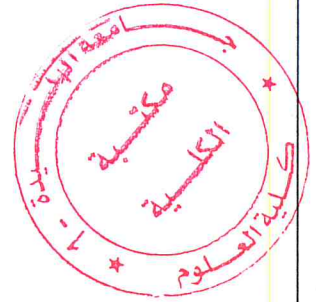


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
 République Algérienne Démocratique et Populaire
 وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
 Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche Scientifique
 جامعة سعد دحلب – البليدة 1
 Université de SAAD DAHLAB –Blida1



Faculté de Science

Département de Chimie

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de **Master**

En : **chimie appliquée**

Thème

Préparation des capsules billes à base d'alginate de sodium et luffa cylindrica

Présenté par :

BELKHIR Hadjer

devant le jury composé de :

Mr	Y .Bal	Professeur	USDB1	Président
Mr	S .Hammani	Maitre de conférences	USDB1	Examineur
Mme	N.Hachache	Maitre-Assistant	USDB1	Promotrice

BLIDA, Octobre 2018

Remerciements

J'exprime mes remerciements à Dieu, qui m'a donné la force et le courage de concevoir ce travail et qui a guidé mes pas vers le savoir.

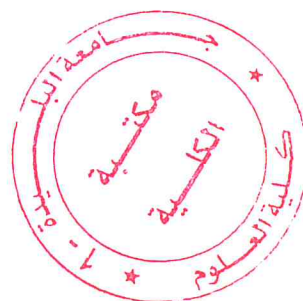
Nos remerciements à Mr Y. Bal de nous avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury. Nous remercions également Mr S.Hammani pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de le juger.

J'aimerais remercier madame N.Hachache qui a acceptée de m'encadrer et pour la confiance qu'elle m'a accordée et son soutien durant le travail de diplôme.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Mr Boulahwach, chef de Département de chimie de la Faculté des Sciences.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma famille, qui m'a encouragé et soutenu pendant mes années d'études, en particulier mes parents, qui ont été les plus crédités de ma réussite au cours mes longues études.

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble du personnel du laboratoire et aussi mes amis et collègues pour leurs conseils et encouragements.



Dédicace

Je dédie ce travail

*A mes très chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse,
leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.*

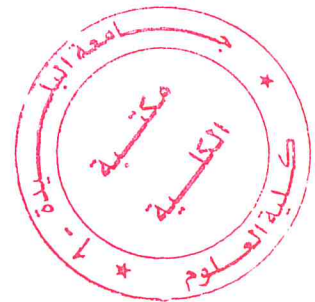
À mon cher frère Mohamed et à ma chère sœur Amina.

À la femme de mon frère, qui m'a toujours soutenu.

A toute ma famille pour leur encouragement.

A mes amies Hayte, Nacire, Hassina, Bouchra.

*Je dédie ce travail également à tous mes collègues et mes amis et à tous ceux que
j'aime.*



Résumé

Ce travail concerne l'étude de l'élimination des ions de plomb Pb^{2+} , par le processus d'adsorption sur des adsorbants naturels, qui sont des matériaux biodégradables et moins coûteux, ces adsorbants sont des billes composites à base d'alginate de sodium et luffa cylindrica.

Les billes composites sont formées par le procédé de gélification par extrusion et chargées par les fibres de luffa cylindrica, ils sont caractérisés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et le microscope électronique à balayage (MEB).

Le phénomène d'adsorption de plomb sur les billes composites est effectué par l'utilisation de sel de plomb (nitrate de plomb) et l'étude de l'adsorption des ions de Pb^{2+} dans différents paramètres opératoires tel que le temps de contact, la masse de l'adsorbant, le pH, la température et la concentration initiale de plomb. La modélisation de isotherme d'adsorption est réalisé par le modèle de Langmuir et de Freundlich et d'après l'étude de l'influences de paramètres expérimentaux sur la capacité d'adsorption, il a été trouvé que le l'équilibre l'adsorption entre l'adsorbat et l'adsorbant est obtenus vers 40 min, et l'adsorption est meilleur à une charge de fibre égale à 0.25 g, concentration initiale ($C_0 = 60$ mg/L), pH acide (pH=5) et à temperature $T = 25$ °C .L'étude cinétique d'adsorption sur les deux adsorbants montré une meilleur adsorption et une cinétique rapide sur les billes composites que les billes d'alginate.

Mots clés : Adsorption, alginate, luffa cylindrica, plomb, composites.

Abstract

This work concerns the study of the elimination of lead ions Pb^{2+} by the adsorption process on natural adsorbents, which are biodegradable and less expensive materials, these adsorbents are composite beads based on sodium alginate and *Luffa cylindrica*.

The composite beads are formed by gelation process by extrusion and loaded with *luffa cylindrica* fibers, they are characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and the Scanning Electron Microscope (SEM).

The phenomenon of lead adsorption on the composite beads is carried out by the use of lead salt (lead nitrate) and the study of the adsorption of Pb^{2+} ions in various operating parameters such as the contact time, the mass of the adsorbent, the pH, the temperature and the initial concentration of lead. The adsorption isothermal modeling is carried out by the Langmuir and Freundlich model, and according to the study of experimental parameters influences on the adsorption capacity, it has been found that the equilibrium adsorption between the adsorbate and the adsorbent is obtained at 40 min, and the adsorption is better at fiber load equal to 0.25 g, initial concentration ($C_0 = 60 \text{ mg / L}$), acid pH ($\text{pH} = 5$) and at temperature $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. The kinetic adsorption study on the two adsorbents showed better adsorption and rapid kinetics on the composite beads than the alginate beads.

Key words: Adsorption, alginate, *luffa cylindrica*, lead, composites.

المخلص

يهتم هذا العمل بدراسة إزالة أيونات الرصاص بواسطة عملية الادمصاص على المواد الممتازة الطبيعية و هي مواد قابلة للتحلل الحيوي وأقل تكلفة ، هذه المواد الممتازة عبارة عن خرز مركبة على أساس ألجينات الصوديوم و اللوفا سيلندريكا .

يتم تشكيل الحبيبات بواسطة العملية الهلامية عن طريق البثق والمحملة بألياف اللوفا سيلندريكا و يتم تحليلها بواسطة الأشعة فوق الحمراء FTIR والمجهر الإلكتروني الماسح MEB.

يتم تنفيذ ظاهرة امتزاز الرصاص على الخرز المركبة باستخدام ملح الرصاص (نترات الرصاص) ودراسة إدمصاص أيونات Pb^{2+} في مختلف معايير التشغيل مثل وقت الإلتماس ، كتلة الممتازات ، درجة الحموضة ، درجة الحرارة و التركيز الأولي للرصاص. يتم تنفيذ نمذجة الادمصاص بواسطة نموذج لونجمير و فراندليش وطبقاً لدراسة التأثيرات التجريبية التي تؤثر على قدرة الادمصاص ، فقد وجد أن اتزان التوازن بين الادمصاص والممتص يتم الحصول عليه في 40 دقيقة ، و الادمصاص أفضل عند كتلة الألياف تساوي 0.25 جرام تركيز أولي للرصاص يساوي 60 ملغ/لتر ، درجة حموضة تساوي 5 و درجة حرارة 25 درجة مئوية.

أظهرت دراسة الامتزاز الحركي على كل من الممتازات قدرة أفضل على الامتصاص وحركية سريعة على حبيبات المركبة من حبيبات الالجينات.

الكلمات المفتاحية: ادمصاص ، ألجينات ، لوفا سيلندريكا ، رصاص ، مركبات.

Table des matières

Remerciments

Dédicase

Résumé

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des symboles et des abréviations

Introduction générale

Etude bibliographique

Chapitre I : Métaux lourds et pollution par le plomb

I.1. Métaux lourds.....	3
I.1.1. Généralités.....	3
I.1.2. Classification des métaux lourds.....	3
I.1.2.1. Métaux lourds essentiels.....	4
I.1.2.2. Métaux lourds toxiques.....	4
I.2. Pollution par le plomb.....	4
I.2.1. Généralités.....	4
I.2.2. Propriétés.....	4
I.2.3. Sources du plomb.....	5
I.2.3.1. Source naturelle.....	5
I.2.3.2. Sources anthropiques.....	5
I.2.4. Toxicité de plomb.....	5
I.2.5. Plomb dans l'environnement.....	6
I.2.5.1. Pollution atmosphérique.....	6
I.2.5.2. La contamination de l'eau par le plomb.....	6
I.2.5.3. Plomb dans les sols.....	7
I.2.5.4. Bioaccumulation du plomb dans les végétaux.....	7
I.3. Techniques d'élimination des métaux lourds.....	7
I.3.1. Précipitation chimique.....	7

I.3.2.Filtration	8
I.3.3.Adsorption	8
I.3.4.Extraction liquide-liquide	8
I.3.5.Procédés biologiques	8
Chapitre II : Phénomène d'adsorption et les biosorbants	
II.1. Phénomène d'adsorption.....	9
II.1.1.Types d'adsorption.....	10
Adsorption physique (physisorption).....	10
Adsorption chimique (chimisorption).....	10
II.1.2.Mécanisme d'adsorption.....	10
II.1.3.Eléments influents l'adsorption.....	11
II.1.4.Isotherme d'adsorption.....	12
II.1.5.Classification d'isotherme d'adsorption	13
II.1.6.Modélisation des isothermes d'adsorption.....	14
1. Modèle de Langmuir.....	14
2. Modèle de Freundlich.....	14
II.1.7.Cinétique d'adsorption.....	15
1. Modèle du cinétique pseudo premier ordre	15
2. Modèle du cinétique pseudo deuxième ordre	16
II.2. Les biosorbants.....	16
II.2.1. Alginate	16
II.2.1.1. Origine des alginates.....	17
II.2.1.2. Composition chimique	17
II.2.1.3. Processus de gélification.....	17
II.2.2. Luffa cylindrica.....	18
II.2.2.1. Fibres cellulosiques de luffa.....	18
II.2.2.2. Définition de Luffa cylindrica.....	19
II.2.2.3. Généralités.....	20
II.2.2.4. Composition chimique	20
II.2.2.5. Utilisations biologiques et médicinales de la plante de luffa.....	21

Liste des figures

Figure II.1 : Phénomène d'adsorption.....	9
Figure II.2: Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain solide.....	11
Figure II.3: Classification d'isothermes d'adsorption.....	13
Figure II.4.: structure chimique de l'alginate de sodium.....	17
Figure II.5 : Gélification de l'alginate par des ions calcium, selon de modèle "boite d'œufs"	18
Figure II.6: Représentation schématique de la hiérarchie de structure dans une fibre cellulosique.....	18
Figure II.7: Représentation de la chaîne de cellulose.....	19
Figure II.8 : A) fruit de luffa cylindrica, B) fruit sec de luffa cylindrica.....	19
Figure III.1: Fibre de luffa cylindrica après lavage.....	23
Figure III.2 : Fibre de Luffa cylindrica après broyage.....	23
Figure III.3 : Dispositif expérimentale de synthèse des billes.....	24
Figure III.4: Microscopie électronique à balayage (MEB).....	25
Figure III.5 : Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR).....	26
Figure III.6: spectrophotomètre UV visible.....	27
Figure IV.1: Photos macroscopiques des billes d'alginate et billes composite ALG/FLC.....	31
Figure IV.2 : Images MEB pour une coupe de bille composite ALG/FLC.....	32
Figure IV.3: Image MEB pour les fibres cellulosique de luffa encapsulant dans les billes d'alginate.....	33

Liste des tableaux

Tableau I.2: Composition chimique de luffa cylindrica.....	20
Tableau IV.1 : Paramètres cinétique de l'adsorption de plomb sur les billes.....	38
Tableau IV.2 : Coefficients de corrélation et paramètres d'adsorption déduits du modèle de Langmuir et Freundlich	42

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les eaux usées contaminées par des métaux lourds sont produites dans des activités industrielles telles que les tanneries, les pannes de placage de métaux et les exploitations minières, en particulier Pb, Cu, Fe et Cr qui sont des métaux communs trouvés dans de nombreuses eaux usées industrielles [1].

Ces métaux sont toxiques à faible concentration et présentent dans tout les compartiments de l'environnement, ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Dans cette étude nous nous basant sur le plomb, qui se trouve dans tout les compartiments de la biosphère, il peut présent dans l'environnement par des processus naturels, comme la dégradation et l'érosion du sol (contenant entre 50 et 75 mg de plomb par kg de sol) et les feux de forêt, contribuent de façon significative à la libération de plomb [2]. Il est responsable du cancer, des avortements spontanés, et même la mort.

Pour réduire l'impact de cette pollution, de nombreuses méthodes et traitements sont développés au cours de ces dernières années. Les principales méthodes utilisées pour éliminer les ions métalliques comprennent : La précipitation chimique, la filtration, l'extraction liquide-liquide, procédés biologiques et l'adsorption, cette dernier considéré comme la technique la plus utilisée, car c'est une technique simple et moins coûteuse. Plusieurs types d'adsorbants naturels ou de bio-adsorbants provenant de ressources renouvelables, ont été récemment étudiés comme substituts efficaces aux méthodes de traitement des eaux usées actuelles pour éliminer les métaux lourds, parmi lesquels la cellulose et l'alginate.

L'alginate est un polysaccharide extrait des algues, il est préféré comme biosorbant en raison de plusieurs avantages: biodégradabilité, propriétés hydrophiles, abondance et présence de sites de liaison en raison de ses fonctions carboxylates [3].

L'utilisation de l'alginate comme adsorbant pour éliminer les métaux lourds est limitée, en raison de la résistance à la traction et de la durabilité relativement faible. Les propriétés mécaniques de l'alginate, ont été améliorées en combinant d'autres matériaux tels que le charbon actifs [4], la cellulose etc.

INTRODUCTION GENERALE

Dans ce contexte, notre travail a été proposé et qui a comme objectif principal, d'examiner la possibilité de l'efficacité et la capacité d'adsorption des ions de plomb Pb^{2+} , sur des billes composites à base d'alginate- fibres de luffa cylindrica.

Ce mémoire comporte quatre principaux chapitres :

Le premier chapitre est consacré sur les métaux lourds et la pollution par le plomb, ainsi les procédés mise on œuvre pour leur élimination.

Le deuxième chapitre, des généralités sur le phénomène d'adsorption et les biosorbants utilisés dans cette étude l'alginate et luffa cylindrica.

Le troisième chapitre concerne la partie expérimentale, et englobe le protocole de préparation des billes d'alginate et les billes composites à base d'alginate-luffa, la mise en œuvre expérimentale du processus de l'adsorption de plomb sur les billes composites, et les paramètres expérimentales qui influent sur la capacité d'adsorption de ces billes.

Le dernier chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats expérimentaux obtenus.

On termine par une conclusion générale, qui résume tout les résultats obtenus au cours de ce travail.

CHAPITRE I

MEATUX LOURDS ET POLLUTION

PAR LE PLOMB

CHAPITRE I : METAUX LOURDS ET POLLUTION PAR LE PLOMB

Les métaux lourds sont énormément utilisés dans les industries pour des activités diverses, cette utilisation provoque des pollutions inorganiques dans l'environnement, qui ne sont pas dégradables et s'accumulent dans les organismes vivants, causent des dommages graves pour la santé humaine [5], le plomb est considéré l'un des métaux lourds le plus courant, présent dans divers effluents industriels d'eaux usées [6]. La partie la plus importante trouvée dans la nature est le résultat des restes d'activités industrielles [7].

I.1.Métaux lourds

I.1.1.Généralités

Les métaux lourds généralement définies comme des éléments de traces métalliques. On appelle métaux lourds tout élément métallique naturel dont la masse volumique dépasse 5 g/cm^3 . Ils englobent l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement.

Les métaux lourds les plus souvent considérés comme toxique pour l'homme sont le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium. D'autres comme le cuivre, le zinc, le chrome, pourtant nécessaires à l'organisme en petites quantités, peuvent devenir toxiques à doses plus importantes.

En chimie, les métaux lourds sont définis sur la base des propriétés spécifiques (poids moléculaire, capacité à former des cations polyvalents...).

