'utilisation de concentrations plus grands que (0.05mole.l^{-1}) de Cu^{2+} n'induit aucune variation significative des quantités adsorbées, puisque tous les sites du support sont occupés ou difficilement accessibles. Ce qui nous permet de conclure que la capacité maximale d'adsorption du cuivre en solution sur la lignine brute est d'environ 9 mg/L

Par contre, pour le rendement de rétention la figure (5.07) montre qu'il subit une diminution tout en augmentant la concentration initiale. Ceci est expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations le rapport entre les sites actifs de la surface et les ions métalliques totaux dans la solution est élevé, et donc tous les ions métalliques peuvent être retenus par l'adsorbant et éliminés totalement de la solution.

Cependant, à des concentrations élevées, la force d'entraînement, dûe au gradient de concentration est plus forte, et la quantité de Cu^{2+} adsorbé par unité de masse d'adsorbant que, est plus importante, ce qui provoque une saturation de support et donc une quantité des ions reste libre dans la solution, donnant un rendement faible .

5.3.1.2: Isotherme d'adsorption

La figure 5.08 représente l'isotherme d'adsorption du cuivre sur la lignine, soit la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre.

La forme de la courbe obtenue est de type L d'après la classification des isothermes d'adsorption selon Gilles. C'est donc une isotherme qui répond à l'hypothèse de Langmuir. Ceci sera montré par le tracé de la régression linéaire de l'isotherme correspondante.

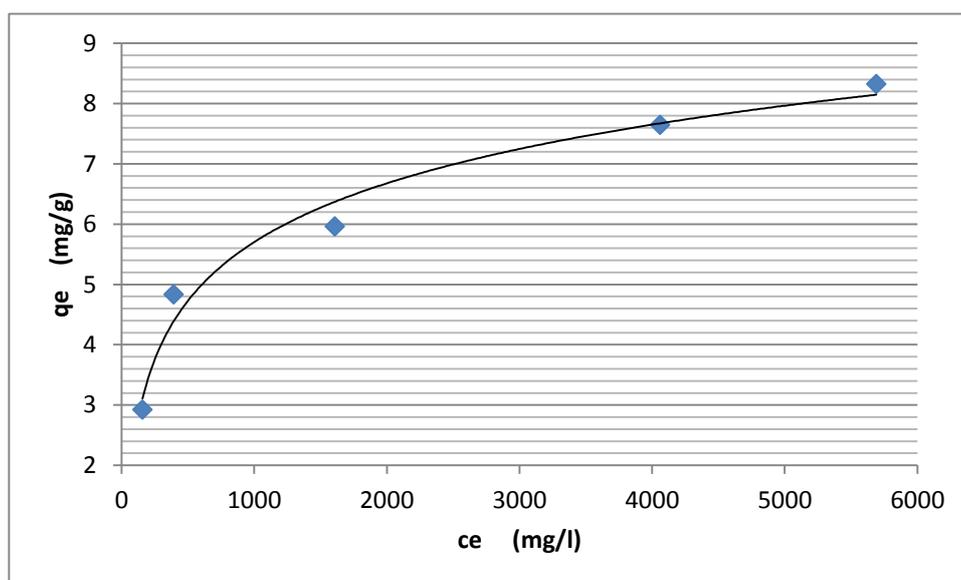


Figure 5.08 : Isotherme d'adsorption du cuivre sur la lignine,

$T = 23 \pm 0.5 \text{ } ^\circ\text{C}$, $m_{\text{lig}} = 0.5\text{g}$, $\text{pH} = 4.6$, $t_a = 40 \text{ min}$

5.3.1.3 Application des modèles d'isotherme

Dans le but d'identifier le mécanisme de rétention pour les concentrations initiales (C_0 : de 0.005 à 0.1 M) (C_{m0} : de 0.3 à 6 g/L), et identifier l'isotherme qui représente mieux l'adsorption des ions de cuivre sur la lignine brute, 2 modèles théoriques ont été testés sur les résultats expérimentaux obtenus, à savoir Langmuir et Freundlich.

