

جمهوري زائري الديمقراطية الشعبي  
RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

ثلي  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
ثلي  
UNIVERSITÉ AMAR TELIDJI LAGHOUAT



التكنولوجيا  
FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

### **THÈSE DE DOCTORAT D/LMD**

**DOMAINE :** Science et Technologie

**FILIÈRE :** Génie des Procédés

**OPTION. :** Analyse et Contrôle

**Présentée par :**  
**AD Chifaa**

*Thème :*

---

**Evolution du pouvoir adsorbant de *Luffa Cylindrica* locale pour  
l'élimination de quelques métaux lourds dans les eaux usées de la  
station de déshuilage de Hassi R'Mel**

---

*Soutenue publiquement devant le jury composé de :*

Mr. A. BENCHATTI	Professeur	Univ. Laghouat	Président
Mr. F.S. CHABIRA	Professeur	Univ. Laghouat	Examineur
Mr. H. ELMSELLEM	M.C.A	Univ. Oujda-Maroc	Examineur
Mme. G. HENINI	M.C.A	Univ. Chlef	Examinatrice
Mr. M. BENALIA	Professeur	Univ. Laghouat	Rapporteur
Mr. Y. LAIDANI	M.C.A	Univ. Chlef	Co-Rapporteur
Mme. R.A. AMER	Professeur	Univ. Alexandria-Egypte	Invitée
Mr. M.DJEDID	M.C.B	Univ. Laghouat	Invité

*Je dédie ce travail :*

*Aux deux êtres les plus chers, mon père Bachir et ma mère Zakia, pour leur amour, leur soutien et leur sacrifices, en témoignage de ma grande estime et mon amour pour eux.....*

*A mes frères Brahim, Abdel Krim, Saci, Mohammed, Raid et ma belle sœur Afaf sans exception.....*

*A tous mes amis....*

*AD Chifaa*

## Remerciements

Le travail faisant l'objet de cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de recherche de Génie des Procédés (LGP) et au département de Génie des Procédés de l'Université AMAR TELIDJI de Laghouat. Une partie de cette étude a été faite à la Cité Scientifique de Recherche et des Applications Technologique (CSRAT) Alexandria, (Egypte).

Tout d'abord je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur Pr. **BENALIA Mokhtar**, Professeur à l'Université de Laghouat, pour le temps accordé, les conseils, sa disponibilité ainsi que pour son aide lors de la rédaction de cette thèse.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Dr. **L Aidani Ykhlef**, maître de conférences à l'Université de Chlef, pour avoir accepté de Co-encadrer ce travail. Sa disponibilité, ses conseils avisés, et l'intérêt constant qu'il a porté à cette étude m'ont été particulièrement précieux pour mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Pr. **BENCHATTI Ahmed**, Professeur à l'Université de Laghouat qui m'a fait un grand honneur de présider le jury.

Mes vifs remerciements vont aussi à l'ensemble des membres du jury : Monsieur Pr. **CHABIRA Salem Fouad** (Professeur à l'Université de Laghouat), Monsieur Dr. **ELMSELLEM Hicham** (Professeur à l'Université Oujda, Maroc) et Madame Dr. **HENINI Ghania** (Maitre de conférence à l'Université de Chlef) d'avoir accepté d'examiner cette thèse.

J'adresse mes chaleureux remerciements à Madame Pr. **Ranya A. AMER**, Professeur à la Cité Scientifique de Recherche et des Applications Technologique (CSRAT) Alexandria, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe durant mon stage de courte durée. Je remercie également Madame Dr. **Nermine S. NASSER**, et Monsieur Dr. **Tarek H.TAHA**, Chercheurs au département de Biotechnologie de l'Environnement et l'Institut de la recherche en Biotechnologie (IREB). Alexandria, pour leur aide, leur soutien et leurs conseils précieux.

Egalement je tiens à remercier Monsieur Dr. **DJEDID Mabrouk**, maître de conférence à l'Université de Laghouat, pour ses aides et son soutien. Qu'il trouve ici l'expression de mes considérations les plus distinguées.

Je voudrais également remercier tous les membres du laboratoire de Génie des Procédés et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.

Merci également à tous ceux qui m'ont apporté une aide tout au long de ce projet: Dr. **ELMSELLEM Hicham**, Dr **AMEUR Djamila**, **BEN SAFFEDINE Fatiha**, **MESSAOUDI Amina**, **GAOUI Halima**.

Mes remerciements spéciaux vont également à ma mère, mon père, mes frères et ma belle-sœur, pour leur soutien et tout ce qu'ils ont fait pour moi. Ils se sont beaucoup sacrifiés pour m'offrir toutes les conditions nécessaires afin que je puisse devenir ce que je suis.

# SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

Abréviation

<b>Introduction générale</b>	1
<b>Chapitre I. Pollution par les métaux lourds et traitements</b>	
<b>I.1. Introduction</b>	3
<b>I.2. Définitions</b>	3
<b>I.3. Origines Naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement</b>	4
I.3.1. Sources naturelles	4
I.3.2. Sources anthropiques	4
<b>I.4. Répartition et devenir des métaux lourds dans l'environnement</b>	5
I.4.1. Contamination des sols	5
I.4.2. Contamination de l'air	7
I.4.3 Contamination de l'eau	8
<b>I.5. Impact environnemental et toxicité des métaux lourds</b>	9
<b>I.6. Normes et réglementation</b>	11
<b>I.7. Techniques d'élimination des métaux lourds les plus courantes</b>	12
I.7.1. Précipitation chimique	12
I.7.2. Filtration	12
I.7.3. Adsorption	13
I.7.4. Procédés biologiques	13
I.7.5. Méthodes électrochimiques	13
I.7.6. Extraction liquide-liquide	14
<b>I.8. Conclusion</b>	14
Références bibliographiques	15
<b>Chapitre II. Adsorption et Matériaux adsorbants</b>	
<b>II.1. Introduction</b>	18
<b>II.2. Adsorption</b>	18
II.2.1. Adsorption physique/chimique	18
II.2.2. Description du mécanisme d'adsorption	19

II.2.3. Isotherme d'adsorption	20
II.2.4. Modèles d'adsorption	21
<b>II.3. Désorption</b>	23
<b>II.4. Matériaux adsorbant</b>	24
II.4.1. Charbons actifs	24
II.4.2. Zéolithes	25
II.4.3. Les argiles	26
II.4.4. Matériaux adsorbant lignocellulosiques	27
<b>II.5. Conclusion</b>	40
Références bibliographiques	41

## **Chapitre III. Matériels et Méthodes**

<b>III.1. Introduction</b>	47
<b>III.2. Préparation et caractérisation de <i>Luffa Cylindrica</i></b>	47
III.1.1. Préparation de <i>Luffa Cylindrica</i>	47
III.1.2. Caractérisation de <i>Luffa Cylindrica</i>	48
<b>III.3. Réactifs et appareils de mesure</b>	51
<b>III.4. Essais d'adsorption en batch sur le <i>Luffa Cylindrica</i></b>	51
<b>III.5. Essais d'adsorption sur le <i>Luffa Cylindrica</i> immobilise avec <i>Pseudomonas</i> SP-7N</b>	52
III.4.1. Origine de la Souche bactérienne	52
III.4.2. Préparation de l'inoculum bactérien	52
III.4.3. Détermination de la résistance de <i>Pseudomonas</i> SP-7N au Ni(II)	52
III.4.4. Immobilisations de <i>Luffa Cylindrica</i>	53
III.4.5. Essais d'adsorption en batch sur le <i>Luffa Cylindrica</i> immobilisé	53
<b>III.6. Régénération de <i>Luffa Cylindrica</i></b>	54
<b>III.7. Prélèvement des eaux usées de la station de déshuilage de Hassi R'Mel</b>	54
Références bibliographique	56

## **Chapitre IV. Résultats et Discussion**

<b>IV.1. Introduction</b>	57
<b>IV.2. Caractérisation de <i>Luffa Cylindrica</i></b>	57
IV.2.1. pH isoélectrique $pH_{(ZPC)}$	57
IV.2.2 Fonctions de surface	58
IV.2.3. Spectroscopie Infrarouge IR	59

IV.2.4. Analyse DRX	60
IV.2.5. Analyse MO	62
IV.2.6. Analyse MEB	62
<b>IV.3. Résultats des essais d'adsorption sur le <i>Luffa Cylindrica</i></b>	<b>63</b>
IV.3.1. Effet de la masse d'adsorbant	64
IV.3.2. Effet de pH	65
IV.3.3. Effet de la granulométrie	66
IV.3.4. Effet de la vitesse d'agitation	68
IV.3.5. Effet de la concentration initiale et du temps de contact	69
IV.3.6. Effet de la température	72
IV.3.7. Effet de la force ionique	74
<b>IV.4. Modélisation de l'adsorption</b>	<b>76</b>
<b>IV.5. Etude cinétique d'adsorption</b>	<b>80</b>
<b>IV.6. Etude thermodynamique</b>	<b>84</b>
<b>IV.7. Etude de l'adsorption de Ni(II) sur le LC immobilisé avec biomasse bactérienne</b>	<b>85</b>
IV.7.1. Analyse MEB de LC en cas d'immobilisation	86
IV.7.2. Evaluation de la résistance de <i>Pseudomonas</i> SP-7N au Ni(II)	87
IV.7.3. Détermination de la concentration minimale inhibitrice (CMI)	88
IV.7.4. Evolution du taux d'adsorption de Ni(II) par <i>Pseudomonas</i> SP-7N	89
IV.7.5. Effet de la concentration initiale et du temps de contact	90
IV.7.6. Modélisation de l'adsorption en cas d'immobilisation	92
<b>IV.8. Régénération de <i>Luffa Cylindrica</i></b>	<b>94</b>
<b>IV.9. Application aux eaux usées de la station de déshuilage de Hassi R'Mel</b>	<b>95</b>
<b>IV.10. Conclusion</b>	<b>97</b>
Références bibliographique	99
<b>Conclusion générale</b>	<b>104</b>
<b>Résumé</b>	

## Liste des figures

<b>Figures</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Chapitre I</b>		
Figure I.1.	Les principales sources de pollution des eaux de surface.	8
<b>Chapitre II</b>		
Figure II.1.	Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain solide.	20
Figure II.2.	Classification des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption.	21
Figure II.3.	a) Représentation de la microstructure d'un charbon actif b) Vue schématique d'un grain de charbon actif	25
Figure II.4.	Quelques structures des zéolites.	26
Figure II.5.	Structure des argiles.	27
Figure II.6.	Schéma de la structure cellulaire et moléculaire de la biomasse Lignocellulosique.	28
Figure II.7.	Constituant d'un adsorbant lignocellulosique.	28
Figure II.8.	Composition typique de la biomasse lignocellulosique.	29
Figure II.9.	a) Structure moléculaire de la cellulose, b) nomenclature de numérotation des carbones des oses	30
Figure II.10.	Structure des hémicelluloses.	32
Figure II.11.	Structure proposée pour les hémicelluloses extraites des folioles du palmier dattier.	33
Figure II.12.	Structure d'une lignine.	34
<b>Chapitre III</b>		
Figure III.1.	Aspect de la tige de <i>Luffa Cylindrica</i> avant et après broyage.	48
<b>Chapitre IV</b>		
Figure IV.1.	Le $pH_{pzc}$ de <i>Luffa Cylindrica</i> .	58
Figure IV.2.	Spectre FTIR des LC.	59
Figure IV.3.	Spectre DRX de LC.	61
Figure IV.4.	Représentation schématique des zones cristalline et amorphe d'une	61

	microfibrille.	
Figure IV.5.	Les photographies d'OM de LC.	62
Figure IV.6.	Micrographie MEB de LC (a), LC+Fe (b), LC+Cd (c), LC+Ni (d).	63
Figure IV.7.	Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de Fe(II), Cd(II) et Ni(II).	65
Figure IV.8.	Effet de pH sur l'adsorption de Fe(II), Cd(II) et Ni(II).	66
Figure IV.9.	Effet de la granulométrie d'adsorbant sur l'adsorption de Fe(II), Cd(II) et Ni(II).	67
Figure IV.10.	Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de Fe(II), Cd(II) et Ni(II).	68
Figure IV.11.	Effet de la concentration initiale de a) Fe(II), b) Cd(II) et c) Ni(II).	71
Figure IV.12.	Effet de la concentration initiale sur le rendement d'adsorption de Fer, Cadmium et Nickel.	72
Figure IV.13.	Effet de la température sur l'adsorption : a) Fe(II), b) Cd(II), c) Ni(II).	74
Figure IV.14.	Effet de la force ionique sur l'adsorption de a) Fe(II), b) Cd(II) et c) Ni(II).	76
Figure IV.15.	Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir : a) Fe(II), b) Cd(II), c) Ni(II).	78
Figure IV.16.	Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich : a) Fe(II), b) Cd(II), c) Ni(II).	79
Figure IV.17.	Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre : a) Fe(II), b) Cd(II), c) Ni(II).	82
Figure IV.18.	Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre : a) Fe(II), b) Cd(II), c) Ni(II).	83
Figure IV.19.	<i>Luffa Cylindrica</i> avant (A, C) et après (B, D) deux jours d'incubation avec <i>Pseudomonas</i> SP-7N dans le milieu LB.	86
Figure IV.20.	La capacité de bactérie d'éliminer de Ni(II).	87
Figure IV.21.	La croissance de bactérie en fonction de la DO.	89
Figure IV.22.	Taux de l'adsorption de Ni à différents concentration la bactérie.	90
Figure IV.23.	Effet du temps sur la capacité d'adsorption du disque de LCB et LCIBB de Ni(II).	91
Figure IV.24.	Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de Nickel.	92
Figure IV.25.	Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir de LCB et LCIBB.	93
Figure IV.26.	Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich de LCB et LCIBB.	93
Figure IV.27.	Evaluation du pourcentage de désorption du Cadmium et Nickel.	95

## Liste des tableaux

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Chapitre I</b>		
Tableau I.1.	Rapport du flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des métaux lourds.	4
Tableau I.2.	Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement.	5
Tableau I.3.	Teneurs naturelles de quelques éléments traces dans les sols et apports anthropiques (mg/kg).	7
Tableau I.4.	Principaux effets des métaux lourds sur la santé et l'environnement.	10
Tableau I.5.	Concentrations en métaux et métalloïdes définissant les limites de qualité d'une eau potable.	11
Tableau I.6.	Normes des métaux lourds en rejets industriels.	12
<b>Chapitre II</b>		
Tableau II.1.	Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	19
Tableau II.2.	Composition chimique de quelques fibres naturelles.	29
Tableau II.3.	Adsorption des métaux sur les matériaux lignocellulosiques.	37
<b>Chapitre IV</b>		
Tableau IV.1.	Les Fonctions de surfaces de <i>Luffa Cylindrica</i> .	58
Tableau IV.2.	Attributions des bandes IR existants dans le <i>Luffa Cylindrica</i> .	60
Tableau IV.3.	Les constantes cinétiques et de corrélation déduites des isothermes d'adsorption de Fe (II), Cd(II) et de Ni(II) sur le LC.	80
Tableau IV.4.	Paramètres des deux modèles cinétiques étudiés.	84
Tableau IV.5.	Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de Fe (II), Cd(II) et de Ni(II) sur le LC.	85
Tableau IV.6.	Résultat du test de la concentration minimale inhibitrice (CMI).	88
Tableau IV.7.	Les constantes de Langmuir et Freundlich et les coefficients de corrélation pour l'adsorption de Ni(II) sur le LCB et LCIBB.	94
Tableau IV.8.	Quantité d'adsorption (qe) relatifs aux deux adsorbants.	96

## Abréviations

b: constante d'équilibre thermodynamique en relation avec l'énergie d'adsorption.

CMI : la concentration minimale inhibitrice

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

C : concentration de polluant (ppm)

DRX : Diffraction des Rayons X

DO : densité optique

$S^\circ$  : variation de l'entropie (J/mol.K)

$H^\circ$  : variation de l'enthalpie (kJ/mol)

$G^\circ$  : variation de l'énergie libre de Gibbs (kJ/mol)

EPA : Environmental Protection Agency

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier

$K, n$  : constantes de Freundlich caractéristiques de l'adsorbat et du charbon concerne

$k_1$  : constante de vitesse d'adsorption de pseudo-ordre 1 (g/mg.h)

$k_2$  : constante de vitesse apparente du second ordre 2 (g/mg.h)

LC : *Luffa Cylindrica*

LCIBB : *Luffa Cylindrica* immobilisé par biomasse bactérienne

LCB : *Luffa Cylindrica* brut

LB : Luria Bertani

$m_0$  : masse initiale de *Luffa Cylindrica* (g)

$m_1$  : masse de *Luffa Cylindrica* après séchage (g)

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MO : Microscope optique

OMS : Organisation Mondiale de Santé

$pH_{(ZPC)}$  : pH du point de charge zéro

$Q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de *Luffa Cylindrica* (mg/g)

$Q_0$  : quantité maximale adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

UFC : Unité Formant Colonie / mL

rpm: route par minute

t: temps (s)

T : température (°C)

# *Introduction Générale*

Les différentes activités humaines industrielles, agricoles et autres génèrent des sous-produits et déchets qui peuvent se retrouver dans l'environnement et compromettraient l'équilibre des écosystèmes par les différentes pollutions qu'ils génèrent. La pollution des eaux naturelles est l'une des préoccupations mondiale en raison des différents risques sanitaires répertoriés par les instances internationales comme l'organisation mondiale de la santé (OMS) ou l'agence de protection de l'environnement (APE). Parmi les polluants largement recherchés en raison de leurs toxicités avérées, on cite les métaux lourds, ou éléments traces métalliques (ETM). Les organes cibles de cette toxicité sont : le système nerveux, le sang, la moëlle osseuse et bien d'autres organes. Ces polluants métalliques existent naturellement dans la croûte terrestre en plus de leurs adjonctions par les différentes activités humaines comme par exemples la combustion du charbon, du pétrole, les tanneries, les fertilisants chimiques, les insecticides, les fongicides etc. En termes de prévention, suffisamment de normes et réglementations nationales et internationales, sont instaurées dans ce contexte. A titre d'exemple, et pour les métaux étudiés, l'OMS a recommandé pour l'eau potable, une concentration maximale admissible de 0,3 mg/L pour le Fe, 0.003 mg/L pour le Cd et 0,07 mg/L pour le Ni. Malheureusement, l'application de ces règles et normes de bonne conduite restent souvent l'apanage des pays développés. A contre cette pollution et les risques sanitaires souvent irréversibles qui en découlent, le traitement reste la solution de bon choix. Il existe un bon nombre de processus de traitement de la pollution métallique, on peut citer la précipitation, la filtration membranaire, l'échange d'ions, l'extraction liquide, électrodéposition, les procédés d'oxydation avancés tels que la photoréduction par  $\text{TiO}_2$  ainsi que les procédés biologiques. Parmi les procédés physico-chimiques, l'adsorption est considérée comme l'une des techniques de traitement la plus utilisée pour éliminer les ions métalliques des eaux contaminées. La nature du polluant ou adsorbat ainsi que le matériau adsorbant sont deux critères importants, entre autres, à prendre en considération dans toute performance de la technique d'adsorption. Depuis longtemps, le matériau le plus sollicité pour ce procédé est le charbon actif.

Cependant, le charbon actif commercialisé possède quelques inconvénients majeurs comme le coût élevé à l'achat et à la régénération après saturation en adsorbant, ce qui a conduit les industriels et chercheurs à trouver d'autres alternatives aussi efficaces que le charbon et moins coûteuses comme l'emploi de déchets naturels ou industriels. Beaucoup de ces matériaux ont

été testés pour l'élimination des métaux lourds. On peut citer les algues, le tissu de carbone, la tourbe, la lignine et les biomatériaux.

Dans cette étude, il est question de valoriser un nouveau matériau naturel lignocellulosique en l'occurrence le *Luffa Cylindrica* (LC) comme biosorbant pour adsorber le Fe(II), Cd(II) et Ni(II) contenus dans l'eau. Le LC employé se trouve en grande quantité et a été récolté dans la région de Laghouat (Sud de l'Algérie). Une caractérisation de ce matériau est nécessaire, c'est pourquoi plusieurs facteurs de surface sont prévus comme la microscopie MEB, diffraction des rayons X, la technique Infra - Rouge (IR), la détermination des oxydes de surface etc.

Des essais de traitement par adsorption en batch, ont été réalisés avec un plan expérimental bien défini, pour trouver les conditions optimales d'adsorption. A cet égard, plusieurs influences ont été testées comme par exemples les effets du pH, de la concentration initiale du métal, la température etc. Une modélisation de l'adsorption est prévue afin de déterminer le modèle suivi pour ce type de traitement.

Dans un but de comparaison des résultats de l'adsorption, il a été testé l'adsorption du Nickel par l'immobilisation de LC avec biomasse bactérienne (LCBB) reconnue comme étant une technique biologique rapide, peu coûteuse et efficace pour des centaines d'analytes en solution. La biomasse bactérienne employée est *pseudomonas* SP-7N immobilisée avec le LC connue pour être un bon complexant du Nickel. L'optimisation de l'adsorption du Nickel sur le LC immobilisée a nécessité aussi l'étude de l'influence de plusieurs paramètres comme la capacité bactérienne sur l'enlèvement du Ni(II), la concentration minimale inhibitrice (CMI) du Ni(II), l'effet de la concentration initiale et le temps de contact. Une caractérisation de *Luffa Cylindrica* immobilisé a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB) puis une modélisation de l'adsorption après l'immobilisation.

Cette thèse est organisée en quatre chapitres : le premier chapitre traite des généralités sur les métaux lourds et leurs traitements, le second chapitre est consacré à l'adsorption, ses mécanismes, cinétique et modélisation sur des matériaux adsorbants classiques comme le charbon actif ainsi que les biomatériaux. Le troisième chapitre de cette thèse est destiné à la présentation la méthodologie suivie du matériel employé et le dernier chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenus et leur discussion. Enfin, une conclusion générale résumant les principaux résultats trouvés ainsi que les perspectives.

*Chapitre I.*

*Pollution par les métaux*  
*lourds et méthodes*  
*de traitement*

## I.1. Introduction

Les éléments métalliques sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement. A l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants (Mohan et Pittman, 2007). En revanche, à concentration relativement élevée, ils présentent une toxicité plus ou moins forte (Mohan et Singh, 2002). La présence des métaux lourds dans l'environnement est due aux causes naturelles et aux activités humaines. Ces métaux posent un problème particulier, car ils ne sont pas biodégradables (Naseem et Tahir, 2001). Ils ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement est très différent (Reddad *et al*, 2002).

## I.2. Définitions

Les éléments traces métalliques sont généralement définis comme des métaux lourds. On appelle métaux lourds tout élément métallique dont la masse volumique dépasse  $5 \text{ g/cm}^3$ . Ils englobent l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement. Les métaux lourds les plus souvent considérés comme toxique pour l'homme sont le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium. D'autres comme le Fer, le cuivre, le zinc et le chrome, pourtant nécessaires à l'organisme en petites quantités, peuvent devenir toxiques à des doses plus importantes.

En chimie, les métaux lourds sont en général définis sur la base de propriétés spécifiques (poids moléculaire, capacité à former des cations polyvalents...). En science du sol, il est convenu de parler "d'éléments trace métalliques" qui désignent des naturels présents à très faible concentration. En toxicologie, ils peuvent être définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus graisseux) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants. En nutrition et en agronomie, ils peuvent même être assimilés à des oligo-éléments indispensables à certains organismes, en particulier par leur action catalytique au niveau du métabolisme. Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn) et le Fer (Fe), (Adriano, 2001, Fergusson, 1980).

### I.3. Origine naturelle et humaines des métaux lourds dans l'environnement

Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques. Les activités industrielles et technologiques diminuent cependant le temps de résidence des métaux dans les roches. Ils forment de nouveaux composés métalliques, introduisent les métaux dans l'atmosphère par la combustion de produits fossilifères. Il faut différencier la part qui résulte de la contamination d'origine humaine (anthropogène) et la part naturelle (géogène) (Bourrelier et Berthelin, 1998).

#### I.3.1. Sources naturelles

Parmi les sources naturelles, on peut citer l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma (Darmendrail *et al*, 2000). Le **tableau I.1** montre le rapport entre le flux lié à l'activité humaine et le flux naturel.

**Tableau I.1.** Rapport du flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des métaux lourds (Miquel, 2001).

Élément	Flux lié à l'homme / Flux naturel (%)
Cadmium	1, 897
Mercure	27, 500
Chrome	1,610
Arsenic	2, 786
Plomb	34, 583

#### I.3.2. Sources anthropiques

Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes (Mckenzie, 1997).

Les sources anthropogènes sont les suivantes :

- Activités pétrochimiques

- Utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles, fours à ciment)
- Transport (véhicules et moteurs routiers et non routiers, embarcations)
- Incinération de déchets
- Produits (interrupteurs électriques, amalgames dentaires, éclairages fluorescents)
- Déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères) et agricoles.

Le **tableau I.2** présente quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement.

**Tableau I.2.** Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement (Brignon *et al.* 2005).

Utilisations	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, Sn, Zn, Mn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

## I.4. Répartition et devenir des métaux lourds dans l'environnement

### I.4.1. Contamination des sols

Tous les sols contiennent naturellement des éléments traces métalliques. On parle de contamination d'un sol lorsque sa teneur en élément trace est supérieure à la concentration naturelle, mais sans influence sur la qualité du sol. La concentration naturelle de l'élément trace dans le sol résulte de son évolution à partir de la roche initiale. On parle de pollution des sols par un élément trace lorsqu'il est présent à une dose constituant une menace pour l'activité biologique ou les fonctions du sol (Schuhmacher *et al.* 1996).

Les contaminations diffuses, qui affectent les niveaux superficiels des sols, résultent des phénomènes naturels tels que les retombées atmosphériques d'aérosols d'origine volcanique,

ou d'actions anthropiques intentionnelles ou non : poussières et dépôts atmosphériques, fertilisants minéraux (cuivre contenu dans les phosphates), pesticides, lisiers et fumiers, boues de stations d'épuration, activités minières, déchets industriels (bâtiments) ou urbains, transports, etc. Les précipitations et l'irrigation sont les principales sources d'eau des sols. Une partie est évacuée par évaporation ou ruissellement de surface. Une partie pénètre dans le sol et se dirige alors soit vers les racines des plantes, soit, par gravité, vers les horizons profonds et les nappes phréatiques. Au cours de ces transports, l'eau se charge en éléments en traces dissous (Marcos, 2001).

#### ❖ Répartition des métaux lourds dans les sols

L'étude de la répartition d'un élément trace métallique entre les composants solides s'appelle la spéciation appréhendée par une technique qui porte le nom « d'extraction séquentielle ». La variable déterminante de cette répartition est le degré de solubilité du métal. Si le métal est soluble, il passe dans les nappes ou dans la plante. S'il est insoluble, il reste dans le sol. La solubilité dépend de plusieurs facteurs, le plus important est l'acidité du sol. Un sol acide facilite la mobilisation. Les métaux lourds ne s'accumulent pas. Ils sont transférés vers les nappes phréatiques et les fleuves ou absorbés par les plantes et présentent alors un risque pour la santé. Un sol calcaire contribue à l'immobilisation de certains métaux (certains éléments réagissent différemment, notamment l'arsenic, plus mobile dans un sol calcaire). Il n'y a donc pas de risque immédiat pour la santé. Mais le sol est contaminé durablement et la concentration en métaux lourds augmente avec les années. Ces derniers sont susceptibles d'être relargués quand l'environnement est modifié. Au niveau des sols, les risques sont divers (transfert vers les nappes phréatiques, biodisponibilité, écotoxicité), et dépendent principalement de la spéciation (degré d'oxydation, mode de complexation avec les macromolécules organiques et les constituants minéraux du sol). Le **tableau I.3** expose des teneurs naturelles de quelques éléments traces dans les sols et apports anthropiques (Citeau, 2004).

**Tableau I.3.** Teneurs naturelles de quelques éléments traces dans les sols et apports anthropiques (mg/kg) (Baize, 1997).

Métaux lourds	Teneurs naturelles en éléments traces dans les sols		Apports Anthropiques
	Concentration moyenne dans la croûte terrestre	Valeurs extrêmes relevées dans les roches	Nature des apports
<b>Cadmium (Cd)</b>	0,2	46	2 - 4 - 5
<b>Cobalt (Co)</b>	23	100 - 200	3 - 2
<b>Chrome (Cr)</b>	100 - 200	1500 - 3000	1 - 2
<b>Cuivre (Cu)</b>	45 - 70	80 - 150	3 - 4 - 5
<b>Nickel (Ni)</b>	80	2000	3
<b>Plomb (Pb)</b>	13 - 16	30	1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6
<b>Zinc (Zn)</b>	70 - 132	120	3 - 4 - 5 - 6

(1) retombées atmosphériques, (2) épandages boues de station d'épuration, (3) activités industrielles, (4) activités urbaines et trafic routier, (5) activités agricoles, (6) activités minières.

#### I.4.2. Contamination de l'air

Les métaux lourds se dispersent dans les hautes couches de l'atmosphère et retombent, après un transport sur de très longues distances. On estime qu'une particule de mercure dans l'atmosphère reste un an dans celui-ci, avant de retomber. Les métaux lourds dans l'air peuvent se trouver principalement sous deux formes :

- soit sous forme gazeuse pour certains composés métalliques volatiles ou dont la pression de vapeur saturante est élevée.
- Soit sous forme de composés métalliques solides, déposés sur les très fines particules ou poussières formées lors des phénomènes de combustion.

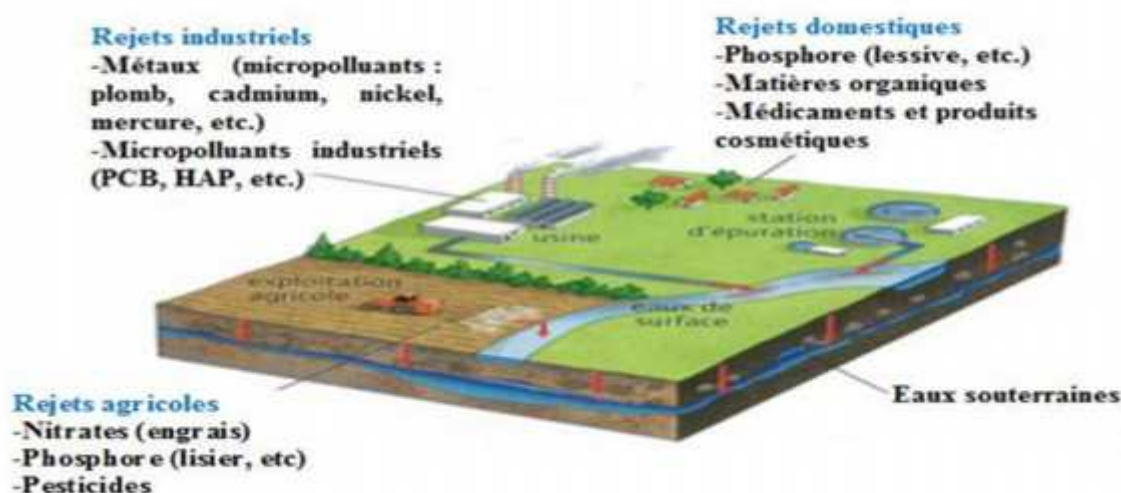
Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes. Les métaux lourds sont transportés par des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions métallurgiques, véhicules. Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces

particules sont fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur composition, le paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille de ces particules.

Dans l'air ambiant, nombreux éléments se trouvent, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc., dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines (Veeresh, 2003).

### I.4.3 Contamination de l'eau

Les métaux présents dans l'eau peuvent exister sous forme de complexes, de particules ou en solutions. Les principaux processus qui gouvernent la distribution et la répartition des métaux lourds sont la dilution, la dispersion, la sédimentation et l'adsorption/désorption. Certains processus chimiques peuvent néanmoins intervenir également. C'est ainsi que la spéciation selon les diverses formes solubles est régie par les constantes d'instabilité des différents complexes, et par les propriétés physico-chimiques de l'eau (pH, ions dissous et température). Les métaux lourds subissent de nombreuses transformations : réduction par processus biochimique, méthylation, diméthylation et oxydation d'espèces de métaux isolées. Des réactions redox peuvent aussi faciliter certaines transformations. Les processus biochimiques sont effectués par des micro-organismes et par des algues. Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes : les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques, les anciennes décharges comme le montre la **figure I.1**. Les différents polluants cités peuvent selon leurs propriétés physico-chimiques, subir un transfert dans les eaux souterraines (Gaujous, 1993).



**Figure.I.1.** Les principales sources de pollution des eaux de surface

### I.5. Impact environnemental et toxicité des métaux lourds

Parmi les éléments chimiques minéraux, les métaux occupent une place prépondérante dans notre monde moderne car ils interviennent dans la plupart des secteurs d'activité. Par ailleurs, ils sont, pour beaucoup d'entre eux, indispensables au monde vivant (fer, zinc...) parfois en très faible quantité (oligo-éléments essentiels). Certains de ces oligo-éléments (chrome, nickel, manganèse...) indispensables à petite dose (**tableau I.4**), deviennent toxiques à forte concentration. Enfin, il y a des métaux comme le mercure, le plomb et le cadmium qui sont uniquement toxiques pour les organismes vivants ([Picot, 2002](#)). Le cadmium (Cd), le plomb (Pb) et le mercure (Hg) sous sa forme organique (methylmercure, MeHg), sont les polluants particulièrement visés, à cause de leur large distribution et leurs implications profondes dans la santé humaine ([Clarkson et Magos, 2006](#) ; [Islam et al., 2007](#) ; [Mergler et al., 2007](#)). L'intoxication au cadmium, chez la femme enceinte, a été liée à la diminution, de la durée de la grossesse, du poids du nouveau-né et récemment, au dysfonctionnement du système endocrinien et/ou immunitaire chez l'enfant ([Schoeters et al., 2006](#)). L'exposition au plomb, a été maintes fois, liée à un retard dans le développement neurocomportemental ([Lidsky et Schneider, 2003](#)), tout comme le MeHg, qui nuit au neurodéveloppement et implique des effets allant à la mort du fœtus au retard du développement cognitif ([Castoldi et al., 2003](#)).

Les métaux peuvent être absorbés sous la forme inorganique ou sous la forme organique. Pour certains éléments, comme l'arsenic et le cuivre, la forme inorganique est la plus toxique. Pour d'autres, comme Hg, Sn et Pb, les formes organiques sont les plus toxiques. La quantité de métaux absorbée par un homme influe directement sur sa santé. Elle peut présenter une toxicité aiguë (pic de pollution dans l'air ou l'eau), ou une toxicité due à un effet cumulatif (par une exposition continue au milieu pollué ou parce que l'homme est en bout de chaîne alimentaire). Les métaux lourds s'accumulent dans les organismes vivants et perturbent les équilibres et mécanismes biologiques, provoquant des effets toxiques. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires etc ([Ramade, 1979](#)). Concernant le milieu ambiant aquatique, à de faibles concentrations, beaucoup de métaux lourds, dont Hg, Cd, Pb, As et Cu inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton. Les effets observés à des niveaux trophiques supérieurs se manifestent notamment par un retard du développement des embryons, des malformations et une moins bonne croissance des adultes chez les poissons, les mollusques et les crustacés. En

outre, tout au long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons. Cette " bioaccumulation " explique leur très forte toxicité (Tarras-Wahlberg *et al.*, 2001).

