

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTÈRE D E L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITÉ AMAR TELIDJI – LAGHOUAT**  
**FACULTÉ DE TECHNOLOGIE**  
**Département de Génie des Procédés**



**THÈSE DE DOCTORAT EN SCIENCES**

**Spécialité : Chimie**

Soutenu publiquement, le **23/10/2021**

Par : **BOUZIDI Aïcha**

**Thème :**

**Valorisation de la *Luffa Cylindrica* locale  
dans la dépollution des eaux**

*Soutenu publiquement devant le jury composé de :*

<b>Pr. BENALIA</b>	Mokhtar	Professeur	Université de Laghouat	Président
<b>Dr. DJEDID</b>	Mebrouk	MCA	Université de Laghouat	Directeur de thèse
<b>Dr. AD</b>	Chifaa	MCA	Université de Laghouat	Co-Directrice de thèse
<b>Pr. CHABIRA</b>	Salem Fouad	Professeur	Université de Laghouat	Examineur
<b>Dr. LAIDANI</b>	Ykhlef	MCA	Université de Chlef	Examineur
<b>Pr. HENINI</b>	Ghania	Professeur	Université de Chlef	Examinatrice
<b>Pr. BOUZIANI</b>	Tayeb	Professeur	Université de Laghouat	Invité

**Année universitaire 2020/2021**

# Dédicaces

*A La mémoire de mon père,*

*A ma chère mère qui a toujours crue en moi, que Dieu la protège,*

*A mon époux Abdelkader,*

*A mes chers petits princes*

*Mohamed Siradj, Ali Haydar, Abdelmoumen*

*A ma petite princesse Fatima Zahra.*

*A mes chers frères et sœurs.*

*A tous ceux et celles qui me sont chers.*

*Bouzidi Aïcha*

## **REMERCIEMENTS**

Tout d'abord, je dois remercier **ALLAH** le tout puissant qui m'a donné l'envie, la santé, la volonté, la force, le courage et la patience pour mener à terme ce travail.

La présente étude a été réalisée au niveau du Laboratoire de génie de procédés de l'Université de Laghouat.

En premier lieu, je tiens à exprimer ma gratitude envers Mr Dr. **DJEDID Mebrouk** et Mme Dr. **AD Chifaa**, encadreurs de cette thèse, d'avoir fortement enrichis ma formation avec leurs conseils, leurs encouragements perpétuels et leurs compétences scientifiques qui ont été les facteurs déterminants de la réussite de ce projet. Ce fût un immense plaisir de travailler sous leurs directions durant ces années de thèse.

J'adresse mes vifs remerciements à Mr. Pr. **BENALIA Mokhtar**, Professeur à l'Université de Laghouat, pour l'intérêt qu'il a porté d'accepter de juger et de présider le jury de cette thèse de doctorat.

Mes sincères remerciements iront également aux membres du Jury : Mr. Pr. **CHABIRA Salem Fouad**, Professeur à l'Université de Laghouat ; Mr. Dr. **LAIDANI Ykhlef**, MCA à l'Université de Chlef ; Mme Pr. **HENINI Ghania**, Professeur à l'Université de Chlef ; qui ont bien voulu accepter que cette soutenance se fasse devant eux, ce qui m'honore et me comble.

Je tiens aussi à remercier Mr. Pr. **BOUZIANI Tayeb** pour son aide, ses conseils et encouragements.

Merci également à tous ceux qui m'ont apporté une aide tout au long de cette thèse spécialement **Soltani Amal**.

*Une reconnaissance toute particulière pour mon époux Abdelkader, qui a partagé tous les moments de joie et également les moments les plus difficiles, pour son soutien et ses encouragements.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance à ma sœur Khadîdja, merci pour votre soutien.*

*Je remercie également toutes les personnes qui m'ont aidée et soutenue pendant ces années de préparation de Doctorat.*

*Ce travail est le reflet de la reconnaissance que je porte, à ma famille, mais aussi à mes amis., qu'ils me pardonnent s'il m'est impossible de tous les citer, mais je sais qu'ils se reconnaîtront.*

# *Sommaire*

# SOMMAIRE

Dédicaces	I
Remerciements	II
Liste des symboles et des abréviations	IV
Liste des figures	V
Liste des tableaux	IX

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
------------------------------	----------

## **Chapitre I : Synthèse bibliographique des aspects liés à l'adsorption des effluents chargés de métaux lourds et de colorants**

I.1. Introduction	4
I.2. Pollution par les métaux lourds	4
I.2.1. Le cobalt	6
I.2.2. Le cuivre	8
I.2.3. Travaux antérieurs sur le Co (II) et Cu (II)	9
I.3. Pollution par les colorants	11
I.3.1. Le bleu de méthylène	12
I.3.2. Le méthyle orange	13
I.3.3. Travaux antérieurs sur le BM et MO	15
I.4. Techniques de traitement des métaux lourds et colorants	17
I.5. Procédé d'adsorption	18
I.5.1. Généralités sur l'adsorption	18
I.5.2. Facteurs influençant l'adsorption	20
I.5.3. Classification des isothermes d'adsorption	22
I.5.4. Modélisation des isothermes d'adsorption	23
I.5.5. Cinétique d'adsorption	26
I.5.6. Etude thermodynamique de l'adsorption	27
I.6. Les principaux adsorbants	29
I.6.1. Le charbon actif	29
I.6.2. Les biosorbants ligno-cellulosiques	30

I.6.3. Luffa Cylindrica	32
I.6.4. Travaux antérieurs sur le LC utilisé pour l'adsorption des métaux lourds	34
I.6.5. Travaux antérieurs sur le LC utilisé pour l'adsorption des composés organiques	35
I.7. Références bibliographiques	37

## **Chapitre II : Méthodologie d'étude d'évaluation de l'adsorption sur LC**

II.1. Introduction	48
II.2. Prétraitement de l'adsorbant LC	48
II.3. Caractérisation de l'adsorbant LC	50
II.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)	50
II.3.2. Caractérisation de LC par Microscopie à Balayage Electronique (MEB)	50
II.3.3. Analyse d'adsorption volumétrique d'azote (BET)	51
II.3.4. Analyse spectrométrie Raman	52
II.3.5. Diffraction des rayons X (DRX)	52
II.4. Méthodes d'analyse	53
II.4.1. Spectromètre d'absorption atomique (SAA)	53
II.4.2. Spectromètre UV-Visible	53
II.5. Essais d'adsorption	55
II.5.1. Optimisation de l'adsorption	55
II.5.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption	56
II.5.3. Modélisation à l'équilibre	56
II.5.4. Etude thermodynamique	56
II.6. Références bibliographiques	58

## **Chapitre III : Caractérisation du Luffa Cylindrica**

III.1. Caractérisation thermique	59
III.2. Caractérisation par le MEB	60
III.3. Caractérisation par BET	62
III.4. Caractérisation spectrométrie Raman	64
III.5. Caractérisation par diffraction des rayons X	65
III.6. Références bibliographiques	67

## **Chapitre IV : Etude de l'adsorption des ions métalliques Co (II) et Cu (II)**

IV.1. Optimisation de l'adsorption des ions métalliques Co(II) et Cu (II)	69
IV.1.1. Effet de la masse d'adsorbant	69
IV.1.2. Effet de la granulométrie	71
IV.1.3. Effet du pH	72
IV.1.4. Effet de la concentration initiale et du temps de contact	74
IV.1.5. Effet de la température	80
IV.1.6. Effet de la force ionique	82
IV.2. Etude cinétique d'adsorption	85
IV.2.1-Modèle pseudo-premier ordre	85
IV.2.2. Modèle pseudo-second ordre	87
IV.3. Etude isothermique d'adsorption	91
IV.3.1. Isotherme d'adsorption	91
IV.3.2. Modèle de Langmuir	92
IV.3.3. Modèle de Freundlich	94
IV.3.4. Résultats de modélisation	95
IV.4. Etude thermodynamique	96
IV.5. Etude comparative	98
IV.6. Références bibliographiques	100

## **Chapitre V : Etude de l'adsorption des colorants BM et MO**

V.1. Optimisation l'adsorption des colorants BM et MO	102
V.1.1. Effet de la masse d'adsorbant	102
V.1.2. Effet de la granulométrie	103
V.1.3. Effet du pH	104
V.1.4. Effet de la concentration initiale et du temps de contact	105
V.1.5. Effet de la température	107
V.1.6. Effet de la force ionique	109
V.2. Etude cinétique d'adsorption	110
V.2.1. Modèle de pseudo-premier ordre	110

V.2.2. Modèle de pseudo-second ordre	112
V.3. Etude isothermique d'adsorption	114
V.3.1. Modélisation de l'équilibre d'adsorption	114
V.3.2. Isotherme de Langmuir	115
V.3.3. Isotherme de Freundlich	115
V.4. Etude thermodynamique	117
V.5. Etude comparative	119
V.6. Références bibliographiques	120
<b>Conclusion générale</b>	123
<b>Résumé</b>	

# Liste des symboles et des abréviations

- ATG** : Analyse Thermique Gravimétrique.
- ATSDR** : Agency for Toxic Substances and Disease Registry
- BET** : Brunauer, Emmett et Teller.
- BM** : Bleu de méthylène
- C<sub>0</sub>** : concentration initiale de polluant dans la solution en (mg/l)
- CA** : charbon actif
- C<sub>e</sub>** : concentration à l'équilibre de polluant dans la solution en (mg/l)
- Co (II)** : cobalt divalent
- Cu (II)** : cuivre divalent
- DRX** : diffraction des rayons X
- DSC**: Analyse calorimétrique différentielle à balayage
- E<sub>a</sub>** : énergie d'activation de l'adsorption.
- INERIS** : Institut National de l'Environnement industriel et des RISques
- INVS** : Institut de veille sanitaire
- K** : constante d'équilibre d'adsorption
- K<sub>d</sub>** : constante de dissociation de l'équilibre d'adsorption
- K<sub>F</sub>** : constante relative à la capacité d'adsorption
- LC** : Luffa Cylindrica
- MEB** : Microscope Electronique à Balayage
- MO** : Méthyle orange
- q<sub>max</sub>** : quantité maximale adsorbée en (mg/g)
- q<sub>e</sub>** : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g)
- R** : constante des gaz parfait (8.314 J/mol.K)
- R<sub>L</sub>** : constante d'équilibre de Langmuir
- SAA** : Spectroscopie d'Absorption Atomique
- T** : température absolue en (°K)
- V** : volume de la solution (l).
- ΔH°** : variation d'enthalpie libre standard
- ΔG°** : variation d'enthalpie libre standard
- ΔS°** : variation d'entropie standard
- Ø** : diamètre de particule

# Liste des figures

## Chapitre I

<b>Figure I.1</b> : Mécanisme d'adsorption d'un soluté sur un matériau adsorbant	20
<b>Figure I.2</b> : Principaux types d'isotherme d'adsorption	23
<b>Figure I.3</b> : Représentation schématique d'une fibre de bois	31
<b>Figure I.4</b> : (a) Luffa Cylindrica, (b) Fruit sec de Luffa Cylindrica	33

## Chapitre II

<b>Figure II.1</b> : Protocol de préparation de l'adsorbant LC	49
--	----

## Chapitre III

<b>Figure III.1</b> : Thermogramme obtenu par pyrolyse de LC	59
<b>Figure III.2</b> : Micrographie MEB de LC brute avec différents agrandissements (x50, x100, x500)	60
<b>Figure III.3</b> : Micrographie MEB de LC + Co avec différents agrandissements (x50, x100, x500)	61
<b>Figure III.4</b> : Micrographie MEB de LC + Cu avec différents agrandissements (X50, X100)	61
<b>Figure III.5</b> : Micrographie MEB de LC + BM avec différents agrandissements (X50, X100)	61
<b>Figure III.6</b> : Isothermes d'adsorption-désorption de diazote sur LC.	62
<b>Figure III.7</b> : Spectres RAMAN de LC.	64
<b>Figure III.8</b> : Diffractogramme DRX de LC	66

## Chapitre IV

<b>Figure IV.1</b> : Effet de la masse d'adsorbant LC sur l'adsorption de Co(II) et Cu(II) séparément	69
<b>Figure IV.2</b> : Effet de la masse d'adsorbant LC sur l'adsorption de Co(II) et Cu(II) simultanément	70
<b>Figure IV.3</b> : Effet de la granulométrie de LC sur l'adsorption de Co(II) et Cu(II) séparément	71
<b>Figure IV.4</b> : Effet de la granulométrie de LC sur l'adsorption de Co(II) et Cu(II) simultanément	72
<b>Figure IV.5</b> : Effet du pH sur l'adsorption de Co(II) et Cu(II) séparément	73
<b>Figure IV.6</b> : Effet du pH sur l'adsorption de Co(II) et Cu(II) simultanément	73
<b>Figure IV.7</b> : Effet de temps sur l'adsorption de Co(II) et Cu(II) séparément	75
<b>Figure IV.8</b> : Effet de temps sur l'adsorption de Co(II) et Cu(II) simultanément	75
<b>Figure IV.9</b> : Effet de concentration initiale sur l'adsorption de Co(II)	77
<b>Figure IV.10</b> : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de Cu(II)	78
<b>Figure IV.11</b> : Effet du temps sur l'adsorption de Co(II) en mélange	78
<b>Figure IV.12</b> : Effet du temps sur l'adsorption de Cu(II) en mélange	79
<b>Figure IV.13</b> : Effet de la température sur l'adsorption de Co(II)	80
<b>Figure IV.14</b> : Effet de la température sur l'adsorption de Cu(II)	81
<b>Figure IV.15</b> : Effet de la température sur l'adsorption de Co(II) dans le mélange	81
<b>Figure IV.16</b> : Effet de la température sur l'adsorption de Cu(II) dans le mélange	82
<b>Figure IV.17</b> : Effet de la force ionique sur l'adsorption de Co(II)	83
<b>Figure IV.18</b> : Effet de la force ionique sur l'adsorption de Cu(II)	83
<b>Figure IV.19</b> : Effet de la force ionique sur l'adsorption de Co(II) en mélange	84

<b>Figure IV.20 :</b> Effet de la force ionique sur l'adsorption de Cu(II) en mélange	84
<b>Figure IV.21:</b> Représentation linéaire des modèles cinétiques du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du Co(II) et Cu(II) en système monocomposé sur LC	85
<b>Figure IV.22:</b> Représentation linéaire des modèles cinétiques du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du Co(II) et Cu(II) en système binaire sur LC	86
<b>Figure IV.23:</b> Représentation linéaire des modèles cinétiques du pseudo second ordre pour l'adsorption du Co(II) et Cu(II) en système monocomposé sur LC	88
<b>Figure IV.24:</b> Représentation linéaire des modèles cinétiques du pseudo second ordre pour l'adsorption du Co(II) et Cu(II) en système binaire sur LC	89
<b>Figure IV.25 :</b> Isotherme d'équilibre d'adsorption du Co(II) et Cu(II) en système monocomposé sur LC	91
<b>Figure IV.26 :</b> Isotherme d'équilibre d'adsorption du Co(II) et Cu(II) en système binaire sur LC	92
<b>Figure IV.27 :</b> Application du modèle linéaire de Langmuir sur les isothermes d'adsorption du Co(II) et Cu(II) en système monocomposé sur LC	93
<b>Figure IV.28:</b> Application du modèle linéaire de Langmuir sur les isothermes d'adsorption du Co(II) et Cu(II) en système binaire sur LC	93
<b>Figure IV.29 :</b> Application du modèle linéaire de Freundlich sur les isothermes d'adsorption du Co(II) et Cu(II) en système monocomposé sur LC	94
<b>Figure IV.30 :</b> Application du modèle linéaire de Freundlich sur les isothermes d'adsorption du Co(II) et Cu(II) en système binaire sur LC	94
<b>Figure IV.31:</b> Représentation linéaire de Ln(K) en fonction de la température de l'adsorption des ions du Co(II) et Cu(II) en système monocomposé sur LC	96
<b>Figure IV.32:</b> Représentation linéaire de Ln(K) en fonction de la température de l'adsorption des ions du Co(II) et Cu(II) en système binaire sur LC	97

## Chapitre V

<b>Figure V.1</b> : Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de MO et BM	102
<b>Figure V.2</b> : Effet de la granulométrie d'adsorbant sur l'adsorption de MO et BM	103
<b>Figure V.3</b> : Effet de pH de solution sur l'élimination de BM et MO sur LC	104
<b>Figure V.4</b> : Effet de temps de contact sur l'élimination de BM et MO sur LC	105
<b>Figure V.5</b> : Effet de la concentration initiale sur l'élimination de BM sur LC	106
<b>Figure V.6</b> : Effet de la concentration initiale sur l'élimination de MO sur LC	107
<b>Figure V.7</b> : Influence de la température sur l'adsorption de BM	108
<b>Figure V.8</b> : Influence de la température sur l'adsorption de MO	108
<b>Figure V.9</b> : Effet de la force ionique sur l'adsorption de BM	109
<b>Figure V.10</b> : Effet de la force ionique sur l'adsorption de MO	110
<b>Figure V.11</b> : Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre pour le BM	111
<b>Figure V.12</b> : Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre pour le MO	111
<b>Figure V.13</b> : Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre de BM	112
<b>Figure V.14</b> : Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre de MO	113
<b>Figure V.15</b> : Isotherme d'adsorption du BM et MO sur LC	114
<b>Figure V.16</b> : Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir du BM et MO sur LC	115
<b>Figure V.17</b> : Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich du BM et MO sur LC	116
<b>Figure V.18</b> : Représentation de $\ln(K)$ en fonction de la température ( $1/T$ )	118

# Liste des Tableaux

## Chapitre I

<b>Tableau I.1 :</b> Normes de rejet d'effluents, par rapport aux métaux lourds en Algérie	6
<b>Tableau I.2 :</b> Les principales caractéristiques physico-chimiques du BM	12
<b>Tableau I.3 :</b> Caractéristiques physico-chimiques du MO et sa structure chimique	14
<b>Tableau I.4 :</b> Composition chimique de quelques plantes à fibres	31

## Chapitre III

<b>Tableau III.1 :</b> Surface spécifique et le diamètre moyen des pores, le volume des pores du LC dans différents études	63
<b>Tableau III.2 :</b> Principales bandes RAMAN caractéristiques de LC	64

## Chapitre IV : Etude de l'adsorption des ions métalliques Co (II) et Cu (II)

<b>Tableau IV.1 :</b> Valeurs expérimentales des capacités d'adsorption et des taux d'élimination des deux métaux Co(II) et Cu(II) dans différentes solutions par LC (Effet de masse de LC)	70
<b>Tableau IV.2 :</b> Valeurs expérimentales des capacités d'adsorption et des taux d'élimination des deux métaux Co(II) et Cu(II) dans différentes solutions par LC	76
<b>Tableau IV.3 :</b> Résultats d'application des modèles cinétiques du pseudo premier ordre pour l'adsorption des ions Co(II) et Cu(II) sur LC	87
<b>Tableau IV.4 :</b> Résultats d'application des modèles cinétiques du pseudo second ordre pour l'adsorption des ions Co(II) et Cu(II) sur LC	90

**Tableau IV.5 :** Constantes relatives aux modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption des ions Co(II) et Cu(II) sur LC 95

**Tableau IV.6:** Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Co(II) et Cu (II) sur le LC 97

**Tableau IV.7 :** Capacités d'adsorption des ions Co(II) et Cu (II) par différents adsorbants 99

## **Chapitre V : Etude de l'adsorption des colorants BM et MO**

**Tableau V.1:** Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle de pseudo- premier ordre et celles déterminées expérimentalement pour le BM et MO sur LC 112

**Tableau V.2 :** Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle de pseudo-second ordre et celles déterminées expérimentalement pour le BM et MO sur LC 113

**Tableau V.3:** paramètre isotherme d'adsorption du BM et MO sur LC 116

**Tableau V.4 :** Paramètres thermodynamiques d'adsorption de BM et Mo par LC 118

**Tableau V.5:** Capacité d'adsorption des colorants BM et MO sur différents adsorbants 119

# *Introduction générale*

La préservation de l'environnement est l'un des piliers du développement durable, qui constitue actuellement un enjeu majeur pour l'avenir de l'homme et de la planète. Depuis longtemps la pollution industrielle et urbaine a engendré une dégradation environnementale progressive du milieu naturel. Qu'il s'agisse de l'air, de l'eau ou du sol, ce phénomène représente une menace pour notre vie et demande beaucoup d'effort pour remédier à cette situation et éviter sa prolifération. Ceci a donc stimulé et encouragé l'amélioration des techniques de dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés plus efficaces et satisfaisants.

Les industries des peintures, de décapage, de traitement des métaux, de pesticides et de batteries électriques constituent l'un des secteurs les plus consommateurs d'eau. C'est ainsi que les eaux rejetées, après leur usage industriel, sont très variées dans leur composition, leurs quantités et leurs impacts et présentent un risque de pollution lié aux produits chimiques toxiques qu'elles contiennent.

Parmi les nombreuses sources de pollution, le rejet de métaux lourds qui a fait l'objet d'une attention toute particulière. En raison de leur persistance, les métaux ne peuvent être réduits ou éliminés mais sont seulement transformés. Certains de ces métaux se transforment en composés très stables, capables d'être bio-accumulés dans la chaîne trophique, entraînant des problèmes de santé publique importants.

En Algérie, l'eau constitue une denrée de plus en plus rare, vulnérable et difficilement renouvelable. De ce fait, la prise de conscience impose de la gérer d'une manière rationnelle et de se préoccuper des effets des eaux sur les écosystèmes naturels mais surtout sur la santé publique.

Il importe donc que les ressources en eau, déjà réduites, soient efficacement protégées et traitées afin de produire une eau dont la qualité satisfait à des normes biologiques et physico-chimiques.

Les éléments polluants qui sont introduits dans l'environnement sont, de nature organique tels que les colorants concentrés en quantité importante dans les eaux résiduaires des industries de textile, et de nature métallique tels que le cuivre, le zinc, le cobalt, le fer, le mercure, le plomb, le chrome, etc...

Ce travail porte sur l'étude de l'adsorption des micropolluants cobalt et cuivre et des colorants le bleu de méthylène et le méthyle orange.

Le choix de ces polluants et micropolluants résulte de leur fréquence dans les eaux résiduaires issues d'industries diverses tels que pétrochimie, pharmaceutique, papetière, plastique, textile, agroalimentaire, etc...

Ainsi, il est nécessaire de rechercher de nouvelles techniques efficaces afin traiter les problèmes des eaux usées. Il existe de nombreuses méthodes pour éliminer ces polluants de l'eau, y compris les procédés de précipitation chimique, d'échange d'ions, d'osmose inverse, de filtration membranaire et d'évaporation qui ont fait l'objet de plusieurs études au cours des dernières années.

Cependant, l'adsorption est considérée comme l'un des procédés les plus efficaces et les plus attrayants qui est d'une efficacité d'élimination élevée par rapport à ces technologies classiques. Il existe déjà le traitement par adsorption sur charbon actif qui est un processus efficace mais onéreux.

Récemment, le bio-adsorbant dérivée de la biomasse lignocellulosique (la chitine et le chitosane) a été exploré avec succès en tant que matériaux pour l'élimination des polluants (ions métalliques, colorants), en raison de son faible cout, son rendement élevé et respectueux pour l'environnement.

C'est dans le but de fixer ces polluants sur des supports naturels peu couteux et respectueux pour l'environnement, que notre étude a été orientée vers l'utilisation de supports issus du recyclage des rejets de produits halieutiques pour l'adsorption de ces derniers.

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 Co(II), le Cu(II) et les colorants (le bleu de méthylène et le méthyle orange) 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).

A partir de cela est venue l'idée principale de cette étude qui consiste à étudier les propriétés adsorbantes du *Luffa Cylindrica*, ainsi que les paramètres y influençant sur l'adsorption des deux cations métalliques  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  en système de mélange

monocomposé et binaire (75% Co, 25% Cu), et des deux colorants bleu de méthylène et méthyle orange.

S'inspirant de cette idée, nous sommes fixés comme objectifs secondaires les points suivant :

- ❖ Caractérisation de l'échantillon du *Luffa Cylindrica*
- ❖ L'étude de l'effet de l'utilisation de *Luffa Cylindrica* dans l'élimination des cations métalliques et des colorants.

Cette thèse est composée de cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à un rappel bibliographique sur : les métaux lourds, leurs sources ainsi que leurs conséquences sur l'homme et sur l'environnement ; La pollution par les colorants (sources et impacts) ; Généralités sur l'adsorption, ainsi que les types et le mécanisme de ce procédé et les principaux adsorbants, ainsi les biosorbants ligno-cellulosiques.

Le deuxième chapitre présente le matériel et méthodes utilisés pour la réalisation de cette étude.

Dans le troisième chapitre, on décrit l'adsorbant végétal, sa nature, ses caractéristiques morphologique et structurale, ainsi que les paramètres physico-chimiques de cet adsorbant.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'adsorption de quelques micropolluants (cobalt, cuivre) sur *Luffa Cylindrica* en fonction des différentes paramètres physico-chimique : effet de concentration et temps, masse, granulométrie, pH, force ionique, température.

Le cinquième chapitre expose les résultats obtenus, illustrés sous forme de tableaux et d'histogrammes, qui sont accompagnés de leur discussion de l'adsorption des colorants bleu de méthylène et le méthyle orange.

Enfin, une conclusion générale résumant les principaux résultats trouvés ainsi que les perspectives.

*Chapitre I :*

*Synthèse bibliographique*

*des aspects liés à*

*l'adsorption des effluents*

*chargés de métaux lourds et*

*de colorants*

### I.1 Introduction

Cette revue bibliographique est consacrée à la pollution par les métaux lourds et les colorants et leurs effets sur l'environnement et à la description de l'adsorption et les facteurs influant les cinétiques et les isothermes de sorption. Quelques travaux antérieurs sur la sorption de deux métaux lourds, le cobalt Co(II) et le cuivre Cu (II), et les deux colorants, le bleu de méthylène BM et le méthyle orange MO, par divers matériaux sorbants sont exposés.

En premier lieu nous allons donner une vision générale sur la pollution par les métaux lourds en générale, les sources et l'impact de cobalt Co (II) et de cuivre Cu (II).

Dans deuxième partie, les principales définitions et classifications des colorants BM et MO ainsi que leurs effets sur l'homme et l'environnement sont présentés. Après, nous allons voir les procédés d'élimination des polluants présents dans les effluents industriels sont également revus. Les principes de base concernant l'adsorption sont rappelés. Les types d'adsorption ainsi que ses principales applications sont particulièrement détaillés. Les diverses étapes gouvernant le processus d'adsorption sont abordées. Les modèles employés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption sont présentés et les principaux facteurs influençant l'adsorption sont également évoqués et les principaux adsorbants.

Finalement, les résultats de quelques travaux récents de recherche sur la sorption du Co(II) et Cu (II), BM et MO en phase aqueuse sont revus.

### I.2. Pollution par les métaux lourds

Les métaux lourds sont généralement définis comme des éléments traces métalliques (ETM) à cause de leurs présences en très faibles concentrations (**Hamouche A., 2013**). Les métaux lourds sont considérés comme des composés chimiques de faibles densités qui sont fortement toxiques (**Tekaya N. et al., 2013**).

Certains auteurs définissent les métaux lourds comme étant tous les éléments ayant des masses atomiques entre 63,5 et 200,6 g.mol<sup>-1</sup> et une masse volumique supérieure à 5,0 g/cm<sup>3</sup> (Srivastava N.K. & Majumder C.B., 2008).

Généralement, les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants du fait qu'ils sont non dégradables avec le temps et sont toxiques à de très faibles concentrations. Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques (Miquel M., 2001).

Donc d'une manière générale ces contaminants métalliques peuvent s'introduire dans le corps humain par le biais de l'alimentation, la respiration, l'absorption cutané et l'exposition quotidienne aux innombrables produits chimiques dispersés et rejetés dans le sol, l'eau et l'air.

L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composées, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques. L'eau transporte les métaux lourds, et les inserts dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de traces, ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans l'organisme (Hameed B.H. et al., 2009).

Le tableau (I.1) présente les normes de rejet d'effluents, à titre indicatif, par rapport aux métaux lourds en Algérie tout en indiquant les valeurs limites maximales de la teneur en substances nocives des eaux usées autres que domestiques au moment de leur déversement dans un réseau public d'assainissement ou dans une station d'épuration (JORA, 2009).

**Tableau I.1:** Normes de rejet d'effluents, par rapport aux métaux lourds en Algérie (JORA, 2009).

Métal	Valeurs limites maximales (mg/l)
Al	5
Cd	0.1
Cr hexavalent	0.1
Cr trivalent	2
Fe	1
Co	2
Hg	0.01
Ni	2
Pb	0.5
Cu	1
Zn	2

Dans ce qui suit, nous donnerons des informations sommaires sur le cobalt et le cuivre faisant l'objet de notre application dans le présent travail.

### I.2.1. Le cobalt

Le cobalt est un élément chimique, de symbole Co et de numéro atomique 27 et de masse atomique 59. Il est utilisé en métallurgie (33%) pour les superalliages (22%) et les alliages durs (11%). Une part importante (22%) part dans la fabrication d'accumulateurs, secteur en pleine évolution et une autre (7% pour la fabrication d'aimants). Le cobalt est également utilisé dans des secteurs non-métallurgiques comme la catalyse (11%), les pigments (9%), les pneus les colles les savons... La production mondiale de cobalt en 2006 a été de 55 000 tonnes. La chimie du cobalt en solution aqueuse et la formation de complexes est particulièrement riche (<http://www.lenntech.fr/francais/data-perio/co.htm>).

### a. Source du cobalt

Naturelle : présence naturelle dans les sols, épuration volcanique feu de forêt (**Adeline B., 2006 ; INVS, 2001**).

Anthropique : fumées de centrales thermiques ou incinérateurs, échappements des véhicules, activités industrielles, rejets humains (**Adeline B., 2006**).

### b. Impact du cobalt

Etant donné que le cobalt est présent dans l'environnement, l'homme peut y être exposé en respirant l'air, en buvant l'eau ou en mangeant des aliments qui contiennent du cobalt.

#### • Sur l'environnement

Le cobalt est un élément présent naturellement dans l'environnement : dans l'air, l'eau, la terre, les roches, les plantes et les animaux. Les poussières soufflées par le vent peuvent se retrouver dans l'air et l'eau et se déposer sur le sol. Le ruissellement des eaux de pluies à travers la terre et les roches contenant du cobalt peut apporter de cobalt dans les eaux de surface.

Le cobalt n'est pas détruit une fois qu'il a pénétré dans l'environnement. Il peut réagir avec d'autres particules ou s'adsorber sur les particules du sol ou sur les sédiments dans l'eau. Le cobalt s'accumule dans les plantes et dans le corps des animaux qui les mangent mais, les fruits, légumes, poissons et autres animaux que nous mangeons, ne contiennent généralement pas de quantités importantes de cobalt (<http://www.lenntech.fr/francais/data-perio/co.htm>).

#### • Sur la santé humaine

L'exposition au cobalt peut induire des affections pulmonaires (difficultés respiratoires évoluant éventuellement en asthme, ou pneumonie chez des travailleurs ayant respiré un air chargé en cobalt). Il est classé comme "cancérogène possible" par le

centre international de recherche sur le cancer ; car il provoque un cancer lorsqu'il est introduit dans un muscle ou sous la peau, mais il ne semble pas être cancérigène lorsqu'il est inhalé par animaux exposés via l'air, la nourriture ou l'eau. Ce risque pourrait augmenter s'il s'agit de nanoparticules, mais il ne semble pas avoir fait l'objet de recherches.

### I.2.2. Le cuivre

Le cuivre est un métal de couleur rougeâtre ; il possède une haute conductivité thermique et électrique à température ambiante. Le cuivre est l'un des métaux rares qui existe à l'état natif. Il est présent dans la nature sous forme sulfurée ( $\text{CuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuFeS}_2$  ou oxydé ( $\text{CuCO}_3(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). C'est un métal qui est très utilisé pour la fabrication des ustensiles de cuisine, des chaudières, des échangeurs de chaleur. Il est utilisé également dans la fabrication de toitures de canalisations des eaux et de gaz en raison de sa résistance à la corrosion (Sigg L. et al., 2003).

#### a. Sources de cuivre

Les éruptions volcaniques, les décompositions végétales, les feux de forêts et les aérosols marins constituent les principales sources naturelles d'exposition. Dans les eaux, le cuivre provient pour la majeure partie de l'érosion des sols par les cours d'eau (68%) ; de la contamination par le sulfate de cuivre (13%) ; et des rejets d'eaux usées qui contiennent encore du cuivre, même après traitement (Callender E., 2003). Les sources industrielles et agricoles de cuivre dans l'environnement sont : les alliages et soudures, les pigments et peintures, les biocides (pesticides, herbicides), les agents de catalyse et les engrais.

#### b. Impact du cuivre

L'impact du cuivre peut être réparti comme suit :

### • Sur la santé humaine

Le cuivre est un élément essentiel chez l'homme et l'animal (oligo-élément), impliqué dans de nombreuses voies métaboliques, notamment pour la formation d'hémoglobine et la maturation des polynucléaires neutrophiles.

L'accumulation de cuivre (II) dans le corps humain provoque des maladies cérébrales, de la peau, du pancréas et du cœur (Turan N.G. et al., 2011), ce qui nécessite son élimination avant de le rejeter dans la nature.

### • Sur l'environnement

Le cuivre présent dans le milieu aquatique provient en grande partie des sulfates de cuivre, utilisé en agriculture, et des rejets des eaux usées. Des études menées récemment ont montré que la faune et la flore des milieux aquatiques sont menacées en présence de cuivre à une concentration  $> 25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (Nga C.W. et al., 2006).

Le cuivre contamine les eaux environnantes à des doses et concentrations infimes ( $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (Leckie J.O. & Davis J.A., 1979) pour de nombreux organismes : algues, mousses, micro-organismes marin et champignons microscopiques (Fergusson J.E., 1990 ; Allowy B.J. & Ayres D.C., 1997).

### I.2.3. Travaux antérieurs sur le Co(II) et Cu(II)

Erhan Demirbas, 2003, a utilisé un charbon actif préparé à partir des coques de noisettes pour éliminer le Co (II) de la solution aqueuse par adsorption. La cinétique de l'adsorption de Co(II) suivait l'équation de pseudo-second ordre, étant dépendante de pH puisque le taux d'élimination augmentait avec la valeur du pH de la solution aqueuse. Les données d'équilibre d'adsorption obéissaient à l'isotherme de Langmuir. La capacité d'adsorption Q calculée était de 13,88 mg de Co(II)/g à 303 K en utilisant une valeur de pH de 6 et une granulométrie de 1,00 à 1,20 mm. L'adsorption de Co(II) était de nature endothermique.

Murat Teker et al., 2008, ont évalué l'élimination de l'ion cobalt (II) des solutions aqueuses, par adsorption sur charbon actif préparé à partir des coques de riz (ACRH). Les valeurs optimales du pH, de la dose d'ACRH et du temps de contact ont été déterminées comme étant de 6 à 7, 1,5 g d'ACRH/50 ml de solution et 40 minutes

respectivement. Les constantes isothermes de Freundlich et Langmuir ont été calculées à deux températures différentes de 293 K et 313 K. L'adsorption de Co (II) s'est avéré exothermique ( $\Delta H^\circ = -1,543$  KJ/mol).

**Lizzy Seepe, 2015**, ont étudié l'élimination de Co (II) par un biosorbant déchets de Manioc en système batch, les données ont montré que la biomasse des déchets de manioc a un potentiel pour l'élimination des ions  $\text{Co}^{2+}$  des solutions aqueuses sur la biomasse traitée à l'acide et non traitée. L'adsorption des ions de Co de la biomasse traitée à l'acide a montré que le pH optimal obtenu est 6. Les données de biosorption à l'équilibre pourraient être décrites par le modèle de Freundlich. La biomasse des déchets de manioc s'est avérée capable d'atteindre la capacité initiale de récupération des métaux pour au moins six cycles d'adsorption-désorption. Ceci est une bonne indication du potentiel des déchets de biomasse de manioc en tant que matériaux biosorbants.

**Bernabe L. et al., 2019**, ont fait des études de cinétique et de conditions opératoires en mode batch. Le Charbon actif méso poreux désordonnés, a une capacité d'adsorption importante et rapide, retenant 90 % du  $\text{Co}^{2+}$  dans la solution et atteignant les équilibres en seulement 15 minutes. Parmi toutes les variables étudiées, le dosage d'adsorbant et la vitesse d'agitation favorisent l'adsorption de  $\text{Co}^{2+}$  jusqu'à une vitesse d'agitation de 1100 rpm et 15,0 mg/L dose d'adsorbant. L'étude thermodynamique a indiqué que ce processus est exothermique et spontané.

**Christoforidis A.K. et al. (2015)**, ont étudié l'élimination de Cu (II) par la biomasse *Cystoseira crinitophylla* en batch système, et ils ont démontré que ce biosorbant peut être utilisé efficacement pour la décontamination de solutions aqueuses contaminées par du cuivre. Les mêmes résultats ont été obtenus par **Kan S.H. et al. (2015)**, lors de l'élimination du cuivre (II) par la biomasse des champignons.

La biosorption de cuivre (II) à partir de solutions aqueuses par des déchets de tomate traités chimiquement a été étudiée par **Yargıç A.S. et al. (2015)**. D'après les résultats trouvés, l'adsorption maximale a été réalisée à un pH de 8, avec un rendement d'élimination de 98%.