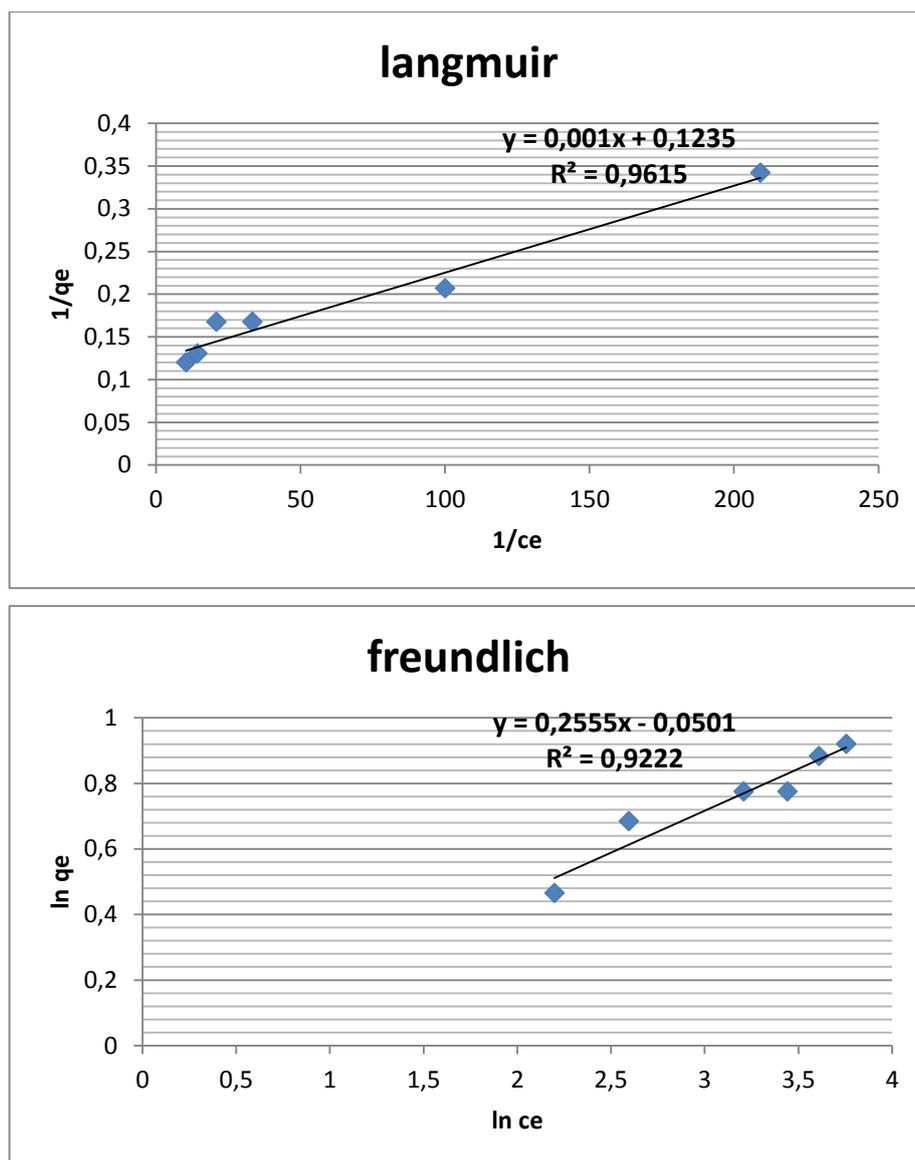


Figure 5.09: Linéarisation des isothermes d’adsorption de Cu(II) sur la lignine selon les 2 modèles.

D’après la représentation graphique de chaque isotherme (figure 5.09) et le tableau ci-dessous (5.04) représentant les facteurs de corrélation ainsi que les constantes de chaque modèle, il est évident que le mécanisme de rétention des ions de cuivre est mieux représenté par l’isotherme de Langmuir qui a le facteur de corrélation le plus élevé (0,96) impliquant la formation de monocouche.

Type d'isotherme	Constantes	
Langmuir	$q_0(\text{mg/g})$	8.097
	$B (\text{L/mg})$	123.5
	R^2	0.96
Freundlich	K_f	0.95
	$1/n_f$	0.25
	R^2	0.92

Tableau 5.04: Paramètres des modèles d'isothermes étudiés pour le cuivre

La valeur de la constante n_f est supérieure à 1 ($n_f = 4$), ceci implique une adsorption favorable sur une surface hétérogène, ce qui est en conformité avec l'analyse FTIR et MEB. Donc et d'après la théorie de Freundlich, formation d'une monocouche d'adsorption sur la surface; et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes.

5.3.1.4: Validation des modèles cinétiques

Les données cinétiques obtenues pour le processus d'adsorption ont été analysées par le biais des trois modèles (pseudo premier ordre, pseudo second ordre et modèle de Morris et Weber).

➤ Modèle de pseudo premier ordre

La validité de l'équation de Lagergren est testée en traçant $\ln q_e/(q_e - q_t)$ en fonction de t .

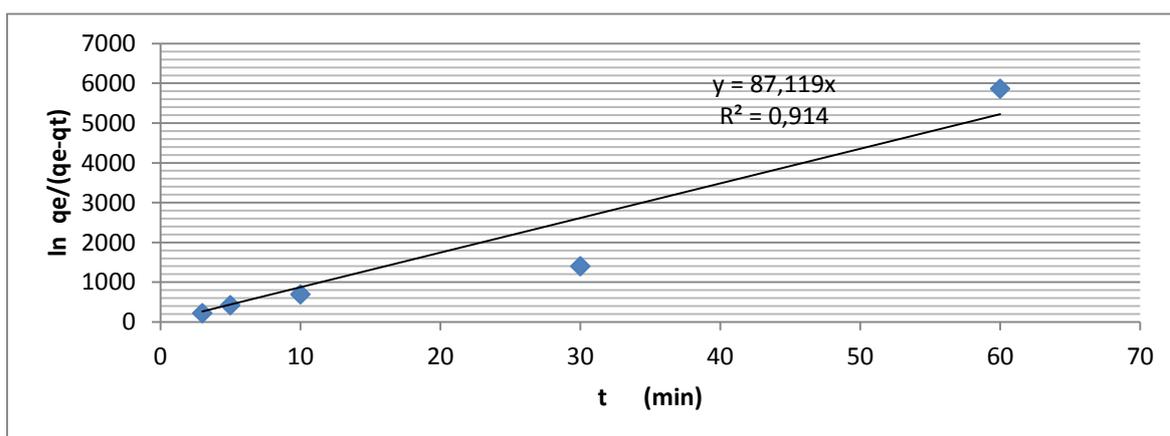


Figure 5.10 : Linéarisation de la cinétique du premier ordre de la rétention du cuivre par la lignine : $C_{int}=0.5 \text{ mol/l}$, $T= 23\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$, $m_{lig} = 0.5\text{g}$, $\text{pH} = 4.6$, $t_a=40 \text{ min}$

D'après la figure (5.10), il est clair que l'équation de Lagergren n'est pas applicable dans le cas de la rétention du cuivre par la lignine.

➤ **Modèle de la cinétique de pseudo second ordre**

A partir de l'équation représentative de la cinétique de pseudo second ordre et sa forme linéaire (chapitre II), la constante de vitesse k_2 peut être calculée graphiquement en traçant qt/t en fonction de t .

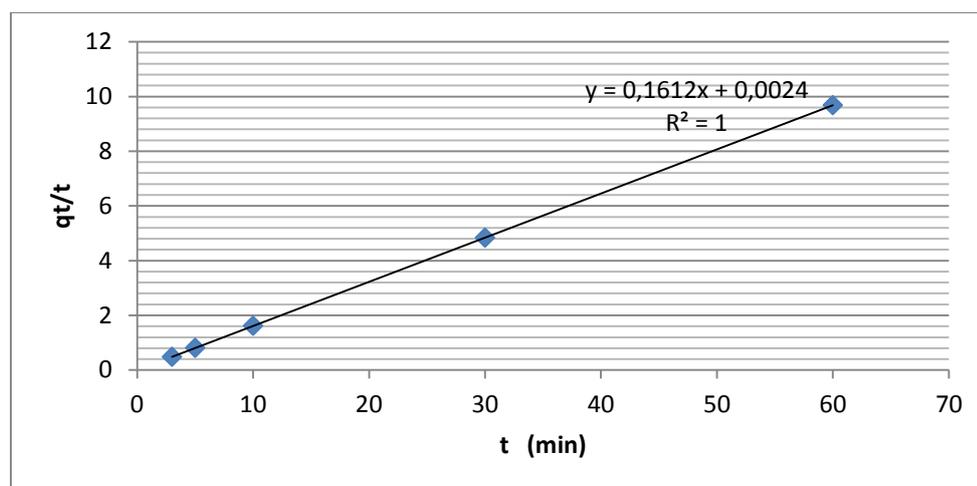


Figure 5.11 : Linéarisation de la cinétique du seconde ordre de la rétention du cuivre par la lignine : $T = 23 \pm 0.5$ °C, $m_{lig} = 0.5g$, $pH = 4.6$, $t_a = 40$ min.