**Tableau I.4.** Principaux effets des métaux lourds sur la santé et l'environnement

<b>Métaux</b>	<b>Effets sur la santé</b>	<b>Effets sur l'environnement</b>
<b>Arsenic</b>	-Cancérogène et atteinte de différents organes (foie, système nerveux, peau...) -Pas d'organes ciblés pour les expositions de longues durées	-Inhibe la photosynthèse et la croissance des phytoplanctons. - modification du matériel génétique des poissons
<b>Cadmium</b>	-Potentiel toxique élevé -Dommages rénaux pour des expositions chroniques à faible dose. -Oxydes, chlorures, sulfates et sulfures de cadmium sont classés cancérogènes (cancer observé sur des expérimentations animales).	-Perturbe l'écosystème forestier (décomposition de la matière organique, recyclage des nutriments). - Chez les mammifères entraîne l'anémie, la diminution de la reproduction, de la croissance avec des lésions du foie et des reins - Chez les poissons, faible concentration d'hémoglobine dans le Sang et perte de calcium.
<b>Chrome</b>	-Chromates endommagent le système respiratoire pour des expositions à long terme. -Composés avec des chromes VI responsable d'eczéma et cancérogène. -Chromate de zinc cancérogène (cancer prouvé chez l'homme).	-perturbations métaboliques chez les végétaux. - Chez les animaux, le chrome peut provoquer des problèmes respiratoires, une capacité plus faible à lutter contre les maladies, des défauts à la naissance, une infertilité ou la formation de tumeurs.
<b>Cuivre</b>	-Effet irritant par inhalation, allergie par contact -Lésion du foie par voie orale sur période longue.	Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés.
<b>Mercure</b>	-Tous les composés de mercure sont toxiques à des faibles doses -Cerveau et rein touchés -Intoxication chronique responsable de dommages irréversibles sur le système nerveux central et périodique -Sous la forme organique peut perturber le développement du fœtus	-Le mercure méthylé a un effet neurologique sur le comportement de la meso et macrofaune, diminue la reproduction chez les oiseaux et les mammifères.
<b>Nickel</b>	-Allergie par contact avec la peau et par présence dans la nourriture pour personne sensible -Composés du nickel sont cancérogènes pour le nez, poumon	

<b>Plomb</b>	-Entraîne l'anémie à forte dose - Perturbe le système nerveux et les reins -Effet mutagène de l'acétate et du phosphate de plomb (expérience animale)	Effet neurologique (plomb-méthylé) sur la composition (mésos-faune et macrofaune) -Inhibition de l'activité microbienne dans la décomposition de la matière organique
<b>Zinc</b>	-Pas d'effet cancérigène du zinc par voie orale ou par inhalation -Mais, chromate de zinc cancérigène	-Perturbe l'écosystème forestier (décomposition de la matière organique, recyclage des nutriments)
<b>Fer</b>	-L'ingestion de grandes quantités de fer produit une hématochromatose. dans cette affection, les mécanismes normaux de régulation n'agissent plus efficacement et il se produit des lésions de tissus par suite de l'accumulation du fer.	

### I.6. Normes et réglementation

Les normes sont des valeurs limites fixées par la loi et établies en vertu de compromis entre demandes concurrentes. L'établissement de normes des métaux lourds présente un intérêt particulier. Ceci s'explique par le fait que leurs effets sur l'homme et l'environnement ne cessent d'être mis en lumière, voire prouvés pour certains. Pour ce qui concerne la qualité des eaux, il existe deux types de normes : les normes de qualité des eaux, qui définissent les caractéristiques que doit présenter une masse d'eau selon son utilisation principale, et les normes concernant les effluents, qui fixent les charges polluantes limites qui peuvent être rejetées ponctuellement dans les eaux réceptrices **tableaux (I.5, I.6)**.

**Tableau I.5.** Concentrations en métaux et métalloïdes définissant les limites de qualité d'une eau potable ([Législation Française, OMS Bourgois, 2000](#)) ([jora, 2014](#)).

Elément	Décret n°2001-1220	Recommandations OMS	Recommandations Algérienne
<b>As</b>	10 µg/L	10 µg/L	10 µg/L
<b>Cd</b>	5,0 µg/L	3,0 µg/L	3 µg/L
<b>Cr</b>	50 µg/L	50 µg/L	50 µg/L
<b>Cu</b>	2,0 mg/L	2,0 mg/L	2 mg/L
<b>Hg</b>	1,0 µg/L	1,0 µg/L	6 µg/L
<b>Ni</b>	20 µg/L	20 µg/L	70 µg/L
<b>Pb</b>	10 µg/L	10 µg/L	10 µg/L

Se	10 µg/L	10 µg/L	10 µg/L
----	---------	---------	---------

**Tableau I.6.** Normes des métaux lourds en rejets industriels

Composé toxique	Concentration Maximum (mg/L)	Rejets industriels	Normes Algériennes (mg/L)
<b>Mercure</b>	0.001	-	0.01
<b>Argent</b>	0.01	-	-
<b>Plomb</b>	0.05	0,5 mg/L si rejet > 5 g/j	0,5
<b>Nickel</b>	0.05	0,5 mg/L si rejet > 5 g/j	0,5
<b>Cuivre</b>	0.05	0,5 mg/L si rejet > 5 g/j	0,5
<b>Zinc</b>	5	2 mg/L si rejet > 20 g/j	3
<b>Chrome total</b>	0.05	0,1 mg/L si rejet > 1 g/j (Cr(VI))	3
<b>Arsenic</b>	0.05	-	-

## I.7. Techniques d'élimination des métaux lourds

Pour éliminer les composés inorganiques comme les métaux lourds dissous dans les eaux, on fait souvent appel à des procédés comme l'adsorption, la séparation membranaire, l'échange d'ions, la précipitation, la coagulation-floculation et la filtration. Des procédés de traitement biologique sont envisagés aussi.

### I.7.1. Précipitation chimique

En contrôlant le pH et, par addition dans l'eau, de réactifs de précipitation (sulfures, carbonates, phosphates, ...), d'agents de coagulation-floculation (chlorure ferrique, hydroxyde d'aluminium) et dosage de polymères, les métaux lourds présents dans l'eau brute seront retenus au sein des floes formés qui seront ensuite piégés au cours de l'étape de décantation. (Robert et Don, 1999).

### I.7.2. Filtration

La filtration est un procédé physique destiné à clarifier un liquide qui contient des matières solides en suspension en le faisant passer à travers un milieu poreux. Si l'eau est peu chargée en matières en suspension et particules colloïdales, les floes seront retenus au niveau de l'étape de filtration ; celle-ci peut-être classique (filtration mono ou multicouche) ou membranaire (microfiltration, ultrafiltration et osmose inverse) (Robert et Don 1999).

### I.7.3. Adsorption

L'adsorption repose sur une rétention surfacique qui entraîne une variation de la composition du mélange solvant-soluté à la surface de l'adsorbant. Un bon pouvoir extraction est obtenu avec des matériaux présentant une grande surface spécifique. Les adsorbants les plus utilisés sont les charbons actifs, mais on emploie aussi de l'alumine, des argiles, des gels de silice ou des résines spécifiques. Cette technique de traitement est choisie dans cette étude et sera détaillée dans le chapitre prochain (Robert et Don 1999).

### I.7.4. Procédés biologiques

Les méthodes biologiques de récupération de métaux, appelées biosorption, reproduisent les phénomènes d'autoépuration existant dans la nature. Les bactéries sont les acteurs fondamentaux de la dégradation directe ou indirecte et de l'immobilisation des polluants minéraux, ainsi que de la remobilisation des molécules toxiques ou indésirables (Larpen-Gourgaud et Sanglier, 1992). La biomasse agit comme une substance chimique et a la propriété d'un échangeur ionique d'origine biologique. Les matériaux biologiques utilisés sont des algues, des bactéries, des champignons, des levures, des plantes (Volesky, 2001 ; Gadd, 2000 ; Veglio` and Beolchini, 1997). Il est cependant difficile de maintenir une biomasse viable durant l'adsorption métallique car il y a un besoin continu de nutriments et la toxicité des métaux peut avoir un effet sur la biomasse vivante (Yan et al. 2001). Ces problèmes ne sont pas applicables pour les biomasses mortes. De plus, ces dernières peuvent être régénérées et utilisées pour plusieurs cycles d'adsorption/désorption.

### I.7.5. Méthodes électrochimiques

Le contrôle des propriétés physiques et chimiques de l'interface électrode/électrolyte permet d'améliorer, voire de contrôler la réactivité et la sélectivité d'une réaction électrochimique. Ce contrôle est rendu possible grâce à une modification de l'électrode, en immobilisant irréversiblement une espèce chimique à sa surface. L'électrode ainsi modifiée acquiert les propriétés chimiques et électrochimiques du système immobilisé (molécule simple, assemblage moléculaire, matériau macromoléculaire, matériau hybride organique-inorganique, etc...) (Robert et Don 1999).

### I.7.6. Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide concerne essentiellement des contaminants minéraux (les métaux) en solution aqueuse, qui sont extraits par un solvant non miscible avec l'eau. Parmi les applications de l'extraction liquide-liquide, on peut citer l'extraction du cuivre, du cobalt et du fer au milieu chlorhydrique par la trisocétylamine (Robert et Don 1999).

### II.8. Conclusion

Les métaux lourds se trouvent naturellement dans l'environnement, ils ont pour origine les ressources minières, volcaniques etc. Du fait de leurs propriétés physico-chimiques intéressantes pour les différentes activités humaines, les métaux lourds, sont utilisés dans divers secteurs de production comme par exemple la fabrication de générateurs électriques, textiles, carburants, verre etc. Ces éléments lourds issus de leurs milieux naturels, sont modifiés chimiquement en solution aqueuse ; ils peuvent subir des oxydo-réduction, devenir solubles ou pas selon leurs concentrations et même changer de forme selon le pH. Ce changement de forme ou d'espèce du métal peut engendrer des toxicités irréversibles néfastes pour le milieu aqueux voire pour l'écosystème tout entier. Les faibles concentrations exigées par les instances internationales (de l'ordre du microgramme) justifient leurs impacts négatifs sur l'environnement. C'est pourquoi beaucoup de techniques de traitement sont appliqués depuis longtemps, il a été cité dans ce chapitre la précipitation chimique, la filtration, les procédés biologiques etc. La technique d'adsorption adoptée dans cette étude pour l'élimination de ces métaux et bien d'autres est développée dans le chapitre suivant.

## Références bibliographiques

- Adriano D.C. (2001).** Trace elements in terrestrial environments. Biochemistry bioavailability and risks of metals, 2<sup>nd</sup> Edition New York: Springer-Verlag, p 867.
- Baize D. (1997)** Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols de France. Versailles, Inra Editions, p 408.
- Baize D. (2002).** Examen critique des valeurs limites "sols" de la réglementation française. In Un point sur les éléments traces métalliques dans les sols approches fonctionnelles et spatiales. Editions INRA Paris, p 565.
- Bourgeois J. (2000).** Traitements chimiques et physicochimiques des déchets, technique de l'ingénieur, G 20070-9.
- Bourelrier P.H., et Berthelin. J. (1998).** Contamination des sols par les éléments traces : les risques et leur gestion. CR. Acc Sci, 42. Edition Lavoisier Paris, p 98.
- Brignon J.M., Malherbe, L., Soleille, S. (2005).** Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau – Fiches de données technicoéconomiques. Rapport final, INERIS DRCMECO-2004-59520.
- Castoldi A.F., Coccini T., Manzo L., (2003).** Neurotoxic and molecular effects of methylmercury in humans. Rev. Environ. Health, 18, pp 19–31.
- Citeau L. (2004).** Etude des colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires de sols contaminés : relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu). Thèse de doctorat de l'Institut National d'Agronomie Paris-Grignon (INA-PG), p 237.
- Clarkson T.W., Magos L. (2006).** The toxicology of mercury and its chemical compounds. Crit. Rev. Toxicol., 36, pp 609–662.
- Darmendrail D., Baize D., Barbier J., Freyssinet P., Mouvet C., Salpéteur I. Wavrer P. (2000)** Fonds géochimique naturel : État des connaissances à l'échelle nationale. BRGM/RP-50518-FR, p 93.
- Fergusson J. E. (1980).** Heavy metals pollution by traffic in Choustchurch, New Zealand: Lead and cadmium content of dust, soil, and plants. New Zeal J Sci., 23, p 2830.
- Gaujous D. (1993).** La pollution des milieux aquatiques : aide-mémoire. Technique et documentation, Edition Lavoisier, Paris.
- Islam E., Yang X.E., He Z.L., Mahmood Q. (2007).** Assessing potential dietary toxicity of heavy metals in selected vegetables and food crops. J. Zhejiang Univ. Sci., B 8, pp 1 –13.

**Journal Officiel** République Algérienne. (2006 N°23). Décret exécutif N°06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.

**Journal Officiel** République Algérienne. (2014 N°13). Décret exécutif N° 11 -125 du 17 Rabie Ethani 1432 correspondant au 22 mars 2011 relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine.

**Larpen-Gourgand M.**, Sanglier J. J. (1992). *Biotechnologies : principes et méthodes*, Edition Doin, paris, p 667.

**Lidsky T.I.**, Schneider J.S. (2003). Lead neurotoxicity in children: basic mechanisms and clinical correlates. *Brain* 100, pp 284–293.

**Marcos L.** (2001). Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans les milieux sableux modèles. Thèse de doctorat du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC). N° ED 0376-001, p 299.

**Mckenzie A. B.** (1997) Isotope evidence of the relative retention and mobility of lead, and radiocesium in swtish ombrophic peats. *Sci Total Environ*, 203 (2), pp 115-127.

**Mergler D.**, Anderson H.A., Chan L.H., Mahaffey K.R., Murray M., Sakamoto M., Stern A.H., (2007). The panel on health risks and toxicological effects of methylmercury. Methylmercury exposure and health effects in humans: a worldwide concern. *Ambio*, 36, pp 3–11.

**Miquel M.** (2001). Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. N° 29 Assemblée Nationale, n°261 Sénat.

**Mohan D.**, Singh K.P. (2002). Single- and Multi-Component Adsorption of Cadmium and Zinc Using Activated Carbon Derived from Bagasse-An Agricultural, *J. Wastewater Res*, 36(9), pp 2304-2318.

**Mohan.D** and Pittman C. U. (2007). "Arsenic Removal from Water/Wastewater Using Adsorbents— A Critical Review. *J. Hazard. Mater.* 142 (1 -2), p 1 -53.

**Naseem R** and Tahir .S. S. (2001). Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Water Res.* 35 (16), pp 3982–3986.

**Picot A.** (2002). Expert européen de toxicologie. Le trio mercure, plomb, cadmium. Les métaux lourds : de grands toxiques, p 8.

**Ramade F.** (1979). *Ecotoxicologie*. (2nd Edition). Masson, Paris.

**Reddad Z.**, Gerente C., Andres Y., Le Cloirec P. (2002). Adsorption of several metal ions

onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. *Environ. Sci. Technol.* 36 (9), pp 2067–2073.

**Robert H.**, Perry et Don W. Green. (1999). *Perry's chemical engineers' handbook*, 7<sup>ème</sup> Edition McGraw-Hill., p 2582 .

**Schoeters G.**, Den Hond E., Zuurbier M., Naginiene R., Van den Hazel P., Stilianakis N., Ronchetti R., Koppe J.G. (2006). Cadmium and children: exposure and health effects. *Acta Paediatr.* 95 (Suppl.), pp 50–54.

**Schuhmacher M.**, Granero S., Bellés M., Lobet J., et Domingo J. L. (1996) Levels of metals in soils and vegetation in the vicinity of a municipal solid waste incinerator. *Toxicol. Environ. Chem.* 56 (1 - 4), pp 119-132.

**Tarras-Wahlberg N. H.**, Flachier A., Lane S. N., Sangfors D. (2001). Environmental impacts and metal exposure of aquatic ecosystems in rivers contaminated by small scale gold mining: The Puyango River basin, southern Ecuador. *Sci. Total. Environ.* 278, pp 239-61.

**Veeresh H.** (2003). Sorption and distribution of adsorbed metals in the soils of india. *Appl. GeoChem.* 18, pp 1723-1731.

**Veglio` F.**, Beolchini, F., (1997). Removal of metals by biosorption. *Hydrometallurgy*, 44, p 301

**Volesky, B.**, 2001. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, 59 (2–3), pp 203-216

**WHO.** (2004). *Guidelines for drinking-water quality*, 3rd Edition – Chemical fact Sheets.

**Yan, G.**, Viraraghavan, T., (2001). Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass. *Bioresource Technology*, 78, pp 243– 249.

*Chapitre II.*  
*Adsorption et Matériaux*  
*adsorbants*

## II.1. Introduction

L'utilisation des solides pour extraire certaines substances des solutions gazeuses ou liquides date des périodes bibliques. Ainsi, l'hydroxyapatite constituant la charpente poreuse sur laquelle est enrobé le carbone du noir animal est utilisé depuis fort longtemps dans les procédés de décoloration et particulièrement dans la décoloration du jus de sucre. Ce traitement, connu comme étant un processus d'adsorption, impliquant un transfert préférentiel des substances de la phase gazeuse ou liquide sur la surface d'un substrat solide. Aujourd'hui, le phénomène d'adsorption est devenu un outil utile pour la purification et la séparation de toute substance indésirable. Il trouve son application dans différentes industries (pétrolière, chimique, pharmaceutique, etc...), et contribue amplement à résoudre des problèmes de pollution et notamment l'eau. Beaucoup de matériaux adsorbants comme les charbons actifs et les zéolithes sont utilisés depuis longtemps. Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été entreprises pour développer des alternatives nouvelles de fabrication et d'utilisation d'adsorbants économiques comme par exemple des matériaux naturels abondant ou des sous-produits ou de déchets de l'industrie qui exigent peu de transformation (Aksu, 2005). Dans la littérature on trouve un certain nombre d'application de matériaux dans le traitement des eaux comme la sciure de bois (Taty-costodes, 2003), les céréales (Low et al., 2000), les épis de maïs modifié (Vaughan et Marshall, 2001), pelures de fruits (Schiewet et Patil, 2008). Ces matériaux sont constitués principalement de cellulose et de lignine.

## II.2. Adsorption

### II.2.1 Adsorption physique/chimique

L'adsorption est un phénomène d'interface, il s'agit de la fixation des molécules adsorbant sur la surface d'un solide adsorbant qui pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide.

Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique (ou physisorption) et adsorption chimique (ou chimisorption).

- **La physisorption** : est une adsorption de type physique, où la fixation des molécules d'adsorbant sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est parfaitement réversible.

- **La chimisorption** : est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique, nettement supérieures aux forces de Van der Waals avec mise en commun ou transfert d'électrons ; Il y a donc ruptures et créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. Le processus est moins réversible et même parfois irréversible. Le **tableau II.1** regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

**Tableau II.1.** Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. (Chitour, 2004).

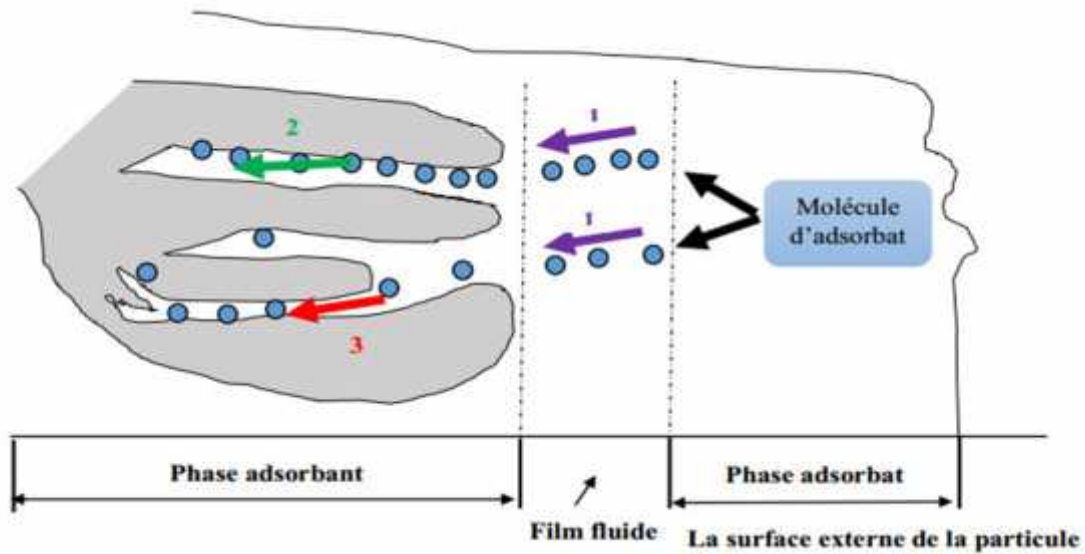
Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Liaison	Physique Van der Waals	chimique
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
désorption	Facile	difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouche

### II.2.2. Description du mécanisme d'adsorption

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Ce processus se déroule en trois étapes :

- ❖ Diffusion externe : elle correspond au transfert du soluté (molécule de la phase liquide) au sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.
- ❖ Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent dans les pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.
- ❖ Diffusion de surface : elle correspond à la fixation des molécules à la surface des pores.

Le mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide est schématisé par la **figure II. 1**.



**Figure II.1.** Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain solide. 1 - diffusion externe ; 2- diffusion interne (dans les pores) ; 3- migration en surface.

### II.2.3. Isotherme d'adsorption

L'adsorption solide/gaz ou solide/liquide est représentée par son isotherme qui est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression  $N = f(p) T$  (adsorption solide, gaz ou quantité soluté en milieu aqueux adsorbé sur un solide (adsorption solide/liquide)). Selon le couple adsorbât-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure. Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant (Jankowska, 1991).

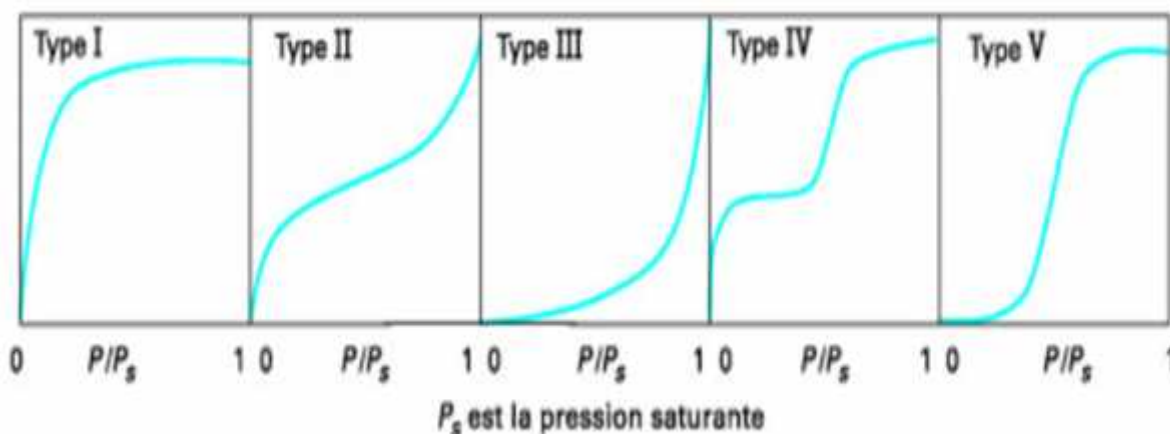
Les isothermes de type I sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isotherme est caractéristique pour les charbons microporeux et les zéolithes.

Les isothermes de type II, au contraire correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant un isotherme de type II peut aussi résulter de la somme d'isothermes I+II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

Les isothermes de types III reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant, et des interactions entre adsorbant-adsorbant relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbon actifs contenant peu d'oxygène).

Les isothermes de types IV peuvent résulter de la combinaison d'un isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V, ils présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène (Stoeckli, 1994 ; Carrasco-Marin, 1997).

Les isothermes de type V reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure. La **figure II.2** illustre la classification des isothermes.



**Figure II.2.** Classification des isothermes d'adsorption observées pour les différents systèmes d'adsorption

#### II.2.4. Modèles d'adsorption

Pour mieux cerner les résultats expérimentaux, un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés, basés soit sur une approche de surface, soit sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume. Le calcul de la capacité maximale d'adsorption est effectué à partir de modèles mathématiques élaborés par Langmuir, Freundlich, Dubinin-Redushkevich (D-R), Temkin, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey-Henderson et Brunauer-Emmett-Teller (BET), rapportés dans la littérature. Dans ce qui suit on développe que les modèles de Langmuir et Freundlich car ils sont les plus usités.

### ➤ Modèle de Langmuir

Ce modèle est appliqué si l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. L'équation (1) représente ce modèle de Langmuir et l'équation (2) sa forme linéarisée (Langmuir 1915).

$$q_e = \frac{q^0 \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{II. 1})$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q^0} + \frac{C_e}{q^0} \quad (\text{II. 2})$$

$q_e$  : la quantité de substance adsorbée (mg. g<sup>-1</sup>),

$q^0$  : la quantité nécessaire pour couvrir la surface entière avec une monocouche de substance adsorbée (mg. g<sup>-1</sup>),

$C_e$  : concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg. L<sup>-1</sup>),

$K_L$  : constante de Langmuir

### ➤ Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich, permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant, il est appliqué plutôt en adsorption multicouches. L'équation (3) représente ce modèle avec sa forme linéarisée (4).

$$q_e = K_F (C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II. 3})$$

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + \frac{1}{n} \text{Ln}C_e \quad (\text{II. 4})$$

$q_e$  : la quantité de substance adsorbée (mg. g<sup>-1</sup>),

$C_e$  : concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg. L<sup>-1</sup>),

$K_F$  et  $1/n$  sont des constantes de Freundlich reliée à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption respectivement (Freundlich 1906).

### II.3. Désorption

L'adsorption physique est un phénomène réversible puisqu'elle ne met en jeu que des interactions électroniques entre le soluté et l'adsorbant. La désorption est le processus inverse de l'adsorption, par lequel les molécules adsorbées se "détachent" du solide. Théoriquement, la désorption a lieu lorsque le système est déséquilibré au sens thermodynamique, c'est-à-dire lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption ne sont plus égales. Puisque l'adsorption est exothermique, la désorption est pour sa part endothermique et nécessite généralement un apport externe d'énergie.

#### ❖ Différents modes de désorption

Diverses techniques sont usuellement utilisées pour désorber les molécules adsorbées, incluant des méthodes physiques, chimiques et l'abaissement des concentrations.

##### ➤ Désorption physique

La désorption physique est généralement réalisée par régénération thermique in-situ de l'adsorbant saturé. Différentes voies sont envisageables :

- L'utilisation d'une source de chaleur externe : les méthodes les plus employées utilisent un fluide caloporteur ou de la vapeur d'eau (Ber i et al., 1996; Zhonghua Hu et al., 2000);
- L'utilisation d'un chauffage intrinsèque de l'adsorbant tel que l'effet Joule, l'infrarouge, l'induction électromagnétique ou encore le chauffage par micro-ondes (Le Cloirec, 2003)

##### ➤ Désorption chimique

Les deux principales techniques chimiques de désorption rencontrées sont l'utilisation d'un solvant, pour lequel les molécules adsorbées auront une affinité supérieure à celle du matériau adsorbant, ce qui facilitera leur passage en phase liquide (Kim S and Kim Y-K, 2004; Muhammad et al., 2011; Tanthapanichakoon et al., 2005), et l'addition dans la phase liquide désorbante d'un polymère sur lequel la molécule désorbée va ensuite pouvoir aller s'adsorber de façon à maintenir un gradient favorable à la désorption (Johnson and Weber, 2001; Morelis and Van Noort, 2008)

##### ➤ Désorption par gradient de concentration

Les techniques précédemment citées sont efficaces mais nécessitent soit la mise en œuvre de conditions opératoires particulières soit l'ajout d'un composé ou d'une phase hétérogène.

La désorption sous l'effet d'un simple gradient de concentration permet d'éviter ces contraintes. En effet, une variation dans la concentration de la phase liquide a pour conséquence une modification de l'équilibre avec création d'un gradient de concentration et donc une désorption de la phase solide vers la phase liquide. Cette désorption spontanée présente l'avantage de se faire naturellement, sans intervention humaine. Par contre, les principaux désavantages sont liés à la faible énergie apportée par cette opération ayant pour conséquences une vitesse de désorption faible comparativement à celle de l'adsorption et une désorption parfois incomplète, selon la nature et la force des liaisons mises en jeu lors de leur adsorption.

La désorption par gradient de concentration est la technique mise en œuvre dans le procédé couplant adsorption/désorption et oxydation biologique, le gradient de concentration étant réalisé par le retour aux concentrations initiales après le pic de pollution. Les apports énergétiques pour désorber les polluants étant faibles, il est nécessaire de s'intéresser au caractère irréversible de l'adsorption, pouvant conduire à une désorption partielle, voire nulle des polluants adsorbés.

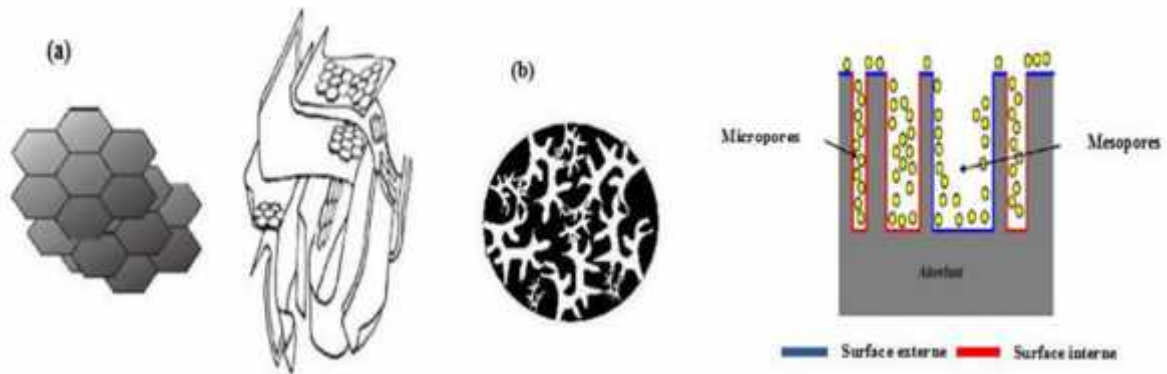
## II.4. Matériaux adsorbants

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange (Humphrey *et al*, 2001). Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , atteignant même quelques milliers de  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées.

### II.4.1. Charbons actifs

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, margine, etc.), par des processus de

carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés. Les charbons actifs sont composés de microcristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire ; de plus ces charbons sont représentés par une texture bien particulière qui regroupe la surface spécifique et la distribution poreuse (macro, micro, mesopores) **figure III.3**. Les charbons sont fréquemment utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la décoloration de sucres, la purification d'eau, l'élimination d'odeur (Coulson *et al*, 1979). Ils sont couramment utilisés aussi dans le traitement des eaux par l'adsorption de certains colorants organiques des rejets liquides des industries tels que : textile, papier, plastique.....etc. D'autres applications peuvent être citées comme l'élimination des polyphénols et des métaux lourds, la dessiccation des gaz ou des liquides, l'utilisation en pharmacie pour l'adsorption des gaz intestinaux.



**Figure II.3.** a) Représentation de la microstructure d'un charbon actif (Bansal *et al*. 1988)  
b) Vue schématique d'un grain de charbon actif (Slasli 2002).

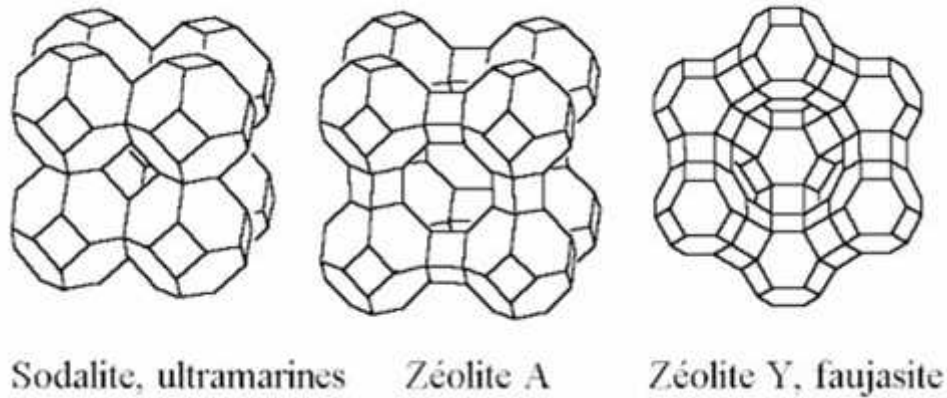
#### II.4.2. Zéolithes

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ . Ils peuvent être représentés par la formule empirique suivante :



Où R représente le cation échangeable généralement des cations alcalins tels que le sodium ( $\text{Na}^+$ ), le potassium ( $\text{K}^+$ ), le calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), le lithium ( $\text{Li}^+$ ), etc, X est généralement égal ou supérieur à 2, n est la valence des cations (Vassilis *et al.*, 2006). La nature des cations échangeables ainsi que leur positionnement dans les zéolithes ont une grande importance sur

les propriétés d'adsorption. Les ions contenus dans les zéolites peuvent être substitués par d'autres types d'ions et cette modification peut changer les propriétés d'adsorption des zéolites pour les rendre plus adéquates à des applications spécifiques (Sun *et al.*, 2005). La **figure II.4** montre quelques structures des zéolites.



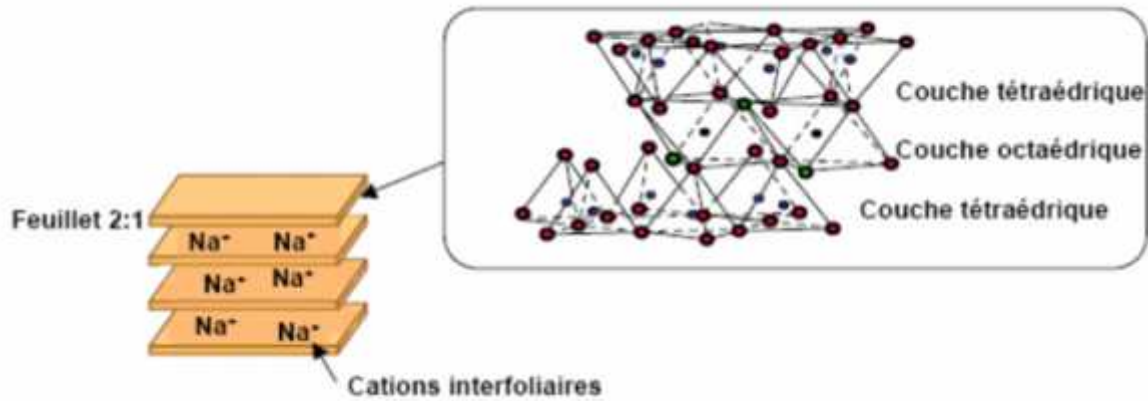
**Figure II.4.** Quelques structures des zéolites.

