



Elaboration, caractérisation et évaluation des performances d'un nouveau matériau adsorbant à base des éponges marines : application dans l'adsorption des composés organiques volatils (Elaboration, characterization and evaluation of the performance of a new adsorbent material based of marine sponges: application in adsorption of volatile organic compounds)

**M. Tarbaoui^{*1}, M. Oumam², B. El Amraoui³, S. Fourmentin⁴, M. Benzina⁵,
M. Charrouf¹, A. Bennamara¹, A. Abourriche¹**

¹Laboratoire Biomolécules et Synthèse Organique (BioSynthO), Faculté des Sciences Ben M'Sik, Université Hassan II, Mohammedia-Casablanca, MAROC.

²Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Faculté des Sciences Ben M'Sik, Université Hassan II, Mohammedia-Casablanca, MAROC.

³Laboratoire Contrôle Qualité en Bio-industrie et Molécules Bioactives, Bloc de Recherches Scientifiques Faculté des Sciences, El Jadida, MAROC

⁴Unité de chimie Environnementale et Interaction sur le vivant (EA 4492), Université du Littoral-Côte d'Opale, Dunkerque, France

⁵Laboratoire Eau, Energie et Environnement, Ecole Nationale d'ingénieurs de Sfax, Université de sfax, Tunisie

Received 7 Dec 2013, Revised 16 July 2014, Accepted 17 July 2014

*Corresponding author: meriem_tarbaoui@yahoo.fr, Tél : 00212660387289

Résumé

L'objectif de cette étude est la valorisation d'un sous-produit des éponges marines ; il s'agit du résidu d'extraction de l'éponge *Cinachyrella tarentine* qui représente plus de 80% du poids de la matière première. C'est un résidu naturel que nous avons pu transformer en matériau adsorbant sous l'effet d'une activation chimique par l'acide sulfurique qui permet le développement d'une large porosité dans le matériau activé. Pour optimiser les conditions d'élaboration de notre matériau adsorbant, on a utilisé la méthodologie des plans d'expériences afin réduire le nombre des essais expérimentales nécessaires à l'évaluation de certains paramètres (pourcentage de l'acide sulfurique, la température et le temps d'activation) et leurs effets sur certains réponses (capacité d'adsorption de bleu de méthylène, le rendement adsorbant). Le produit obtenu dans les conditions optimales présente de bonnes propriétés texturales et structurales et des fonctions de surfaces développées. L'application du matériau adsorbant optimisé dans le traitement des effluents gazeux, a révélé son efficacité et ses propriétés d'adsorption importantes, vis-à-vis de certains composés organiques volatils à savoir le toluène, le cyclohexane et l'éthylbenzène.

Keywords: adsorbent material, marine sponges, *Cinachyrella tarentine*, characterisation, adsorption, VOC

Abstract

The objective of this study is the valorization of a sub-product of marine sponges; it is the extract residue of the marine sponge *Cinachyrella tarentine*, which represents more than 80% of the weight of the raw material. It is a natural residue that we could turn into adsorbent material under the effect of chemical activation with sulfuric acid which allows the development of a large pore in the activated material. To optimize the conditions for elaboration of our adsorbent material, experimental design was applied to reduce the number of experiment trials needed to evaluate some parameters (percentage of sulfuric acid, temperature and time of activation) and their effects on the responses (capacity of adsorption of methylene blue, yield adsorbent). The product obtained under the optimal conditions has good textural and structural properties and development of surface functions. The application of adsorbent material optimized in the treatment of gaseous effluents, has revealed its efficiency and significant adsorption properties towards some volatile organic compounds i.e. the toluene, the cyclohexane and the ethylbenzene.

Mots clés: Matériau adsorbant ; Eponge marine ; *Cinachyrella tarentine* ; Caractérisation ; Adsorption ; COV.

1. Introduction

Les composés organiques volatils (COV) constituent l'une des familles des polluants les plus fréquemment présents dans de nombreux effluents gazeux industriels. COV sont connus en tant qu'un des contributeurs principaux à la formation de l'ozone photochimique et de l'aérosol organique secondaire (AOS), qui aurait comme conséquence nocive des problèmes de santé et sérieusement écologiques. Ce sont donc des produits chimiques nocifs ou cancérigènes, leurs émissions sont devenues des défis environnementaux les plus rigoureux dans beaucoup de processus industriels [1-3].