La figure (5.11) montre que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo second ordre. Ceci implique que la capacité d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat.

➤ **Modèle de la diffusion intra-particulaire**

L'application de l'équation de Weber et Morris (1.10), aux données expérimentales, en traçant q_t en fonction de $t^{0.5}$ suggère l'applicabilité du modèle de diffusion intra particulaire, gouvernant la cinétique d'adsorption.

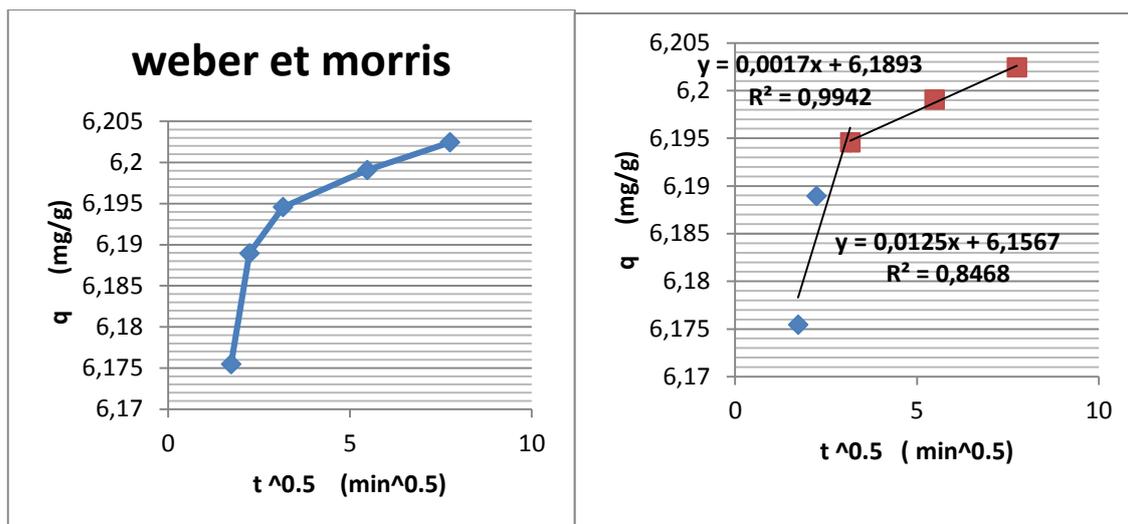


Figure 5.12: Représentation graphique du modèle de la diffusion intra particulaire pour la rétention du Cu par la lignine.

D'après les données de régression linéaire des différents modèles représentés sur le tableau (5.05) ci-dessous, et en se basant sur les valeurs obtenues pour les coefficients de corrélation qui sont proches de l'unité, il peut être conclu que la cinétique de rétention du cuivre est bien décrite par le modèle de pseudo seconde ordre. Par conséquent, l'adsorption dépend de la concentration des ions sur la surface des adsorbants [4].

Tous les résultats concernant les paramètres des trois modèles représentés auparavant sont représentés dans le tableau ci-dessous.

Le Modèle cinétique	La constante	
Cinétique du 1er ordre	$k_1(\text{min}^{-1})$	87.12
	$q_e(\text{mg/g})$	6.20
	R^2	0.91
Cinétique du 2ème ordre	k_2	10.83
	$q_e(\text{mg/g})$	6.20
	R^2	1
Diffusion intra particule	$k_d(\text{mg/g} \cdot \text{min}^{0.5})$	0.0017
	$C_d(\text{mg/g})$	6.19
	R^2	0.99

Tableau 5.05: Paramètres des modèles cinétiques étudiés pour le cuivre

Pour le modèle de diffusion, d'après les courbes de la figure (5.12). Il est constaté que n'y a pas de linéarité continue le long du processus. Donc, il suffit d'appliquer le modèle sur les tranches linéaires, comme le montre la figure (5.12).

La première linéarité représente l'étape d'adsorption instantanée ou l'adsorption sur la surface externe. Le facteur de corrélation est 0,84 et une pente K_d 0,014. La seconde portion représente l'étape d'adsorption progressive (diffusion intra particulaire ou diffusion dans les pores). Le facteur de corrélation du modèle de diffusion intra particulaire est de l'ordre de 0.99, ce qui signifie que le cation métallique peut être adsorbé à l'intérieur des pores par diffusion intra-particulaire. Et on remarque que la droite ne passe pas par l'origine. Ceci implique que la diffusion dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique d'adsorption et donc elle n'est pas la seule étape de régulation de vitesse. Il apparaît que d'autres mécanismes sont impliqués

L'analyse FT-IR nous a indiqué la présence des groupements carboxyles et phénols dans la lignine, alors on peut conclure que le mécanisme d'adsorption des ions de cuivre peut être [3]:

- Un échange ionique



- Une adsorption surfacique
- Un mécanisme de complexation

5.3.2 Adsorption du violet cristallisé sur la lignine :

Afin de comparer la rétention de la lignine pour un élément métallique à celle d'un élément organique, on a proposé de faire une étude d'adsorption d'un colorant organique cationique qui est le violet cristallisé.

Pour étudier la rétention du violet cristallisé par adsorption sur la lignine, nous avons établi le plan de travail expérimental suivant:

- Etude de l'influence de certains paramètres physico-chimiques : temps de contact, la concentration initiale de l'adsorbat, en faisant varier un seul paramètre à la fois, maintenant les autres constants;
- La Détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption;

5.3.2.1 : Effet des paramètres physico chimiques

➤ Effet du temps de contact

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée de manière à déterminer la durée nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption du violet cristallisé sur la lignine brute.