Les applications des zéolithes dans l'industrie sont nombreuses et varient selon leurs caractères. Parmi celles-ci, on cite les plus usuelles :

- Leurs caractères hydrophile est employé dans le séchage des gaz.
- L'effet de tamis moléculaire est employé dans les procédés de séparation,
- La possibilité d'échanger le cation compensateur permet l'utilisation des zéolithes dans des procédés d'échanges ioniques tels que l'adoucissement de l'eau
- Leurs propriétés d'adsorption sont employées dans des procédés de purification dans l'industrie pharmaceutique ou encore dans la protection de l'environnement par l'adsorption des composés organiques volatiles dans les effluents gazeux, les métaux lourds ou les polluants organiques.

### II.4.3. Les argiles

Les argiles sont des charpentes aluminosilicate de structure feuillet complexes superposées à trois couches : une couche octaédrique comprise entre les deux couches tétraédriques. La structure des argiles est donnée dans la **figure II.5**.



**Figure II.5.** Structure des argiles

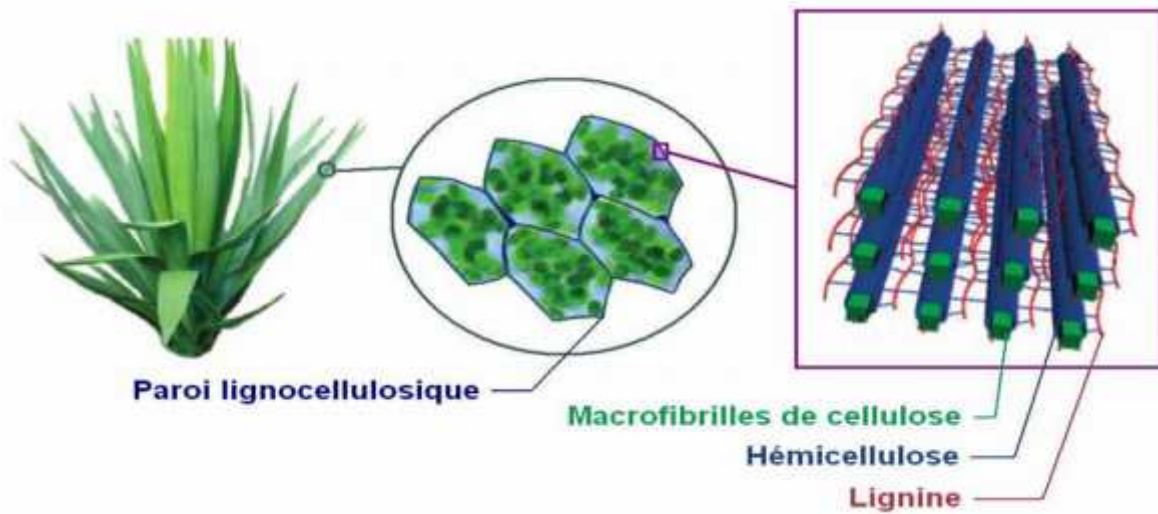
L'écartement entre les feuillets d'argiles peut être modulé car les cations interfoliaires (généralement le sodium  $\text{Na}^+$ ) peuvent être échangés par d'autres cations.

Parmi les applications industrielles des argiles, on peut citer :

- La fabrication des briques, tuiles et poterie dans l'industrie céramique.
- L'utilisation dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique : comme antiseptique, gommages et masques. Les argiles soulagent les douleurs et cicatrisent les blessures.
- La dépollution des eaux et des sols : par le piégeage des cations des métaux lourds ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , etc.).
- L'utilisation dans l'adsorption : les argiles peuvent être utilisées comme adsorbant en phase aqueuse pour l'élimination des matières organiques et des métaux lourds dans les eaux résiduaires des industries.

#### II.4.4. Matériaux adsorbants lignocellulosiques

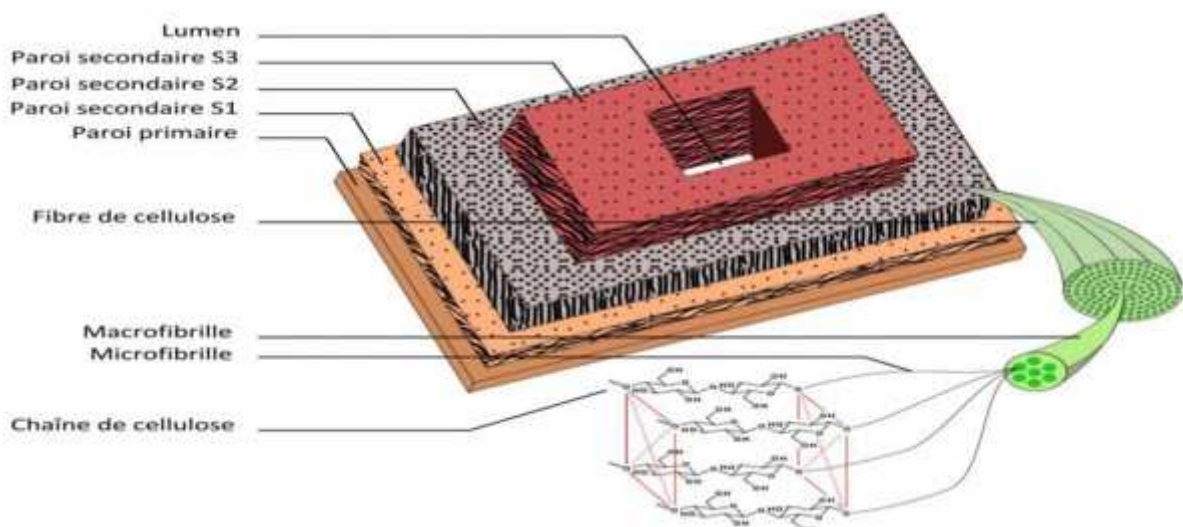
La matière ligno-cellulosique est constituée de trois composants majeurs : la cellulose, les hemicelluloses et la lignine comme le montre la **figure II.6**. Elle représente la plus grande majorité de la biomasse. En moyenne, la matière ligno-cellulosique contient 40-60 % de cellulose, 20-40 % d'hemicelluloses et 10-25 % de lignine (Bledzki et Gassan 1999). On estime que la quantité de biomasse synthétisée chaque année est de l'ordre de 300 milliards de tonnes (Rinaudo et Joseleau, 2008).



**Figure II.6.** Structure cellulaire et moléculaire de la biomasse lignocellulosique (Zakzeski *et al.*, 2010)

### a) Structure des fibres lignocellulosiques

Les fibres lignocellulosiques sont entourées par la lamelle moyenne et la paroi primaire contenant des lignines, qui permettent de rigidifier les fibres. Ces dernières sont composées de trois parties. A la périphérie se situe la paroi primaire, qui joue un rôle de protection de la fibre lignocellulosique. Ensuite, on trouve la paroi secondaire qui est composée de filament de cellulose, cette dernière est divisée en trois couches. Enfin, au centre de la fibre se trouve le lumen, qui est un canal vide permettant la circulation de la sève **figure II.7**.

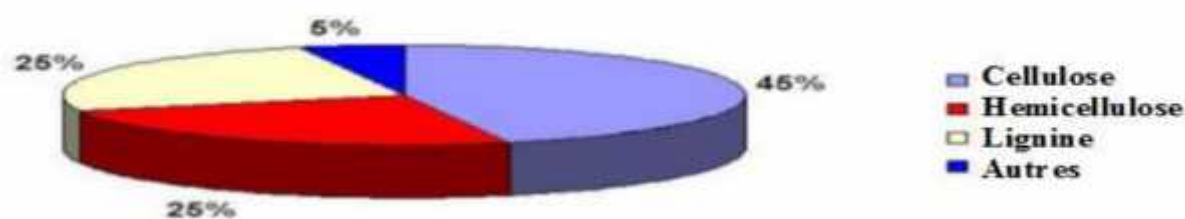


**Figure II.7.** Constituant d'un adsorbant lignocellulosique . (Hon et Shiraishi , 1990)

Les fibres lignocellulosiques tirent leur force de la paroi secondaire. Cette solidité est due à une structure croisée de trois couches de fibres, orientées perpendiculairement les unes par rapport aux autres comme le montre la figure ci-dessus.

### b) Composition des fibres lignocellulosiques

Les fibres lignocellulosiques possèdent donc une structure spécifique, qui leur confère une résistance indispensable au maintien des végétaux. En plus d'une architecture complexe, les fibres lignocellulosiques sont composées majoritairement de trois types de polymères : la cellulose, les hémicelluloses et les lignines **figure II.8**. Leurs proportions varient en fonction de leur localisation dans les fibres lignocellulosiques. D'autres produits comme les protéines, les pectines, l'amidon et des sels inorganiques sont présents en quantités plus faibles (Rowell, 1995). Le tableau ci-dessous montre la composition chimique de quelques fibres naturelles.



**Figure II.8.** Composition typique de la biomasse lignocellulosique.

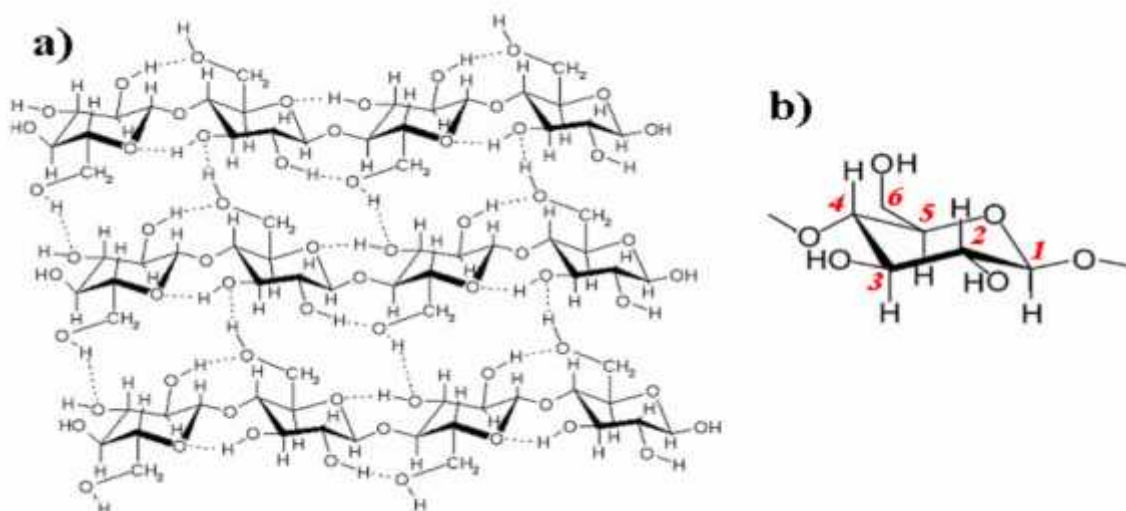
**Tableau II.2.** Composition chimique de quelques fibres naturelles (Reyne, 1990 ; Gandini, et Belgacem, 2002).

Types de fibres	Cellulose (%)	Hémicelluloses (%)	Lignine (%)	Autres (%)
Fibres de pailles				
Riz	28 – 36	-	12-16	-
Blé	29 – 35	27	16-21	11-23
Fibres de cannes à				
Sucre	32-44	22	19-24	8-26
Bambou	36-43	15	21-31	9-35
Fibres d'herbes				
Alfa	33-38	-	17-19	-
Sabai	22	-	23.9	-
Fibres périlibériennes				
Lin	43-47	16	21-23	13-20
Kénaf	31-39	19	15-19	23-35

Jute	45-53	15	21-26	5-11
Fibres de feuilles				
Abaca (Manila)	60.8	20	8.8	10
Sisal (agave)	43-56	12	7-9	23-38
Fibres de graines				
Linters de coton	80-85	-	-	-

### c) La cellulose

La cellulose est un polymère d'origine naturelle le plus abondant et aussi le plus intéressant technologiquement. Les fibres cellulosiques proviennent habituellement du bois, soit des feuillus soit des résineux (conifères) mais ce sont également des fibres de tiges et feuilles comme les pailles de céréales, les cannes ou les roseaux, des fibres prélibériennes comme le lin, le chanvre ou le kénaf, des fibres de feuilles comme l'abaca ou le sisal ou les fibres de graines comme le coton ou les noix de coco (Young,1997 ; Rowell *et al.*, 1997). La **figure II.9** illustre la structure de la cellulose et la nomenclature de numérotation des carbones des oses.



**Figure II.9.** a) Structure moléculaire de la cellulose, b) nomenclature de numérotation des carbones des oses.

Le degré de polymérisation (DP) des chaînes de glucose de la cellulose se détermine par différentes techniques analytiques dont la mesure de la viscosité intrinsèque, le dosage des chaînes de cellulose et la chromatographie d'exclusion stérique. Les valeurs de DP et de distribution en masses moléculaires vont dépendre du mode de détermination mis en œuvre. Le DP de la cellulose native n'est pas connu du fait que son extraction soit nécessaire au préalable. Le DP des celluloses industrielles peuvent varier de quelques centaines à plusieurs milliers d'unités monomériques selon son origine, les traitements encourus et le mode de détermination (Atalla *et al.*, 2008). Les microfibrilles sont constituées d'édifices cristallins ordonnés ainsi que de zones dites amorphes beaucoup plus sensibles aux agressions physiques et chimiques.

Les régions cristallines sont constituées par différentes structures cristallines distinctes (Sugiyama *et al.*, 1991). La cellulose comporte de nombreux allomorphes et défauts cristallins. Dans le monde végétal, la cellulose native est synthétisée sous la forme nommée I dont la caractérisation en DRX, en spectroscopie IR et en CP/MAS <sup>13</sup>C RMN a montré qu'elle était un composite de deux phases cristallines allomorphiques distinctes appelées I et II (VanderHart and Atalla., 1984). Sous l'action d'agents chimiques, la cellulose peut prendre d'autres formes cristallines, plus de cinq formes différentes ayant été identifiées jusqu'à ce jour. Le taux de cristallinité est généralement déterminé par DRX et permet d'évaluer la proportion en édifices cristallins par rapport aux zones amorphes. Ainsi, les propriétés cristallines de la cellulose dépendent aussi de la source, du mode d'obtention et du mode de détermination (Ribet, 2003).

#### d) Les hémicelluloses

Contrairement à la cellulose, l'hémicellulose est une famille de composés hétéropolysaccharidiques variés. Les unités monomériques de ces macromolécules glucidiques sont des pentoses (principalement xylose et arabinose), des hexoses (principalement glucose, mannose, galactose, rhamnose et fucose) et des acides carboxyliques (principalement les acides mannuronique et galacturonique). Les unités monomériques sont assemblées en chaînes ramifiées et constituent des macromolécules de nature amorphe qui diffèrent par les associations diverses d'oses et d'acides glucidiques, de degré de polymérisation variant de quelques dizaines à plusieurs centaines d'unités monomériques (Bogleter, 1994). Parmi les hémicelluloses les plus communes, se distinguent les familles des xylanes, des mannanes et des galactanes, polysaccharides dont la chaîne principale linéaire est

principalement constituée respectivement de xylose, de mannose et de galactose. Ces chaînes peuvent être soit ramifiées par le greffage d'autres unités glucidiques ou de groupements acétyles, soit entrecoupées par l'incorporation d'autres sucres dans les chaînes. Chez les graminées, l'arabino-glucurono-xylane est le type majoritaire d'hémicelluloses, chez les conifères on retrouve principalement le type galacto-gluco-mannane alors que chez les feuillus, c'est le type glucuronoxylane qui est majoritaire (Harris et Stone, 2008). Le rôle structural de l'hémicellulose est le pontage des microfibrilles de cellulose avec la matrice de lignine, les pectines et d'autres composés des parois et des membranes cellulaires. Ainsi, il existe des liaisons chimiques plus ou moins fortes entre les différentes fractions constitutives des parois végétales lignocellulosiques, de nombreuses liaisons esters et éthers ayant été caractérisées entre l'holocellulose et la lignine (Harris et Stone, 2008 ; Ralph *et al.*, 1992a; Ralph *et al.*, 1992b).

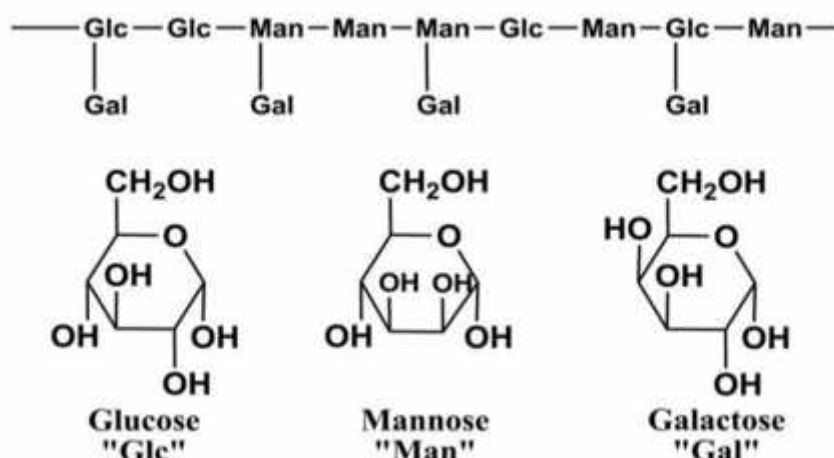
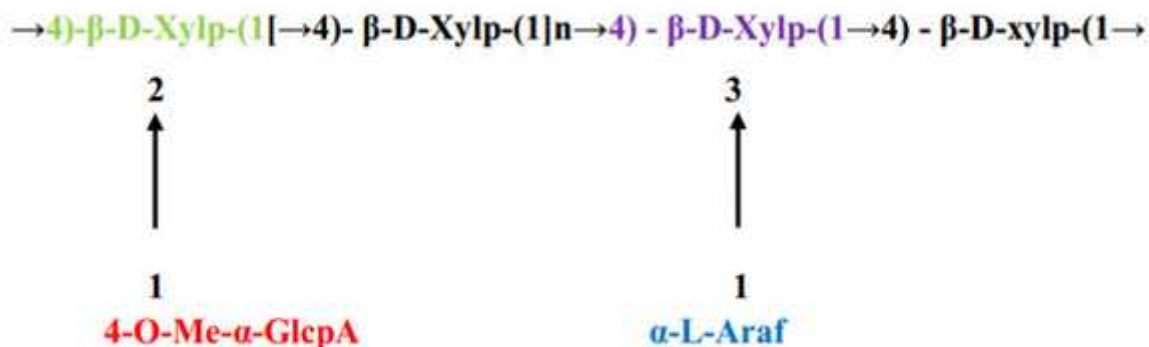


Figure II.10. Structure des hémicelluloses.

Bendahou *et al* ont procédé par extraction des hémicelluloses par voie alcaline, à partir des folioles du palmier dattier (*dactylifera L Phoenix*). L'analyse par RMN prouve que celles-ci appartiennent à la famille des xylanes. Les fractions hydrosolubles extraites des folioles sont des arabinoglucuronoxylanes qui sont monosubstituées avec de l'arabinose tandis que la fraction insoluble dans l'eau est constituée de 4-O-méthyl-glucuronoxylanes (Bendahou *et al.*, 2007). Les chaînes sont constituées par les D-xylopyranose présentant des substitutions par l'acide 4-o-méthyl- - glucopyranosyluronic et l' -L-arabinofuranose **figure II.11** :



**Figure. II.11.** Structure proposée pour les hémicelluloses extraites des folioles du palmier dattier (Gatenholm et Tenkanen, 2003).

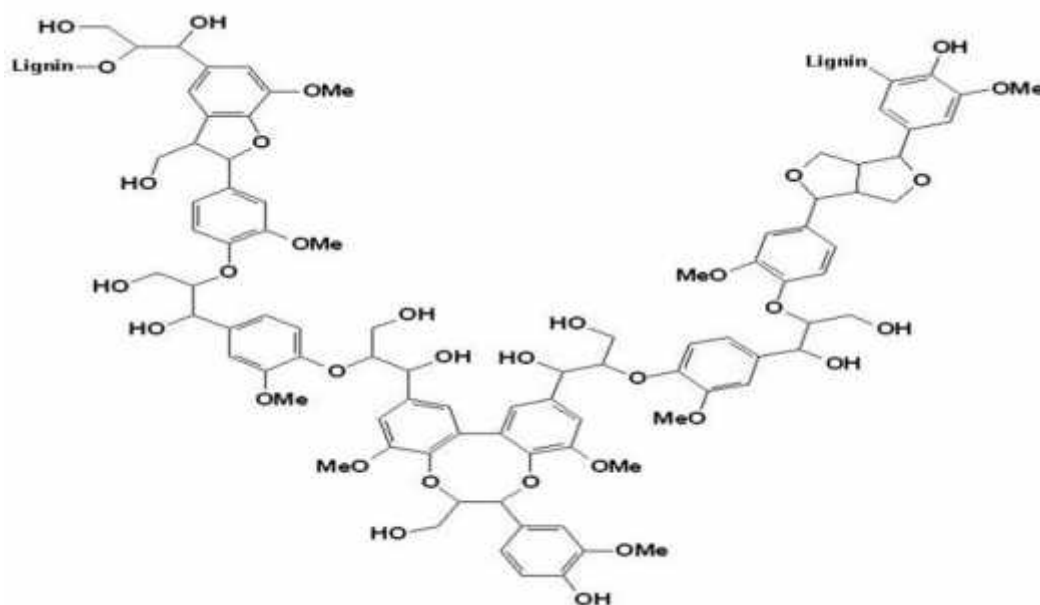
Comme ressources renouvelables, les hémicelluloses sont promises à un avenir industriel prometteur avec des produits comme des additifs alimentaires, des plastiques, des cosmétiques et des produits pharmaceutiques (Gatenholm et Tenkanen., 2003).

- ❖ Les xyloglucanes, qui sont des polymères importants de réserve dans les graines de nasturtium et de tamarin. (Marcus *et al.*, 2008)
- ❖ Les galactomannanes, qui sont présents dans de nombreuses plantes économiquement importantes telles que la noix de coco, le guar et la caroube. Ils sont particulièrement abondants dans les légumineuses mais aussi dans le tabac et le café.
- ❖ Les glucomannanes, qui sont présent dans le konjac ; dans ce cas, l'organe de stockage est la racine tubéreuse et non la graine.
- ❖ Les arabinoxylyanes, qui sont présents dans les graines de dicots tels que le lin, le psyllium, dans les légumineuses et les sons et aussi dans l'endosperme des céréales.
- ❖ Les glucanes à liaison mixte, qui sont présents dans l'endosperme des céréales.

Les hémicelluloses de réserve dans les graines sont employées directement comme produits dans l'industrie alimentaire (Scheller et Ulvskov 2010). Les hémicelluloses donnent des propriétés importantes à de nombreux produits alimentaires. Les xylooligosaccharides (XOS) et les arabinoxylooligosaccharides (AXOS) ont des propriétés prébiotiques (Escarnot *et al.*, 2010, Escarnot *et al.*, 2011, Escarnot, Aguedo et Paquot., 2011). Les hémicelluloses trouvent aussi des applications comme films et revêtements durables. Enfin, l'hydrolyse des hémicelluloses conduit à des sucres, principalement des pentoses, qui peuvent être chimiquement ou biochimiquement convertis en éthanol ou une multitude de produits chimiques.

## e) La lignine

Après la cellulose, la lignine est la deuxième macromolécule présente dans les végétaux. Il s'agit d'un polymère réticulé *in situ* ayant une structure très complexe qui varie aussi en fonction de l'espèce et de l'âge du végétal, des conditions climatiques environnantes, etc. La structure de base **figure II.12** est du phénolpropane, elle possède une partie variable associée à la présence de substituant méthoxy en position 3, 4 et/ou 5 du noyau aromatique. L'autre caractéristique commune à toutes les lignines est la présence de fonctions OH aliphatiques mais là aussi, leur fréquence varie considérablement selon l'origine de polymère. Il est important de souligner que dans le végétal, la lignine est liée au polysaccharide par des liaisons covalentes qui améliorent le caractère adhésif de l'interface entre cette matrice et les fibres cellulosiques. Cette compatibilité est assurée par l'hémicellulose ([Gandini et al., 2002](#)). Ces polymères aromatiques apparaissent dans les tissus secondaires des plantes supérieures. Ils forment un réseau tridimensionnel qui confère à la paroi son imperméabilité et sa résistance aux attaques microbiennes. Les lignines possèdent une fonction protectrice vis-à-vis des polysaccharides contre la dégradation biologique et atmosphérique et en termes de résistance à l'humidité ([Sarkanen et al., 1971](#)). La structure de la lignine peut être représentée par l'exemple générique présenté dans la figure ci-dessous :



**Figure II.12.** Structure d'une lignine.

La lignine a plusieurs applications de relativement basse valeur ajoutée telles que : ([Gosselink et al., 2008](#))

- ❖ Combustible, fournissant plus d'énergie, une fois brûlée que la cellulose ;
- ❖ Additif dans le ciment, en particulier comme agent retardateur de prise du ciment ;
- ❖ Additif dans l'asphalte, en particulier à cause de ses caractéristiques anti-oxydantes ;
- ❖ Additif dans les aliments pour animaux pour plastifier et tenir ensemble le pellet ;
- ❖ Additif dans les pellets combustibles basés sur la biomasse. (Kluko, 2009)

Les applications à haute valeur ajoutée pour la lignine et les lignines modifiées incluent (Gosselink *et al.*, 2008) :

- ❖ Matière première pour la production de vanilline ;
- ❖ Composites basés sur la lignine, en particulier les composites à matrice lignine (Eisenreich.,2008)
- ❖ Liant macromoléculaire pour bois et panneaux durables (panneaux de fibres de moyenne densité, contreplaqué) et produits de design, impliquant la substitution partielle de résines phénolformaldéhyde par des lignines modifiées en raison de leur similarité structurale, ainsi que le développement de liants renouvelables sans émissions tels que les liants lignine-furane
- ❖ La lignine dépolymérisée pour des produits chimiques à base aromatique (tels que les phénols), les principales voies pour la dépolymérisation de la lignine étant la dépolymérisation catalysée, suivie de l'hydrodésoxygénation, la pyrolyse et le fractionnement, la liquéfaction catalytique, l'hydrocraquage et la dépolymérisation supercritique ;
- ❖ Molécule plateforme pour faire des fibres de carbone, des conditionneurs de sol, des fertilisants azotés et des catalyseurs de fabrication de la pâte (Brodin, 2009, Hatakeyama, 2002) ;
- ❖ Composant de matériaux polymères tels que film d'amidon, polymères conducteurs, polyuréthanes et thermoplastiques ;
- ❖ photostabilisation et amélioration de la pâte de bois mécanique riche en lignine et du papier mécanique (Hatakeyama, 2002) ;
- ❖ Simultanément stabilisateur UV et colorant (Van Dam *et al.*, 2011) ;
- ❖ Tensioactif (Van Dam *et al.*, 2011) ;
- ❖ Matière première pour la production de synthons aromatiques (Dole et Bouxin, 2008).

**f) Récentes applications des matériaux lignocellulosiques**

Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été entreprises pour développer des alternatives nouvelles de fabrication et d'utilisation d'adsorbants bons marchés comme par exemple des matériaux naturels abondants, des sous-produits ou de déchets de l'industrie qui exigent peu de transformation. Dans la littérature, on trouve un certain nombre d'application de ces matériaux dans le traitement des eaux. Le **tableau II.3** représente quelques applications de ces biomatériaux dans le domaine d'adsorption des métaux lourds.

Tableaux II.3.a. Adsorption des métaux sur les matériaux lignocellulosiques

E : équilibre, C : cinétique, L : Langmuir, F : Freundlich, L.G : Lpoez- Garcia, Es : Escudero, Pr : Parck redox, D.R : Dubinin–Radushkevich, R.P : Redlich–Peterson, T : Toth, K : Khan, D : Dynamique, Th : thermodynamique, B : Brunauer.

Matériaux adsorbants	Polluant	Qmax (mg.g <sup>-1</sup> )	pH optimal	Type d'étude	Isotherme	Model cinétique	Thermodynamique	Mécanisme proposé	Caractérisation du matériau	Références
Bagasse agave	Cd, Pb, Zn	8-14- 36	2-4	E	-	-	-	Echange d'ion, complexation	ATR-FTIR, titrage acidobasique	Litza VelazquezJimenez <i>et al</i> , 2013
Spirodela polyrhiza	Pb, Cd	137- 36	4-6	E, C	L	pseudo second ordre	Spontanée, exothermique	-	SEM/EDX, FTIR	Maibam et, Prasad, 2013
Noyaux de dattes activés	Co, Fe, Pb, Zn			E, C	L	pseudo second ordre	-	-	-	Awwad <i>et al</i> , 2013
Noyaux de dattes et les déchets du thé bruts	Cr (VI)	5,76- 3,19	2	E	L, F	-	Spontanée, exothermique	Complexation, réduction	SEM/EDX, FTIR	Albadarin <i>et al</i> , 2013
Noyaux de dattes	Cr (VI)	-	2	C	-	LG, Es, P	-	Réduction	-	Albadarin <i>et al</i> , 2014

Tableau .II.3.b. Adsorption des métaux sur les matériaux lignocellulosiques

Matériaux adsorbants	Polluant	Qmax (mg.g <sup>-1</sup> )	pH optimal	Type d'étude	Isotherme	Model cinétique	Thermodynamique	Mécanisme proposé	Caractérisation du matériau	Références
Lignine	Cr (VI)	31,6	2	E, C	D.R, F, R.P, T, K	pseudo second ordre	-	Echange d'ions	FTIR, MEB	Albadarina <i>et al</i> , 2011
Noyaux de dattes brutes	Au	137-36	4-6	E, C	L, F	pseudo second ordre	Spontanée, exothermique	Adsorption suivi de Réduction	FTIR	Al-Saidi, 2013
Poudre de pin brut et traitée à l'acide	Rouge Congo	32,6-40,1	3,55	E, Th, C	F	pseudo second ordre	Spontanée, exothermique	-	FTIR, MEB	Dawood, Kanti Sen, 2012
Termite	Cr (VI)	3,70	2	E, D	-	pseudo second ordre	-	Réduction	FTIR	Araújo <i>et al</i> , 2013
Noyaux de dattes modifiés	MB, Cu, Cd	350-50-50	2	E	L, F	-	-	Attractions électrostatiques, hydrophobique,	BET, FTIR	Al-Ghouti <i>et al</i> , 2013

Tableau .II.3.c. Adsorption des métaux sur les matériaux lignocellulosiques

Matériaux adsorbants	Polluant	Qmax (mg.g <sup>-1</sup> )	pH optimal	Type d'étude	Isotherme	Model cinétique	Thermodynamique	Mécanisme proposé	Caractérisation du matériau	Références
Meranti sawdust	Cu(II), Cr(III), Ni(II), Pb(II)	32,05-37,87-35,97-34,24	6	E, C	L, F, D-R	Pseudo second ordre	-	Echange d'ions	FTIR, MEB, BET, Ray-X	Rafatullah <i>et al</i> , 2009
Souches de tournesol prétraité	Cr (VI)	5-37	2	E	L, F, D-R	Pseudo second ordre	-	Complexation	MEB	Jain <i>et al</i> , 2009
Déchet d'olivier	Pb, Ni	37-87		E	L	Pseudo second ordre	-	Echange d'ions	FTIR	Anastopoulos, 2013
Micro-algues Chlamydomonas reinhardtii	Hg, Cd, Pb	38,9-79,7-230,5	6	E, C	L, F	Pseudo second ordre	-	-	-	Bayramo lu <i>et al</i> , 2006
Grignons d'olive	Pb, Cd	18,14-9,05	2	E	L, F	-	Spontanée, endothermique	Echange d'ions	MEB	Doyurum et Çlik, 2006

**II.5. Conclusion**

Dans ce chapitre, il a été mis en évidence les différentes données concernant la technique d'adsorption choisie. Les mécanismes et leurs modélisations sont décrits afin de mieux appréhender et expliquer les résultats obtenus dans nos différents essais caractérisant ce type d'étude. La deuxième partie de ce chapitre a été concerné aux différentes applications de l'adsorption dans le traitement des eaux contenant des métaux lourds. L'accent a été porté sur les adsorbants non conventionnels comme les biosorbants ou déchets naturels (algues, grignons d'olives,...) qui peuvent constituer des substituts aux charbons actifs couramment employés et dont le coût est un facteur limitant.

**Références bibliographiques**

- Ahmad B. A.**, Ala H. Al-Muhtasebb, Nasir A. Al-laqtaha, Gavin M. Walkera, Stephen J. Allena, Mohammad N.M. Ahmada. (2011). Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts. *Chem. Eng J.* 169, pp 20–30.
- Ahmad B. A.**, Chirangano Mangwandi, Gavin M. Walker, Stephen J. Allen Mohammad N.M. Ahmad, Majeda Khraisheh., (2013). Influence of solution chemistry on Cr (VI) reduction and complexation onto date-pits/tea-waste biomaterials. *J Environ Manage.* 114, pp 190-201.
- Ahmad B. A.**, Yoann Glocheuxa, M.N.M. Ahmada, Gavin M. Walkera, Chirangano Mangwandia. (2014). Novel comparison of kinetic models for the adsorption-coupled reduction of Cr(VI) using untreated date pit biomaterial. *Ecol Eng.* 70, pp 200–205.
- Aksu Z.**, (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochem.* 40, pp 997–1026
- Al-Saidi H. M.**, (2013). The fast recovery of gold (III) ions from aqueous solutions using raw date pits: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *J Saudi Chem Soc.* xxx, xxx–xxx. Doi: 10.1016/j.jscs.2013.06.002.
- Anastopoulos I.**, Massas I., Ehaliotis C. (2013). Composting improves biosorption of Pb<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> by renewable lignocellulosic materials. Characteristics and mechanisms involved. *Chem Eng J.* 231, pp 245–254
- Araújo B. R.**, Reis J. O. M., Rezende E. I. P., Mangrich A. S., Wisniewski Jr.A., Dick D.P., Romão L.P.C. (2013). Application of termite nest for adsorption of Cr(VI). *J Environ Manage.* 129, pp 216- 223.
- Atalla R. H.**, Brady J. W., Matthews J. F., Ding S. Y., and Himmel M. E. (2008). Structures of plant cell wall cellulose in Biomass Recalcitrance, Himmel M. E., Blackwell Publishing, Oxford, UK
- Awwad N.S.**, El-Zahhar A.A., Fouda A.M., Ibrahim H.A. (2013) Removal of heavy metal ions from ground and surface water samples using carbons derived from date pits. *JECE.* 1, pp 416–423.
- Bansal R. C.**, Donnet J. B., Stockeli H. F. (1988). Active carbon, Marcel Dekker. New York and Basel.
- Bayramo lu G.**, Tuzun I., Celik G., Yilmaz M., Yakup Arica M. (2006). Biosorption of mercury (II), cadmium (II) and lead (II) ions from aqueous system by microalgae

Chlamydomonas reinhardtii immobilized in alginate beads. *Int. J. Miner. Process.* 81, pp 35-43.