En science du sol, il est convenu de parler "d'éléments trace métalliques" qui désignent des composés naturels présents à très faible concentration.

En toxicologie, ils peuvent être définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus gras) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants [8,9].

CHAPITRE I : METAUX LOURDS ET POLLUTION PAR LE PLOMB

I.1.2. Classification des métaux lourds

I.1.2.1. Métaux lourds essentiels

Certains métaux sont indispensables à l'état trace pour les organismes, et qui se trouvent en proportion très faible pour les tissus biologiques, ils sont dits « essentiels », bien qu'à des fortes concentrations, ils peuvent être nocifs pour les organismes.

Parmi ces éléments qui sont essentiels (micronutriments), et dont l'absence entrave le fonctionnement ou empêche le développement d'un organisme, on trouve Fe, Mn, Zn et Cu pour les plantes et les animaux [10].

I.1.2.2. Métaux lourds toxiques

Ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration [11], ce sont des micropolluants de nature à entraîner des nuisances, même quand ils sont rejetés en quantité très faibles. Ces éléments qui ne présentent pas une fonction métabolique, sont connus comme « non essentiels » et généralement ont un seuil de concentration beaucoup plus bas pour devenir toxiques [12]. Parmi les métaux lourds toxiques on trouve le plomb qu'est un métal lourd le plus toxique sur terre.

I.2. Pollution par le plomb

I.2.1. Généralités

Le plomb est un métal bleu grisâtre, constitue des gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques où il est alors présent essentiellement sous forme de sulfure (galène) [13]. Il est redistribué via l'altération dans toutes les roches sous forme de carbonate (cérusite), de sulfate (anglésite) et peut se substituer au potassium dans les roches silicatées et les phosphates. Il s'agit cependant d'un métal dont les composés sont très peu hydrosolubles et de faible mobilité géochimique [14].

I.2.2. Propriétés

Le plomb présente un numéro atomique de 82 et un poids atomique de 207,2 g/mol et une densité égale à 11.35 g.cm^{-3} (20°C) Il fond à 327.46°C , et bout à 1749°C [15]. C'est le seul élément présentant 4 isotopes, dont 1 stable ^{204}Pb et 3 radioactifs

CHAPITRE I : METAUX LOURDS ET POLLUTION PAR LE PLOMB

^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb [16]. Sa structure électronique est $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$. Dans la nature, le plomb se trouve sous les degrés d'oxydation (+II) et (+IV).

Les espèces inorganiques sont le plus souvent sous l'état (+II), alors que le degré d'oxydation (+IV) se rencontre dans le plomb des composés organiques [17].

Le plomb est rarement sous sa forme élémentaire. Il existe sous forme métallique, inorganique et organique. Il prend une forme inorganique lorsqu'il est associé à certains composés pour former les sels du plomb parmi les sels de plomb c'est le chlorures, chromate, nitrate, phosphates et des sulfates [14].

I.2.3. Sources du plomb

I.2.3.1. Source naturelle

Le plomb est présent dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de la biosphère. La concentration moyenne en plomb de la croûte terrestre serait de l'ordre de 13 à 16 mg/kg. Dans l'air, les émissions de plomb provenant de poussières volcaniques véhiculées par le vent sont estimées entre 540 et 6000 tonnes/an [18]. D'autres processus naturels, comme la dégradation et l'érosion du sol (contenant entre 50 et 75 mg de plomb par kg de sol) et les feux de forêt, contribuent de façon significative à la libération de plomb. Mais généralement, ces processus naturels ne conduisent que rarement à des concentrations élevées de plomb dans l'environnement [19].

I.2.3.2. Sources anthropiques

Les émissions du Pb sont généralement anthropiques. Ils proviennent de : Transport routier, les industries de la métallurgie, les raffineries, les industries chimiques, les activités minières, en plus de l'incinération des déchets industrielles [20].

I.2.4. Toxicité de plomb

Le plomb est un élément chimique toxique, par effet cumulatif, pour l'homme, la faune et la flore. Chez les végétaux, le plomb affecte les membranes cellulaires et certains systèmes enzymatiques, [21]. L'intoxication au Pb par l'intermédiaire de l'alimentation n'est pas un grand risque pour l'homme. Il n'est que très peu soluble dans le sol et les poussières contenant le Pb se déposent sur les fruits et légumes poussant près des sources atmosphériques fortement polluées (exemple autoroutes) sont retirées à 90% par lavage.

CHAPITRE I : METAUX LOURDS ET POLLUTION PAR LE PLOMB

Le symptôme le plus marquant est le saturnisme: troubles digestifs (coliques), sanguins (anémie, perturbation de la synthèse d'hémoglobine), nerveux (paralysie des extenseurs de la main, encéphalopathie), troubles rénaux: néphrites [22].

L'exposition au plomb peut entraîner des effets nocifs sérieux sur la santé, et peut même être mortelle à de fortes doses. Le plomb peut s'accumuler dans le corps, et son exposition, même à de très faibles doses, peut s'avérer dangereuse.

Le plomb est particulièrement nocif pour les nourrissons, les jeunes enfants et les femmes enceintes, et peut nuire de façon permanente au développement des enfants [23].

I.2.5. Plomb dans l'environnement

I.2.5.1. Pollution atmosphérique

Le plomb libéré dans l'atmosphère est une source majeure de contamination environnementale. Une fois déposé sur le sol et sur les plantes ainsi que dans les eaux de surface, il peut s'introduire dans la chaîne alimentaire. Les particules de plomb peuvent être transportées sur des distances considérables dans l'atmosphère, parfois jusqu'à être déposées via les précipitations.

Le plomb transporté par l'air provient des effluents industriels et de l'utilisation des essences au plomb. A cause de l'utilisation de plomb dans l'essence un cycle non naturel de plomb a été créé. Le plomb est brûlé dans les moteurs des voitures, ce qui crée des sels de plomb (chlorures, bromures,), ces sels de plomb pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaire des fumées d'échappement des voitures [24].

I.2.5.2. Contamination de l'eau par le plomb

Le plomb peut être présent dans l'eau, suite à des rejets industriels ou des transferts entre les différents compartiments de l'environnement (sols pollués, retombées atmosphériques, épandage de boues de stations d'épuration...).

Le plomb étant un métal peu mobile, il a tendance à s'accumuler. Éliminé de l'eau soit par migration vers les sédiments où il est retenu par adsorption sur la matière organique et les minéraux d'argile, soit par précipitation comme sel insoluble (carbonate, sulfate ou sulfure), ce qui réduit le risque de contamination du milieu aquatique à court terme [25].

CHAPITRE I : METAUX LOURDS ET POLLUTION PAR LE PLOMB

Le plomb dans les rivières est principalement sous forme de particules en suspension. En moyenne les rivières contiennent entre 3 et 30 ppb. L'eau de mer contient de faibles quantités de plomb 2-30 ppt [26].

I.2.5.3. Plomb dans les sols

Le plomb est lié aux phases solides du sol par adsorption, précipitation, formation de complexes ioniques ou chélates [27]. La mobilité du plomb dans le sol est très faible, il a ainsi tendance à s'accumuler dans les horizons de surface, et plus précisément dans les horizons riches en matière organique, et spécialement pour des sols ayant au moins 5 % de matière organique et un pH supérieur à 5 [28].

I.2.5.4. Bioaccumulation du plomb dans les végétaux

Le plomb est absorbé passivement par les racines, il est rapidement immobilisé dans les vacuoles des cellules racinaires, ou retenu par les parois des cellules de l'endoderme. Son accumulation depuis le sol est assez limitée [29]. La quantité de matière organique présente dans le sol et le pH du sol ont une certaine influence sur l'absorption du plomb par les plantes. L'excès de plomb dans les plantes induit des troubles physiologiques et biochimiques, diminuant la photosynthèse et la transpiration induisant ainsi un retard de croissance [30].

I.3. Techniques d'élimination des métaux lourds

Différentes techniques de traitement des eaux contaminées par les métaux lourds, sont à la disposition des industriels. Les difficultés et les inconvénients de chaque technique ont incité à la recherche d'autres techniques, plus avantageuses par rapport au développement des techniques classiques de traitement des effluents industriels. Les axes actuels de recherche s'orientent principalement vers les procédés de coût très bas, et des effluents dont la qualité respecte les normes internationales imposées [31]. et parmi ces processus on trouve ;

I.3.1. Précipitation chimique

La précipitation est une méthode largement utilisée pour éliminer les composés polluants solubles, le plus souvent minéraux présent dans les eaux.

En contrôlant le pH et, par addition dans l'eau de réactifs de précipitation (sulfures, carbonates, phosphates, ...), d'agents de coagulation-floculation (chlorure ferrique,

CHAPITRE I : METAUX LOURDS ET POLLUTION PAR LE PLOMB

hydroxyde d'aluminium) et dosage de polymères, les métaux lourds présents dans l'eau brute seront retenus au sein des floes formés, qui seront ensuite piégés au cours de l'étape de décantation [32]. Dans le traitement des eaux usées, la précipitation est utilisée pour l'élimination des phosphates et des métaux lourds, ces derniers sont précipités généralement sous forme d'hydroxydes par addition de soude ou de chaux jusqu'au pH de solubilité minimum [33].

I.3.2.Filtration

La filtration est un procédé physique, destiné à clarifier un liquide qui contient des matières solides en suspension, en le faisant passer à travers un milieu poreux.

I.3.3.Adsorption

L'adsorption repose sur une rétention surfacique, qui entraîne une variation de la composition du mélange solvant-soluté à la surface de l'adsorbant. Un bon pouvoir extraction est obtenu avec des matériaux présentant une grande surface spécifique.

I.3.4.Extraction liquide-liquide

Cette technique concerne essentiellement des contaminants minéraux (les métaux) en solution aqueuse, qui sont extraits par un solvant non miscible dans l'eau.

Parmi les applications de l'extraction liquide-liquide, on peut citer l'extraction du cuivre, du cobalt et du fer au milieu chlorhydrique par la triisocétylamine [32].

I.3.5.Procédés biologiques

Les méthodes biologiques de récupération de métaux, appelé biosorption ; ces procédés exploitent certains mécanismes de résistance, développés par les microorganismes (bactéries, algues, champignons et levures), qui sont capables de fixer et accumuler les métaux. Ces micro-organismes appelés aussi biomasse, qui sont d'origine forestière, agricole, aquatique, déchets urbains et industriels, sont les plus sérieux pour le développement de bioprocédés d'épuration, dans de nombreux pays [34].

CHAPITRE II

PHENOMENE D'ADSORPTION ET LES

BIOSORBANT

CHAPITRE II : PHENOMENE D'ADSORPTION ET LES BIOSORBANTS

L'adsorption sur un matériau adsorbant, est une technique de séparation la plus utilisée pour décontaminer les eaux industrielles [35]. L'utilisation de biomatériaux tend à se développer, en raison de leur faible coût de préparation, et de la possibilité de leur production à partir de sources renouvelables, le biosorbant désigne un grand nombre de produits d'origine biologique ou végétale.

Parmi les biosorbants utilisées est l'alginate, qu'est un polysaccharide utilisé comme adsorbant pour éliminer les métaux lourds, leurs propriétés mécaniques ont été améliorées en combinant avec d'autres matériaux tels que le charbon actif [36], la cellulose, etc.

II.1. Phénomène d'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, utilisé pour éliminer des composés toxiques dans l'environnement pour le traitement de l'eau et de l'air.

Au cours de ce processus, les molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) et appelées adsorbat, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs. L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions, qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant [37,38]. Le phénomène d'adsorption est illustré dans la figure II.1.

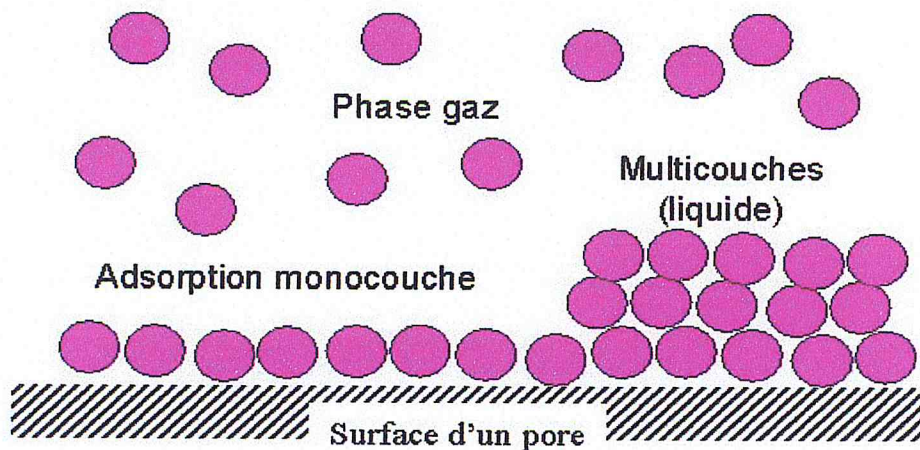


Figure II.1 : Phénomène d'adsorption [39].

CHAPITRE II : PHENOMENE D'ADSORPTION ET LES BIOSORBANTS

II.1.1.Types d'adsorption

La nature des liaisons formées, ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide, permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique. [40,41]

➤ Adsorption physique (physisorption)

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie, entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Wall [42].

Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 10 Kcal.mol^{-1} , tout au plus. Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) [40,43].

➤ Adsorption chimique (chimisorption)

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (2 à $100 \text{ Kcal mol}^{-1}$ contre quelques Kcal mol^{-1}), et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques, elle est aussi favorisée à température élevée [41,44].

II.1.2.Mécanisme d'adsorption

Molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant, en plusieurs étapes (ces étapes sont résumées dans la figure II.2).

CHAPITRE II : PHENOMENE D'ADSORPTION ET LES BIOSORBANTS

Diffusion externe :

Elle correspond au transfert du soluté (molécule de la phase liquide) du sein de la solution, à la surface externe des particules. Le transfert de la matière externe, dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.

Transfert de masse interne dans les pores (Diffusion interne) :

Qui a lieu dans le fluide remplissant les pores, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

Diffusion de surface :

Elle correspond à la fixation des molécules à la surface des pores. Le mécanisme du transport d'un adsorbât au sein d'un grain du solide est donné par la figure II.2 [45]. Il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées, le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

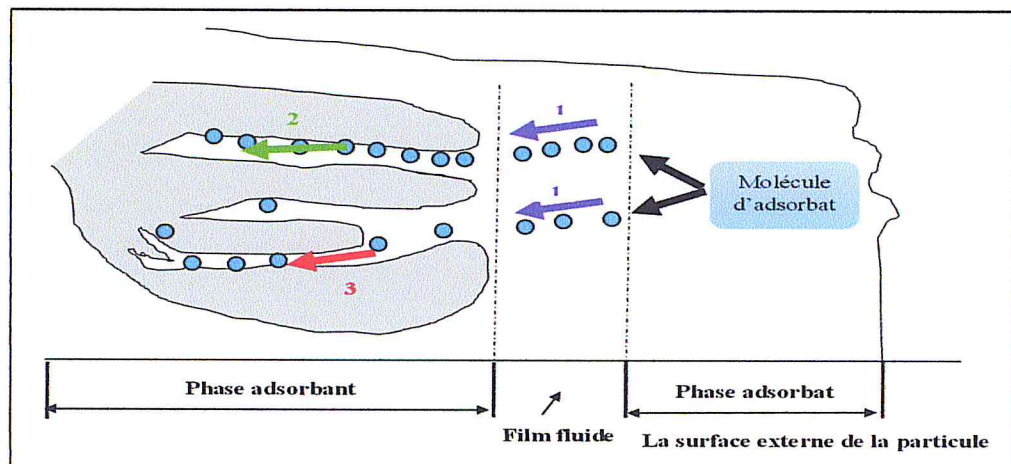


Figure II.2: Mécanisme du transport d'un adsorbât au sein d'un grain solide [45].