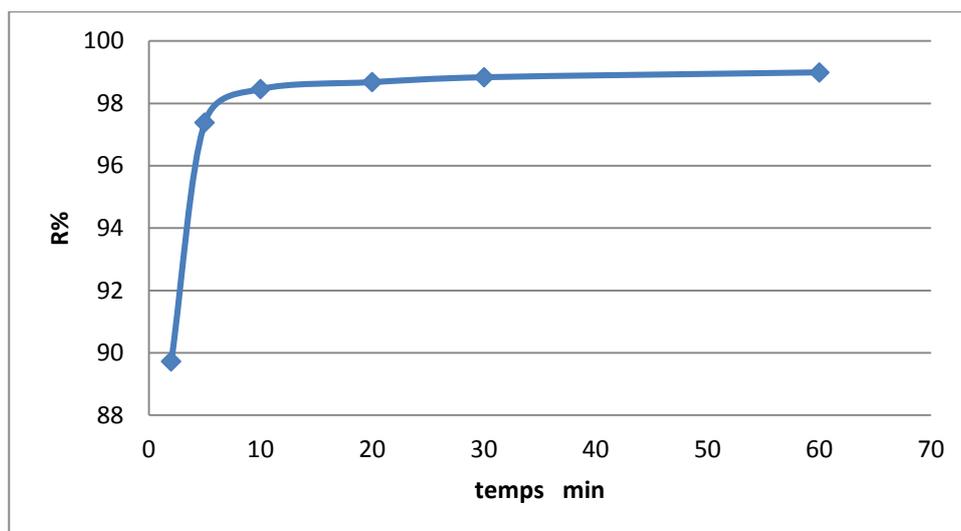


Figure 5.13 : Rendement d'adsorption en fonction du temps de contact du violet cristallisé sur la lignine : $m_{lig}=0.5g, c_{int}=25mg/L, T=22\pm 0.2^{\circ}C$

Les résultats obtenus à l'issue de cette expérience, représentés sur la figure 5.13, montrent que:

- l'évolution de la capacité de rétention du violet cristallisé sur la lignine en fonction du temps de contact possède la forme des courbes de saturation,
- En fait, on peut constater que la courbe de fixation du violet cristallisé, peut se diviser en deux parties : une partie correspondant à une phase très courte, où la fixation est très rapide, et une phase longue où le taux d'adsorption est relativement faible. Cette dernière est bien représentée par un palier.
- On atteint l'équilibre au-bout de 10 mn, correspond à une élimination quasi totale du substrat, soit 98% environ.

Cette fixation rapide s'explique par la grande affinité de la soda-lignine avec la molécule du violet cristallisé due à la nature chimique similaire de l'adsorbant et de l'adsorbat (molécules organiques apolaires).

- les cinétiques d'adsorption du cuivre et du violet cristallisé sur la soda-lignine diffèrent. L'équilibre est atteint au bout de 40 minutes dans le cas du cuivre, alors qu'avec le violet cristallisé l'équilibre est atteint au bout de 10 minutes de contact. d'où la possibilité d'utiliser la lignine comme adsorbant dans les réacteurs fonctionnant en continu.

Par conséquent, nous pouvons conclure que les colorants organiques sont mieux adsorbés sur la soda-lignine que les métaux lourds.

Dans l'étude de l'adsorption du violet cristallisé, nous avons choisi un temps de contact de 20 minutes dans tous nos essais.

➤ Effet de la concentration initiale du violet cristallisé

Dans cette étude on fixe la masse de la lignine à 0.5g et on fait varier la concentration du violet cristallisé de 25 à 0.625 mg/L, (Figure 5.14)

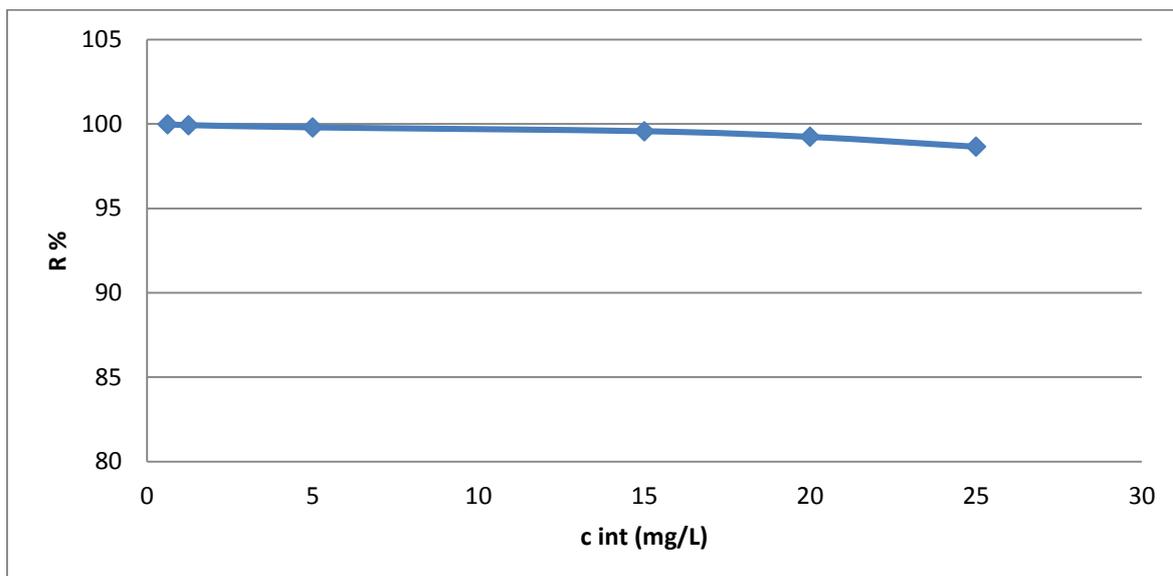


Figure 5.14 : Le rendement de l'adsorption du violet cristallisé sur la lignine en fonction de la concentration massique initiale : $m_{lig}=0.5g$, $t_a= 20$ min, $T=22\pm 0.2^\circ C$