**Bendahou A.**, Dufresne, A., Kaddami, H. Habibi Y. (2007). Isolation and structural characterization of hemicelluloses from palm of Phoenix dactylifera L. *Carbohydr Polym.* 68, pp 601 -608.

**Bledzki A.K.**, and Gassan J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibers. *Prog Polym Sci.* 24(2), pp 221 -274.

**Bobleter O.** (1994). Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. *Prog Polym Sci* 19, p797-841. Brodin I. (2009). Chemical Properties and Thermal Behaviour of Kraft Lignins, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm.

**Carrasco-Marin F.**, Mueden A., Centeno T. A., Stoeckli F., Moreno- Castilla C. J.( 1997). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93, p 2211.

**Chitour C.E.** (2004). *Physicochimie des surfaces.* Office des publications universitaires. Pp 87-100.

**Coulson J.M.**, Richardson J.F. (1979). *Chemical Reactor Design, Biochemical Reaction Engineering Including Computational Techniques and Control.* Chemical Engineering Technical Series. 3 2nd Edition.

**Dawood S.**, Kanti Sen T. (2012). Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Res.* 46, pp 1933-1946

**Dole P.**, and Bouxin F. (2008) *Macromolecular and Molecular Uses of Lignin*, GFP Lyon.

**Doyurum S.**, Çlik A. (2006). Pb (II) and Cd (II) removal from aqueous solutions by olive cake. *J. Hazard Mater.* B138, pp 22-28.

**Eisenreich N.** (2008). EU project: BIOCOMP, New Classes of Engineering Composites Materials from Renewable Resources.

**Escarnot E.**, Agneessens R., Wathelet B., Paquot M. (2010). Quantitative and qualitative study of spelt and wheat fibres in varying milling fractions. *Food Chem.* 122, pp 857-863.

**Escarnot E.**, Aguedo M., Agneessens R., Wathelet B., and Paquot M. (2011). Extraction and characterization of water-extractable and water-unextractable arabinoxylans from spelt bran: Study of the hydrolysis conditions for monosaccharides analysis. *Journal of Cereal Science.* 53(1), pp 45-52.

**Escarnot E.**, Aguedo M., Paquot M., (2011). Characterization of hemicellulosic fractions from spelt hull extracted by different methods. *Carbohydr Polym.* 85, pp 419-428.

- Freundlich H.**, (1906). An adsorption in solutions; Physic-Chem.
- Gandini A.**, Belgacem, M. N. (2002). La chimie des substances renouvelables. L'actualité chimique. November-December, pp 6-14.
- Gatenholm P.**, and Tenkanen M. (2003). ACS Symposium #864 Hemicelluloses: Science and Technology, Eds. Washington, DC
- Gosselink R.**, (2008). Valorization of Lignin Resulting from Biorefineries, Agrotechnology et Food Sciences Group, Wageningen UR.
- Harris P. J.**, Stone B. A., (2008). Chemistry and molecular organization of plant cell walls. In: Himmel ME, editor. Biomass recalcitrance: deconstructing the plant cell wall for bioenergy. Oxford: Blackwell publishing. pp 61 –93
- Hatakeyama H.**, (2002). Chemical Modification, Properties and Usage of Lignin, Thomas.Q. HU Ed., Kluwer academic/ plenum publishers, Dordrecht.
- Hon D. N. S.**, Shiraishi N. (1990). Wood and cellulosic chemistry, 2end Edition, revises and expanded.
- Humphrey J.**, Keller G. E., (2001). Procédés de séparation, Edition Dunod, Chapitre 4, Paris,
- Jankowska H.**, Swiatkowski A. and Choma J. (1991). «Active Carbon». Military Technical Academy, Warsaw; Poland.
- Kemmer F. N.**, (1984). Manuel de l'eau, Edition technique et documentation, Lavoisier, Paris.
- Klu M.**, KO. (2009). Densified Fuel Pellets, United States Patent Application 20090205546, Macromolécules. 24, pp 4168-4175
- Koller E.**, (2005). Génie chimique, 2ème Edition, Edition Dunod, Paris.
- Langmuir.** (1915). Modelisation of adsorption ; Phys; Rev. 6, pp 79-80.
- Litza H.**, Velazquez-Jimenez, Andrea Pavlick J., Rene Rangel-Mendez. (2013) Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water. Industrial Crops and Products. 43, pp 200– 206
- Low K. S.**, Lee C. K., Liew S. C. (2000). Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain. Process Biochem. 36, pp 59 – 64.
- Maibam D. M.**, Prasad M.N.V. (2013), Lead (II) and cadmium (II) biosorption on Spirodela polyrhiza (L.) Schleiden biomass. Journal of Environmental Chemical Engineering. 1, pp 200–207.

- Marcus S.E.**, Verhertbruggen Y., Herve C., Ordaz-Ortiz J.J., Farkas V., Pedersen H.L., Willats W.G.T. and Knox J.P. (2008). Pectic homogalacturonan masks abundant sets of xyloglucan epitopes in plant cell walls. *BMC Plant Biology* 8, p 60.
- Mohammad A.** Al-Ghouti., Alaa Hawari, Majeda Khraisheh. (2013). A solid-phase extractant based on microemulsion modified date pits for toxic pollutants. *J Environ Manage.* 130, pp 80-89.
- Rafatullaha M.**, Sulaimana O., Hashima R., Ahmad A. (2009). Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust. *J. Hazard Mater.* 170, pp 969–977.
- Ralph J.**, Helm R. F., and Quideau S. (1992b). Lignin-feruloyl ester cross-links in grasses. Part 2. Model compound syntheses. *J.Chem.Soc.Perkin Trans.I*, pp 2971 -2980.
- Ralph J.**, Helm R., Quideau S., and Hattfield R. D. (1992a). Lignin-feruloyl ester crosslinks in grasses. Part 1. Incorporation of feruloyl esters into coniferyl alcohol dehydrogenation polymers. *J.Chem.Soc.Perkin Trans.I*, pp 2961 -2969.
- Reyne M.** (1995). *Technologie Des Composites, Traité des nouvelles technologies*. 2ème Edition. Paris : Hermès, p 190.
- Rinaudo M.**, and Joseleau J. P. (2008). La biomasse végétale peut-elle concurrencer le pétrole ? CERMAV-CNRS, [www.cermav.cnrs.fr/etat\\_art/biomasse\\_petrole.pdf](http://www.cermav.cnrs.fr/etat_art/biomasse_petrole.pdf), consulté en mai 2013.
- Rowell R. M.**, Jacobson R., O'dell J. L. (1995). Proceeding of 3 rd Use of Natural Fibers in Resine Transfer molding. International Conference on Wood fiber - plasticComposites. Madison, USA, pp 137- 140 .
- Rowell R. M.**, Sanadi A. R., Caulfield D. F., and Jacobson, R. E. (1997). Utilization of Natural Fibers in Plastic Composites: Problems and Opportunities, in "Lignocellulosic-Plastics-Composites". A. L. Leao, F. X. Carvalho, and E. Frollini, (Eds.) USP, UNESP, Sao Paulo, p 23 .
- Sarkanen K. V.**, Ludwig C. H. And Editors. (1971) *Lignins: Occurence and Formation, Structure, Chemical and Macromolecluar Properties, and Utilization*. Interscience, p 896 .
- Scheller H.V.**, and Ulvskov P. (2010). Hemicelluloses. *Ann. Rev. Plant Biol.* 61, pp 263-28.
- Schiewer S.**, and Patil S. B. (2008). Modeling the effect of pH on,biosorption of heavy metals by citrus peels. *J Hazard Mater.* 157(1), pp 8–17.
- Slasli M.**, (2002). *Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale; Thèse de Doctorat. Université de Neuchatel.*

- Stoeckli H. F.**, Currit L., Laederach A. and Centeno. (1994). Water Adsorption in Carbons described by the Dubinin-Astakhov and Dubinin-Serpinsk Equations J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90, pp 3689- 3691.
- Sugiyama J.**, Vuong R., and Chanzy H., (1991). Electron diffraction study on the two crystalline phases occurring in native cellulose from an algal cell wall. *Macromolecules*. 24 (14), pp 4168-4175
- Sun L.**, Meunier F., Baron G. (2005). Adsorption: Process and applications. *Wat. Technol. Eng. Techn.*, J2731.
- Taty-Costodes VC.**, Fauduet H, Porte C, Delacroix A. (2003). Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. *J Hazard Mater*. 105 (1-3), pp 121-42.
- Van Dam J.**, GOSSELINK R., and E. DE JONG, *Lignin Applications*, Wageningen UR, Agrotechnology & Food Innovations  
<http://www.biomassandbioenergy.nl/infoflyers/LigninApplications.pdf>
- VanderHart D. L.** and Atalla R. H. (1984). Studies of microstructure in native celluloses using solidstate carbon-13 NMR. *Macromolecules*. 17, pp 1465-1472.
- Vassilis I.**, Stavros G.P. (2006). Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, Elsevier Press, Athens. p 274.
- Vaughan T.**, Seo C. W., Marshall W. E. (2001). Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. *Bioresour Technol*. 78, pp 133-139
- Vimonses V.**, Lei S., Jin B., Chow C.W.K., Saint C. (2009). Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chem. Eng. J*. 148, pp 354-364.
- Young R. A.** (1997). Utilization of Natural Fibers: Characterization, Modification and Applications, in "Lignocellulosic-Plastics-Composites". A. L. Leao, F. X. Carvalho, and E. Frollini, (Eds.) USP, UNESP, Sao Paulo, 1.
- Zakzeski J.**, Bruijninx P. C. A., Jongerius A. L., and Weckhuysen B. M. (2010). The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *Chemical Reviews*. 110, pp 3552- 3599.
- Ber i G.**, Pintar A., Levec J., 1996. Desorption of phenol from activated carbon by hot water regeneration. Desorption isotherms. *Ind. Eng. Chem. Res*. 35, pp 4619–4625.
- Zhonghua Hu**, Srinivasan M. P., Yaming Ni, (2000). Adsorption and desorption of phenols and dyes on microporous and mesoporous activated carbons, in: *Adsorption Science and Technology*. World Scientific, pp 274–278.

- Le Cloirec P.**, (2003). Adsorption en traitement de l'air. Tech. Ing.
- Kim, S., Kim, Y. K.**, (2004). Apparent desorption kinetics of phenol in organic solvents from spent activated carbon saturated with phenol. *Chem. Eng. J.* 98, 237–243.
- Muhammad, Khan, M.A., Choong, T. S. Y., Chuah, T. G., Yunus, R., Yap, Y. H. T.**, (2011). Desorption of  $\beta$ -carotene from mesoporous carbon coated monolith: Isotherm, kinetics and regeneration studies. *Chem. Eng. J.* 173, pp 474–479.
- Tanthapanichakoon W., Ariyadejwanich P., Japthong P., Nakagawa K., Mukai, S.R., Tamon, H.**, (2005). Adsorption–desorption characteristics of phenol and reactive dyes from aqueous solution on mesoporous activated carbon prepared from waste tires. *Water Res.* 39, pp 1347–1353.
- Johnson M. D., Weber W. J.**, (2001). Rapid Prediction of Long-Term Rates of Contaminant Desorption from Soils and Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 35, pp 427–433.
- Morelis, S., van Noort, P. C. M.**, (2008). Kinetics of phenanthrene desorption from activated carbons to water. *Chemosphere*, 71, pp 2044–2049.

*Chapitre III.*  
*Matériels et Méthodes*

### III.1. Introduction

Dans cette partie, on a procédé en un premier lieu à la préparation et à la caractérisation de LC par plusieurs techniques analytiques. Dans une deuxième partie on a effectué des essais en batch classique de l'adsorption de métaux Fe(II), Cd(II) et Ni(II) sur LC brut sous forme de poudre. La troisième partie est consacrée aux essais d'adsorption du métal Ni(II) sur LC sous forme de disque immobilisé avec une biomasse bactérienne disponible. Cet apport biologique de biomasse a été initié pour mettre en évidence l'efficacité, la rapidité la faisabilité de cette technique comparée à celle d'adsorption en batch classique. Une étude comparative de l'efficacité de l'adsorption sur notre biosorbant le *Luffa Cylindrica* local et le charbon actif utilisé au niveau de la station de déshuilage de Hassi R'Mel a été fait sur des eaux industrielles collectées de cette station.

### III.2. Préparation et caractérisation de *Luffa Cylindrica*

Dans le but d'utiliser le *Luffa Cylindrica* dans l'adsorption du Fer, du Cadmium et du Nickel dans l'eau, il est nécessaire de préparer les échantillons de *Luffa Cylindrica* en leurs enlevant les poussières et incrustations superficielles naturelles. Afin de mieux cerner le mécanisme d'adsorption, il est aussi nécessaire d'avoir une connaissance de base du matériau utilisé, c'est pourquoi une caractérisation du *Luffa Cylindrica* a été envisagée de telle sorte à avoir des informations de structure et de texture. La caractérisation en globe: le pH, la granulométrie, les oxydes tapissant le matériau, la microscopie MEB etc.... Il a été mis en place alors plusieurs techniques d'analyses : volumétriques, spectroscopiques et biologiques.

#### III.2.1. Préparation de *Luffa Cylindrica*

Le *Luffa Cylindrica* (**figure III.1**) collecté sur les champs agricoles locaux de la région de Laghouat en Algérie, ont été coupée en petits morceaux puis lavés avec de l'eau bidistillée pour enlever le sable et les poussières. Ensuite le matériau a été séché à l'étuve à 105 °C pendant 24 h pour évaporé l'humidité. La masse séchée a été broyée dont la fraction est de 0.5 à 0.063 mm de diamètre, puis conservée pour les essais d'adsorption. Le broyage et le tamisage fins sont rendus possible grâce à un appareil de marque JanKe et KunKel IKA labotechnik.



**Figure III.1.** Aspect de la *Luffa cylindrica* avant et après broyage

### III.2.2. Caractérisation de *Luffa cylindrica*

La connaissance des propriétés physico-chimiques et structurales d'un matériau quel qu'il soit, est nécessaire pour contribuer à la compréhension de beaucoup de phénomènes tels que l'adsorption, la désorption, l'échange ou autres. Dans ce but, la *Luffa cylindrica*, a été caractérisée en utilisant différents paramètres avec différentes techniques analytiques brièvement décrites ci-dessous :

#### ❖ Détermination des fonctions de surface

Les fonctions de surfaces de *Luffa cylindrica* ont été déterminées selon la méthode de Bohem (Boehm, 1966). Cette méthode consiste à doser les fonctions oxydes en utilisant les bases de forces croissantes telles que l'hydrogénocarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ) et le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), la soude ( $\text{NaOH}$ ) et l'éthanoate de sodium ( $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ ). Ces bases de concentration  $10^{-1}\text{M}$  sont mises en contact avec l'échantillon pendant 24h. Les teneurs des groupes acides sont mesurées dans le filtrat comme suit :

- \* La quantité de  $\text{NaHCO}_3$  consommée correspond à la réaction de salification des groupements carboxyliques forts (2-COOH voisins).
- \* La différence entre la salification  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{NaHCO}_3$  correspond à la concentration de la fonction lactone.
- \* La différence entre la salification de  $\text{NaOH}$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  correspond à la concentration de la fonction phénol.

\* La concentration de la fonction quinine est donnée par la différence de salification entre NaOH et NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Le dosage de l'excès de base est réalisé par un acide fort HCl à 10<sup>-1</sup>M. Pour les fonctions superficielles basiques chromene et pyrone, l'échantillon est agité avec l'acide chlorhydrique 10<sup>-1</sup>M et l'excès de l'acide est dosé dans le filtrat par NaOH à 10<sup>-1</sup>M.

#### ❖ pH isoélectrique (pH<sub>zpc</sub>)

Le pH de charge nulle (pH<sub>zpc</sub>) de *Luffa Cylindrica*, traité à l'acide phosphorique concentré, a été déterminé selon la méthode de (Balistrieri and Murray, 1981). Des volumes de 20 mL d'une solution de KNO<sub>3</sub> (0.01 M) sont introduits dans des béchers. Le pH (initial) de chacune des solutions est ajusté à un pH variant de 1 à 12 par ajout de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ou de NaOH concentré pour éviter l'effet du volume. Une masse de 0.1 g d'adsorbant (LC) de granulométrie (0.063 mm) est introduite dans un bécher où le pH de la solution est fixe. Ces derniers sont soumis à une agitation magnétique (250 tr.mn<sup>-1</sup>) durant 48 heures à 20 °C. L'agitateur utilisé est un agitateur chauffant multi-poste de type « MultiMix-Cloup » dont la température est comprise entre 30 et 400 °C et une vitesse variant de 200 à 1200 trs.mn<sup>-1</sup>. Le pH (final) de chaque solution est mesuré après ce temps d'agitation. Le point d'intersection de courbe pH (qui est pH<sub>i</sub> - pH<sub>f</sub>) = f(pH<sub>i</sub>) est le point de charge zéro de la surface de l'adsorbant.

#### ❖ Spectrométrie d'absorption atomique

Le spectromètre d'absorption atomique utilisé pour la détermination des concentrations résiduelles des métaux (Fer, Cadmium et Nickel) est de type FAAS « Flamme Atomic Absorption Spectrometry » de marque « Perkin Elmer 2380 ». Il est équipé des lampes à cathodes creuses correspondant aux éléments à doser, et d'une lampe permettant la correction de l'absorption non spécifique et d'un ensemble «nébuliseur - brûleur » acétylène air. Le principe de cette méthode repose sur la loi de Beer-Lambert qui établit une proportionnalité entre la concentration d'un constituant dissous et l'absorbance. La détermination des concentrations résiduelles de métal est déduite de la courbe d'étalonnage dans le domaine de concentrations variant de 0 à 3 mg.L<sup>-1</sup> établi pour le métal à la longueur

d'onde d'absorption de chaque métal. Notons que la gamme de concentrations choisie pour l'étalonnage est en fonction de la sensibilité de l'équipement vis-à-vis de l'élément à analyser.

#### ❖ Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier est utilisée pour la détermination des fonctions principales de l'adsorbant est de marque « FT Bomen-Michelson Type Canada ». L'analyse est effectuée à l'état solide sur des pastilles de 1 cm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur obtenues par un mélange et 2 mg de l'adsorbant avec 98 mg de KBr. L'enregistrement du spectre absorbance en fonction du nombre d'onde  $A = f(1/\lambda)$  permet de mettre en évidence la présence des bandes caractéristiques de l'adsorbant.

#### ❖ Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microstructure de l'adsorbant avant et après les tests d'adsorption à différents grossissement de 100 jusqu'à 500 fois, est observée par l'intermédiaire d'un microscope électronique à balayage (M.E.B) du type « JOEL-5910 » au Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) à Alger cette analyse nous permet de voir la répartition des cavités et les sites permettant la fixation du polluant par les forces d'attraction électrostatiques. Le principe de cette technique est basé sur la focalisation d'un faisceau lumineux vers l'échantillon à travers un système optique composé de fentes. L'échantillon absorbe une certaine quantité de la lumière due au phénomène d'absorption et réfléchit une autre quantité grâce à son pouvoir réflecteur. Cette réflexion dépend de la composition et de la nature de l'échantillon, elle se traduit par des contrastes de différentes intensités formant ainsi des images. Cette analyse nous renseigne sur la forme, la couleur et la microstructure des différentes phases formées.

#### ❖ Diffraction du rayon X

L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à comptage digital de marque « Philips X-Ray Diffractometer of PW 1890 Model ». L'analyse DRX permet de connaître l'état cristallin ou amorphe de l'adsorbant par un simple balayage rapide du goniomètre entre 5 et 140 degré. Ce diffractogramme permet de localiser le domaine d'angle contenant les pics caractéristiques, une fois ce domaine repéré, un balayage

au long du goniomètre est effectué pour déterminer avec précision les angles correspondants aux pics spécifiques. L'identification des phases de l'échantillon se fait par comparaison aux fiches indexées dans la banque de données. Notons que la présence des pics pour des angles donnés confirme l'état cristallin, par contre l'absence de pics confirme l'état amorphe de l'échantillon.

### III.3. Réactifs et appareils de mesure

Pour cette étude, il a été utilisé des solutions métalliques de Fer, Cadmium et de Nickel. Ces solutions sont préparées en dissolvant les quantités requises de chaque produit dans l'eau bidistillée. Pour les essais d'influence de pH sur l'adsorption de ces métaux, le pH a été ajusté à différentes valeurs en utilisant l'acide chlorhydrique et la soude à 1 molaire. Les solutions de Fer ont été préparées à partir de sulfate de fer heptahydraté  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , celles du Cadmium à partir de chlorure de cadmium  $\text{CdCl}_2$  et du Nickel à partir de chlorure de nickel hexahydraté  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . La teneur des métaux lourds (Fe, Cd, Ni) a été déterminée par absorption atomique. Toute la verrerie est très soigneusement lavée à l'acide nitrique 6 N et rincée avec l'eau distillée. Les dosages des cations considérés ont été effectués au laboratoire de Génie des Procédés, Université de Laghouat.

### III.4. Essais d'adsorption en batch sur le *Luffa Cylindrica*

Les expériences d'adsorption ont été effectuées en système batch dans des béchers de 100 mL. Dans chaque bécher une masse optimisée d'adsorbant a été soigneusement mélangée avec 100 mL de la solution respectivement de Fe(II), Cd(II) ou Ni(II). Les effets de pH, de la granulométrie, la vitesse d'agitation, la dose d'adsorbant, la force ionique, la température et la concentration initiale du métal ont été étudiés.

Le maintien de la température a nécessité un bain-marie (memmert WNB 7-45). Après agitation de la série d'essais à température constante qui est donnée par l'eau d'un bain-marie, les échantillons sont filtrés pour mesurer en fin la concentration résiduelle du métal Fer, Cadmium ou Nickel. Le taux d'élimination et la quantité adsorbée du métal sur le *Luffa Cylindrica*, ont été calculés selon les équations suivantes :

$$Q_{ads}(\text{mg/g}) = \frac{(c_0 - c_{eq}) \cdot V}{m} \quad (\text{III.3})$$

$$R (\%) = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \cdot 100 \quad \text{(III.4)}$$

Ou  $C_0$  et  $C_{eq}$  sont la concentration initiale et celle à l'équilibre du métal dans la solution aqueuse respectivement (ppm).

$m$  : masse du sorbant (g).

$V$  : volume de la solution (L).

### III.5. Essais d'adsorption sur le *Luffa Cylindrica* immobilise avec *Pseudomonas* SP-7N

#### III.5.1. Origine de la Souche bactérienne

La souche *Pseudomonas* SP-7N ; utilisée dans cette étude, a été isolée du Nile dans le cadre du projet FP7 «Déverrouiller et exploiter le projet de nettoyage et d'élimination de la biodiversité microbienne de la mer Méditerranée pour le traitement des Xénobiotiques et des Polluants en Egypte». Cette partie a été effectuée au niveau des laboratoires de département de Biotechnologie de l'Environnement et de l'Institut de la recherche en biotechnologie (IREB), Alexandria, Egypte.

#### III.5.2. Préparation de l'inoculum bactérien

La souche *Pseudomonas* SP-7N a été réactivée sur le milieu Luria Bertani, LB en boîtes de Pétri, et incubées à 37 ° C pendant 24h. Sachant que le milieu gélosés LB a été stérilisé au préalable à 121°C et à une pression de 1.5 Psi pendant 20 minutes.

A partir des cultures bactériennes jeunes âgées de 24h, nous avons préparé l'inoculum bactérien à une concentration approximative de  $10^6$  UFC/ml, à l'aide d'un spectrophotomètre de marque (Bio Chrom Spectrophotometer) à une densité optique DO de 600 nm.

#### III.5.3. Détermination de la résistance de *Pseudomonas* SP-7N au Ni(II)

Cet essai a pour but la détermination du spectre de l'action chimique de Ni(II) en fonction de la résistance des *Pseudomonas* SP-7N. Il a été réalisé grâce à la méthode classique de dilution successive selon (Mazzola et al. 2003).

Dans dix tubes à essai numérotés, contenant chacun 10 ml de milieu de culture LB liquide, nous avons ajouté différentes concentrations de Ni(II) de 100 à 500 ppm sauf pour le

témoin. Ensuite (0.1 ml) de la suspension bactérienne de *Pseudomonas* SP-7N a été ajouté à chaque tube. L'incubation a été effectuée pendant 24h à une température de 37 °C. La concentration minimale inhibitrice CMI est la plus faible concentration de la substance pour laquelle il n'y a pas de croissance visible à l'œil nu, après un temps d'incubation de 24h, sa détermination a été faite par l'observation du trouble induit par la croissance des germes étudiés dans chaque tube. La densité optique de chaque substance a été mesurée à l'aide du spectrophotomètre à 600 nm. En parallèle, nous avons procédé à l'extraction du Ni(II) assimilé par *Pseudomonas* SP-7N selon la méthode décrite par la 2<sup>ème</sup> édition de Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater ERRATA, la concentration résiduelle de Ni(II) dans l'extrait a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique (Atomic Adsorption Spectroscopy Analytic Jena Zeenit 700).

#### III.5.4. Immobilisations de *Luffa Cylindrica*

L'immobilisation de la bactérie *Pseudomonas* SP-7N a été effectuée sur une éponge de *Luffa Cylindrica* (LC). La LC a été coupé en disques d'environ 2,5 cm de diamètre et 2-3 mm d'épaisseur, plongés dans de l'eau bouillante pendant 30 min, lavés soigneusement sous l'eau de robinet, laissés pendant 24 h dans de l'eau distillée, en le changeant 3 à 4 fois. En suite ces disques de LC ont été séchés à l'étuve à 70°C, puis stérilisés dans un autoclave pendant 20 minutes. Les disques de LC ainsi préparés ont été transférés dans des flacons de 250 ml contenant 100 ml de milieu LB liquide. Chacun des flacons a été inoculé avec 1 ml d'une suspension bactérienne de *Pseudomonas* SP-7N à une concentration de 10<sup>6</sup> UFC/ ml, qui a subi préalablement une centrifugation à 5000 rpm pendant 15 min et un double lavage avec PBS (phosphate buffer saline). Après 3 jours d'incubation à 37°C, les disques de LC ont été collectés, lavés soigneusement avec de l'eau désionisée stérile et lyophilisé pour des études supplémentaires sur la biosorption métallique. La quantité de la biomasse bactérienne contenue dans les disques de LC a été déterminée comme étant la différence entre les poids secs constants du LC, avant et après l'immobilisation.

#### III.5.5. Essais d'adsorption en batch sur le *Luffa Cylindrica* immobilisé

Nous avons préparé des concentrations de solution de Ni(II) en diluant la solution mère NiCl<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O de concentration 1000 ppm à pH 6,0. Des dilutions fraîches ont été utilisées pour chaque étude de biosorption. La capacité de biosorption de disques LC et de

disques LCIBB a été déterminée en mettant en contact diverses concentrations de (100 à 500 ppm) de solution de Ni(II). Les flacons des solutions de Ni (II) fermées hermétiquement, ont été incubés, sous une agitation orbitale (Heidolph UNIMAX 2010) à 100 rpm à 25 °C. Les disques testés ont été retirés de la solution de métal par centrifugation à 5000 rpm pendant 15 min. La concentration résiduelle de Ni(II) dans le surnageant a été déterminée en utilisant un spectrophotomètre d'absorption atomique. Pour la détermination du taux de biosorption des métaux à la fois par les disques LC et les LCIBB. Le surnageant a été analysé pour le Ni(II) résiduel après la période de contact de 10, 15, 30, 60, 90, 120 min.

### III.6. Régénération de *Luffa Cylindrica*

Lorsque le procédé de dépollution de l'eau s'arrête à l'adsorption, ceci ne constitue qu'un déplacement de la pollution ; la *Luffa Cylindrica* chargé de métaux constituera un déchet solide dont le volume augmentera d'année en année avec l'augmentation des rejets d'eau polluée. L'incinération peut résoudre en partie le problème de stockage en transformant la *Luffa Cylindrica* utilisé en cendre, mais elle n'élimine pas l'existence de cette nouvelle forme de pollution. La solution la plus pertinente consiste à la désorption, et à la récupération des métaux. La *Luffa Cylindrica* régénéré rejoint un nouveau cycle d'adsorption. Le but de cette partie est l'étude de la possibilité du recyclage de l'adsorbant après utilisation par désorption chimique. Après le choix de pH optimal, le bon désorbant et la teneur en adsorbant chargé avec le métal, les expériences désorption de Ni(II) et Cd(II) ont été effectuées dans des béchers de 100 ml. Dans chaque bécher une masse optimisée d'adsorbant chargé avec le métal de 10 g a été soigneusement mélangée avec 100 ml de l'acide sulfurique (le bon désorbant chimique) à pH de 1.5.

### III.7. Prélèvement des eaux usées de la station de déshuilage de Hassi R'Mel

Les échantillons des eaux usées sont prélevés au niveau de la station de déshuilage de Hassi R'Mel juste avant l'entrée à l'étape de traitement sur filtres de charbon actif, dans des conditions d'asepsie rigoureuse pour éviter toute contamination accidentelle durant le traitement.

L'échantillonnage a été réalisé comme suit :

- Les flacons en verre conçus pour les prélèvements d'eau sont préalablement lavés, rincés soigneusement et séchés pour éliminer toutes traces d'un éventuel détergent.

- Au moment du prélèvement, le flacon est rincé avec de l'eau à analyser plusieurs fois.
- Les flacons remplis complètement sont fermés hermétiquement puis recouverts avec du papier aluminium.

Les eaux industrielles sont rapidement modifiées sous l'action de divers microorganismes qu'elles renferment. Pour limiter les possibilités d'évolution entre l'instant de prélèvement et l'analyse, les flacons remplis sont soigneusement étiquetées, conservés dans une glacière à basse température (4°C) et transportés au laboratoire dans la même journée pour les analyses sauf pour la température et le pH qui seront mesurés in-situ.

Les essais d'adsorption des métaux Fe(II), Cd(II) et Ni(II) ont été effectués dans le laboratoire dans les conditions optimales de pH, temps de contact, la masse optimale, etc.... à température ambiante 25°C.

## Références bibliographiques

**Balistreri, L.S.**, Murray, J.W., **1981**. The surface chemistry of goethite (FeOOH) in major ion seawater. *Am. J. Sci.* 281, 788– 806.

**Boehm. 1966**. Chemical Identification of Surface Groups. Academic Press: 179-274.

**Mazzola V.**, Vuilleumier P., Latorre V., Petito A., Gallese V., Popolizio T., et al. **(2013)**. Effects of emotional contexts on cerebello-thalamic-cortical activity during action observation. *PLoS ONE* 8:e75912 10.1371/journal.pone.0075912.

*Chapitre IV.*  
*Résultats et Discussion*

## IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux sont présentés comme suit : tout d'abord une caractérisation nécessaire de *Luffa Cylindrica* pour une identification des oxydes de surface, par les techniques MEB et IR etc. Les résultats vont permettre de mieux appréhender l'adsorption des métaux étudiés sur le *Luffa Cylindrica*. Dans ce contexte, deux séries d'adsorption sont réalisées, la première adsorption du Fe(II), Cd(II) et Ni(II) sur la *Luffa Cylindrica* brute sans prétraitement préalable, la seconde celle du Ni sur le *Luffa Cylindrica* immobilisé avec une biomasse bactérienne. Les résultats de capacité d'adsorption des ces métaux sont discutés et comparés à d'autres matériaux. La modélisation est justifiée à partir des modèles de Langmuir et Freundlich. L'aspect thermodynamique de l'adsorption est observé et discuté. Une étude a été effectuée sur les eaux usées industrielles, dans un objectif comparatif de l'adsorption métallique sur le *Luffa Cylindrica* et le charbon actif utilisé dans la station de déshuilage de Hassi R'Mel.

## IV.2. Caractérisation de *Luffa Cylindrica*

Les paramètres de caractérisation de *Luffa Cylindrica* étaient nécessaires pour mieux appréhender et discuter les résultats des essais d'adsorption, comme l'évaluation de fonctions de surface, leur nature et  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  ect ....

### IV.2.1. pH isoélectrique $\text{pH}_{(\text{ZPC})}$

A la surface du biosorbant peuvent apparaître des charges positives ou négatives en fonction du pH du milieu. Le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  est le pH dans lequel le nombre de charges négatives est égal à celui de charges positives de sorte que la charge nette du solide est nulle. D'une manière générale, si le pH du milieu est plus élevé que le point de charge zéro du solide, il y a une prédominance de charges négatives dans le biosorbant, au contraire si le  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  les particules du solide sont chargées positivement. Le résultat de l'étude du point de charge zéro est représenté par la **figure IV.1**. Les concentrations de  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  adsorbés à la surface sont égales et par conséquent, la charge de la surface est neutre à ce point. La valeur du point de charge zéro obtenue révèle que le solide est de caractère neutre, c'est-à-dire, la concentration des sites acides égales que celle des sites basiques.

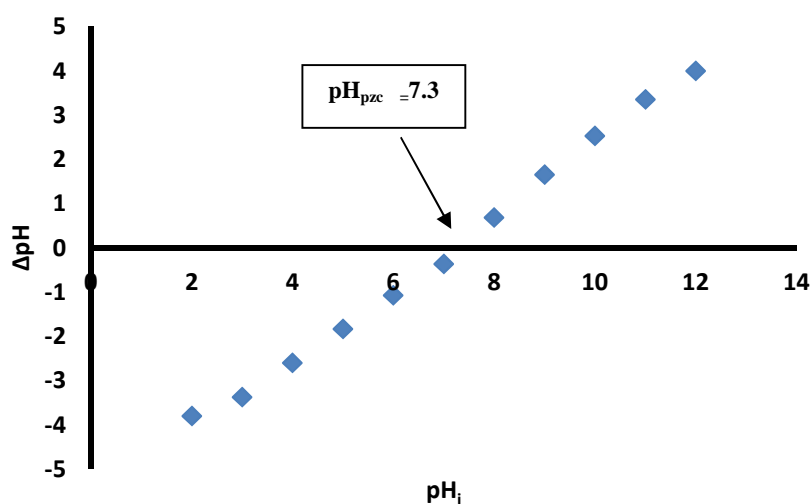


Figure IV.1. Le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  de *Luffa Cylindrica*.