Les techniques de réduction de COV peuvent être divisées en deux catégories : les techniques destructives (oxydation thermique et oxydation catalytique), qui éliminent les composés indésirables et les techniques de récupération (adsorption, absorption, et condensation) permettant leur rétablissement [4]. Généralement les méthodes (particulièrement condensation) autre que l'adsorption sont efficaces quand les concentrations de COV sont relativement élevées (>1%). Par conséquent, l'adsorption s'est avérée efficace pour des concentrations faibles (ppm) [5]. Ceci explique l'intérêt croissant pour le développement des adsorbants industriels très efficaces pour le traitement des gaz chargés en COV.

Dans ce contexte, nous avons mené des recherches dans le but d'étudier la possibilité de produire un matériau adsorbant à partir d'un sous-produit des éponges marines ; il s'agit du résidu d'extraction de l'éponge *Cinachyrella terentine* qui représente plus de 80% du poids de la matière première.

La présente étude vise trois objectifs:

- L'élaboration d'un nouveau matériau adsorbant à partir des résidus d'extraction de l'éponge marine *Cinachyrella terentine* par activation chimique à l'aide de l'acide sulfurique et l'optimisation des conditions de sa préparation.
- La caractérisation du matériau adsorbant optimisé par différentes méthodes physico-chimiques (Porosité et Volume poreux, Diffraction des Rayons X (DRX), Spectroscopie Infrarouge et l'Analyse des fonctions chimiques de surface).
- L'Évaluation des performances du matériau adsorbant optimisé par application dans l'adsorption des composés organiques volatils (toluène, cyclohexane et éthylbenzène).

2. Matériel et méthodes

2.1. Matériel

L'éponge utilisée dans cette étude a été récoltée du littoral atlantique du Maroc. Tous les réactifs utilisés sont de qualité analytique. L'agent chimique utilisé pour l'activation du matériau adsorbant est l'acide sulfurique. Le toluène, le cyclohexane et l'éthylbenzène sont choisis comme molécules modèles de COV en raison de leurs toxicités, effets sur la santé et l'environnement, et en raison de leurs utilisations dans beaucoup d'industries des produits de dissolution et d'épuration tels que la peinture, l'impression, les cires et le caoutchouc, etc.

2.2. Préparation du matériau adsorbant

Les éponges sont lavées avec de l'eau distillée et séchées au soleil pendant une semaine avant le traitement en laboratoire. Avant utilisation, elles ont été séchées pendant une nuit dans une étuve à 100 ° C et ensuite broyées en utilisant un broyeur électrique et subit une extraction par le méthanol dans le but d'éliminer le maximum de la matière organique extractible de l'éponge. Les résidus d'extraction obtenus à partir de ces éponges ont subi une activation chimique en utilisant de l'acide sulfurique (H₃SO₄) à différents pourcentages (valeurs fixes entre 10 et 70%) avec un rapport massique H₃SO₄/Matériel égal à 1/1. Les échantillons ont été étuvés pendant une nuit à 120°C et traités thermiquement sous air, dans un four à moufle, à différentes températures dont les valeurs fixes entre 225 et 375°C, la durée de traitement varie entre 15min et 150min. Les échantillons sont ensuite lavés à l'eau distillée dans un Soxhlet pendant 72 heures, pour extraire l'excès d'acide et la matière soluble, puis séchés dans l'étuve à 120°C. Les produits sont broyés (granulométrie inférieure à 100µm), et stockés dans un dessiccateur pour une éventuelle utilisation. Pour optimiser les conditions d'élaboration de notre matériau adsorbant, la méthodologie des plans d'expériences a été utilisée afin de réduire le nombre d'essais expérimentaux nécessaires à l'évaluation des paramètres étudiés (pourcentage d'acide sulfurique, température d'activation et temps d'activation) et leurs effets sur les réponses (capacité d'adsorption du bleu de méthylène et rendement massique).