**Martín-Lara M.A. et al. (2016)** ont étudié l'élimination de Cu (II) par l'enveloppe conique du pin en présence du Pb (II), et ils ont démontré que ce biosorbant est efficace pour le traitement des solutions aqueuses contaminées par le cuivre et le plomb, avec une ingénierie importante sur la biosorption des deux métaux lorsqu'ils sont présents en même temps dans la solution pour les conditions testées ou le Pb (II) est mieux adsorbé (17,41mg/g) que le cuivre (II) (6,52mg/g).

La litière naturelle du peuplier tremblante a été utilisée par **Murat Dundar et al. (2008)**, pour la décontamination des eaux polluées par le cuivre. Ils ont démontré que ce biosorbant est efficace pour ce traitement à cause de sa capacité d'élimination importante, et qu'elle est de l'ordre de 94%, dans les conditions optimales.

**Handan Ucu et al. (2009)** ont étudié la biosorption de *Pinus sylvestris* L. pour l'élimination de cuivre et de zinc, la biosorption maximale de *P. sylvestris* était de 67% et 30% pour Cu (II) et Zn (II), respectivement en «mono-métallique système».

Des études ont été effectuées par **XiaoJun Z. et al. (2012)**, pour évaluer la performance de citronnelle immergée dans une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) pour adsorber le cuivre (Cu), le zinc (Zn) et le cadmium (Cd) dans des solutions mono et multi-métalliques. Les résultats ont montré que l'adsorption maximale est de 13,93 mg de Cu, 15,87 mg de Zn et 39,53 mg de Cd par gramme de citronnelle immergé.

D'autres déchets comme les coquilles de blé et la moelle de coir carbonisée ont montré une grande efficacité pour la séquestration de cuivre (**Basci N. et al., 2003**).

### I.3. Pollution par les colorants

Les colorants sont des composés organiques utilisés dans de nombreuses industries telles que : textile, papèterie, cosmétique et alimentaire. La majorité de ces colorants sont toxiques et provoquent beaucoup de problèmes à l'environnement et à la santé humaine (**Saquib M. & Muneer M., 2003**)

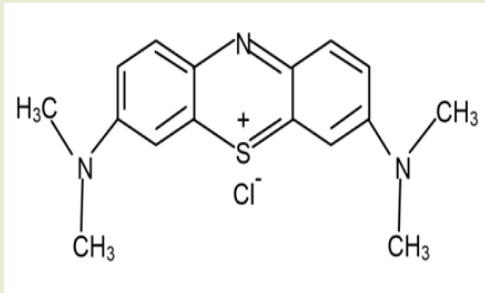
Un colorant est défini comme étant un produit organique insaturé et aromatique capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur (tissu, cuirs ou papiers) appelés (chromophores) et des

groupements qui permettent sa fixation (auxochromes). Les colorants absorbent dans le visible (380 à 750 nm) et sont peu ou difficilement biodégradables.

### I.3.1. Le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) est un composé organique dont la formule chimique est bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium chlorure, de formule brute:  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ . Sa masse molaire est de 319,852 g/mol. Il est soluble dans l'eau (50 g/L à 20 °C) et plus légèrement dans l'alcool (10 g/L dans l'éthanol à 20 °C) (Gulkaya I. et al., 2006).

**Tableau I.2 :** Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène (Bagane M. & Guiza S., 2000).

Nom commercial	Bleu de méthylène	Aspect et structure chimique
Nom chimique	Chlorure de tétraméthylthionine	
Famille	Colorant basique	
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3ClS$	
Solubilité dans l'eau (g.L <sup>-1</sup> ) à 25 °C	40	
Point de fusion	180	
pH	/	
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	319.85	
$\lambda$ max (nm)	664	

Le bleu de méthylène est le colorant cationique le plus couramment utilisé dans différents domaines tel que la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants pour la teinture du coton, du bois et du papier (Uddin M.T. et al., 2009). Il est utilisé comme modèle contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable (Fu J. et al., 2015).

L'usage de ce composé comprend :

- Un colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- Il accélère la réduction des méthémoglobines.
- Un antiseptique, un antirhumatismal (Dutta K. et al., 2001).
- Un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses (Sukumaran V.S. & Ramanliangam A., 2001).

### • Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques révèlent que l'utilisation du bleu de méthylène n'a aucun danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament (Rafatullah M. et al., 2010), tant que la dose ne dépasse pas 7 mg/kg.

L'exposition aigue à ce produit causera :

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux ;
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile (Low L.W. et al., 2013) et augmentation de la fréquence cardiaque (Uddin M.T. et al., 2009).
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal (Low L.W. et al., 2013), nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains (Rahman M.S.U. & Han J.I., 2012).

### I.3.2. Le méthyle orange

Le méthyle orange est le 4-[(4-diméthylamino) phényle diazényle] benzène sulfonates de sodium (tableau I.3). Le méthyle orange réactif est un colorant anionique. Il est également appelé C.1. Acide orange 52. Il passe du rouge au jaune orangé à un pH de 3,1 à 4,4.


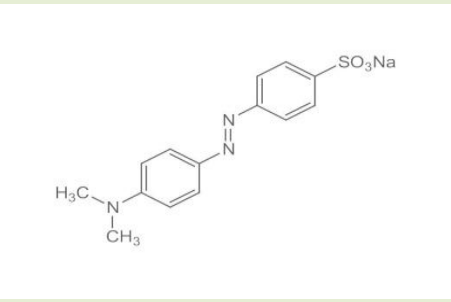
Le méthylorange est classé parmi les colorants azoïques qui sont les plus fréquemment utilisés par l'industrie textile (Alaounia N., 2009), il appartient à la famille anionique ou acide, aussi appelé Hélianthe de formule chimique  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ .

Il est synthétisé par réaction de l'acide sulfonique, nitrite de sodium. Le sel de d'ionium ainsi produit est couplé au diméthyle aniline (**Zollinger H., 1987**).

Plusieurs industries utilisent des colorants synthétiques pour teindre de différentes manières leurs produit, ce qui conduisent à la pollution par le rejet de ces déchets organiques. En effet, ces colorants doivent être traités pour minimiser leur impact. C'est dans ce contexte que se situe notre travail où le colorant étudié est le méthylorange (MO).

Ce colorant se présente sous forme d'une poudre cristalline d'un jaune orangé (voir tableau **I.3**). Il est couramment utilisé en chimie comme indicateur coloré pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune orangé).

**Tableau I.3:** Caractéristiques physico-chimiques du méthylorange.

Nom commercial	Méthylorange	Aspect et structure chimique
<b>Nom chimique</b>	<b>Orange de Méthyle</b>	 
Famille	Colorants azoïques	
Formule brute	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	
Solubilité dans l'eau (g.L <sup>-1</sup> ) à 19,85 °C	5,20	
Point de fusion	> 300 °C	
pH	/	
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	327,33	
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	1,28	

### •Toxicité du méthyle orange

Le chauffage jusqu'à décomposition, l'orange de méthyle dégage des vapeurs toxiques d'oxydes d'azote, d'oxydes de soufre, de monoxyde et dioxyde de carbone. Le méthylorange est considéré comme une substance toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme et peut provoquer une allergie cutanée.

### I.3.3. Travaux antérieurs sur le BM et MO

Une étude menée par **Berrios M. et al., 2012**, sur l'élimination du bleu de méthylène par un charbon actif préparé à partir des noyaux d'olive a montré que les isothermes d'adsorption sont de type III correspondant à une adsorption physique en multicouche. Les données d'équilibre pour l'adsorption du bleu de méthylène ont montré un bon ajustement à l'équation de Freundlich. Les résultats ont indiqué que le charbon actif à base de noyaux d'olive pourrait être utilisé comme une alternative peu coûteuse au charbon actif commercial pour l'élimination des composés organiques des eaux usées.

**Wang F. et al., 2017**, ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur les billes composites du mélange illite/smectite encapsulée dans l'alginate de calcium. Ils ont constaté que les nanocomposites préparés peuvent rapidement adsorber le bleu de méthylène avec une capacité d'adsorption de 1843 mg/g. L'isotherme et la cinétique ont été bien décrites par le modèle de Langmuir et le pseudo-second ordre, respectivement.

**Benhouria A. et al., 2015**, ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur les billes mixtes d'argile et de charbon actif de type Darco en mode discontinu. C'est un travail qui a donné de meilleures qualités au nouvel adsorbant en améliorant la capacité d'adsorption de la bentonite seule et du charbon actif seul. L'étude de la régénération de l'adsorbant a gardé plus de 70 % de sa capacité d'adsorption après six cycles d'adsorption-désorption.

**Djebri N. et al., 2016**, ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur les billes d'argile activée organophile-alginate en système batch. Les résultats ont montré une capacité maximum d'adsorption du bleu de méthylène sur le composite de 799.43 mg/g à 25 °C. Les études thermodynamiques ont montré la nature spontanée et

endothermique. Les essais d'adsorption-désorption du bleu de méthylène ont montré l'efficacité importante du composite après six cycles, elle passe de 95 à 89.7% ces résultats ont montré que l'adsorbant est très efficace pour l'élimination des colorants basiques du milieu aqueux.

**Belhouchat N. et al., 2017**, ont étudié l'adsorption de bleu de méthylène et du méthyle orange sur les billes d'argile activée organophile-alginate avec différents rapport d'argile/alginate. Ils ont trouvé que le rapport 1/1 donne les meilleurs résultats pour le bleu de méthylène tandis que le rapport 3/1 est le meilleur dans le cas du méthyle orange. Les capacités d'adsorption maximales du bleu de méthylène et du méthyle orange sont de 769 mg/g et 116 mg/g respectivement pour le rapport 1/1 et 3/1 des composites. L'adsorption du méthyle orange est due à l'organophylisation de la bentonite.

**Kouassi N.A. et al., 2018**, ont évalué l'influence de la concentration de l'agent activant sur l'élimination de l'orange de méthyle par des charbons actifs issus de la coque de graines de palmiste. La préparation des charbons actifs est faite par le procédé d'activation chimique à l'acide orthophosphorique ( $H_3PO_4$ ) 10 % et 30 %. Les charbons actifs obtenus à l'issue du processus de fabrication sont notés CA10 % et CA30 %. Les résultats de la cinétique d'adsorption indiquent que le temps d'équilibre est de 50 min et 70 min respectivement pour CA30 % et CA10 %. En outre, la modélisation de la cinétique obéit au modèle de pseudo second ordre pour les deux types de charbon. Par ailleurs, le pH optimal d'élimination est de 2. En définitive, les deux types de charbon présentent de bonnes capacités d'adsorption de l'orange de méthyle avec plus de 80 % d'élimination et un temps d'équilibre plus court pour CA30 %.

**Khelifi O. et al., 2018**, les noyaux de mangue ont été évalués pour la préparation d'un biosorbant dans le but de l'utiliser comme support naturel pour l'élimination du méthylorange (acide orange 52). L'équilibre est parfaitement décrit par le modèle de Freundlich dont le coefficient de corrélation est supérieur à 0,99 et la capacité d'adsorption maximale de la monocouche est égale à 5,71 mg/g. Les paramètres thermodynamiques  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  ont montré que le processus d'adsorption est spontanément faisable et endothermique.

**Febi I.F. et al., 2020**, ont utilisé la coquille comme matériau pour adsorber les résidus de colorants : bleu de méthylène et orange de méthyle. Coquille verte les

déchets de fruits de mer ont été préparés en enlevant la saleté puis séchés à température ambiante. Il est suivi d'un concassage grossier avant d'être placé dans le four à des températures de 300, 500, 700 et 900 °C. La capacité optimale d'adsorption du bleu de méthylène s'est produite à une température d'activation de 500 °C de coquilles avec 1 g d'adsorbant à pH 7 et à un temps de contact de 30 minutes, tandis que l'adsorption de méthyle orange s'est produite à une température d'activation de 900 avec 1,5 g d'adsorbant à pH 10 et à un temps de contact de 45 minutes. Le modèle cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène et de l'orange de méthyle sur l'adsorbant suivait un pseudo-second ordre.

### I.4. Techniques de traitement des métaux lourds et colorants

Cette section présente les procédés conventionnels, généralement employés pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques. Compte tenu que le choix d'une technique de dépollution nécessite une bonne connaissance de son efficacité et de son contexte d'utilisation, la présentation de ces méthodes de traitement des eaux visera à faire ressortir leurs avantages et leurs inconvénients. Nous pouvons distinguer trois grands types de procédés de traitement : les procédés de Transfert liquide-solide, les procédés de transfert membranaire et les procédés biologiques (Diard P., 1996).

Les procédés de transfert liquide-solide consistent à transformer les espèces métalliques solubles en espèces insolubles (précipitation, électrolyse) ou à les retenir sur une matrice solide (échange d'ion, adsorption) (Diard P., 1996).

Les différentes méthodes de traitement peuvent être classées en méthodes physiques, chimiques et biologiques (Barclay S. & Buckley C., 2000) :

#### Physique

- Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (différent adsorbant),
- Osmose inverse, filtration,

- Electro dialyse
- L'échange d'ions

### Chimique

- Dégradation (oxygène, ozone, oxydants tel que NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),
- Réduction (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>),
- Méthode complexométrique,
- Résine échangeuse d'ions
- Electrolyse
- Précipitation

### Biologique

- Traitement aérobie
- Traitement anaérobie.

## I.5. Procédé d'adsorption

### I.5.1. Généralités sur l'adsorption

Actuellement, l'adsorption est reconnue comme une méthode efficace et économique pour le traitement des eaux usées chargées en métaux lourds. En outre, en raison d'adsorption parfois réversible, les adsorbants peuvent être régénérés par un procédé de désorption approprié.

C'est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un adsorbant selon différents mécanismes. La désorption est la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se libèrent du substrat. Les argiles et les zéolithes, sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs structures poreuses et leurs très grandes surfaces spécifiques.

### a. Types d'adsorption

Selon les mécanismes mis en jeu, on distingue deux types d'adsorption :

#### Adsorption physique :

Elle est attribuée à des interactions du type Van der Waals entre les molécules et la surface. Ces interactions comprennent les forces de dispersion de London, les interactions dipole-dipole ou dipole-dipole induit. Dans le cas des ions les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière, notamment à l'interface solide-gaz. L'adsorption physique est généralement facilement réversible.

#### Adsorption chimique :

Dans ce cas, la molécule adhère à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. Elle est souvent plus difficilement réversible et ne peut dépasser une couche monomoléculaire. Cette liaison est souvent spécifique, c'est-à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée (Sigg L. et al., 1994).

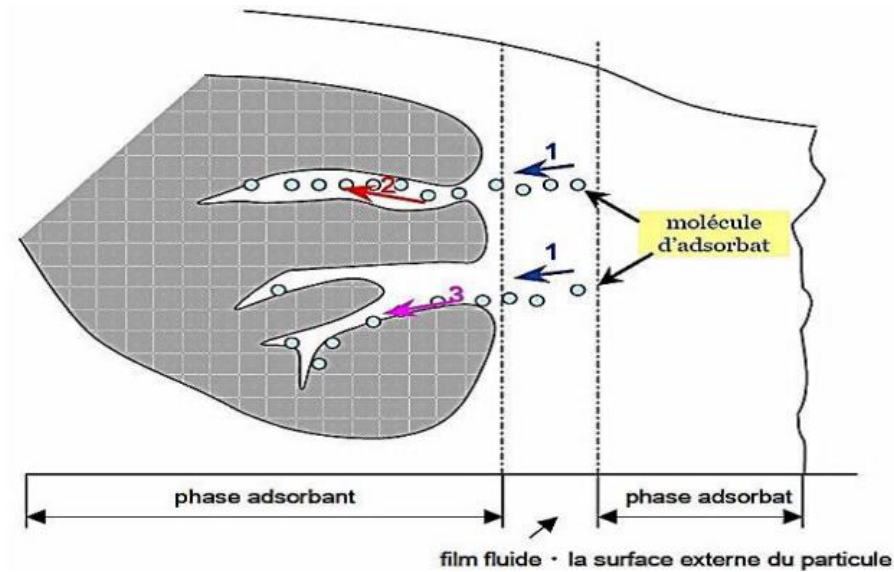
### b. Description du mécanisme d'adsorption

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide. Généralement, l'adsorption se produit par différentes étapes.

La figure I.1 représente un matériau (adsorbant) avec les différentes étapes dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide (Chouffa N., 2013). Le soluté va passer par plusieurs étapes :

- (i) Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
- (ii) Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- (iii) Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs) ;

(iv) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.



**Figure I.1** : Mécanisme d'adsorption d'un soluté sur un matériau adsorbant (De Flora S. & Wetterhahn K.E., 1989).

### I.5.2. Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs. Les principaux facteurs influençant l'adsorption sont:

#### a. Caractéristiques d'un adsorbant

Pour déterminer si un contaminant sera adsorbé et selon quel ordre de grandeur, les propriétés suivantes de l'adsorbant doivent être considérées :

- **Surface spécifique** : L'adsorption lui est proportionnelle (Edeline F., 1998). La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un charbon actif. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale (Masschelein W.J., 1996).

- **Distribution des pores** : La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux (Ubago-Perez et al., 2006).

- **Nature de l'adsorbant** : On peut classer les adsorbants en : Adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (charbon, graphite, talc, etc.). Adsorbant polaires, qui adsorbent les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Parmi ces adsorbants polaires, on cite les gels de silice et les différentes argiles (Bendou S., 2009).

### b. Caractéristiques d'un adsorbant

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous. Les propriétés suivantes de l'adsorbant doivent être considérées :

- **Solubilité** : D'après la règle de Lundenius : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». D'après la règle de Traube, l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croît lorsqu'on parcourt une série d'homologues.

- **Polarité** : En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbant (Bougdah N., 2007).

- **Nature de l'adsorbant** : Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté.

### c. pH

Le pH est un paramètre qui a un effet important sur les caractéristiques de l'adsorption. Ce paramètre détermine la solubilité d'un constituant dans l'eau et par conséquent sa mobilité qui influe sur son adsorption. Le taux d'adsorption est maximal au point isoélectrique de l'adsorbant.

### d. Température

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (adsorption physique), de sorte qu'une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant. Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption (Bendou S., 2009).

### I.5.3. Classification des isothermes d'adsorption

En phase liquide, on peut distinguer quatre types d'isothermes d'adsorption (Figure I.2.), comme proposé par Giles en 1974 (Giles C.H. et al., 1974) en phase liquide. Variation de la quantité adsorbée  $Q$  en fonction de la concentration à l'équilibre.

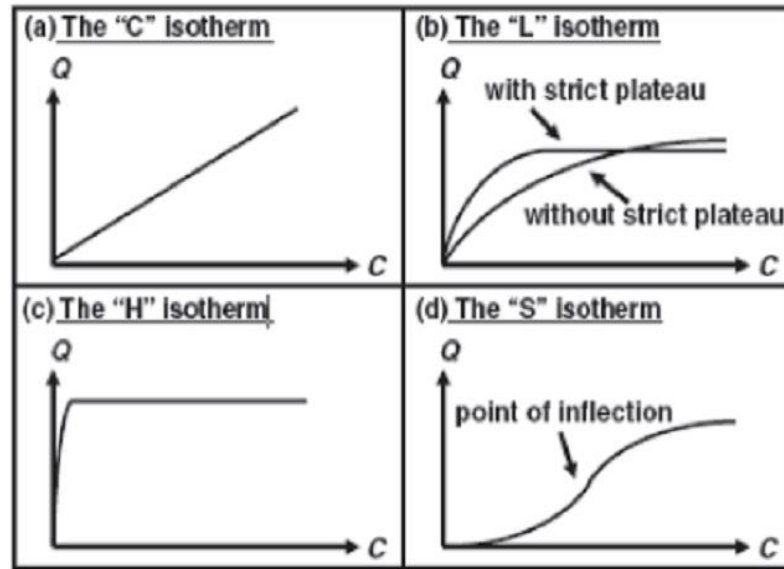
L'isotherme en **S** est caractérisée par une pente croissante en fonction de la concentration de la substance en solution. Elle traduit généralement la présence d'interaction entre molécules dans la phase adsorbée (« interactions latérales »).

L'isotherme en **L** appelée aussi isotherme de Langmuir, est caractérisée par une pente qui décroît en fonction de la concentration de la substance en solution. C'est une adsorption sur site dans laquelle les interactions latérales sont négligeables. Dans le modèle de Langmuir, tous les sites sont supposés avoir la même énergie.

L'isotherme en **H** est une version extrême de la courbe L traduisant une très grande affinité de la phase solide pour la substance adsorbée.

L'isotherme en **C** (linéaire) est caractérisée par une pente constante quelle que soit la concentration de l'espèce considérée jusqu'au maximum de l'adsorption. Rarement rencontré, cela peut aussi montrer un phénomène d'absorption conduisant à un coefficient de partage entre deux phases. Cependant les isothermes réelles sont la combinaison de différents types car la plupart des matériaux sont hétérogènes.

D'autres auteurs proposent de ne garder que deux types : sans (L) ou avec (S) interactions latérales (Rouquerol J. et al., 2013), toutes les autres formes pouvant être déduites de ces deux types.



**Figure I.2 :** Principaux types d'isotherme d'adsorption (Giles C.H. et al., 1974 ; Limousin G. et al., 2007).

#### I.5.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

En mode statique, l'adsorption liquide ou gazeuse sur des matériaux adsorbants, peut être modélisée par plusieurs modèles. De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre ( $q_e$ ) et la concentration sous laquelle a lieu ( $C_e$ ). Il s'agit de la relation  $q_e = f(C_e)$ , que l'on appelle isotherme.

La quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) est exprimée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{x}{m} \quad (\text{I.1})$$

Avec :  $x$  : masse adsorbée à l'équilibre (mg),

$m$  : masse d'adsorbant (g).

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale  $C_0$  et la concentration finale  $C_e$ .

La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) est donnée par l'équation suivante (Limousin G. et al., 2007) :

$$qe = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (I.2)$$

Avec :

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

$m$  : masse de l'adsorbant (g) ;

$C_0$  : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L) ;

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

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire les isothermes d'adsorption. Parmi les modèles les plus répondus et les plus utilisés, on distingue le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich

#### **a) Modèle de Langmuir**

Le modèle de Langmuir a été proposé en 1916, il est basé sur les hypothèses suivantes :

- La surface du solide est homogène.
- Les molécules adsorbées ne présentent pas d'interaction entre eux.
- Les molécules adsorbées ne peuvent former qu'une couche monomoléculaire.
- L'énergie d'adsorption est constante.

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante (**Langmuir L., 1916**) :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (I.3)$$

Des développements de l'équation (I.3) conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir (**Zhou et al., 1998**) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_e} + \frac{1}{(K_L C_e q_m)} \quad (I.4)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{(K_L q_m)} \quad (I.5)$$

Avec :

$q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

$q_m$  : la capacité d'adsorption maximale (mg/g) ;

$K_L$  : la constante de Langmuir (L/g) ;

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

### **b) Modèle de Freundlich**

Le modèle de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes.

D'après Van Bemmelen (1888) et Freundlich (1909), le premier modèle est empirique et basé sur la relation suivante (**Freundlich H.M.F., 1906**) :

$$q_e = K_F C_e^n \quad (I.6)$$

La forme la plus courante est donnée par la relation suivante (**Zhou et al., 1998**) :

$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e \quad (I.7)$$

D'où :

$K_F$  : est la constante de Freundlich qui est relative à la capacité maximale d'adsorption ( $q_m$ ). (mg/g) (L/g)

$1/n$  : La constante adimensionnelle ( $n$ ) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption.

Il est généralement admis que de faibles valeurs de  $n$  ( $0,1 < n < 0,5$ ) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ( $0,5 < n < 1$ ) ou faible ( $n > 1$ ) (**Hamdaoui O. & Naffrerechoux E., 2007**).

### **I.5.5. Cinétique d'adsorption**

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où les plus courants sont présentés ci-dessous.

#### **a) Modèle du pseudo premier ordre (modèle de Lagergren)**

En 1898, Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo-premier ordre, Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à un instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ), et la quantité ( $q_t$ ) adsorbée à cet instant, et que l'adsorption est réversible (**Lagergren S., 1898**).

La loi de vitesse d'une réaction du pseudo-premier ordre est exprimée par la relation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{I.8})$$

D'où :

$q_t$  : capacité d'adsorption à l'instant  $t$  (mg/g),

$t$  : temps (min),

$q_e$  : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),

$k_1$  : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min<sup>-1</sup>).

L'intégration de l'équation (I.8) donne :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{I.9})$$

#### **b) Modèle du pseudo second ordre (modèle de Ho et Mckay)**

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant (**Ho Y.S. & Mckay G., 1999**).

Le modèle du pseudo-second ordre est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.10})$$

L'intégration de l'équation (I.10) donne :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.11})$$

Avec :

$q_t$  : capacité d'adsorption à l'instant  $t$  (mg/g),

$t$  : temps (min),

$q_e$  : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),

$k_2$  : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g/mg min).

### I.5.6. Etude thermodynamique de l'adsorption

La notion de thermodynamique est très importante en chimie car cette science s'intéresse au bilan énergétique des réactions.

Le phénomène de biosorption est le plus souvent décrit par les auteurs au travers de la capacité maximale de rétention et par l'affinité. Cette dernière traduit l'état d'équilibre d'adsorption et permet de calculer l'énergie mise en jeu lors du processus de biosorption.

Les valeurs négatives de l'énergie libre traduisent un phénomène spontané de l'adsorption. Cependant, l'enthalpie, représentant l'énergie mise en jeu lors de la réaction, peut être négative (phénomène endothermique) ou positive (phénomène exothermique).

Les valeurs de l'entropie sont pour leurs parts très faibles.

La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Dans le cas d'une réaction d'adsorption, la variation globale d'énergie libre qui en résulte peut s'écrire selon l'équation suivante (Romero-Gonzalez *et al.*, 2006) :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ + T \Delta S^\circ \quad (\text{I.12})$$

Avec :

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

$\Delta H^\circ$  : la variation d'enthalpie (kJ/mol).

$\Delta S^\circ$  : la variation d'entropie (J/mol K).

D'autre part, la variation d'énergie libre de Gibbs est donnée à l'aide de la relation de Vant'Hoff par l'équation suivante :

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_c \quad (\text{I.13})$$

Avec :

R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K) ;

T : température absolue (K) ;

$K_c$  : constante thermodynamique de distribution d'adsorption, elle est calculée par la relation suivante :

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (\text{I.14})$$

D'où :

$C_a$  (mg/L) est la concentration en phase adsorbant à l'équilibre et  $C_e$  (mg/L) est la concentration d'équilibre en solution.

D'après les deux équations (I.12) et (I.13), nous obtenons l'équation suivante d'Eyring (Chakir A. *et al.*, 2002) :

$$\ln K_c = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{\Delta S^\circ}{RT} \quad (\text{I.15})$$

La valeur de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  est calculée à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de  $\ln K_c$  en fonction de  $1/T$ .

Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas.

### **I.6. Les principaux adsorbants**

L'adsorption des polluants sur un support solide est connue depuis des décennies et plusieurs matériaux adsorbants ont été utilisés pour le traitement de l'eau, ces adsorbants soient naturels ou résultent d'une production industrielle et/ou d'un processus d'activation.

On peut classer les adsorbants d'origine naturelle en cinq familles principales : le charbon actif, les argiles naturelles, les déchets industriels, les déchets agricoles et les biosorbants.

#### **I.6.1. Le charbon actif**

Le charbon actif est un matériau constitué principalement de matière carbonée à structure poreuse, il s'agit d'une structure amorphe composé principalement d'atomes de carbone.

C'est un adsorbant couramment utilisé dans de nombreuses applications domestiques et industrielles. Il joue un rôle important dans différents secteurs économiques comme les industries alimentaire, pharmaceutique, chimique, pétrolière, métallurgique et automobile.

La diversité des charbons actifs en termes de composition chimique et de texture explique leur très large champ d'applications. Les charbons actifs commerciaux sont des adsorbants à très large spectre, très efficaces pour adsorber la micropollution dissoute (organique ou inorganique). Dans le traitement des eaux, les charbons actifs commerciaux sont utilisés pour produire de l'eau destinée à la consommation humaine, pour traiter les eaux résiduaires urbaines ou industrielles. Les principaux paramètres qui permettent de caractériser un charbon actif sont : la surface spécifique, le volume et la taille des pores (Sedira N., 2013).

### I.6.2. Les biosorbants ligno-cellulosiques

Les biosorbants ligno-cellulosiques sont pour la plupart des déchets agricoles peu coûteuses et facilement accessibles, ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets d'origine végétale tels que les fibres de palmier, la coquille d'amande, la coquille de noisette, le peuplier, la sciure de noix (Aydin A.H. et al., 2004), la peau d'orange (Arami M. et al., 2005), la bagasse de canne à sucre (Ibrahim S.C. et al., 2006), les déchets de noix de coco (Hameed B.H. et al., 2008) et la peau de grenade (Laidani Y. et al., 2016).

#### a. Structure des biosorbants ligno-cellulosiques

Le biosorbant ligno-cellulosique est la biomasse végétale qui est constituée de plusieurs macromolécules étroitement liées entre elles au sein de la paroi végétale. Les composés majoritaires constituant ces adsorbants sont la cellulose, l'hémicellulose les pectines et les lignines. Ces différents constituants sont agencés de manière très complexe.

Dans le bois, la cellulose est concentrée à l'intérieur de la fibre (Figure I. 3). Les parois extérieures de la fibre sont composées principalement de lignines et d'hémicelluloses et les lamelles de jonction inter fibres sont composées presque uniquement de lignine. Un réseau supplémentaire de pectines (polymères de polysaccharides acides) augmente la complexité de la matrice. Le réseau polysaccharidique peut également être solidifié par un réseau secondaire de protéines HRGP (Hydroxyproline Rich GlycoProteins).

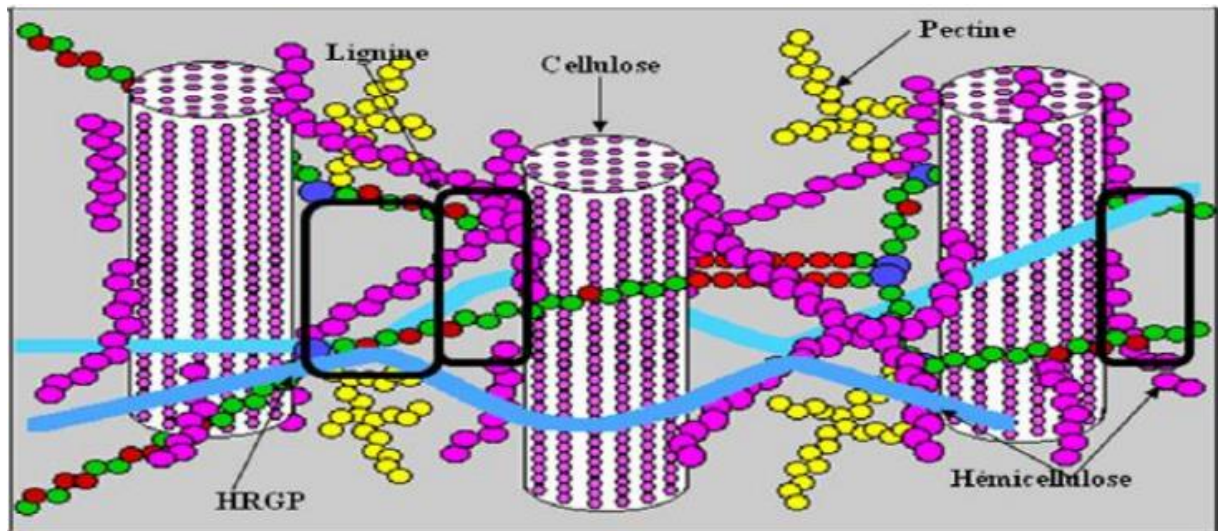


Figure I.3 : Représentation schématique d'une fibre de bois (Couhert C., 2007).

### b. Composition des biosorbants ligno-cellulosiques

Les biosorbants ligno-cellulosiques sont composés de cellulose (Sharma R. et al., 2006). (Sbiai A., 2011) (Joly N., 2003). (Sedan D., 2007), d'hémicellulose (Hatsch D., 2004 ; Couhert C., 2007) (Sbiai A., 2011), de pectines (Sedan D., 2007) et de lignine (Thiebaud S., 1995) (Couhert C., 2007). Le tableau I.4 présente la composition chimique de quelques plantes à fibres.

Tableau I.4 : Composition chimique de quelques plantes à fibres (Davies P. et al., 2006 ; Charle K., 2006 ; Nenonene A.Y., 2009).

Types de fibre	Cellulose	hémicellulose	lignine
Cotton	82.7	5.7	.
Jute	64.4	12.0	11.8
Zoster	57	28	5
Ramie	68.6	13.1	0.6
Sisal	65.8	12.0	9.9
Chanvre	57-77	14-17	9-13
Kéna( écorce )	44-60.8	20.3-23	10-19
Kéna( bois )	37-49	18-24	15-21
Résineux	48.0	15.0	25.3

### I.6.3. Luffa Cylindrica

Suite à la nécessité de nouveaux matériaux plus efficaces, économiques et biodégradables pour l'élimination des produits toxiques dans les effluents aqueux, l'utilisation d'un matériel végétal a reçu une crédibilité importante au cours de dernières années.

Il existe de nombreuses études dans la littérature sur plusieurs fibres végétales (fibre de banane, l'Halfa ...), mais très peu sont consacrées à l'étude des fibres du Luffa Cylindrica (**Demir H. et al., 2008**).

#### a. Définition

La Luffa Cylindrica (syn Luffa Aegyptica) couramment appelée sponge gourd, smooth Loffa, loofah sponge, fait partie de la famille des cucurbitacées .C'est une vigne courante avec les feuilles arrondies et les fleurs jaunes. C'est une plante herbacée (**Abitogun A.S. & Ashogbon A.O., 2010**).

La Luffa est généralement développée dans les zones tropiques et subtropiques comme plante cultivée en Asie, en Nord Afrique et en central et Amérique du Sud.

L'éponge de Luffa principalement composée de cellulose60%, d'hémicellulose 30% et de lignine10%, c'est pourquoi elle s'appelle un matériau lignocellulosique (**Mazali I.O. & Alves O.L., 2005**).

La couleur du fruit de Luffa à l'étape tendre est verte et jaune à la maturité. Les fruits sont lisses et cylindriques avec une chair blanche. La longueur du fruit est de 30 à 40 cm et contient de 50 à 60 graines (**Dairo F.A.S. et al., 2007**).

Le Luffa ou Loofah, appelé encore éponge végétale, orne de façon originale une tonnelle ou une clôture. Les fruits verts allongés, consommables à l'état jeune, prennent par la suite une consistance fibreuse qui sert à la confection d'éponges (Figure I.4)



**Figure I.4 :** (a) *Luffa cylindrica*, (b) Fruit sec de *Luffa cylindrica* (Hamid Bousaab, 2011).

Une firme canadienne a développé depuis plus de dix ans, un savoir-faire unique pour la transformation de ces fibres végétales. Elle offre désormais cette nouvelle matière comme alternative à tous les manufacturiers de produits absorbants (Akchiche O. et al., 2007).

C'est un réseau de fibres interconnectées composées principalement de cellulose (66%), d'hémicellulose (17%) et de la lignine (15%) (Guimarães J.L. et al., 2009) formant des microcanaux avec un diamètre de 10-20  $\mu\text{m}$  et des macropores allant jusqu'à 800  $\mu\text{m}$  (Chen J.P. & Lin T.C., 2006).

La porosité de ces fibres est entre 79-93%, densité (0,02- 0,04  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) et le volume poreux spécifique est de 21-29  $\text{cm}^3/\text{g}$ . La stabilité de *Luffa Cylindrica* à des pH de 1 à 14 et après 5 cycles d'autoclavage à 1200C pour 20 min est étudiée (Ogbonna J.C. et al., 1994) et montre sa résistance comme matériau pouvant être utilisé en biotransformation. De ce fait, le fruit sec de *Luffa cylindrica* a été étudié ces dernières années pour l'immobilisation de différents types des cellules (Hamid Bousaab. 2011).

### I.6.4. Travaux antérieurs sur le LC utilisé pour l'adsorption des métaux lourds

**Arana J. et al., 2017**, ont fait une étude dans le but d'évaluer la capacité potentielle de l'éponge naturelle *Luffa Cylindrica* en tant que matériau adsorbant à éliminer le cyanure du milieu aqueux. Les conditions appropriées pour retenir l'ion cyanure étaient un pH de 9,0 et un temps de contact de 10 minutes. Le comportement d'adsorption est représenté par l'isotherme de Freundlich, et la cinétique d'adsorption correspond au modèle cinétique de pseudo-second ordre. Taux de rétention de 12,2 à 98,0%.

**Cleber Antonio Lindino et al., 2014**, ont visé à explorer le processus d'adsorption du métal du cadmium toxique (Cd) sur l'éponge de luffa en mode batch et ont remarqué que l'éponge ait adsorbé des quantités significatives de Cd dans la gamme de pH 4.0 à 6.0, indiquant qui n'est pas nécessaire pour ajuster le pH à la plupart des traitements des échantillons. Un taux de rétention élevé d'ions de Cd sur sa surface égale à 99.80% à pH 5.0 une fois filtré et 89.6% une fois mécaniquement remué. L'ion de Cd est spontanément et favorablement adsorbé par ce matériau, selon le modèle d'isotherme de Freundlich.