#### IV.2.2. Fonctions de surface

Le titrage de Boehm a été utilisé pour déterminer la quantité des fonctions de surface ; la quantité des groupes fonctionnels tels que carboxyliques, lactoniques et phénoliques. Les résultats de dosage des fonctions de surface du LC par la méthode de Boehm sont résumés dans Le **tableau IV.1**. Evidemment, la quantité totale des groupes acides (0.292 mmol/g) est équivalente à celle de groupes basiques (0,310 mmol/g), indiquant que la surface de LC est de caractère basique. Ces résultats viennent confirmer ceux trouvés pour le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ .

Tableau. IV.1. Les Fonctions de surfaces de *Luffa Cylindrica*

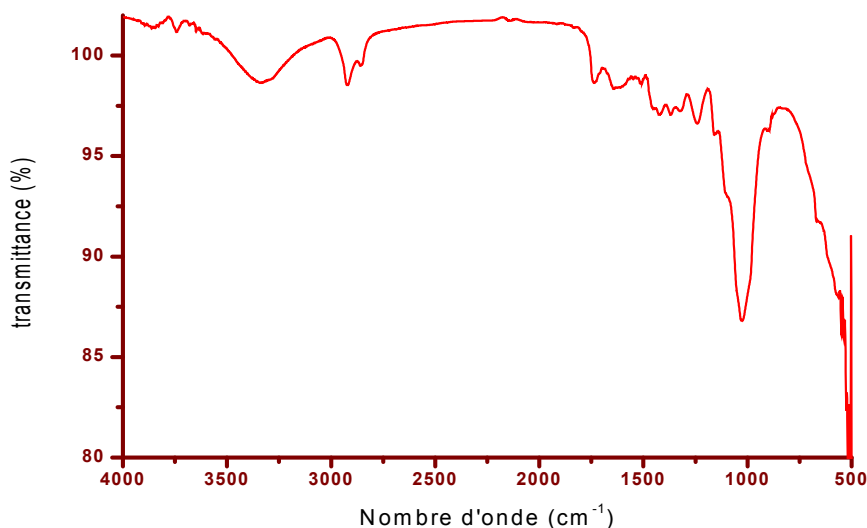
Sites actifs	mmol/g
<b>Sites acides totaux</b>	<b>0.292</b>
Carboxylique	0.04
Lactone	0.162
Phénolique	0.09
<b>Sites basiques totaux</b>	<b>0.310</b>

### IV.2.3. Spectroscopie Infra-Rouge

Le spectre Infra-Rouge à Transformé de Fourier (FTIR) des LC est présenté dans la **figure IV.2** et le **tableau IV.2** présente les principales bandes IR correspondantes aux vibrations des différents groupements. Le spectre (**figure IV.2**) et les attributions citées au **tableau IV.2**, permettent de dire que :

- ❖ Une bande large dans la région  $3000-3500\text{ cm}^{-1}$  qui est assignée à la vibration d'élongation (stretching) des groupements hydroxyles OH (phénols ou alcools) ou liée aux groupements amines (NH).
- ❖ La bande à  $2910\text{ cm}^{-1}$  caractérise généralement les vibrations d'élongation C-H aliphatiques (vibration d'élongation de la cellulose et hémicellulose).
- ❖ La bande apparaissant sur le spectre de LC à  $1728\text{ cm}^{-1}$  a été attribuée aux groupements C=O des acides carboxyliques du groupe acétate ( $\text{COO}^-$ ) ou cétone ou aldéhyde ou lactone.
- ❖ Le pic à  $1050\text{ cm}^{-1}$  est dû aux vibrations de valence C-O/ C-C.

En conclusion ce spectre confirme davantage avec l'analyse chimique des oxydes de surface, l'état des fonctions de surface du matériau étudié.



**Figure IV.2.** Spectre FTIR des LC.

**Tableau IV.2.** Attributions des bandes IR existants dans le *Luffa Cylindrica*.

Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Attribution possible
3000-3500	Elongation OH ou NH
2910	Elongation C-H aliphatique
1728	C=O (vibration d'élongation du groupement acide carboxylique)
1600	Eau adsorbée dans la cellulose cristalline
1050	C-O / C-C (vibrations de valence au du groupement éther)

La bande à 1600 cm<sup>-1</sup> peut être attribuée à l'eau adsorbée dans la cellulose cristalline. La bande de 1220 cm<sup>-1</sup> représente l'élongation de C-O. Les résultats obtenus du spectre FTIR confirment davantage avec l'analyse des oxydes de surface, l'état des fonctions et la nature polaire du matériau étudié. Beaucoup de résultats semblables ont été observés mais sur d'autres matériaux ligno-cellulosiques (Jamil et al., 2008, Khormaei et al., 2007).

#### VI.2.4. Analyse par DRX

La **figure IV.3** représente le diffractogramme de l'analyse de LC par DRX. D'après la **figure IV.3** le diffractogramme montre un pic d'intensité relativement important à 16.64° correspondant à une structure amorphe du matériau. D'autre part la large bande à environ 23.04° justifie l'existence de certaines phases cristallines dans le matériau. En effet les matériaux lignocellulosiques présentent des défauts de structures offrant la possibilité d'obtenir des monocristaux appelés whiskers, par l'hydrolyse des microfibrilles comme l'indique le schéma de la **figure IV.4**. Tout de même les whiskers gardent le même diamètre des microfibrilles de départ avec une longueur moindre. L'arrangement cristallin des chaînes individuelles au niveau de la microfibrille détermine la cristallinité, il existe des zones ordonnées dites zones cristallines et des zones non ordonnées (dislocation, torsions et contraintes ...) dites zones amorphes le long de la microfibrille (Klemm et al., 1998).

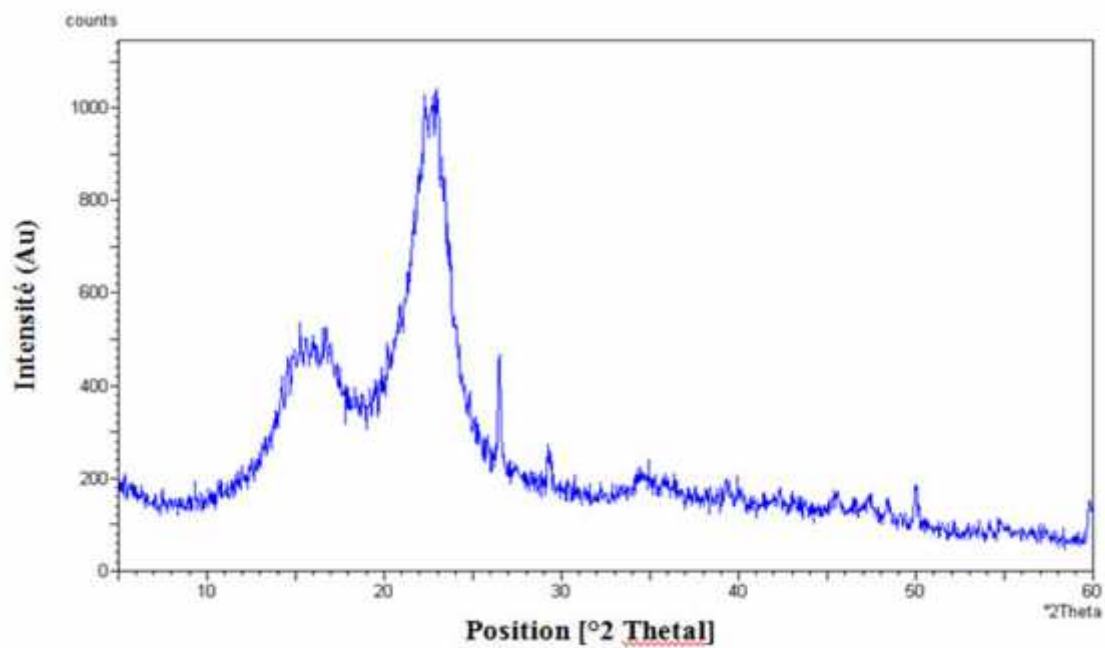


Figure IV.3. Diffractogramme DRX de LC.

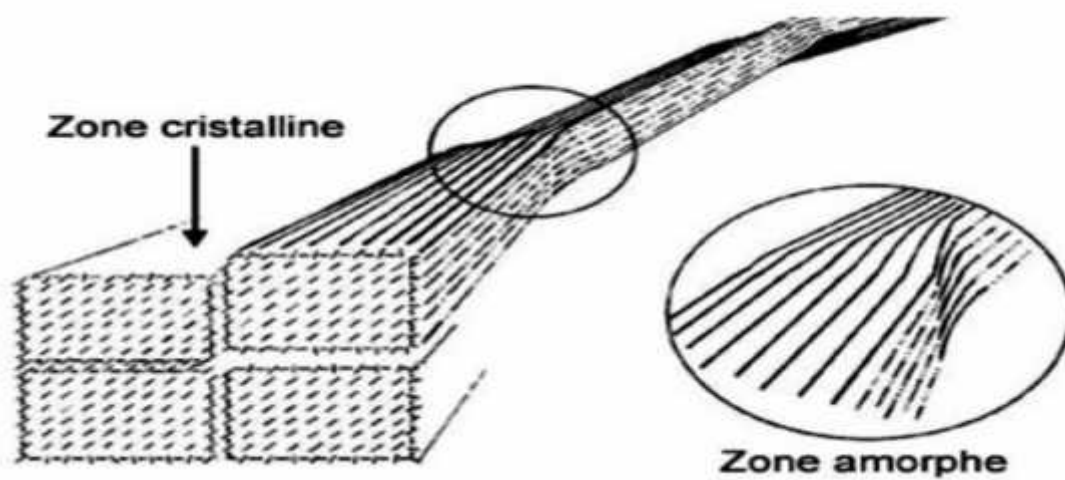
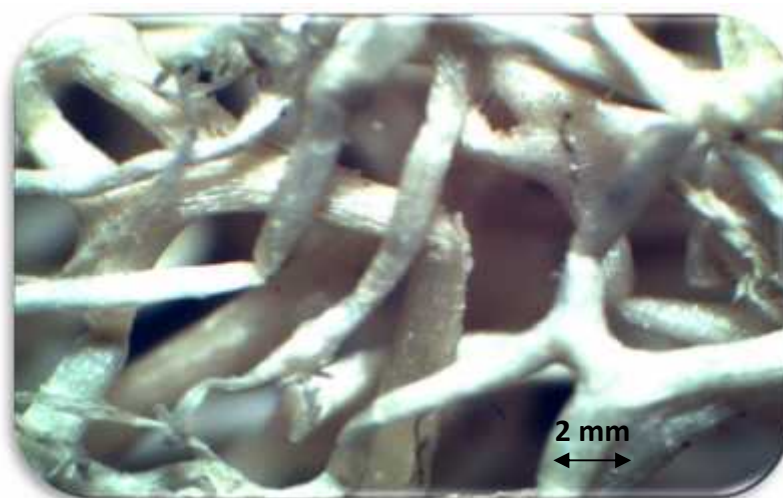


Figure IV.4. Représentation schématique des zones cristalline et amorphe d'une microfibrille.

### VI.2.5. Analyse par MO

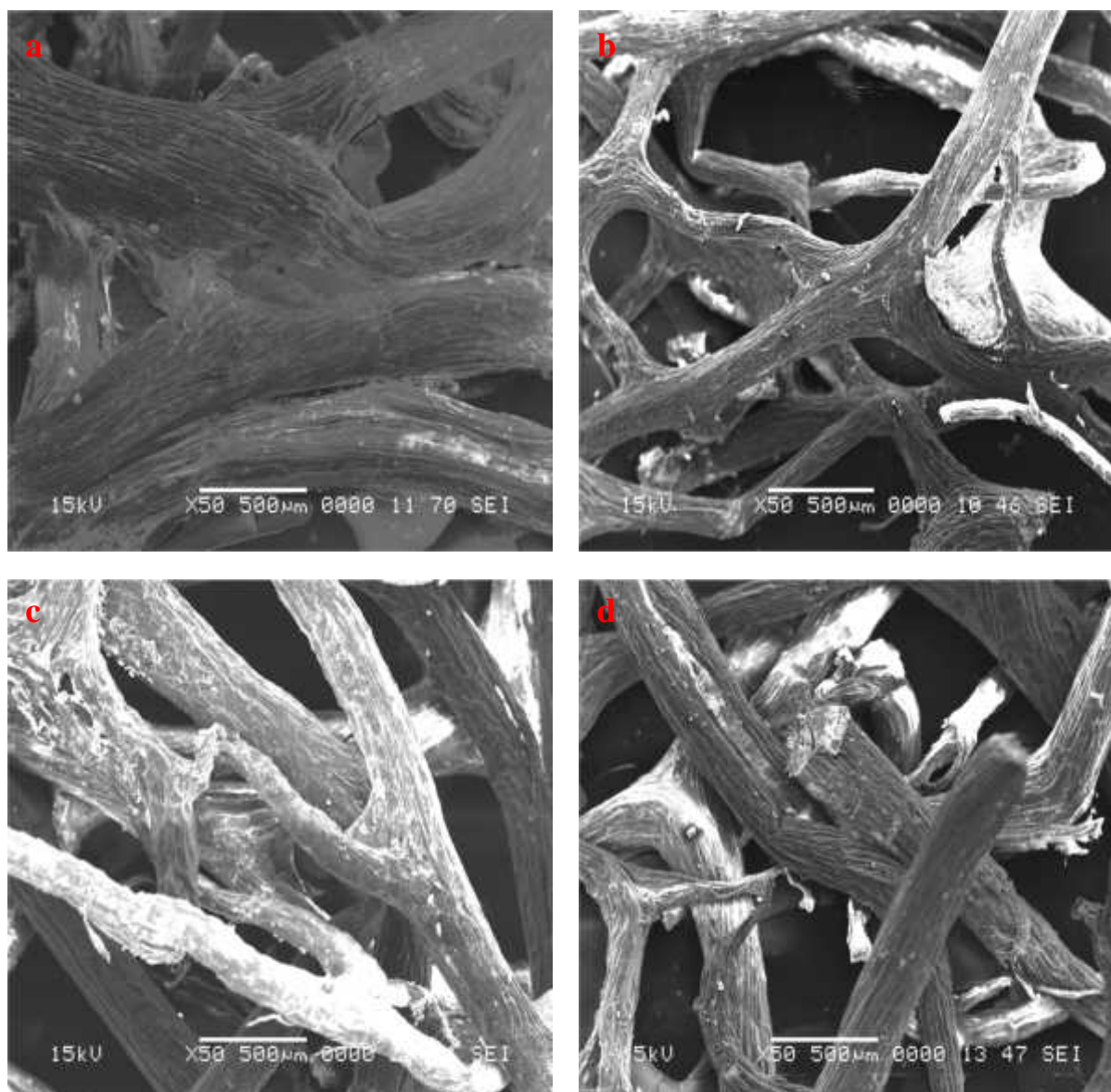
Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique, qui nous a permis la détermination du diamètre moyen (8 à 30 $\mu$ m) et la longueur moyenne (0.9mm) des fibres et nous avons constaté la présence d'un squelette et un faisceau fibreux ligneux. La **figure IV.5** présente la photographie par MO de LC. A travers cette photographie (**figure IV.5**), on a observé la présence des vaisseaux à multiformes (anneaux ponctués). Cette structure du matériau facilite la fixation de différents polluants.



**Figure IV.5.** La photographie du MO de LC.

### IV.2.6. Analyse par MEB

La **figure IV.6** illustre la micrographie des LC obtenue par MEB à l'échelle 500  $\mu$ m. D'après cette figure on observe que les fibres ont une surface irrégulière et une porosité hétérogène. Cette structure quasi-spongieuse du matériau, facilite la fixation de différents polluants. Cet aspect morphologique est dû aux fibres se trouvant dans ce type de matériau ligno-cellulosique, cet aspect a été signalé dans les travaux de ([Laidani et al., 2012](#), [Cherifi, 2010](#) et [Hanini et al., 2003](#)).



**Figure IV.6.** Micrographie MEB de LC (a), LC+Fe (b), LC+Cd (c), LC+Ni (d).

### IV.3. Résultats des essais d'adsorption sur le *Luffa Cylindrica*

Dans cette partie expérimentale, le premier objectif visé était l'optimisation de l'adsorption de trois métaux polluants à savoir le Fe (II), le Cd (II) et Ni (II) sur le LC, choisi comme matériau de base brut, sans prétraitement préalable. Il est à noter que les essais d'adsorption sont considérés séparément sans compétition dans le but de mieux cerner l'adsorption et ses mécanismes pour chacun des métaux. Pour l'optimisation, plusieurs conditions opératoires sont appliquées mettant en cause à chaque fois et séparément les

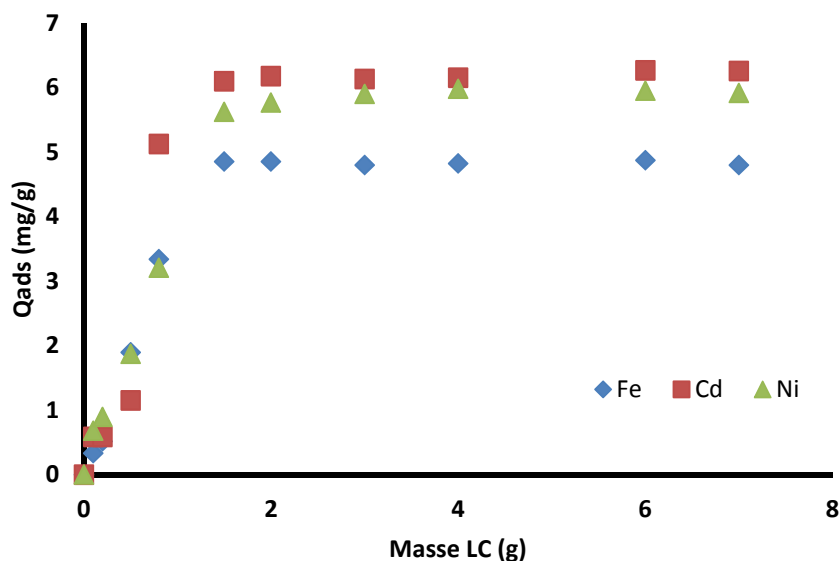
paramètres physico-chimiques : masse du matériau, pH, température etc. Les objectifs finaux sont la mise en évidence de la capacité d'adsorption ultime, la rapidité, la rentabilité et l'efficacité de l'emploi du matériau à l'état brut. La modélisation d'adsorption et thermodynamiques étant aussi déterminité.

### IV.3.1. Effet de la masse d'adsorbant

L'effet de la masse d'adsorbant LC sur l'adsorption du Fe(II), Cd(II) et Ni(II) à une concentration initiale 100 ppm a été étudié. Les masses de LC utilisées entre 0,1 à 7 g ont données des taux de réduction métallique présentés dans la **figure IV.7**.

- Pour le Fe(II), on observe que l'adsorption augmente proportionnellement avec la masse de LC. En effet entre 0 et 1,5 g, le taux de réduction du Fe(II) augmente jusqu'à une valeur optimale de 4.855 mg/g à 1,5 g. Au-delà de cette masse, un palier est obtenu avec une adsorption qui continue mais non significative, pouvant atteindre les 4.9 mg/g pour une masse de 7 g de LC. L'adsorption rapide dans la partie 0,5 à 1,5 g de LC est due à la disponibilité suffisante de sites actifs sur la surface de l'adsorbant qui facilite la fixation des ions Fe(II). Au niveau du palier d'adsorption, les sites actifs sur LC deviennent rares, mais les fixations du Fe(II) restent possibles mais lentes.
- Pour l'adsorption du Cd(II) et Ni(II), on observe la même allure de saturation que pour le Fe(II) à savoir une rapide adsorption jusqu'à 0,5 g de LC de Cd(II) et Ni(II) pour une valeur optimale avoisinant les 6.1 mg/g et 5.62 mg/g respectivement. Ce taux est conservé au-delà de la masse optimale à 1.5 g. Comme pour le Fe(II), les sites de surface des LC seraient responsables en grande partie dans l'adsorption.

Dans le but d'optimiser des conditions opératoires, la masse de LC est choisie à 1.5 g et la concentration des métaux à 100 ppm que ce soit pour le Fe(II) ou Cd(II) et Ni(II) et ce pour tous les autres paramètres d'influence : pH, température et force ionique.



**Figure IV.7.** Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de Fe(II), Cd(II) et Ni(II).

Conditions opératoires :  $T=25^{\circ}\text{C}$  ; Temps de contact : 3h ;  $[\text{Fe(II)}, \text{Cd(II)}, \text{Ni(II)}]= 100\text{ppm}$  ;  
pH= 6.

### IV.3.2. Effet du pH

Le pH a une influence remarquable sur le procédé d'adsorption des métaux, car il influe directement sur la charge de la surface des adsorbants et la nature des espèces ioniques des adsorbats. De fait l'adsorption ou capacité d'adsorption, évolue certainement avec le pH. Les résultats d'adsorption du Fe(II), Cd(II) et Ni(II) sur LC en fonction de la variation du pH sont illustrés dans la **figure IV.8**

Suivant la **figure IV.8**, on remarque qu'aux faibles valeurs du pH, la quantité d'adsorption est négligeable, il est autour de 0.3 mg/g à pH=2 pour le Fe(II), de 1.43 mg/g à pH=2 pour le Ni(II) et enfin égale à 3.31 mg/g à pH=2 pour le Cd(II). En augmentant le pH de 3 à 4 unités, la quantité d'adsorption atteint pratiquement les niveaux de 1.97 mg/g, 2.2 mg/g et 4.8 pour respectivement le Fe(II), le Ni(II) et le Cd(II), en d'autres termes le pourcentage augmente rapidement entre ces pH.

Après pH 5, la capacité de rétention augmente graduellement et demeure diminuée aux valeurs élevées du pH. Ceci est relatif à la charge de la surface qui est très dépendante du pH de la solution (K. ARUN et al., 1984). En effet, Budunova considère que le point

isoélectrique du support est situé dans la zone des pH correspondant à l'augmentation rapide de la capacité d'adsorption. Certains auteurs ont trouvé que la valeur du pH au point isoélectrique de différents carbones est entre 4.75-7.10 comme cité par (Budunova et al 1994). Pour le biosorbant utilisé dans ces expériences le point isoélectrique est 7.3. Aux faibles pH, la concentration des  $[H^+]$  est élevée en solution, ce qui induit une compétition, en faveur des  $[H^+]$ , avec les  $Fe^{2+}$ ,  $(Ni^{2+}, Cd^{2+})$  pour les sites libres qui existent au niveau de la surface de l'adsorbant chargé négativement, donc après il y a une répulsion électrostatique entre les cations  $Fe^{2+}$ ,  $(Ni^{2+}, Cd^{2+})$  et la surface qui a acquis une charge positive. Après le pH 2 la concentration des  $H^+$  diminue par contre celle des ions  $Fe^{2+}$ ,  $(Ni^{2+}, Cd^{2+})$  reste constante, ce qui explique l'augmentation de la quantité d'adsorption. A pH élevé, on a la surface chargée négativement et l'élément demeure chargé positivement  $FeOH^+$ ,  $(NiOH^+, CdOH^+)$ . En plus des forces électrostatiques attractives, l'existence des forces chimiques attractives n'est pas exclue. Ceci est en accord avec les observations établis par (K.Anoop Krishnan et al., 2003). La valeur optimale du pH est 6, les tests d'adsorption de ces métaux seront étudiés à ce pH.

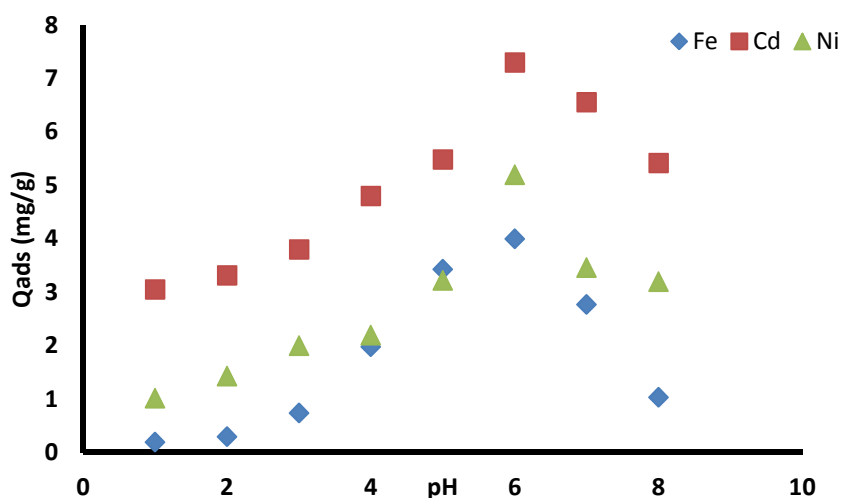


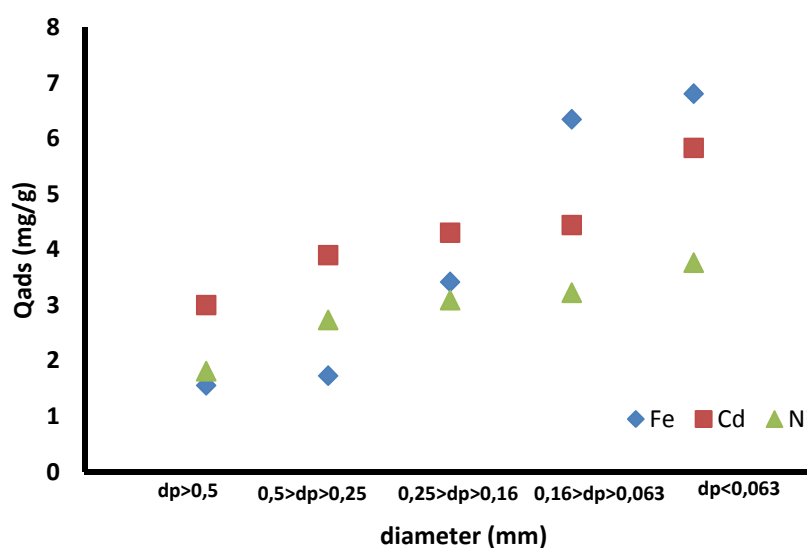
Figure IV.8. Effet de pH sur l'adsorption de Fe(II), Cd(II) et Ni(II).

Conditions opératoires :  $T=25C^{\circ}$  ; Temps de contact : 3h ;  $[Fe(II), Cd(II), Ni(II)]= 100ppm$  ;  
masse = 1,5g.

### IV.3.3. Effet de la granulométrie

Le diamètre du LC est un paramètre important. En effet, lorsque le LC a un diamètre supérieur, la surface d'échange spécifique est de même supérieure, ce qui améliore

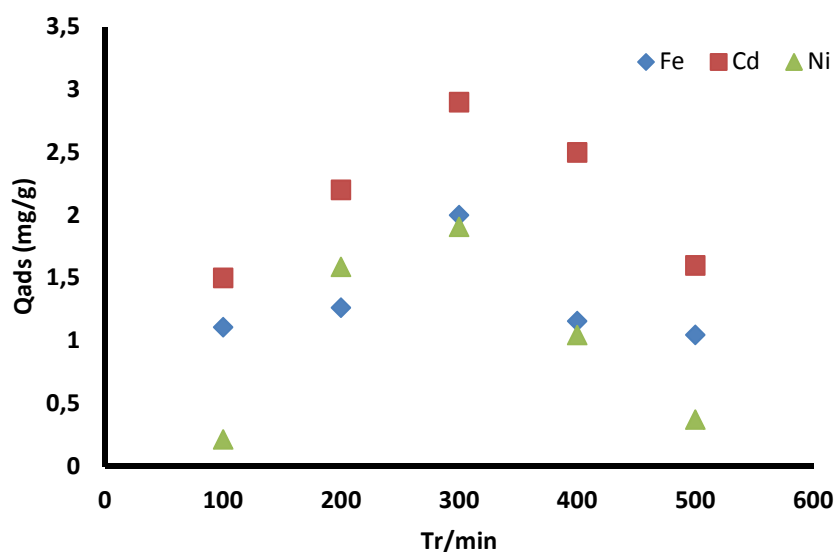
le pouvoir adsorbant. Il a été montré par des travaux antérieurs que la capacité d'adsorption est affectée par la taille des particules adsorbants (Cherifi et al., 2010, Trinh D.T et al., 1987). L'effet de la granulométrie (LC) sur l'adsorption du Fe(II), Cd(II) et Ni(II) à une concentration initiale 100 ppm à différent granule de LC a été étudié. Les diamètres de particules de LC utilisées entre 0,5 à 0.063 mm ont données des taux de réduction métallique présentés dans la **figure IV.9**. Pour le Fe(II), on peut observer que l'adsorption augmente proportionnellement avec la diminution de diamètres de LC. En effet entre 1.556 à 6.8 mg/g, le taux de réduction du Fe(II) augmente jusqu'à  $d_p < 0.063$  mm, 3 à 5.83 mg/g pour le Cd(II) et 1.805 à 3.761 mg/g pour le Ni(II). Cela peut s'expliquer par le fait qu'un broyage mécanique induisant une modification de LC à la fois géométrique (micro fractures dans les parois, coupure de la fibre), physico - chimique (libération des groupements -OH-des chaînes cellulosiques) qui vont provoquer une souplesse accrue aux fibres, ce qui entraîne une augmentation de la surface spécifique, une structure fibreuse fermée (faible porosité). En plus, la réduction de la taille des fibres modifie la mouillabilité du LC lui même favorise l'oxydation. (Laidani et al., 2012)



**Figure IV.9.** Effet de la granulométrie d'adsorbant sur l'adsorption de Fe(II), Cd(II) et Ni(II).  
Conditions opératoires : T=25C° ; Temps de contact : 3h ; [Fe(II), Cd(II), Ni(II)]= 100ppm ;  
 pH= 6 ; masse = 1,5g.

#### IV.3.4. Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation a un effet important sur le phénomène d'adsorption car elle favorise le contact entre l'adsorbant et l'adsorbat, ce qui provoque des forces d'attraction électrostatiques entre l'adsorbat et l'adsorbant. Néanmoins, il existe une limite de vitesse qui favorise l'adsorption du Fe(II), Cd(II) et Ni(II) par le LC, au delà de cette limite une désorption peut se produire. La **figure IV.10** représente la variation de la quantité des trois métaux adsorbés par le LC en fonction de la vitesse d'agitation.



**Figure IV.10.** Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de Fe(II), Cd(II) et Ni(II).

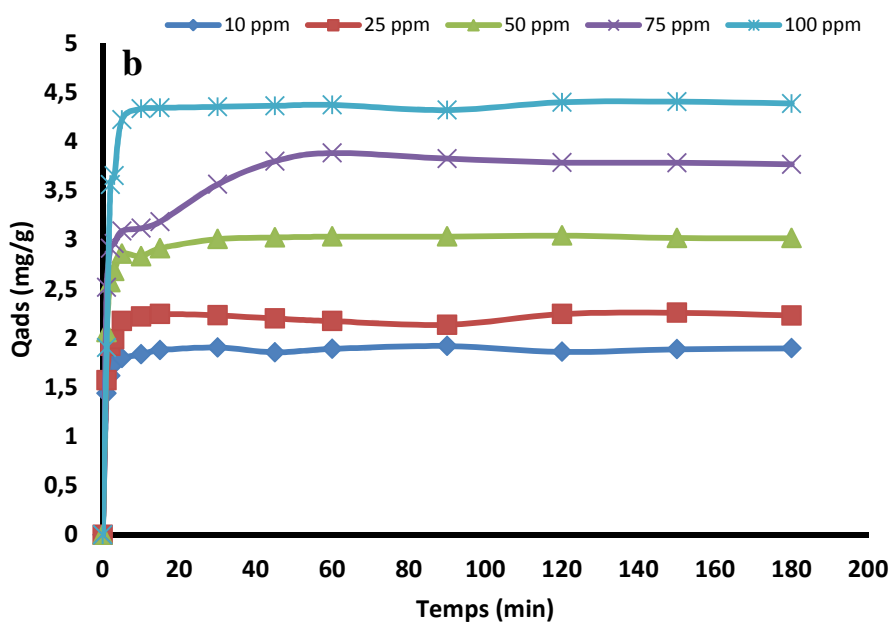
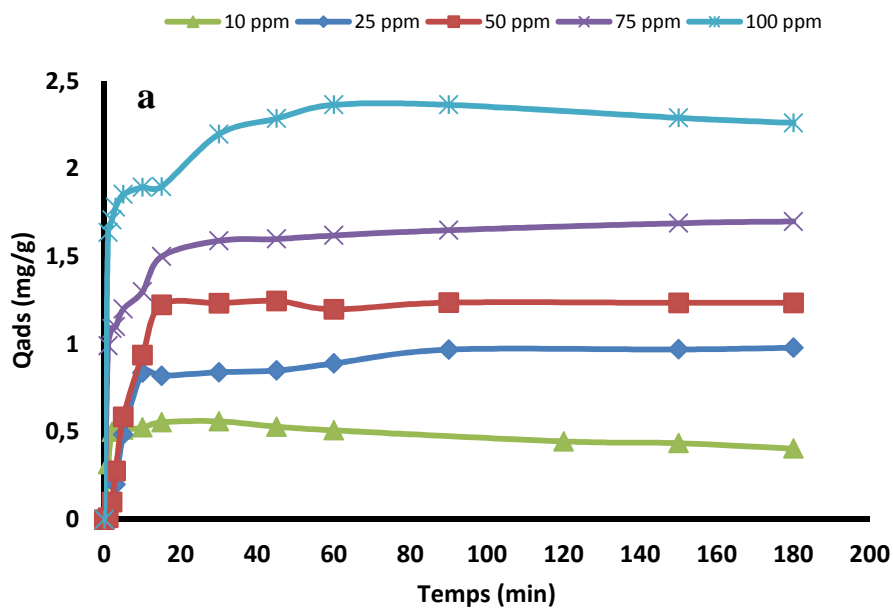
Conditions opératoires :  $T=25C^{\circ}$  ; Temps de contact : 3h ; [Fe(II), Cd(II), Ni(II)]= 100ppm ;  
masse = 1,5 g.

