

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

En Génie des Procédés

Option : Génie de l'environnement

Thème

Etude de l'élimination des ions de plomb par utilisation de la cellulose microcristalline modifiée.

Etudiants

M^{lle} MOUALFI Roza

M^{lle} ZIANE Lylia

Membres du jury

Mr A.KACHBI

Président

M^{me} O.SENHADJI

Promotrice

M^{me} N. ALIOUANE

Examinatrice

M^{elle} K.ANNERAKDIM

Examinatrice

Promotion 2016-2017

Remerciements

Nous avons le plaisir d'exprimer nos remerciements à tous ceux qui nous ont accompagnés au cours de la réalisation de ce mémoire.

En premier lieu, nous tenons à exprimer nos remerciements et reconnaissances, les plus distingués, envers notre promotrice Mme SENHADJI qui a accepté d'encadrer notre travail et nous a apporté de précieux conseils pour la réalisation de ce mémoire.

Nos remerciements s'adressent aussi aux membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail.

Nos remerciements vont aussi à tout le personnel du laboratoire (LPMTSR) Université de Bejaia surtout Mesdames BENAMOR, MOKHTARI et RABHI.

Enfin nous remercions toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à notre formation et à la réalisation de ce mémoire, et dont les noms ne figurent pas dans ce document.

Que toutes ces personnes trouvent ici l'expression de notre profonde estime et gratitude

Dédicaces

*Je dédie ce travail à mon cher père qui a toujours été près de moi,
pour m'écouter et me soutenir,*

*Ma chère mère qui n'a jamais épargné un effort pour m'aider et
m'encourager.*

*Veillez trouver en ce travail la consolation et le témoin de la patience
et de l'amour ;*

*Mon frère Kouceila , ma sœur Lisa, son mari ainsi que mon neveu
amir*

*Mon mari Massi qui m'a accordé un soutien tout au long de mes
études*

Ainsi qu'à tous mes amies

Lylia ZIANE

Dédicaces

*A ma chère mère ma raison d'être, ma raison de vivre, la lanterne
qui éclaire mon chemin.*

*A mon cher père en signe d'amour, de reconnaissance et de gratitude
pour tous les soutiens et les sacrifices dont il a fait preuve à mon égard.*

*A mon cher frère et mes chères sœurs aucun mot, ni aucun signe ne
pourront décrire votre implication dans mon épanouissement.*

A mon bien aimé Rafik, pour son soutien et son encouragement

*A ma grand-mère, qui nous a quittés, mais que jamais je
n'oublierai !*

Elle restera toujours présente dans mon cœur

A tous ceux qui me sont chers

Je dédie ce travail

Mouaffi Roza

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Norme de rejet d'effluent en Algérie.....	4
Tableau I.2 : Application des celluloses microcristallines.....	22
Tableau II.1 : Quelques propriétés des réactifs chimiques à utiliser.....	27
Tableau III.1 : Rendements de l'adsorption des ions Pb(II) de la CMC.....	34
Tableau III.2 : Rendements de l'adsorption des ions Pb(II) de la CMC modifiée.....	35
Tableau III.3 : Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich relatifs à l'adsorption des ions Pb(II) sur la CMC modifiée.....	40