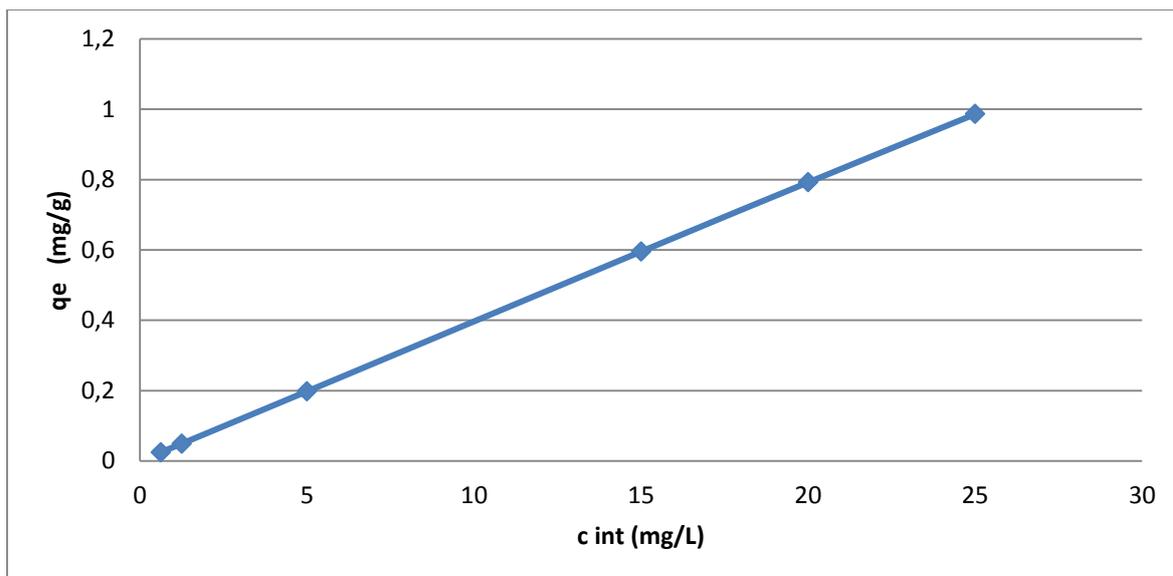


Figure 5.15 : la variation de la capacité d'adsorption à l'équilibre en fonction de la concentration massique initiale du violet cristallisé sur la lignine : $m_{lig}=0.5g$, $t_a=20$ min, $T=22\pm 0.2^\circ C$

La figure (5.14) montre que l'adsorption sur la lignine pour le violet cristallisé est efficace, le rendement est 100% avec une diminution négligeable (environ 0.02) en augmentant la concentration initiale, ce qui confirme la grande affinité de la lignine à la rétention du violet cristallisé.

La figure (5.15) montre qu'à ces faibles concentrations la capacité l'adsorption est proportionnelle à la concentration initiale. Elle augmente tout en augmentant la concentration initiale du violet cristallisé, linéairement. Le rendement reste constant et dans les environs des 100%. Ce qui signifie que l'adsorption de la couleur est totale dans ce domaine de concentration.

Remarque :

Nous n'avons pas encore atteint la capacité d'adsorption maximale du violet cristallisé sur 0.5g la lignine, qui sera obtenue dans une gamme de concentration plus grandes donnant un pallier de saturation.

5.3.2.2: Isotherme d'adsorption

La figure 5.16 représente l'isotherme d'adsorption du violet cristallisé sur la soda-lignine. La forme correspondante est celle de type L d'après la classification de Gilles.

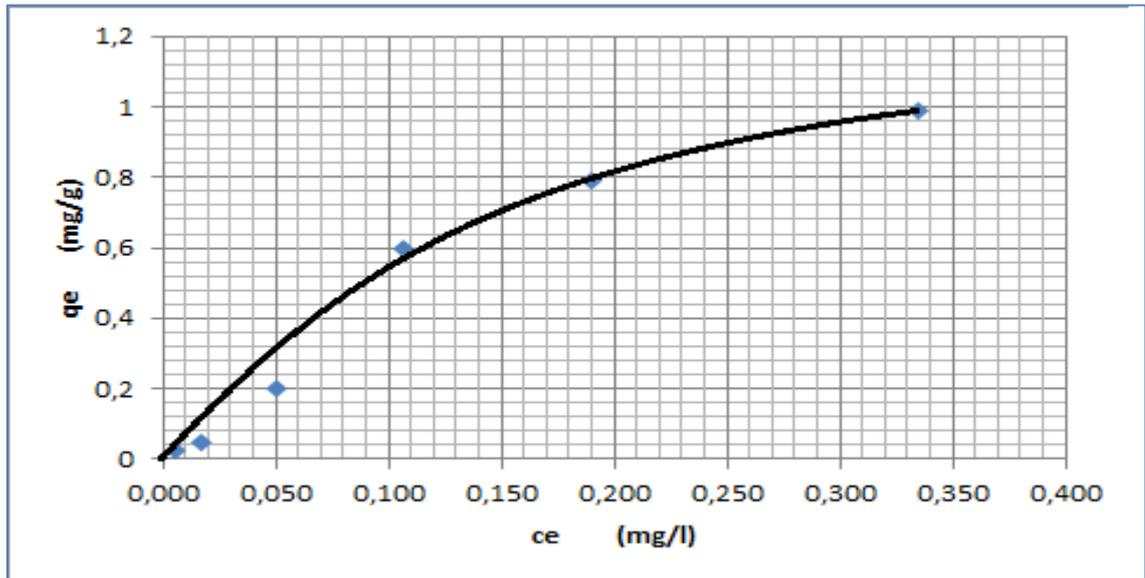


Figure 5.16 : Isotherme d'adsorption du violet cristallisé sur la lignine,
 $T = 23 \pm 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}$, $m_{\text{lig}} = 0,5\text{g}$, $t_a = 20 \text{ min}$

Pour identifier l'isotherme qui représente mieux l'adsorption du violet cristallisé sur la lignine brute, deux modèles théoriques ont été testés sur les résultats expérimentaux obtenus, à savoir Langmuir et Freundlich.