2.3. Caractérisation physico-chimique du matériau adsorbant

2.3.1. Caractérisation texturale

La porosité du matériau adsorbant et le volume poreux ont été donnés par la méthode des mesures pycnométriques. Afin de déterminer la densité réelle (ρ_s), de l'eau a été choisi car il peut pénétrer dans l'espace poreux en assurant un remplissage

total des pores [6]. Tandis que, pour la densité apparente (ρ_p), le mercure a été choisi car elle ne pénètre pas dans le réseau poreux. La porosité (χ) et le volume poreux (V_p) peuvent être calculés par les équations suivantes:

$$\chi(\%) = \frac{\rho_s - \rho_p}{\rho_s} \times 100 \quad (1)$$

$$V_p (\text{g} / \text{cm}^3) = \frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_s} = \frac{\chi}{\rho_p} \quad (2)$$

2.3.2. Caractérisation structurale

Les groupes fonctionnels organiques de surface et la structure du matériau adsorbant ont été étudiés par un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Le spectre IR du matériau adsorbant résultant a été enregistré entre 400 et 4000 cm^{-1} sur un spectrophotomètre de type Perkin-Elmer FTIR 783 à transformée de Fourier.

La méthode de Boehm permet de déterminer les principales fonctions acides oxygénées de la surface du matériau adsorbant tel que les acides carboxyliques, les lactones, et les phénols en utilisant des bases à force croissante tel que NaHCO_3 , Na_2CO_3 et NaOH , respectivement. Alors que la basicité totale est donnée par le titrage par HCl [7,8].

Le diagramme de diffraction des rayons X a été obtenu en utilisant un diffractomètre PANalytical muni d'un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ (45 kV, 40 mA) avec un pas de $0,02^\circ$ entre 5° et 90° .

2.4. Expérimental d'adsorption des COV

L'étude de l'adsorption des COV est réalisée par « Headspace » en Mode Statique. Il s'agit d'un dispositif d'extraction qui fonctionne en tandem avec une chromatographie en phase gazeuse (CPG), et qui est réservé à l'analyse des composés volatils présents dans une matrice non chromatographiable. [9-11]

La réduction de volatilité (RV) des COV est calculée en utilisant l'équation ci-dessous.

$$RV(\%) = \frac{1 - SA_{AC}}{SA_0} \times 100$$

Où SA_{AC} est la surface de l'air de (l'adsorbant + COV) et SA_0 est la surface de l'air de COV

3. Résultats et discussions

3.1. Caractéristiques du matériau adsorbant

3.1.1. Analyse texturale

Le tableau 1 renferme les résultats des mesures pycnométriques du matériau adsorbant élaboré

Tableau 1 : Résultats des mesures pycnométriques du matériau adsorbant élaboré

	Masse volumique réelle (g/Cm^3)	Masse volumique apparente (g/Cm^3)	Porosité interne (%)	Volume poreux (Cm^3/g)
Matériau adsorbant	2,5	0,870	65	0,75

3.1.2 Analyse spectroscopique FTIR

Dans ce travail, la spectroscopie infrarouge a été utilisée pour obtenir des informations sur la structure chimique et les groupes fonctionnels du matériau adsorbant préparé [12,13].

Le spectre IR du matériau adsorbant préparé est représenté sur la figure 1. Le tableau 2 regroupe l'ensemble des principales bandes présentes dans le spectre IR de la figure 1 avec leurs attributions.

3.1.3. Groupes fonctionnels de surface.

L'identification et la quantification des groupes oxygénés de surface dans le matériau adsorbant préparé a été effectuée à l'aide du titrage de Boehm. Les résultats obtenus sont détaillés dans le tableau 3.

Les résultats montrent que le matériau adsorbant produit par activation chimique est caractérisé par une surface acide.

3.1.4. Analyse par diffraction des Rayons X.

Le spectre de diffraction des rayons X du matériau adsorbant élaboré donné dans la figure 2 présente des pics larges avec l'absence des pics fins ce qui montre que la structure du matériau adsorbant est essentiellement amorphe, ce qui est une propriété avantageuse pour des adsorbants bien définies.[16]

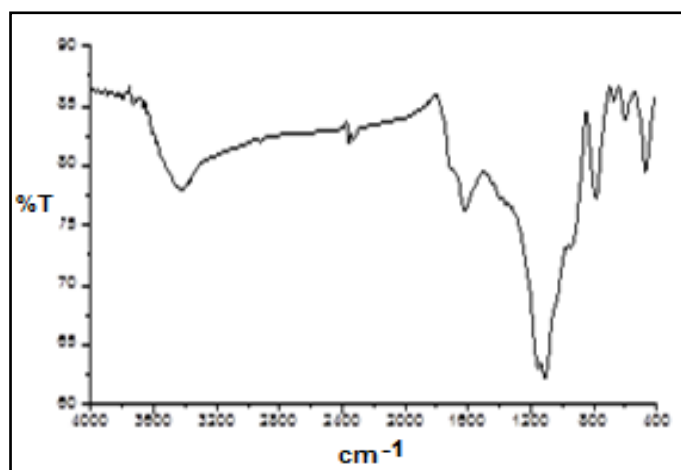


Figure 1: Spectre IR du matériau adsorbant élaboré

Tableau 2: Attribution des bandes d'absorption du spectre IR du matériau adsorbant élaboré