II.1.3.Éléments influents l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât dépend de nombreux facteurs, dont les principaux sont :

➤ Facteurs caractérisant l'adsorbât :

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

CHAPITRE II : PHENOMENE D'ADSORPTION ET LES BIOSORBANTS

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

➤ Facteurs caractérisant l'adsorbant :

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimique, mécanique et géométrique, les propriétés géométriques sont les plus importantes :

➤ La surface spécifique :

La surface spécifique une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids.

➤ La structure de l'adsorbant :

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

➤ La polarité :

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires [46 ,47].

II.1.4.Isotherme d'adsorption

La connaissance des isothermes d'adsorption des corps purs, permet de déterminer la quantité de produit adsorbé. La description de l'équilibre d'adsorption est fondamentale pour caractériser un couple adsorbat/adsorbant solide. Les isothermes d'adsorption d'un composé peuvent présenter plusieurs formes, elles sont divisées en cinq groupes (Figure II.3) suivant la classification proposée par Brunauer [48].

II.1.5. Classification d'isotherme d'adsorption

Les différents types d'adsorption sont résumés dans la figure II.3.

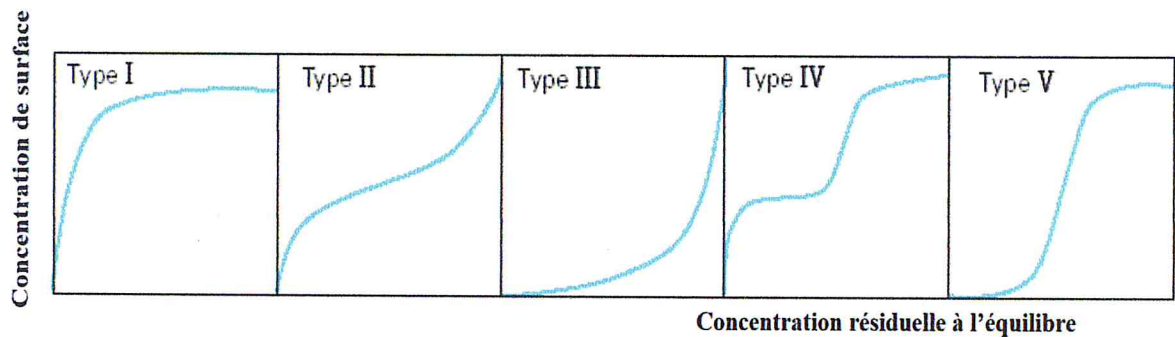


Figure II.3 : Classification d'isothermes d'adsorption [48].

Isothermes de type I :

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

Isothermes de type II :

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

Isothermes de type III :

Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation des couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption. Elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes.

Isothermes de type IV :

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

CHAPITRE II : PHENOMENE D'ADSORPTION ET LES BIOSORBANTS

Isothermes de type V :

Reflètent une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption, reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure [49].

II.1.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin d'écrire les caractéristiques d'un système adsorbant/adsorbat, plusieurs modèles théoriques et empiriques ont été développés, les plus utilisés sont les suivants :

1. Modèle de Langmuir

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir (1918), et dont les hypothèses initiales sont que, le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_m), que tous les sites actifs sont identiques, qu'ils ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche), et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées [50].

Ce modèle est représenté par la relation suivant :

$$\frac{1}{qe} = \frac{1}{q_m K_L Ce} + \frac{1}{q_m} \quad \text{Equation II.1}$$

q_m : la capacité maximale d'adsorption (mg.g^{-1}).

K_L : la constante de l'équilibre d'adsorption de Langmuir (L/mg).

Ce : concentration du soluté en phase liquide à l'équilibre (mg/L).

qe : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique, de modélisation des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations, car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations.

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation II.2 [51].

CHAPITRE II : PHENOMENE D'ADSORPTION ET LES BIOSORBANTS

$$qe = KC^n \quad \text{Equation II.2}$$

Où :

$$\ln qe = \ln K + \frac{1}{n} \ln(Ce) \quad \text{Equation II.3}$$

qe : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

Ce : concentration du soluté en phase liquide à l'équilibre (mg/L).

K : constante de Freundlich.

n : coefficient de Freundlich.

II.1.7. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption c'est l'évolution de la quantité adsorbée, en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et adsorbat. L'étude cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable, il donne des informations sur le mécanisme d'adsorption, et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide (adsorbat) à la phase solide (adsorbant) [52].

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, où les plus courants sont le modèle pseudo premier ordre, et le modèle pseudo deuxième ordre.

1. Modèle du cinétique pseudo premier ordre

Le pseudo-premier ordre exprimé par l'équation de Lagergren [53] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(qe - qt) \quad \text{Equation II.4}$$

Après intégration entre $t = 0$ et t , d'une part, et $q_t = 0$, l'équation devient :

$$\log(qe - qt) = \log(qe) - \frac{K_1}{2.303} t \quad \text{Equation II.5}$$

2. Modèle du cinétique pseudo deuxième ordre

2) Le pseudo-second ordre exprimé par l'équation [54] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Equation II.6}$$

Après intégration entre $t = 0$ et t , d'une part, et $q_t = 0$ et q_t , on obtient la forme linéaire :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Equation II.7}$$

Avec

q_t et q_e : les quantités adsorbées aux temps t et à l'équilibre [mg/g].

K_1 , K_2 : constantes de vitesse du processus d'adsorption de pseudo-premier ordre et deuxième second ordre [min^{-1}].

II.2. Les biosorbants

Le terme biosorbant ou biomatériau désigne un grand nombre des produits d'origine biologique ou végétale, capables de fixer des polluants organiques ou inorganiques sans transformation préalable [55]. Les biosorbants qui sont utilisées dans notre étude sont à base d'alginate de sodium et luffa cylindrica.

II.2.1. Alginate

L'alginate est un polymère linéaire de structure hétérogène [56] dérivé d'une source marine naturelle, il aussi biodégradable et non toxique [57], composé principalement de polymère linéaire d'acides β -(1-4)-D-mannuroniques (M) et α -L-gluroniques (G) (figure II.4), qui sont différents en termes de proportions et d'arrangements linéaires [58, 59].

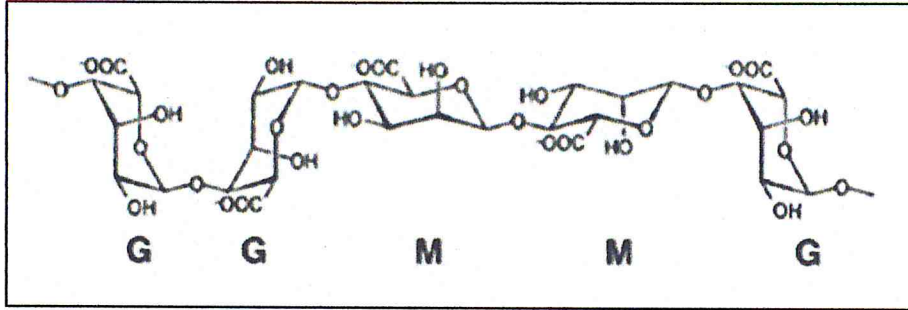


Figure II.4: structure chimique de l'alginate de sodium

II.2.1.1. Origine des alginates

L'alginate naturel est produit presque uniquement par les algues brunes des espèces *Laminaria*, *Macrocystis*, *Fucus*, *Phaeophyceae*, *Ascophyllum*, *Ecklonie*, *Nereocystis*, *Durvillia*, *Chnoospora*, *Cystoseira* et *Turbinaria*. Celles-ci sont récoltées dans quelques-unes des eaux les plus froides et les plus claires du monde: les mers arctiques au large des côtes norvégiennes, et canadiennes et dans l'atlantique nord principalement : aux U.S.A, en Grande Bretagne, France et en Norvège. Cependant, certaines bactéries telles que *Azotobacter vinelandii* et plusieurs espèces de *Pseudomonas* sont susceptibles de produire l'alginate par des processus de fermentation microbienne suivis d'une polymérisation [55].

II.2.1.2. Composition chimique

L'alginate est un polymère formé de deux monomères, liés ensemble : le mannuronate ou acide mannuronique dont certains acétyles et le guluronate ou acide guluronique, la proportion et la distribution de ces deux monomères sont déterminants, pour une large expansion des propriétés physique et chimique de l'alginate .Sa composition chimique varie selon les diverses espèces d'algue [60].

II.2.1.3. Processus de gélification

L'alginate a l'avantage de pouvoir gélifier et former un hydrogel dans des conditions qui sont compatibles avec la vie (pH et température constants). Il est constitué de résidus polyanions et forme une chaîne chargée négativement, lorsque dissout dans une solution aqueuse ionique. L'hydrogel se forme lorsque les chaînes d'alginate rencontrent des cations divalents tels que le Ca^{2+} ou le Sr^{2+} [61].

CHAPITRE II : PHENOMENE D'ADSORPTION ET LES BIOSORBANTS

Cet agencement est appelé structure en boîte à œufs ou « egg-box », dans laquelle les œufs sont représentés par le cation, qui se lie de façon coopérative aux blocs G (figure II.5) [62]. Pour cette raison, ce sont les blocs G qui sont responsables de la gélification des chaînes d'alginate [61], dictant les propriétés mécaniques de l'hydrogel en fonction du contenu en bloc G de l'alginate.

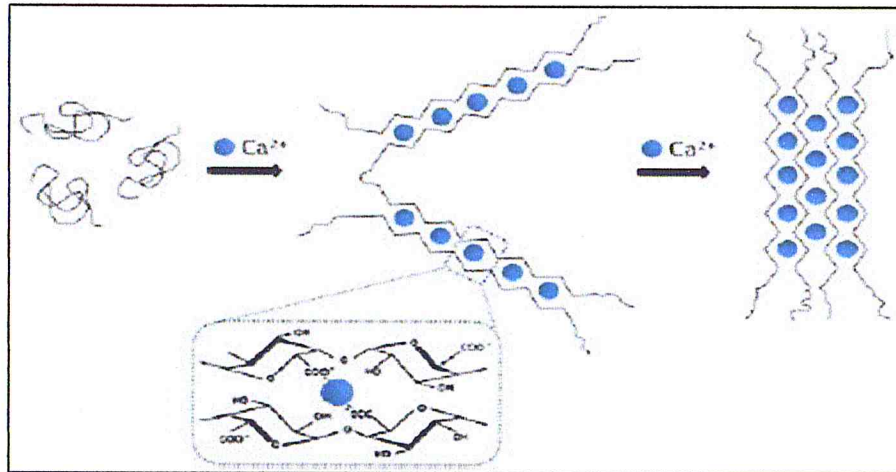


Figure II.5 : Gélification de l'alginate par des ions calcium, selon de modèle "boîte d'œufs"[63].

II.2.2.Luffa cylindrica

II.2.2.1.Fibres cellulosiques de luffa

Les fibres de cellulose (figure II.6) sont considérées comme des fibres naturelles organiques. Elles sont biodégradables et recyclables [64].

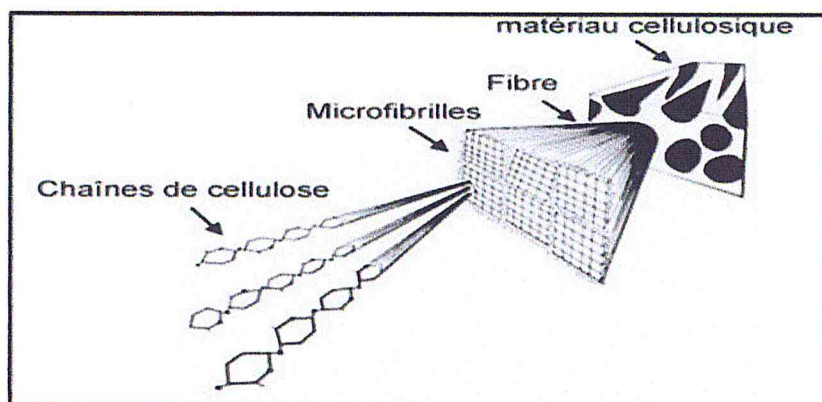


Figure II.6: Représentation schématique de la hiérarchie de structure dans une fibre cellulosique [65].

CHAPITRE II : PHENOMENE D'ADSORPTION ET LES BIOSORBANTS

La cellulose (figure II.7) est une macromolécule à très longue chaîne stéréorégulière formée de maillons de glucose. La cellulose est un polysaccharide de la série des β -D-glucanes, son motif répétitif est le cellobiose. Il est constitué de deux β -D-glucopyranoses dans leur conformation chaise 4C_1 et liés par une liaison glycosidique β 1-4 [66].

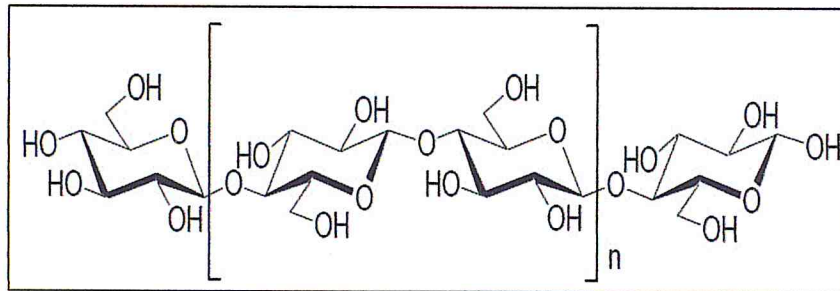


Figure II.7: Représentation de la chaîne de cellulose [67].

II.2.2.2. Définition de *Luffa cylindrica*

Luffa (figure II.8) [*Luffa cylindrica* (L.) syn *Luffa aegyptiaca* Mill], communément appelée courge éponge, loofa, éponge végétale, éponge de bain ou gourde, est un membre de la famille des cucurbitacées [68].

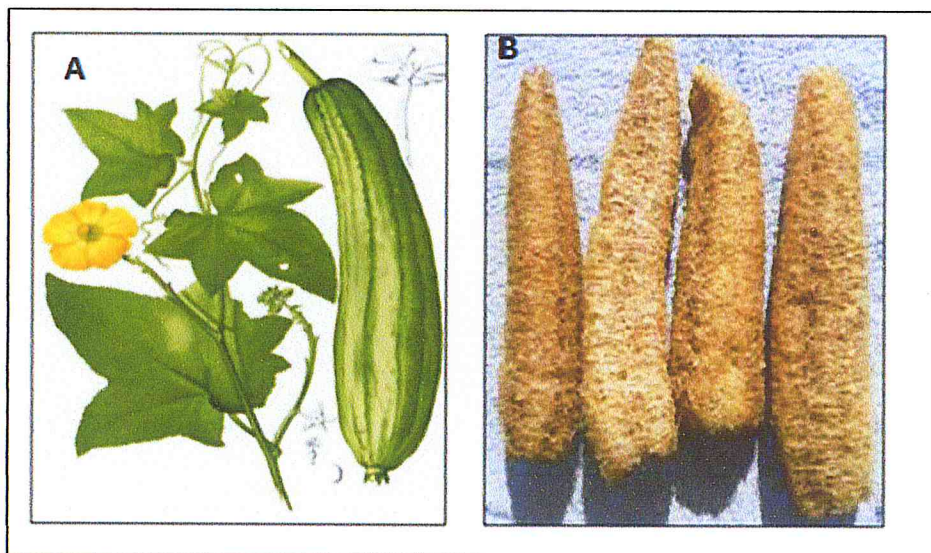


Figure II.8 :A) fruit de *luffa cylindrica*, B) fruit sec de *luffa cylindrica* [69].

CHAPITRE II : PHENOMENE D'ADSORPTION ET LES BIOSORBANTS

II.2.2.3.Généralités

Luffa cylindrica a des feuilles alternes et palmées comprenant un pétiole. La feuille mesure respectivement 13 et 30 cm de longueur et de largeur et présente un lobe aigu. Il est sans poils et a des bords dentelés. La fleur de *Luffa cylindrica* est jaune et fleurit en août-septembre. *Luffa cylindrica* est monoïque et l'inflorescence de la fleur mâle est un racème et une fleur femelle existe. Son fruit, une gourde, est vert et a une grande forme cylindrique et croît en grimpant sur d'autres matériaux solides physiques [68].