**Innocent O.O. et al., 2011**, ont étudié le mélange des poudres des fibres de la *Luffa Cylindrica* avec ses graines pour l'adsorption du nickel, du cuivre, du zinc et du plomb qui se trouvent dans les eaux usées en utilisant le system en batch. La graine et l'éponge moulues du diamètre entre 250µm et 500µm ont été mélangées à un rapport de 1/1. L'étude de la cinétique et l'effet de concentration a été adopté à un pH égale 5. Ils ont trouvé que le taux d'élimination est très élevé dans les premières 20 minutes et le temps d'équilibre est atteint après 120 minutes. Dans cette étude, le modèle de la cinétique non linéaire a été préférable par rapport au mode linéaire. Les données expérimentales pour tous les ions métalliques étudié sont adaptées très bien au modèle du pseudo second ordre suivi du Pseudo-premier ordre. L'utilisation de ce mélange a présenté un taux d'élimination élevé pour 1000mg de l'adsorbant. 98.2% pour le plomb, suivi par 95.2%, 87.6% et 43.5% pour le zinc, le cuivre et le nickel respectivement.

**Ad C., 2017**, a fait la caractérisation de LC qui 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. L'optimum d'adsorption est obtenu en 1h de temps d'équilibre ou temps de contact adsorbant/adsorbat, à pH 6, pour une masse 1.5 g de LC. 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).

**Laidani Y. et al., 2010**, ont fait une étude dans le but est de valoriser un matériau qui est la *Luffa Cylindrica* et ses performances d'élimination des métaux lourds (cuivre) dans les eaux usées industriels par adsorption. Ils ont trouvé que l'estimation de la surface spécifique environ  $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  révélée un biomatériau trop poreux, bien que sa capacité d'adsorption maximale dans les conditions optimales est faible, à un pH maintenu optimal égale à 5. Par la suite, ils ont étudié la possibilité de la régénération de ce matériau. Ils ont opté que la désorption est possible dans les conditions où l'acide chlorhydrique est le désorbant optimum avec un pH optimal est de 1,5. L'optimisation de la teneur en matériau à désorber a tenu compte des impératives économique et environnemental. Le taux de régénération reste peu satisfaisant (30.2% pour la teneur de  $22 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ ).

### **I.6.5. Travaux antérieurs sur le LC utilisé pour l'adsorption des composés organiques**

Plusieurs études ont été faites sur le système d'adsorption *Luffa*/phénol. **Laidani Y. et al., 2012**. Ils ont étudié la cinétique par les fibres brutes et modifiés afin de déterminer celui ayant une grande affinité par rapport à l'adsorbat. Tous les paramètres concernant le système dynamique ont été optimisés (la taille de lit, les débits des eaux à traiter, la température et les concentrations, etc...). Dans toutes les expériences, les mesures sont faits sur une colonne de verre d'un diamètre égale à 4cm et une longueur

$L= 12.5$  cm. Ils ont opté pour une concentration  $C= 94$  mg.l<sup>-1</sup>, et une masse  $m_0= 10$ g, à température  $T = 20$ C° en fixant la hauteur du lit à  $H= 5$  cm avec un débit de  $Q= 0.19$  gauche. L'analyse est faite à l'aide d'un spectrophotomètre UV à la longueur d'onde de 270nm. À la fin ils ont conclu que l'augmentation de débit mène à un abaissement de l'efficacité de l'élimination et l'augmentation de la hauteur du lit a peu d'effet sur les caractéristiques du système (augmentation significative de la capacité partielle).

**Abdelwahab O & Amin N.K., 2013**, ont étudié la cinétique et les isothermes de l'adsorption de phénol présent dans les solutions aqueux ainsi que les paramètres thermodynamiques. Les conditions optimales pour l'adsorption maximum ont été atteintes à pH 7, pour une masse de 3 g de FLC. Ils ont constaté que le modèle de Langmuir est mieux adapté à l'adsorption. L'équation de pseudo-deuxième-ordre ainsi que le modèle de diffusion de micropore a bien décrit les données de la cinétique. À partir des paramètres Thermodynamiques calculés, le processus d'adsorption s'est avéré un processus exothermique.

**Demir H. et al, 2008** ont utilisé la *Luffa Cylindrica* comme adsorbant pour l'adsorption d'un colorant organique (bleu de méthylène BM) en utilisant le mode en batch. Différentes températures et concentrations en colorant ont été étudiées dans cette étude. La cinétique de l'adsorption a été réalisée aux deux températures constantes (303 et 323 K) avec une concentration fixe de BM (6 mg.l<sup>-1</sup>) pour une masse de la Luffa égale à 200 mg. Les isothermes d'adsorption ont été bien définies avec le modèle de Langmuir. La capacité moyenne d'adsorption de BM a été découverte en tant que 49 mg.g<sup>-1</sup> pour une surface spécifique des fibres calculée en tant que 123 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. À l'équilibre, ils ont remarqué que la quantité de MB adsorbé par la Luffa n'a pas été influencée par la température moyenne et l'effet de la concentration du MB dans le soluté a été dominant. Ils ont déterminé que l'adsorption de BM sur la Luffa est une réaction relativement irréversible et exothermique. Les paramètres thermodynamiques ont indiqué que l'adsorption de BM se produit spontanément sans exiger une énergie d'activation élevée.

## 1.7. Références bibliographiques

**Abdelwahab O., Amin N.K. (2013)** « Adsorption of phenol from aqueous solutions by *Luffa cylindrica* fibers: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies » *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 39(4): 215-223.

**Abitogun A.S., Ashogbon A.O. (2010)** « Nutritional Assessment and Chemical Composition of Raw and Defatted *Luffa cylindrica* Seed Flour » *Ethnobotanical Leaflets*, 14: 225 -235.

**Chakir Achraf, Jacques Bessiere, Kacem EL.Kacemi, Bouchaïb Marouf (2002)** « A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite » *Journal of Hazardous Materials*, 95(1-2): 29-46.

**Ad Chifaa (2017)** « 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 » Thèse de Doctorat, Université de Laghouat.

**Adeline Barneaud (2006)** « Elements sur l'origine et le mode d'élaboration des valeurs réglementaires de l'eau, de l'air et des denrées alimentaires, applicables en France pour les substances chimiques » Rapport d'étude, INERIS, France.

**Akchiche O., Messaoud Boureghda K., (2007)** « **Esparto Grass** (*Stipa Tenacissima* L.), raw material of papermaking » *First Part, Chimija rastitel'nogo syr'ja*, 4: 25-30.

**Alaounia N. (2009)** « Dégradation photocatalytique de polluants organiques (Méthyle orange, Pentachlorophénol et Acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel » Mémoire de magister, Université d'Annaba, Algérie.

**Alloway B.J., Ayres D.C. (1997)** « Chemical principles of environmental pollution » Blackie academic and professional, an imprint of Chapman and hall, London, 394.

**Arami M., Limaee N.Y., Mahmoodi N.M., Tabrizi N.S. (2005)** « Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies » *Journal of Colloid and Interface Science*, 288: 371-376.

**Arana J., González S., Navarrete L., Caicedo O. (2017)** « Luffa Cylindrica as a natural adsorbent of cyanide ion in aqueous médium» *DYNA*, 84(201): 210-215.

**Aydin A.H., Bulut Y., Yavuz O. (2004)** « Acid dyes removal using low cost adsorbents » *International Journal of Environment and Pollution*, 21: 97-104.

**Bagane, M., Guiza, S., (2000)** « Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption » *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 25: 615-626.

**Barclay S. & Buckley C. (2000)** « Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production » Volume 1, The pollution research group, University of Natal, Durban, South Africa.

**Basci N., Kocadagistan E., Kocadagistan B. (2003)** « Biosorption of Cu (II) from aqueous solutions by wheat shells » *Desalination*, 164: 135-140.

**Belhouchat N., Zaghouane-Boudiaf H., Viseras C. (2017)** « Removal of anionic and cationic dyes from aqueous solution with activated organo-bentonite/sodium alginate encapsulated beads » *Appl Clay. Sci.*, 135: 9-15.

**Bendou S. (2009)** « Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture » *Mémoire de Magister*, Université de Boumerdes, Algérie.

**Benhouria A., Islam Md.A., Zaghouane-Boudiaf H. Boutahala, M. Hameed B.H., (2015)** « Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue » *Chem. Eng. J.*, 270: 621-630.

**Bernabe I., Gomez J.M., Diez E., Saez P. and Rodriguez A. (2019)** « Optimization and Adsorption-Based Recovery of Cobalt using Activated Disordered Mesoporous Carbons » *Advances in Materials Science and Engineering*, 1-10. Hindawi Article ID 3430176. <https://doi.org/10.1155/2019/3430176>

**Berrios M., Martin M., Martin A. (2012)** « Treatment of pollutants in wastewater: Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon » *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18: 780-784.

**Bougdah N. (2007)** « Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite » Mémoire de Magister, Université de Skikda, Algérie.

**Callender E. (2003)** « Heavy metals in environment – historical trends. In: B.S. Lollar (Ed.); environmental geochemistry » *Treatise on geochemistry*, Elsevier Pergamon, oxford, 67-105.

**Charle K., Morvan C., Bréard J., Jernot JP., Gomina M. (2006)** « Etude morphologique d'un composite naturel la fibre de lin » *Revue des composites et des matériaux avancées*, 16 : 11-24.

**Chen J.-P. & Lin T.C. (2006)** « High-Density Culture Of Hepatocytes In A Packed-Bed Bioreactor Using A Fibrous Scaffold From Plant » *Biochemical Engineering Journal*, 30: 192-198.

**Chouffa N. (2013)** « Epuraton des eaux usées: l'élimination des micropolluants dans les eaux usées par un matériau argileux » Mémoire de Magister, Université de Souk Ahrass, Algérie.

**Christoforidis A.K., Orfanidis S., Papageorgiou S.K., Lazaridou A.N., Favvas E.P., Mitropoulos A.Ch. (2015)** « Study of Cu (II) removal by *Cystoseira crinitophylla* biomass in batch and continuous flow biosorption » *Chemical Engineering Journal*, 277 : 334-340.

**Cleber A.L., Aryane A.M., Gonçalves C.A.J., Strey L. (2014)** « Adsorption of cadmium in vegetable sponge (*Luffa cylindrica*) » *Ambiente & Água -An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 9 (2) : 212 -223.

**Couhert C. (2007)** « Pyrolyse flash à haute température de la biomasse lignocellulosique et de ses composés - production de gaz de synthèse » Thèse de Doctorat, Ecole des Mines, Paris.

**Dairo F.A.S., Aye P.A., Oluwasola T.A. (2007)** « Some functional properties of loofah gourd (*Luffa cylindrica* L., M.J. Roem) seed » *Journal of Food Agriculture and Environment*, 5(1): 97-101.

**Danel V. & Barriot P. (1999)** « Intoxications aiguës en réanimation » Groupe liaisons S.A. 2ème éd.

**Davies P., Morvan C., Sire O., Baley C. (2006)** « Propriétés de fibres extraites de phanérogames marines (*ZOSTERA marina*) » *Revue des composites et des matériaux avancées*, 16 : 41-48.

**De Flora S. & Wetterhahn K.E. (1989)** « Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity » *Life. Chem. Rep.*, 7: 169-244

**Demir H., Top A., Balköse D., Ülkü S. (2008)** « Dye adsorption behavior of *Luffa cylindrica* fibers » *Journal of Hazardous Materials*, 153(1): 389-394.

**Diard P. (1996)** « Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de Biosorption à contre-courant » Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, France.

**Djebri N., Boutahala M., Chelali N.E., Boukhalfa N., Zeroual L. (2016)** « Enhanced removal of cationic dye by calcium alginate/organobentonite beads: Modeling, kinetics, equilibriums, thermodynamic and reusability studies » *Int. J. Biol. Macromol.*, 92: 1277–1287.

**Dutta K., Mukhopadhyay S., Bhattacharjee S., Chaudhuri B. (2001)** « Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction » *J. Hazard. Mater.*, B84, 57–71.

**Eckenfelder W.W. (1982)** « Gestion des eaux usées urbaines et industrielles : caractéristiques technique d'épuration. Aspects économiques » Ed. Lavoisier, Paris.

**Edeline F. (1998)** « L'épuration physico-chimique, théorie de technologie des eaux » Ed. Cebedoc, Liège.

**Erhan Demirbas (2003)** « Adsorption of Cobalt (II) Ions from Aqueous Solution onto Activated Carbon Prepared from Hazelnut Shells » *Adsorption Science & Technology*, 21(10): 951-963.

**Febi Indah Fajarwati, Nadya Ika Yandini, Mai Anugrahwati, Amri Setyawati (2020)** « Adsorption Study of Methylene Blue and Methyl Orange Using Green Shell (Perna Viridis) » *EKSAKTA journal*, 1(1): 92-97.

**Ferguson J.E. (1990)** « The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects » Pergamon Press, Oxford, 614.

**Freundlich H.M.F. (1906)** « Over the adsorption in solution. » *J. Phys. Chem.*, 57: 385–471.

**Fu J., Chen Z., Wang M., Liu S., Zhang J., Han R., Xu Q. (2015)** « Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis » *Chem. Eng. J.*, 259: 53–61.

**Giles C.H., Smith D., Huitson A. (1974)** « A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical » *J. Colloid Interface Sci.* 47 (3): 755–765.

**Guimarães J.L., Frollini E., Da Silva C.G., Wypych F., Satyanarayana K.G. (2009)** « Characterization of Banana, Sugarcane Bagasse and Sponge Gourd Fibers of Brazil » *Industrial Crops And Products*, 30 (3): 407-415.

**Gulkaya I., Surucu G.A., Dilek F.B. (2006)** « Importance of  $H_2O_2/Fe^{2+}$  ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing waste water » *J. Hazardous Materials*, 136: 763-769.

**Hamdaoui O. and Naffrechoux E. (2007)** « Modeling of Adsorption Isotherms of Phenol and Chlorophenols onto Granular Activated Carbon. Part I. Two-Parameter Models and Equations Allowing Determination of Thermodynamic Parameters » *Journal of Hazardous Materials*, 147, 381-394.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.021>

**Hameed B.H., Mahmoud D.K., Ahmad A.L. (2008)** « Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste » *Journal of Hazardous Materials*, 158: 65-72.

**Hameed B.H., Salman J.M., Ahmad A.L. (2009)** « Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones » *Journal of Hazardous Materials*, 163 : 121-126.

**Hamid Bousaab (2011)** « Bioconversion éco-compatible de triterpénoïdes par des bactéries immobilisées sur *Luffa cylindrica* » Thèse de doctorat, Université de haute alsace.

**Hamouche A. (2013)** « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels » Thèse de doctorat, Université de Boumerdes, Algérie.

**Handan Uzun, Ozkan Aksakal, Ergun Yildiz (2009)** « Copper (II) and zinc (II) biosorption on *Pinus sylvestris* L. » *Journal of Hazardous Materials*, 161: 1040–1045.

**Hatsch D. (2004)** « Interaction hôte/pathogène : étude du modèle *Cumulus lupulus* *Fusarium graminearum*. Identification, génomique et transcriptomique du pathogène » Thèse de doctorat, Science du Vivant – Aspects moléculaires et cellulaires de la biologie, Université de Louis Pasteur Strasbourg I.

**Ho Y.S. and McKay G. (1999)** « Competitive Sorption of Copper and Nickel Ions from Aqueous Solution Using Peat » *Adsorption*, 5: 409-417.

**Ibrahim S.C., Hanafiah M.A.K.M., Yahya M.Z.A. (2006)** « Removal of cadmium from aqueous solution by adsorption on sugarcane bagasse » *American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences*, 1: 179-184.

**Innocent O.O., Emmanuel O.A. and Thomas Audu O.K., (2011)** « Application of *Luffa Cylindrica* in Natural form as Biosorbent to Removal of Divalent Metals from Aqueous Solutions - Kinetic and Equilibrium Study » chapter in book, « Waste Water-Treatment and Reutilization » Ed. University of Benin, Nigeria.

**Institut de Veille Sanitaire, INVS (2001)** Rapport annuel, France.

**Joly N. (2003)** « Synthèse et caractérisation de nouveaux films plastiques obtenues par acylation et réticulation de la cellulose » Thèse de doctorat, chimie des substances naturelles, Université de Limoges.

**JORA n° 36 (2009)** « Normes de rejet d'effluents, par rapport aux métaux lourds en Algérie ».

**Kan S.H., Sun B.Y., Xu F., Song Q.X., Zhang S.F. (2015)** « Biosorption of aquatic copper (II) by mushroom biomass *Pleurotus eryngii*: kinetic and isotherm studies » *Water Science and Technology*, 71 : 283-288.

**Khelifi O. & al. (2018)** « Adsorption du méthylorange sur un biosorbant à base de noyaux de mangue » *Larhyss Journal*, 36 : 145-156.

**Kouassi N.A., Donafologo B.S., Moussa D., Kouadio D., N'guettia K.R. et Karim S.T. (2018)** « Étude de l'adsorption du colorant orange de méthyle sur charbons actifs en milieu aqueux : influence de la concentration de l'agent chimique d'activation » *Afrique Science* 14(6) : 322–331.

**Lagergren S. (1898)** « About the theory of so-called adsorption of soluble substances » *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24: 1–39.

**Laidani Y.; Hanini S.; Henini G. (2012)** « Study Contribution of the Phenol Adsorption Dynamics of the System Fiber *Luffa Cylindrical* » *Energy Procedia*, 18(0): 384-394.

**Laidani Y., Henini G., Hanini S., Labbaci A., Souahi F. (2016)** « Removal of Lead from Aqueous Solutions by Biosorption on Pomegranate Skin: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics » *International Scholarly and Scientific Research & Innovation* 10(7): 938-943.

**Langmuir I., (1916)** « The constitution and fundamental properties of solids and liquids » *American Journal of Chemical Society*, 38: 2221-2295.

**Leckie J.O. and Davis J.A. (1979)** « Aqueous environmental chemistry of copper » In *copper in environment* » part 1, Nriagu J.O., Ed. J. Wiley and sons, p 90-121.

**Limousin G., Gaudet J.P., Charlet L., Szenknet S., Barthèse V., Krimissa M. (2007)** « Sorption isotherms: a review on physical bases, modelling and measurement » *Applied Geochemistry*, 22: 294-275.

**Lizzy Seepe (2015)** « The use of cassava waste in the removal of Cobalt, chromium and vanadium metal ions from synthetic effluents » Master of Science in Engineering, Johannesburg.

**Low L.W., Teng T., Rafatullah M., Morad M., Azahari B. (2013)** « Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials » *Separation Science and Technology*, 48: 1688-1698.

**Martín-Lara M.A., Blázquez G., Calero M., Almendros A.I., Ronda A. (2016)** « Binary biosorption of copper and lead onto pine cone shell in batch reactors and in fixed bed columns » *International Journal of Mineral Processing*, doi:10.1016/j.minpro.

**Masschelein W.J. (1996)** « Processus unitaire du traitement de l'eau potable » Ed. Cebedoc, Liège.

**Mazali I. O., Alves O. L. (2005)** « Morphosynthesis: high fidelity inorganic replica of the fibrous network of loofa sponge (*Luffa cylindrica*) » *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 77(1): 25-31.

**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.

**Murat D., Cigdem N., Yasar N., (2008)** « Biosorption of Cu (II) ions onto the litter of natural trembling poplar forest » *Journal of Hazardous Materials*, 151: 86–95.

**Murat T., Ömer S. and Mustafa İ. (2008)** « Adsorption of cobalt by activated carbon from the rice hulls, *Journal of Environmental Science and Health. Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology* 32 (8): 2077-2086.

**Nenonene A.Y. (2009)** « Elaboration et caractérisation mécanique de panneaux de particules de tige de kénaf et de bioadhésifs à base de colle d'os, de tannin ou de

mucilage » Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Institut National Polytechnique de Toulouse, Sciences des Agro ressources, France.

**Nga Cheung Wong, Ming H. Wong, Kwok Keung Shiu, Jian-Wen Qiu (2006)** « Dependency of copper toxicity to polychaete larvae on algal concentration » *Aquatic toxicology*, 77: 117-125.

**Ogbonna J.C., Liu Y.C., Liu Y.K., Et Tanaka H. (1994)** « Loofa (*Luffa Cylindrica*) Sponge As A Carrier For Microbial Cell Immobilization » *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 78: 437-442.

**Oualid Hamdaoui, Emmanuel Naffrechoux (2007)** « Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon - Part II. Models with more than two parameters » *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2): 401-11.

**Pichard A. (2003)** « Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, cuivre et ses dérivés » INERIS, France.

**Rafatullaha M., Sulaimana O., Hashima R., Ahmad A. (2010)** « Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review » *Journal of Hazardous Materials*, 177: 70-80.

**Rehman M.S.U., Han J.I. (2013)** « Biosorption of methylene blue from aqueous solution by typha angustata phytomass » *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 10: 865-870.

**Rouquerol J., Rouquerol F., Liewellyn P., Maurin G. and Sing K.S.W. (2013)** « Adsorption by powders and porous solids: principle, methodology and applications » 2<sup>nd</sup> Edition, Academic Press, New York.

**Saquib M. and Muneer M. (2003)** *Dyes and Pigments*, 56(1) : 37- 49.

**Sbiai A. (2011)** « Matériaux composites à matrice époxyde chargée par des fibres de palmier Dattier : effet de l'oxydation au tempo sur les fibres » Thèse de Doctorat, Université INSA de Lyon, France,

**Sedan D. (2007)** « Etude des Interactions Physico-Chimiques aux Interfaces Fibres de Chanvre/Ciment. Influence sur les Propriétés Mécaniques du Composite » Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France.

**Sedira N. (2013)** « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes » Mémoire de Magister, Université de SoukAhras, Algérie.

**Sharma B.R., Naresh L., Dhuldhoya N.C., Merchant S.U. and Merchant U.C. (2006)** Lucid Colloids Limited Jodhpur-342005, Rajasthan, India.

**Sigg L., Behra P. et Stumm W. (2003)** « Chimie des milieux aquatiques » Dunod, Paris, Callender, E., Heavy metals in environment – historical trends. In: B.S. Lollar (Ed.); environmental geochemistry. Treatise on geochemistry. Elsevier Pergamon, oxford, pp.67-105, 592 pp.

**Sigg L., Stumm W. and Behra P. (1994)** « Chimie des milieux aquatiques: chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement » Ed. Masson.

**Srivastava N.K., Majumder C.B. (2008)** « Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater » Journal of Hazardous Materials, 151: 1-8.

**Sukumaran V.S., Ramalingam A. (2001)** « Third ordre optical non linearities and spectral characteristics of methylene blue » J. Quantum info. Sci., 1 : 69-72.

**Tekaya N., Saiapina O., Ben Ouada H., Lagarde F., Jaffrezic-Renault N. (2013).** « Ultrasensitive conductometric detection of heavy metalsbased on inhibition of alkaline phosphatase activity from *Arthrospiraplatensis* » *Bioelectrochemistry*, 90: 24–29.

**Thiebaud S. (1995)** « Valorisation chimique de composés lignocellulosiques : obtention de nouveaux matériaux » Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Sciences des Agroressources.

**Turan N.G., Eevli S., Mesci B. (2011)** « Adsorption of copper and zinc ions on illite: determination of the optimal conditions by the statistical design of experiments » Applied Clay Science, 52: 392-399.

**Ubago-Perez R., Carrasco-Marin F., Fairen- Jimenez D., Moreno-Castilla C. (2006)** « Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones » Microporous and Mesoporous Materials, 92: 64-70.

**Uddin M.T., Islam Md.A., Mahmud S., Rukanuzzaman Md. (2009)** « Adsorptive removal of methylene blue by tea waste » *J. Hazard. Mater.*, 164: 53–60.

**Wang F., Pan Y., Cai P., Guo T., Xiao H. (2017)** « Single and binary adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions using sugarcane cellulose-based adsorbent » *Bioresour. Technol.*, 241: 482–490.

**WHO (1973)** « Trace elements in human nutrition » a report of a WHO Expert Committee, 532, World Health Organization, Geneva.

**XiaoJun Zuo, Balasubramanian R., DaFang Fu, He Li. (2012)** « Biosorption of copper, zinc and cadmium using sodium hydroxide immersed *Cymbopogon schoenanthus* L. Spreng (lemon grass) » *Ecological Eng.*, 49: 186-189.

**Yargıç A.S., Yarbay Şahin R.Z., Özbay N., Önal E. (2015)** « Assessment of toxic copper (II) biosorption from aqueous solution by chemically-treated tomato waste » *Journal of Cleaner Production*, 88: 152-159.

**Zhou M.L., Martin G., Taha S. et Santanna F. (1998)** « Adsorption isotherm comparison and Modeling in liquid phase onto activated carbon » *Wat. Res.*, 32: 1109-1118.

**Zollinger H. (1987)** « Azodyes and Pigments-colour chemistry, synthesis, properties and application of organic dyes and pigments » Wiley VCH, New York.

<http://www.lenntech.fr/francais/data-perio/co.htm>.

<http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>

*Chapitre II :*  
*Méthodologie d'étude*  
*d'évaluation de*  
*l'adsorption sur LC*

## II.1. Introduction

Ce chapitre présente l'adsorbant utilisé ainsi que les protocoles de préparation des échantillons.

Les différentes techniques de caractérisation utilisées sont également décrites dans cette partie ainsi que les méthodes de dosage effectuées pour quantifier les polluants qui ont été choisis.

L'étude d'adsorption des deux métaux lourds cobalt Co (II) et cuivre Cu (II) et des colorants BM et MO sur LC brut sous forme de poudre, en batch ou en réacteur ouvert seront présentées à la fin de ce chapitre.

## II.2. Prétraitement de l'adsorbant LC

Dans cette étude on a utilisé *Luffa Cylindrica* comme adsorbant. Cet adsorbant a été collecté sur les champs agricoles locaux de la région de Laghouat en Algérie. Il a été coupé en petits morceaux puis lavés avec de l'eau distillée bouillante pendant 30 min pour éliminer les impuretés telles que le sable et les poussières. Ensuite le matériau a été séché à l'étuve à 105 °C pendant 24 h pour évaporer l'humidité (Adeyinka A. et al., 2007). La masse séchée a été broyée dont la fraction est de 0.5 à 0.08 mm de diamètre, puis conservée pour les essais d'adsorption (Ad C., 2017). Le broyage et le tamisage fin sont rendus possible grâce à un appareil de marque JanKe et KunKel IKA labortechnik.

La figure II.1 donne le protocole expérimental de préparation de l'adsorbant.



Figure II.1 : Protocol de préparation de l'adsorbant LC.

### II.3. Caractérisation de l'adsorbant LC

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, désorption, échange ou autres. Dans ce but, LC, ont été caractérisées en utilisant différents paramètres de caractérisation brièvement décrites ci-dessous.

#### II.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui permet la mesure de la quantité et la vitesse de variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Elle permet d'évaluer toute perte de masse lorsque le matériau se décompose (Sbiai A., 2011).

Dans notre travail, les analyses thermogravimétriques ont été effectuées à l'aide d'un appareil analyseur thermogravimétrique modèle STA LINSIES sous une atmosphère contrôlée (azote) pour éviter la combustion de la matière. Elle a pour intérêt d'étudier la thermo-stabilité de la matière.

L'échantillon subit un traitement thermique à partir de la température ambiante jusqu'à plus de 600°C avec une vitesse constante programmée à 20 °C/min. La masse utilisée pour l'échantillon est 7.42 mg.

Les mesures ont été effectuées au niveau de Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimique (C.R.A.P.C) à Tlemcen.

Le thermogramme correspondant est donné à l'aide de l'appareil piloté à un microordinateur.

#### II.3.2. Caractérisation de LC par Microscopie à Balayage Electronique (MEB)

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des diagrammes (images), et d'en déduire le degré de rugosité de la surface. D'après Feng et al., (2010), les micrographes électroniques à balayage indiquent clairement la texture extérieure et la morphologie de l'adsorbant.

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules qui sont analysées par différents détecteurs permettant ainsi de reconstruire une image virtuelle de l'objet observé par MEB en trois dimensions de la surface.

La microscopie électronique à balayage renseigne sur la morphologie de surface des échantillons. Les photos MEB ont été obtenues avec un appareil de type Scanning Electron Microscope (SEM) model JEOL JSM-6363LV au Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) à Alger.

Avant analyse, une étape de métallisation au carbone est nécessaire pour augmenter la conductivité et permettre d'acquérir les images. Les caractéristiques techniques sont les suivantes : résolution de 50 nm jusqu'à 500 mm de diamètre. Les photos obtenues par microscopie électronique à balayage illustrent d'une façon générale la morphologie de la surface de notre *Luffa Cylindrica*.

### **II.3.3. Analyse d'adsorption volumétrique d'azote (BET)**

La connaissance de la surface spécifique a une grande importance dans la caractérisation d'un adsorbant, quel que soit son domaine d'application sous forme de : catalyseur, produits pharmaceutiques, PVC, charbon actif (Gherbi N., 2008). Le principe de cette technique est basé sur la mesure du volume d'azote liquide nécessaire pour former une monocouche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon relativement à la théorie d'adsorption isotherme en multicouches de gaz. La surface spécifique est généralement déterminée par application de la méthode BET (Brunauer S. et al., 1938).

Cette méthode consiste à l'adsorption-désorption sur un échantillon de l'azote à 77 K. Les échantillons ont été dégazés sous vide pendant 30 minutes à 100 °C. Les résultats obtenus sont tracés sous forme de volume d'azote adsorbé-désorbé (cm<sup>3</sup>/g) en fonction de la pression relative (P/P<sub>0</sub>). A partir des isothermes d'adsorption et de désorption il est possible de déterminer, par des calculs appropriés la surface spécifique (surface BET exprimée en m<sup>2</sup>/g) de l'échantillon, du volume et le diamètre des pores (macro et microporosité).

Pour ce travail, la mesure de la surface spécifique des échantillons étudiés a été effectuée à l'aide d'un appareil de volumétrie d'adsorption d'azote automatisé de type Multipoints NOVA 1000e Surface Area & Pore Size Analyzer manufactured by

Quantachrome Instruments USA au niveau du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimique (C.R.A.P.C) à Tlemcen.

#### **II.3.4. Analyse spectrométrie Raman**

Comme pour la spectrométrie UV, la spectrométrie Raman exploite les phénomènes résultant de l'interaction entre la lumière et la matière. En revanche, elle ne se base pas sur l'absorption mais sur l'étude des modes vibrationnels d'une molécule. C'est une méthode non destructive qui permet de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau. (Lewis IR, et al 2001)

La spectroscopie Raman est une méthode spectrale qui permet de déterminer les différentes liaisons de fonctions présentes dans le matériau. Le résultat de l'analyse est donné sous forme d'un spectre composé de bandes caractéristiques définies par une longueur d'onde appropriée aux groupements fonctionnels. Ce spectre s'étend généralement sur une longueur d'onde variant de 3000-50  $\text{cm}^{-1}$ , présentant des liaisons de groupements propres au matériau. Dans cette étude, les spectres Ramans ont été obtenus dans le domaine 4000-50  $\text{cm}^{-1}$  par un spectrophotomètre LabRam HR Evolution RAMAN SPECTROMETER HORIBA Scientific piloté par un microordinateur au niveau du Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) à Alger.

#### **II.3.5. Diffraction des rayons X (DRX)**

La méthode de diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus intéressantes pour caractériser les structures cristallines. Elle permet de déterminer des paramètres aussi importants que la conformation cristalline de la chaîne, le taux de cristallinité ; et avoir une estimation sur la taille des particules ou des grains (Eberhart J.P., 1989).

La méthode ainsi permet clairement de distinguer les produits amorphes des produits cristallisés (Gherbi N., 2008 et Errais E., 2011).

Le principe d'équipement de Bruker AXS (D8 ADVANCE) consiste à irradier un échantillon par un faisceau monochromatique de rayons X de sorte que les différentes phases cristallines diffractent à différents angles de rotation. Les conditions imposées lors de la diffraction sont en relation avec la nature des matériaux. Grâce à cette technique nous obtenons différentes informations sur l'identification et la pureté des différents minéraux cristallisés.

Les mesures ont été effectuées au niveau de Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) à Alger.

## **II.4. Méthodes d'analyse**

### **II.4.1. Spectromètre d'absorption atomique (SAA)**

Pour déterminer la concentration des cations métalliques Cu (II) et Co (II), nous avons utilisé le spectromètre d'absorption atomique (SAA) vu sa grande précision pour les faibles concentrations de métaux. 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.

#### **\*Principe de la SAA**

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.

La spectroscopie d'absorption atomique présente de nombreux avantages : haute sensibilité, grande spécificité, influence négligeable de la composition du milieu analysé, rapidité, faible quantité de substance nécessaire (1 ml de la solution peut suffire) et facilité de préparation des solutions étalons (**Ibn Ghazala M., 2009**).

Les analyses sont faites au niveau de laboratoire de génie des procédés.

### **II.4.2. Spectromètre UV-Visible**

La détermination des concentrations du bleu de méthylène BM et de méthyle orange MO est effectuée à l'aide de la technique UV-Vis, grâce à un spectrophotomètre UV-Vis du type 00000 au niveau du laboratoire de recherche génie des procédés.

### **\*Principe de l'UV-Vis**

La spectrophotométrie UV-Vis est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm.

Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible.

### **\*La Loi de Beer-Lambert**

La loi de Beer-Lambert selon laquelle l'absorbance est proportionnelle au coefficient d'absorption spécifique  $\epsilon$ , au trajet optique  $L$  et à la concentration  $C$ , peut être représentée par la relation suivante :

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon LC \quad (\text{II.1})$$

Avec :

A : Absorbance.

I : Intensité du faisceau émergent.

$I_0$  : Intensité du faisceau incident.

$\epsilon$  : Coefficient spécifique d'absorption molaire ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

L : Epaisseur de la cuve (cm).

C : Concentration molaire du composé dosé (mol/L).

### **\*Mode opératoire**

- Préparation de la solution mère à 4000 ppm.
- Préparation des solutions étalons de concentrations 1, 3, 5, 8, 10 et 15 ppm et le blanc.
- Réglage de l'appareil en utilisant le blanc.
  
- La lecture de l'absorbance a été effectuée à une longueur d'onde d'absorption maximale 465 nm et 457 nm pour BM et MO respectivement.
  
- Traçage de la courbe d'étalonnage.
- Traiter de la même manière l'échantillon.
- Mesurer l'absorbance de l'échantillon en utilisant le blanc.
- Déterminer la concentration de l'échantillon dans la solution à examiner à l'aide de la courbe d'étalonnage.

## II.5. Essais d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant où  $\frac{x}{m}$  et la concentration de soluté en solution.

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

La quantité de soluté adsorbé et le rendement d'élimination du polluant sont calculés à l'aide de l'équation (II.2).

On calcule le rendement ou le taux d'élimination par la relation suivante :

$$R \% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Avec :

R : Rendement d'élimination du polluant (%).

$C_0$  : Concentration initiale du colorant (mg/L).

$C_t$  : Concentration de colorant après fixation au temps t.

### II.5.1. Optimisation de l'adsorption

L'étude paramétrique consiste à optimiser les paramètres qui influent sur la capacité d'adsorption des métaux et des colorants sur un adsorbant naturel LC sous sa forme brute.

Chaque expérience a été réalisée en mélangeant 100 mL de solution composée de Co (II) et Cu (II), BM et MO avec une quantité de 4 g de LC (solutions métalliques) et 2 g de LC (solutions de colorants) dans un bêcher de 250 mL. Le pH de la solution a été ajusté avec NaOH (1 N) et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1N) concentré.

Plusieurs essais ont été effectués afin d'examiner l'influence des paramètres suivants : la granulométrie, le pH, le temps de contact, la dose de biosorbant, la concentration initiale de la solution de Co (II) et Cu (II), BM, MO et la température.

Les gammes de ces paramètres considérés étaient respectivement de : (0.08-0,5 mm) ; (1 à 8) ; (0-180 min) ; (0,1–7 g/100 mL) ; (10-100 mg/L pour les solutions métalliques, 15-50 mg/L pour les solutions colorées) , et 283-313 K.

### **II.5.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption**

L'étude de la cinétique d'adsorption a été réalisée dans les conditions optimales, en mélangeant 4 g d'adsorbant avec 100 mL de la solution métallique et 2 g de LC avec 100 ml de solutions colorées.

Le mélange est maintenu en suspension sous une agitation magnétique suffisante de 300 tours/min, pour assurer une bonne homogénéité du système.

Les prélèvements des échantillons sont effectués à des intervalles du temps régulier et définis préalablement allant de 0 à 180 min.

La cinétique d'adsorption, du Co (II) et du Cu (II) et du BM et MO, a été modélisée par deux modèles : le modèle pseudo-premier ordre (équation **I.9**) et le modèle pseudo-second ordre (équation **I.11**).

### **II.5.3. Modélisation à l'équilibre**

L'interaction adsorbat - adsorbant est indiquée par les isothermes d'adsorption. Il est important d'établir les corrélations les plus appropriées pour les données du système d'équilibre pour optimiser la conception du procédé d'adsorption.

Les isothermes de Langmuir (équation **I.5**), Freundlich (équation **I.7**), ont été utilisées pour corrélérer les données d'équilibre d'élimination de ces polluants.