Liste des figures

Figure I.1 : principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide liquide	7
Figure I.2 : classification des isotherme d'adsorption.....	8
Figure I.3 : mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain solide.....	13
Figure I.4 : structure chimique de la cellulose.....	14
Figure I.5 : Homopolymère de cellulose avec hydrogène intra- et inter-chaînes.....	14
Figure I.6 : Structure de la cellulose dans la paroi cellulaire des plantes.....	15
Figure I.7 : Schéma de la paroi des cellules de cellulose et de l'organisation des microfibrilles.....	15
Figure I.8 : Principaux monosaccharides constitutifs des hémicelluloses.....	16
Figure I.9 : Structure et interconnexions des polymères majoritaires dans la paroi de cellules végétales.....	17
Figure I.10 : Structure d'une lignine.....	17
Figure I.11 : Modifications chimiques les plus rencontrées en relation avec la structure du polymère.....	20
Figure I.12 : Structure de la cellulose microcristalline.....	21
Figure II.1 : Balance analytique OHAUS.....	23
Figure II.2 : Plaque d'agitation.....	24
Figure II.3 : Ph mètre.....	24
Figure II.4 : Spectrophomètre d'Adsorption Atomique (SAA).....	25
Figure II.5 : Spectrophotomètre IRTF.....	25
Figure II.6 : Spectroscometre à Plasma à Couplage Inductif (ICP).....	26
Figure II.7 : Pompe à vide.....	26
Figure III.1 : Courbe d'étalonnage de Pb(II).....	31
Figure III.2 : Courbe d'étalonnage de Cd(II).....	32

Figure III.3 : Evolution du rendement de fixation des ions Pb(II) et Cd(II) en fonction de masse avec de la cellulose naturelle.....	33
Figure III.4 : Evolution, en fonction du temps, de la concentration des ions Pb(II) mis en contact avec la CMC.....	34
Figure III.5 : Evolution en fonction du temps, de la concentration des ions Pb(II) mis en contact avec la CMC modifiée	35
Figure III.6 : Variation du rendement de l'adsorption des ions Pb(II) en fonction de la masse de CMC modifiée	36
Figure III.7 : Variation du rendement de l'adsorption des ions Pb(II) sur la CMC modifiée, donnée en fonction de la concentration de Pb(II) en solution	37
Figure III.8 : Evolution du taux de fixation des ions Pb(II) sur la CMC modifiée donné en fonction du pH de la solution	38
Figure III.9 : Représentation des résultats de l'adsorption des ions Pb(II) sur la CMC selon le modèle de Langmuir (tracé $1/Q_e = f(1/C_e)$)	39
Figure III.10 : Représentation des résultats de l'adsorption des ions Pb(II) sur la CMC selon le modèle de Freundlich (tracé de $\ln Q_e = f(\ln C_e)$)	40
Figure III.11 : Représentation de la cinétique de l'adsorption des ions Pb(II) sur la CMC modifiée selon le modèle du pseudo premier ordre.....	41
Figure III.12 : Représentation de la cinétique de l'adsorption des ions Pb(II) sur la CMC modifiée selon le modèle du pseudo-second ordre.....	41

Résumé :

Ce travail vise la détermination des paramètres influant l'efficacité d'un bio-adsorbant (la cellulose et la cellulose microcristalline) dans l'élimination d'un métal toxique qui est le plomb. Au terme de ce travail, nous pouvons conclure que l'utilisation de la cellulose microcristalline chimiquement modifiée pour éliminer des ions de plomb augure un avenir prometteur. Les résultats obtenus de cette étude ont montré qu'un rendement avoisinant 100 % peut être obtenu dans les conditions optimales définies (temps de contact, pH, concentration en adsorbat et masse d'adsorbant).

Mot clés : Cellulose microcristalline, modification chimique, adsorption, plomb.

Abstract:

This work aims to identify the parameters influencing the effectiveness of the cellulose and the microcrystalline cellulose as bioadsorbents in the elimination of lead in wastewater. The achieved results indicate that the output abatement of the lead ions can reach the 100% at the optimal conditions (time of contact, pH, adsorbate concentration and masses of the adsorbent), therefore we can conclude that the use of microcrystalline cellulose chemically modified to eliminate the lead ions forecasts a promising future.

Keyword: Microcrystalline cellulose, chemicalmodification, adsorption, lead.