C'est un réseau de fibres interconnectées composées principalement de cellulose (66%), d'hémicellulose (17%) et de la lignine (15%) ,formant des microcanaux avec un diamètre de 10-20 μm et des macropores allant jusqu'à 5 800 μm [70,71]. La porosité de ces fibres est entre 79-93%, densité (0,02- 0,04 g/cm^3) et le volume poreux spécifique est de 21-29 cm^3/g [72].

II.2.2.4.Composition chimique:[73]

La composition chimique de *luffa cylindrica* et son pourcentage massique sont représenté dans le tableau suivant ;

Tableau II.1: Composition chimique de *luffa cylindrica*

Composant	Contenu (%)
Holocellulose	82,4
α -Cellulose	63,0
Hémicellulose	19,4
Lignine	11.2
Extraits	3.2
Cendres	0.4

CHAPITRE II : PHENOMENE D'ADSORPTION ET LES BIOSORBANTS

II.2.2.5. Utilisations biologiques et médicinales de la plante de luffa

La plante est le fortifiant amer, l'émétique, le diurétique et purgative et utile dans l'asthme, des maladies de peau et l'agrandissement splénique. Il est utilisé intérieurement pour le rhumatisme, le mal de dos, l'hémorragie interne, des douleurs à la poitrine aussi bien que des hémorroïdes.

Les fibres de fruits secs sont utilisées comme éponges abrasives dans les soins de la peau, pour éliminer les peaux mortes et stimuler la circulation.

L'huile de graines est utilisée dans la lèpre et les maladies de la peau. Le fruit est intensément amer et fibreux. Il a des propriétés purgatives et est utilisé pour l'hydropisie, la néphrite, la bronchite chronique et les plaintes pulmonaires. Il est également appliqué au corps dans les fièvres putrides et la jaunisse [74].

Les jeunes fruits et les feuilles peuvent être cuits comme des légumes (les fruits peuvent être utilisés en Inde pour faire du curry), ou mangé frais ou séché [75]. Plus encore, lorsque le fruit mûrit, il devient fibreux, la fibre est utilisée comme éponge pour le lavage et le lavage des ustensiles, ainsi que pour le corps humain [76].

CHAPITRE III
MATERIELS ET METHODES

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

Ce chapitre englobe les procédures et les techniques expérimentales adoptées pour la réalisation de cette étude. Le protocole de synthèse des billes d'alginate, des billes composites et les matériaux entrant dans leur composition (alginate, fibres du luffa cylindrica FLC) est décrit dans ce chapitre. Il présente aussi les différentes techniques de caractérisation des adsorbants ainsi que les méthodes de dosage utilisées pour quantifier le métal choisis (plomb). Les techniques de caractérisation des adsorbants étudiées seront aussi évoquées.

III.1. Matériels et réactifs

III.1.1. Matériels et appareils utilisés

- Spectrophotomètre UV-Visible (JENWAY 6305).
- Spectromètre FTIR (JASKO, série : FTIR-4100).
- Microscopie électronique à balayage MEB (QUANTA, série ; 650)
- PH-mètre (pH 50 xs).
- Balance de précision (OHAUS PA214 d=0.0001).
- Agitateur magnétique (HI 190M HANNA) à vitesse d'agitation réglable de : 100 à 1000 Tr/m.
- Microscope optique (Leica EC3).
- Etuve thermo statée (Binder) Plage de température : 30 à 250 °C.

III.1.2. Produits utilisés

- Alginate de sodium $C_6H_7NaO_6$ (w201502-1KG) Sigma Aldrich.
- Nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ (P.M 331.23) Prolabo.
- Chlorure de calcium $CaCl_2$ (31307-1GK)Sigma Aldrich.
- Hydroxyde de sodium NaOH de 0.1 M (06203-KG) Sigma Aldrich.
- Acide chlorhydrique Hcl de 0.1 M (07102-2.5L) Sigma Aldrich.

III.2. Matériaux adsorbants

Les matériaux adsorbants utilisés dans cette étude, sont des billes composées soit d'alginate seule ou composite ALG/ FLC.

III.2.1. Préparation de l'adsorbant

III.2.1.1. Préparation des fibres de luffa cylindrica

Les fruits de luffa cylindrica découpée grossièrement en morceaux, et lavées par l'eau de robinet puis rincée à l'eau distillée pour éliminer les impuretés (figure III.1), l'opération est répétée plusieurs fois, après les morceaux de luffa séchée à l'air libre, broyées, et tamisée pour obtenir des fines et des petits particules (figure III.2).

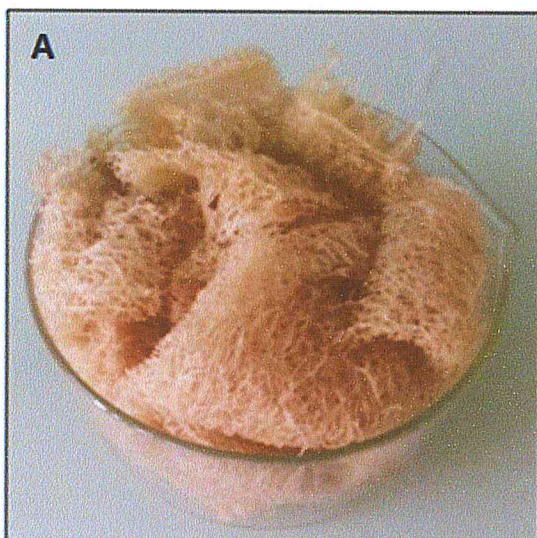


Figure III.1 : Fibre de luffa cylindrica après lavage

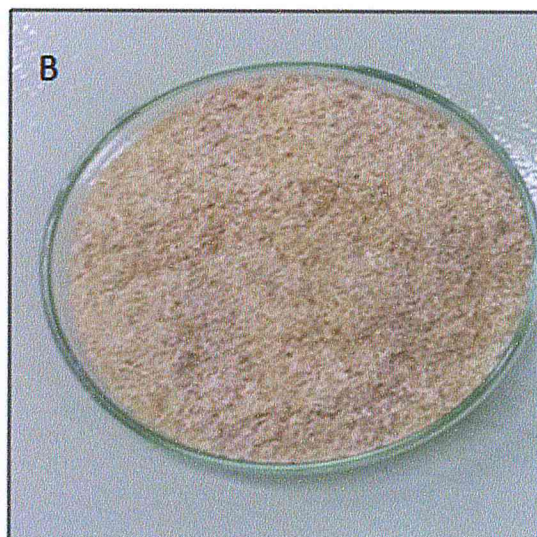


Figure III.2 : Fibre de Luffa cylindrica après broyage

III.2.1.2. Préparation des billes d'alginate et des billes composites

Les billes d'alginate sont préparés comme suit : 2g d'alginate de sodium est ajouté à 100 ml d'eau distillée, le mélange est agité jusqu'à la dissolution totale de l'alginate, après agitation on fait tomber goutte à goutte l'alginate de sodium dans 100 ml d'une solution de chlorure de calcium 4%, sous agitation magnétique. Après ces billes sont lavées plusieurs fois par l'eau distillée et séchées à l'air libre.

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

Pour la préparation des billes mixtes alginate-luffa, 50 mg de luffa cylindrica ajouté lentement dans la solution d'alginate, cette suspension est agitée, pour une bonne dispersion des particules dans la suspension, ensuite, le même protocole suivi pour la réticulation dans le bain de CaCl_2 4% [63], les billes sont préparés à température ambiante, ce protocole est représenté dans la figure III.3.

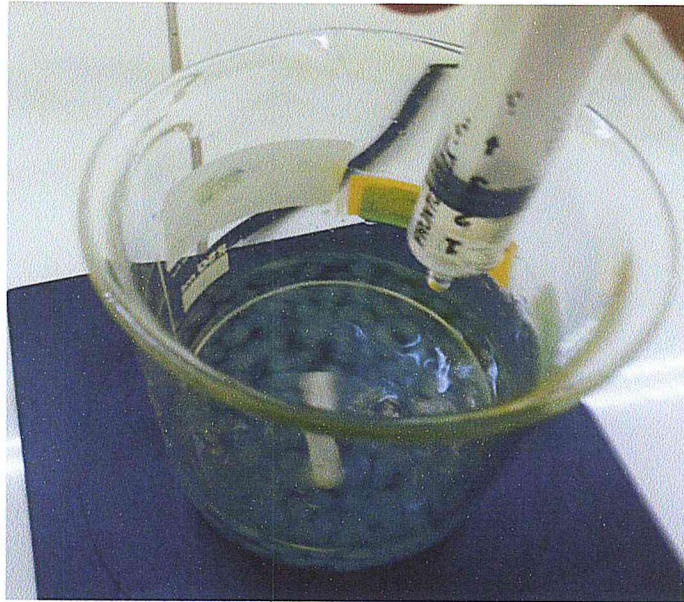


Figure III.3 : Dispositif expérimentale de synthèse des billes.

III.2.2.Caractérisation des billes composites

III.2.2.1.Morphologie et taille des billes

a. Analyse macroscopique

Dans cette étape, nous avons fait une analyse macroscopique sur les billes, et étudier leurs morphologie à l'œil nu, et on confirme leurs forme à l'aide de microscope optique de marque Leica EC3.

b. Analyse par la Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Nous avons pris une coupe transversale de bille, et l'avons analysée au microscope électronique à balayage MEB de marque (QUANTA, série ; 650) (voir figure III.4), Cette méthode de caractérisation nous permet d'observer la morphologie, la surface et les diamètres des billes, et les fibres de luffa qui sont encapsulées dans la matrice d'alginate.

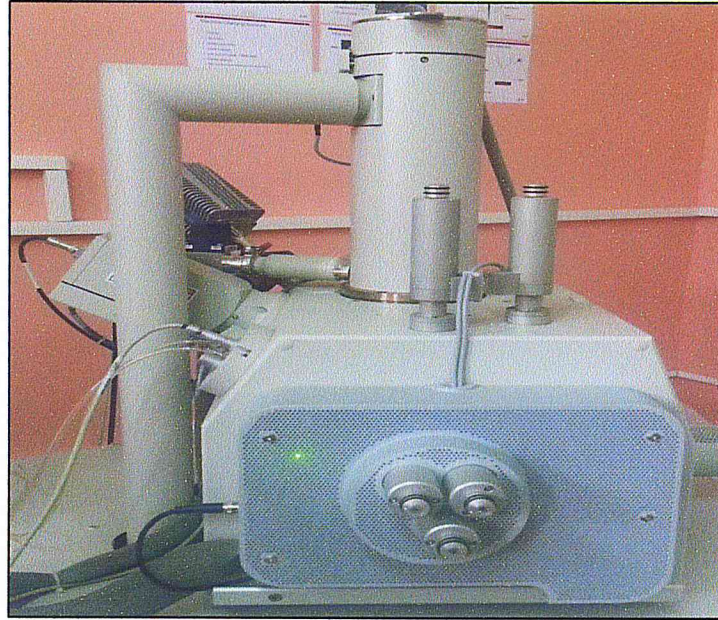


Figure III.4: Microscopie électronique à balayage (MEB).

III.2.2.2. Taux d'humidité

Pour déterminer le taux d'humidité des billes composites utilisées sous forme humide, des échantillons de billes sont pesés et séchés à l'air libre, jusqu'à ce que leur masse soit stable. L'humidité est déterminée par la formule suivante :

$$H\% = \frac{m_0 - m_f}{m_0} 100 \quad \text{Equation III.1}$$

Avec :

H : humidité en pourcentage massique.

m_0 : masse des billes avant le séchage.

m_f : masse des billes après le séchage.

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

III.2.2.3. Analyse par la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques d'analyse qualitatives, non destructives de la structure des composés et leur identification, en déterminant leurs groupements fonctionnels. Le spectre IR des échantillons sont enregistrées dans la gamme $4000-400\text{ cm}^{-1}$, sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier FTIR de marque JASKO, série : FTIR-4100 (figure III.5), les pastilles sont préparées à partir de 10 mg d'échantillon dans 150 mg de KBr.



Figure III.5 : Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR)

III.3. Etude de l'adsorption du plomb sur les billes ALG/FLC

La rétention des ions métalliques présents dans des solutions aqueuses, peut avoir lieu par différents mécanismes, tels que la précipitation, l'échange d'ions, le procédé membranaire et l'adsorption, qui est considérée dans le présent travail pour la dépollution des eaux usées contaminées par les métaux lourds [77,79]. Cette technique peut être contrôlée par l'attraction physique, par complexation avec des groupes fonctionnels de surface ou par formation d'hydrate sur la surface [80,81]. Dans le but d'examiner et d'étudier la capacité et l'affinité de nos supports, envers les polluants inorganiques contenue dans l'eau, nous avons choisi les ions de Pb^{2+} comme adsorbats.

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

III.3.1. Préparation de solution de plomb (l'adsorbat)

Pour préparer la solution mère de plomb, nous avons dissoudre une masse de 1 g de nitrate de plomb dans un 1000 ml d'eau distillé, Cette solution mère ensuite a été diluées dans les concentrations souhaitées avant chaque utilisation.

III.3.2. Méthode du dosage de plomb

Les méthodes de dosages des ions métalliques sont nombreuses, mais elles se différent les unes des autres par la sensibilité de la méthode. On peut citer à titre d'exemple: la spectrophotométrie UV visible, polarographie, la complexométrie, la colorimétrie etc. [82]. Cependant, on a choisi la spectrophotométrie UV visible (appareil disponible au niveau du laboratoire) de type JENWAY 6305 (figure III.6).



Figure III.6: spectrophotomètre UV visible.

III.3.2.1. Spectrophotomètre Ultra- Violet-Visible

a. Principe :

Cette technique repose sur la capacité des atomes à absorber la lumière, à certaines longueurs d'onde λ , La mesure est effectuée en faisant traverser par un faisceau lumineux de longueur d'onde donnée, contenant l'élément à doser sous forme ionisée. Il existe une relation entre la quantité de rayonnement transmis par le milieu, et concentration des molécules qui absorbent ou diffusent, c'est la de Beer-Lambert [83].

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

$$A = \epsilon . l . C$$

Equation III.2

Avec :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

A : l'absorbance.

I_0 : l'intensité du faisceau émis.

I : l'intensité du faisceau émergent.

ϵ : le coefficient d'extinction molaire (L.mol⁻¹.cm⁻¹).

l : Epaisseur de la cuve (cm).

III.3.3.Courbe étalonnage

Pour obtenir un courbe étalonnage de plomb, Nous avons préparé d'abord une solution mère de plomb de concentration donnée. A partir de cette solution mère, nous avons préparé par dilutions successives une série de solutions de concentrations bien déterminées (10, 20, 25, 30, 40, 50 et 60 mg/l), ces solution sont ensuit analysées par un spectrophotomètre UV visible, pour établir un courbe étalonnage, qui représente la variation de l'absorbance en fonction de la concentration, pour une longueur d'onde précise ($\lambda=283\text{nm}$) [84].

III.3.4.Protocole expérimentale de cinétique d'adsorption

Les billes composites ALG/FLC, et les billes d'alginate ont été utilisées en tant que matériaux adsorbant pour l'élimination du plomb des solutions synthétiques.

Les résultats d'adsorption sont obtenus par la méthode dite en batch, cette méthode consiste à agiter pendant une durée déterminée, une masse fixée de support dans un volume donné de solution métallique de concentration connue [85]. Le protocole consiste de mettre en contact 5 g des billes composites, et 50 ml de solution de nitrate de plomb sous agitation pendant 40 min, après l'adsorption, des prélèvements des solutions traitées sont effectués, filtrés, puis analysés par UV visible pour déterminer la concentration résiduelle du Plomb.

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

III.3.5. Calcule de la quantité adsorbée du Plomb sur les billes

La quantité de Pb^{2+} adsorbée par les billes, est exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant (poids sec), par la relation suivante [86] :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad \text{Equation III.3}$$

Où les paramètres suivants représentent:

q_e : Quantité d'adsorption du plomb ($mg \cdot g^{-1}$),

C_0 : Concentration initiale de plomb ($mg \cdot L^{-1}$),

C_e : Concentration à l'équilibre de Plomb ($mg \cdot L^{-1}$),

V : Volume de la solution à étudier (L),

m : Masse de l'adsorbant (g).