Les modèles de régression sont généralement les plus utilisées pour trouver l'isotherme adéquate, ainsi que les coefficients de corrélation  $R^2$  sont évalués pour comparer l'aspect pratique de l'équation d'isothermes.

### **II.5.4. Etude thermodynamique**

Les paramètres thermodynamiques qu'on doit prendre en considération lors du processus d'adsorption sont : la variation de l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ), la variation de l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ) et la variation de l'enthalpie libre standard ( $\Delta G^\circ$ ), due au transfert de l'adsorbat à partir de la solution sur l'interface solide-liquide.

Pour déterminer les grandeurs thermodynamiques, des solutions de polluants de concentration  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  sont préparées.

Les paramètres pH, temps d'équilibre, granulométrie, dose de l'adsorbant et vitesse d'agitation sont maintenus constants. La seule variable pour tous ces essais est la température.

Les quantités adsorbées après un temps d'équilibre à différentes températures nous permettent de déterminer les constantes d'équilibre. La chaleur d'adsorption  $\Delta H^\circ$  est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz (Equation **I.15**) et les autres grandeurs thermodynamiques sont déterminées selon les relations, (Equations de **I.12** à **I.15**).

## II.6. Références bibliographiques

**Ad Chifaa, (2017)** « 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 » Thèse de Doctorat, Université de Laghouat.

**Adeyinka A., Liang H. and Tina G. (2007)** « Removal of Metal Ion form Waste Water with Natural Waste » School of Engineering and Technology, 4 (33): 1-8.

**Brunauer S., Emmett C., Teller E.J., (1938)** « Adsorption of Gases in Multi-molecular Layers » *J. of Am. Chem. Soc.*, 60(260): 309-319.

**Eberhart J.P., (1989)** « Analyse structurale et chimique des matériaux » 1<sup>ère</sup> Edition, Dunod, France.

**Errais E., (2011)** « Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques » Thèse de doctorat, Université de Strasbourg.

**Feng Ning-chuan, Guo Xue-yi, Liang Sha, (2010)** « Enhanced Cu (II) adsorption by orange peel modified with sodium hydroxide » Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 20(1): 146-152.

**Gherbi N., (2008)** « Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels » Thèse de doctorat en sciences, Université de Constantine.

**Ibn Ghazala M., (2009)** « Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds » Thèse de doctorat, Université Mohamed V – Agdal, Rabat – Maroc.

**Lewis IR., Edwards HGM. (2001)** Handbook of Raman Spectroscopy.

**Sbiai A., (2011)** « Matériaux composites à matrice époxyde chargée par des fibres de palmier dattier : effet de l'oxydation au tempo sur les fibres » Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France.

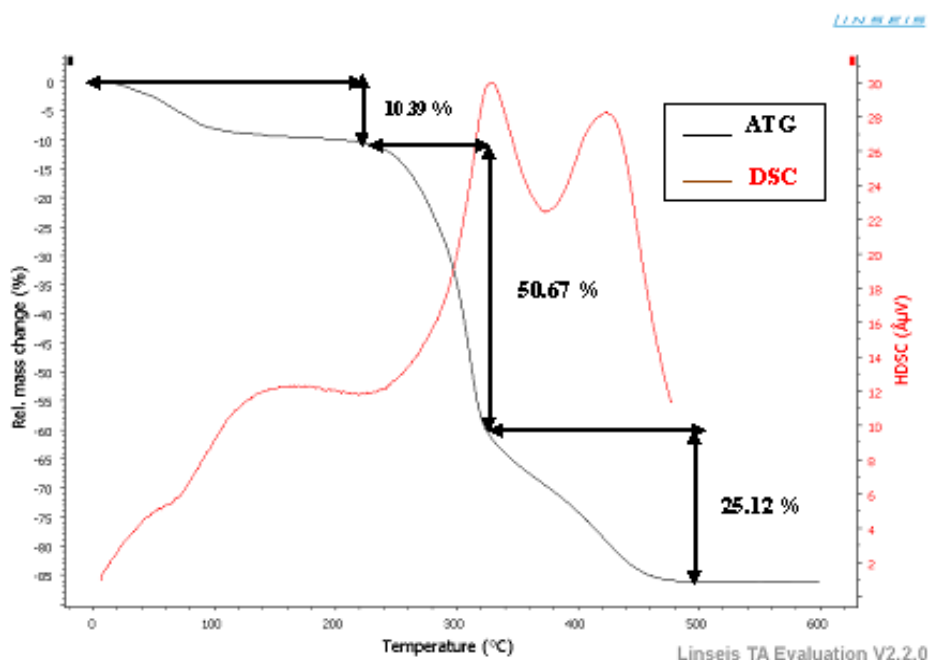
*Chapitre III :*  
*Caractérisation du Luffa*  
*Cylindrica*

Afin de tester l'efficacité d'adsorption du *Luffa Cylindrica* (LC) pour le traitement des solutions complexes constituées de deux métaux Co (II) et Cu (II) (inorganiques) et de deux colorants bleu de méthylène BM et méthyle orange MO (organiques), ce biosorbant a été caractérisé par différentes techniques d'analyse.

Dans cette partie, nous présentons les différents résultats relatifs à la caractérisation structurale et spectrale : la spectroscopie Raman, la technique du BET, diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse thermique (ATG/DSC).

### III.1. Caractérisation thermique

Le thermogramme obtenu par l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) de LC est présenté dans la figure III.1.



**Figure III.1 :** Thermogramme obtenu par pyrolyse de LC.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) de LC présente trois stades de dégradation thermique :

- Dans la première étape (de la température ambiante jusqu'à 219.4 °C) les pertes de poids sont d'environ 10.39 % (0.771 mg) sont dues à la perte de l'humidité et à la libération des molécules d'eau liées.

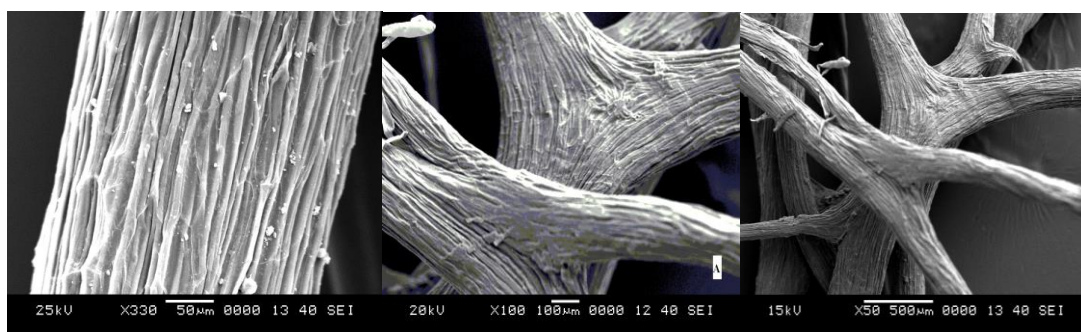
- Dans la deuxième étape (220-327.5 °C), les pertes de poids sont importantes et dépassent 50.67 % (3.76 mg) en raison de la libération des composés gazeux CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO et H<sub>2</sub>, due à la dégradation des hémicelluloses et également une partie de la cellulose que l'on trouve dans LC.
- Dans la troisième étape dont les températures sont plus élevées (328-495.5 °C), les pertes en poids sont environ 25.12 % (1.895 mg), qui peuvent être attribués à la décomposition de la cellulose et une partie de la lignine beaucoup plus thermostable (Mothé C.G. & Miranda I.C., 2013).

La dégradation de l'échantillon à chaque étape correspond à un dégagement ou à une absorption de chaleur exprimée par l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).

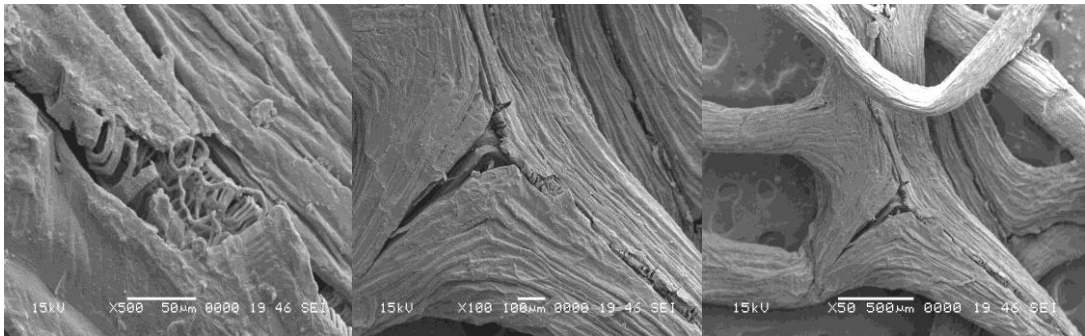
### III.2. Caractérisation par MEB

Les images de la microscopie électronique à balayage donnent un aperçu de la taille des particules ainsi que de la porosité du matériau. Afin de mettre en évidence cette porosité, des images de différents agrandissements (50, 100 et 500 fois) ont été prises par MEB sur LC.

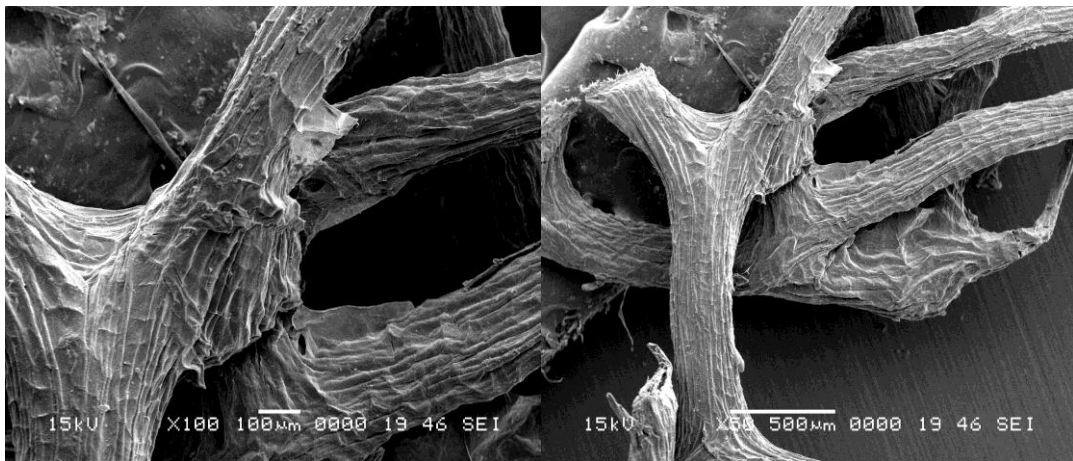
Les images MEB du *Luffa Cylindrica* brute sont présentées dans la figure III.2 et les images MEB du *Luffa Cylindrica* après les tests d'adsorption sont données par les figures III.3, III.4 et III.5.



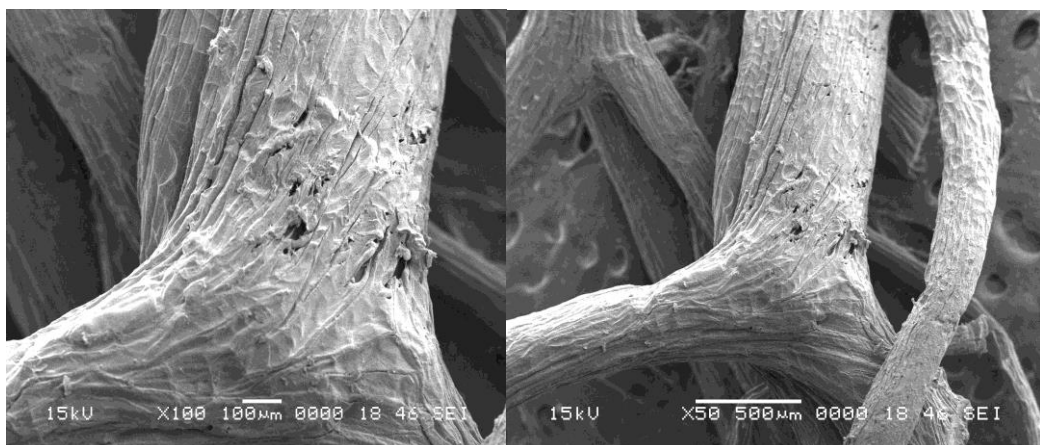
**Figure III.2 :** Micrographie MEB de LC brute avec différents agrandissements (x50, x100 et x500).



**Figure III.3:** Micrographie MEB de LC + Co avec différents grossissements (x50, x100 et x500).



**Figure III.4:** Micrographie MEB de LC + Cu avec différents grossissements (x50 et x100).



**Figure III.5:** Micrographie MEB de LC+BM avec différents grossissements (x50 et x100).

D'après les images du MEB (figures III.2, III.3, III.4 et III.5), on peut constater que LC a la morphologie quasi-spongieuse, avec la présence des macropores de différentes tailles et formes. On constate également que LC constitue une matière naturellement poreuse caractérisée par des aptitudes d'adsorption naturelle sans recours aux procédés d'activation.

Cet aspect a été signalé dans les travaux de (Ad et al., 2018) (Laidani Y. et al., 2012, Cherifi H., 2010 et Hanini S. et al., 2003).

### III.3. Caractérisation par BET

La surface spécifique ou la taille des pores / volume, a été estimée à partir du volume de N<sub>2</sub> (sous forme liquide) maintenu à une pression relative estimée selon le rapport (P/P<sub>0</sub>) de 0,96. L'isotherme d'adsorption-désorption de diazote sur LC est représentée par la figure III.6.

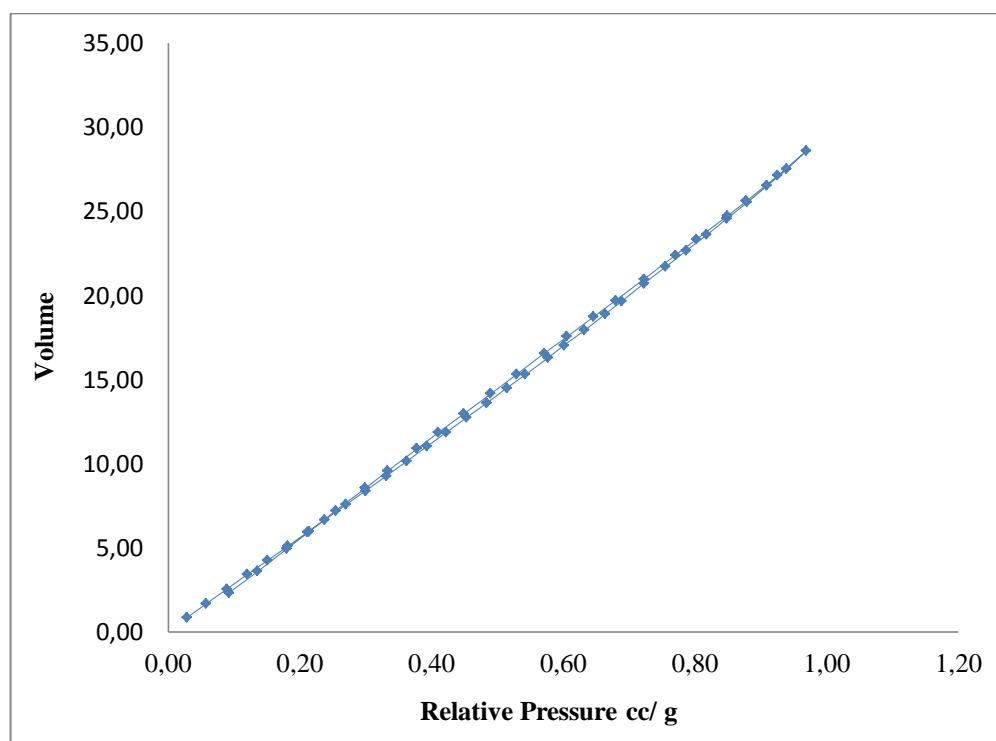


Figure III.6: Isothermes d'adsorption-désorption de diazote sur LC.

**Tableau III.1:** Surface spécifique et le diamètre moyen des pores, le volume des pores des adsorbants dans différentes études.

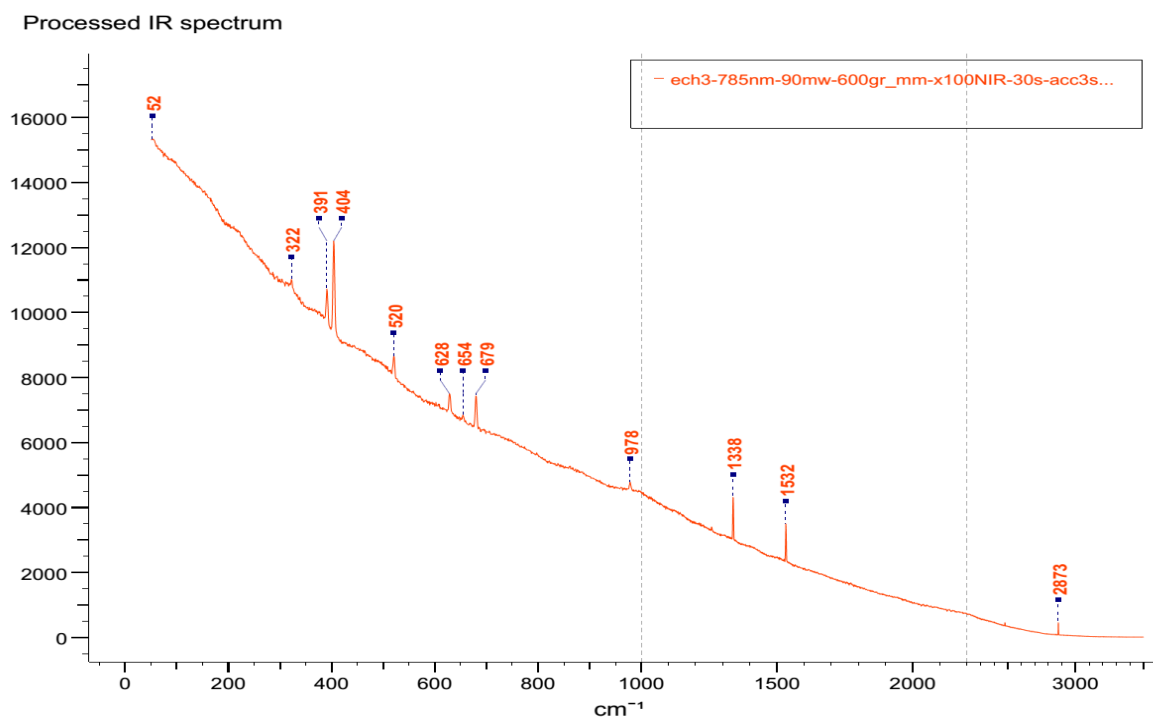
Absorbants	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Diamètre moyen des pores (Å)	Volume des pores (cm <sup>3</sup> /g)	Source
Charbon Actif	<b>400-2000</b>	/	/	<b>Lian-Ming S., &amp; Francis M. (2009)</b>
Coquilles de noix de cajou	<b>395</b>	/	/	<b>Kumar P.S. et al., 2011</b>
Déchets de thé	<b>0,39</b>	/	/	<b>Malkoc E. et Nuhoglu Y., 2005</b>
Charbon de bois d'arachide	<b>485</b>	/	/	<b>Abdel Salam O.E. et al., 2011</b>
<i>Luffa Cylindrica</i>	<b>0.28</b>	<b>10,51</b>	<b>0.34</b>	<b>Innocent O.O. et al., 2011</b>
<i>Luffa Cylindrica</i>	<b>1.04</b>	/	/	<b>Arana J. et al., 2017</b>
<i>Luffa Cylindrica</i>	<b>6.00</b>	/	/	<b>Adewale A. &amp; Fabiano V., 2017</b>
<i>Luffa Cylindrica</i>	<b>46.396</b>	<b>15.351</b>	<b>0.042</b>	<b>Bouzidi A. et al., 2021</b>

La surface spécifique de l'adsorbant LC utilisée dans cette étude a été déterminée par la méthode BET multipoint. Cette dernière a donné une valeur de 46.396 m<sup>2</sup>/g pour la surface spécifique, 15.351 Å pour le diamètre moyen des pores et 0.042 cm<sup>3</sup>/g pour le volume des pores.

Nous notons que la surface spécifique, du LC utilisée dans cette étude, est la plus importante par rapport à la surface spécifique des autres LC (Tableau III.1).

## III.4. Caractérisation spectrométrie Raman

Le spectre Raman du LC est présenté dans la figure III.7. Le tableau III.2 regroupe les principales bandes correspondantes aux vibrations des différents groupements.



**Figure III.7 :** Spectre RAMAN du LC.

**Tableau III.2 :** Principales bandes RAMAN caractéristiques du LC.

Bande Spectrale [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Liaison	Assignement
2872.57	-O-H	liaison OH (phénol ou alcool)
1532.43	H-C-H	chaîne aliphatique
1337.75	H-C-O	groupe hydroxyle aliphatique
977.88	C-O-C	groupement éther

Le spectre de la figure III.7 et le tableau III.2, nous permet de remarquer la présence :

- une large bande dans la région de  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  qui est assignée à la vibration d'élongation (stretching) des groupements hydroxyles O-H (de carboxyle, phénols ou alcools).

- une bande à  $1532.43\text{ cm}^{-1}$  caractérise généralement les vibrations d'élongation C-H aliphatiques (vibration d'élongation de la cellulose et hémicellulose).
- une bande apparaissant sur le spectre du LC à  $1337.75\text{ cm}^{-1}$  a été attribuée aux groupements -C-OH groupes hydroxyles aliphatiques.
- une bande à  $977.88\text{ cm}^{-1}$  est due aux vibrations de valence C-O-C groupement éther.

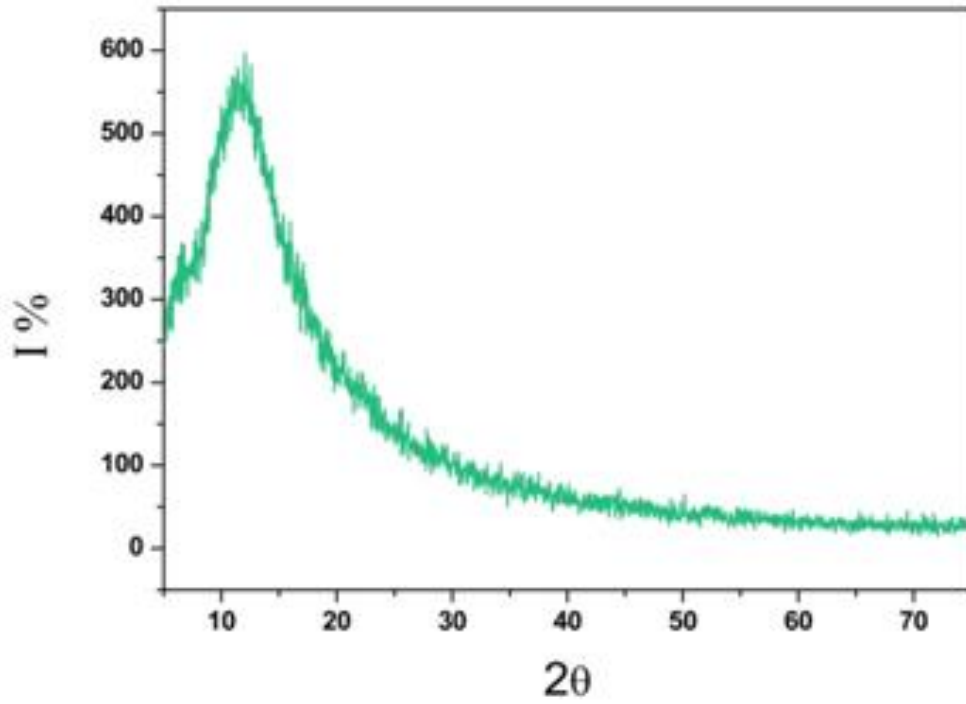
La bande dans la région  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  exactement à  $2872.57\text{ cm}^{-1}$  qui est assignée à la vibration d'élongation (stretching) des liaisons OH alcools. Ces résultats confirment que le pic apparant dans la région  $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  qui est assignée à la vibration d'élongation (stretching) des groupements hydroxyles OH (phénols ou alcools) ou liée aux groupements amines (NH) dans les analyses FTIR (Ad C., 2017) est lié au groupe alcool -OH.

Cependant, le pic à  $390.77\text{ cm}^{-1}$  est la caractéristique de la cellulose amorphe (Schenzel K. & Fischer S., 2004 ; Li L.C., 2007).

Les résultats obtenus par le spectre du Raman confirment les résultats obtenus par FTIR dans l'étude (Ad C., 2017).

### III.5. Caractérisation par diffraction des rayons X

La figure III.8 représente le diffractogramme du LC par DRX.



**Figure III.8 :** Diffractogramme DRX de LC.

Le diffractogramme de la figure III.8, montre un pic d'intensité relativement important à  $13.74^\circ$  correspondant à une structure amorphe du matériau.

### III.6. Références bibliographiques

**Abdel Salam Omar E., Neama A. Reiad, Maha M. ElShafei (2011)** « A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents » *Journal of Advanced Research*, 2: 297–303

**Ad Chifaa (2017)** « 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 » Thèse de Doctorat, Université de Laghouat.

**Ad et al. (2018)** « Adsorptive Removal of Nickel (II) Using *Luffa cylindrica*: Effect of NaCl Concentration on Equilibrium and Kinetic Parameters » *Recent Advances in Environmental Science from the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions. EMCEI 2017*. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-70548-4\\_383](https://doi.org/10.1007/978-3-319-70548-4_383).

**Adewale Adewuyi & Fabiano Vargas (2017)** « Pereira Underutilized *Luffa cylindrica* sponge: A local bio-adsorbent for the removal of Pb(II) pollutant from water system » Beni-Suef University, *Journal of Basic and Applied Sciences*, 6: 118–126.

**Arana J., González S., Navarrete L., Caicedo O. (2017)** « *Luffa Cylindrica* as a natural adsorbent of cyanide ion in aqueous medium » *DYNA*, 84(201): 210-215.

**Bouzidi A., Djedid M., Ad C., Benalia M., Hafez B., Elmsellem H. (2021)** « Biosorption of Co (II) ions from aqueous solutions using selected local *Luffa Cylindrica*: Adsorption and characterization studies » *Mor. J. Chem.*, 9 (1): 156-167.

**Cherifi H. (2010)** « Contribution aux traitements des effluents complexes » Thèse de Doctorat, USTHB, Algérie,

**Hanini S. et al. (2003)** « 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, Tunis.

**Innocent O.O., Emmanuel O.A. and Thomas O.K.A. (2011)** « Application of *Luffa Cylindrica* in Natural form as Biosorbent to Removal of Divalent Metals from Aqueous Solutions - Kinetic and Equilibrium Study » Chapter; 195-212; *Wastewater treatment*, University of Benin, Nigeria.

**Kumar P.S., Ramalingam S., Kirupha S.D., Murugesan A., Vidhyadevi T., Sivanesan S. (2011)** « Adsorption behavior of nickel(II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design » *Chem. Eng. J.*, 167: 122-131.

**Laidani Y. et al. (2012)** « Study of a Fibrous Annual Plant: Luffa Cylindrica of Paper Application Part I: Characterization of the vegetal » *Iranian Journal of chemistry & Chemical engineering*, 32 (4): 119-129.

**Li L.C. (2007)** « Identification of Textile Fiber by Raman Microspectroscopy » *Forensic Science Journal*, 6: 55-62.

**Lian-Ming S. & Francis M. (2009)** « Traité Génie des Procédés, technique de l'ingénieur, vol JB2, adsorption Aspects théoriques » Centre français, J2730 et J2731.

**Malkoc E. & Nuhoglu Y. (2005)** « Investigations of nickel (II) removal from aqueous solutions using tea factory waste » *J. Hazard. Mater.*, 127: 120-128.

**Mothé C.G. & Miranda I.C. (2013)** « Study of kinetic parameters of thermal decomposition of bagasse and sugarcane straw using Friedman and Ozawa–Flynn–Wall isoconversional methods » *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 113: 497–505.

**Schenzel K. and Fischer S. (2004)** « Applications of FT Raman for the Characterization of Cellulose » *Lenzinger Berichte*, 83: 64-70.

## *Chapitre IV :*

# *Etude de l'adsorption des ions métalliques Co (II) et Cu (II)*

Dans cette partie, on présente les résultats de la compétition de l'adsorption des deux métaux lourds cobalt Co (II) et cuivre Cu (II) dans différentes solutions mono-composé (100 % Co) et (100 % Cu), et binaire (75% Co + 25% Cu) sur LC.

L'adsorption est affectée par plusieurs paramètres comme, la masse d'adsorbant, Le pH, l'impact de la taille des particules, la température, etc...

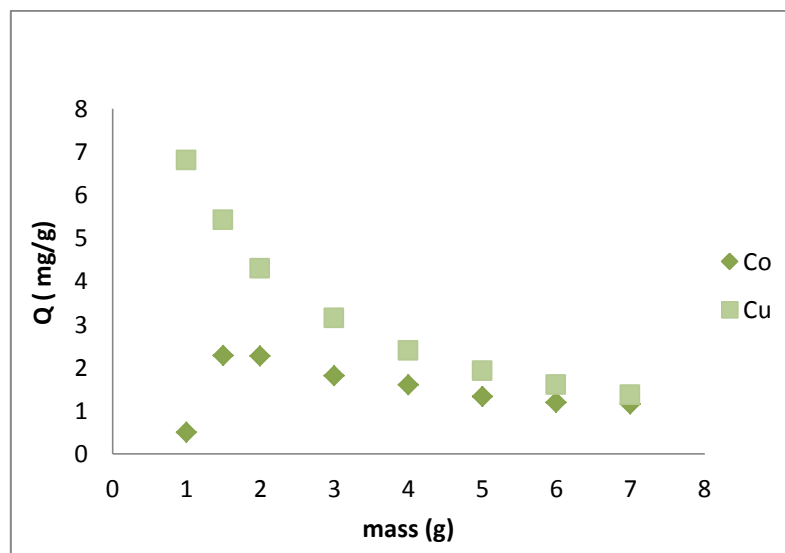
### IV.1. Optimisation de l'adsorption des ions métalliques Co (II) et Cu (II)

#### IV.1.1. Effet de la masse d'adsorbant

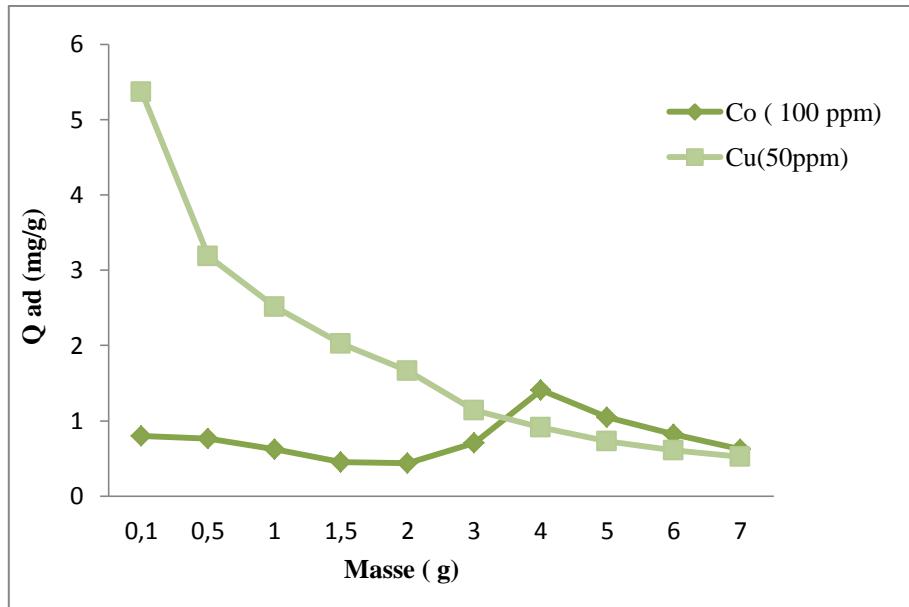
La masse d'un biosorbant est un paramètre important car il détermine sa capacité de biosorption pour une concentration initiale donnée (Sarl A. & Tuzen M., 2009).

Les masses de LC utilisées sont de 1 à 7 g. Les résultats d'adsorption sur différentes quantités de LC des ions de cuivre et de cobalt de ces solutions sont montrés dans les figures IV.1 et IV.2.

Le tableau IV.1 regroupe les résultats expérimentaux des capacités d'adsorption et des taux d'élimination des deux métaux Co(II) et Cu(II) et de leur mélange, en cas de l'effet de la masse.



**Figure IV.1 :** Effet de la masse d'adsorbant LC sur l'adsorption de Co(II) et Cu(II) séparément, dans les conditions opératoires :  $C_0 = 100$  ppm,  $m = 1-7$  g,  $T = 293$  K, vitesse d'agitation = 300 tr/min.



**Figure IV.2:** Effet de la masse d'adsorbant LC sur l'adsorption de Co(II) et Cu(II) simultanément dans les conditions opératoires :  $m = 0.1-7$  g,  $T = 293$  K, vitesse d'agitation = 300 tr/min.

**Tableau IV.1:** Valeurs expérimentales des capacités d'adsorption et des taux d'élimination des deux métaux Co(II) et Cu(II) dans différentes solutions sous l'influence de masse de LC.

Métal	Solution	Masse optimale (g)	Taux d'élimination à l'équilibre (%)	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)
Co	Seul	1.5	31.4	2.27
Co	75 % Co + 25 % Cu	4	48.45	1.407
Cu	Seul	4	95.37	2.384
Cu	75% Co + 25 % Cu	4	95.92	0.91

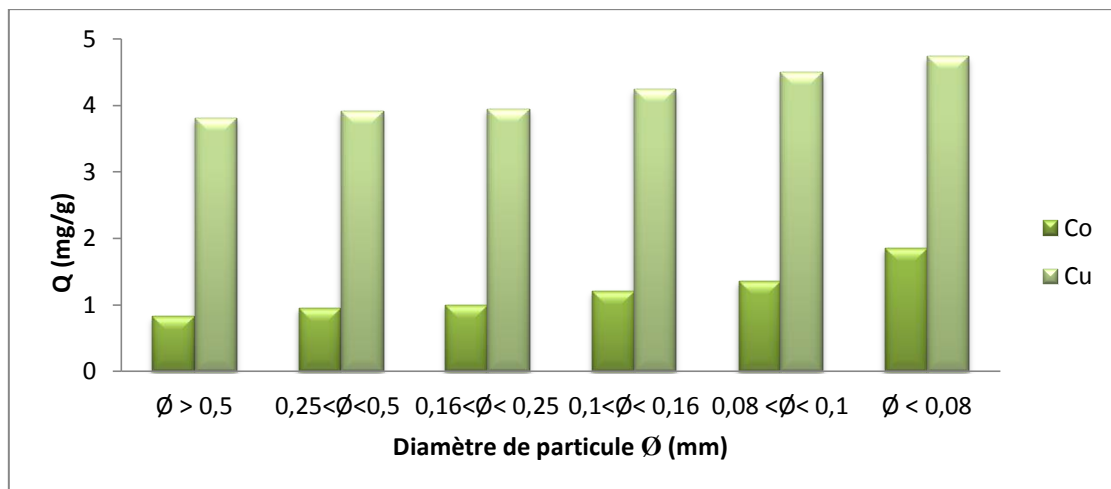
Comme le montre les figure IV.1 et IV.2 et le tableau IV.1, une augmentation significative de la capacité d'adsorption de cobalt est constatée dans la gamme variant de 1 et 1.5 g (seul) et de 0.1 à 4 g (mélange).

La solution du Co atteint une quantité adsorbée de 2.27 mg/g avec un taux d'élimination 31.4 % de Co à 1,5 g du LC (séparément) et de 1.407 mg/g avec un taux d'élimination 48.45 % de Co à 4 g de LC (mélange), puis par la suite elle diminue impliquant un seuil de saturation.

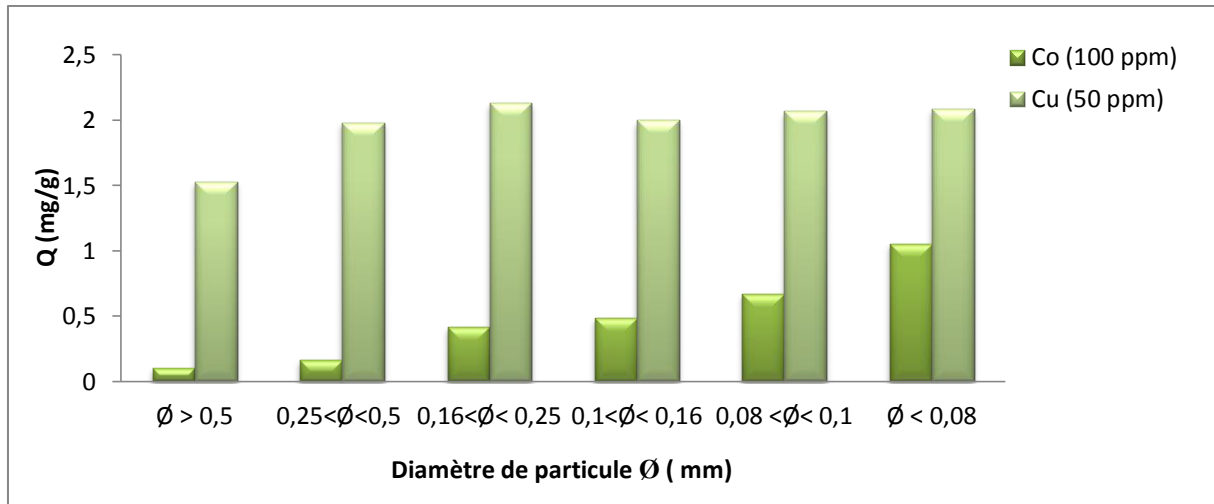
Tandis que l'élimination de Cu montre que la quantité adsorbée diminue inversement avec la masse à partir d'une valeur maximale de 25.68 mg/g correspondent à une masse de 0.1 g (seul) et 5.37 mg/g à 0.1 g (mélange), ce qui peut être expliqué par le fait que la quantité adsorbée est directement proportionnelle avec  $(C_0 - C_{eq})$  et inversement proportionnelle avec la masse de l'adsorbant, puis elle se stabilise à une quantité adsorbée égale 2.384 mg/g avec un taux d'élimination 95.37 % à 4 g de LC (seul) et de 0.91 mg/g avec un taux d'élimination 95.92 % à 4 g de LC (mélange).