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I: Revue bibliographique	3
I.1. Pollution par les métaux lourds.....	3
I.2. Généralités sur les métaux lourds :	3
I.3. Toxicité des métaux lourds	4
I.4. Les normes en vigueur	4
I.5. Le cadmium.....	5
I.6. Le plomb	5
I. 7. Impact du cadmium et du plomb sur l'environnement	6
I.8. Techniques d'élimination des métaux lourds	6
I.9. Adsorption.....	7
I.9.1. Isotherme d'adsorption:	8
I.9.2. Modélisation des isothermes d'adsorption	10
I.10. Cinétiques d'adsorption	11
I.11. Description du mécanisme d'adsorption	12
I.12. Généralité de la cellulose	13
I.12.1. Modification physique / chimique de la cellulose	17
I.12.2. Cellulose microcristalline (CMC)	20
I.12.3. Applications de la cellulose microcristalline.....	21
Chapitre II : Mise en œuvre expérimentale	23
Chapitre III Résultats et discussions	31
III.1. Présentation des courbes d'étalonnage :.....	31
III.2. Etude de l'adsorption des ions Pb(II) et Cd(II) sur la cellulose naturelle (sciure de bois).....	32
III.3. Etude de l'adsorption des ions Pb(II) et Cd(II) sur la cellulose microcristalline (CMC).....	33
III.3.1 Effet du temps de contact sur l'adsorption du plomb par la cellulose microcristalline	33
III.3.2. Effet du temps de contact sur l'adsorption du plomb par la cellulose microcristalline modifiée	34
III.3.3.Optimisation de la masse de l'adsorbant	36
III.3.4. Optimisation de la concentration en Pb (II)	36
III.3.5. Optimisation du pH	37
III.4. Isothermes d'adsorption	38

III.5. Modélisation cinétique	40
III.5.1. Modèle cinétique de pseudo premier ordre (modèle de Lagergren)	40
III.5.2. Modèle cinétique de pseudo second ordre	41
Conclusion Générale	42

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Pendant de nombreuses années, notre planète n'a cessé d'être considérée comme un réservoir inépuisable de matières premières. Cependant, l'exploitation croissante de ce réservoir l'a transformée en une décharge. En effet, l'activité humaine portant sur l'extraction, la transformation et l'utilisation des matières premières, constitue une source indiscutable de déchets domestiques, industriels et agricoles provoquant un risque fatal pour l'homme et l'environnement. Les changements climatiques, la disparition de certaines espèces végétales ou animales en sont les premiers signes. Ils sont le résultat d'une pollution de plus en plus croissante qui entraîne un déséquilibre dans notre écosystème. Au cours de ces dernières années, la prise de conscience du danger que représente la pollution de notre espace de vie est une réalité et une nécessité qui doit se manifester par une lutte sous toutes ses formes par l'ensemble des acteurs sociaux et industriels.

La pollution concerne tous les compartiments de notre environnement, l'eau, l'air, et le sol. Par ailleurs, la pollution de l'eau a pris la grande part des préoccupations environnementales, du fait que les ressources en eau sont limitées et les volumes des eaux usées générées par les différents secteurs d'activités deviennent de plus en plus importants. Les standards et normes imposés aux industries dont les effluents contenant des métaux lourds sont de plus en plus exigeants. Ceci est essentiellement dû à la progression continue de la production industrielle et au développement des connaissances sur la toxicité des métaux lourds. Les méthodes traditionnelles pour enlever les métaux polluants ont montré leurs limites puisqu'elles sont incapables de réduire la concentration en métaux au niveau demandé ou sont trop dispendieuses.

Afin d'intéresser les diverses industries à utiliser de nouvelles technologies pour l'élimination des métaux lourds dans leurs effluents, la recherche doit s'orienter vers la mise au point de procédés économiquement viables et compétitifs par rapport aux technologies conventionnelles, [1].