III.3.6. Etude thermodynamique de l'adsorption du plomb sur les billes composite

L'influences des paramètres thermodynamiques sur l'adsorption du Plomb, par les billes composites, ont été réalisés en changeant à chaque fois les paramètres suivant : température, pH, concentration initiale et masse du FLC dans les billes d'alginate, et fixant les autres paramètres restants.

III.3.6.1. Effet de la masse de charge (masse de FLC)

Dans cette étape nous avons varier la masse de luffa cylindrica qu'été encapsulée dans les billes d'alginate (0.02 ; 0.04 ; 0.08 ; 0.1 ; 0.15 ; 0.2 ; 0.25 ; 0.3g), et dans chaque fois, nous avons introduire une masse de 5 g des billes composites dans un 50 ml de solution de plomb, dont la concertation initiale égale à 50 mg/l, sous agitation pendant un temps de contacte de 40 min, après on utilisent l'équation III.4, pour calculer le taux d'élimination de plomb.

$$E\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad \text{Equation III.4}$$

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

Tell que :

E% : le taux d'élimination de l'adsorbat.

Co : concertation initiale de l'adsorbat (mg/L).

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

III.3.6.2.Effet de concentration initiale de l'adsorbat (plomb)

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration du Pb^{2+} , nous avons considéré les valeurs suivantes 10 ; 20 ; 25 ; 30 ; 40 ; 50 ; 60 mg/L, Les essais sont réalisés à température ambiante, pH de la solution du nitrate du plomb qui est égale à 5, masse des billes égale à 5g, et vitesse d'agitation égale à 150 tr /min.

III.3.6.3.Effet de pH

Le pH est une grandeur physique qui caractérise les eaux polluées, et varie selon l'origine de l'effluent. La technique de traitement à adopter dépendra donc de ce paramètre, indispensable pour son optimisation.

L'optimisation de pH de solution de plomb se fait par l'ajout de solution de la soude NaOH de 0.1 M, et de solution de l'acide chlorhydrique (HCl) de 0.1M. (On obtenus des solutions trouble a pH =11, se signifie que les il y a une complexation de plomb dans le pH basique).

Au cours de cette étude, les pH choisis sont égale à 2 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7.

III.3.6.4.Effet de température

Dans le but d'examiner l'effet de la température sur l'adsorption des ions de plomb, cinq valeurs de température ont été considérées (5°C, 10°C, 25 °C, 50°C et 60 °C).

CHAPITRE IV
RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné auparavant le protocole expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption du plomb comme polluant métallique, sur les billes composite alginate/*Luffa cylindrica* comme matériaux naturels adsorbants, une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption des matériaux utilisés, la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption. L'objectif étant de mettre en évidence la rentabilité et l'efficacité des supports solides

IV.1.Caractérisation des billes composite ALG/FLC

IV.1.1.Morphologie et la taille des billes

IV.1.1.1.Analyse macroscopique

Selon les vue macroscopique (Figure IV.1 A, B, C) et les vue sous microscope (Figure IV.1D), Les billes humides obtenues après la synthèse sont sphériques. Lors du séchage, elles restent plus au moins sphériques ou prennent une forme plus petite et déformés par rapport aux billes humides .Ceci est lié au mode de préparation des billes.

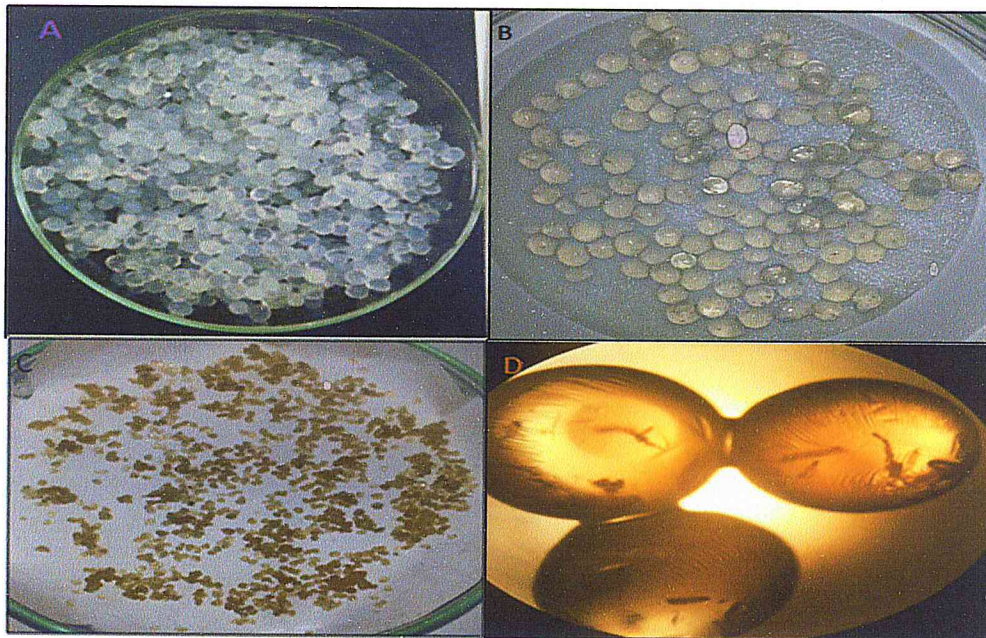


Figure IV.1: Photos macroscopiques des billes d'alginate et billes composite ALG/FLC
A : les billes humides de l'alginate, B : les billes composites ALG/FLC à l'état humide,
C : les billes après séchage : les billes composites au microscope.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1.1.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Une analyse par microscopie électronique à balayage a été réalisée sur un coupe transversale de bille composite ALG/FLC (Figure IV.2).

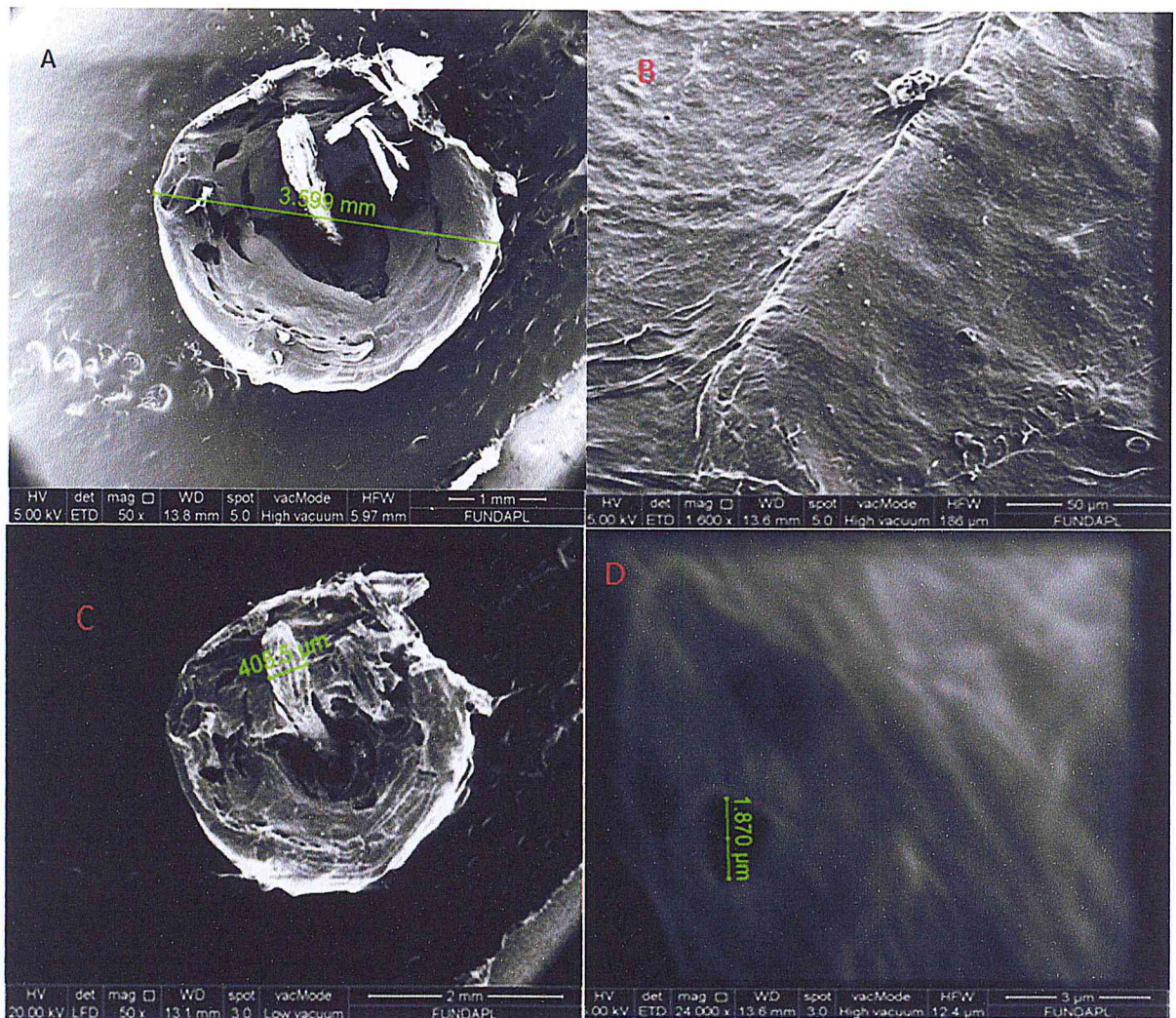


Figure IV.2 : Images MEB pour une coupe de bille composite ALG/FLC.

La figure A et C présente les images MEB caractéristiques d'une coupe transversale de bille composites ALG/FLC, effectuées à un grossissement de 50x, Les billes se présentent sous une forme presque sphérique de taille moyenne de 3.6 mm, et les microfibrilles de cellulose pénétrant à la surface de ces billes peuvent être visualisées dans la matrice d'alginate, de taille moyenne de 405,5µm.

La surface des billes d'alginate (la figure B), présentent une surface lisse.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

La figure D ne représente que les fibres de luffa continent des micropores de diamètre de $1.870 \mu\text{m}$.

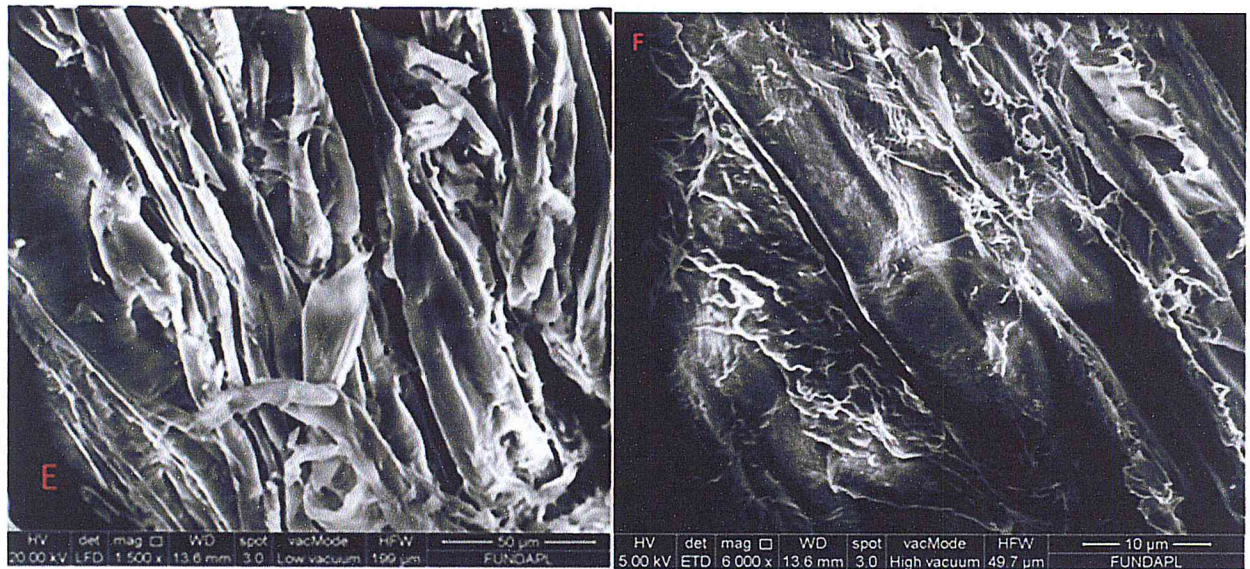


Figure IV.3: Image MEB pour les fibres cellulose de luffa encapsulant dans les billes d'alginate.

La caractérisation de luffa par MEB peut être vue sur la figure IV.3 (E, F), illustrant la nature fibreuse et la structure irrégulière trouvée dans les fibres cellulose de luffa cylindrica, qui facilite l'adsorption des ions métalliques.

IV.1.2. Taux d'humidité

Masse de billes avant le séchage $m_o=7.0809\text{g}$

Masse des billes après le séchage $m_f=0.6879\text{g}$

L'humidité de luffa est estimée à $H=90.29\%$

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le spectre obtenu par FTIR pour les billes ALG/FLC représenté dans la figure IV.4.

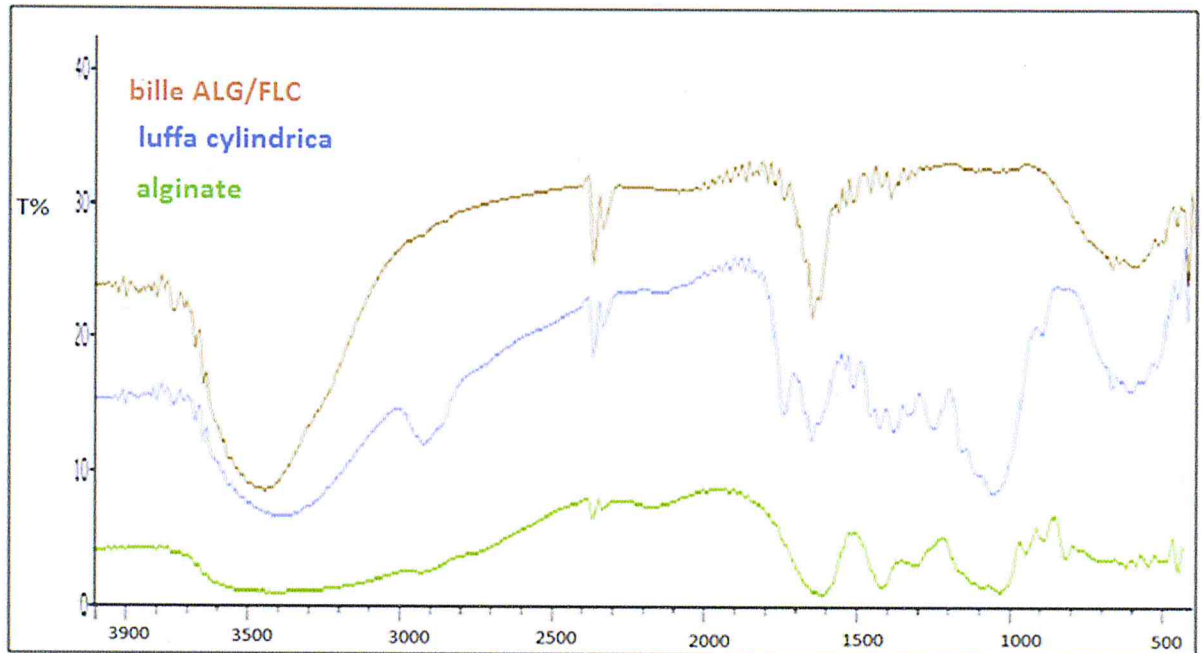


Figure IV.4: Spectre infrarouge de l'alginate, luffa et billes composite ALG/FLC

Pour le spectre FTIR de luffa, nous confirment l'existence des bandes caractéristique des fonctions principale dans la structure de la cellulose, comme la grande bande à 3300 à 3500 cm^{-1} lié au groupement O-H et la bande à 1742 cm^{-1} , qui représente la liaison C=O de groupement carbonyle et d'acétyle dans le composant de xylène de l'hémicellulose, il y a aussi CH de bande aromatique (lignine) à 1510 cm^{-1} .