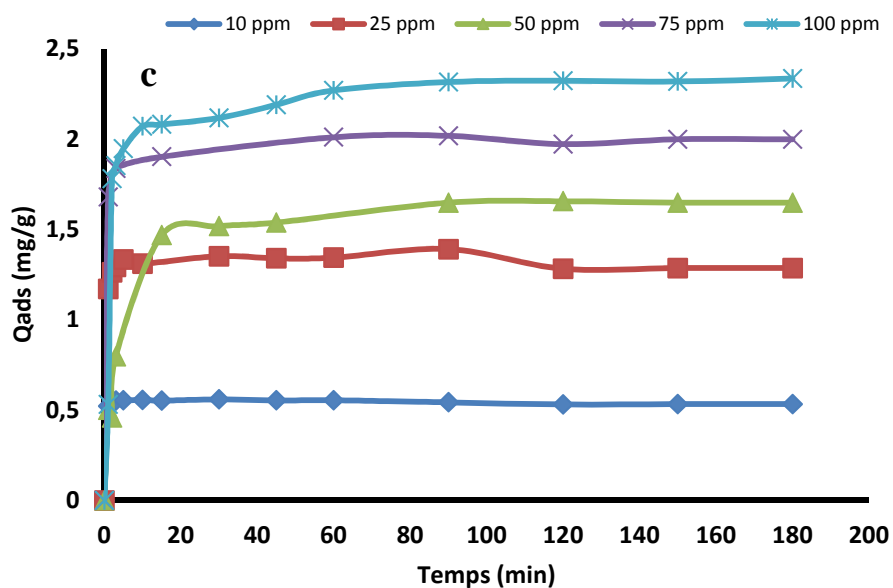
La **figure IV.10** montre que la capacité d'adsorption augmente en fonction de la vitesse d'agitation qui passe par un maximum (de 1.906 mg/g de Fe(II) et Ni(II), 2.9 mg/g de Cd(II)). Correspondant à une vitesse d'agitation optimale de  $300 tr.mn^{-1}$ , au-delà de cette valeur, elle diminue et atteint une valeur de 1.046 mg/g de Fe(II), 1.6 mg/g de Cd(II) et 0.369 mg/g de Ni pour une vitesse de  $500 tr.mn^{-1}$ . La vitesse d'agitation optimale de  $300 tr.mn^{-1}$  est retenue pour la suite de travail. Cette vitesse est suffisante pour favoriser le contact entre les particules de l'adsorbant LC et les Fe(II), Cd(II) et Ni(II).

#### IV.3.5. Effet de la concentration initiale et du temps de contact

Il est connu que la concentration du polluant est un paramètre très influant sur l'adsorption, elle peut limiter l'efficacité de décontamination. Les résultats des essais d'adsorption (**figures IV.11 a, b, c**) du Fe(II), Cd(II) et du Ni(II) pour des concentrations initiales de 10, 25, 50, 75 et 100 ppm pour des temps de contact allant de 5 min à 3 h montrent, que la capacité d'adsorption augmente de 0,404 à 2.262 mg/g pour le Fe(II), et de 1.89 à 4.39 mg/g pour le Cd(II) et de 0.53 à 2.33 mg/g pour le Ni(II). La disponibilité de sites d'adsorption que ce soit pour le Fe(II) ou le Cd(II) et Ni(II), fait que l'adsorption est proportionnelle à la concentration dans l'intervalle de concentration étudié.

Le même phénomène a été observé pour d'autres matériaux ([Ucun et al., 2002](#), [Park et al., 2006](#), [Gupta et al., 2013](#)). Pour le temps de contact ou le temps d'équilibre du Fe(II), le Cd et le Ni (II) avec LC, dans les conditions expérimentales étudiées, il a été considéré comme 180 min. Cependant, 90 min était acceptable pour le Fe(II), 70 min pour le Cd(II) et 60 min pour le Ni(II). Habituellement, le temps de contact est choisi à la saturation du matériau ou au-dessus, car ce temps correspond à un pseudo-équilibre, sous certaines conditions et en utilisant les charbons actifs, ce temps est plus long et peut atteindre 72h ([Hazourli et al., 1996](#)). Toutes les courbes ont, comme pour l'effet de la masse, les mêmes allures, une phase exponentielle de saturation des LC par le métal, suivie d'une phase constante. Les mêmes explications de l'adsorption pourront être portées dans ce cas d'effet de concentration. En effet dans la pratique, l'adsorption pourrait être suivie en variant la masse de l'adsorbant et garder la concentration du métal constante ou bien il est possible aussi de varier la concentration et garder la masse de l'adsorbant constante.

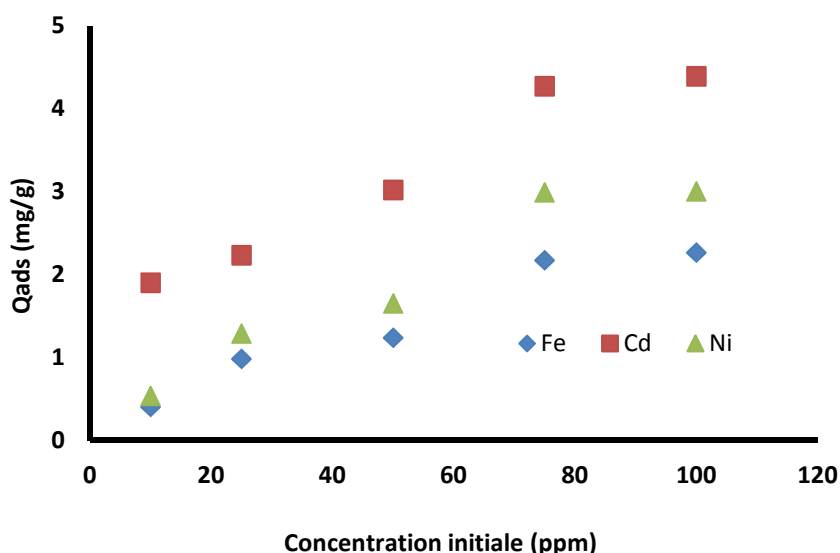




**Figure IV.11.** Effet de la concentration initiale de a) Fe(II), b) Cd(II) et c) Ni(II).

Conditions opératoires :  $T=25^{\circ}\text{C}$  ; Temps de contact : 3h ;  $\text{pH}=6$  ; masse= 1,5g.

Par contre pour le taux de rétention illustré dans la **figure IV.12** montre qu'après une augmentation des concentrations de 10 à 100 ppm, ce taux subit une diminution à partir de la concentration 75 ppm. Ceci est expliqué par le fait qu'à des faibles concentrations, le rapport entre les sites actifs de la surface et les ions métalliques totaux dans la solution est élevé, 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 dû au gradient de concentration est plus forte, et la quantité des ions Fe(II), Cd(II) et Ni(II) adsorbée par unité de masse d'adsorbant,  $Q_e$ , est plus importante, ce qui provoque une saturation de support et donc une quantité des ions reste libre dans la solution, donnant un taux faible (Zhu Bo *et al.*, 2008).



**Figure IV.12.** Effet de la concentration initiale sur le rendement d'adsorption de Fer, Cadmium et Nickel.

Conditions opératoires : T=25C° ; Temps de contact : 3h ; pH= 6 ; masse= 1,5g

#### IV.3.6. Effet de la température

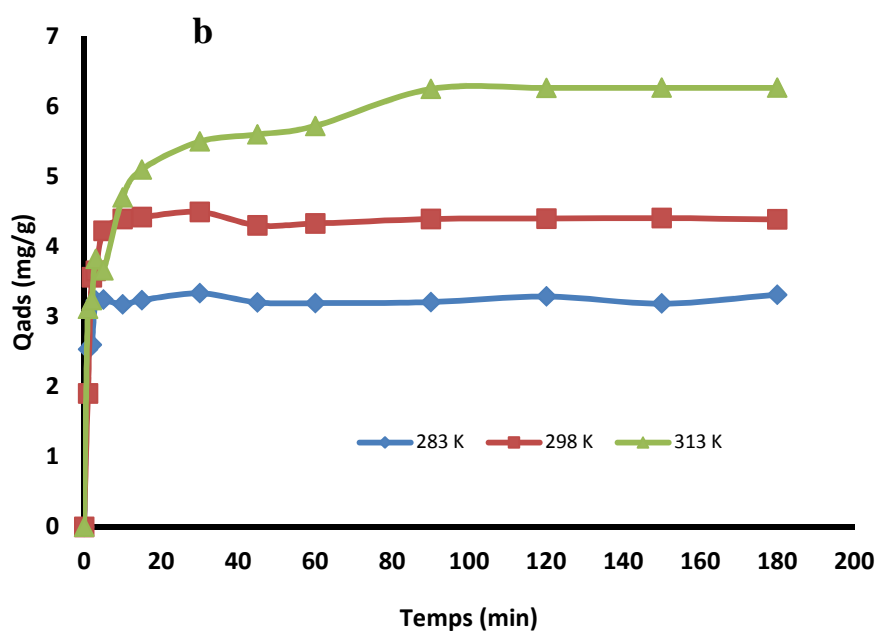
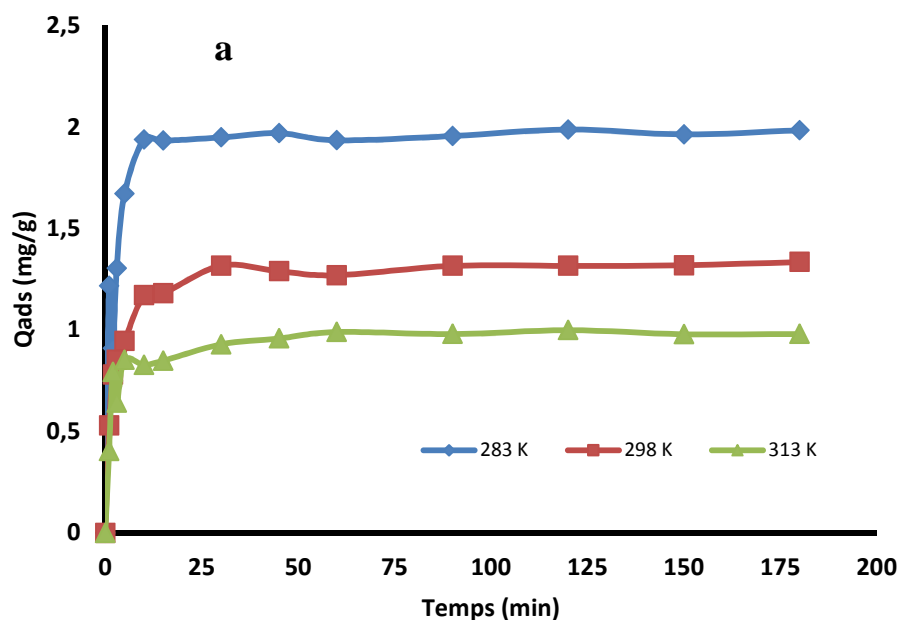
L'étude de l'effet de la température sur l'adsorption du Fe(II), Cd(II) et Ni (II) sur LC est illustrée sur la **figure IV.13**.

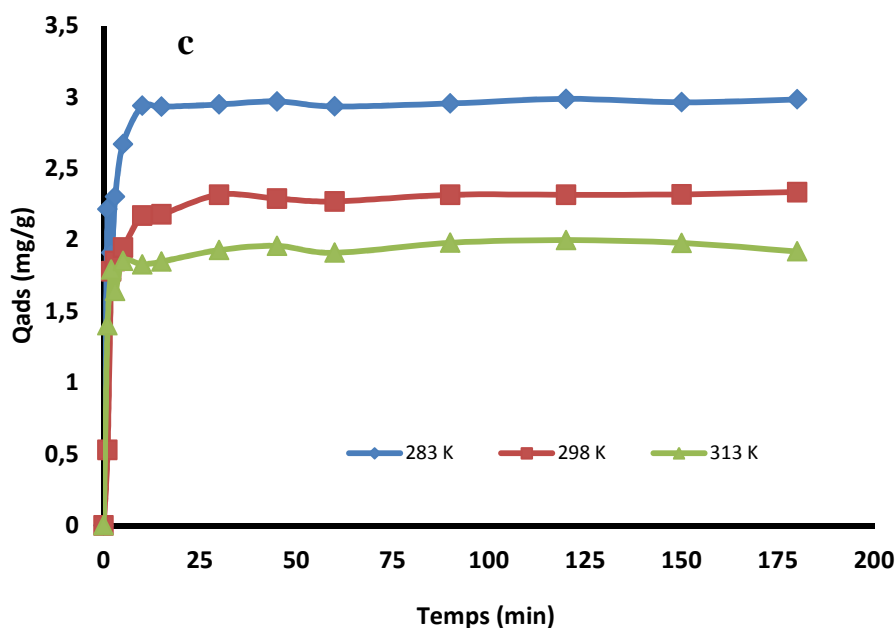
- On observe que pour le Cd(II) il y a une nette amélioration de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température. La hausse de la capacité d'adsorption de 3.315 à 6.269 mg/g lorsque la température augmente de 283 à 313 K après 3 h. Le résultat obtenu laisse penser que l'adsorption du Cd(II) par les LC semble être un phénomène endothermique. Cela est expliqué par la progression de la mobilité des ions Cd(II) dans la solution qui conduit à une adsorption rapide sur les sites actifs des LC. Des résultats similaires ont été rapportés par d'autres auteurs tels que [Arica et Bayramoglu \(2005\)](#) et [Tewari et al., \(2005\)](#).

- Concernant le Ni(II) et le Fe(II), la température n'a pas d'effet spectaculaire sur l'adsorption. Toutefois il est constaté une baisse de la capacité d'adsorption de 2.984 à 1.92 mg/g lorsque la température augmente de 283 à 313 K après 3 h. Cette diminution serait due à la désactivation partielle de la surface des LC ou bien à la destruction de quelques sites

actifs par rupture de leurs liaisons de surface des LC. La fixation du Fe(II) et le Ni(II) sur les sites d'adsorption du LC est un phénomène globalement exothermique.

L'aspect endothermique et exothermique d'adsorption de Fe(II), Cd(II) et de Ni(II) à la surface des LC sera confirmé dans l'étude thermodynamique.



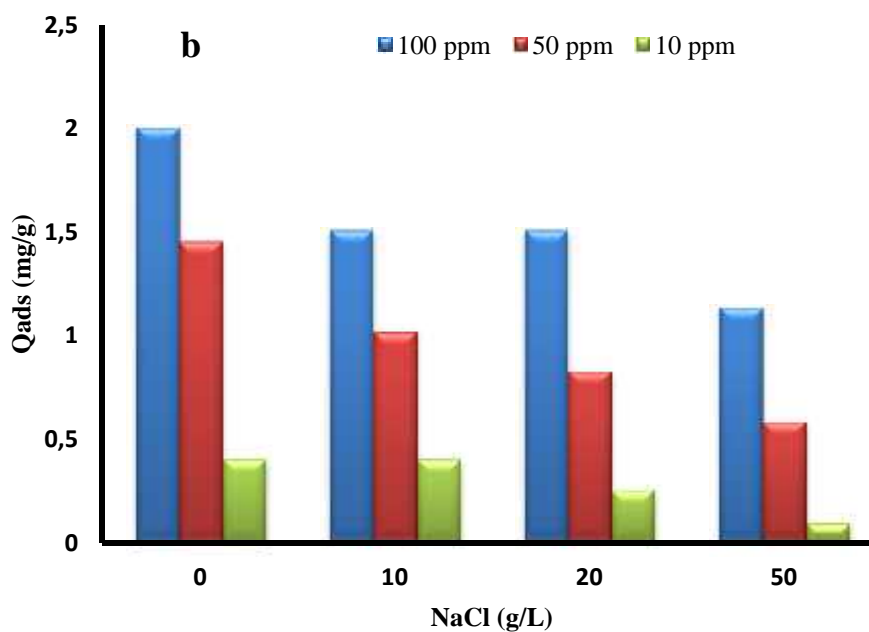
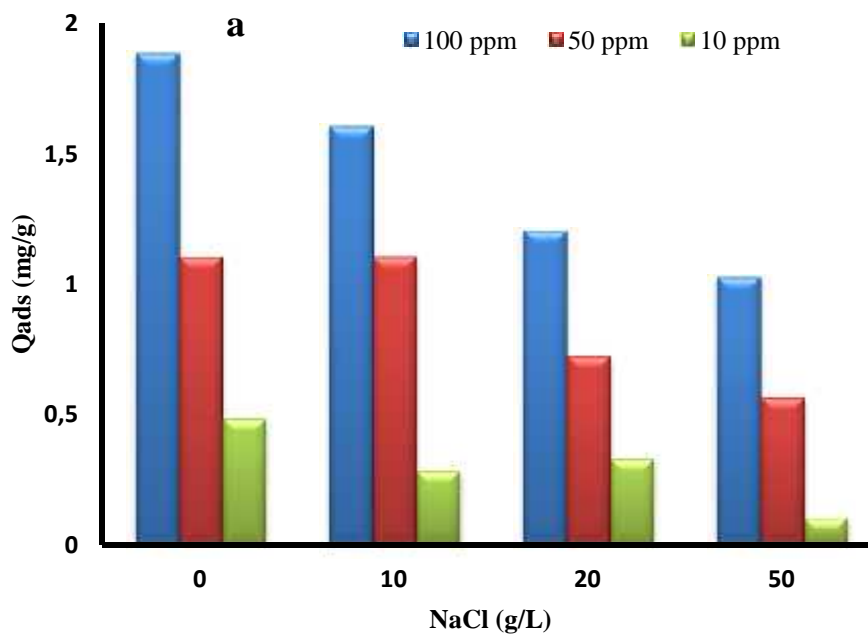


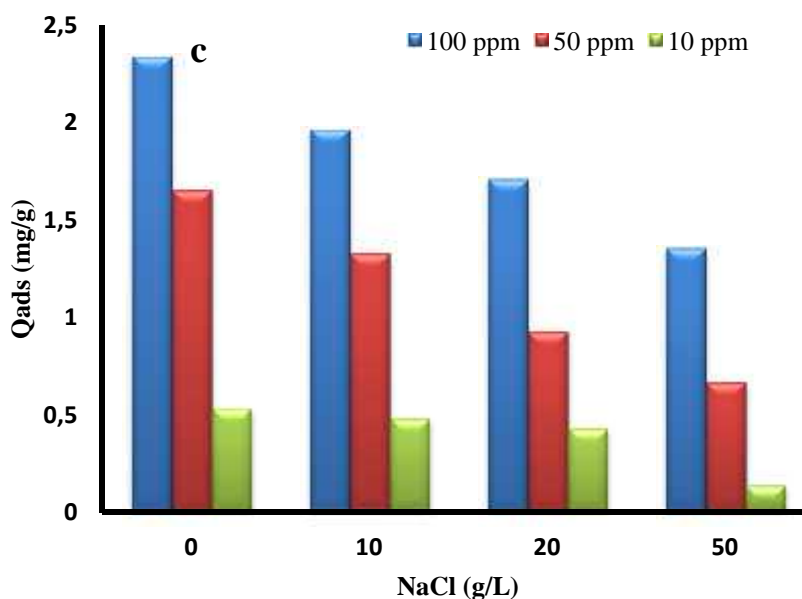
**Figure IV.13.** Effet de la température sur l'adsorption : a) Fe(II), b) Cd(II), c) Ni(II).

Conditions opératoires :  $[\text{Fe(II)}, \text{Cd(II)}, \text{Ni(II)}]_{\text{initiale}}=100\text{ppm}$  ; Temps de contact : 3h ; pH=6 ;  
masse= 1,5g.

#### IV.3.7. Effet de la force ionique

La force ionique influe beaucoup sur l'adsorption ou la diffusion métallique de la solution vers le support adsorbant. La force ionique est représentée par la conductivité ou bien l'ensemble des éléments conducteurs en solution, cela peut être des sels de sodium, calcium, magnésium etc. Pour éviter la compétition de sels, cette étude d'effet de la force ionique a été réalisée avec l'électrolyte NaCl à différentes concentrations. Le Fe(II), Cd(II) et Ni(II) ont été préparés séparément dans ces solutions d'électrolyte NaCl. Les résultats obtenus sont montrés dans la **figure IV.14**. À partir de ces résultats, et quelques exceptions près, on peut déduire que l'augmentation de la force ionique diminue l'adsorption de Fe(II), Cd(II) et Ni(II) sur la surface des LC. Ceci peut être attribué à l'adsorption compétitive des ions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) avec le Fe(II), Cd(II) et le Ni(II) sur la surface du matériau. Ce comportement d'adsorption préférentielle avec effet répulsif d'ions métalliques comme le Fe(II), Cd(II) et le Ni(II) a été observé sur des matériaux lignocellulosiques par différents auteurs ([Albadarin et al., 2013](#), [Gupta et al., 2013](#)).





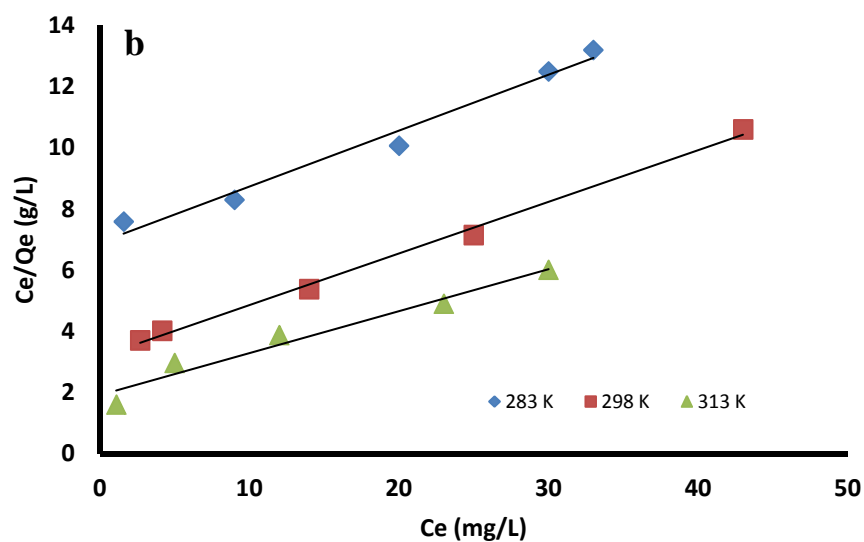
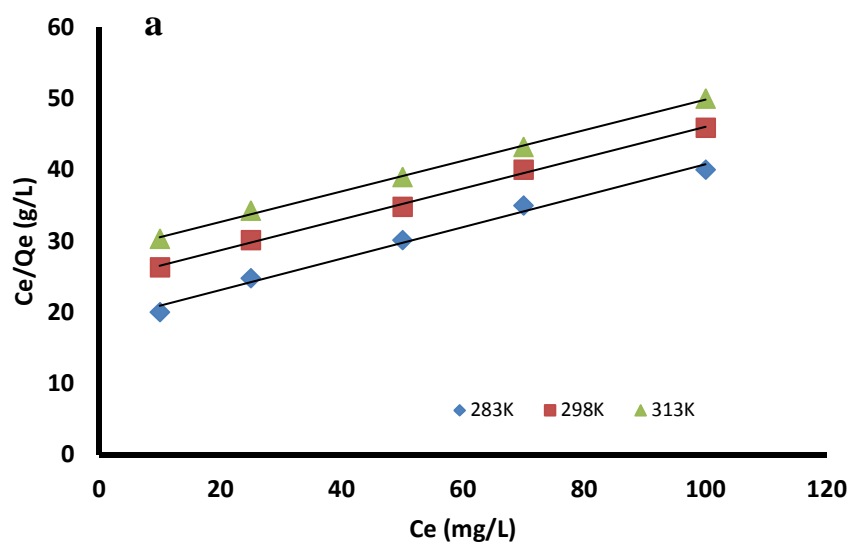
**Figure IV.14.** Effet de la force ionique sur l'adsorption de a) Fe(II), b) Cd(II) et c) Ni(II).

Conditions opératoires : [Fe(II), Cd(II), Ni(II)]<sub>initiale</sub>=100ppm ; Temps de contact : 3h ; pH= 6 ; masse= 1.5g.

#### IV.4. Modélisation de l'adsorption

Afin d'examiner la possibilité de modélisation des résultats expérimentaux obtenus, il a été testé deux modèles très appliqués en adsorption ce sont les modèles de Langmuir et Freundlich. L'emploi des équations linéaires de ces deux modèles (**équation II.2 et II.4 chapitre2**) aux résultats expérimentaux obtenus, donne les représentations graphiques ou isothermes correspondantes au Fe(II), Cd(II) et Ni(II) (**figures IV.15 et IV.16**). Les constantes cinétiques et les coefficients de corrélations déduits de ces isothermes sont représentés dans le **tableau IV.3**. D'après ce tableau on peut remarquer que ce soit pour le Ni(II), ou Cd(II) les coefficients de corrélation, sont plus élevés pour le modèle de Freundlich. Ceci suppose que l'adsorption des métaux étudiés sur les LC se passe en multicouches, sur une surface hétérogène du matériau, sur des sites actifs d'énergie différentes et ce d'après les hypothèses du model Freundlich cité par [Ismadji et al., 2009](#). D'autre part, la constante de Freundlich (n) comprise entre 1.231 et 1,117 pour le Ni(II), entre 1.485 et 1,213 pour le Cd(II), et entre 1.426 et 1.262 pour le Fe(II) indique une adsorption favorable pour ces deux

matériaux sur le LC. Les valeurs de  $n$  obtenus satisfont la condition d'hétérogénéité ( $1 < n < 10$  et  $0 < 1/n < 1$ ) requis par le modèle. Des résultats similaires ont été trouvés par (Srihari et Das, 2008, Albadarin *et al.*, 2013, Araújo *et al.*, 2013, Albadarin *et al.*, 2011). Les valeurs des coefficients de corrélation obtenus pour le Fe(II) montrent que les modèles de Langmuir décrivent mieux les résultats expérimentaux.



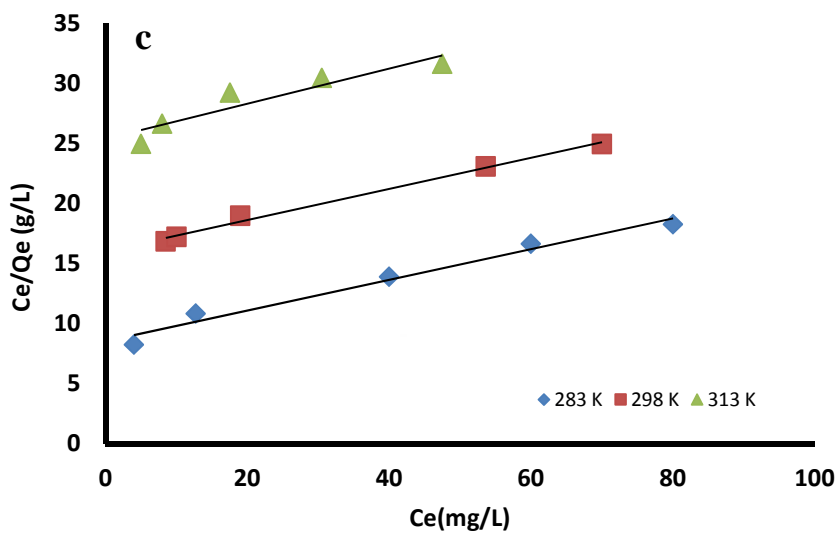
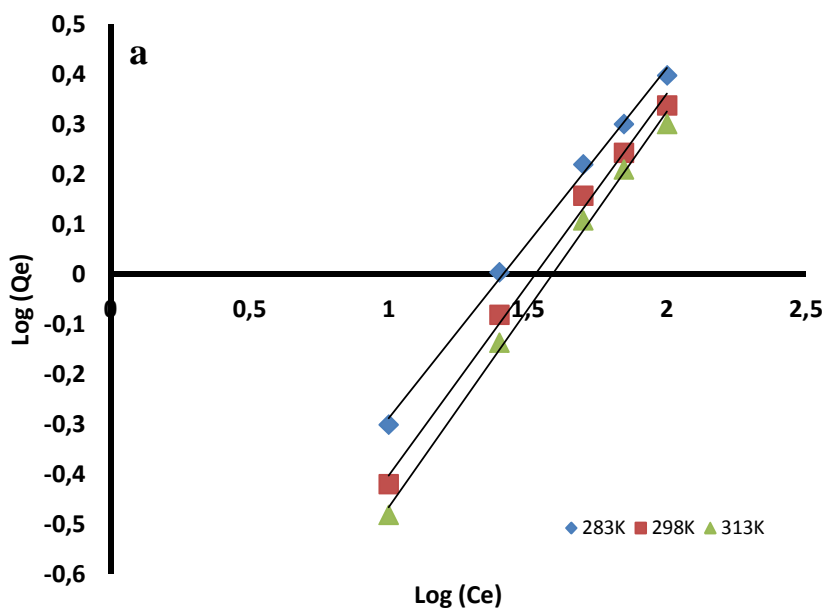
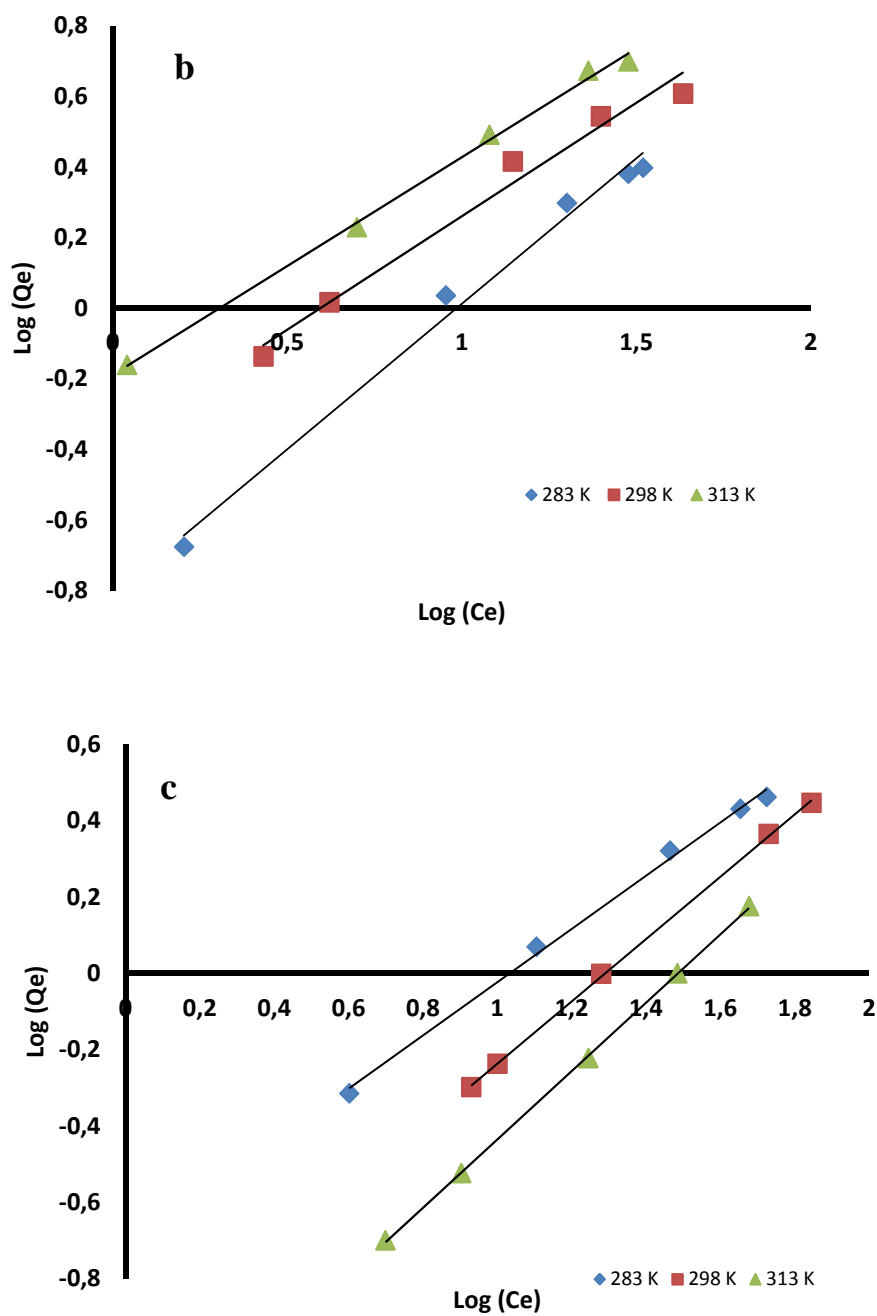


Figure IV.15. Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir : a) Fe(II), b) Cd(II), c) Ni(II)





**Figure IV.16.** Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich : a) Fe(II), b) Cd(II), c) Ni(II).

**Tableau.IV.3.** Les constantes cinétiques et de corrélation déduites des isothermes d'adsorption de Fe (II), Cd(II) et de Ni(II) sur le LC.

Modèle	Paramètres	283 K			298 K			313 K		
		Fe(II)	Cd(II)	Ni(II)	Fe(II)	Cd(II)	Ni(II)	Fe(II)	Cd(II)	Ni(II)
Langmuir	$Q^{\circ}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	4.65	5.46	7.87	4.60	5.91	7.75	4.52	7.29	6.84
	$K_L$ (L/mg)	0.01	0.026	0.01	0.0089	0.053	0.008	0.0075	0.072	0.0057
	$R^2$	0.989	0.978	0.976	0.990	0.995	0.992	0.998	0.959	0.872
Freundlich	$1/n$	0.701	0.824	0.812	0.775	0.692	0.865	0.792	0.673	0.895
	$K_F$ (mg/g)	0.102	0.154	0.088	0.065	0.414	0.190	0.055	0.648	0.046
	$R^2$	0.997	0.989	0.999	0.976	0.979	0.996	0.966	0.990	0.999

#### IV.5. Etude cinétique d'adsorption

Afin d'examiner la cinétique de transfert de masse du Fe(II), Cd(II) et du Ni(II) à la surface de LC, deux modèles cinétiques ont été utilisés pour tester les résultats expérimentaux en cinétique de : pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre. Cette étude a été réalisée à différentes températures pour une concentration de 100 ppm (Fe(II), Cd(II), Ni(II)) et un pH= 6. Le modèle de pseudo-premier ordre est décrit par l'équation de Langmuir-Hinshelwood (Wang *et al.*, 2010).

$$\ln \frac{C_0}{C_e} = -k_1 \cdot t \quad (\text{IV.2})$$

Où  $C_0$  et  $C_e$  représentent la concentration du polluant en (ppm) avant et après adsorption,  $t$  est le temps de contact (minutes) et  $k_1$  est la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre (min<sup>-1</sup>).

Le modèle de pseudo-second ordre est donné par l'équation de Ho and McKay (2000) suivante

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 x (q_e - q_t)^2 \quad (\text{IV.3})$$

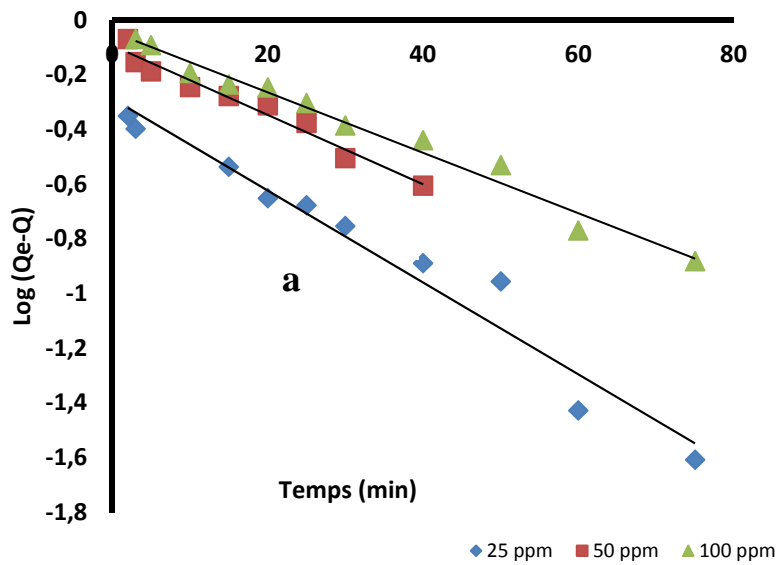
Où  $Q_e$  et  $Q_t$  sont les capacités d'adsorption à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $k_2$  est la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre ( $\text{g.mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ). La forme intégrée de l'équation (IV.3) devient :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \quad (\text{IV.4})$$

L'équation (IV.4) intégrée et réarrangée donne l'équation linéarisée (IV.5),

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (\text{IV.5})$$

Les résultats de l'application des deux modèles cinétiques sont présentés dans les **figures IV.17, IV.18**, et les constantes cinétiques déduites de ces derniers sont présentés dans le **tableau IV.4**.