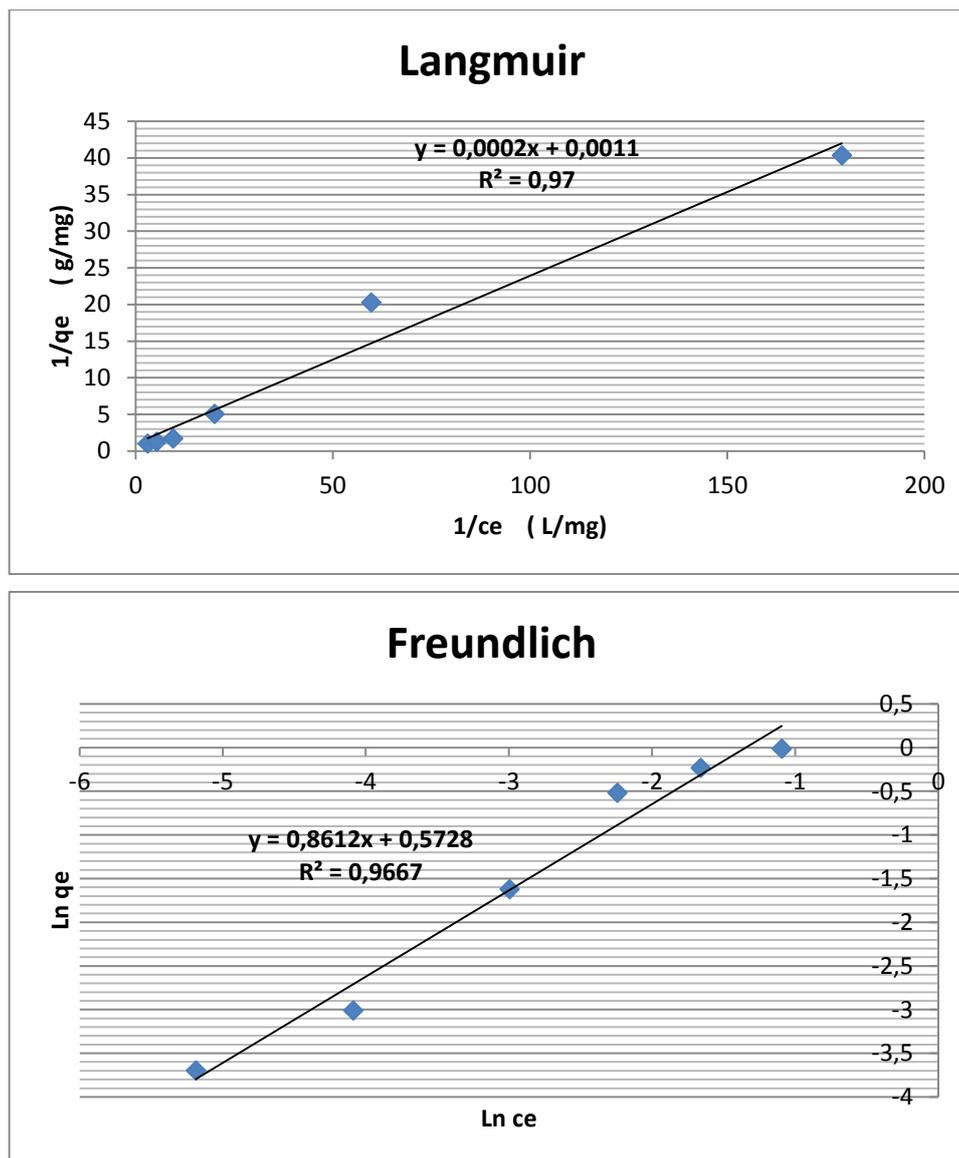


Figure 5.17 : Linéarisation des isothermes d’adsorption du violet cristallisé sur la lignine selon les 2 modèles.

Type d’isotherme	Constantes	
Langmuir	q_0 (mg/g)	909.09
	B (L/mg)	5.5
	R^2	0.97
Freundlich	K_f	1.77
	$1/n_f$	0.86
	R^2	0.967

Tableau 5.06: Paramètres des modèles d’isothermes étudiés pour le violet cristallisé.

D'après la représentation graphique de chaque isotherme (figure 5.17) et le tableau ci-dessus (5.06) qui donne les facteurs de corrélation ainsi que les constantes de chaque modèle. Le mécanisme de rétention du violet cristallisé est représenté par l'isotherme de Langmuir et aussi par celle de Freundlich.

5.4 La régénération de la lignine

La régénération vise à relarguer les ions du cuivre qui sont fixés sur la lignine, et ce pour une éventuelle réutilisation.

L'élimination des ions métalliques dépend du pH. Les résultats obtenus montrent que la quantité du cuivre adsorbée sur la lignine augmente avec le pH jusqu'à une valeur maximale de pH 4.2, à pH égale 2 la compétition entre les ions Cu^{2+} et les protons H^+ sur la surface du solide conduit à une faible adsorption. Nous avons donc procédé à une réduction de la densité des charges négatives à la surface par addition d'un acide, de façon à ramener le pH vers la valeur 2.

Une étude d'adsorption d'une solution de 10 ml à 0.1 M le cuivre II sur 0.5 g de lignine (dans les mêmes conditions expérimentaux effectués auparavant) est effectuée 3 fois, nous avons donné une capacité d'adsorption moyenne de 8 mg/g, cette valeur est proche de celle de la lignine brute.

Vue que l'acide sulfurique est de bas prix et revient, et vu le résultat acceptable obtenu après réutilisation de la lignine nous avons opté uniquement pour ce procédé.

5.5 Conclusion

Nous pouvons conclure que l'adsorption du violet cristallisé sur la lignine est instantanée, alors que pour le cuivre elle est rapide et répond à l'équation du pseudo second ordre et est bien représentée par le modèle de Langmuir. La représentation du phénomène par le modèle de Freundlich n'est négligeable non plus qui peut impliquer la formation de la monocouche. Le phénomène de diffusion intraparticulaire existe dans le cas de l'adsorption du cuivre.

Références bibliographiques

- [1]-S.AROUA, Elaboration d'une membrane en carbone de microfiltration à partir de charbons actifs et leur utilisation comme support pour le dépôt d'une membrane zéolithique, Thèse de Doctorat, LGMGP, USTHB,Algerie,2016
- [2]-K.MAHMOUD, Caractérisation des sols modèles en vue de mise en place des parcelles d'infiltration deseaux pluviales, 31èmes Rencontres de l'AUGC, E.N.S,2013.
- [3]- X.Guo. Adsorption of metal ions on lignin, Journal of Hazardous Materials 151 (2008) 134–142
- [4]-A.KHALFAOUI, Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse doctorat, Université Mentouri De Constantine, Algérie, 2012.
- [5]-T. CHOUCANE , Elimination du plomb en solution par la sciure de bois, Revue des Energies Renouvelables Vol. 14 N°4 (2011) 613 – 626.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est l'étude de l'adsorption du cuivre et du violet cristallisé par la soda lignine extraite à partir de l'Alfa, et ce afin de tester son pouvoir adsorbant et d'approcher les mécanismes qui peuvent avoir lieu au cours de l'adsorption.

L'extraction de la lignine est effectuée par le procédé de solubilisation à la soude et précipitation à l'acide sulfurique. Sa caractérisation a montré la présence des fonctionnalités phénoliques, carboxyliques et hydroxyliques et possède une morphologie et granulométrie hétérogènes et comporte 80% de C et de O. C'est un biopolymère formé par l'association de trois alcools phényl-propanoïdes monolignols. Sa fonctionnalité qui lui confère une polarité élevée.