### IV.1.2. Effet de la granulométrie

L'effet de la granulométrie de l'adsorbant Luffa sur l'adsorption du Cu (II) et Co (II) aux diamètres des grains du Luffa utilisées entre 0,5 à 0.08 mm ont donné des taux de réduction métallique présentés sous forme d'histogrammes (figures IV.3 et IV.4).



**Figure IV.3 :** Effet de la granulométrie de LC sur l'adsorption de Co(II) et Cu(II) séparément dans les conditions opératoires :  $C_0 = 100$  ppm,  $m = 1.5/4$ g,  $T = 293$  K, vitesse d'agitation = 300 tr/min.



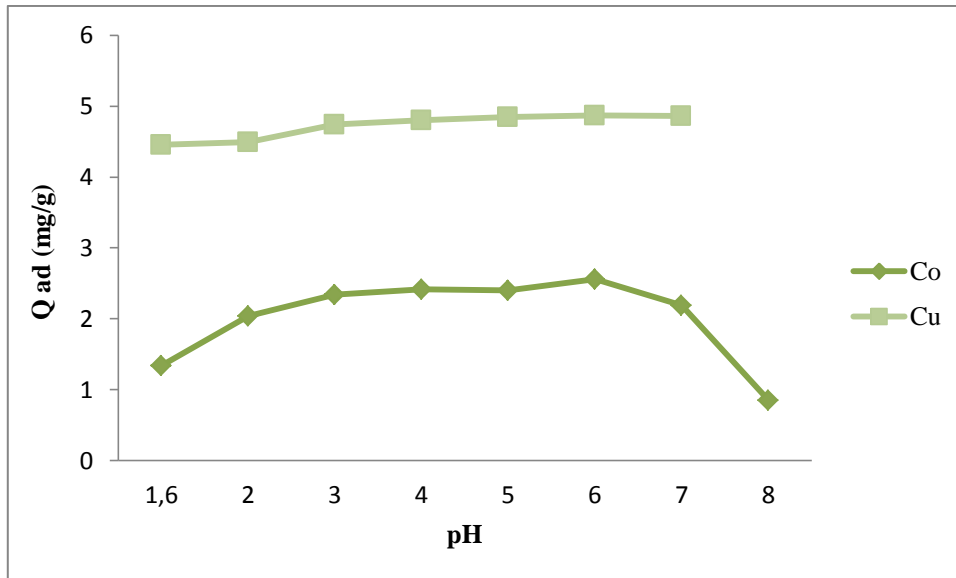
**Figure IV.4 :** Effet de la granulométrie de LC sur l'adsorption de Co(II) et Cu(II) simultanément dans les conditions opératoires :  $m = 4$  g,  $T = 293$  K, vitesse d'agitation = 300 tr/min.

On peut observer que l'adsorption augmente proportionnellement avec la diminution de diamètres du Luffa dans les trois cas des solutions. En effet entre 0.10 à 1.05 mg/g, le taux de réduction du Cu augmente jusqu'à  $\text{Ø} < 0.08$  mm, et entre 1.53 à 2.08 mg/g pour le Co. Cela peut s'expliquer par le fait que les petits grains ont une surface spécifique plus grande que les autres donc on peut déduire que la granulométrie optimale est  $\text{Ø} < 0,08$  mm.

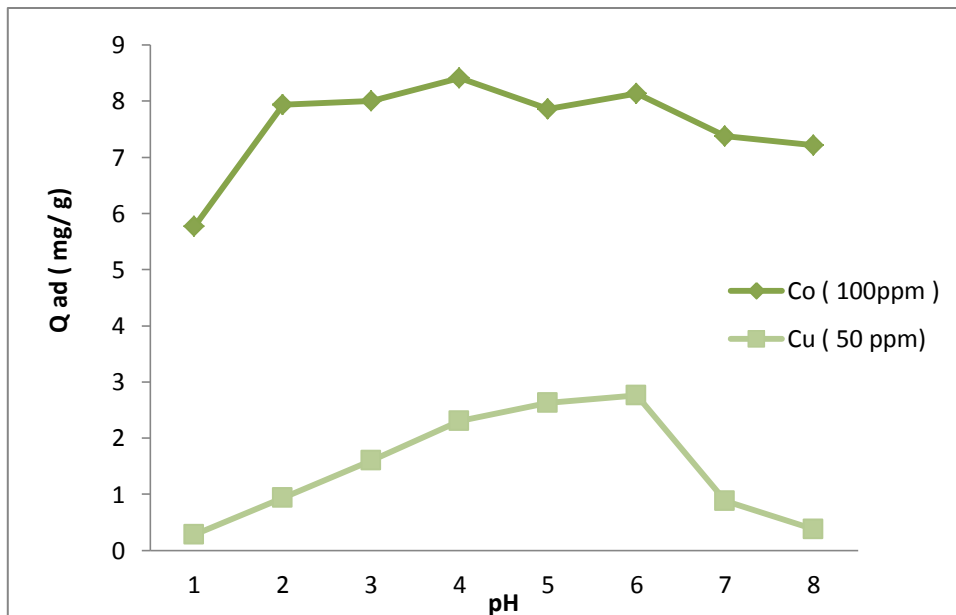
### IV.1.3. Effet du pH

Il est bien connu que le pH de la solution est l'un des paramètres les plus importants pour l'élimination des métaux lourds de la solution aqueuse. Le pH de la solution a le rôle de modifier les charges de surface du biosorbant, la concentration des contre-ions sur les groupements fonctionnels du biosorbant, le degré d'ionisation du biosorbant pendant la biosorption et les formes des ions métalliques dans une solution aqueuse (Sharma A. & Bhattacharya K.G., 2004 ; Ozer A. & Dursun G., 2007).

L'adsorption des ions métalliques est un phénomène qui est fortement influencé par le pH de la solution ; ceci est dû à l'implication de mécanismes qui sont à leur tour très dépendants du pH, tels que l'échange d'ion, la complexation, ou encore la rétention par des forces électrostatiques (Abollino A. et al., 2003).



**Figure IV.5 :** Effet du pH sur l'adsorption de Co(II) et Cu(II) séparément dans les conditions opératoires :  $C_0 = 100$  ppm,  $m = 1.5/4$  g,  $T = 293$  K, vitesse d'agitation = 300 tr/min.



**Figure IV.6:** Effet du pH sur l'adsorption de Co(II) et Cu(II) en mélange dans les conditions opératoires :  $m = 4$  g,  $T = 293$  K, vitesse d'agitation = 300 tr/min.

L'adsorption des deux ions métalliques ( $Co^{2+}$  et  $Cu^{2+}$ ) séparément sur LC à différents pH est montrée sur la figure IV.5, d'après cette figure, nous remarquons que la capacité d'adsorption de ce matériau augmente d'autant plus que le pH augmente, qui est reproduit par les deux métaux. Ainsi, nous constatons qu'à un pH acide, l'adsorption n'est pas importante.

En effet, à des pH acides, les ions métalliques sont en compétition avec les ions  $H^+$  présents en grande concentration dans la solution. Ces ions hydroniums sont donc plus adsorbés que les ions métalliques vu leurs grande mobilité (Abollino A. et al., 2003).

Pour la solution mélange de Co(II) et Cu(II), on obtient, tout en augmentant le pH de 2 à 6 unités, une quantité d'adsorption de 8.13 mg/g et 2.76 mg/g respectivement pour le Co(II) et le Cu(II), en d'autres termes le pourcentage augmente rapidement entre ces pH, puis il diminue.

A pH élevé la surface est chargée négativement et l'élément demeure chargé positivement  $CuOH^+$ ;  $CoOH^+$ . La valeur optimale obtenue du pH est de 6.

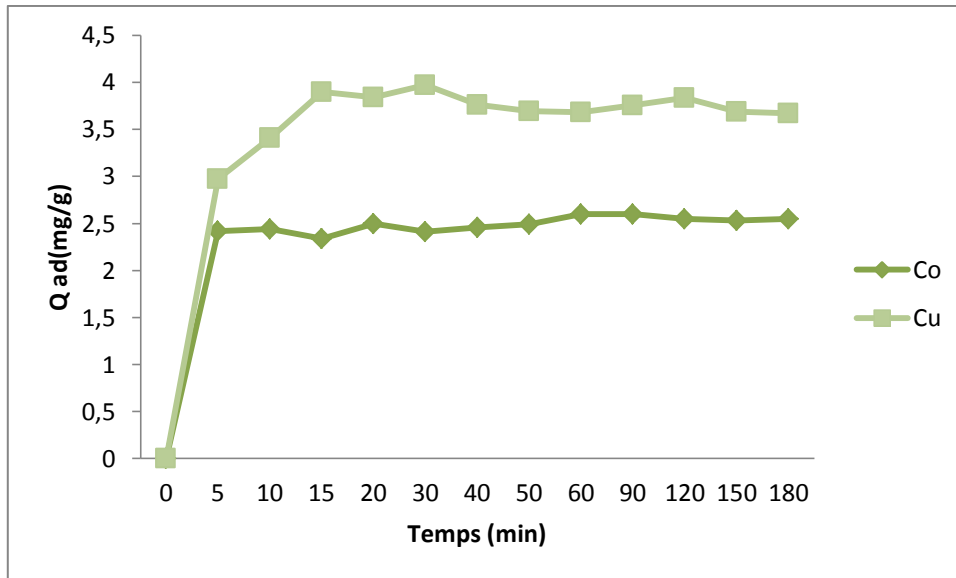
Les tests d'adsorption du Cu (II) et de Co (II) seront étudiés à ce pH.

### IV.1.4. Effet de la concentration initiale et du temps de contact

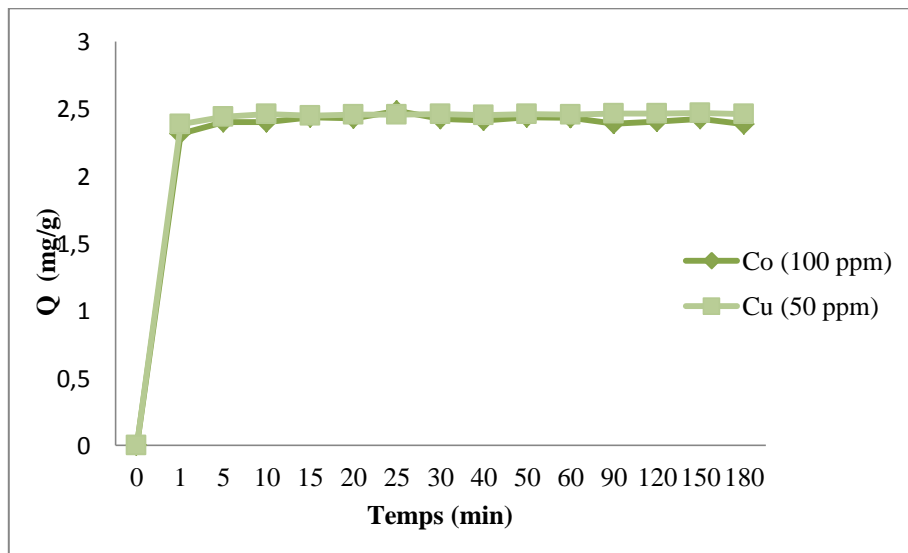
#### a- Effet du temps de contact

L'étude de l'adsorption du Co (II) et Cu (II), implique de toute évidence la détermination du temps de contact, temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre de biosorption correspondant à un état de saturation de l'adsorbant par les métaux lourds. Les figures IV.7 et IV.8 illustrent l'effet de temps de contact de Co (II) et Cu (II) en fonction de la quantité adsorbée.

Le tableau IV.2 regroupe les résultats expérimentaux des capacités d'adsorption et des taux d'élimination des deux métaux Co(II) et Cu(II) et de leur mélange, en cas de l'effet du temps de contact.



**Figure IV.7 :** Effet du temps sur l'adsorption de Co(II) et Cu(II) séparément dans les conditions opératoires :  $C_0 = 100$  ppm,  $m = 1.5/4$  g,  $T = 293$  K, vitesse d'agitation = 300 tr/min).



**Figure IV.8:** Effet du temps sur l'adsorption du mélange Co(II) et Cu(II) dans les conditions opératoires :  $m = 4$  g,  $T = 293$  K, vitesse d'agitation = 300 tr/min.

Les résultats obtenus (figure IV.7, IV.8) montrent que la capacité d'adsorption des ions de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  augmente en fonction du temps de contact jusqu'à atteindre un palier de saturation. Ce phénomène peut être expliqué par la diffusion moléculaire des ions vers les

sites d'adsorption jusqu'à atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés et révèlent un comportement semblable vis-à-vis des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$ .

L'adsorption des deux métaux séparément (repris sur la figure **IV.7**), montre qu'au bout de 60 min de contact seulement, le taux d'élimination de Co est 31.02 % avec une capacité d'adsorption correspondante de 2.46 mg/g et le taux d'élimination de Cu avoisine 69.03 % avec une capacité d'adsorption 3.68 mg/g.

Par contre pour l'adsorption de ces deux métaux en multi-adsorption (figure **IV.8**) il a été constaté que les taux d'élimination singulières du Co et Cu augmentent pour atteindre 82.45 % et 94.51 % respectivement, avec des capacités d'adsorption singulières correspondante de 2.424 mg/g et 2.46 mg/g.

**Tableau IV.2:** Valeurs expérimentales des capacités d'adsorption et des taux d'élimination des deux métaux Co(II) et Cu(II) dans différentes solutions.

Métal	Solution	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)	Taux d'élimination à l'équilibre (%)	Temps d'équilibre (min)
Co	100% Co	2.46	31.02	60
Co	75% Co+25 % Cu	2.424	82.45	30
Cu	100% Cu	3.68	69.03	60
Cu	75% Co+25 % Cu	2.46	94.51	30

D'après les résultats mentionnés dans le tableau **IV.2** et les figures (**IV.7**, **IV.8**), nous constatons que la capacité d'adsorption de *Luffa Cylindrica* quant à l'adsorption de Co et de Cu ainsi le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, sont influencés par la présence simultanée de deux métaux.

L'ordre d'affinité dans le système monocomposé est :  $\text{Cu} > \text{Co}$ .

L'ordre d'affinité de ces deux métaux en système binaire est :  $\text{Cu} > \text{Co}$ .

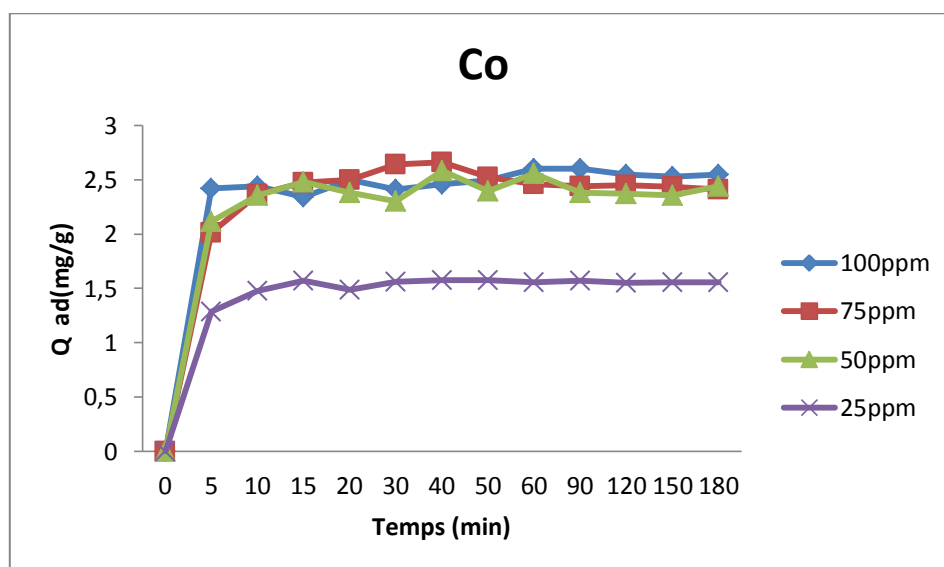
Cette compétitivité des ions métalliques étudiés, peut être justifiée par le fait que l'adsorption de l'ion métallique sur le solide, est favorisé par son rayon ionique et par son électronégativité.

Les rayons ioniques des deux métaux : le cobalt et le cuivre sont  $0.78\text{\AA}$  et  $0.69\text{\AA}$  respectivement, et les électronégativités sont respectivement 1.88 et 1.9. Dans ce cas, l'affinité observée est plus élevée pour l'ion possédant un rayon plus petit.

Toute fois l'affinité dans le cas de système binaire est très élevée pour le cuivre.

### b. Effet de la concentration initiale :

Afin de déterminer la concentration optimale en Luffa pour éliminer les métalliques (Co et Cu) en système mono et multicomposé, nous avons opté pour la représentation des réponses en terme de capacité d'adsorption, les résultats sont montrés par les figures **IV.9**, **IV.10**, **IV.11** et **IV.12**.



**Figure IV.9 :** Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de Co(II) dans les conditions opératoires :  $m=1.5\text{g}$ ,  $T=293\text{K}$ , vitesse d'agitation =  $300\text{ tr/min}$ .

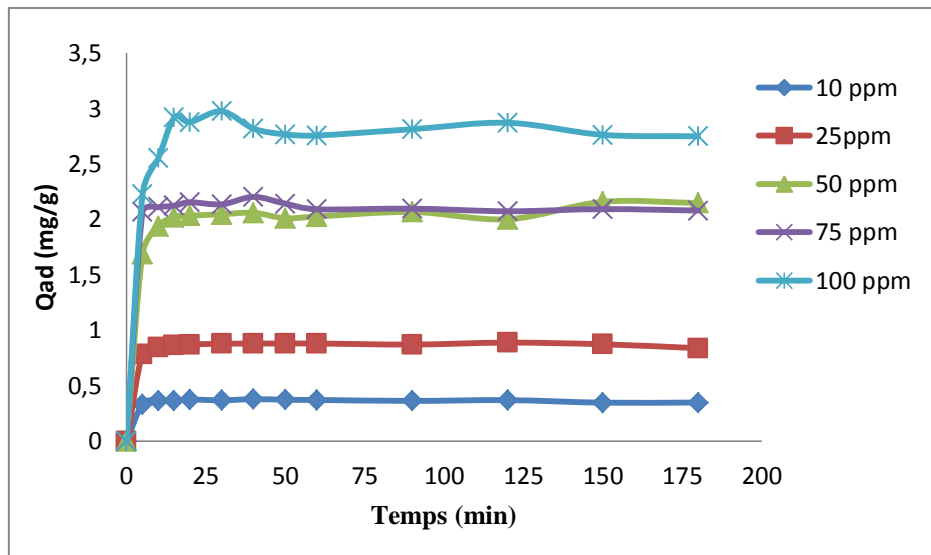


Figure IV.10 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de Cu(II) dans les conditions opératoires :  $m=4$  g,  $T=293$ K, vitesse d'agitation =300 tr/min).

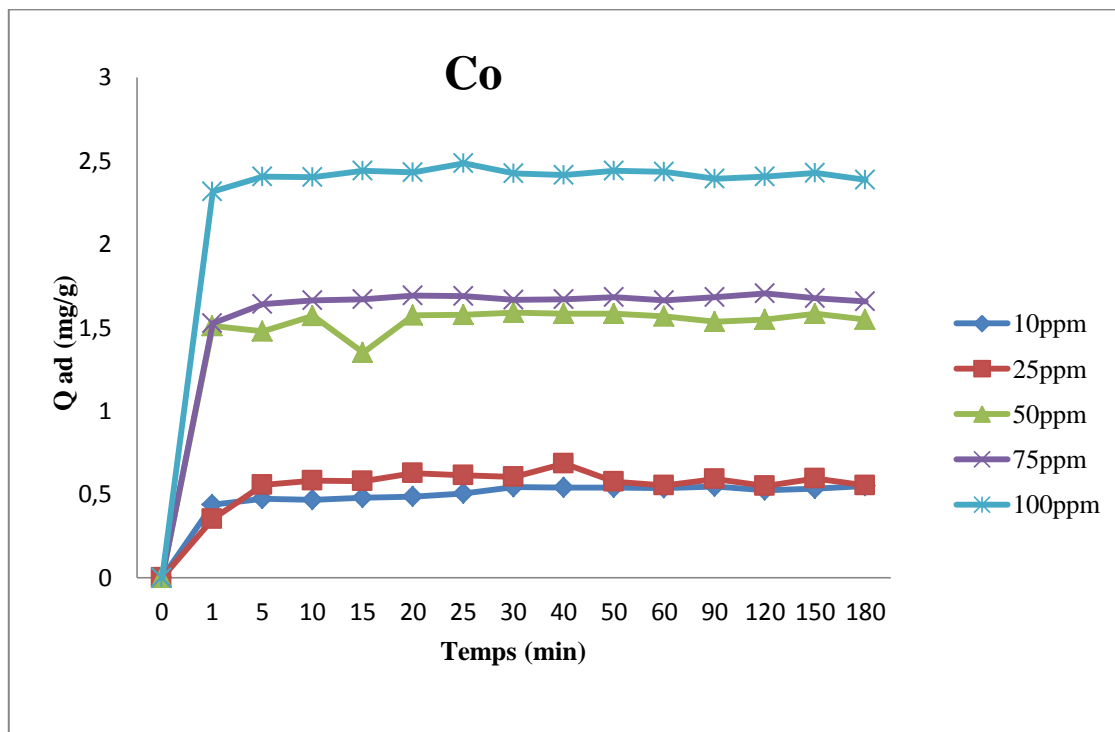
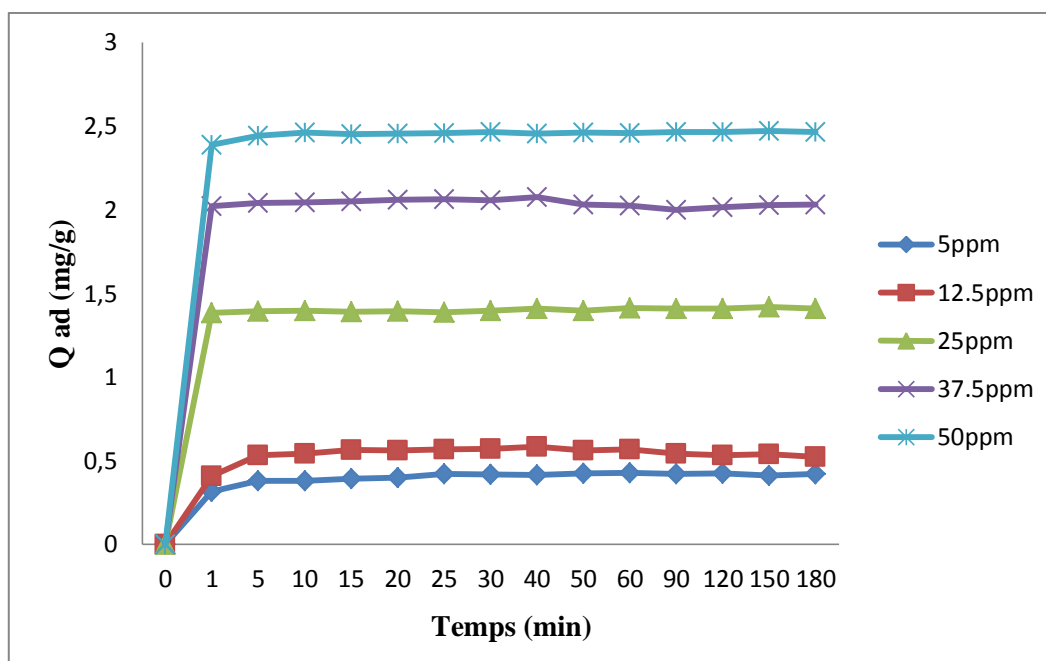


Figure IV.11 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de Co(II) en mélange dans les conditions opératoires :  $m=4$  g,  $T=293$ K, vitesse d'agitation =300 tr/min.



**Figure IV.12** : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de Cu(II) en mélange dans les conditions opératoires :  $m=4g$ ,  $T=293K$ , vitesse d'agitation =  $300 \text{ tr/min}$ .

L'examen des résultats des figures **IV.9**, **IV.10**, **IV.11** et **IV.12**, nous permet de dire à priori, que la concentration initiale a une influence nette sur le taux d'adsorption du Cu(II) et de Co(II) sur LC.

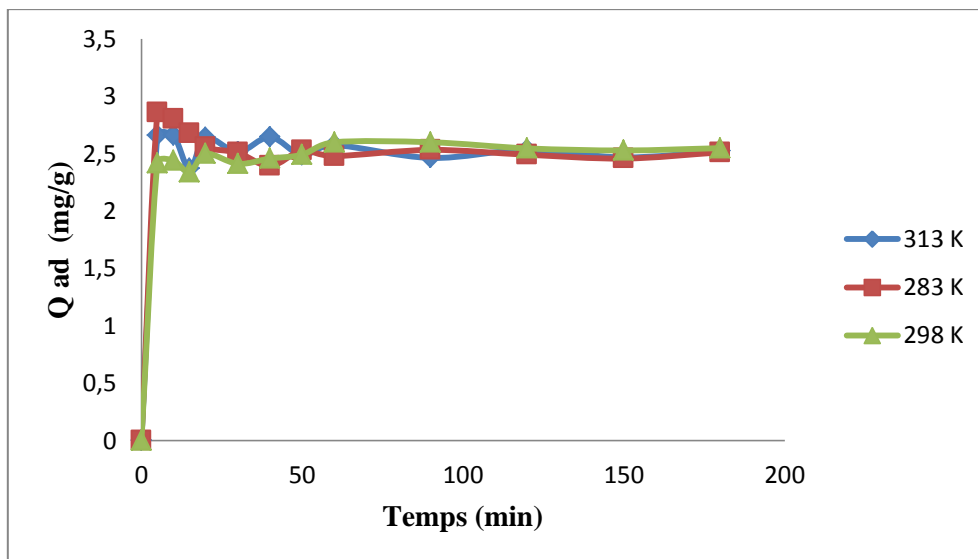
La quantité adsorbée est d'autant plus élevée que la concentration initiale est élevée. Les cinétiques réalisées à différentes concentrations initiales (10 à 100 mg/L) ont permis de suggérer que le processus d'adsorption est régi par trois étapes essentielles, transfert des molécules de cuivre et de cobalt à travers la solution liquide entourant la surface externe de l'adsorbant puis transfert des solutés à travers les pores des particules solides vers les sites actifs "diffusion interne" et la fixation des particules de Cu(II) et de Co(II) sur les sites actifs du Luffa.

On observe dans le cas de la solution binaire que la quantité adsorbée augmente de 0.54 mg/g pour  $C = 10 \text{ ppm}$  jusqu'à 2.424 mg/g pour  $C = 100 \text{ ppm}$  pour Co(II), et de 0.42 mg/g pour  $C=5 \text{ ppm}$  jusqu'à 2.46 mg/g pour  $C=50 \text{ ppm}$  pour le Cu (II).

**IV.1.5. Effet de la température**

La température du milieu réactionnel est un paramètre essentiel pour l'étude des processus de biosorption. Elle influence le mécanisme d'adsorption qui est souvent un facteur important dans la description du niveau et du type d'interactions entre l'adsorbant et les molécules adsorbées. Si la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température, alors ceci peut être une indication de chimisorption, par contre, si elle diminue il s'agit d'une adsorption physique (Lik M.S. & Yoon R.H., 1991).

Dans le but d'appréhender le phénomène thermodynamique de la compétition d'adsorption du Co(II) et du Cu(II). Nous avons effectué plusieurs essais tout en variant la température des solutions métalliques de 283 K, 298 K et 313 K (10 °C, 25 °C et 40 °C). Les résultats sont présentés par les figures IV.13, IV.14, IV.15 et IV.16.



**Figure IV.13 :** Effet de la température sur l'adsorption de Co(II) dans les conditions opératoires :  $C_0 = 100$  ppm,  $m = 1.5$  g, vitesse d'agitation = 300 tr/min).

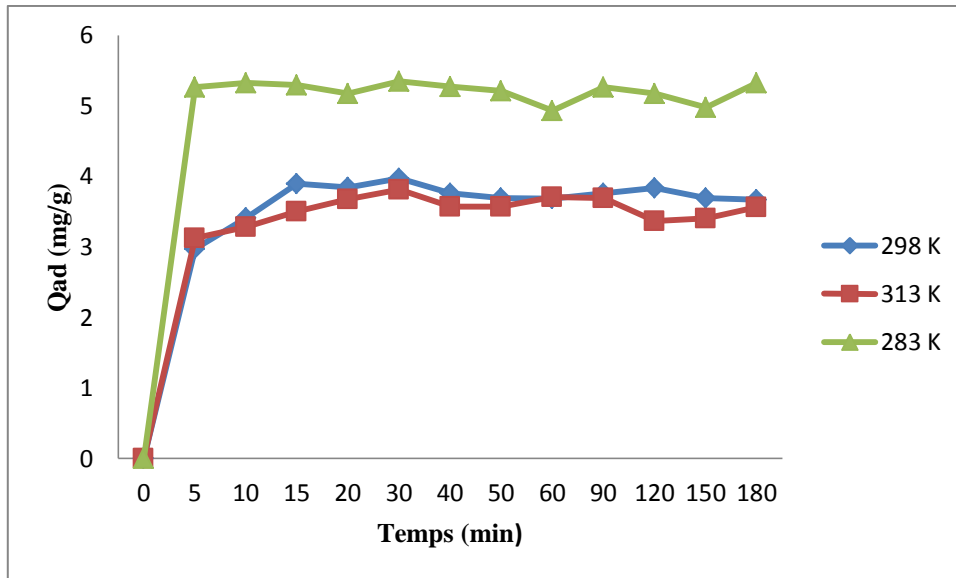


Figure IV.14 : Effet de la température sur l'adsorption de Cu(II) dans les conditions opératoires :  $C_0 = 100$  ppm,  $m = 4$  g, vitesse d'agitation = 300 tr/min).

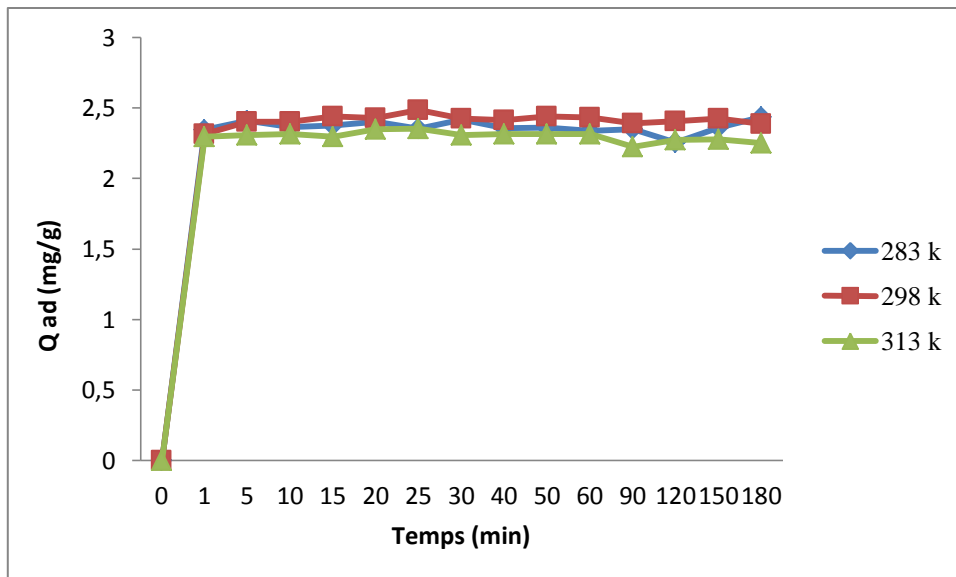
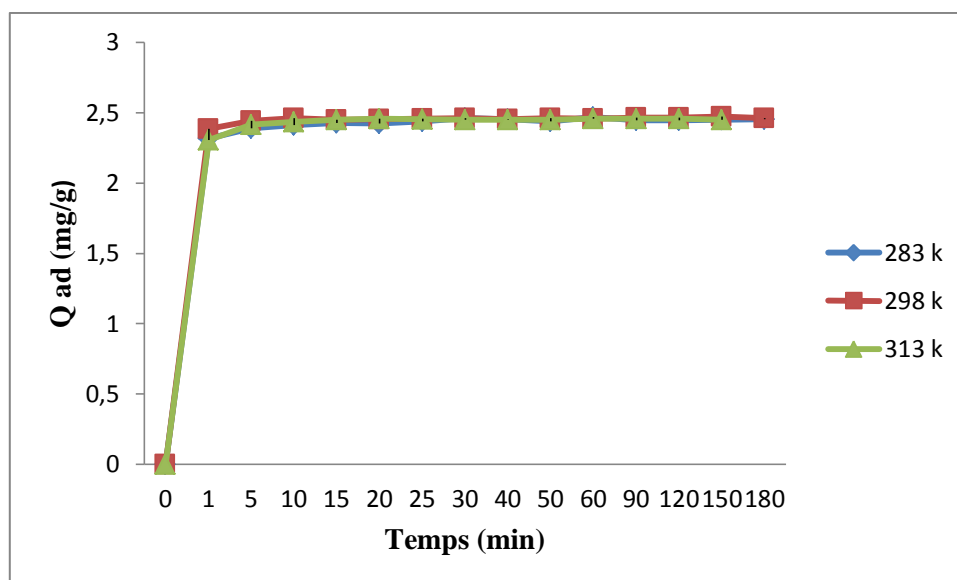


Figure IV.15 : Effet de la température sur l'adsorption de Co(II) dans le mélange, dans les conditions opératoires :  $C_0 = 100$  ppm,  $m = 4$  g, vitesse d'agitation = 300 tr/min.



**Figure IV.16 :** Effet de la température sur l'adsorption de Cu(II) dans le mélange, dans les conditions opératoires :  $C_0=50$  ppm,  $m=4$ g, vitesse d'agitation =300 tr/min.

A partir des courbes représentées sur les figures **IV.13**, **IV.14**, **IV.15** et **IV.16**, nous notons que l'adsorption du cobalt n'est pas affectée par le changement de température soit séparément soit en mélange.

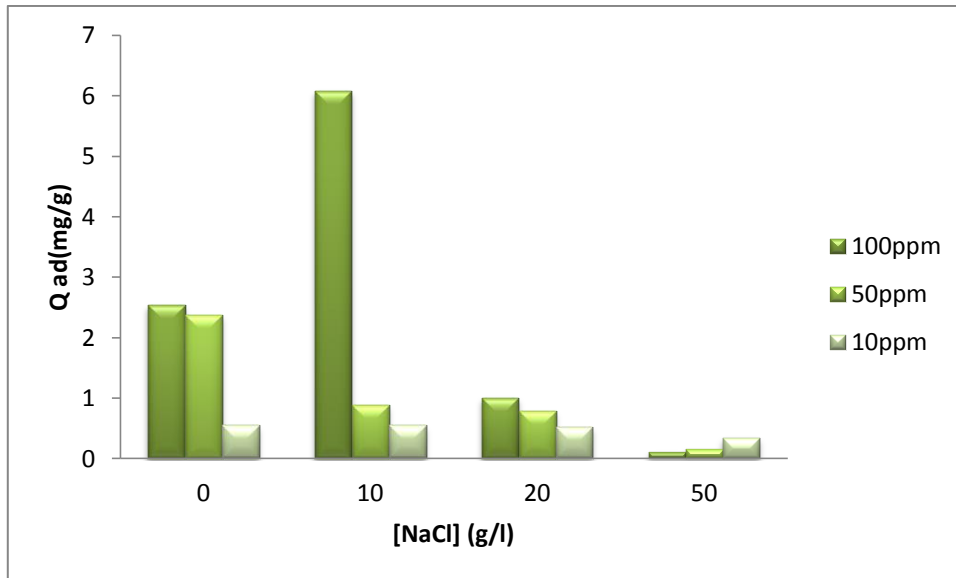
Pour le Cu (II), et à partir de la figure **IV.14**, on obtient une adsorption maximale à 10 °C pour une valeur de 85 mg/g, donc à une température inférieure à la température ambiante.

D'autre part, dans le mélange binaire, Il a été également observé que le taux maximum d'adsorption était à une température de 25 °C (94.82%(Cu)) et (82.98%(Co)), ce qui est utile est bénéfique dans les processus de traitements des polluants car le processus se déroulera à température ambiante.