- La bande vers 1247 correspond à la déformation axiale asymétrique de = C-O dans la cellulose et hémicellulose.

- À 1164 cm^{-1} et 1061 cm^{-1} des bandes caractéristique de C-OR-C pont antisymétrique et groupement C-OH d'alcool primaire dans la cellulose.

- Des bandes caractéristiques de CH₂ de la cellulose et de CH de CH₃ à 1427 cm^{-1} et 1458 cm^{-1} .

- Une bande à 888 cm^{-1} représente le Lien β -glucosidique. [75]

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Pour le spectre de l'alginate de sodium les bandes caractéristiques sont les suites :

- Une bande large entre 3200 et 3400 cm^{-1} caractéristique de groupement OH.
- Une bande à 1614 et 1413 cm^{-1} caractéristique de groupement carboxylate COO^- .
- À 1033 cm^{-1} bande caractéristique de liaison de C-O-C, et une bande caractéristique de CH à 946 cm^{-1} .
- À 888 cm^{-1} une bande caractéristique d'un composé cyclique [36].

Pour le spectre infrarouge de bille composite qui représente dans la (figure IV.4), il y a quelques bandes caractéristiques ont été observées, comme la bande large à 3400 cm^{-1} caractéristique de groupement OH, l'apparition des bandes moins intenses et légèrement décalées qui sont caractéristiques à la cellulose, comme les bandes à 1515 cm^{-1} , 1419 cm^{-1} et 1395 cm^{-1} qui représentent le CH aromatique dans la cellulose, CH2 et le CH de CH3 dans la structure de la cellulose, avec la disparition des deux bandes d'adsorption à 1413 cm^{-1} . et à 1033 cm^{-1} .

IV.2. Etude de l'adsorption de plomb sur les billes ALG et ALG/FLC

IV.2.1. Courbe d'étalonnage

Les valeurs expérimentales reliant la concentration de Pb^{2+} à l'absorbance, sont représentées dans la figure IV.5. Le domaine de validité doit contenir la partie linéaire du graphe.

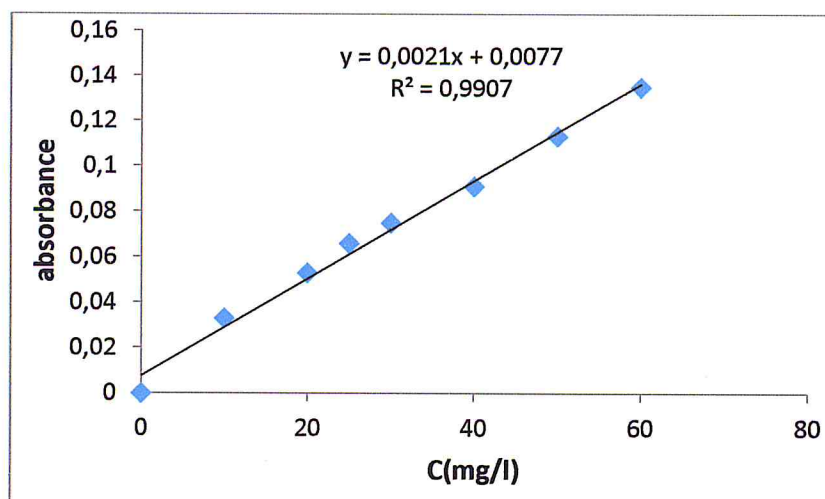


Figure IV.5: courbe d'étalonnage UV visible pour le dosage de plomb.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.2.2. Cinétique d'adsorption du plomb sur les billes d'alginate et billes composites ALG/FLC

Les essais relatifs pour déterminer l'effet du temps de contact ont été réalisés à température ambiante et à pH 5,40 de la solution. La concentration initiale en plomb est $C_0=50$ mg/L dans un volume de 50mL et une masse des billes est de 5 g, L'ensemble est mis sous une agitation moyenne de 150 tr/min. Puis nous avons suivi la variation de la concentration de Pb^{2+} résiduel en solution aqueuse en fonction du temps. Le tracé de la courbe d'adsorption en fonction du temps est représenté ci-dessous :

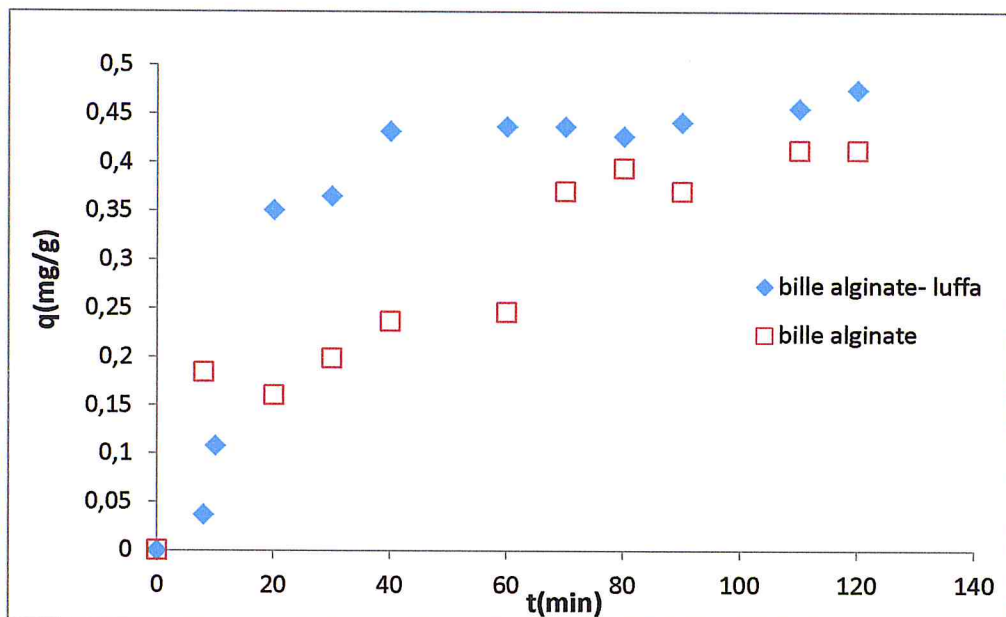


Figure IV.6: Effet temps de contact sur l'adsorption de plomb sur les billes composites ALG/FLC et les billes d'alginate ; $V=50$ ml, $C_0=50$ mg/L, $T=23^\circ\text{C}$.

D'après les résultats de cette étude, nous remarquons que les billes composites, présentent une cinétique d'adsorption beaucoup plus rapide que les billes d'alginate, pour les billes composites l'équilibre est atteint aux premières minutes de contact au bout de 40 min, et pour les billes d'alginate l'équilibre est atteint après 70 min de contact, ce que signifie que les billes composite possèdent des capacités d'adsorption meilleur et plus rapides, que les billes d'alginate car les billes composites ont une surface améliorée, et permettent une absorption accrue des ions métalliques sur les sites d'absorption, l'absorption plus faible de $Pb(II)$ par les billes d'alginate est due à l'accès limité des ions $Pb(II)$ à des sites de liaison [87].

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Le modèle cinétique est déterminé par deux modèles :

- **Modèle pseudo-premier ordre :**

Le tracé de $\log(q_e - q_t)$ en fonction de t (figure IV.7) donne la droite avec la pente égale à $(-k_1/2,303)$ et l'ordonnée à l'origine (b) égale à $\log(q_e)$.

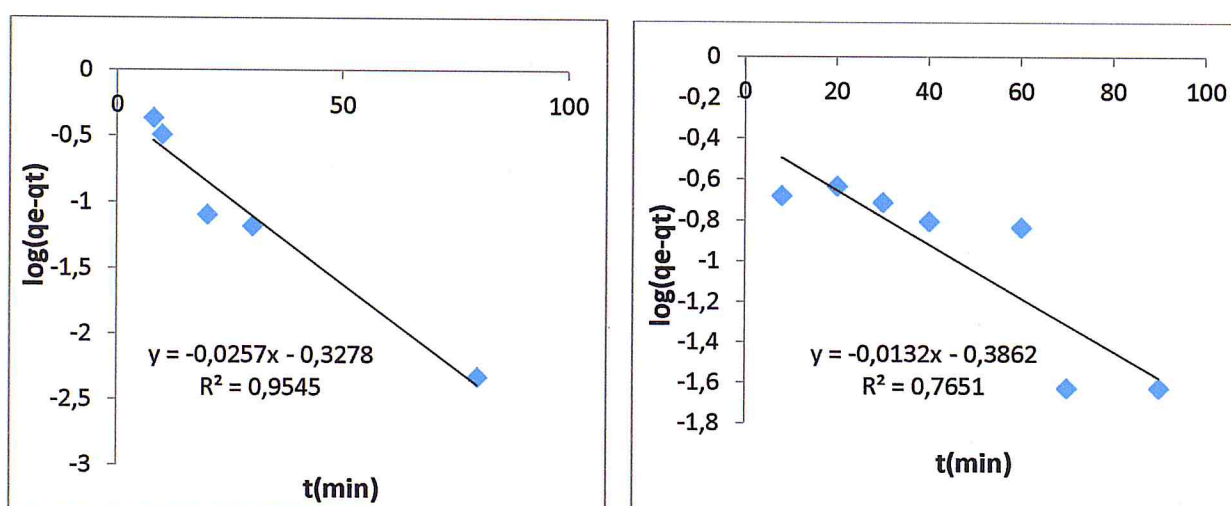


Figure IV.7 : Modèle cinétique de pseudo premier ordre de l'adsorption de plomb sur les billes composites ALG /FLC et les billes d'alginate.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

- **Modèle de pseudo deuxième ordre**

En traçant la droite de t/q_t en fonction de t (figure IV.8).

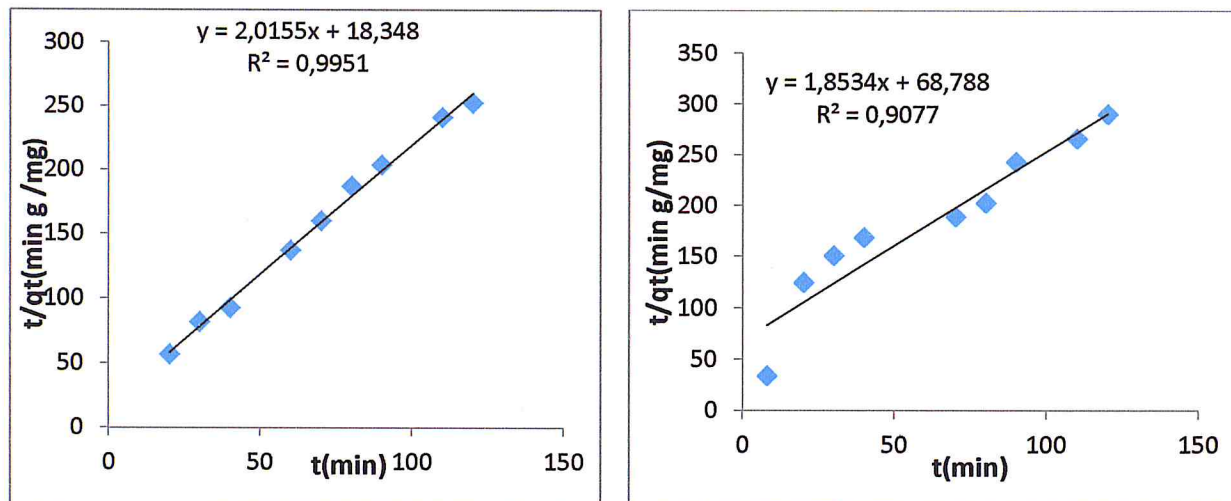


Figure IV.8: modèle cinétique de pseudo deuxième ordre de l'adsorption de plomb sur les billes composites ALG/FLC et les billes d'alginate.

Les paramètres de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième ordre pour les billes composites ALG/FLC et les billes d'alginate, sont regroupés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Paramètres cinétique de l'adsorption de plomb sur les billes.

	Pseudo premier ordre			Pseudo deuxième ordre		
	R^2	q_e (mg/g)	K_1 (g/mg.min)	R^2	q_e (mg/g)	K_2 (g/mg.min)
billes composite	0.9545	0.4701	0.0592	0.9951	0.4962	0.2209
billes d'alginate	0,7651	0.4109	0.0304	0,9077	0.5395	0.0499

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

D'après les facteurs de corrélation R^2 et les constantes de vitesse K , nous remarquons que l'adsorption de plomb par les deux adsorbants (billes composites et bille d'alginate), suit une cinétique du pseudo deuxième ordre.

D'après les valeurs des constantes de vitesse déterminées par le modèle de pseudo deuxième ordre, nous remarquons que l'adsorption de plomb par les billes composites alginate/ luffa est rapide ($K_2 = 0.2209 \text{ g/mg.mn}$), par rapport à celle d'alginate où le constante de vitesse est égale à 0.0499 g/mg.mn .

IV.2.3.Effet de la masse de charge (masse de FLC) sur l'adsorption de plomb

Les résultats de variation de taux d'élimination de plomb en fonction de masse de FLC sont représentés dans la figure IV.9.

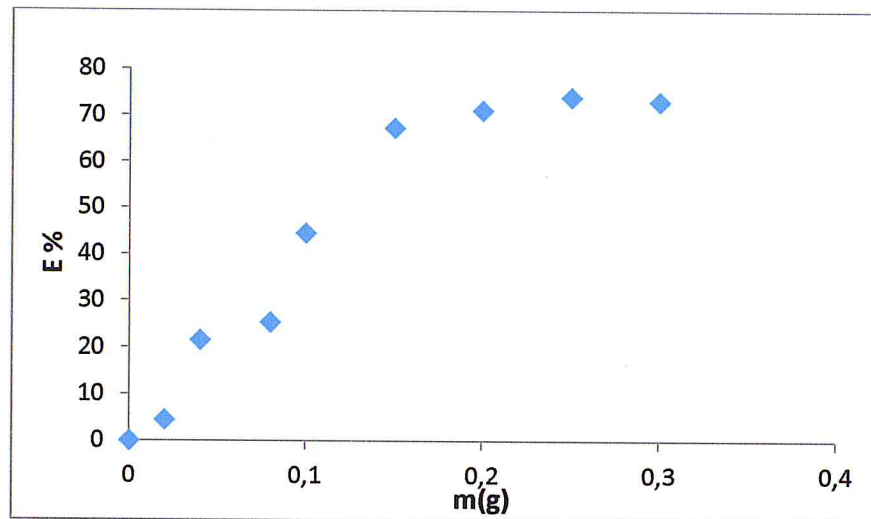


Figure IV.9 : Effet de la masse de charge (masse de luffa) sur le taux d'adsorption.

D'après la figure nous remarquons que le pourcentage d'élimination des ions de plomb, augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant fait augmenter la surface de contact adsorbant-adsorbé, et par conséquent le nombre de sites d'adsorption augmente. Ceci a pour conséquence l'augmentation de la quantité de plomb adsorbée, et nous remarquons aussi que le maximum adsorption est atteinte pour une masse de 0,25 g, et de taux d'élimination correspondant est environ de 74 %, au-delà de cette masse il y a une petite diminution dans le taux d'élimination, est due à la saturation des sites actifs dans la surface de l'adsorbant.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.2.4. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du plomb

Pour étudier l'influence de la concentration, nous avons varié l'intervalle de la concentration initiale de la solution de 10 à 60 mg/l, les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.10.