L'adsorption du cuivre sur la lignine a été réalisée par une solution de sulfate de cuivre et l'utilisation d'un spectrophotomètre pour l'analyse.

L'étude de la cinétique d'adsorption pour le cas du cuivre a montré que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 40 min, en suivant un modèle de pseudo-second ordre. Avec le violet cristallisé, l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 10 min, environ et suit aussi un modèle de pseudo-second ordre. Par conséquent, l'adsorption sur la lignine dépend de la concentration des ions sur la surface des adsorbants.

Le pH joue un rôle important dans l'étude de l'adsorption du cuivre. Les espèces dominantes du cuivre dans la gamme 2–4,6 du pH sont Cu^{2+} et CuOH^+ , tandis que dans la gamme de pH 5.0 et 6.0, l'hydroxyde de cuivre insoluble $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$ commence à précipiter dans la solution, ce qui rend l'étude du phénomène d'adsorption impossible. Nos essais sont effectués à pH 4,6.

Aux faibles valeurs du pH initial, la surface de l'adsorbant serait entourée par des ions H^+ ce qui diminuerait l'interaction du cuivre avec les sites de l'adsorbant, sous l'effet des forces répulsives. Avec l'augmentation du pH, la surface globale de l'adsorbant devient négative d'où une augmentation de la sorption.

À des valeurs du pH plus élevées, le faible nombre des ions H^+ et le grand nombre de ligands avec des charges négatifs, engendre une plus grande adsorption de cuivre. Par exemple, les groupes carboxyliques ($-COOH$) sont assez importants pour la rétention du métal par la soda-lignine.

La capacité d'adsorption du cuivre augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en Cu^{2+} . Dans notre cas une adsorption maximale de 8,3 mg/g sur 0,5 g de lignine est obtenue pour une concentration initiale de cuivre de 0,1 mol/L. Sa capacité. La capacité maximale de la monocouche est de 8,09 mg/g

La capacité d'adsorption maximale du violet cristallisé sur la lignine est de 0,9 mg/g obtenue pour une concentration initiale de 25 mg/l sur 0,5g de lignine. La capacité de la monocouche est de 909 mg/g. Dans notre cas nous avons obtenu une élimination quasi totale du substrat, soit 98% environ. Cette fixation rapide et de la couleur s'explique par la grande affinité de la soda-lignine avec la molécule du violet cristallisé due à la nature chimique similaire de l'adsorbant et de l'adsorbat (molécules organiques).

Le cuivre peut être adsorbé à l'intérieur des pores par diffusion intra-particulaire.. Ceci a été confirmé par la partie linéaire obtenue sur la courbe de Morris et Weber ($R^2=0,99$).

Les mécanismes susceptibles d'avoir lieu sur la lignine sont : Un échange ionique, une adsorption surfacique, ou un mécanisme de complexations.

La rétention du violet cristallisé est représentée par l'isotherme de Langmuir et aussi par celle de Freundlich car nous avons obtenu des facteurs de corrélation presque similaires impliquant une adsorption en monocouche,

La forme des courbes des isothermes obtenues est de type L aussi bien avec le cuivre qu'avec le violet cristallisé. Ceci est confirmé par des isothermes qui répondent à l'hypothèse de Langmuir.

Une fois la lignine est saturée en ions métalliques, il est possible de la régénérer efficacement par acidification à $pH=2$. Une fois régénérée elle pourrait être réutilisée pour d'autres cycles d'adsorption sans perte de sa capacité d'adsorption.

La poudre du soda lignine a des capacités d'adsorption intéressantes, qui peut être une alternative aux autres supports commerciaux.

Comme l'adsorption du colorant organique est très rapide, on peut donc utiliser la lignine comme adsorbant dans les réacteurs fonctionnant en continu.

Perspectives

Les résultats obtenus ont confirmé l'aptitude de la soda-lignine à être utilisée comme adsorbant sur les métaux lourds et les colorants.

. Nous envisageons une suite de ce travail qui consiste en une analyse physico-chimique plus poussée de la lignine extraite (avant, au cours et après adsorption) pour avoir une connaissance plus précise des groupements fonctionnels et des mécanismes qui interviennent au cours de l'adsorption.

Une étude de la régénération sur plusieurs cycles et par utilisation d'autres procédés est aussi envisagée.

:

ANNEXE

ANNEXE 01 : Courbes d'étalonnages

Les Figures (01) et (02) représentent successivement la courbe d'étalonnage du cuivre II et du violet cristallisé pour le spectrophotomètre UV-Visible