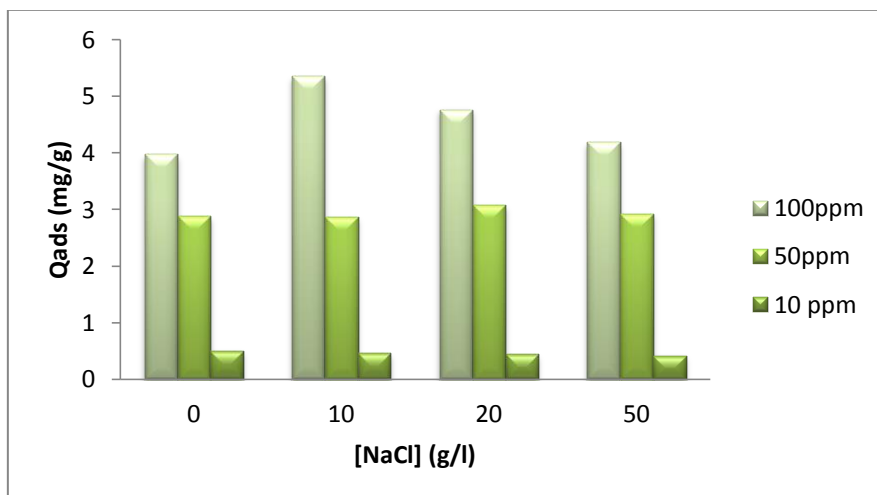
En général, pour les trois températures, le taux d'élimination de Cu est supérieur que le taux d'élimination de Co.

#### **IV.1.6. Effet de la force ionique**

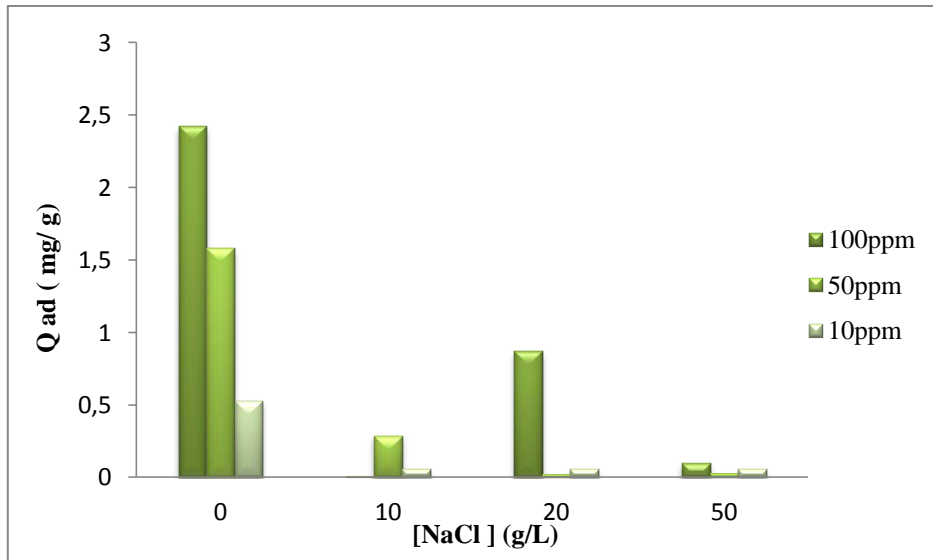
Les métaux ont été préparés pour des concentrations de 10 ; 50 et 100 ppm. Puis des solutions de test d'électrolyte NaCl de concentrations 0 ; 10 et 50 ppm. Les résultats obtenus sont montrés dans les figures **IV.17** ; **IV.18**, **IV.19** et **IV.20**.



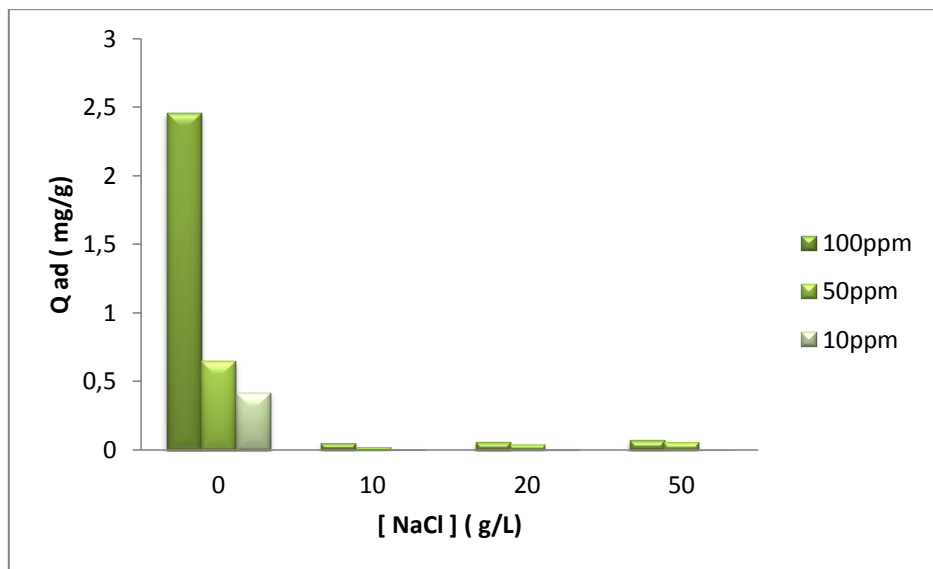
**Figure IV.17 :** Effet de la force ionique sur l'adsorption de Co(II) dans les conditions opératoires :  $m=1.5$  g, vitesse d'agitation =300 tr/min.



**Figure IV.18 :** Effet de la force ionique sur l'adsorption de Cu(II) dans les conditions opératoires :  $m=4$  g, vitesse d'agitation =300 tr/min.



**Figure IV.19 :** Effet de la force ionique sur l'adsorption de Co(II) en mélange dans les conditions opératoires :  $m= 4g$ , vitesse d'agitation =300 tr/min.



**Figure IV.20 :** Effet de la force ionique sur l'adsorption de Cu(II) en mélange dans les conditions opératoires :  $m=4g$ , vitesse d'agitation =300 tr/min.

À partir des figures **IV.17**, **IV.18**, **IV.19** et **IV.20** des cas des solutions des Co(II) et Cu (II) mon-composée et binaire, on peut déduire que l'augmentation de la force ionique diminue l'adsorption de Co (II) et Cu (II) sur la surface du Luffa. Ceci est attribué à l'adsorption compétitive des ions ( $Na^+$ ,  $Cl^-$ ) avec le Cu (II) et le Co (II) sur la surface du matériau.

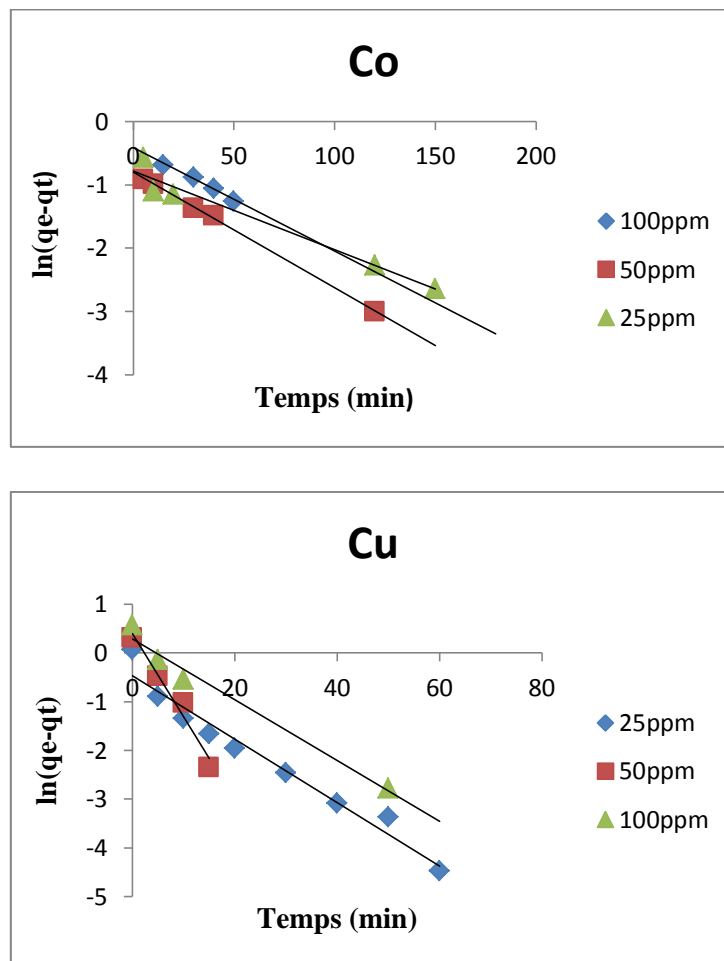
## IV.2. Etude cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée.

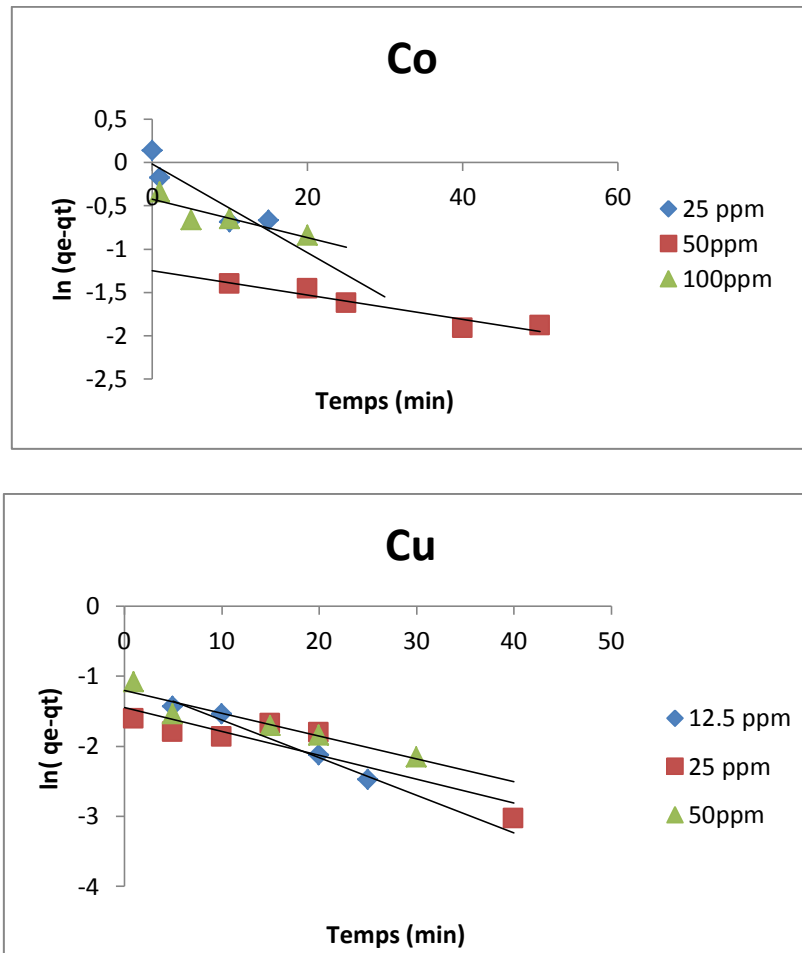
La cinétique de l'adsorption de Co(II) et Cu(II) sur LC a été analysée selon les modèles de Lagergren de premier ordre (Equation I.9), et de second ordre (Equation I.11).

### IV.2.1-Modèle pseudo-premier ordre

Le tracé de  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps pour les différentes concentrations initiales sont présentés par les figures IV.21 et IV.22 respectivement.



**Figure IV.21:** Représentations linéaires du modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du Co (II) et Cu (II) en système monocomposé sur LC.



**Figure IV.22:** Représentations linéaires du modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du Co (II) et Cu (II) en système binaire sur LC.

A partir des Représentations linéaires des figures IV.21 et IV.22, on déduit dans le tableau IV.3 les résultats d'application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption des ions Co(II) et Cu(II) sur LC.

**Tableau IV.3 :** Résultats d'application du modèle cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption des ions Co(II) et Cu(II) sur LC.

Métal	Solution	Conc (ppm)	Exp		Premier ordre	
			q <sub>e</sub> exp (mg/g)	q <sub>e</sub> cal (mg/g)	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Co	100% Co	25	1.558	0.4867	0.0124	0.9592
		50	2.383	0.449	0.0182	0.9989
		100	2.566	0.6703	0.0163	0.9863
	75% Co +25% Cu	25	0.603	0.998	0.0511	0.8475
		50	1.58	0.2865	0.014	0.9055
		100	2.424	0.6636	0.0222	0.7828
Cu	100% Cu	25	1.1735	0.6065	0.0651	0.9628
		50	2.0255	1.49	0.1701	0.9663
		100	3.697	1.349	0.0625	0.9781
	75% Co +25% Cu	12.5	0.57	0.3328	0.0633	0.9541
		25	1.41	0.2253	0.0518	0.8982
		50	2.47	0.3012	0.051	0.6132

D'après les résultats obtenus (figure IV.21, IV.22), nous constatons que les données expérimentales et les données obtenues par le modèle du pseudo-premier ordre sont très divergentes. La constante de vitesse a aussi une valeur très faible (tableau IV.3). La variation du ln (q<sub>e</sub>-q<sub>t</sub>) en fonction du temps ne s'est pas révélée très linéaire, et les coefficients de corrélation R<sup>2</sup> ne sont pas satisfaisants. À cet effet nous pouvons conclure que la cinétique ne répond pas au modèle du pseudo-premier ordre.

#### IV.2.2. Modèle pseudo-second ordre

Le tracé de  $\frac{1}{q_t}$  en fonction du temps pour les différentes concentrations initiales sont présentés par les figures IV.21 et IV.22 respectivement.

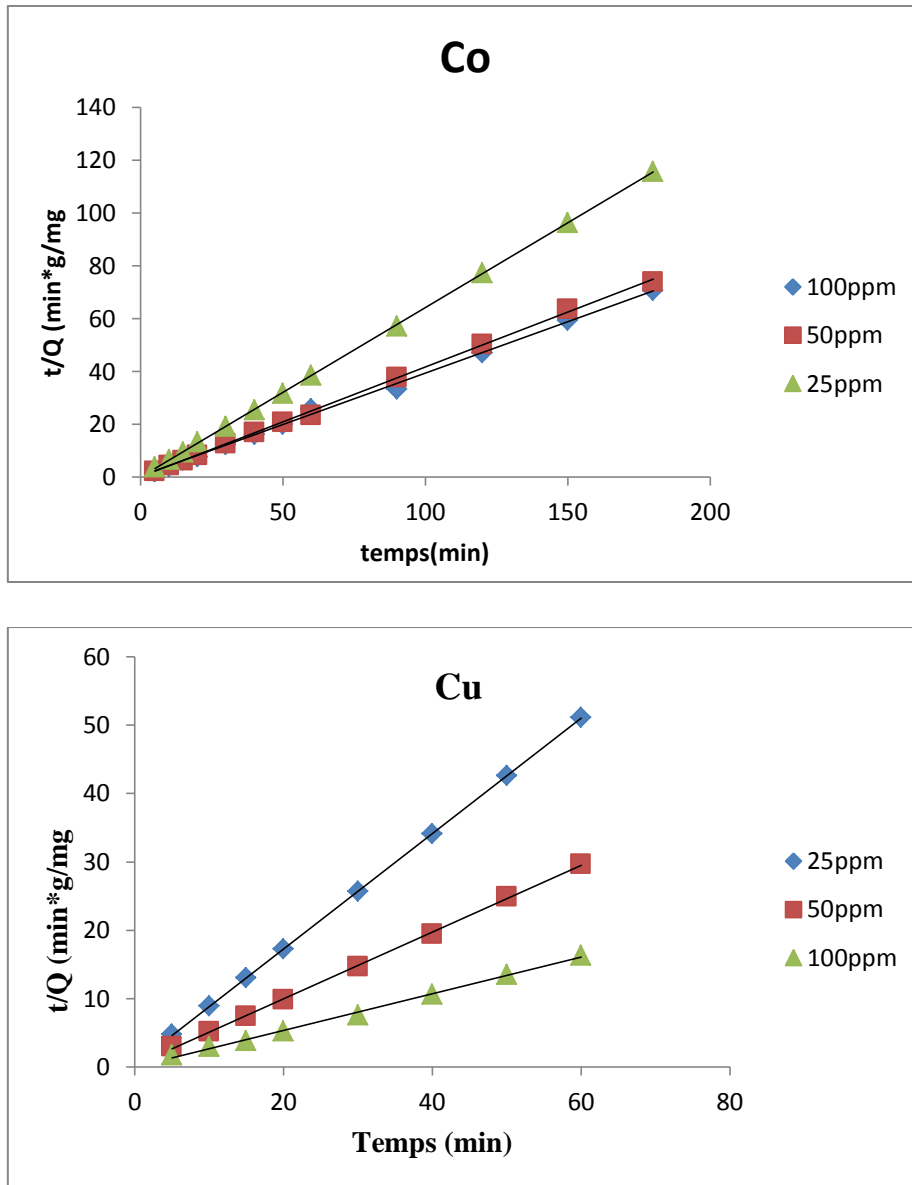
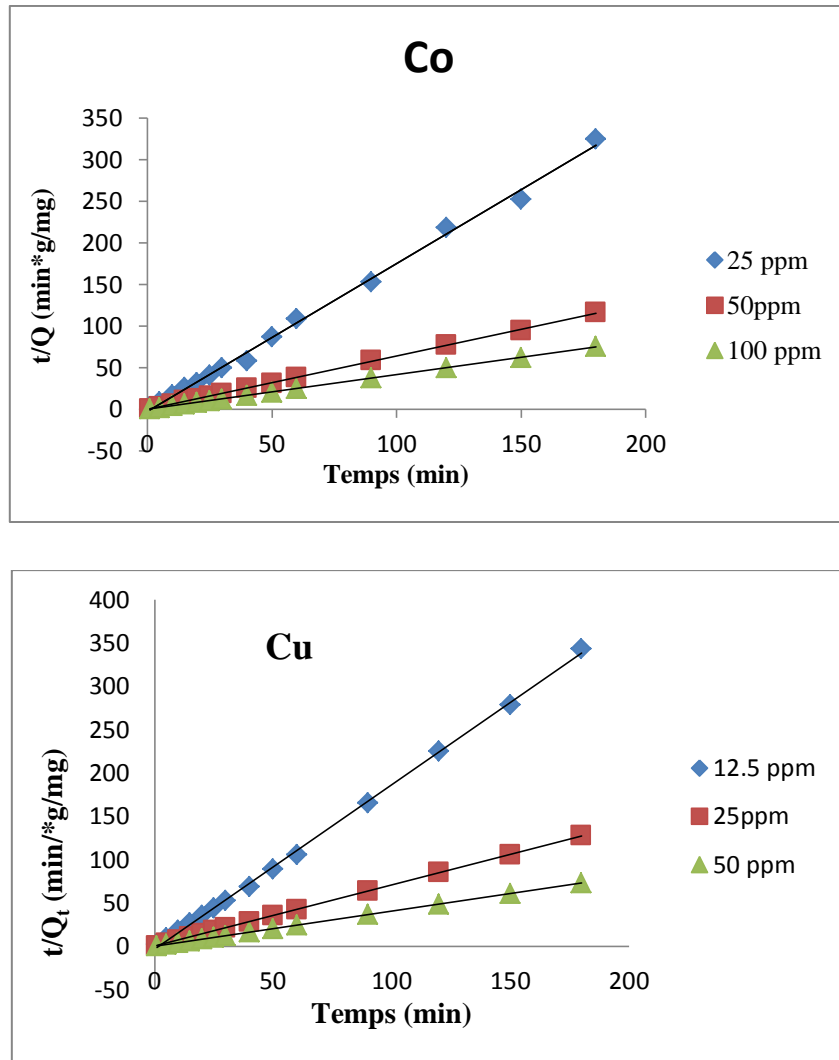


Figure IV.23: Représentations linéaires du modèle cinétique du pseudo-second ordre pour l'adsorption du Co (II) et Cu (II) en système monocomposé sur LC



**Figure IV.24:** Représentations linéaires du modèle cinétique du pseudo-second ordre pour l'adsorption du Co (II) et Cu (II) en système binaire sur LC

A partir des représentations linéaires des figures **IV.23** et **V.24**, on déduit dans le tableau **IV.4** les résultats d'application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption des ions Co(II) et Cu(II) sur LC.

**Tableau IV.4 :** Résultats d'application du modèle cinétique du pseudo-second ordre pour l'adsorption des ions Co(II) et Cu(II) sur LC.

Métal	Solution	Conc (ppm)	Exp		Second ordre	
			q <sub>e exp</sub> (mg/g)	q <sub>e cal</sub> (mg/g)	K <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Co	100% Co	25	1.558	1.5608	2.4803	0.9999
		50	2.383	2.406	1.7509	0.9991
		100	2.566	2.565	0.3526	0.9981
	75% Co+25% Cu	25	0.60	0.562	3.166	0.9968
		50	1.58	1.558	0.412	0.9996
		100	2.424	2.397	0.174	0.9999
Cu	100% Cu	25	1.1735	1.1849	1.72	1
		50	2.0255	2.05	1.0819	0.9995
		100	3.697	3.73	4.1602	0.9972
	75% Co+25% Cu	12.5	0.57	0.5275	0.1086	0.9992
		25	1.41	1.4144	2.76	1
		50	2.47	2.4673	4.56	1

D'après les résultats obtenus dans les figures **IV.23** et **IV.24** et le tableau **IV.4**, il apparaît clairement que la quantité adsorbée obtenue expérimentalement (q<sub>e, exp</sub>), coïncident parfaitement avec celles obtenues par le modèle, (R<sup>2</sup>≈1) aussi bien pour les ions Co (II) que pour les ions du Cu (II) et même pour leur mélange binaire. La constante cinétique K<sub>2</sub>, montre une rétention assez rapide. Donc nous concluons que l'adsorption de cobalt et de cuivre sur LC est un processus rapide. Les ions du cuivre s'adsorbent plus rapidement que ceux de cobalt. Ceci peut se justifier par sa masse molaire qui est un peu plus élevée.

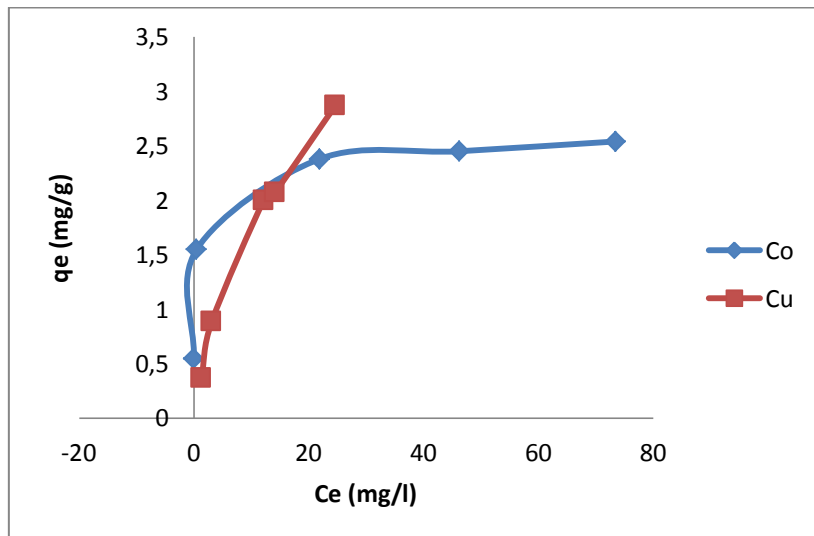
Des coefficients de corrélations importants et de faibles erreurs ont été observés pour la cinétique d'adsorption des deux ions métalliques et de leur mélange. Ce résultat implique que l'équation pseudo-second ordre est applicable à toutes les données de sorption et montre également que la chimisorption est le processus dominant. L'équation pseudo-second ordre permet de déterminer la capacité de biosorption maximale, la constante de vitesse d'adsorption, et le taux de biosorption initial (**Amini M. et al., 2013**).

### IV.3. Etude isothermique d'adsorption

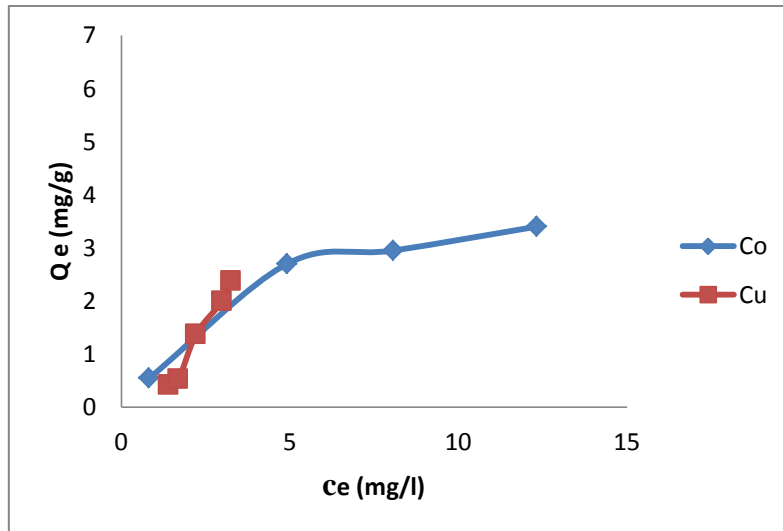
#### IV.3.1. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption indique comment les molécules se distribuent entre la phase liquide et la phase solide quand l'adsorption atteint l'équilibre. Il est bien connu que la modélisation des isothermes d'adsorption est le premier objectif à atteindre dans toute l'investigation scientifique puisqu'elle sert d'outil mathématique rationnel permettant de passer de la phase expérimentale à celle de la conception à l'échelle industrielle.

La variation de la quantité ( $q_e$ ) d'ions adsorbés par LC en fonction de la concentration d'équilibre ( $C_e$ ) est montrée par les figures IV.25 et IV.26.



**Figure IV.25** : Isotherme d'équilibre d'adsorption du Co (II) et Cu (II) en système monocomposé sur LC.



**Figure IV.26 :** Isotherme d'équilibre d'adsorption du Co (II) et Cu (II) en système binaire sur LC.

Nous constatons d'après les figures **IV.25** et **IV.26**, que la quantité adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) augmente avec l'augmentation de la concentration en ions métalliques ( $C_e$ ).

Ces isothermes correspondent sans ambiguïté à des isothermes de type I pour le Co (seul), et de type II pour le Cu (seul) et pour le mélange binaire (75% Co+ 25% Cu).

Compte tenu de l'allure de ces courbes, la modélisation par les équations de Langmuir et Freundlich semble pertinente. Afin d'examiner la modélisation des résultats expérimentaux obtenus, deux modèles d'adsorption appliqués ont été testés : le modèle de Langmuir et le modèle Freundlich.

### **IV.3.2. Modèle de Langmuir**

L'utilisation des équations linéaires de ce modèle des résultats expérimentaux obtenus, donne les représentations graphiques ou isothermes correspondant à l'adsorption de Co (II) et Cu(II) (figures **IV.27** et **IV.28**).

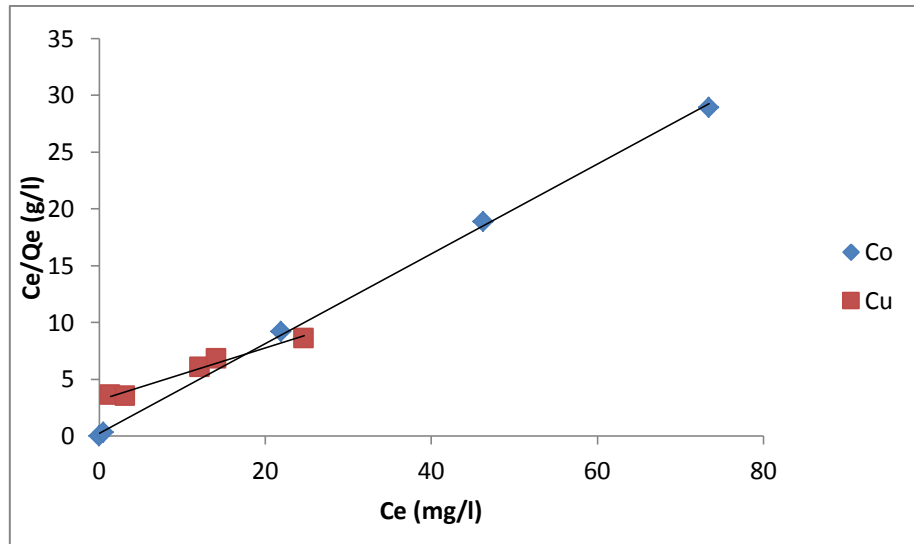


Figure IV.27 : Application du modèle linéaire de Langmuir sur les isothermes d'adsorption du Co (II) et Cu (II) en système monocomposé sur LC

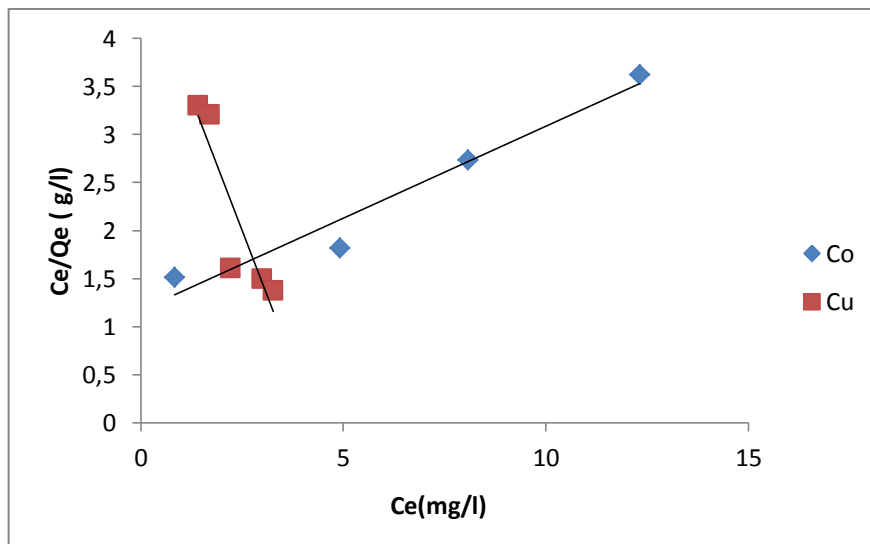


Figure IV.28: Application du modèle linéaire de Langmuir sur les isothermes d'adsorption du Co (II) et Cu (II) en système binaire sur LC

IV.3.3. Modèle de Freundlich

L'utilisation des équations linéaires de ce modèle des résultats expérimentaux obtenus, donne les représentations graphiques ou isothermes correspondant à l'adsorption de Co (II) et Cu(II) (figures IV.29 et IV.30).

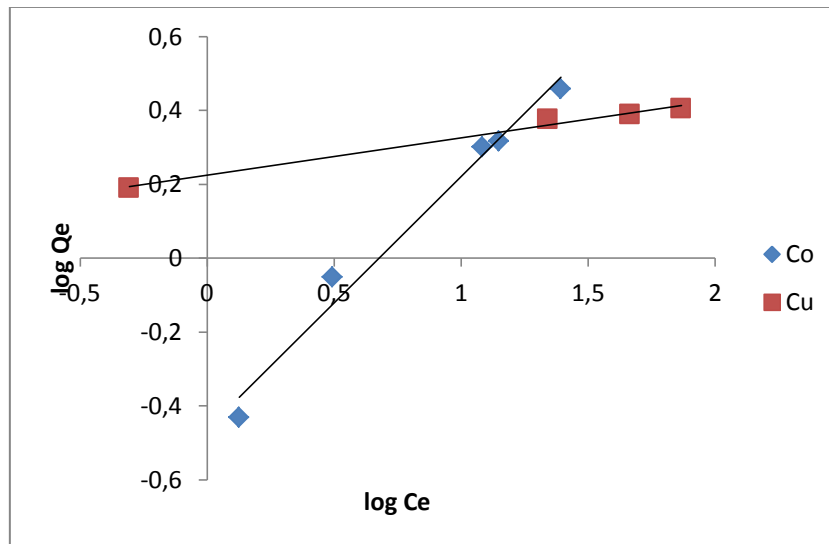


Figure IV.29 : Application du modèle linéaire de Freundlich sur les isothermes d'adsorption du Co (II) et Cu (II) en système monocomposé sur LC.

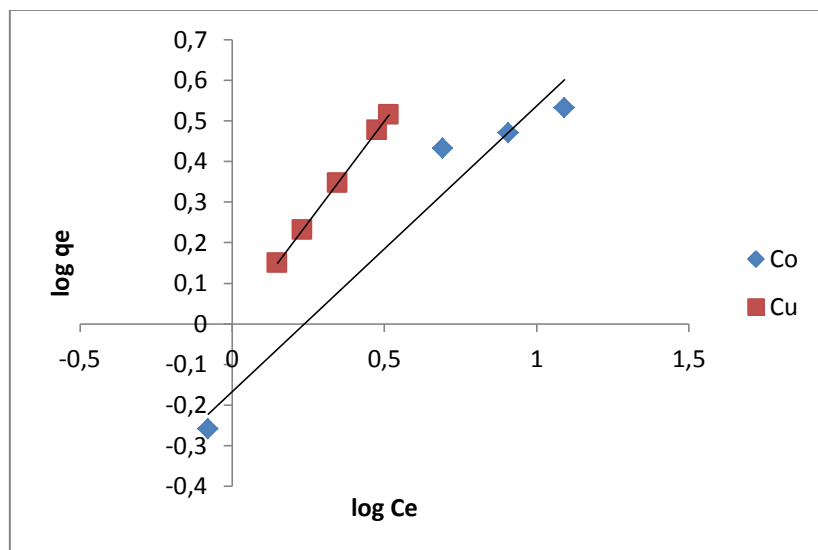


Figure IV.30 : Application du modèle linéaire de Freundlich sur les isothermes d'adsorption du Co (II) et Cu (II) en système binaire sur LC

**IV.3.4. Résultats de modélisation**

A partir des figures **IV.27**, **IV.28**, **IV.29** et **IV.30**, on déduit dans le tableau **IV.5** les constantes cinétiques et de corrélation de ces types d'isothermes testés.

**Tableau IV.5** : Constantes relatives aux modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption des ions Co(II) et Cu(II) sur LC.

Métal	Solution	Langmuir			Freundlich		
		$q_{max}$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$ (L/g)	1/n	$R^2$
Co	100% Co	2.5323	1.6365	0.9993	0.3758	0.6841	0.9809
	75% Co +25% Cu	9.0744	0.0671	0.953	0.6812	0.7048	0.9551
Cu	100% Cu	4.3744	0.0717	0.9794	1.6780	0.1011	0.988
	75% Co +25% Cu	0.9622	0.20311	0.8264	1	1	1

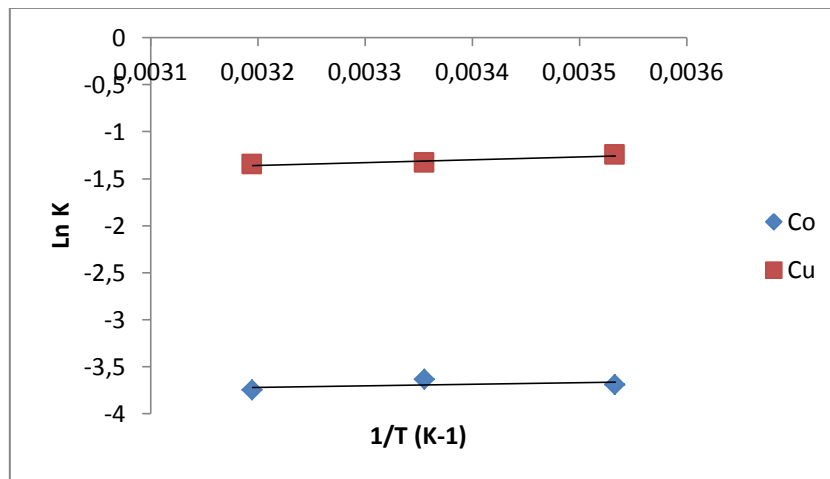
Les constantes cinétiques et les coefficients de corrélations déduits de ces isothermes sont représentés dans le tableau **IV.5**. D'après ce tableau on peut remarquer que ce soit pour l'adsorption du Co et Cu en système binaire et l'adsorption de Cu en système monocomposé les coefficients de corrélation, 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 modèle de Freundlich cité par (Ismadji S. & Bhatia SK., 2001).

D'autre part, la constante de Freundlich (n) pour le Co et Cu en système binaire et Cu en système monocomposé 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.

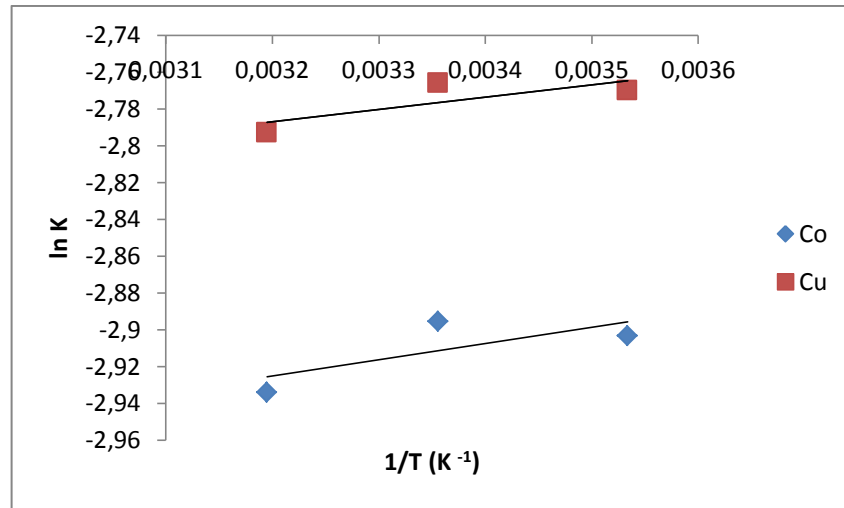
Par contre, pour le Co seul, on suggère que le modèle correspondant est celui de Langmuir. Cela suppose que l'adsorption de Co (II) sur LC se fait en monocouches.