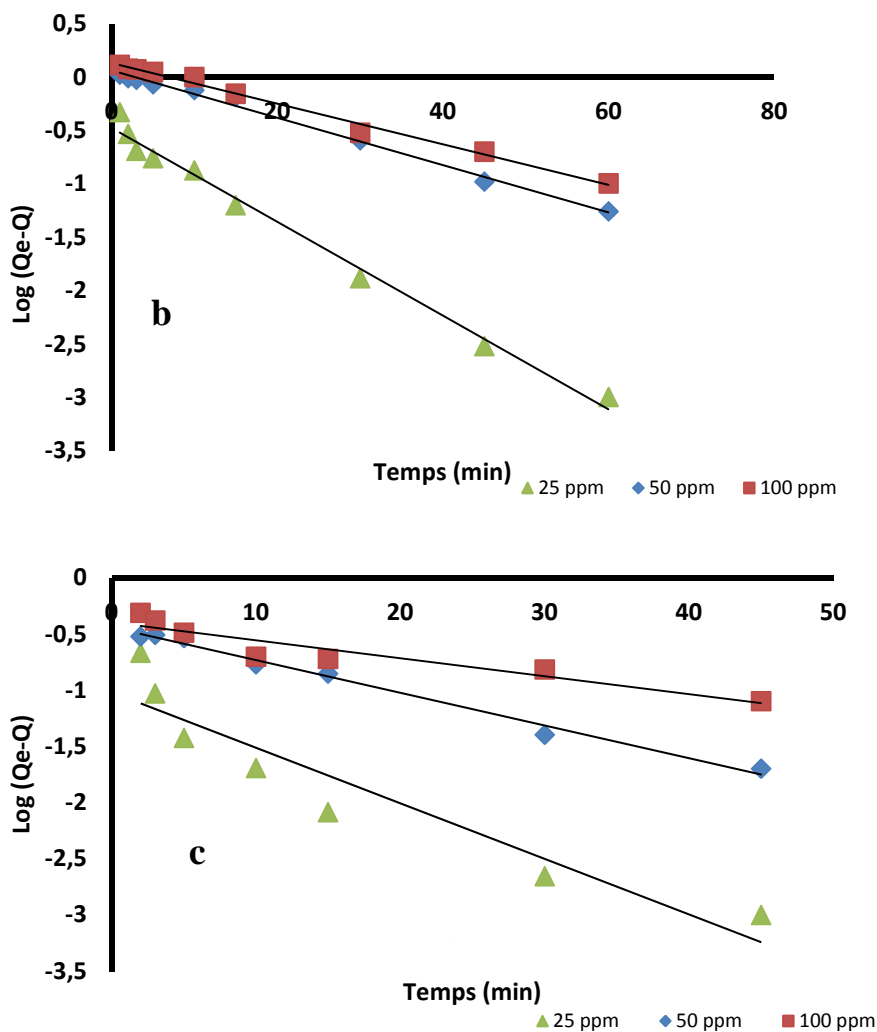
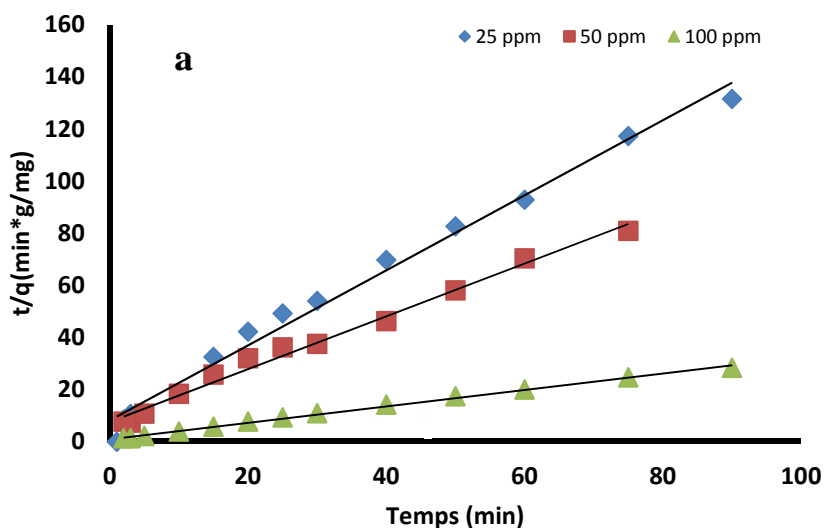
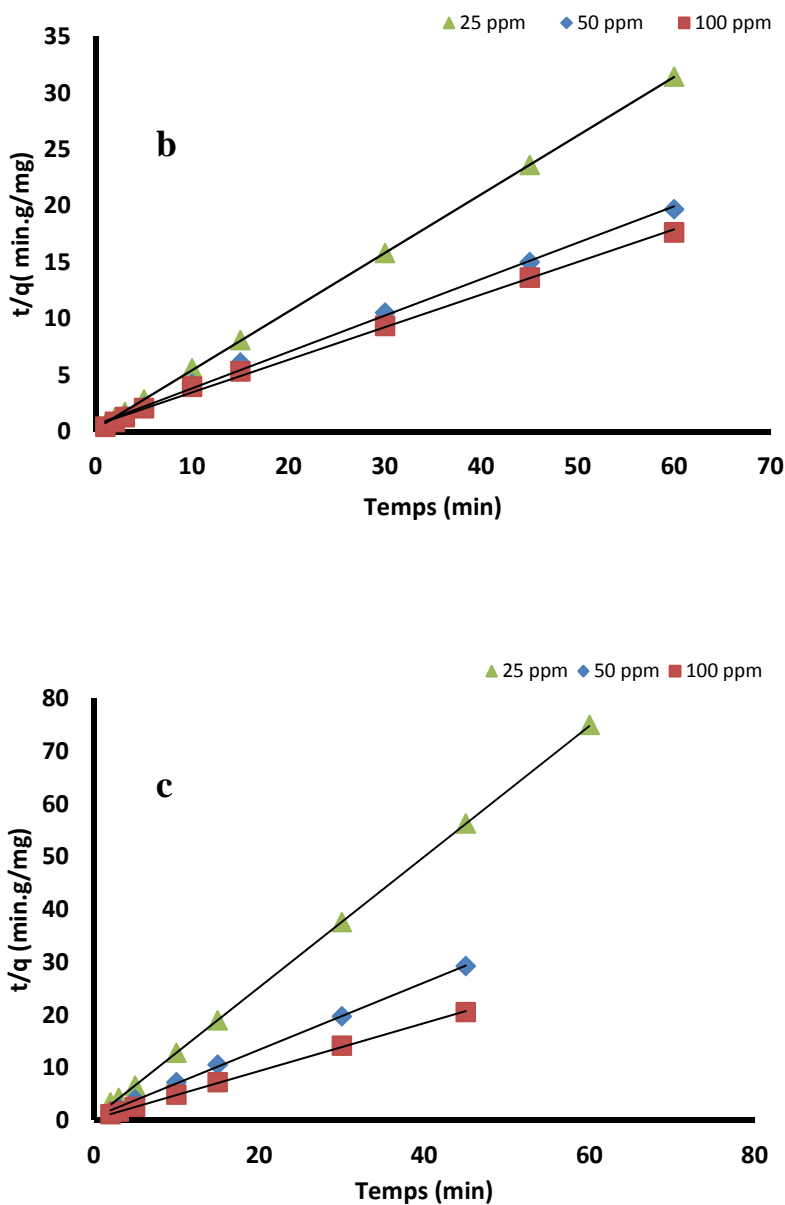


Figure IV.17. Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre : a) Fe(II), b) Cd(II), c) Ni(II)





**Figure IV.18.** Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre : a) Fe(II), b) Cd(II), c) Ni(II)

Selon les résultats de régression linéaire des deux modèles testés, et selon les coefficients de corrélation correspondants aux résultats expérimentaux du Fer, Cadmium et du Nickel, les cinétiques seraient plus tôt favorables au modèle du pseudo second ordre. Il peut être déduit aussi que le processus gouvernant l'adsorption du Fe(II), Cd(II) et du Ni(II) sur la surface des LC serait une chimisorption qui impliquerait des forces et des échanges d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Cette hypothèse a été décrite par plusieurs auteurs

dans le cas d'une cinétique du pseudo-second ordre (Mohan *et al.*, 2006; Suhas *et al.*, 2007; Albadarin *et al.*, 2013).

**Tableau.IV.4.** Paramètres des deux modèles cinétiques étudiés.

Modèle	Paramètres	25 ppm			50 ppm			100 ppm		
		Fe(II)	Cd(II)	Ni(II)	Fe(II)	Cd(II)	Ni(II)	Fe(II)	Cd(II)	Ni(II)
Pseudo premier ordre	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0.0366	0.101	0.1128	0.029	0.051	0.066	0.025	0.043	0.0368
	$R^2$	0.969	0.989	0.890	0.969	0.990	0.988	0.989	0.990	0.886
Pseudo second ordre	$k_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0.21	1.05	2.99	0.13	0.16	0.58	0.1	0.08	0.43
	$R^2$	0.999	0.999	0.999	0.989	0.999	0.997	0.999	0.999	0.999

#### IV.6. Etude thermodynamique

Afin d'identifier la nature du processus de la biosorption des ions Fe(II), Cd(II) et Ni(II) sur la surface des LC (endothermique ou exothermique et spontanée), il est nécessaire de déterminer les différents paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre de Gibbs  $G^\circ$  ( $\text{J. mol}^{-1}$ ), la variation d'entropie  $S^\circ$  ( $\text{J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) et de l'enthalpie d'adsorption  $H^\circ$  ( $\text{kJ. mol}^{-1}$ ). Ces paramètres peuvent être calculés à partir des équations suivantes :

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \text{Ln}(k_d) \quad (\text{IV.8})$$

$$\text{Ln } k_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{IV.9})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (\text{IV.10})$$

Où : R est la constante des gaz parfaits ( $8,3145 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) ; T est la température (K) ;  $K_d$  ( $\text{Lg}^{-1}$ ) est la constante d'équilibre thermodynamique calculée à partir des pentes des isothermes d'adsorption  $Q_e = f(C_e)$  du Fer, Cadmium ainsi que du Nickel. Le **tableau IV.5** donne les résultats de calcul de ces paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Fe(II), Cd(II) et du Ni(II) sur les LC.

- Pour le Cd(II) on observe des valeurs négatives de  $G^\circ$  pour les différentes températures étudiées indiquant le caractère spontané du processus d'adsorption. L'augmentation des valeurs de  $G^\circ$  avec l'élévation de la température justifie l'adsorption favorable à haute température. Des résultats similaires ont été rapportés (AL-Othman et Naushad, 2012 ; Gonzalez *et al.*, 2005 ; Tazerouti et Amrani, 2010). La valeur positive de  $S^\circ$  indique le désordre élevé dans le système de solution d'interface solide /soluté pendant le processus d'adsorption. La valeur positive de  $H^\circ$  montre que l'adsorption est endothermique.

- En ce qui concerne le Nickel, les résultats sont l'inverse de ceux du Cd(II), le processus d'adsorption reste toujours spontané. La valeur négative de  $H^\circ$  désigne que l'adsorption du Ni(II) sur les LC est exothermique. Les valeurs de l'enthalpie de libre  $G^\circ$  sont négatives, ce qui indique la faisabilité et la spontanéité de l'adsorption. Ceci est en conformité avec les isothermes d'adsorption sur les LC à différentes températures.

**Tableau IV.5.** Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de Fe (II), Cd(II) et de Ni(II) sur le LC.

	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)			$S^\circ$ (KJ/mol)	$H^\circ$ (KJ/mol)
	283 K	298 K	313 K		
<b>Fe(II)</b>	-1.866	-1.461	-1.056	-0.027	-9.502
<b>Cd(II)</b>	-0.04	-1.84	-3.6	0.12	33.92
<b>Ni(II)</b>	-5.17	-4.35	-3.52	-0.055	-20.74

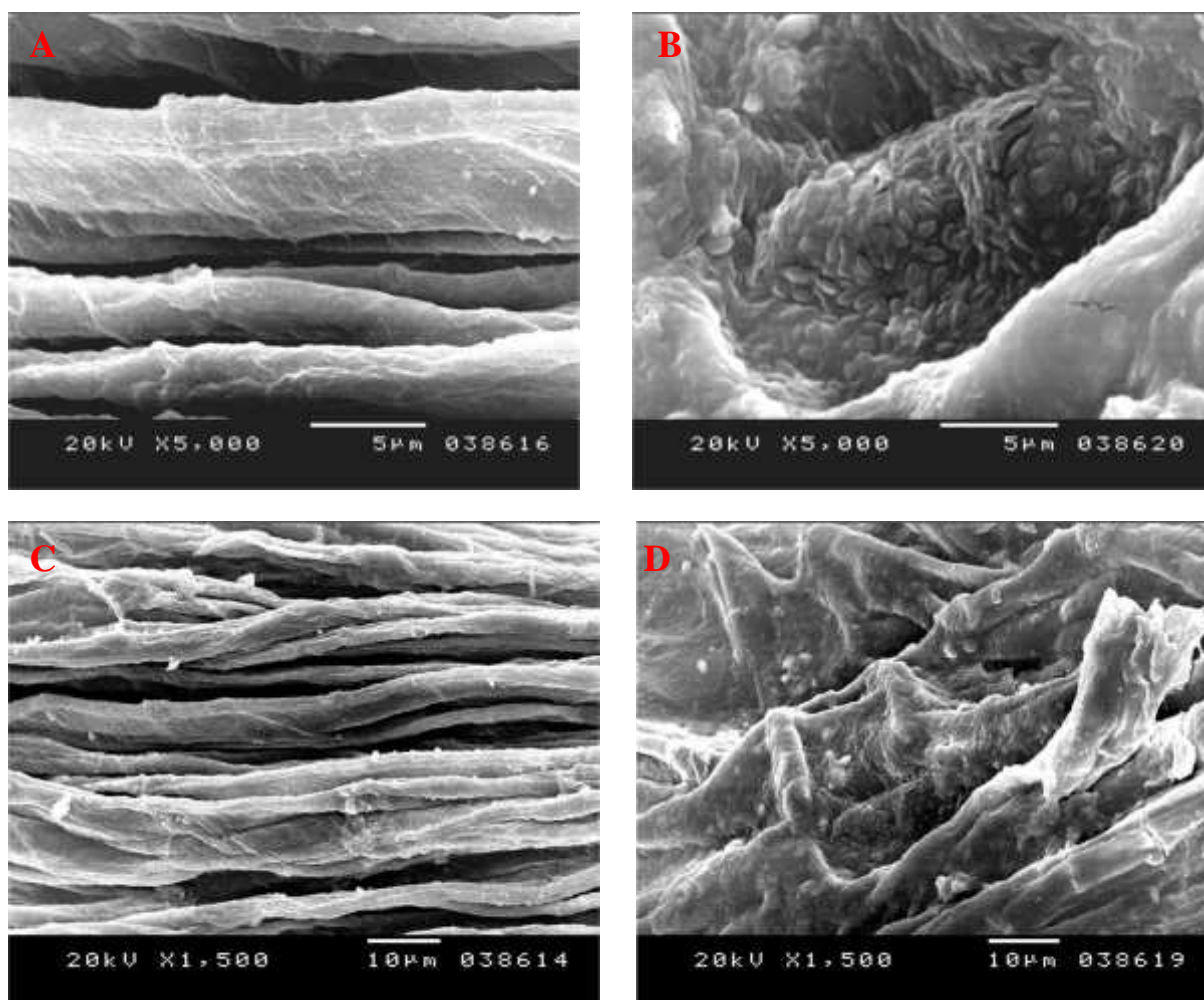
#### IV.7. Etude de l'adsorption de Ni(II) sur le LC immobilisé avec biomasse bactérienne

Dans le but de développer une autre technique alternative d'adsorption plus rapide, efficace et moins coûteuse, nous avons employé les procédés biologiques l'immobilisation par biomasse bactérienne. La modification a consisté à introduire la biomasse bactérienne dans le *Luffa Cylindrica* brut « LCB ». Dans le but d'améliorer l'efficacité et augmente les rendements de l'adsorption de Ni(II) sur le LC immobilisée par biomasse bactérienne « LCIBB », nous avons étudié plusieurs paramètres tels que: la résistance de

*Pseudomonas* SP-7N au Ni(II), la concentration minimale inhibitrice (CMI), l'adsorption de Ni(II) par cette biomasse et l'effet de la concentration initiale du Ni (II) en fonction du temps de contact.

#### IV.7.1. Analyse MEB de LC en cas d'immobilisation

L'analyse par la technique MEB a été effectuée sur LC brut, sous forme de disque et sur le LC immobilisé par *Pseudomonas* SP-7N dont les résultats obtenus sont présentés dans la **figure IV.19**.

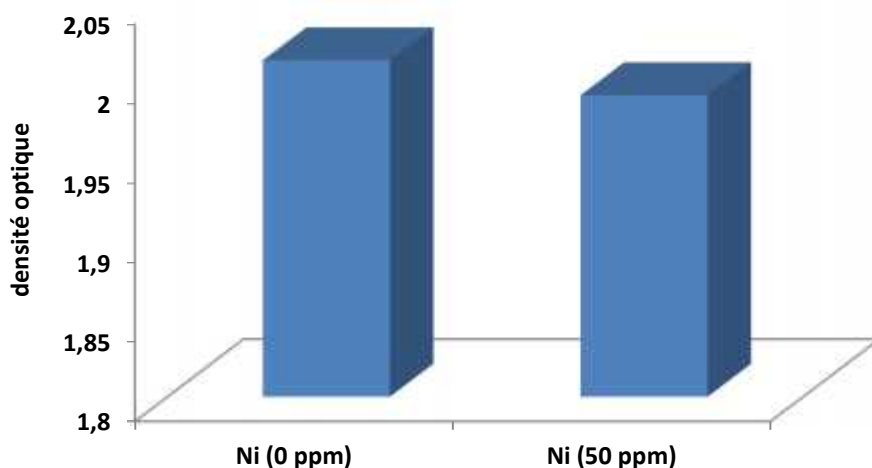


**Figure IV.19.** *Luffa Cylindrica* avant (A, C) et après (B, D) deux jours d'incubation avec *Pseudomonas* SP-7N dans le milieu LB. Observation à différents grossissements par la microscopie électronique à balayage.

Cette analyse par MEB (**figure IV.19**) révèle que même si les *Pseudomonas* SP-7N ont emballé hermétiquement la surface du LC, il y a toujours suffisamment des micro-canaux et des volumes vides pour la libre circulation du soluté en augmentant l'accessibilité des ions métalliques pour les sites de liaison sur la biomasse bactérienne, des résultats similaires ont été rapportés (Xiao-ming Li et al, 2008 , et Hamid Bou Saab, 2012).

#### IV.7.2. Evaluation de la résistance de *Pseudomonas* SP-7N au Ni(II)

Avant de réaliser un essai d'évaluation de la concentration minimale inhibitrice (CMI), nous avons effectué un essai d'adaptation des bactéries *Pseudomonas* SP-7N au Ni en utilisant deux concentrations 0 et 50 ppm. La **figure IV.20** indique la densité optique de cette bactérie dans deux situations : en absence et en présence du Ni(II) à une concentration de 50 ppm.



**Figure IV.20.** La capacité de bactérie d'éliminer le Ni(II).

Conditions opératoires : Temps de contact : 24h ; pH=6 ; volume de milieu de culture LB=10 mL+100  $\mu$ L de bactérie (*Pseudomonas* SP-7N) ; température d'incubation = 37 °C.

La **figure IV.20** montre que dans le cas de l'absence du Ni(II) la valeur de DO est de 2.012 et une valeur de DO de 1.99 pour une concentration du Ni(II) de 50 ppm d'où on peut déduire que le Nickel n'a révélé aucun effet significatif sur la croissance bactérienne.

### IV.7.3. Détermination de la concentration minimale inhibitrice (CMI)

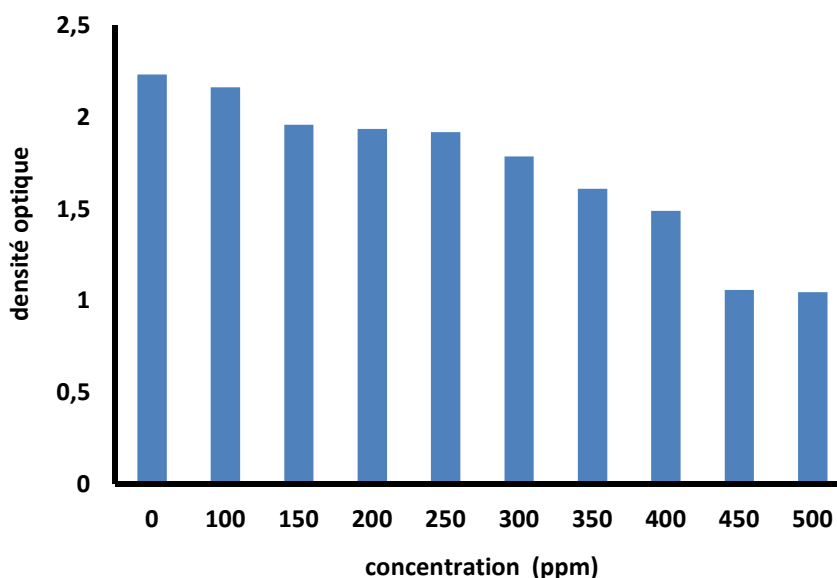
Le paramètre le plus souvent utilisé pour évaluer l'effet d'un inhibiteur est la CMI. Elle correspond à la concentration minimale d'inhibiteur à la quelle il n'est pas de croissance visible en 24H à l'œil nu. Le **tableau IV.6** présente le résultat du test effectué pour valoriser la concentration CMI.

**Tableau.IV.6.** Résultat du test de la concentration minimale inhibitrice (CMI)

Concentration de Nickel en ppm	Témoin	100	150	200	250	300	350	400	450	500
<i>Pseudomonas</i> SP-7N	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Ratledge et Dover, ont remarqué que les microorganismes en aérobiose synthétisent et sécrètent de substance pour la solubilisation d'ions ferriques, telle que les sidérophores (Ratledge et Dover., 2000). Hider et Kong, dans le cas d'adsorption du métal Fer, ont trouvé que la bactérie sécrète une substance appelée sidérophores. (Hider et Kong., 2010). Les sidérophores peuvent être libérés par les bactéries dans l'environnement tel que la rhizosphère ou les concentrations peuvent atteindre  $10^{-7}$  à  $10^{-8}$  M (Powell et al., 1980).

D'après les résultats du **tableau IV.6**, une turbidité visible à l'œil nu a été remarqué, pour l'ensemble des concentrations du Ni testés, cela est du probablement au sidérophore , comme c'est indiqué par les travaux antérieurs de (Ratledge et Dover., 2000, Hider et Kong., 2010). Les bactéries *Pseudomonas* SP-7N ont sécrété des sidérophores pour inhiber l'effet de Nickel d'où la capacité de cette souche de résistante au Nickel. La **figure IV.21** représente l'évaluation de la croissance bactérienne en fonction de la concentration du Ni.



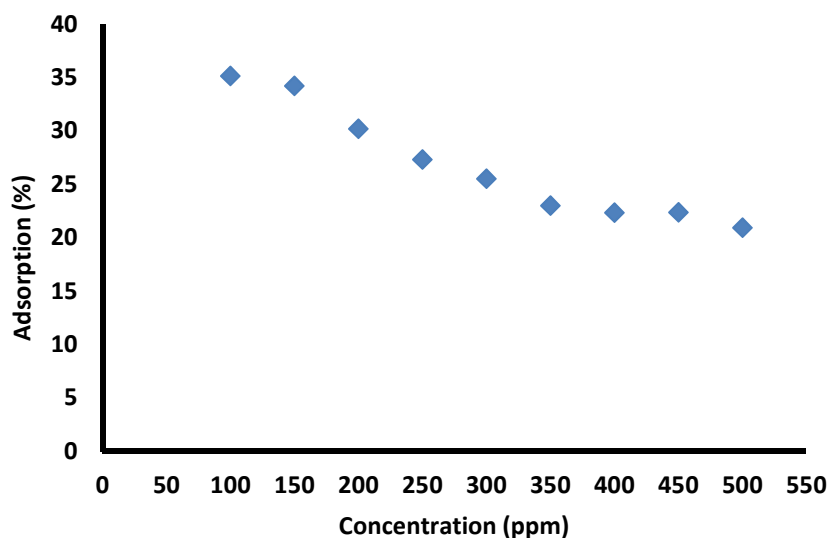
**Figure IV.21.** La DO en fonction de la concentration de bactérie.

Conditions opératoires : Temps de contact : 24h ; pH=6 ; volume de milieu de culture LB =10 mL+100  $\mu$ L de bactérie (*Pseudomonas* SP-7N) ; température d'incubation = 37 °C.

Cette **figure IV.21** indique une diminution de la D.O de la biomasse bactérienne en fonction de la concentration du Ni, nous avons remarqué qu'aux la concentration 0 à 100 ppm de Ni(II) il n'y a pas une diminution remarquable de DO par rapport au témoin, puis de 150 à 400 il y a une diminution graduée de la DO, alors qu'à partir de 450 ppm il y'a une nette diminution de DO allant jusqu' à 50%. La concentration bactérienne en fonctions de la concentration de Ni est nettement différenciée, malgré qu'il y n'ait pas une concentration minimale inhibitrice (CMI) jusqu'à 500 ppm. Cette situation est expliquée par le fait que la production de sidérophores en liant le métal dans le milieu extracellulaire, étant état de diminution la concentration en métaux libres est affectée par une diffusion remarquable dans la bactérie et ainsi sa toxicité (Hannauer et al, 2012).

#### IV.7.4. Evolution du taux d'adsorption de Ni(II) par *Pseudomonas* SP-7N

Dans cette partie nous nous intéresseront à l'influence directe de la biomasse bactérienne sur l'élimination du Ni. La **figure IV.22** présente l'évolution d'adsorption du Ni pour différentes concentrations dans des conditions opératoires fixés.

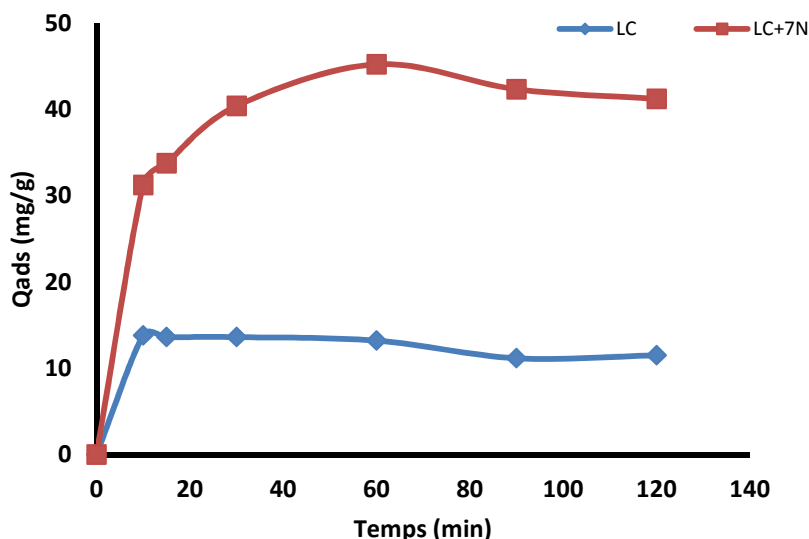


**Figure IV.22.** Taux de l'adsorption par la bactérie en fonction de la concentration du Ni. Conditions opératoires : Temps de contact : 24h ; pH=6 ; volume de milieu de culture LB =10 mL+100  $\mu$ L de bactérie (*Pseudomonas* SP-7N) ; température d'incubation = 37 °C.

A partir de la courbe de la **figure IV.22**, nous avons remarqué que le taux de réduction de la biomasse diminue quand la concentration du Ni augmente jusqu' au-delà de 200 ppm avec un taux d'adsorption aux alentours de 30% puis elle se stabilise à partir de 400 ppm avec un taux d'adsorption plus de 20%, ceci est attribuée à leur agrégation sous forme de grains en raison de leur interaction électrostatique ce qui réduit la surface d'adsorption d'une part et la distance intracellulaires entre le groupes réactifs d'autre part, selon l'étude faite par (de Rome & Gadd, 1987).

#### IV.7.5. Effet de la concentration initiale et du temps de contact

La cinétique de l'adsorption du Ni ont été étudiée pour une solution de 100 ppm de Ni sur LCB et LCIBB à pH optimale jusqu'à un temps de contact de 2h. La **figure IV.23** représente l'évolution de la quantité d'adsorption  $q_e$  (mg/g) en fonction du temps de contact.

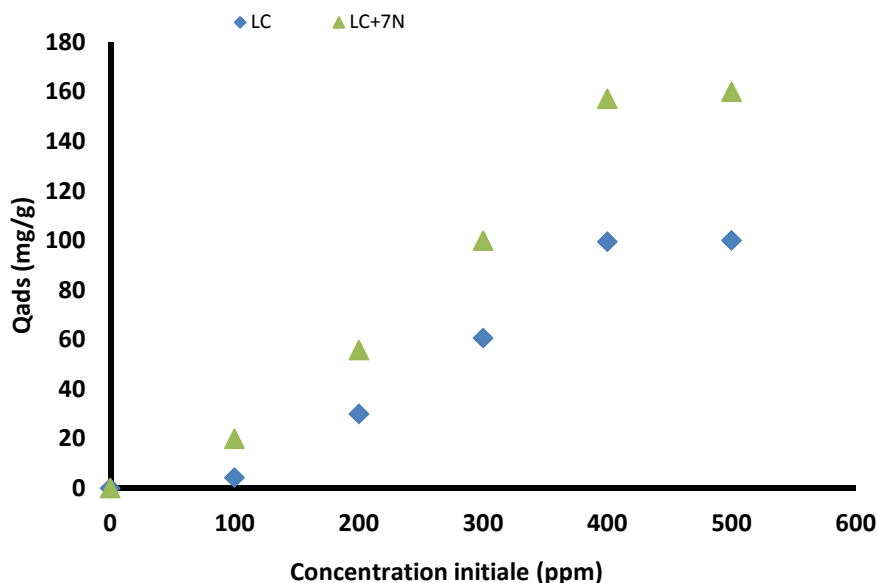


**Figure IV.23.** Effet du temps sur la capacité d'adsorption de LCB et LCIBB de Ni(II).

Conditions opératoires :  $[\text{Ni(II)}]_{\text{initiale}}=100$  ppm ; Temps de contact : 2h ; pH= 6

Une accumulation rapide du Ni a été observée pour le LCIBB, jusqu'à une quantité d'adsorption maximale de 45.25 mg/g dans les 30 premières minutes. L'équilibre a été atteint après 60 min de temps de contact, qui reflète la saturation des sites actifs de l'adsorbant. D'après l'allure de ce courbe (**figure IV.23**) ; on remarque que la LCB adsorbe le Ni beaucoup moins que LCIBB, ceci est probablement dû au double effet d'adsorption entre autre l'immobilisation par la biomasse utilisée au l'adsorbant comme c'est été indiqué par les travaux antérieurs ([Xiao-ming Li et al., 2008](#) ; [Mohammad Iqbal et al., 2007](#)).

Pour l'étude de l'adsorption en fonction de la concentration initiale, les expériences ont été effectuées à l'aide de différentes concentrations (100 à 500 ppm) de solutions Ni(II) dans les conditions optimales (pH optimale et un temps de contact déterminé précédemment, Les résultats ont été présentés sur la **figure IV.24**.



**Figure IV.24.** Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de Nickel.

Conditions opératoires :  $t=25^{\circ}$  ; Temps de contact : 3h ; pH= 6

L'allure des deux courbes (**figure IV.24**) montre que la capacité de l'adsorption de Ni(II) dans les deux cas augmente avec la croissance de la concentration initiale de l'ion métallique jusqu'à atteindre une valeur de saturation à environ 400 ppm pour une quantité d'adsorption maximale de 116.27 mg/g. Puis aucun changement significatif a été observé.

#### IV.7.6. Modélisation de l'adsorption en cas d'immobilisation

Dans cette partie du travail, on s'intéresse à connaître les modèles d'adsorption suivis dans le cas où on immobilise l'adsorbant par *Pseudomonas* SP-7N, les résultats ont permis de tracer le **figure IV.25 et 26** qui illustrent les progressions linéaires de l'équation de Langmuir et Freundlich représentant l'adsorption de Ni(II) par le LCB et LCIBB.

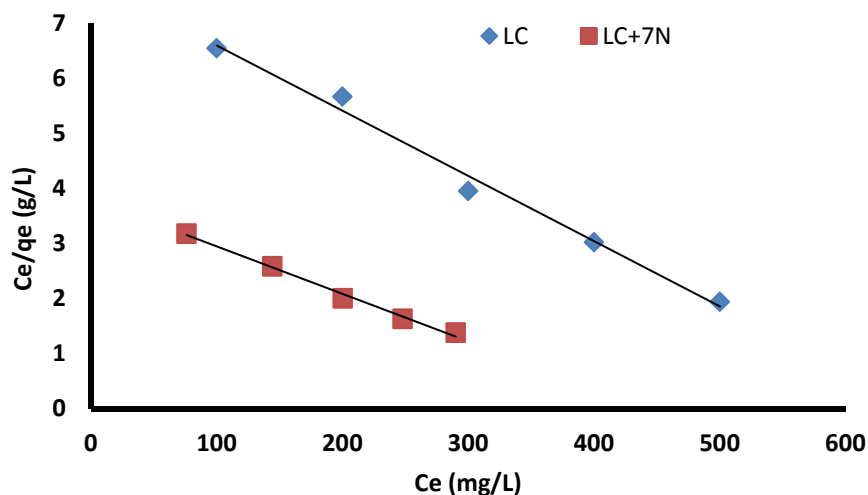


Figure IV.25. Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir de LCB et LCIBB.