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3400	Vibration d'élongations du groupement O-H des fonctions alcool [14].
2300, 2350	Vibration d'élongations du groupement carboxyl C=O et du groupement carbonyle des acides carboxyliques [15]
1600, 1400	Vibration d'élongations du groupement carbonyle (C=O) et de l'ion carboxylate (COO-) respectivement
1161, 1110, 1059	Vibration d'élongations C-O des alcools tertiaire, secondaire et primaire respectivement
900, 700	Vibration de déformation de C-H [14]

Tableau 3: paramètres chimiques du matériau adsorbant obtenus par la méthode de Boehm.

Paramètres chimiques	Valeurs
Total des fonctions acides (méq/g)	1.049
Fonctions carboxyliques (-COOH)	0.397
Lactones (-COO-)	0.099
Fonctions hydroxyles (-OH)	0.553
Total des fonctions basiques (méq/g)	0.198

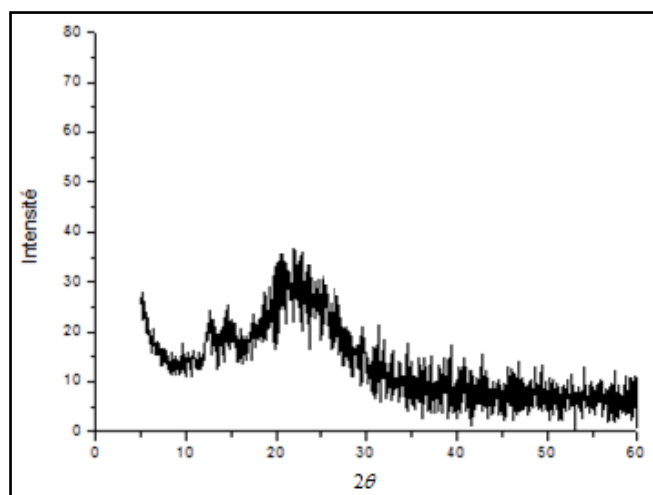


Figure 2 : Spectre de diffraction des rayons X du matériau adsorbant élaboré

3.2. Evaluation des performances du matériau adsorbant élaboré

3.2.1. Test d'adsorption de COV

Une masse de 50 mg du matériau adsorbant est introduite dans un pilulier de 20mL. Après on a ajouté le liquide qui est introduit par une micropipette. Le pilulier est scellé par la suite par un septum.

Les COV étudiés sont dilués dans l'éthanol (10000ppm).

Les échantillons sont mis à l'équilibre thermique pendant 24 heures à la température de 25°C avant l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Le résultat de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse donne un pic correspondant à chaque COV et la surface de chaque pic est en fonction de la quantité du COV correspondant. Les résultats de réduction de volatilité du toluène, cyclohexane et éthylbenzène par le matériau adsorbant élaboré sont représentés dans la figure 3.

L'examen des résultats obtenus montre que la capacité du matériau adsorbant élaboré à fixer la molécule de cyclohexane est nettement importante par comparaison avec le toluène et l'éthylbenzène. Ce qui indique une grande affinité de notre matériau adsorbant vis-à-vis de la molécule de cyclohexane dont la réduction de volatilité est de l'ordre de 85%, alors qu'elle atteint 44 et 40% respectivement pour le toluène et le cyclohexane.