L'adsorption est une méthode alternative intéressante aux méthodes physicochimiques conventionnelles telles que la précipitation des hydroxydes ou l'échange d'ions. Aujourd'hui, l'adsorption est devenue un outil utile pour la purification et la séparation de toute substance indésirable. Elle trouve son application dans différentes industries (pétrolière, chimique, pharmaceutique, etc...), et contribue amplement à résoudre des problèmes de pollution et notamment de l'eau. Beaucoup de matériaux adsorbants comme les charbons actifs et les

zéolithes sont utilisés depuis longtemps. Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été entreprises pour développer des alternatives nouvelles de fabrication et d'utilisation d'adsorbants économiques comme les matériaux naturels abondants ou les sous-produits ou les déchets de l'industrie qui exigent peu de transformation.

Dans la littérature, on trouve un certain nombre d'application de matériaux, dans le traitement des eaux, comme la sciure de bois, les céréales, les épis de maïs modifié, pelures de fruits. Ces matériaux sont constitués principalement de cellulose et de lignine, [2].

Le présent travail s'inscrit dans cette thématique et vise la détermination de l'efficacité d'un adsorbant naturel (la cellulose et la cellulose microcristalline) dans l'élimination des métaux lourds toxiques (plomb).

Ce manuscrit comprend, en plus de la présente introduction, trois chapitres et conclusion générale. Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur la pollution par les métaux lourds, le procédé d'adsorption en plus un aperçu théorique sur la cellulose et son utilisation comme adsorbant. Le deuxième chapitre englobe la mise en œuvre expérimentale du processus d'extraction solide-liquide des ions métalliques Pb(II), et dans le dernier nous avons consigné tous les résultats obtenus de cette étude, leurs interprétations et discussions. Dans la conclusion générale sont relatés les principaux résultats de cette étude et les perspectives de ce travail.

Chapitre I

Chapitre I Revue bibliographique

Dans le présent chapitre, nous allons passer en revue trois parties qui sont liées directement à l'étude pratique réalisée dans ce projet de fin de cycle. Nous allons présenter des notions de base sur la pollution par les métaux lourds, puis sur le procédé d'adsorption et nous terminons par des données sur la cellulose et ses applications.

I.1. Pollution par les métaux lourds

La pollution est une dégradation de l'environnement par l'introduction dans l'air, l'eau ou le sol de matières n'étant pas présentes naturellement dans le milieu. Elle entraîne une perturbation de l'écosystème dont les conséquences peuvent aller jusqu'à la migration ou l'extinction de certaines espèces incapables de s'adapter au changement. Elle a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels.

On distingue plusieurs types de pollutions :

- La pollution de l'air, provoquée par des polluants dits atmosphériques : rejet de pots d'échappement, des usines...
- La pollution du sol souvent d'origine industrielle ou agricole : utilisation d'engrais, de pesticides ...
- La pollution de l'eau qui peut résulter de la contamination des eaux usées, des rejets de produits (les produits phytosanitaires, ceux présents dans les engrais, les hydrocarbures...)
- La pollution par type ou agents polluants : pollution industrielle, radioactive, électromagnétique, thermique, lumineuse, spatiale, etc.

Les métaux lourds (mercure, cuivre, cadmium, etc.), ceux-ci sont présents dans l'eau, l'air et le sol, et constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution.

I.2. Généralités sur les métaux lourds :

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5g/cm^3 , [3]. Le terme métaux lourds, « heavy metal », implique aussi une notion de toxicité. Le terme « éléments traces métalliques » est aussi utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ceux-ci sont présent plus souvent dans l'environnement sous forme de trace: Mercure, zinc, arsenic, plomb, cadmium, cuivre, Nickel, cobalt, manganèse. Les métaux

toxiques ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd), [4].

I.3. Toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds est due essentiellement à :

- Ils sont non dégradables au cours du temps ;
- Ils sont toxiques à de très faibles concentrations ;
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques, [5].

Le contrôle des émissions de métaux lourds dans l'environnement doit se référer à une échelle de toxicité.