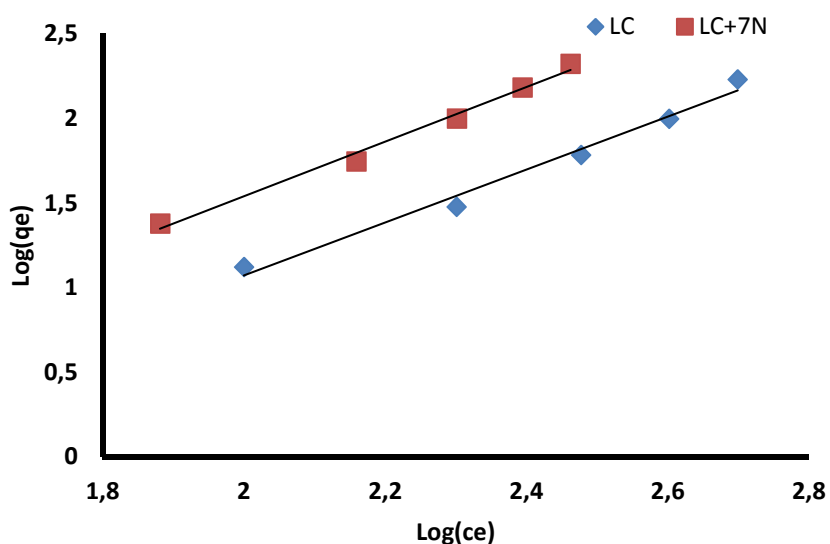


Figure IV.26. Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich de LCB et LCIBB.

A partir de ces régressions linéaires les constantes d'adsorption de l'équation de Langmuir et Freundlich et leurs coefficients de corrélation  $R^2$  sont calculées et représentées dans le **tableau IV.7**.

**Tableau.IV.7.** Les constantes de Langmuir et Freundlich et les coefficients de corrélation pour l'adsorption de Ni(II) sur le LCB et LCIBB.

Biosorbent	Langmuir			Freundlich		
	Q° (mg.g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>	1/n	K <sub>F</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
LCB	84.03	0.0015	0.989	1.564	0.127	0.983
LCIBB	116.27	0.0022	0.993	1.614	0.184	0.990

Le coefficient de corrélation  $R^2 = 0.989$  obtenue par LCB montre que le processus d'adsorption est mieux représenté par le modèle de Langmuir que par Freundlich. Qui a permis d'avoir une capacité maximale  $q_{\max} = 84.03$  mg/g. Pour le cas de l'adsorbant LCIBB, le coefficient de corrélation  $R^2 = 0.993$  montre de même que le processus d'adsorption est mieux représenté par le modèle de Langmuir avec une quantité maximale de  $q_{\max} = 116.27$  mg/g.

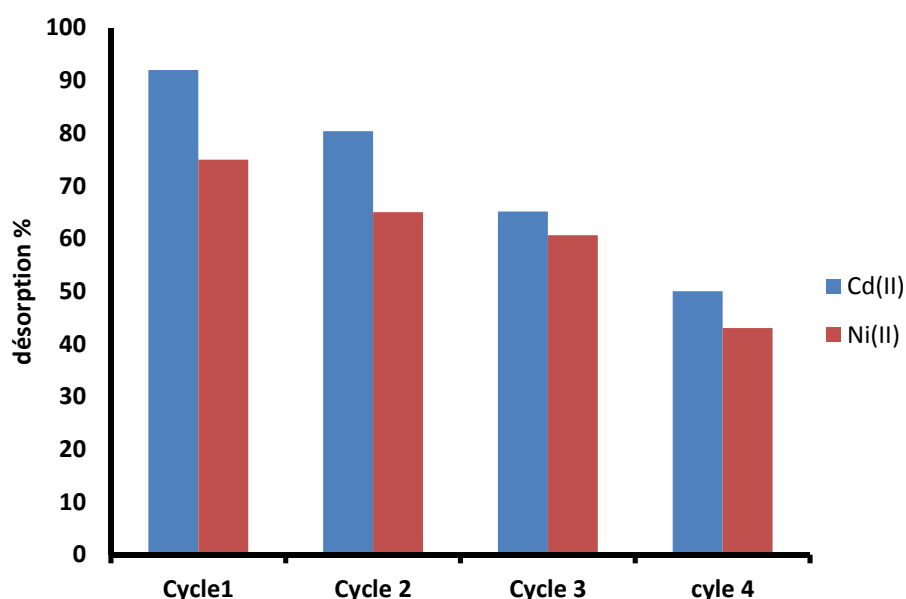
De ces résultats, il ressort que le modèle d'adsorption qui décrit mieux ce phénomène correspond au cas où  $R^2 = 0.993$  (la valeur maximale) qui est le modèle de Langmuir dans le cas du LCIBB avec une  $q_{\max} = 116.27$  mg/g, comparé

Les coefficients de régression de corrélation montrent que le processus de biosorption est mieux défini par Langmuir que par l'équation de Freundlich. L'ajustement de Langmuir est compatible avec une forte sorption de monocouche sur des spécifiques. Selon Langmuir isotherme, la capacité de saturation monocouche de LCB est 84.03 mg/L et pour LCIBB 116.27 mg/g. Des résultats similaires ont été rapportés ([Xiao-ming Li et al, 2008](#) ; [Muhammad Iqbal and R.G.J. Edyvean 2007](#)).

#### IV.8. Régénération de *Luffa Cylindrica*

La durée de vie de *Luffa Cylindrica* est un paramètre essentiel. Elle permet d'apprécier le nombre de cycle durant lesquels le biosorbant va adsorber de nouveaux. La diminution de capacité d'adsorption est également visible au fur et à mesure des cycles d'adsorption/désorption. La réversibilité de l'adsorption sur le *Luffa Cylindrica* ainsi que la

répétabilité des cycles ont été évaluées par plusieurs expériences comportant plusieurs cycles d'adsorption et de désorption dont les résultats sont présentés dans la **figure IV.27**.



**Figure IV.27.** Evaluation du pourcentage de désorption du Cadmium et Nickel.

Conditions opératoires :  $t=25^{\circ}$  ; Temps de contact : 4h ; pH du désorbant = 1.5, le désorbant=  $H_2SO_4$

Les résultats de la régénération de *Luffa Cylindrica* présentés dans la **figure IV.27** montrent que la capacité d'adsorption a été maintenue après 4 cycles d'adsorption-désorption, il est observé que l'efficacité de *LC* est toujours supérieure à 45 % pour les deux métaux, ce qui laisse supposer que le *LC* a une performance excellente de régénération, des résultats similaires ont été trouvés par (Bashardoost et al., (2010) et Akhtar, et al, (2003).

#### IV.9. Application aux eaux usées de la station de déshuilage de Hassi R'Mel

Au vu des analyses de l'eau de la station de déshuilage centre après traitement, on conclue que cette dernière ne répond pas à la norme nationale stipulée par le décret exécutif n° 06 - 141 du 19 avril 2006, qui précise les teneurs en polluants à ne pas dépasser pour les rejets des installations industrielles. En vu de faire une étude comparative avec les résultats d'adsorptions avec le charbon actif et afin de réduire cette pollution toxique dans les eaux usées et répondre à la norme en vigueur nous avons opté à l'utilisation d'un adsorbant local.

Depuis longtemps, le matériau le plus sollicité pour ce procédé est le charbon actif. Cependant, le charbon actif commercial possède quelques inconvénients majeurs comme le coût élevé à l'achat et à la régénération après saturation de l'adsorbant en polluant, ce qui a conduit les industriels et chercheurs à trouver d'autres alternatives autant efficaces que le charbon et moins coûteuses comme l'emploi de déchets naturels ou industriels. (S. Nouacer et al., 2015). Dans ce travail, On a utilisé la LC comme adsorbant afin d'évaluer le pouvoir d'adsorption vis-à-vis de ces trois métaux lourds. La LC présente les avantages suivants : (i) c'est un produit naturel, (ii) biodégradable, (iii) peu onéreux, (iv) non toxique (v) stable du point de vue mécanique et thermique, (vi) et réutilisable (Hamid BOU SAAB et al., 2011). Après l'analyse au laboratoire, on a trouvé l'existence des métaux lourds (Fe(II), Cd(II), Ni(II)) polluant les eaux usées de la station de déshuilage de Hassi R'Mel. L'adsorbant utilisé actuellement pour l'élimination de ces métaux au niveau de la station est le charbon actif. Dans le cadre de cette thèse, on a voulu faire une étude comparative entre le pouvoir adsorbant du charbon actif utilisé à Hassi R'mel et notre plante locale la *Luffa Cylindrica*. Les essais que nous avons faits dans les conditions optimales définies à température ambiante 25°C, ont aboutis aux résultats du **tableau IV.8**

**Tableau. IV.8.** Quantité d'adsorption ( $q_e$ ) relatifs aux deux adsorbants.

	$q_e$ (mg/g)		
	Fe(II)	Cd(II)	Ni(II)
LC	7.87	7.29	4.65
Charbon actif	3.35	2.79	2.13

Au regard de ces résultats (**tableau IV.8**) et dans les conditions optimales, le LC, a montré une efficacité plus intéressante que celle du charbon actif utilisé dans la station pour une concentration de 100 ppm.

Concernant le Fer qui pose assez de problème au niveau de la station, citons entre autre le problème de la salinité et le problème de corrosion des installations. L'utilisation de LC comme adsorbant a permis une élimination très importante 7.87mg/g au lieu de 3.35mg/g

ce qui laisse à dire que le phénomène de corrosion sera par la suite largement diminué à l'échelle de la station des résultats similaires ont été trouvés par (Boukrah Hafida et al, 2008) ce qui est un résultat très encourageant.

Parmi les polluants largement recherchés en raison de leurs toxicités avérées, on a les métaux lourds qui sont étudiés lors de cette étude le Cadmium et le Nickel. Les résultats de différents essais (**tableau IV.8**) ont montré que l'adsorption de LC présente un pouvoir d'adsorption 7.29 mg/g pour le Cd et 4.65 mg/g pour le Ni plus grand que celui du charbon actif utilisé 2.79 mg/g pour le Cd et 2.13 mg/g pour le Ni dans la station de déshuilage de Hassi R'Mel. Ce qui nous laisse dire que la pollution induite par le Ni et Cd dans les eaux usées de Hassi R'Mel pouvant être traités par l'adsorption sur notre biosorbant naturel LC. De cette façon, on peut réduire cette pollution toxique dans les eaux usées de la zone de Hassi R'Mel. Cette comparaison indique le fort potentiel d'adsorption de LC pour l'élimination de métaux lourds des eaux usées.

#### IV.10. Conclusion

La caractérisation de LC a montré que le matériau pourrait être utilisé en adsorption en raison essentiellement de sa texture ligno-cellulosique et les fonctions superficielles tapissant sa surface. Les essais d'adsorption du Fe(II), Cd(II) et Ni(II) en batch, ont confirmé la possibilité d'employer le LC pour une application en traitement des eaux éventuellement pour une élimination métallique. A cet effet, différentes influences ont été étudiées pour l'optimisation de l'adsorption à savoir le pH, la température du milieu, la quantité d'adsorbant, la concentration initiale du métal etc...Globalement pour les trois métaux étudiés, l'optimum d'adsorption est obtenu en 1h de temps d'équilibre ou temps de contact adsorbant/adsorbant, à pH 6, pour une masse 1.5 g de LC. Les différents résultats de caractérisation et d'adsorption, suggèrent que l'adsorption des métaux étudiés est plutôt surfacique sur les oxydes de surface trouvée. Les résultats expérimentaux ont été testés par l'application des modèles connus de Langmuir et Freundlich est au vu des isothermes linéarisées et leurs constantes, ont permis de déduire que le modèle le plus adapté est celui de Freundlich pour le Cd(II) et Ni(II) et Langmuir pour le Fe(II). L'étude cinétique modélisée par Langmuir –Hinshelwood et McKay, a montré au vu des coefficients de corrélation des

courbes linéaires, que l'adsorption des métaux étudiés est du pseudo-second ordre. L'étude thermodynamique entamée, elle nous a permis de montrer que l'adsorption est endothermique pour le Cd(II) et exothermique pour le Ni(II) et Fe(II).

Dans une deuxième partie consacrée à l'étude de l'adsorption de l'ion Ni(II) sur la *Luffa Cylindrica* immobilisé, on a effectué des essais réalisés d'adsorption des ions Ni(II) sur la biomasse bactérienne *pseudomonas* SP-7N d'une solution aqueuse, Les résultats trouvés, ont montré que la biomasse bactérienne *pseudomonas* SP-7N pourrait être utilisée comme un biosorbant efficace pour l'élimination des ions de Ni(II) des solutions aqueuses.

Les expériences d'adsorption du Fe, Cd et Ni dans les eaux usées de Hassi R'mel, ont montré que le rendement d'adsorption sur la *Luffa Cylindrica* est plus intéressant que celui du charbon actif.

## Références bibliographiques

**Albadarin Ahmad B.**, Al-Muhtaseb Ala'a H., Al-laqtah Nasir A., Walker Gavin M., Allen Stephen J., Ahmad Mohammad N.M. (2011). Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts. *Chemical Engineering Journal* 169, 20–30.

**Albadarin Ahmad B.**, Mangwandi, C, Gavin, M.W., Stephen, J. Allen, Mohammad N.M., Ahmad, Khraisheh., M. (2013). Influence of solution chemistry on Cr(VI) reduction and complexation onto date-pits/tea-waste biomaterials Influence of solution chemistry on Cr(VI) reduction and complexation onto date-pits/tea-waste biomaterials. *J. Environ. Manage.* 114, 190-201.

**Al-Othman Z.A.**, Ali.R., Naushad, Mu. (2012). Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Chem. Eng. J.* 184, 238–247.

**Araújo B.R.**, Reis, J.O.M., Rezende, E.I.P., Mangrich A.S., Wisniewski, A., Jr., Dick, D.P., Romão, L.P.C. (2013). Application of termite nest for adsorption of Cr(VI) *J. Environ. Manage.* 129, 216-223.

**Arica M.Y.**, Bayramoglu, G., (2005). Cr (VI) biosorption from aqueous solutions using free and immobilized biomass of *Lentinussajor-caju*: preparation and kinetic characterization. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 253, 203-211

**Akhtar N., Iqbal J. and Iqbal M.**, Microalgal-Luffa sponge immobilized disc: a new efficient biosorbent for the removal of Ni(II) from aqueous solution. *Letters in Applied Microbiology*, 37 (2003) 149-153.

**Baskaralingam P.**, Pulikesi M., Elango D., Ramamurthi V., Sivanesan S. (2006) Adsorption of acid dye onto organobentonite, *J. Hazard. Mater.*, 128, 138-144.

**Bashardoost, Rosa; Vahabzadeh, Farzaneh,** Sorption Performance of Live and HeatInactivated Loofa-Immobilized *Phanerochaete Chrysosporium* in Mercury Removal from Aqueous Solution, *Iranian Journal of Chemistry & Chemical. Engineering*, 29(4), (2010).

**Batista A. P. S.**, Romão, L. P. C., Arguelho, M. L. P. M., Garcia, C. A. B., Alves, J. P. H., Passos, E. A. (2009). Biosorption of Cr (III) using in natura and chemically treated tropical peats. *J. Hazard. Mater.* 163, 517–523.

**Bidyut S.**, Chris O. (2010). Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. *Coordination Chemistry Reviews.* 254: 2959–2972.

- BOULKRAH Hafida.**, «Contribution aux traitements des effluents complexes». Thèse de Magister de l'université de SKIKDA, Algérie, (2008).
- Cerqueira S.C.A.**, Lucas, S.C.O., Fraga, L.E., Simões, R.L., Hammer, P., Lead, J.R., Magoni, A.P., Mangrich, A.S. (2012). Spectroscopic characterization of the reduction and removal of chromium (VI) by tropical peat and humin. *Fuel* 91(1), 141 -146.
- Cherifi H.**, «Contribution aux traitements des effluents complexes». Thèse de Doctorat de l'USTHB, Algérie, (2010).
- Dakiki M.**, Khamis, M., Menassera, A., Merab, M. (2002). Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Adv. Environ. Res.* 6, 533- 540.
- De Rome, L.** and Gadd, G.M. (1987) Copper adsorption by *Rhizopus arrhizus*, *Cladosporium resinae* and *Penicillium italicum*. *Applied Microbiology and Biotechnology* 26, 84–90.
- Elliot H.A.**, Huang C.P. (1981). Adsorption characteristics of some Cu (II) complexes on aluminosilicates, *Water Res.* 15, 849–855.
- Febrianto J.**, Ismadji, S., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Indraswati, J.Y.N. (2009). Equilibrium and kinetic studies on adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *J. Hazard. Mater.* 162, 616-645.
- Feng Ning-chuan**, Guo Xue-yi, Liang Sha. (2010). Enhanced Cu(II) adsorption by orange peel modified with sodium hydroxide, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 20, 146-152.
- Gonzalez –Romero J.**, Videa -Peralta. J.R., Rodriguez, E., Ramirez, S.L., Gardearresdey, J.L. (2005). Determination of thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorption from aqueous solution onto *Agave lechuguilla* biomass, *J. Chem. Thermodyn.* 37, 343–347.
- Gupta V. K.**, Pathania, D., Sharma, S., Agarwal, S., Sin, P. (2013). Remediation of noxious chromium (VI) utilizing acrylic acid grafted lignocellulosic adsorbent. *J. Mol. Liq.* 177, 343–352.
- Hazourli S.**, Bonnacaze, G., and Astruc, M. (1994). Influence de divers traitements sur les groupements oxygénés superficiels et le potentiel d'un charbon actif en grains. *Carbon* 32 (3), 523– 535.
- Hazourli S.**, Bonnacaze, G., Potin-Gautier, M. (1996). Adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains Partie II: Influence de paramètres physico-chimiques. *Environ. Technol.* 1285-1295.

- Ho Y.S,** Mckay G. (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Wat. Res.* 34(3), 735-742.
- Hider, RC.** Kong, X. **2010**. Chemistry and biology of siderophores. *Natural Product Reports*, 27: P637-657.
- Hannauer,** M. Braud, A. Hoegy, F. Ronot, P. Boos, A. Schalk, IJ. **2012**. The PvdRTompQ efflux pump controls the metal selectivity of the iron uptake pathway mediated by the siderophore pyoverdine in *Pseudomonas aeruginosa*. *Environmental Microbiology*, 14: P1696- 1708.
- Hanini S.,** Bouaziz N., Henini G., Marechal J., Mortha G., Renaud F, Elaboration et caractérisation d'un nouveau matériau composite à partir de la *Luffa Cylindrica*, First International Conference on Materials Science and Engineering. ICMSE-1, 5-7 May (**2003**), Tunis.
- Hamid BOU SAAB.,** «Bioconversion éco-compatible de triterpénoïdes par des bactéries immobilisées sur *Luffa cylindrica*». Thèse de Doctorat de l'UHA, France, (**2011**).
- Jamil R.** Memon, Saima Q. Memon, Muhammad I. Bhangar and Muhammad Y. Khuhawar. (**2008**). Banana Peel: A Green and Economical Sorbent for Cr (III) Removal, *Pak. J. Anal. Environ. Chem.* 9(1) 20 – 25.
- Khormaei M.,** Nasernejed B., Edrisi M., Eslamzadeh T. (**2007**). Copper bio sorption from aqueous solution by Sour orange residu. . *Hazard. Mater.* 149, 269 –274.
- Klemm D.,** Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W. (**1998**). *Comprehensive Cellulose Chemistry Fundamentals and Analytical Methods*, v.1.
- K. ARUN,** BHATTCHRYA et C. VENKOBCHR 'Removal of Cadmium (II) by low cost adsorbents' *Environment Engineerig*, Vol. 110, N°1 February, **1984**.
- K.Anoop Krishnan,** T.S.Anirudhan Removal of Cadmium(II) from aqueous solutions b steam-actived sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith : kinetics and equilibrium studies' department of chemistry, university of Kerala, *Water SA*, 29(2) **2003**
- Laidani Y.,** Hanini S., Mortha G., Henini G., Study of a Fibrous Annual Plant : *Luffa Cylindrica* of Paper Application Part I : Characterization of the vegetal. *Iranian Journal of chemistry & Chemical engineering* Vol. 32, 4 (**2012**) 119-129.
- Mohan D.,** Pittmann Jr., C.U., 2006. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *J. Hazard. Mater.*B137, 762-811.

- Muhammad IQBAL** AND R.G.J. EDYVEAN., (2007). ABILITY OF LOOFA SPONGE-IMMOBILIZED FUNGAL BIOMASS TO REMOVE LEAD IONS FROM AQUEOUS SOLUTION. *Pak. J. Bot.*, 39(1), 231-238.
- Ning-chuan F.**, Xue-yi1 G. (2012). Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22 , 1224–1231
- Norton L.**, Baskaran K., McKenzie T. (2004) Biosorption of zinc from aqueous solutions using biosolids, *Adv. Environ. Res.* 8, 629–635. Nunes E., Quilho, T., Pereira, H. (1996). Anatomy and chemical composition of *Pinus pinaster* bark. *IAWA J.* 17 (2), 141 –149.
- Ozer A.**, Ozer D. (2004). The adsorption of copper (II) ions onto dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters », *Process Biochem.* 39, 2183 –2191.
- Park D.**, Yun, Y.S., Yim, K.H., Park, J.M. (2006). Effect of Ni(II) on the reduction of Cr(VI) by *Ecklonia* biomass. *Biores. Technol.* 97, 1592.
- Perez-Marin A.B.**, Meseguer Zapata V., Ortuno J.F., Aguilar M., Saez J., Lorens M. (2007). Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *J. Hazard. Mater.* B139, 122–131.
- Powell, PE.** Cline, GR. Reid, CPP. Szaniszlo, PJ. 1980. Occurrence of hydroxamate siderophore iron chelators in soils. *Nature*, 287: P833-834.
- Ratledge, C.** Dover, L.G. 2000. Iron metabolism in pathogenic bacteria. *Annu. Rev. Microbio.*, 54: P881–941.
- Shi L.**, Zhang, X., Chen, Z. (2011). Removal of chromium(VI) from wastewater using bentonitesupported nanoscale zero-valent iron. *Water Research.* 45,886–892.
- Srihari V.**, Das Ashutosh. (2008). The kinetic and thermodynamic studies of phenol-sorption onto three agro-based carbons. *Desalination* 225, 220–234
- Suhas P.J.**, Carrott M.M. et Ribeiro C. (2007). Lignin from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Biores. Technol.* 98, 2301 -2312.
- Sana NOUACER.**, «Application des tiges de dattes dans l’adsorption de métaux toxiques de l’eau». Thèse de Doctorat de l’UBMA, Algérie, (2015).

- Taha M.**, Wu, Y., Wang, H., Li, F. (2012). Preparation and application of functionalized cellulose acetate/silica composite nanofibrous membrane via electrospinning for Cr(VI) ion removal from aqueous solution. *J. Environ. Manage.* 112, 10-16.
- Tazerouti N.**, et Amrani, M. (2010). Adsorption du Cr (VI) sur la lignine activée. *Rev. Sci. Eau /Journal of Water Science.* 23(3), 233-245
- Tewari N.**, P. Vasudevan et B. Guha (2005). Study on biosorption of Cr(VI) by *Mucorhiemalis*. *Biochem. Eng. J.* 23, 185-192.
- T.K.Budinova**, K.M. Gergova, N.V Petrova et V.N. Minkova Removal of metal ion from aqueous solution by activated carbons obtained from different raw materials' *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 60, 177-182, 1994.
- Trinh D.T. and Crotogino R H.**, «Sodium Equilibrium in kraft pulp washing», *Journal of Pulp and Paper Sciences*, 13 (3) (1987) 93-98.
- Ucun H.**, Bayhan, Y.K., Kaya, Y., Cakici, A., et ALGUR .O.F. (2002). Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinussylvestris*. *Biores. Technol.* 85, 155-158.
- Xiao-ming Li** , De-xiang Liao, Xue-qin Xu, Qi Yang, Guang-ming Zeng, Wei Zheng, Liang Guo., (2008). Kinetic studies for the biosorption of lead and copper ions by *Penicillium simplicissimum* immobilized within loofa sponge. *J. Hazard Mater.*, 159, 610–615.
- Ying-Shuian S.**, Shan-Li, W., Yu-Min, T., Ya-Yi, Y., Wen-Hui, K. (2012). Removal of hexavalent Cr by coconut coir and derived chars – The effect of surface functionality. *Biores Technol.* 104, 165- 172.
- Zhu Bo**, Tongxiang Fan, Di Zhang. (2008) Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw. *J. Hazard. Mater.* 153, 300–308.

# *Conclusion Générale*

L'objectif de ce travail est de valoriser un matériau lignocellulosique en l'occurrence le *Luffa Cylindrica* (LC) local, considéré comme une plante naturelle abondante, a été atteint. Dans ce contexte la caractérisation physico-chimique de la surface du matériau prédit son emploi en adsorption a été faite ainsi que l'influence de différents paramètres sur le phénomène d'adsorption et une étude de la faisabilité d'utilisation de ce biosorbant comme un concurrent au charbon actif employé fréquemment en traitement des eaux. Pour justifier l'emploi de LC en traitement des eaux, il a été testé le LC brut en traitement par adsorption en mode batch pour fixer de Fe(II), de Cd(II) et Ni(II) qui sont des métaux lourds reconnus par leurs toxicités et les risques sanitaires souvent irréversibles qui en découlent sur la flore et la faune y compris l'homme.

Les résultats de cette étude ont aboutis aux conclusions suivantes :

- ❖ La mesure du point charge zéro ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) par les analyses thermiques différentielles du *Luffa Cylindrica* a été trouvé dans les alentours d'un pH de 7,3.
- ❖ Le spectre IR conforte la présence des sites actifs de surface.
- ❖ L'analyse par MEB a montré que la surface est hétérogène, irrégulière et poreuse.
- ❖ La technique DRX a révélé que le LC présenté une phase cristalline.
- ❖ Les analyses par MO ont montré la présence d'un squelette et un faisceau fibreux ligneux.
- ❖ Nous avons trouvé qu'avec une concentration de 100 mg/l; une température de 25°C; granulométrie inférieur à 0.06 mm, une vitesse d'agitation de 300tr/min, un rapport de 1.5g d'adsorbant LC, 100 ml de la solution métallique et un pH de 6, la quantité de adsorption atteint le 4.5 mg/g pour le Fer, 7.29 mg/g pour le Cadmium et 7.87 pour le Nickel.
- ❖ Cependant, la force ionique réduirait ce taux ; nos essais réalisés en milieu NaCl ont montré que l'efficacité de l'adsorption des trois métaux a eu une réduction négligeable.
- ❖ La modélisation ainsi que les données thermodynamiques ont montré que l'adsorption des métaux considérés se fait en multicouches selon l'isotherme de Freundlich pour le Ni(II) et Cd(II) et selon l'isotherme de Langmuir pour le Fe(II).

- ❖ Le processus de l'adsorption est endothermique pour le Fe(II) et Cd(II) et exothermique pour le Ni(II).
- ❖ La cinétique d'adsorption est du type pseudo-second ordre.
- ❖ Les essais réalisés sur les ions Ni (II) sur la biomasse bactérienne *pseudomonas* SP-7N d'une solution aqueuse, ont montré que cette biomasse pourrait être utilisée comme un biosorbent efficace pour l'élimination de ces ions.
- ❖ Il est important de signaler à la fin de cette étude que l'exploitation de ce genre de matériaux est très intéressante du point de vue économique dans la dépollution des eaux métalliques.
- ❖ En conclusion, Les expériences d'adsorption du Fe, Cd et Ni dans les eaux usées de Hassi R'mel, ont montré que le rendement d'adsorption sur le *Luffa Cylindrica* est plus intéressant que celui du charbon actif.

En perspective, nous projetons à améliorer les performances de ce matériau par activation thermique ou chimique, et faire l'étude par l'immobilisation en utilisant d'autre biomasse bactérienne afin d'avoir une meilleure activation des sites optionnels.

## Résumé

L'objectif de cette étude est de valoriser le *Luffa Cylindrica* (LC) qui est un matériau ligno-cellulosique local considérées comme une plante naturelle abondant et non utilisée jusqu'à ce jour. La caractérisation physico-chimique et de surface du matériau prédit son emploi en adsorption, concurrençant ainsi le charbon actif employé fréquemment en traitement des eaux. Les résultats des essais d'adsorption batch du Fer Fe(II), Cadmium Cd(II) et Nickel Ni(II) sur LC utilisé brute, ont confirmé l'aptitude de ce matériau à adsorber ces métaux. Les résultats d'optimisation de l'adsorption de ces métaux, ont montré qu'à température ambiante (25°C), à un pH 6, à une masse de 1.5 g de (LC), suffisaient à réduire la concentration initiale en métal (100 ppm) avec un taux considérable de l'ordre de 90%. Cependant, la force ionique réduirait ce taux ; nos essais réalisés en milieu NaCl ont montré que l'efficacité de l'adsorption des trois métaux a eu une réduction négligeable. La modélisation ainsi que les données thermodynamiques ont montré que l'adsorption des métaux considérés se fait en multicouches selon l'isotherme de Freundlich, endothermique pour le Cd(II) et exothermique pour le Ni(II) et Fer (II). La cinétique d'adsorption est du type pseudo-second ordre. La rapidité et la réutilisabilité d'adsorption/désorption (4 cycles pour Cd(II) et le Ni(II)) a mis en relief la performance de ce type de traitement. Les résultats comparatifs de l'adsorption du Ni(II) sur le *Luffa Cylindrica* immobilisé avec la biomasse bactérienne (LCIBB) montrent que la biomasse de *pseudomonas* SP-7N pourrait être utilisée comme un biosorbent efficace pour l'élimination des ions de Nickel des solutions aqueuses.

**Mots clés :** Adsorption, *Luffa Cylindrica*, Métaux lourds, biomasse bactérienne.



## **Abstract**

The objective of this study is to value *Luffa Cylindrica* (LC) which is a local ligno-cellulosic material considered as an abundant and unused natural plant to date. The physicochemical and surface characterization of the material predicts its use in adsorption, thus competing with the activated carbon frequently used in water treatment. The results of the batch adsorption tests of iron Fe (II), cadmium Cd (II) and nickel Ni (II) on crude LC have confirmed the ability of this material to adsorb these metals. The results of optimization of the adsorption of these metals showed that at room temperature (25 °C.), a pH 6, a mass of 1.5 g (LC), it was sufficient to reduce the initial concentration of metal (100 ppm) with a considerable rate of about 90%. However, the ionic strength would reduce this rate; our tests carried out in NaCl medium showed that the efficiency of the adsorption of the three metals had a negligible reduction. Modeling as well as thermodynamic data have shown that the adsorption of the metals under consideration is carried out in multilayers according to the Freundlich isotherm, endothermic for Cd (II) and exothermic for Ni (II) and Fe (II). The adsorption kinetics is of the pseudo-second order type. The rapidity and reputation of adsorption / desorption (4 cycles for Cd (II) and Ni (II)) highlighted the performance of this type of treatment. The comparative results of the adsorption of Ni (II) on *Luffa Cylindrica* immobilized with bacterial biomass (LCIBB) show that the biomass of *pseudomonas SP-7N* could be used as an effective biosorbent for the removal of nickel ions from aqueous solutions.

**Keywords:** Adsorption, *Luffa Cylindrica*, Heavy metals, bacterial biomass.

## Zusammenfassung

Der Zweck dieser Studie ist, *Luffa Cylindrica* (LC) zu bewerten, das ein lokales lignocellulosic Material ist, das als reichliche und unbenutzte natürliche Anlage bis jetzt betrachtet wird. Die physikalisch-chemische und Oberflächencharakterisierung des Materials sagt seine Verwendung in der Adsorption voraus und konkurriert damit mit der Aktivkohle, die häufig in der Wasserbehandlung verwendet wird. Die Ergebnisse der Batch-Adsorptionstests von Eisen-Fe (II), Cadmium-Cd (II) und Nickel-Ni (II) auf rohem LC haben die Fähigkeit dieses Materials, diese Metalle zu adsorbieren, bestätigt. Die Ergebnisse der Optimierung der Adsorption dieser Metalle zeigten, dass es bei Raumtemperatur (25 ° C), einem pH-Wert von 6, einer Masse von 1,5 g (LC) ausreichend war, die Anfangskonzentration des Metalls (100 ppm) mit zu reduzieren Eine beträchtliche Rate von etwa 90%. Jedoch würde die Ionenstärke diese Rate verringern, zeigten unsere Tests in NaCl-Medium, dass der Wirkungsgrad der Adsorption der drei Metalle eine vernachlässigbare Reduktion aufwies. Modellierung sowie thermodynamische Daten haben gezeigt, dass die Adsorption der betrachteten Metalle nach der Freundlich-Isotherme, für Cd (II) endotherm und für Ni (II) und Fe (II) exotherm erfolgt. Die Adsorptionskinetiken sind vom pseudo-zweiten Ordnungstyp. Die Schnelligkeit und Reputation der Adsorption / Desorption (4 Zyklen für Cd (II) und Ni (II)) zeigte die Leistungsfähigkeit dieser Art der Behandlung. Die Vergleichsergebnisse der Adsorption von Ni (II) an mit Bakterienbiomasse (LCIBB) immobilisiertem *Luffa Cylindrica* zeigen, dass die Biomasse von *Pseudomonas* SP-7N als wirksames Biosorbens für die Entfernung von Nickelionen aus wässrigen Lösungen verwendet werden könnte.

**Schlüsselwörter:** Adsorption, *Luffa Cylindrica*, Schwermetalle, Bakterien-Biomasse

ذي هو عبارة عن نبتة محلية طبيعية متوفرة وغير مستعملة لحد الان تثمينها واستعمالها في مجالات اخرى كمنبع مجاني . الهدف من هذه الأطروحة هو تثمين واستخدام لإزالة أيونات الحديد الكادميوم و النيكل من المياه. كخطوة اولى، درسنا الفيزيوكيميائية لهذه المادة الخام بعدة طرق. النتائج بصورة عامة تبين ان هذا المركب الطبيعي غني بالوظائف السطحية، ذو حبيبات غير متجانسة ويحتوي على نسبة منخفضة من المعادن الثقيلة مما يسمح باستخدامه في معالجة المياه. فيما يتعلق بتطبيق هذا المركب الخام، تطرقنا إلى محورين رئيسيين.

#### الحديد و الكادميوم و النيكل

الماء بتطبيق نظام Batch بعض العوامل المؤثرة على فعالية الإزالة. أظهرت النتائج أن إزالة الحديد و الكادميوم و النيكل الماء سريعة جدا حيث يتم التوصل إلى التوازن بعد 5 10 . قدرة الامتزاز القصوى لهذا المركب هي نحو 4.5 لحديد الثنائي 7.29 الكادميوم الثنائي 7.87 / لنيكل .

#### نيكل

وقد خصص التطبيق الثاني لاستخدام هذا الـ

وف المثبت عليه كتلة حيوية . درسنا بعض العوامل المؤثرة. عموما، أظهرت النتائج ان بالكتلة الحيوية يمكن استخدامه كمادة طبيعية ممتصة فعالة لازالة ايوانات النيكل الثنائ الطبيعي.

عادن الثقيلة الكتلة الحيوية.

الكلمات المفتاحية: المعادن الثقيلة،