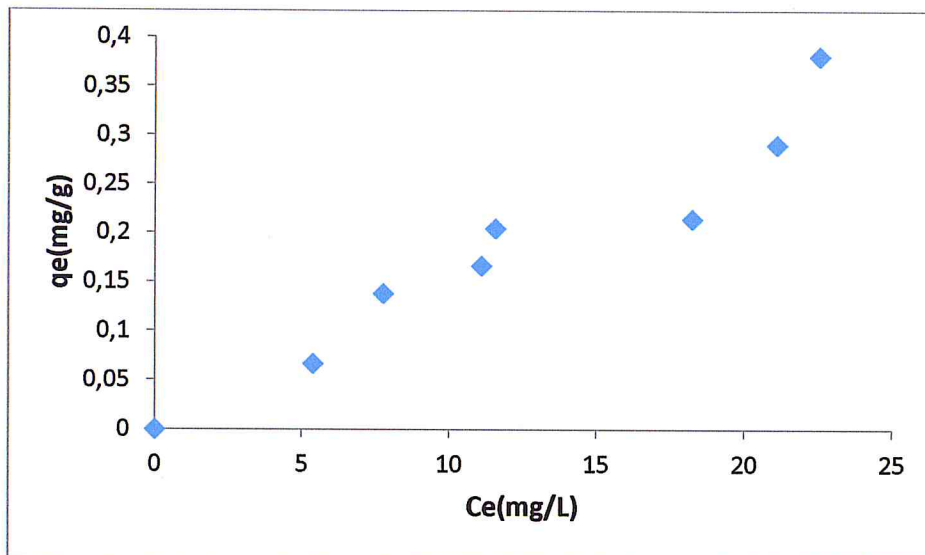


Figure IV.10 : Isotherme d'adsorption de plomb sur les billes ALG/FLC.

Nous avons remarqué que la variation de la capacité d'adsorption q_e , augmente avec l'augmentation de la concentration, cette augmentation peut s'expliquer par le fait qu'il existe une forte probabilité de collision entre la surface de l'absorbant et les ions métalliques à des concentrations élevées. Par conséquent, le taux de diffusion des ions métalliques vers la surface adsorbant devrait augmenter.

a. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption, il est donc indispensable de déterminer. Il existe plusieurs modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption, dans cette étude nous avons appliqués deux modèles (modèle de Langmuir et Freundlich).

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

1-Modèle de Langmuir

La modélisation des isothermes d'adsorption de plomb sur les billes, par le modèle de Langmuir a été réalisée suivant la forme linéaire $1/q_e=f(1/C_e)$ dans la figure IV.11. L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente $1/q_{\max} \times K_L$, et d'ordonnée à l'origine: $1/q_{\max}$, ce qui permet de déterminer les deux paramètres caractéristiques de l'équilibre q_{\max} et K_L .

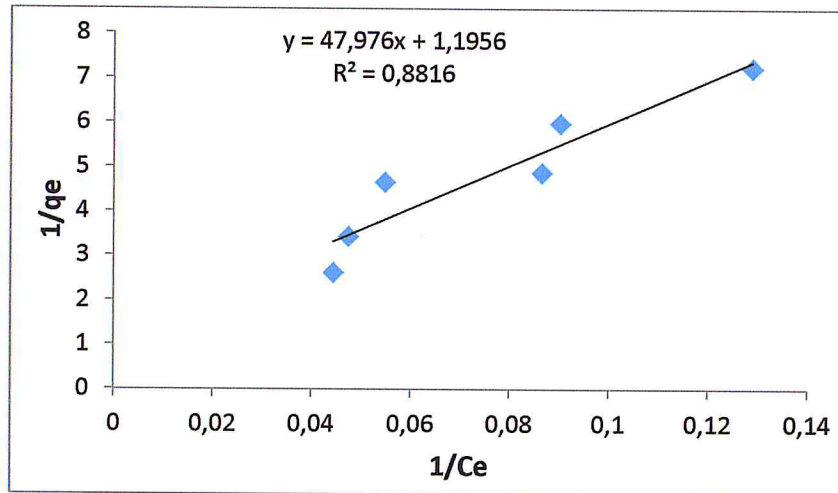


Figure IV.11: Isotherme d'adsorption de plomb sur les billes composite ALG/FLC selon le modèle de Langmuir.

2-Modèle de Freundlich

Pour vérifier les résultats de ce modèle, on trace le graphe de $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ (figure IV.12).

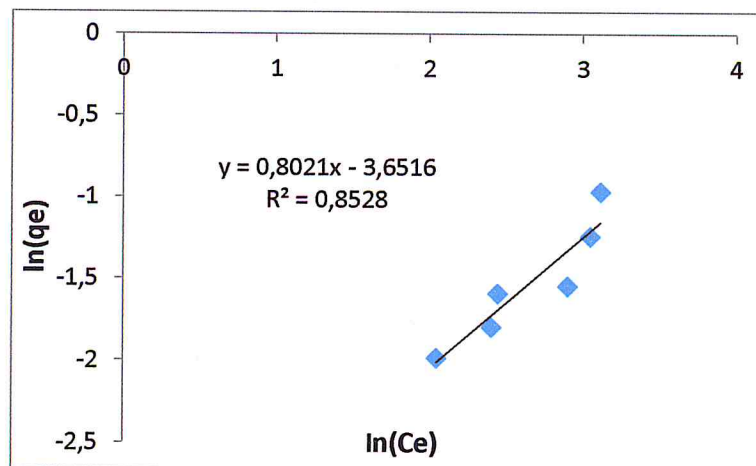


Figure IV.12 : Isotherme d'adsorption de plomb sur les billes ALG/FLC selon le modèle de Freundlich.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

b.Paramètres d'adsorption déduits du modèle de Langmuir et Freundlich

Tableau IV.2 : Coefficients de corrélation et paramètres d'adsorption déduits du modèle de Langmuir et Freundlich.

Modèle	Equation de droite	caractéristique
Modèle de Langmuir	$Y=47.976x+1.1956$	$R^2=0.8816$ $q_m=0.8364$ $K_L (L/mg)=0.0174$
Modèle de Freundlich	$Y=0.8021x -3.6516$	$R^2=0.8528$ $K=0.0259$ $n=1.2467$

D'après les résultats obtenus à partir de l'application de modèle de Langmuir et de Freundlich, nous avons déduire la suite :

Les isothermes d'adsorption des ions de plomb sur les billes composite ALG/FLC sont bien représentées par le modèle de Langmuir, et le coefficient de corrélation est supérieur à celui de Freundlich, l'adsorption représentée par le modèle de Langmuir, se fait en monocouche et reflète un phénomène chimique. Donc nous pouvons constatés que l'adsorption de plomb sur les billes ALG/FLC est de nature chimique, ce résultat est déjà confirmé par l'étude de cinétique d'adsorption, où nous avons trouvés que l'adsorption de plomb par les billes composite à base ALG/FLC, suit une cinétique du pseudo deuxième ordre. Le mécanisme impliqué serait donc une adsorption en monocouche qui met en jeu des sites identiques et indépendants.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.2.5.Effet de pH sur l'adsorption de plomb

L'influence de pH de solution a été étudiée dans la gamme de pH entre 2 à 7, et les résultats sont présentés sur la figure IV.13.

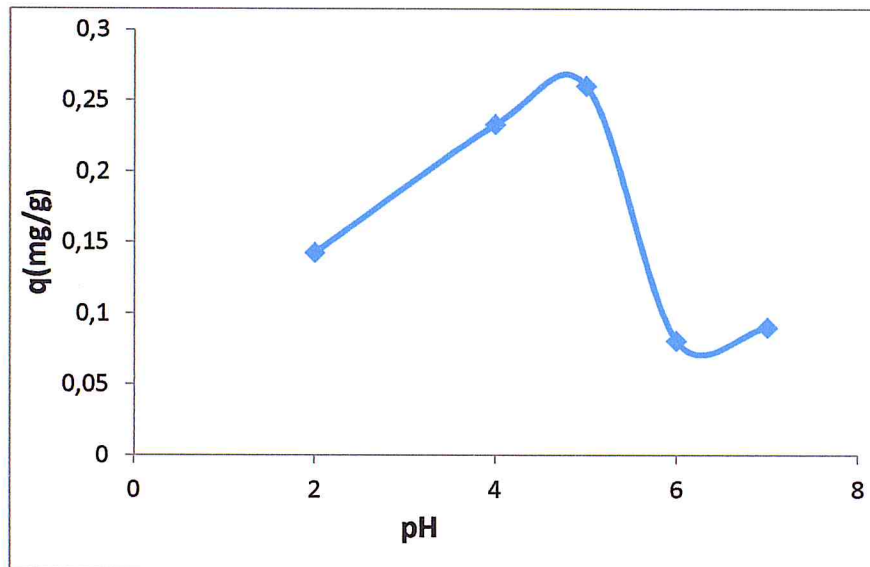


Figure IV.13: Variation de quantité adsorbée de plomb par les billes composites en fonction de pH de solution.

Les résultats présentés dans la figure ci-dessus, montrent que le processus de rétention est réellement influencé par le pH initial du milieu. Ils font apparaître l'augmentation du rendement d'adsorption avec l'accroissement du pH. Le maximum de fixation des ions Pb^{2+} est obtenu à pH égal à 5. Ce fait peut être expliqué comme suit :

- A pH fortement acide (pH=2) : La baisse de l'efficacité d'adsorption avec l'acidification du milieu peut être attribuée à la concentration des $[H^+]$ qui est élevée en solution, ce qui induit une compétition, en faveur des $[H^+]$, avec le Pb^{2+} pour les sites libres qui existent au niveau de la surface de l'adsorbant. Après, une répulsion électrostatique aura lieu entre les cations Pb^{2+} et la surface qui a acquis une charge positive [88].
- A pH = 4 : la concentration des $[H^+]$ diminue par contre celle de l'ion reste constante ce qui explique l'augmentation du taux d'adsorption du cation Pb^{2+} .

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

- A pH= 5 : A cette valeur de pH, un maximum de rétention est noté, il y'a de moins aux moins d'ions H^+ dans le milieu, le support est très efficace pour l'élimination des ions de plomb. En conséquence, dans la gamme de pH : [4-5], les billes composites présentent une meilleure capacité de rétention des ions Pb^{2+} , et peut être considérée comme un matériau favorable pour la décontamination d'un milieu pollué par le plomb.

IV.2.6.Effet de température

La température influence principalement l'adsorption des ions métalliques, en affectant la structure chimique d'une surface adsorbant, ainsi que l'état physique et chimique d'une solution. Pour étudier l'effet de température sur l'adsorption de plomb, nous avons varié la température de milieu de 5 à 60 °C, les résultats de cette étude sont résumés dans la figure suivante :

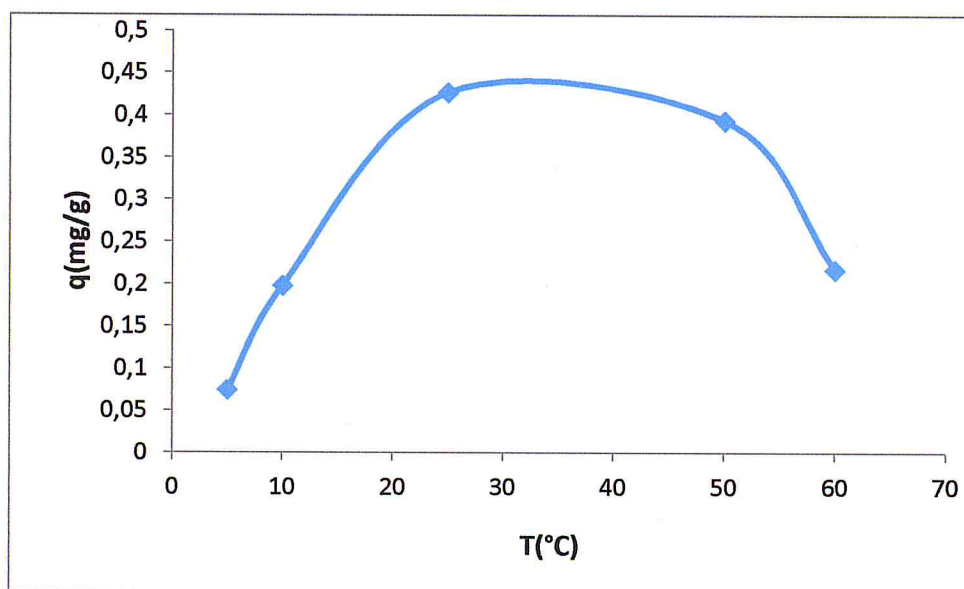


Figure IV.14 : Effet de température sur l'adsorption de plomb par les billes composites ALG/FLC.

Au début la capacité d'adsorption de plomb augmente avec l'augmentation de température et la quantité adsorbée augmente de 0,074762 mg/g, jusqu'à atteindre à 0,427143 mg/g lorsque la température passe de 5 à 25°C, car les mouvements des ions sont accélérés lorsque la température augmente de 5 à 25 °C, cette accélération

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

a facilité l'échange d'ions non saturés dans les billes avec le Pb, cela conduit à l'augmentation de l'adsorption de plomb.

L'adsorption de Pb^{2+} a diminué lorsque la température est atteinte de 25 ° C à 60 ° C. car , la température élevée entraînera une augmentation de la taille des pores des billes, activant ainsi son taux de désorption par rapport à l'adsorption, et la température plus élevée activait de manière significative les ions et rendait difficile l'adsorption des ions sur la surface des billes .La température plus élevée peut intensifier le mouvement moléculaire aléatoire, ce qui bloque facilement l'adsorption des ions de Pb^{2+} sur les billes ALG/FLC.

La quantité d'ions métalliques diminue quand la température de la solution augmente, ceci signifie que cette adsorption est exothermique.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Cette étude a été menée sur le processus d'adsorption sur des adsorbants naturels (les biosorbants), composites à base de l'alginate qui de nature marine extrait des algues brunes et de luffa cylindrica de nature végétale.

Dans la première étape, nous avons préparés des billes composites à base d'alginate et luffa cylindrica, en utilisant la technique de gélification par Ca Cl_2 .

La caractérisation par les techniques d'analyses sur les adsorbants utilisées parmi de données la morphologie et la structure de ces adsorbants, et vérifier l'encapsulation des fibres de luffa par l'alginate.

Le spectre FTIR montre les différents groupes fonctionnels du luffa cylindrica de nature cellulosique, à partir de superposition des trois spectres FTIR de luffa, alginate, et les billes composites on confirme que luffa cylindrica a été bien encapsulée dans l'alginate.

L'analyse par le microscope électronique à balayage confirme que les billes composite alginate-luffa présentent sous une forme sphérique de taille de 3mm. Les fibres cellulosique de luffa encapsulant dans l'alginate est de structure irrégulière, qui facilité l'adsorption des ions métallique.

Etude de l'adsorption des ions de plomb sur les billes composites luffa/ alginate montre que, la capacité d'adsorption de plomb est influencé par les paramètres du milieu et les conditions opératoires, comme le temps de contact ente l'adsorbant et l'adsorbat, le pH, la température, La concentration initiale de plomb et la masse de la charge (FLC) dans l'adsorbant.

A partir de test d'adsorption et établissements des conditions opératoire sur l'adsorption de plomb par les billes composites, on conclut les suivants :

- ✓ L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 40 min.
- ✓ La modélisation de la cinétique a révélé sa conformité au modèle cinétique du pseudo deuxième ordre.
- ✓ Le taux d'élimination de plomb maximale correspond à une masse de 0.25 g de luffa cylindrica encapsulant dans l'alginate.
- ✓ La quantité adsorbée de plomb croit avec l'augmentation de concentration initiale du plomb.

CONCLUSION GENERALE

- ✓ L'application de isotherme de Langmuir a parmi de bien représenter les données expérimentales d'adsorption ($R^2 = 0.88$), par rapport au modèle de Freundlich, alors les ions de plomb se fait en monocouche et reflète un phénomène chimique.
- ✓ L'étude de l'effet de pH montre que la quantité adsorbée de plomb variée avec le pH de solution, dans le quelle la quantité adsorbée est meilleur dans le pH =5.
- ✓ Les taux d'adsorption du plomb diminue avec l'augmentation de la température, ce qui suggère que l'adsorption est exothermique, l'adsorption est meilleur a $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- ✓ L'étude de l'adsorption du plomb sur les deux matériaux bille alginate et les billes composites ALG/FLC, montre que la quantité adsorbée par les billes composites est meilleure et rapide par rapport à des billes d'alginate seul.