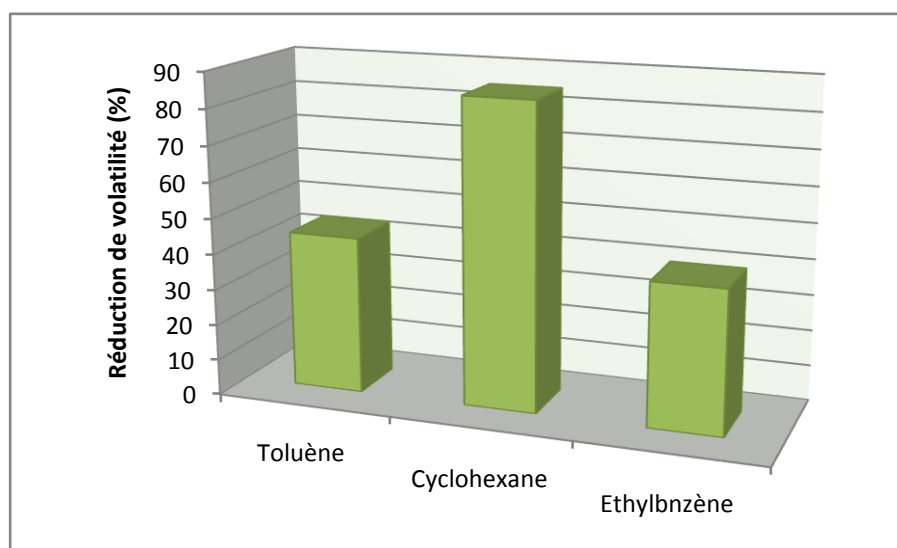


Figure 3 : Réduction de volatilité des COV par le matériau adsorbant élaboré

Conclusion

Dans cette étude, nous avons élaboré un nouveau matériau adsorbant à partir de résidus d'extraction de l'éponge marine *Cinachyrella tarentine* par activation chimique en présence de l'acide sulfurique. La caractérisation de matériau adsorbant préparé a montré qu'il a des propriétés texturales et structurales très développées avec la présence de différents groupes fonctionnels (carboxyliques, lactones et hydroxyle) et une structure poreuse (porosité = 65%) sur la surface de l'adsorbant. Les performances du matériau adsorbant élaboré ont été évaluées vis-à-vis des composés organiques volatils (toluène, cyclohexane et éthylbenzène). La rétention remarquable des COV (toluène, cyclohexane et éthylbenzène) indique une grande affinité de ces COV vis-à-vis du matériau adsorbant élaboré, ce qui montre la possibilité d'utilisation de ce matériau dans le traitement des effluents gazeux chargée en COV.

Remerciements-Ce travail a été financé grâce au Projet PHC Maghreb N°27959PD et l'action intégrée Maroco-Tunisienne N°12/MT/23. Les auteurs remercient le CMPMT pour la Recherche Scientifique et la Technologie.

References

1. Serrano D.P., Calleja G., Botas J.A., Gutierrez F.J., *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 7010-7018.
2. Guillemot M., Mijoin J., Mignard S., Magnoux P., *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 4614-4620.
3. Hu X., Qiao S., Zhao X., Lu G., *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 862-867.
4. Khan F.I., Ghoshal A.K., *J. Loss Prev. Process Ind.* 13 (2000) 527-545.
5. Gupta V.K., Verma N., *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 2679.

6. Benzina M., Bellagi A., *Ann. Chim. Sci. Mat.* 15 (1990) 315.
7. Starck J., Burg P., Cagniant D., Tascon J.M.D., Martinez-Alonso A., *Fuel.* 83 (2004) 845-850.
8. Boehm H.P., *Carbon.* 32 (1994) 759–769.
9. Safarova V.I., Sapelnikova S.V., Djazhenko E.V., Teplova G.I., Shajdulina G.F., Kudasheva F.Kh. J., *Chromatogr. B* 800 (2004) 325.
10. Qu Q., Tucker E., Christian S.D., *J. Inclusion Phenom.* 45 (2003) 83.
11. Bakierowska A.-M., Trzeszczyński J., *J. Solut.Chem.* 33 (2004) 329.
12. Gomez-Serrano V., Pastor-Villegas J., Duran-Valle C.J., Valenzuela-Calahorro C., *Carbon.* 34 (1996) 533-538.
13. Solum M.S., Pugmire R.J., Jagtoyen M., Derbyshire F., *Carbon.* 33 (1995) 1247–1254.
14. Valente Nabais J.M., Laginhas C.E.C., Carrott P.J.M., Ribeiro Carrott M.M.L., *Fuel. Process. Technol.* 92 (2011) 234–240.
15. Papirer E., Guyon E., Perol N., *Carbon.* 16 (1978) 133-140.
16. Omri A., Benzina M., Ammar N., *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 2092-2099.

(2014) ; <http://www.jmaterenvironsci.com/>