I.4. Les normes en vigueur

L'industrialisation des pays développés et en voie de développement a multiplié les unités de production, qui rejettent des déchets sous forme solides, liquides ou gazeux souvent nocifs à l'environnement. Cette fin de siècle a été marquée sur le plan politique par l'apparition de mouvements écologiques dans tous les pays industrialisés ; l'influence grandissante de ces mouvements a forcé les gouvernements à se préoccuper de l'environnement. Des lois et des décrets ont été votés concernant la protection de l'environnement, ainsi que l'établissement de normes concernant en particulier les concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels, [5].

Pour l'Algérie, le décret du 10 juillet 1993 a fixé les valeurs limites maximales des paramètres de rejets des installations de déversement industrielles chargés en métaux comme suit (Les valeurs maximales sont fixées pour une température de 30°C et un pH qui doit être compris entre 5.5 et 8.5) Comme représente le tableau I.1.

Tableau I.1 : Normes de rejet d'effluent en Algérie [5]

Métal	Al	Cd	Cr(III)	Cr(IV)	Fe	Mg	Hg	Ni	Pb	Cu	Zn
Conc (mg/l)	5	0.2	0.3	0.1	5	1	0.01	5	1	3	5

I.5. Le cadmium

Le cadmium (symbole Cd) est un élément naturel, de numéro atomique 48, présent dans certains minerais sous forme d'impuretés. Ce métal était inconnu jusqu'au XIX^{ème} siècle jusqu'à ce que ses caractéristiques physico-chimiques soient mises en évidence. Le nom de Cadmium vient du latin *cadmia*, « calamine », ancien nom donné au carbonate de zinc dont le cadmium était extrait aux environs de la ville de Thèbes (fondée par Cadmos) dont la citadelle porte le nom de *Kadmeia*, en français *Cadmée*. Le cadmium est abondamment utilisé dans des applications diffuses pour protéger l'acier contre la corrosion (cadmiage), dans les accumulateurs électriques (« piles » rechargeables) Ni-Cd ou comme stabilisant pour les plastiques et les pigments, [6].

- Toxicité du cadmium

La toxicité du cadmium est connue depuis les années 50. Très toxique sous toutes ses formes (métal, vapeur, sels, composés organiques), le cadmium est l'un des rares éléments n'ayant aucune fonction connue dans le corps humain ou chez l'animal. Il faut éviter son contact avec des aliments. Chez l'Homme, il provoque notamment des problèmes rénaux et l'augmentation de la tension. Les effets toxiques du Cd ne le sont pas seulement pour l'homme, mais aussi pour les végétaux et les animaux, [7].

I.6. Le plomb

Le plomb est l'élément chimique de numéro atomique 82, de symbole Pb. C'est un membre du groupe des cristalloïdes. Le mot et le symbole viennent du latin *plumbum*. C'est un métal gris bleuâtre, blanchissant lentement en s'oxydant, malléable. C'est un contaminant de l'environnement, toxique et écotoxique dès les faibles doses. Les maladies et symptômes qu'il provoque chez l'homme ou l'animal sont regroupés sous le nom de « saturnisme ». Aujourd'hui, il est utilisé dans une proportion de 86 % pour la fabrication de batteries acide-plomb destinées aux véhicules. Il a également déjà été utilisé comme pigment et comme additif antidétonant dans l'essence sous forme de tétraéthylplomb, [8].

- Toxicité

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, [9].

Grâce à sa large utilisation, les humains sont exposés au plomb et ces dérivés quotidiennement par l'ingestion des aliments, de l'eau potable et de l'inhalation. Le plomb

peut endommager les systèmes neurologiques. Le plomb pénètre dans le corps humain, que ce soit par ingestion ou inhalation, diffuse via la circulation sanguine vers des organes où il est stocké (cerveau, cheveux, os...) et par voie cutanée. Il provoque la toxicité aiguë sur les organismes à partir de 0,1mg/l. L'intoxication chronique se caractérise par l'apparition d'une anémie, d'un liseré du au plomb au niveau de la gencive, d'une anorexie, de gastralgie, etc [10].