#### IV.4. Etude thermodynamique

Le concept de thermodynamique suppose que dans un système isolé où l'énergie ne peut pas être gagnée ou perdue, les paramètres thermodynamiques qui doivent être considérés pour déterminer le processus sont des changements de l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ), l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ) et l'enthalpie standard libre ( $\Delta G^\circ$ ) due au transfert de l'unité du corps dissous à partir de la solution sur l'interface de solide-liquide. Le tracé de  $\ln k = f(1/T)$ , permet d'obtenir les valeurs de  $\Delta H^\circ$  (pente de la droite) et de  $\Delta S^\circ$  (ordonnée à l'origine) (figure IV.31 et IV.32).



**Figure IV.31:** Représentation linéaire de Ln(K) en fonction de la température de l'adsorption des ions du Co (II) et Cu (II) en système monocomposé sur LC.



**Figure IV.32:** Représentation linéaire de Ln(K) en fonction de la température de l'adsorption des ions du Co (II) et Cu (II) en système binaire sur LC.

A partir de la représentation linéaire de Ln K= f (1/T), on peut déduire toutes les valeurs estimées de  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  qui sont regroupées dans le tableau IV.6.

**Tableau IV.6:** Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Co(II) et Cu (II) sur le LC.

Métal	Solution	$\Delta H^\circ$ [kJ.mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\circ$ [kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\circ$ [kJ.mol <sup>-1</sup> ]			$R^2$
				283 K	298 K	313 K	
Co	100% Co	-1.335	-0.035	8.57	9.095	9.62	0.2488
	75% Co +25% Cu	-0.737	-0.026	6.621	7.011	7.401	0.5424
Cu	100% Cu	-2.477	-0.019	2.9	3.185	3.47	0.8589
	75% Co +25% Cu	-0.552	-0.025	6.523	6.898	7.273	0.5923

D'après le tableau IV.6, nous constatons que :

- La valeur négative de l'enthalpie  $\Delta H^\circ$ , indique la nature exothermique de l'adsorption des ions Co (II) et Cu (II) et pour leur mélange.

- La valeur positive de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), indique que le processus d'adsorption n'est pas spontané.
- L'augmentation de la valeur de  $\Delta G^\circ$  avec l'augmentation de la température indique que la biosorption de Co (II), Cu(II) et leur mélange sur LC, est plus favorable à des températures élevées
- Le tableau **IV.6** montre que toutes les valeurs de  $\Delta S^\circ$  sont négatives, ce résultat indique que les ions métalliques ont été correctement adsorbés sur la surface LC dans un ordre bien déterminé.
- 

### IV.5. Etude comparative

A titre comparatif le tableau **IV.7** rassemble des résultats de travaux antérieurs donnant l'efficacité de quelques adsorbants vis-à-vis du Co(II) et Cu(II) par rapport à notre biosorbant étudié.

À partir de l'examen du tableau **IV.7**, nous constatons que le biosorbant étudié possède effectivement des propriétés adsorbantes mais moins intéressantes surtout vis-à-vis du cobalt, comparés aux adsorbants tels que le charbon actif à noyau d'abricot, le Charbon actif à coques de noisettes, etc...

Par contre pour l'adsorption du cuivre, le biosorbant étudié a donné des résultats très intéressantes comparés aux adsorbants tels que le charbon de bois d'arachide, les Cendres volantes, la Zéolite naturelle et les fibres du *Luffa Cylindrica*, excepté l'adsorbant péricarpe de glands de chêne qui montre des propriétés adsorbantes meilleures.

Ainsi, les produits naturels disponibles en grande quantité ou parfois sous forme de déchets agricoles peuvent présenter un potentiel adsorbant intéressant pour le traitement des eaux.

**Tableau IV.7 :** Capacités d'adsorption des ions Co(II) et Cu (II) par différents adsorbants.

Adsorbant	Capacité d'adsorption (mg/g)		Source
	Co	Cu	
<b>Le charbon actif de noyau d'abricot avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	111.11	--	<b>Abbas m. et al., 2014</b>
<b>Biomasse de Bacillus cereus</b>	68.10	--	<b>Yuan H.W. et al., 2011</b>
<b>L'apatite oxygénée (AO)</b>	32,2	--	<b>Jerdioui S. et al., 2015</b>
<b>Charbon actif préparé à partir de coques de noisettes</b>	13.88	--	<b>Erhan D., 2003</b>
<b>Palygorskite</b>	8.88	--	<b>Yang Y. et al., 2011</b>
<b>Le péricarpe de glands de chêne</b>	--	10.869	<b>Lachebi S. et al., 2017</b>
<b>charbon de bois d'arachide</b>	--	0.3451	<b>Abdel Salam O.E. et al., 2011</b>
<b>Cendres volantes</b>	--	0.1825	<b>Abdel Salam O.E. et al., 2011</b>
<b>Zéolite naturelle</b>	--	1.118	<b>Abdel Salam O.E. et al., 2011</b>
<b><i>Luffa Cylindrica</i></b>	--	2.26	<b>Innocent O.O. et al., 2011</b>
<b>Fibres du <i>Luffa Cylindrica</i></b>	--	0.101	<b>Laidani Y et al.,2011</b>
<b><i>Luffa Cylindrica</i></b>	2.5323	4.3744	<b>Notre étude.</b>

#### IV.6. Références bibliographiques

**Abbas M., Kaddour S., Trari M., (2014)** « Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption on apricot stone activated carbon » *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(3): 745-751.

**Abdel Salam E.O., Neama Reiad A., Maha ElShafei M., (2011)** « A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents » *Journal of Advanced Research*, 2: 297–303.

**Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Sarzanini C., Mentasti E., (2003)** « Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances » *Water Research*, 37(7): 1619-1627.

**Amini M., Younesi H., Bahramifar N., (2013)** « Biosorption of U (VI) from Aqueous Solution by *Chlorella vulgaris*: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies » *Journal of Environmental Engineering*, 139: 410–421.

**Erhan Demirbas, (2003)** « Adsorption of Cobalt (II) Ions from Aqueous Solution onto Activated Carbon Prepared from Hazelnut Shells » *Adsorption Science & Technology*, 21(10): 951-963.

**Innocent O.O., Emmanuel O.A. and Thomas Audu O.K., (2011)** « Application of *Luffa Cylindrica* in Natural form as Biosorbent to Removal of Divalent Metals from Aqueous Solutions - Kinetic and Equilibrium Study » chapter in book, « Waste Water-Treatment and Reutilization » Ed. University of Benin, Nigeria.

**Ismadji S. & Bhatia SK. (2001)** « The use of liquid phase adsorption isotherms for characterization of activated carbons » *Journal of colloid and interface science*, 244 (2) : 319-335.

**Jerdioui S., Elansari L.L., Bouammali B., (2015)** « Study of cobalt adsorption on an oxygenated apatite surface » *J. Mater. Environ. Sci.*, 6(3): 852-860.

**Lachebi Samia, Trachi Med, Hachemi Messaoud, (2017)** « Elimination des métaux lourds par biosorption. Adsorption sur les péricarpes de glands de chêne vert (*Quercus-Ilex*) » *Jetzet Bewerten*, Editions Universitaires Européennes.

**Laidani Ykhlef, Salah Hanini, Ghania Henini, (2011)** « Use of fiber *Luffa Cylindrica* for waters traitement charged in copper. Study of the possibility of its regeneration by desorption chemical » *Energy Procedia*, 6: 381–388.

**Lik M.S. & Yoon R.H., (1991)** « Adsorption of poly(oxyethylene)nonylphenol homologs on a low-ash coal » *Langmuir*, 7(8): 1770-1774.

**Ozer A. & Dursun G., (2007)** « Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon » *Journal of Hazardous Materials*, 146(1–2): 262-269.

**Sarl A., & Tuzen M., (2009)** « Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd (II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass » *Journal of Hazardous Materials*, 164: 1004–1011

**Sharma A. & Bhattacharya K.G., (2004)** « Adsorption of chromium (VI) on *Azadirachta indica* (neem) leaf powder » *Adsorption*, 10: 327–38.

**Yang Yang, Boping Han, Yuanming Zhang, (2011)** « Adsorption of cobalt (II) ions from aqueous solutions by palygorskite » *Applied Clay Science*, 54 (3–4): 292-296.

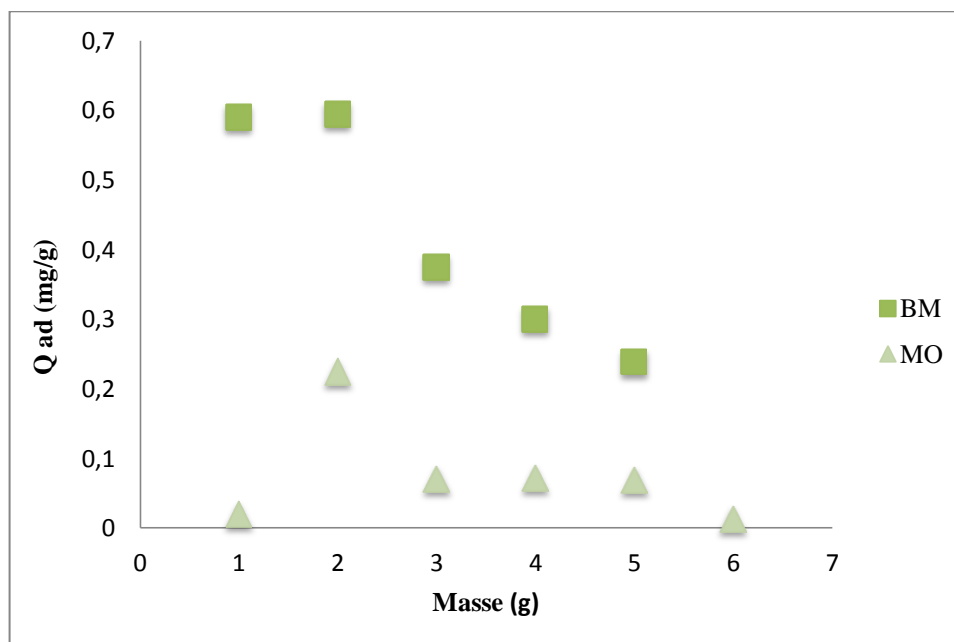
**Yuan Hong Wang, Hui Li Zhu, Fang Xia, (2011)** « Adsorption of Cobalt onto *Bacillus cereus*: Application of Isotherm and Kinetic Models » *The 2011 International Conference Frontiers of Manufacturing Science and Measuring Technology, Advanced Materials Research*, 5: 230-232.

*Chapitre V :*  
*Etude de l'adsorption des*  
*colorants BM et MO*

## V.1. Optimisation de l'adsorption des colorants BM et MO

### V.1.1. Effet de la masse d'adsorbant

L'effet de la masse d'adsorbant LC sur l'adsorption du BM et MO à une concentration initiale 15 ppm a été étudié. Les résultats d'adsorption sur différentes quantités de biosorbant sont montrés dans la Figure V.1.



**Figure V.1 :** Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de MO et BM.

Conditions opératoires : T=298 K ; t = 3h ; [MO]/[BM]= 15 ppm ; pH = 6 .

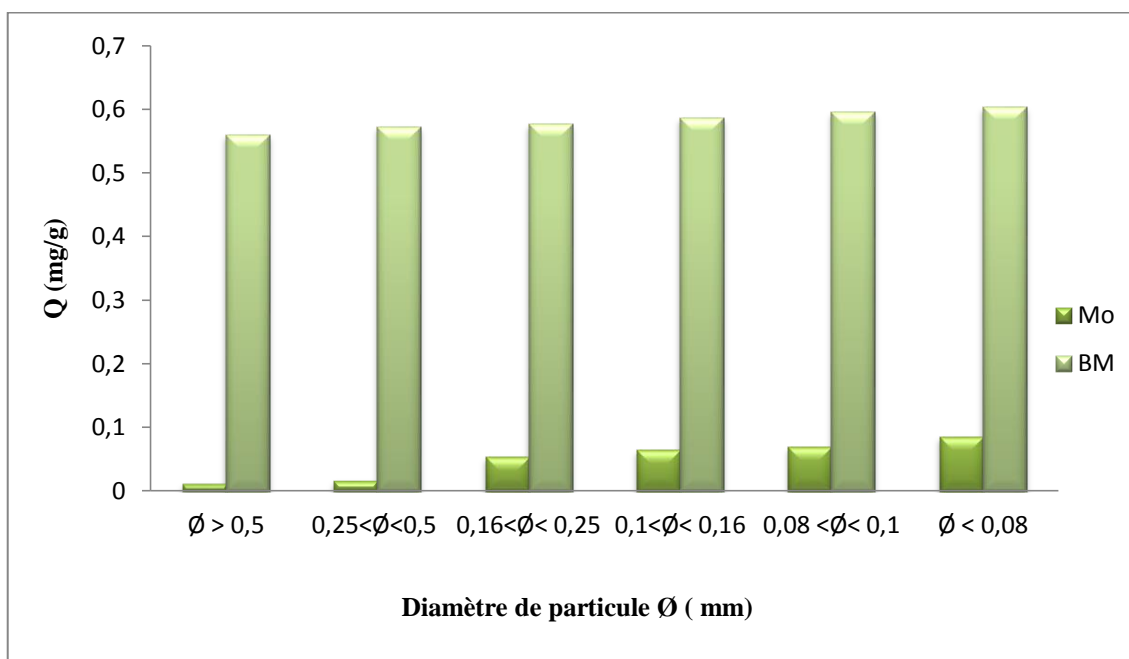
Pour le BM, comme le montre la figure V.1, une augmentation significative de la capacité d'adsorption proportionnellement avec la masse de LC jusqu'à une valeur maximale de 0,594 mg/g (taux d'élimination 48.46 %) puis elle diminue ce qui peut être expliqué par le fait que la quantité adsorbée est directement proportionnelle avec ( $C_0 - C_{eq}$ ) et inversement proportionnelle avec la masse de l'adsorbant. On peut déduire que la masse optimale est de 2 g.

Par contre pour le MO, on note que la capacité d'adsorption est faible comparée au BM, on remarque la masse optimale pour MO est de 2 g à une valeur de capacité d'adsorption de 0.224 mg/g (taux d'élimination 30.27 %).

### V.1.2. Effet de la granulométrie

Dans le but de déterminer l'influence de la granulométrie de l'adsorbant sur la capacité de biosorption, des échantillons de grains avec différentes tailles ont été testés :  $\emptyset < 0,08\text{mm}$  ;  $0,08\text{mm} < \emptyset < 0,1\text{ mm}$  ;  $0,1\text{mm} < \emptyset < 0,16\text{mm}$  ;  $0,16\text{ mm} < \emptyset < 0,25\text{mm}$  ;  $0,25\text{ mm} < \emptyset < 0,5\text{ mm}$  ;  $\emptyset > 0,5\text{mm}$ .

Les résultats d'adsorption de ces colorants sur ces grains sont représentés par la figure V.2.

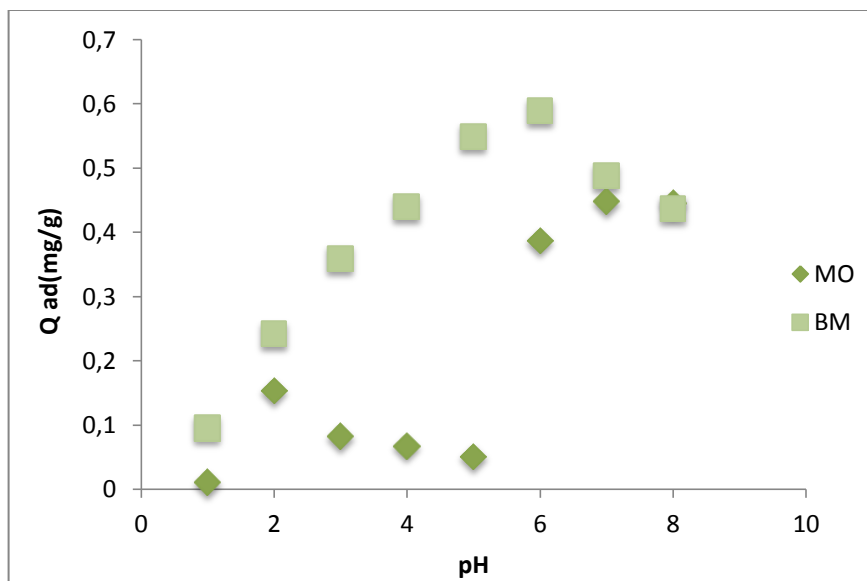


**Figure V.2 :** Effet de la granulométrie d'adsorbant sur l'adsorption de MO et BM .  
Conditions opératoires :  $T=298\text{ K}$  ;  $t = 3\text{ h}$  ;  $[\text{MO}]/[\text{BM}] = 15\text{ ppm}$  ;  $\text{pH} = 6$  ;  $m = 2\text{ g}$ .

D'après la figure V.2, qui représente la quantité adsorbée du BM et du MO en fonction de 6 différentes tailles de particules de l'adsorbant, on remarque une augmentation de la quantité adsorbée qui survient lorsque la taille de ces particules diminue, ceci peut être interprété par la disponibilité de la surface spécifique de LC sur cette gamme de granulométrie. Les mêmes résultats ont été constatés par **Kanna N. & Sundaram M.M. (2001)**.

### V.1.3. Effet du pH

Les résultats obtenus pour les deux colorants sont présentés sur les courbes de la figure V.3.



**Figure V.3** : Effet du pH de la solution sur l'élimination de BM et MO sur LC ;

Conditions opératoires :  $T=298\text{ K}$  ;  $t = 3\text{ h}$  ;  $[\text{MO}]/[\text{BM}] = 15\text{ ppm}$  ;  $m = 2\text{ g}$ .

D'après la figure V.3, l'allure des deux courbes de l'influence du pH sur l'élimination de ces colorants est clairement différente dans tout le domaine de pH étudié, où on remarque que la quantité du colorant adsorbée varie dans le même sens pour les deux colorants avec des quantités adsorbées pour le BM supérieures à celles du MO.

La quantité adsorbée du BM augmente sensiblement avec l'augmentation du pH et tend à atteindre une quantité optimale de  $0,5885\text{ mg/g}$  à  $\text{pH} = 6$ , ce résultat peut être interprété par l'attraction entre la surface du solide chargée négativement et le colorant cationique chargé positivement en milieu, avec une diminution de concentration du proton  $\text{H}^+$  en solution qui favorise l'adsorption de ce colorant, et à un pH inférieur à 8.5 le phénomène peut être expliqué par la protonation de la surface du matériau en milieu acide qui défavorise l'élimination de ce colorant.

Cependant, le MO est un colorant anionique (porteur de charge négative), et en milieu acide le nombre des  $\text{H}^+$  est plus important dans la solution, donc les sites vacants de l'adsorbant vont être occupés par ces cations, et les molécules de méthyle orange vont être adsorbées par les sites positifs du support, comme montré par les rendements

d'adsorption à pH=2 et 0.1534. Le rendement d'adsorption commence à diminuer à partir de ce pH pour atteindre un minimum à pH égal à 5.

À pH égal à 2 les forces d'interactions électrostatiques sont sensiblement élevées entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et le colorant anionique. Au fur et à mesure que le pH du système augmente, le nombre des sites chargés négativement augmente contrairement à celui des sites chargés positivement qui diminue. La charge négative des sites de l'adsorbant ne favorise pas l'adsorption des anions de colorant à cause à la répulsion électrostatique.

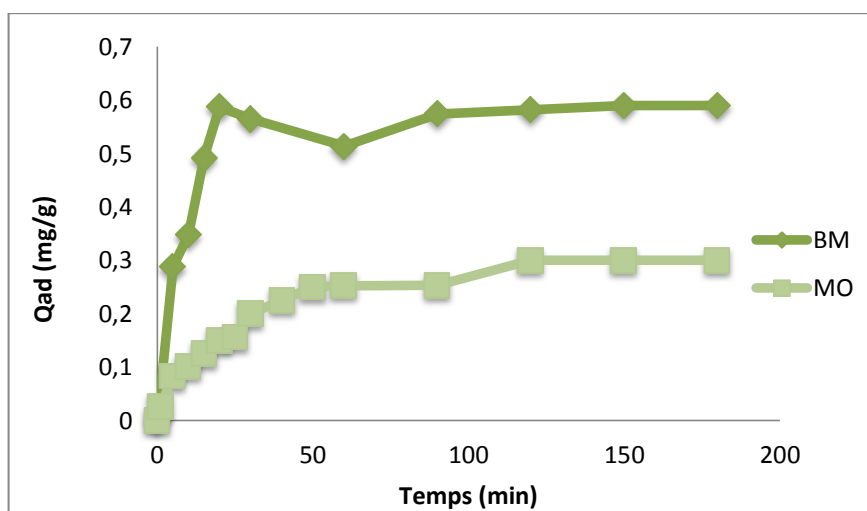
À pH=7, la quantité adsorbée est proche de 0.448 mg/g pour LC qui possède la meilleure capacité d'échange cationique. Donc nous pouvons constater que la meilleure adsorption est celle qui prend lieu dans les domaines faiblement acides et toutes les études se feront par suite à pH=7.

Donc le pH optimal pour BM est 6 et pour MO est de 7.

### V.1.4. L'effet de la concentration initiale et du temps de contact

#### a- Effet du temps de contact

L'étude cinétique de l'élimination du bleu de méthylène et le méthyle orange est illustrée sur la figure V.4.



**Figure V.4 :** Effet du temps de contact sur l'élimination de BM et MO sur LC ;

Conditions opératoires : T=298 K ; t = 3h ; [MO]/[BM]= 15 ppm ; m = 2g.

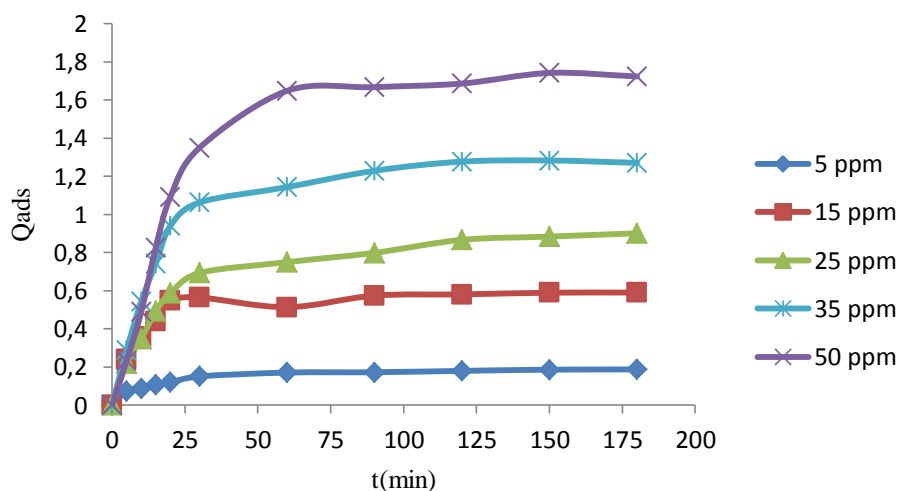
Nous observons sur la Figure V.4, que l'adsorption du BM sur LC est plus rapide au début, ensuite elle est ralentie  $t=60$  min ( $Q_{ad} = 0.513$  mg/g) par contre pour le MO, elle est ralentie au début puis elle se stabilise à  $t = 60$  min ( $Q_{ad} = 0.25$  mg/g).

La fixation rapide s'explique par la grande affinité de la LC à la rétention du BM et par une meilleure diffusion du substrat à travers les pores de cet adsorbant. Mais, pour le MO, ce phénomène se manifeste moins intensément comme il est présenté sur la figure V.4, et ceci est dû probablement à la diminution de l'accessibilité des sites de cet adsorbant aux molécules de MO.

L'équilibre est atteint au bout de 40 min et le rendement d'élimination du MO est 80 % et la quantité adsorbée demeure constante quel que soit le temps d'agitation.

### b. Effet de la concentration initiale

Nous avons varié la concentration initiale des colorants de 5 à 50 ppm, avec une dose de LC de 2g. Les résultats que nous avons obtenus sont présentés par les figures V.5 et V.6).



**Figure V.5 :** Effet de la concentration initiale sur l'élimination de BM sur LC ;

Conditions opératoires :  $T=25^{\circ}\text{C}$  ;  $t = 3\text{h}$  ;  $\text{pH} = 6$  ;  $m = 2\text{g}$ .

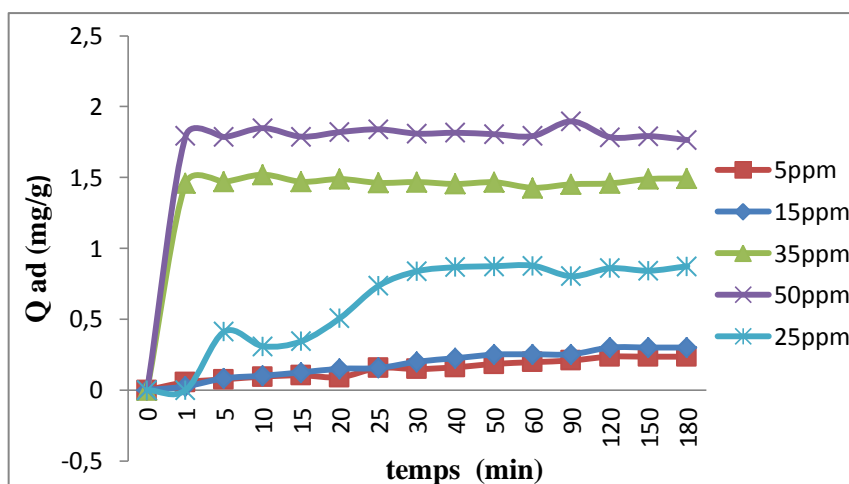


Figure V.6 : Effet de la concentration initiale sur l'élimination de MO sur LC ;

Conditions opératoires :  $T=298\text{ K}$  ;  $t = 3\text{ h}$  ;  $\text{pH} = 6$  ;  $m = 2\text{ g}$ .

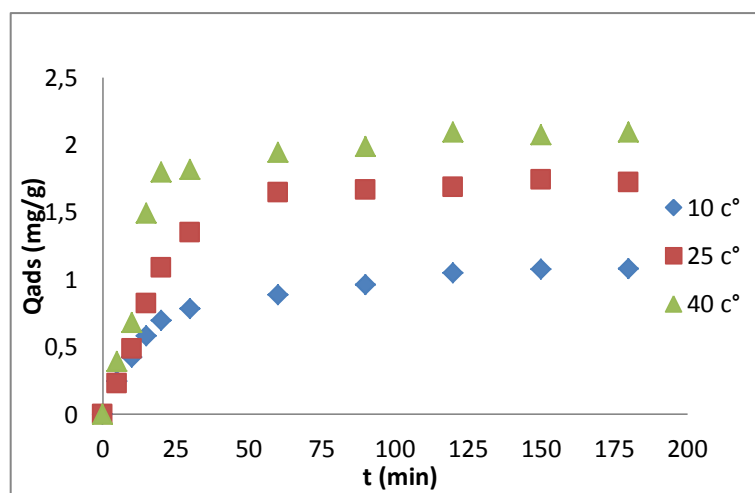
Les résultats que nous avons obtenus (figures V.5 et V.6), montrent que la quantité adsorbée  $Q_e$  (mg/g) augmente à chaque fois que la concentration initiale du colorant augmente.

Cette augmentation des concentrations initiales des polluants organiques BM et MO provoquent une élévation sensible dans la capacité d'adsorption de 0.186 mg/g pour  $C_0 = 5\text{ mg/l}$  jusqu'à 1.723 mg/g pour  $C_0 = 50\text{ mg/l}$  pour BM, et de 0.2355 mg/g pour  $C_0 = 5\text{ mg/l}$  jusqu'à 1.7644 mg/g pour  $C_0 = 50\text{ mg/l}$  pour MO. Elle se traduit par la disponibilité de sites d'adsorption, fait que l'adsorption est proportionnelle à la concentration dans l'intervalle de concentrations étudiées.

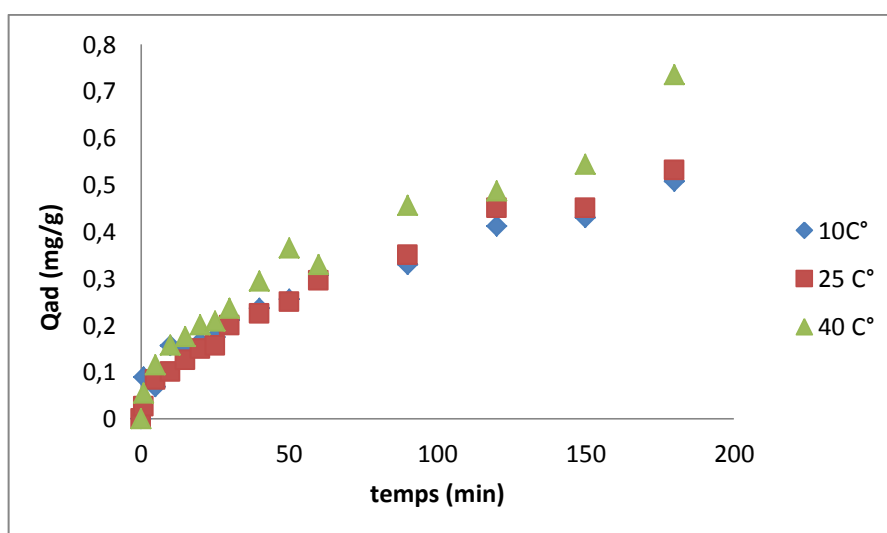
De ce fait, on peut déduire que la concentration initiale est de 50 ppm qui correspond à un temps de contact de 60 min dans les conditions optimales.

#### V.1.5. Effet de la température

L'influence de la température a été étudiée en utilisant un bain thermostaté permettant le maintien de la température à la valeur désirée (283, 298 et 313 K). Les résultats sont présentés sur les figures V.7 et V.8.



**Figure V.7 :** Influence de la température sur l'adsorption de BM ;  
Conditions opératoires : [BM] initiale=50ppm ; t = 3h ; pH=6 ; m= 2g.



**Figure V.8 :** Influence de la température sur l'adsorption de MO.  
Conditions opératoires : [MO] initiale=50ppm ; t = 3h ; pH=6 ; m= 2g.

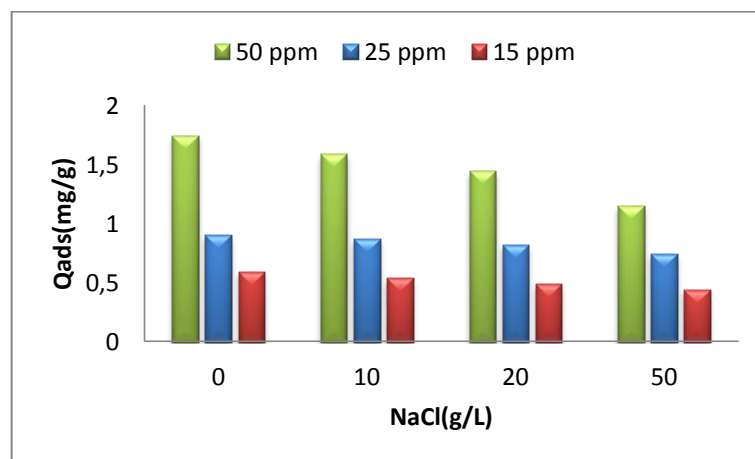
Pour le BM (figure V.7), on observe une nette amélioration de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température. La hausse de la capacité d'adsorption de 1.081 à 2.096 mg/g lorsque la température augmente de 283 à 313 K après 3 h. Le résultat obtenu laisse penser que l'adsorption du BM par les LC semble être un phénomène endothermique. Cela est expliqué par la progression de la mobilité des molécules de BM dans la solution qui conduit à une adsorption rapide sur les sites actifs des LC. On obtient que la température optimale est 40 °C.

D'après la Figure V.8, la température n'a pas un effet très significatif sur l'adsorption du MO sur LC. En effet, dans cet intervalle de température, la structure de LC n'est pas affectée et il en est de même pour la stabilité du colorant. En conséquence, l'opération d'adsorption peut être conduite à la température ambiante, ce qui est très intéressant à l'échelle industrielle.

### V.1.6. Effet de la force ionique

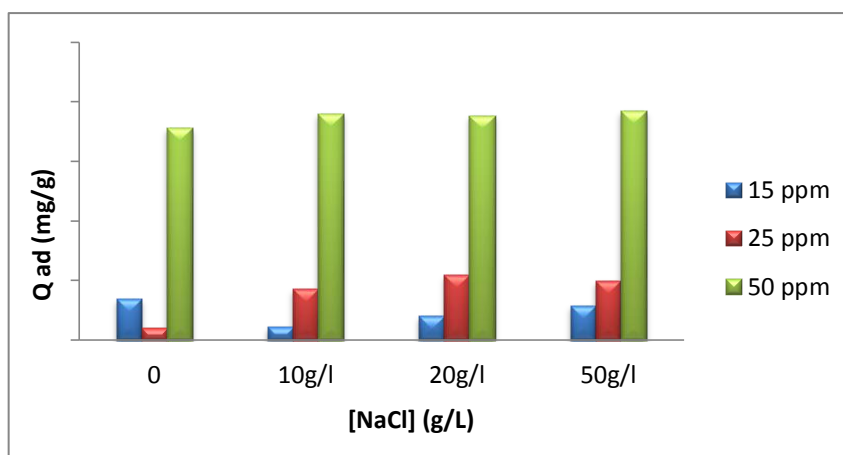
Les eaux usées sont généralement chargées en sels ce qui rend nécessaire l'étude de l'effet de ces derniers sur le phénomène d'adsorption. La présence de sel ou de co-ions en solution peut affecter l'adsorption des ions du BM et MO par conséquent, l'effet de la force ionique a été étudié avec une concentration initiale de 15, 25 et 50 mg/l, une masse de 2g de LC dans un volume de 100 ml à température ambiante et à pH de 6 en utilisant différentes doses de NaCl (0,0 ; 10 ; 20 et 50 g/l).

Les figures V.9 et V.10 représentent la quantité adsorbée du BM et MO en fonction de la concentration de NaCl.



**Figure V.9 :** Effet de la force ionique sur l'adsorption de BM.

Conditions opératoires :  $T=25^{\circ}\text{C}$  ;  $t = 3\text{h}$  ;  $\text{pH} = 6$  ;  $m = 2\text{g}$



**Figure V.10 :** Effet de la force ionique sur l'adsorption de MO.

Conditions opératoires :  $T=25^{\circ}\text{C}$  ;  $t = 3\text{h}$  ;  $\text{pH} = 6$  ;  $m = 2\text{g}$ .

À partir de résultats (figures **V.9** et **V.10**), on peut déduire que l'augmentation de la force ionique diminue l'adsorption de BM et MO sur la surface des LC. Ceci peut être attribué à l'adsorption compétitive des ions ( $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ ) avec le BM et MO sur la surface du matériau. On remarque que l'adsorption est maximale en absence de l'électrolyte NaCl.

L'éventuelle compétitivité, entre les ions du BM et  $\text{Na}^+$  pour les sites actifs disponible pour ce processus d'adsorption, est similaire à celle décrite par **Guechi E. & Hamdaoui O. (2016)**, **Boumediene M. et al. (2018)** et **Gupta V.K. et al. (2013)**.

### V.2. Etude cinétique d'adsorption

Le principe de la cinétique d'adsorption implique la recherche d'un meilleur modèle pour les données obtenues. Deux modèles cinétiques classiques ont été employés le modèle de pseudo-premier ordre de Lagergren (équation I.9) et le pseudo-second ordre de Ho (équation I.11) afin de simuler les données expérimentales de cette étude.

#### V.2.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Le tracé de la courbe  $\ln(q_e - qt)$  en fonction de  $t$  permet de déterminer la constante  $k_1$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$ . Les résultats obtenus pour le BM et MO sont représentés sur les figures V.11 et V.12 et les constantes obtenues à partir des représentations linéaires sont rassemblés dans le tableau **V.1**.