Références bibliographiques

- [1] Inglezakis.V.J, Styliandou.M.A, Gkantzou. D, and Lioizidou.D. “Removal of Pb(II) forme aqueous solutions by using clinoptilolites and bentonites as an adsorbant”. national technicl university of Athens ,2005.
- [2] Weiss. D, Shotyky.W, Kempf.O. “Archives of Atmospheric Lead Pollution”. Natur Wissenchaften, (1999).
- [3] Kuo. C.K and P.X. Ma. “Maintaining dimensions and mechanical properties of ionically crosslinked alginate hydrogel scaffolds in vitro”, Biomedical Materials Research Part A, 84(4), 2007, pp. 899-907.
- [4]. Kim. D.J, Choi .J. W, Yang. K. S. and Lee .C. E . “Adsorption of zinc and toluene by alginate complex impregnated with zeolite and activated carbon”.Curr Appl Phys, 9, 2009, pp. 694–697.
- [5] Aboul-Hrouz. S, Oumam .M, Barakat, Solhy. A., Zahouily. M, “ Propriétés adsorbants des billes de lignine: application au traitement des eaux usées”. Journal of Materials and Environmental Science, 2014. 5 (S1), pp.2198-2204.
- [6] Shamsudin. R, Hanisom. A, Kamari. A. “ Application of Kenaf Bast Fiber to Adsorb Cu(II), Pb(II) and Zn(II) in Aqueous Solution: Single- and Multi-metal Systems ”. International Journal of Environmental Science and Development, October 2016.Vol. 7, No. 10.
- [7] H .BOULKRAH, “ Etude comparative de l’adsorption des ions de plomb sur différents adsorbants ”. mémoire de magister, université de SKIKDA, 2008.
- [8] International chemical safety card. Lead chromate (VI). Luxembourg, CEC, IPCS, ICSC 0003, 1991.
- [9] Lauwerys .R . Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles, 3e édition. Masson. Paris, 1990.
- [10] Benghenima.A. “ Elimination des métaux lourds par complexation-adsorption en utilisant un ligand organique ”, thèse de master. université de TLEMCEM, 2015.

- [11] Baker A.J.M , Walker P.L. “Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants”. In : heavy metal tolerance in plants – Evolutionary aspects. Shaw, A. (Eds). CRC press, 155 177. (1989).
- [12] Aranguren M.M.S, “ Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique”. thèse doctorat en Sciences de la Terre et Environnement. Université de toulouse. 10-11 et 20-21p. (2008).
- [13] Bodek. I, Lyman .W, Reehl .W, Rosenblatt. D. “ Environmental Inorganic Chemistrie : Properties, Processes and Estimation Methods”, SETAC Special Publications Series. New York, Pergamon Press. B. Walton and R. Conway. (1988).
- [14] Kabata A ? and Pendias H. “ Trace elements in soils and plants”, C.R.C. Press. 2nd Ed. (1992).
- [15] International chemical safety card. Lead chromate (VI). Luxembourg, CEC, IPCS, ICSC 0003. (1991).
- [16] Gulson .BL, “ Lead isotopes in mineral exploration”. Amsterdam. Elsevier. p. 245. (1986).
- [17] Lauwerys. R, “ Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles”, 3eme édition. Masson, Paris. (1990).
- [18] AFNOR, “ Prélèvement et dosage du plomb dans les aérosols”. Paris-La Défense, sept 1988.
- [19] Weiss. D, Shotyk. W, Kempf. O, “Archives of Atmospheric Lead Pollution”. Natur Wissenchaften. (1999).
- [20] MATE. “ Principaux rejets industriels en France”. Bilan de l'année 1998 février 2000.
- [21] Florea Ana-Maria et Busselberg Dietrich. “Occurrence, use and potential toxic effects of metals and metal compounds”. BioMetals. ,19:419–427,2006.
- [22] Sanders. J.R, McGrath .S.P and Adams .T.M . “ Zinc, Copper and nickel concentrations in ryegrass grown on sewage sludge-contaminated soils of different pH”, J. Sci. Food Agr. 37 ,1986 961-968.

- [23] Varet .J, BRGM. Communication au colloque « Santé-Environnement », Les Risques Cachés, 29 septembre 1999.
- [24] Thornton. I, Rautiu.R, Brush.M, Lead - The facts. IC Consultants Ltd, 2001.
- [25] Schuhmacher .M, Granero .S, Bellés. M, Llobet .J, Domingo. J. L. “ Levels of metals in soils and vegetation in the vicinity of a municipal solid waste incinerator ”, 1995.
- [26] Pichard .A. “ Plomb et ses dérives ”. Fiche INERIS-DRC-01-25590. ETSC Api/SD-N° code 257-Version2. Doc, p. 1-83, 2002.
- [27] Marcos. L. “ Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans les milieux sableux modèles ”. Thèse de doctorat, université de Nantes, 2001. p. 281.
- [28] Morin. G. “ Determination of de chemical from lead in smelter contaminated soils, Importance of adsorption process”. American mineralogist, 1999. Vol, 84, p, 420-434.
- [29] Cobb G.P., Sands K., Waters M., Wixson B.G. and Dorward-King E. “Accumulation of heavy metals by vegetables grown in mine wastes”. Environ Toxicol Chem, 2000. 19, 3, 600-607.
- [30] Alloway B. “ Heavy metals in soils, Blackie Academic and Professional ”. 2nd Ed, 1995.
- [31] TOBBI.O. “ Adsorption de certains micropolluants sur la montmorillonite de l'Ouest Algérien sodique et intercalée”. Thèse de doctorat. Université de BADJI MOKHTAR ANNABA. 2014/2015.
- [32] Sparks, D.L. Environmental soil chemistry. Academic Press ,1998. 267 p.
- [33] Eckenfelder.W.W. Gestion des Eaux Usées Urbaines et Industrielles Tec & Doc, Edition ,1982.
- [34] N.Sedira, “ Etude de l’adsorption des métaux lourds sur un charbon actifs issu de noyaux de dattes”, mémoire de magister, université de Souk-Ahras 2013.
- [35] Goudeau.J.C.“ Valorisation énergétique de la biomasse traitements thermiques perspectives et limites”, 2ème Séminaire National sur la chimie Université d’Oran 18-20 recueil des séminaires. Novembre (1985).

- [36] Ararem.F , “synthèse et caractérisation de biopolymères application au piégeage de colorabts” ,mémoire de magister ,université d’Oran ,2010.
- [37] Claude. CARDOT, Les traitements de l’eau (procédés physico-chimiques et biologiques).Ellipses Marketing ,1999. 247P (Technosup). ISBN 2-7298-5981.
- [38] Carmen. MANOLE CREANGĂ, “ Procédé AD-OX d’élimination de polluants organiques non biodégradable par adsorption puis oxydation catalytique”, Doctorat d’état: Génie des Procédés et de l’Environnement. Toulouse.2007. 200p
- [39] Laurette .S. “ Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation Application à la synthèse d’analogues de saponines et de nucléosides”. Thèse de doctorat ; université de Limoge, (2004).
- [40] El Azzouzi M., “Persistance, mobilité et photodégradation de l’imazapyr dans le sol et l’eau”, Thèse d’état. (1999).
- [41] Rachidi M. H. “ Etude de l’adsorption de l’Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques”. Mémoire de CEA. (1994).
- [42] Desjardins R. “ Le traitement des eaux” 2^{ème} édition revue. Édition de l’école polytechnique de Montréal , (1990).
- [43] El Madani M., “Contribution à l’étude de l’adsorption de l’imazethapyr et de la photodégradation catalysée de l’imazethapyr et du diuron”, Thèse d’état (2004).
- [44]Mekaoui M. “Etude de l’adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l’herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l’eau”. Thèse d’état. (2001).
- [45] CREANGĂ.C. “ Procédé AD-OX d’élimination de polluants organiques non biodégradables par adsorption puis oxydation catalytique”. Thèse de doctorat, Institut de Toulouse. 2007
- [46] Degremonts Memoto-Technique de l’eau Lavoisier et documentation ,1989
- [47] C.E Chittour, Physicochimie des surfaces, “ L’adsorption gaz-solide et liquide-solide”, p.415-17.

[48] C. ASTIER, "Adsorption des éléments traces métalliques par les écorces forestières, un coproduit de la filière bois. Optimisation des propriétés par modifications induites par voies chimique et biologique". Thèse de doctorat. Université de Limoges, 2010.

[49] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Pure & Appl. Chem.*, 57,4, 603-619, 1985.

[50] O. ALLAH DIN, "Élimination (par adsorption sur la brique activée) de polluants métalliques dans les eaux de la République Centrafricaine et les pays en voie de développement. Aspects texturaux, physico-chimiques (électro)cinétiques et thermodynamiques". Thèse de doctorat. Université-LILLE1. 2014

[51] Abdelhamid. MELLAH, Salah. CHEGROUCHE, "The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite", 1997, *Water Research* 31,621-629pp

[52] G. DERAFA, "Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques". Mémoire de magister. Université de FERHAT ABBASSETIF1. 2014

[53] SRIVASTAVA V.C., M.M. SWAMY, D. MALLI, B.PRASAD et I.M. MISHRA (2006). "Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids Surfaces A: Physicochem*". *Eng. Asp.*, 272, 89-104.

[54] HO Y.S., G. MCKAY (1999). "Pseudo-second order model for sorption processes". *Proc. Biochem.*, 34, 451-465.

[55] Vicent Rocher "synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique", thèse de doctorat de l'université PIERRE et MARIE CURIE, Paris, France, 2008.

[56] Diane JOUNNEAU « les phycocolloïdes » 2007.

[57] L. Payet, F. Ponton ; P. Agenly, J. Colinart ; L. Grrossirod, payet et al ; "Rhéologie caractérisation rhéologique de la gélification de l'alginate et de chitosane : effet de la température" Vol.2, 2002. 46-51

[58] Torres M R, Sousa A P A, Filho E A T S, Melo D F, Feitosa J P A, de Paula R C M and Lima M G S 2007 *Carbohydr. Res.* **342** 2067-74

- [59] Sharma .A and Gupta .M N 2002 *Carbohydr. Polym.* **48** 391-5
- [60] Delpech.J.P , Figueres.M.A ,Meri.N, “ Technique du moulage Alginate et Bandes Plâtrées” ,Editions Eyrolles,Paris Aout 2000.16.23.15.17
- [61] G.T. GRANT, E. R. MORRIS, D. A. REES, J. C. SMITH, D. THOM, “ Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model ”, 1973, FEBS Letter, 32, 195- 198.
- [62] SMIDSRØD.O, HAUG.A.“ Dependence upon the gel-sol state of the ion-exchange properties of alginates”, 1972, Acta Chem Scand, 26, 5, 2063-74.
- [63] Hammache Yasmina, “ Synthèse et Caractérisation d’un Composite à base de Zéolithe-alginate « Application dans la Récupération des Ions Uranyles à partir des Effluents Aqueuse » ”, mémoire de master, université de Boumerdes, 2016.
- [64] “ Effets sur la santé des fibres de substitution à l'amiante”. Expertise collective. INSERM : Paris ; 1999. ,S. Binet, S. Malard, M. Ricaud, A. Romero-Hariot, B. Savary. Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES, sur le site web de l'INRS : www.inrs.fr/fichetox
- [65] Berlioz S . “ Etude de l’estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant. Application aux matériaux nano composites” , thèse doctorat de l'université JOSEPH FOURIER, Sciences des Polymères, 2008.
- [66] LMK Kroon-Batenburg, B Bouma, J Kroon, *Macromol.*, (1996), 29, 5695-5699
- [67] SBIAI.A.“ Matériaux composites à matrice époxyde chargée par des fibres de palmier dattier : effet de l’oxydation au tempo sur les fibres” . Thèse de doctorat. Ecole doctorale Matériaux de Lyon. 2011
- [68] Oboh. I. O and Aluyor E. O. *African Journal of Agricultural Research.* August 2009;4 (8):684-688.
- [69] Ichetaonye.F.I, Madufor.I.C, Yibowei.M.E, Ichetaonye1.D.N.“ Physico-Mechanical Properties of Luffa aegyptiaca Fiber Reinforced Polymer Matrix Composite” ,2015, 5, 110-117.

[70] Chen, J.-P., et 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.

[71] Zampieri, A., Mabande, G. T. P., Selvam, T., Schwieger, W., Rudolph, A., Hermann, R., Sieber, H., et Greil, P. (2006). “ Biotemplating of *Luffa cylindrica* sponges to self-supporting hierarchical zeolite macrostructures for bio-inspired structured catalytic reactors” . *Materials Science and Engineering: C* 26, 130-135.

[72] 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.

[73] Valcineide O.A. Tanobea, Thais H.D. Sydenstrickera,1, Marilda Munarob, Sandro C. Amicoa, . “ A comprehensive characterization of chemically treated Brazilian sponge-gourds (*Luffa cylindrica*) ” . *Polymer Testing* 24 (2005) 474–482, 29 December 2004, Federal University of Parana, Brazil, page 478.

[74]. Muthumani.P et al. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. October – December 2010;1(4):11-22.

[75] Jyoti, P.D. and Mishra, S.C. (2012) “ Processing and Properties of Natural Fiber-Reinforced Polymer Composite” . *Journal of Materials*, 10, Article ID: 297213

[76] Myrtha, K., Holia, O. and Anung, S. (2007) “ Physical and Mechanical Properties of Natural Fibers Filled Polypropylene Composites and Its Recycle” . *Journal of Biological Sciences*, 7, 393-396.

[77] Seghairi.N, Mimeche.L, Debabeche.M et Hamzaoui.M. “Elimination du cuivre présent dans les eaux usées industrielles sur un filtre plante de Tamarix” . *Courrier du Savoir- N°15*, Mars 2013, p.53-57.

[78] A.D. Surendhar, S.Sakthivel, S.Yasar Arafat et K. Kumaraguru. “Adsorption of chromium using low cost adsorbent and kinetic modelling” . *Journal of chemical and pharmaceutical sciences*, december 2014, Special Issue 4.

[79] BLAIS.J.F, Dufresne.S et Mercier.G .“ État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels”. Rev. Sci. Eau.,1999, Vol. 12(4), p. 689-713.

[80] Romero-Gonzalez.M.E, Williams.C.J et Gardiner.P.H.E. “ Study of the Mechanisms of Cadmium Biosorption by Dealginated Seaweed Waste”. Environ. Sci. Technol., 2001, Vol. 35, p. 3025– 3030.

[81] Crist.R.H, MartinR.J, Crist.D.R. “ Interaction of metal ions with acid sites of biosorbents peat moss and vaucheria and model substances alginic and humic acids”. Environ. Sci. Technol., 1999, Vol. 33, p. 2252– 2256.

[82] Rodier.L.l'analyse de l'eau ,9^e édition, Dunod, (2009), Par

[83] Demien KUSS, “gestion intégrée de rejets d'assainissement : applicabilité de la mesure de pollution par spectrophotométrie UV visible et des techniques d'identification de système”, these de université de Strasbourg, 2010.

[84] Y'kbal Kojuncu, Joz'ica Majda Bundalevska, U" mit Ay, Katarina C ˇ undeva , Trajč'e Stafilov, and Goksel Akcin ; “Atomic Absorption Spectrometry Determination of Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, and Tl Traces in Seawater Following Flotation Separation” ; SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY ; Vol. 39, No. 11, pp. 2751–2765, 2004.

[85] G. Crini , N. Morin J.-C. Rouland , L. Janus, M. Morcellet, S. Bertini ; “Adsorption de béta-naphthol sur des gels de e cyclodextrine–carboxyméthylcellulose réticulés” , European Polymer Journal 38 (2002) 1095–1103.

[86] M. Ozacar et I. Ayhan Sengil. “Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust”. Bioresource Technology, 2005, Vol.96, p. 791–795.

[87] Iqbal1.M & Edyvean.R.J.G, “Alginate coated loofa sponge discs for the removal of cadmium from aqueous solutions”, Biotechnology Letters 26: 165–169, 2004.

[88] Shamsudin.R, Hanisom .A and Kamari.A , “ Application of Kenaf Bast Fiber to Adsorb Cu(II), Pb(II) and Zn(II) in Aqueous Solution: Single- and Multi-metal Systems”, International Journal of Environmental Science and Development, 2016, Vol.7.