I. 7. Impact du cadmium et du plomb sur l'environnement

La solubilité du cadmium dans l'eau dépend dans une large mesure de l'acidité de ce milieu. La dissolution du cadmium en suspension ou adsorbé sur les sédiments peut se produire lorsque le pH de l'eau diminue. Les fortes concentrations de cadmium dans l'air sont très élevées des villes très industrialisées, notamment de celles qui ont des usines d'affinage et des fonderies. Les concentrations peuvent y être des centaines de fois supérieures à celles mesurées dans les régions non polluées. La présence de cadmium dans les végétaux peut provenir du dépôt d'aérosols sur les feuilles et autres parties aériennes, et de l'absorption du cadmium du sol par les racines. Les plantes en accumulent des quantités variables par cette voie car leur tolérance à l'égard du cadmium du sol varie selon les espèces. Certains mollusques et crustacés, tels les crabes et les huîtres, peuvent accumuler des concentrations de cadmium extrêmement élevées dans certains tissus, [6].

I.8. Techniques d'élimination des métaux lourds

De nos jours, différentes techniques de traitement des eaux contaminées par les métaux lourds sont à la disposition des industriels. Même si quelques-unes d'entre elles ont déjà fait leur preuve, les difficultés et les inconvénients rencontrés pour chaque technique ont incité à la recherche d'autres techniques plus avantageuses par rapport développement des techniques classiques de traitement des effluents industriels. En effet, les axes actuels de recherche s'orientent principalement vers deux tendances : un procédé de coût très bas et des effluents dont la qualité respecte les normes internationales imposées. Pour cela, les traitements physico-chimiques sont les méthodes les plus répondues industriellement, [11].

Les techniques physico-chimiques de traitements qui sont actuellement les plus utilisées sont : [12]

- La précipitation chimique;
- La coagulation – floculation;

- La filtration membranaire ;
- L'adsorption ;

L'adsorption est notée comme la méthode la plus économique, [13].

La figure I.1 illustre les principales interactions entre un atome (ou une molécule) et un solide.

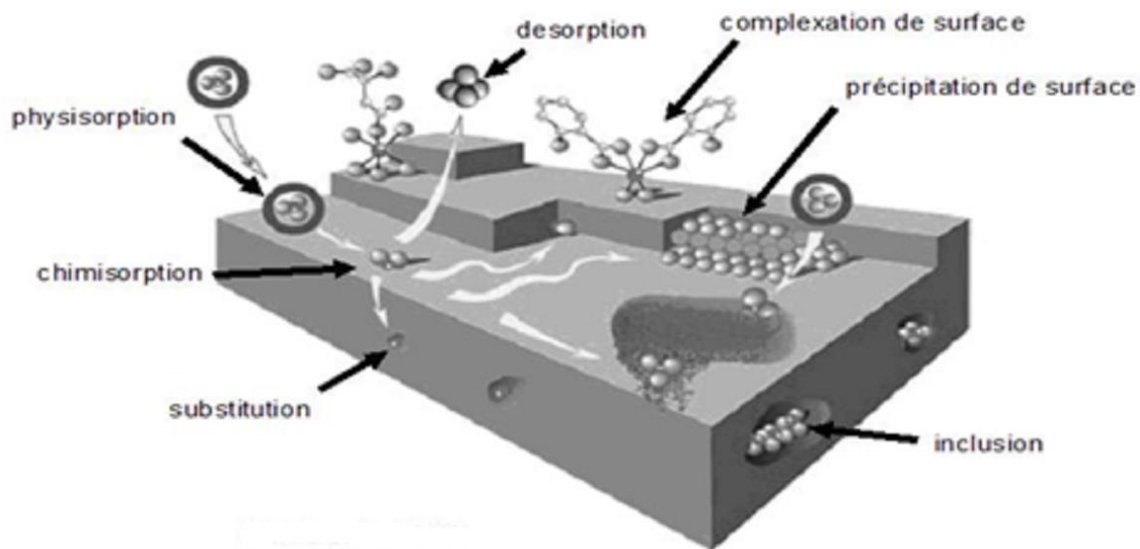


Figure I.1 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide / liquide [13]