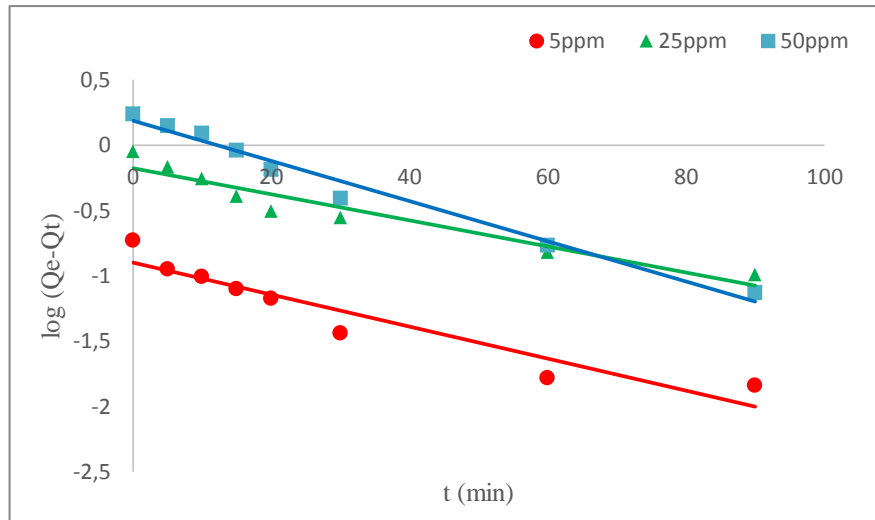


Figure V.11 : Cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre pour le BM à T= 298K.

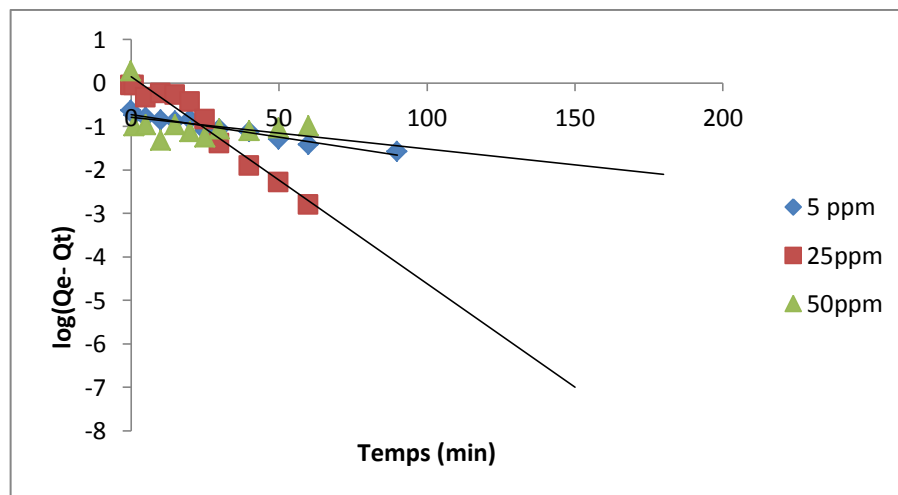


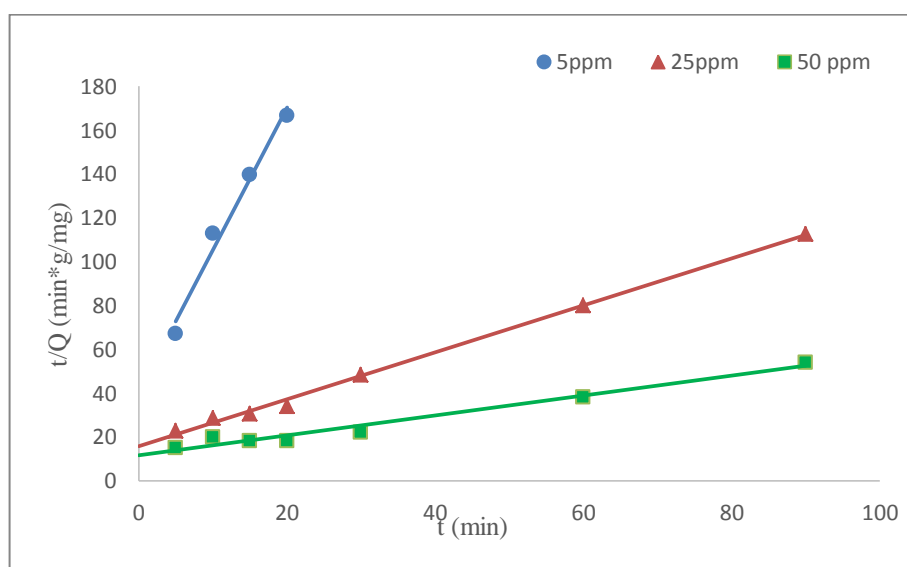
Figure V.12 : Cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre pour le MO à T =298 K.

**Tableau V.1:** Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle de pseudo-premier ordre et celles déterminées expérimentalement pour le BM et MO sur LC.

Colorant	Conc. (ppm)	Exp		Premier ordre	
		$q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
BM	5	0.187	0.406	0.0122	0.9027
	25	0.901	0.8364	0.01	0.9226
	50	1.272	1.2052	0.0154	0.978
MO	5	0.2355	0.482	0.0104	0.9486
	25	0.879	1.1526	0.0476	0.9535
	50	1.896	0.4558	0.0073	0.1187

**V.2.2. Modèle de pseudo-second ordre**

On trace la courbe  $(t/q_t)$  en fonction de  $t$ , on obtient une droite (figures V.13 et V.14) qui détermine la constante  $K_2$ , les constantes obtenues à partir des différents modèles sont rassemblés dans le tableau V.2.



**Figure V.13 :** Cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre de BM à T = 298 K .

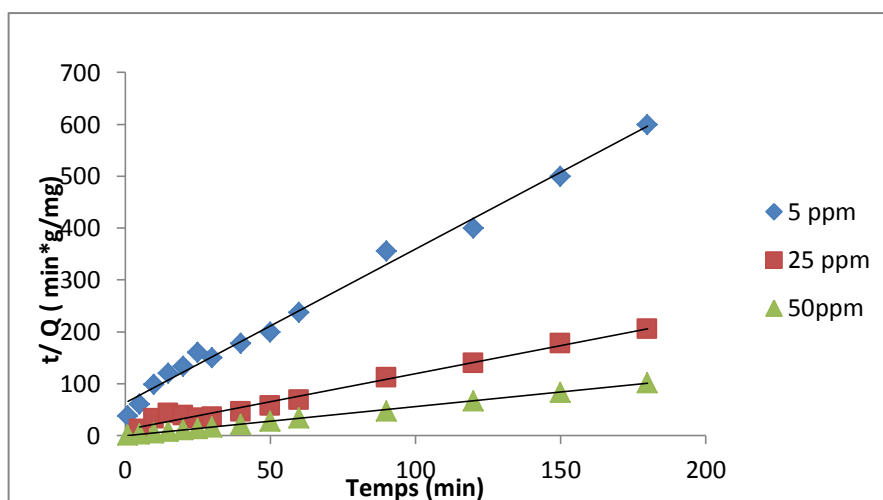


Figure V.14: Cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre de MO à T = 298 K.

Tableau V.2 : Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle de pseudo-second ordre et celles déterminées expérimentalement pour le BM et MO sur LC.

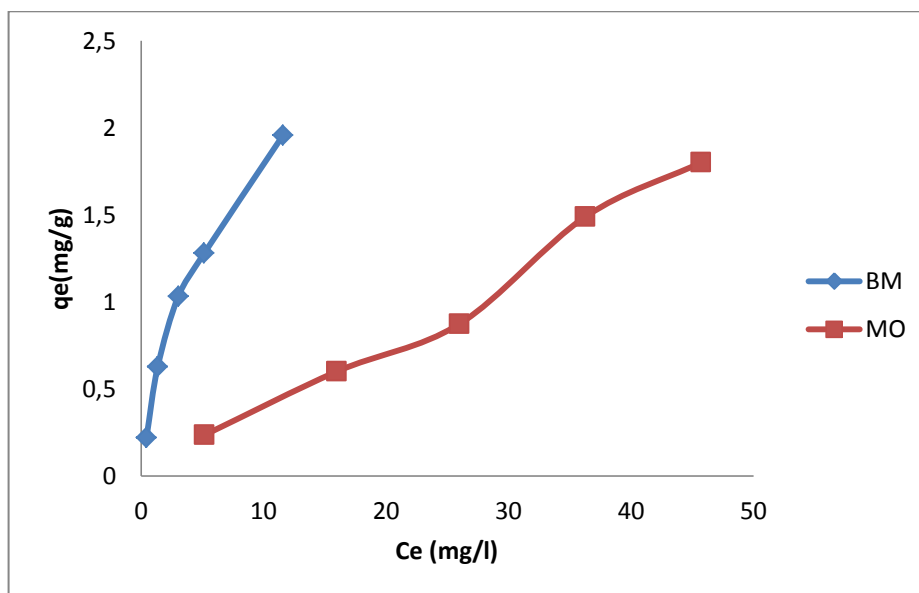
Colorant	Conc. (ppm)	Exp		Second ordre	
		$q_e \text{ exp (mg/g)}$	$q_e \text{ cal (mg/g)}$	$K_2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$R^2$
BM	5	0.187	0.1537	1.05	0.98
	25	0.901	0.9345	0.0723	0.997
	50	1.2723	2.208	0.0175	0.9728
MO	5	0.2355	0.337	0.1412	0.9915
	25	0.879	0.928	0.1018	0.9839
	50	1.896	1.935	-0.7233	0.9993

Selon les résultats de régression linéaire des deux modèles testés (figures V.11, V.12, V.13 et V.14) et selon les coefficients de corrélation correspondants aux résultats expérimentaux (tableau V.11 et V.2) les cinétiques seraient plus tôt régies par le modèle du pseudo-second ordre. Il peut être déduit aussi que le processus gouvernant l'adsorption 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 l'auteur dans le cas d'une cinétique du pseudo-second ordre (Albadarin A.B. & Mangwandi C., 2015).

### V.3. Etude isothermique d'adsorption

#### V.3.1. Modélisation de l'équilibre d'adsorption

Afin de connaître le type de cette adsorption, nous avons représenté la courbe suivante exprimant la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$  (mg/g) en fonction de la concentration à l'équilibre  $C_e$  (mg/l) (figure V.15).



**Figure V.15** : Isotherme d'adsorption du BM et MO sur LC à  $T= 298$  K

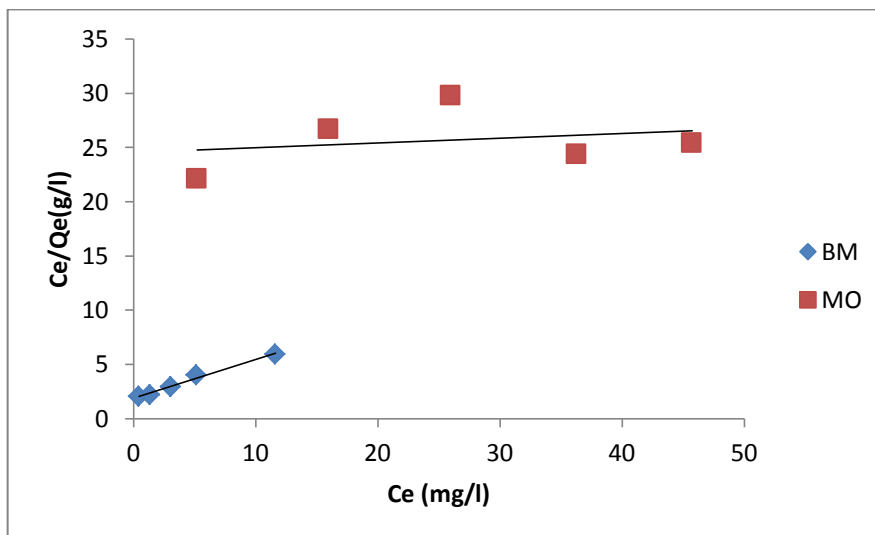
Pour le BM, selon (Giles C.H. et al., 1974), l'allure de la courbe tracée montre que l'isotherme d'adsorption est de type I, elle est caractéristique d'une adsorption de type monocouche. Elle implique que la surface est essentiellement composée de micropores. Une fois ces micropores sont saturés d'adsorbat, la surface externe sera insuffisante pour une adsorption supplémentaire.

Par contre pour le MO, L'isotherme du type II, selon la classification de Brunaur, est observée avec les adsorbants ayant des distributions larges des tailles de pore avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire (Weber W.J. & Morris J.C., 1963).

Les données de fixation de colorants sur LC sont traitées selon les équations linéaires de Langmuir et Freundlich. Le but de cette linéarisation est de pouvoir vérifier le modèle selon lequel s'effectue cette adsorption et d'en déduire les quantités maximales adsorbées ainsi que l'affinité de l'adsorbat vis-à-vis de l'adsorbant.

### V.3.2. Isotherme de Langmuir

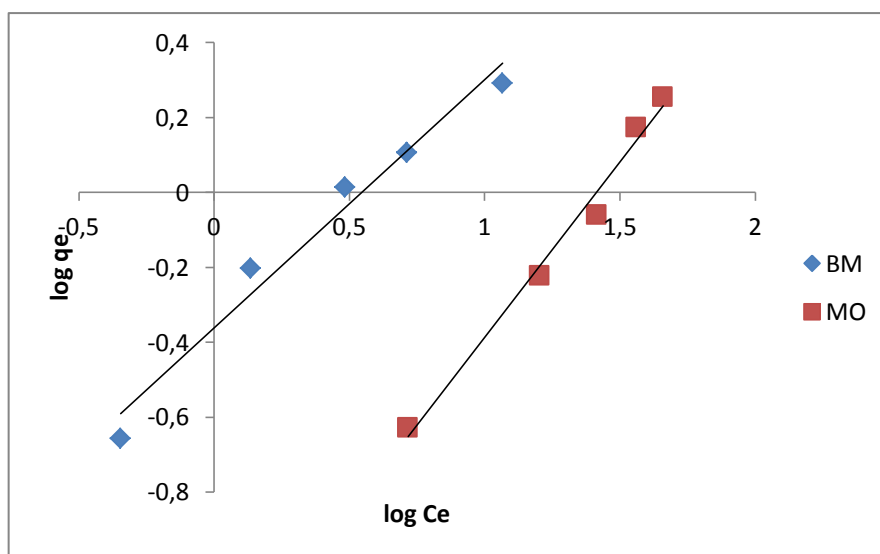
La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est donnée dans le chapitre 1. La droite (Figure V.16) est obtenue en traçant  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$  (Equation I.5). Les capacités d'adsorption maximale et les constantes d'équilibre de Langmuir peuvent être calculées à partir de l'interception et de la pente, respectivement.



**Figure V.16 :** Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir du BM et MO sur LC à  $T = 298 \text{ K}$

### V.3.3. Isotherme de Freundlich

La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est donnée dans le chapitre 1 (Equation I.7), le tracé linéaire de  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  (Figure V.17). Les constantes de Freundlich et la valeur de  $1/n$  peuvent être calculées à partir de la pente et l'interception, respectivement. Et les valeurs sont représentées dans le tableau V.3.



**Figure V.17 :** Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich du BM et MO sur LC à T = 298 K.

**Tableau V.3:** Paramètres d'isotherme d'adsorption du BM et MO sur LC.

Colorant	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\max}$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$ (L/g)	1/n	$R^2$
<b>BM</b>	2.7917	0.1905	0.9861	0.4351	0.6626	0.9719
<b>MO</b>	22.779	0.00179	0.0613	0.0475	0.9355	0.9863

Pour le BM, les constantes cinétiques et les coefficients de corrélation déduite de ces isothermes (*tableau V.3.*) laissent dire que le modèle correspondant est celui de Langmuir. Ceci suppose que l'adsorption du BM sur les LC se passe en monocouches. D'autre part, la constante de Freundlich (n) (0.6626) pour le BM et (0.9355) pour le MO 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 (Araujo B.R. *et al.*, 2013).

Ces résultats nous permettent de conclure que l'adsorption du BM par le LC a eu lieu. Et d'après la valeur du coefficient de corrélation ( $R^2 = 0.9861$ ), l'adsorption de BM sur le LC obéit au modèle de Langmuir. Des résultats similaires ont été obtenues par (Mira A. *et al.*, 2016).

Par contre pour le MO, dans cette étude on a testé les isothermes de Langmuir et de Freundlich dans l'estimation des constantes d'adsorption, le coefficient de régression le plus élevé ayant été trouvé pour le modèle de Freundlich (0.9863), suivi du modèle de Langmuir (0.0613), il est donc clair que le meilleur modèle pour définir l'adsorption du MO est le modèle Freundlich. On conclure que l'isotherme d'adsorption de MO appartient à l'adsorption hétérogène (multicouches) avec de multiples sites de liaison (adsorption physique).

L'examen de ces résultats permet de dire que la quantité maximale du colorant MO retenue par le matériau est de 22.779 mg/g tandis que celle de BM est de l'ordre de 2.7917 mg/g.

### V.4. Etude thermodynamique

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, Soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. Afin de calculer les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard ( $\Delta G^\circ$ ), l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ) et l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ), nous avons tracé la courbe  $\ln K_d$  en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ) (Daimei C. et al., 2011).

La constante de distribution  $K_d$  représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit :  $K_d = q_e/C_e$  Les résultats obtenus sont présentés dans la figure V.18. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau V.4.

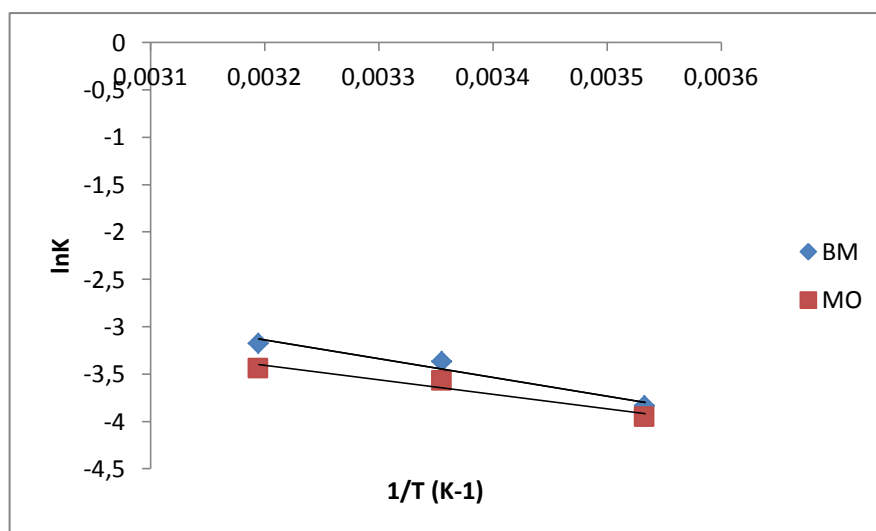


Figure V.18 : Représentation de  $\ln(K)$  en fonction de la température ( $1/T$ ).

Tableau V.4 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de BM et MO par LC.

Métal	$\Delta H^\circ$ [kJ.mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\circ$ [kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\circ$ [kJ.mol <sup>-1</sup> ]			$R^2$
			283 K	298 K	313 K	
BM	-12.6323	0.01208	-16.05	-16.23	-16.41	0.9408
MO	-16.357	0.0262	-23.7716	-24.1646	-24.5576	0.9597

Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  indiquent que le processus d'élimination par adsorption des colorants BM et MO est spontané.

L'augmentation de la température ne favorise que très légèrement l'adsorption de ce colorant, donc elle n'influe pas sur l'adsorption.

Les valeurs de  $\Delta G^\circ$  obtenues sont inférieures à 20 KJ/mol, cela indique que l'adsorption du colorant bleu de méthylène est de nature physique comme c'est indiqué par Rais A. & Kumar R. (2010) et Zhang Z. et al. (2013).

Le phénomène d'adsorption est exothermique, en raison de la valeur négative de l'enthalpie  $\Delta H^\circ$ .

La valeur positive de  $\Delta S^\circ$  montre l'affinité de l'adsorbant vis-à-vis du colorant. Elle indique aussi que lors de l'adsorption sur ce matériau, il y a augmentation du désordre à

l'interface du système solide/solution causé par les dimensions de la molécule de l'adsorbat comme c'est avancé par **Bennani K.A. et al. (2010)**.

### **V.5. Etude comparative**

Le tableau **V.5** rassemble des résultats de travaux antérieurs donnant la capacité d'adsorption des colorants BM et MO sur différents adsorbants, par rapport à notre biosorbant étudié.

**Tableau V.5:** Capacité d'adsorption des colorants BM et MO sur différents adsorbants.

<b>Adsorbants</b>	<b>Adsorbats</b>	<b>Q<sub>max</sub> (mg/g)</b>	<b>Références</b>
<b>Raw <i>Luffa cylindrica</i></b>	BM	49.46	<b>Boudechiche N. et al., 2016</b>
<b>Lignite</b>	BM	41.49	<b>Gurses A. et al., 2014</b>
<b>les noyaux de dattes</b>	BM	43.5	<b>Belala Z. et al., 2011</b>
<b>les déchets de palmiers</b>	BM	39.5	<b>Belala Z. et al., 2011</b>
<b>Activated <i>Luffa cylindrica</i> by NaOH (0.1 M)</b>	BM	49	<b>Demir H. et al., 2008</b>
<b>Olive stone</b>	BM	13.2	<b>Albadarin A.B. &amp; Mangwandi C., 2015</b>
<b>Les écorces d'orange activés avec l'acide (EOA)</b>	MO	2.63477	<b>Khalfaoui A., 2012</b>
<b>Argile naturelle</b>	MO	2	<b>Djebbar M., 2014</b>
<b>Argile activée</b>	MO	12.10	<b>Djebbar M., 2014</b>
<b><i>Luffa Cylindrica</i></b>	BM	2.7917	Notre étude
<b><i>Luffa Cylindrica</i></b>	MO	22.779	Notre étude

Il ressort du tableau **V.5**, pour le biosorbat BM, que la capacité d'adsorption du biosorbant étudié *Luffa Cylindrica* local est très faible comparée aux biosorbants suivants la Lignite, les noyaux de dattes, les déchets de palmiers et l'Olive stone et même devant Raw *Luffa cylindrica* et *Luffa cylindrica* activée par NaOH.

Par contre pour le biosorbat MO, la capacité d'adsorption du biosorbant étudié *Luffa Cylindrica* local est de loin meilleur comparée aux biosorbants suivants : les écorces d'orange activés avec l'acide et l'argile naturelle et activée.

## V.6. Références bibliographiques

**Albadarin A.B. & Mangwandi C. (2015)** « Mechanisms of Alizarin Red S and Methylene blue biosorption onto olive stone by-product: isotherm study in single and binary systems » *J. Environ. Manag.*, 164: 86–93.

**Araújo B.R. et al., (2013)** « Application of termite nest for adsorption of Cr(VI) » *J. Environ. Manage.*, 129C: 216-223.

**Belala Z., Jeguirim M., Belhachemi M., Addoun F., Gwenaëlle T. (2011)** « Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies » *Desalination*, 271(1-3): 80–87.

**Bennani Karim A. et al. (2010)** « Élimination du colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse par l'argile de Safi » *Revue des Sciences de l'Eau*, 23(4) : 375-388.

**Boudechiche Nouredine, Hassiba Mokaddem, Zahra Sadaoui, Mohamed Trari (2016)** « Biosorption of cationic dye from aqueous solutions onto lignocellulosic biomass (*Luffa cylindrica*): characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies » *Int. J. of Industrial chemistry*, 7: 167-180.

**Boumediene M. et al. (2018)** « Effects of pH and ionic strength on methylene blue removal from synthetic aqueous solutions by sorption onto orange peel and desorption study » *J. Mater. Environ. Sci.*, 9(6): 1700-1711.

**Daimei Chen et al. (2011)** « Characterization of anion–cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange » *Chemical Engineering Journal*, 171: 1150–1158.

**Demir H. et al., (2008)** « Dye adsorption behavior of *Luffa Cylindrica* fibers » *J. Hazard. Mater.*, 153:389–394.

**Djebbar Mustapha (2014)** « Argile de maghnia : purification et adsorption de polluants » Thèse de doctorat, Université d'Oran.

**Giles C.H., Smith D. and Huitson A. (1974)** « A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical » *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3): 755-765.

**Guechi El-Khamssa & Hamdaoui Oualid (2016)** « Biosorption of methylene blue from aqueous solution by potato (*Solanum tuberosum*) peel: equilibrium modelling, kinetic, and thermodynamic studies » *Desalination and Water Treatment*, 57(22): 10270-10285.

**Gupta V.K., Deepak Pathania, Shikha Sharma, Shilpi Agarwal, Prerna Singh (2013)** « Remediation of noxious chromium (VI) utilizing acrylic acid grafted lignocellulosic adsorbent » *J. Mol. Liq.*, 177: 343– 352.

**Gurses A., Aydin Hassani, Murat Kıranşan, Özkan Açışlı (2014)** « Removal of methylene blue from aqueous solution using by untreated lignite as potential low-cost adsorbent: kinetic, thermodynamic and equilibrium approach » *J. Water Process Eng.*, 2 :10–21.

**Kannan N. & Sundaram M.M. (2001)** « Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: Comparative study » *Dyes and Pigments*, 51 (1): 25 -40.

**Khalfaoui Amel (2012)** « Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels : Application aux Peaux d'Orange et de Banane » Thèse de Doctorat, Université de Constantine.

**Mira Abdallah, Akram Hijazi, Mostafa Hamieh, Mohamad Alameh, Joumana Toufaily, Hassan Rammal (2016)** « Treatment of industrial wastewater using a natural and biodegradable adsorbent based on Eucalyptus » *J. Mater. Environ. Sci.*, 7(11): 4044-4045.

**Rais A. & Kumar R. (2010)** « Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon » *Appl. Surf. Sci.*, 257(5): 1628-1633.

**Sarl A. & Tuzen M. (2009)** « Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd (II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass » *Journal of Hazardous Materials*, 164: 1004–1011.

**Weber W.J. & Morris J.C. (1963)** « Kinetics of adsorption on carbon from solution »  
J. Sanit. Eng. Div., 89(2): 31–60.

**Zhang Z., O'Hara I., Kent G., Doherty W., (2013)** « Comparative study on  
adsorption of tow cationic dyes by milled sugarcane bagasse » Ind. Crops Prod., 42: 41-  
49.

# *Conclusion générale*

Le présent travail avait trois objectifs principaux dont le premier concerne la caractérisation d'un biomatériau local d'origine végétale : *Luffa Cylindrica* ; Le deuxième objectif de ce travail consiste à l'évaluation du potentiel optimal d'adsorption des cations métalliques Co(II) et Cu (II) dans une solution aqueuse synthétique de différents mélanges (monocomposé et binaire) ; et le troisième objectif concerne l'influence de certains paramètres opératoires (temps de contact, pH de solution, la dose du *Luffa Cylindrica*, la concentration initiale en colorant...) sur les rendements d'élimination des colorants BM et MO sur notre adsorbant en utilisant une technique d'adsorption en batch.

Cette étude entre dans le cadre d'une contribution à la recherche de procédés potentiellement applicables au traitement des eaux usées.

La caractérisation du LC a permis de dire que :

- Les observations par microscopie à balayage électronique (MEB) confirment la présence des larges pores et cavités sur la surface de LC.
- La surface BET de biomatériau est  $46.396 \text{ m}^2/\text{g}$  avec une structure de pores hétérogène.
- L'analyse par spectroscopie RAMAN a révélé que les groupes fonctionnels chimiques tels que les groupes hydroxyle, éther ont été identifiés en tant que sites d'adsorption potentiels.

Les résultats de la caractérisation du LC ont montré que cet adsorbant possède des caractéristiques texturales favorables à l'adsorption.

Les essais d'adsorption des ions de Co (II) et Cu (II) en système batch à partir des solutions aqueuses ont été effectués. Les paramètres expérimentaux optimisés pour l'adsorption des ions métalliques étaient comme suit :

- L'adsorption maximale des ions métalliques a été trouvée à un pH de 6
- Nous avons trouvé qu'avec une concentration de  $100 \text{ mg/l}$ ; une température de  $298 \text{ K}$  ; granulométrie inférieure à  $0.08 \text{ mm}$ , la quantité d'adsorption atteint

2.46 mg/g pour Co(seul) et de 2.424 mg/g (en présence de Cu), 3.68 mg/g pour le Cu (seul) et de 2.46 mg/g (en présence de Co).

- L'ordre d'affinité dans le système monocomposé est :  $\text{Cu} > \text{Co}$ .
- L'ordre d'affinité de ces deux métaux en système binaire est :  $\text{Cu} > \text{Co}$ . Cette compétitivité des ions métalliques étudiés, peut être justifiée par le fait que l'adsorption de l'ion métallique sur le solide, est fonction de son rayon ionique et de son électronégativité.
- Les modèles d'isothermes de Langmuir et Freundlich ont été utilisés pour la description mathématique de l'équilibre de biosorption de Co (II), de Cu (II) et leur mélange sur LC. Les modèles de Langmuir et de Freundlich conviennent particulièrement pour décrire les résultats de biosorption.
- Il a été montré que la biosorption du Co (II) et de Cu (II) et leur mélange sur LC peut fournir les meilleurs résultats par le modèle de pseudo-second ordre.
- L'étude thermodynamique a permis de constater que le processus d'adsorption est spontané et exothermique avec une grande affinité pour les ions Co (II) et Cu (II) et pour leur mélange sur LC.

Sur la base de ces résultats, lorsque les conditions appropriées sont effectuées, *Luffa Cylindrica* peut être utilisé comme un biosorbant efficace et économiquement viable pour éliminer le cobalt (II) et le cuivre (II) à partir de solutions aqueuses binaires.

Concernant l'adsorption des deux colorants BM et MO par LC :

- Le rendement d'élimination des colorants BM et MO sur LC est optimal dans les conditions opératoires suivantes :  $\text{pH} = 6$ ; la masse de LC 2 g; des concentrations initiales en colorant de 50 mg/L.
- Les capacités d'adsorptions maximales sont 2.7917 mg/g et 22.779 mg/g respectivement.
- L'étude cinétique montre que le mécanisme d'adsorption est décrit par une cinétique du pseudo-second ordre.
- Le tracé des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Langmuir représente parfaitement aux données expérimentales d'adsorption de BM, par contre le modèle Freundlich correspondant à l'adsorption de MO.
- Les paramètres thermodynamiques obtenus indiquent que la biosorption du BM et MO sur les LC est un processus spontané et exothermique.

D'où, on peut conclure que cette étude a montré que *Luffa Cylindrica* peut être utilisée comme un bon adsorbant pour le traitement des eaux chargées en colorants.

### Perspectives

Cette présente étude est appelée à être approfondie par plusieurs points, particulièrement :

- L'étude de la capacité d'adsorption *Luffa Cylindrica* sur un rejet industriel réel afin de mettre en évidence les limites d'application de notre adsorbant.
- L'activation de l'adsorbant par voie chimique et thermique, pour faire sortir une étude comparative et complémentaire à la présente étude.
- La réalisation de l'essai en système continu (sur colonne) pour vérifier l'efficacité de l'élimination sur ce plan.
- L'optimisation du processus d'adsorption moyennant la méthode des plans d'expériences.

## Résumé :

La présente étude a pour objectif d'évaluation d'utilisation un biosorbant naturel comme le *Luffa Cylindrica* pour le traitement des eaux usées, chargées en polluants métalliques tels que le cobalt (II) et le cuivre (II), et des colorants comme le bleu de méthylène et le méthyle orange. *LC* a été utilisé sous sa forme naturelle, brute ou native, sans aucune activation ni carbonisation pour étudier son activité adsorptive dans le traitement d'une solution binaire du cobalt et du cuivre et solution colorées (BM, MO). Une caractérisation de notre adsorbant s'est avérée primordiale. Ainsi toute une gamme d'analyses physico-chimiques a été effectuée dont : microscope électronique à balayage, détermination de la surface spécifique par analyse d'adsorption volumétrique d'azote BET, et l'analyse thermique gravimétrique (ATG), analyse spectrométrie Raman, diffraction des rayons X (DRX). L'adsorption du mélange d'ions Co (II) et Cu (II) et des colorants BM, MO est étudiée en batch système. Les conditions optimales révélées par cette méthode sont comme suit : 100 mg/l pour les ions Co (II) et Cu (II), 50 mg/l pour les deux colorants BM et MO, masse d'adsorbant 1.5 g et 4 g dans des solutions monocomposés du Co et Cu, et 2 g dans le cas des colorants (BM, MO), temps de contact de 60 min à 298 K. La cinétique d'adsorption a été vérifiée en testant plusieurs modèles cinétiques afin de déterminer le mécanisme de biosorption. Il a été déterminé que le système de biosorption suit incontestablement une loi cinétique d'ordre 2 en tenant compte de la valeur du coefficient de corrélation R qui était supérieur à 0.99. On a conclu que le modèle de Freundlich a donné une meilleure adéquation aux résultats expérimentaux selon les analyses statistiques pour le Cu (II) et MO, par contre, l'adsorption de Co (II) et BM le modèle correspondant est celui de Langmuir. La valeur négative de l'enthalpie libre  $\Delta H^\circ$  indique la nature exothermique de l'adsorption des ions Co (II) et Cu (II) et pour leur mélange et pour les deux colorants BM et MO. Le processus d'adsorption est avéré être spontanée.

**Mots clés :** Adsorption; Eaux usées ; *Luffa Cylindrica* ; Métaux lourds; colorants.

## Abstract:

The objective of this study is to evaluate the use of a natural biosorbent such as *Luffa Cylindrica* in for the treatment of wastewater, loaded with metallic pollutants such as cobalt (II) and copper (II), and dyes like BM and MO. *LC* was used in its natural form, raw or native, without any activation or carbonization to study its adsorptive activity in the treatment of a binary solution of cobalt and copper and colored solution (BM, MO). A characterization of our adsorbent proved to be essential. A whole range of physicochemical analyzes was thus carried out including: scanning electron microscope, determination of the specific surface area by volumetric nitrogen adsorption analysis BET, and gravimetric thermal analysis (ATG), Raman spectrometry analysis, X-ray diffraction (XRD). The adsorption of the mixture of Co (II) and Cu (II) ions and BM, MO dyes is studied in a batch system. The optimal conditions revealed by this method are as follows: 100 mg / l for the Co (II) and Cu (II) ions, 50 mg / l for the two dyes BM and MO, mass of adsorbent 1.5 g and 4 g in single-component solutions of Co and Cu, and 2 g in the case of dyes (BM, MO), contact time of 60 min at 298 k. The adsorption kinetics were verified by testing several kinetic models to determine the mechanism of biosorption. It was determined that the biosorption system undoubtedly follows a kinetic law of order 2 taking into account the value of the correlation coefficient R which was greater than 0.99. It was concluded that the Freundlich model gave a better fit to the experimental results according to the statistical analyzes for Cu (II) and Mo, by against, the adsorption of Co (II) and BM the corresponding model is that of Langmuir. The negative value of the free enthalpy  $\Delta H^\circ$  indicates the exothermic nature of the adsorption of the Co (II) and Cu (II) ions and for their mixture and for the two dyes BM and MO. The adsorption process turned out to be spontaneous.

**Keywords:** Adsorption; Wastewater; *Luffa Cylindrica*; Heavy metals; dyes.

## المخلص :

الهدف من هذه الدراسة هو تقييم استخدام مادة ماصة طبيعية مثل اللوفا لمعالجة مياه الصرف الصحي المحملة بالملوثات المعدنية مثل الكوبالت والنحاس والأصبغ مثل الميثيلين الأزرق والبرتقالي الميثيل. تم استخدام اللوفا بشكلها الطبيعي، الخام أو الأصلي، دون أي تنشيط أو كربنة لدراسة نشاطها الامتزازي في معالجة محلول ثنائي من الكوبالت والنحاس والمحلول الملون. ثبت أن توصيف مادة الامتصاص الخاصة بنا أمر ضروري. تم إجراء مجموعة كاملة من التحليلات الفيزيائية والكيميائية بما في ذلك: مسح المجهر الإلكتروني، وتحديد مساحة السطح المحددة عن طريق تحليل امتصاص النيتروجين الحجم BET، والتحليل الحراري الوزن (ATG)، وتحليل Raman الطيفي، وحيود الأشعة السينية (XRD). تمت دراسة امتزاز خليط أيونات Co (II) و Cu (II) و BM و MO في نظام دفعي. الشروط المثلى التي كشفت عنها هذه الطريقة هي كما يلي: 100 مجم/ل لأيونات Co (II) و Cu (II)، 50 مجم/ل للصبغين BM و MO، كتلة الممتزات 1.5 جم و 4 جم في واحد - المحاليل المكونة من Co و Cu، و 2 جم في حالة الأصباغ (BM، MO)، وقت التلامس 60 دقيقة عند 298 ك. بالنسبة لأصبغ BM و MO، فإن أقصى سعة للامتصاص هي 2.7917 مجم.جم<sup>-1</sup> و 22.779 مجم.جم<sup>-1</sup> على التوالي. تم التحقق من حركية الامتزاز باختبار عدة نماذج حركية لتحديد آلية الامتصاص الحيوي. تم تحديد أن نظام الامتصاص الحيوي يتبع بلا شك قانون حركي من الرتبة 2 مع مراعاة قيمة معامل الارتباط R الذي كان أكبر من 0.99. نستخلص إلى أن نموذج Freundlich أعطى ملاءمة أفضل للنتائج التجريبية وفقاً للتحليلات الإحصائية لكل من Co (II) و MO، مقابل الامتزاز. من Co (II) و BM النموذج المقابل هو نموذج Langmuir. تشير القيمة السلبية للمحتوى الحراري الحر  $\Delta H^\circ$  إلى الطبيعة الطاردة للحرارة لامتصاص أيونات Co (II) و Cu (II) و لخليطها وللصباغين BM و MO تبين أن عملية الامتزاز تلقائية.

**الكلمات المفتاحية:** امتزاز؛ المخلفات؛ لوفا، معادن ثقيلة؛ الأصباغ.