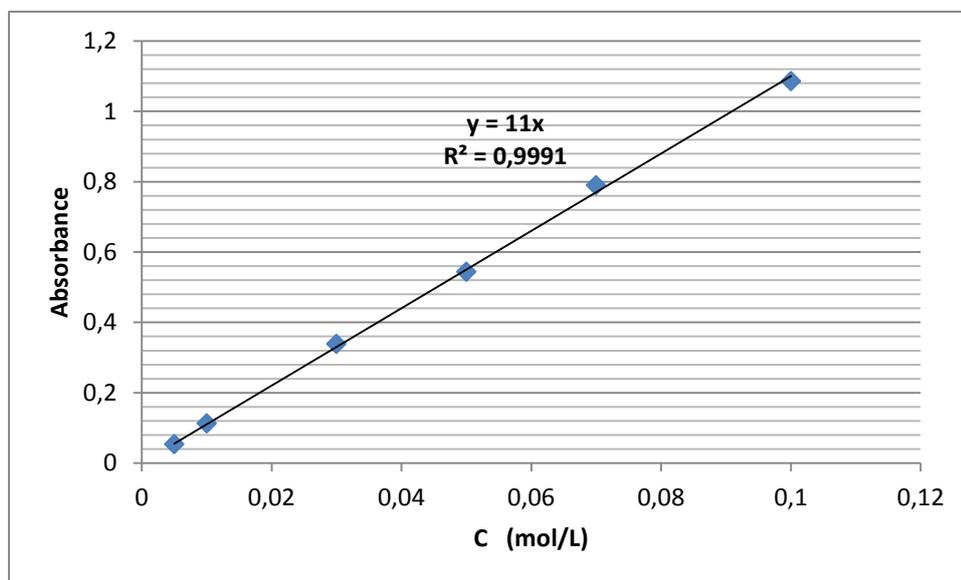


Figure 01 : Courbe d'étalonnage du cuivre

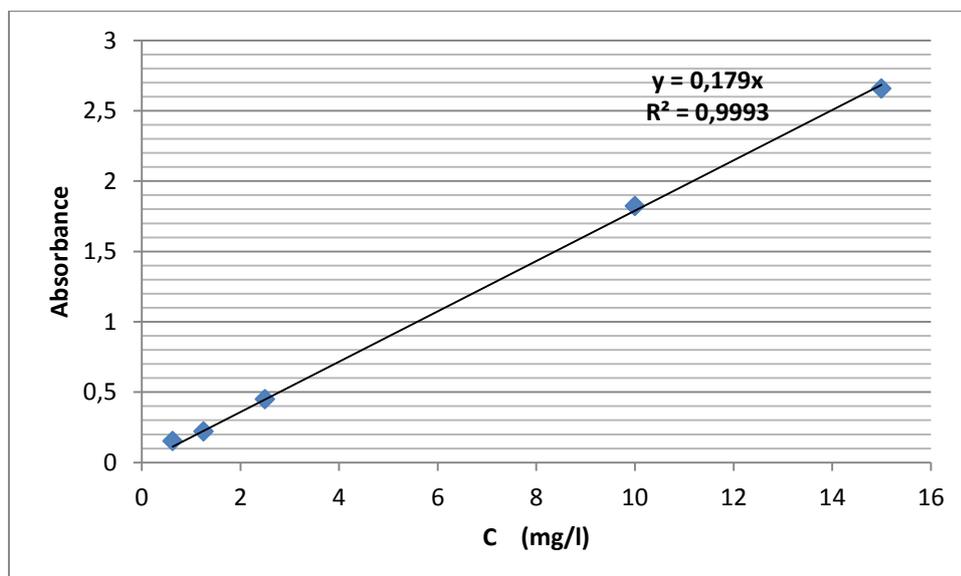


Figure 02 : Courbe d'étalonnage du violet cristallisé

ANNEXE 02 : Tableaux des résultats du cuivre

Les Tableaux (01) et (02) représentent successivement les valeurs calculés concernant de la cinétique et l'isotherme d'adsorption du cuivre II sur la lignine.

t s	abs	C rest (M)	q _t (mg/g)	ln q _e / (q _e -q _t)	t/q _t	t ^{1/2} (min ^{0,5})
3	0,494	0,044	6,175452316	5,398962852	0,48579438	1,73205081
5	0,482	0,043	6,188947401	6,055099328	0,80789182	2,23606798
10	0,477	0,042	6,194570353	6,543492099	1,61431696	3,16227766
30	0,473	0,042	6,199068715	7,244179348	4,8394366	5,47722558
60	0,47	0,042	6,202442486	8,676948526	9,67360844	7,74596669

Tableaux 01 : Résultats des modèles de la cinétique du cuivre.

m _{lig} (g)	v(ml)	C _{int} (M)	abs	C _e (M)	q _e	logC	log q _e	1/C	1/q _e	R %
0,5	10	0,0962	1,012	0,0896	8,32196936	3,75514491	0,92022611	10,3987109	0,12016386	6,81399632
0,5	10	0,0700	0,722	0,0639	7,64721509	3,60850159	0,88350331	14,2949367	0,13076656	8,60759494
0,5	10	0,0482	0,491	0,0435	5,96032941	3,44104589	0,77527026	20,7591912	0,16777596	9,74264706
0,5	10	0,0300	0,286	0,0253	5,96032941	3,20633043	0,77527026	33,3126844	0,16777596	15,6342183
0,5	10	0,0100	0,07	0,0062	4,83573895	2,59506244	0,68446285	99,9380531	0,20679363	38,0530973
0,5	10	0,0048	0,028	0,0025	2,92393518	2,19712243	0,46596774	209,12963	0,34200485	48,1481481

Tableaux 02 : Résultats des modèles de l'isotherme du cuivre.

ANNEXE 03 : Tableaux des résultats du violet cristallisé

Les Tableaux (03) et (04) représentent successivement les valeurs calculés concernant de la cinétique et l'isotherme d'adsorption du violet cristallisé sur la lignine.

temps	abs	Ce (M)	qt (mg/g)	$\ln(q_e/(q_e-qt))$	t/qt	t 1/2 (min ^0,5)
2	0,46	2,5698324	0,897206704	2,275035141	2,22914072	1,414213562
5	0,117	0,65363128	0,973854749	3,644087696	5,13423589	2,236067977
10	0,069	0,38547486	0,984581006	4,172155126	10,1566046	3,16227766
20	0,059	0,32960894	0,986815642	4,328724187	20,2672101	4,472135955
30	0,052	0,29050279	0,988379888	4,455017912	30,3527018	5,477225575
60	0,045	0,25139665	0,989944134	4,599599141	60,6094808	7,745966692

Tableaux 03 : Résultats des modèles de la cinétique du violet cristallisé.

m _{lig} (g)	V (ml)	C (mg/l)	ads	Ce (mg/l)	qe=x/m	log ce	log qe	1/ce	1/qe	Rendement
0,500	20,000	25,000	0,060	0,335	0,987	-1,093	-0,013	2,983	1,014	98,659
0,500	20,000	20,000	0,034	0,190	0,792	-1,661	-0,233	5,265	1,262	99,240
0,500	20,000	15,000	0,019	0,106	0,596	-2,243	-0,518	9,421	1,679	99,575
0,500	20,000	5,000	0,010	0,050	0,198	-2,996	-1,619	20,000	5,051	99,800
0,500	20,000	1,250	0,003	0,017	0,049	-4,089	-3,009	59,667	20,272	99,933
0,500	20,000	0,625	0,001	0,006	0,025	-5,187	-3,698	179,000	40,361	99,978

Tableaux 04 : Résultats des modèles de l'isotherme du violet cristallisé.

ANNEXE 03 : Tableaux des résultats de la régénération

m _{lig} (g)	V(ml)	abs	C int	c restante	C0 mg/l	Ce mg/l	qe=X/m
0,5	10	1,054	0,1000	0,0933	6350	5926,591694	8,46816612
0,5	10	1,062	0,1000	0,0940	6350	5971,575312	7,56849376
0,5	10	1,058	0,1000	0,0937	6350	5949,083503	8,01832994

Tableaux 05 : Résultats de l'adsorption du cuivre après régénération de la lignine.