I.9. Adsorption

L'adsorption est l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases. Il s'agit d'un phénomène de surface spontané, exothermique, dans lequel l'énergie d'interaction entre deux atomes ou molécules non liés est la somme d'un effet attractif et d'un effet répulsif. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption. On appelle généralement "adsorbat" la molécule retenue à la surface du solide et "adsorbant" le solide sur lequel l'adsorption a lieu. L'adsorption est un processus spontané qui entraîne le passage du système (adsorbat-adsorbant) à un état plus stable, [14].

On distingue deux types d'adsorption qui sont le plus souvent mis en jeu simultanément

➤ Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique ou adsorption de van der Waals est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celle de la substance adsorbée. Ce phénomène contrôlé par la diffusion des molécules atteint son

équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion de l'adsorbat dans ses structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de l'adsorbant, [15].

➤ **Adsorption chimique (chimisorption)**

L'adsorption chimique ou chimisorption est l'adsorption met en jeu des énergies de liaison importantes. Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et lente. L'adsorption chimique est uniquement monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. L'énergie d'adsorption chimique est supérieure à $80\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, [16,17].

I.9.1. Isotherme d'adsorption:

La connaissance des isothermes d'adsorption des corps purs permet de déterminer la quantité de produit adsorbé tout comme la sélectivité d'un solide vis-à-vis des composés du mélange. 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 I.2) suivant la classification proposée par Brunauer, [18].

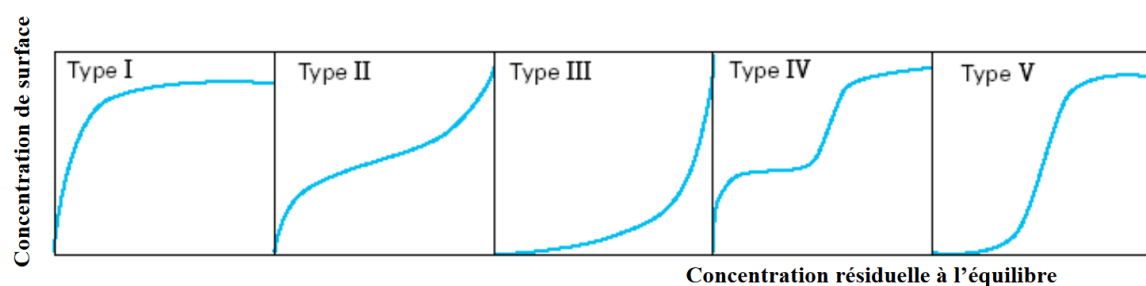


Figure I.2 : Classification des isothermes d'adsorption [18]

- Isotherme de type I : adsorption favorable sur des solides microporeux. La quantité adsorbée est importante même pour de faibles concentrations de polluant.

- Isothermes de type II et III : elles sont généralement observées pour des adsorbants ayant une large gamme de tailles de pores. Pour chaque système, il y a une progression continue avec la création de multicouches d'adsorption. Elle est due à une condensation capillaire dans les mésopores.
- Isothermes de type IV et V : dans ces cas, l'adsorption est dite défavorable puisqu'il faut une forte concentration de composé en phase liquide pour avoir des quantités adsorbées importantes.

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant Q_e ou X/m et la concentration de soluté en solution C_e .

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

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation: [19]

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} = \frac{X}{m} \quad (\text{I.1})$$

Où :

C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L)

C_e : concentration de soluté à l'équilibre (mg/L)

Q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g)

X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg); $X = (C_0 - C_e) \cdot V$

m : masse d'adsorbant (g)

V : volume de la solution (L)

I.9.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

I.9.2.1. Isotherme 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. Il s'agit dans ce cas d'une simple application de la loi d'action de masse conduisant à la constante thermodynamique d'équilibre K^0 qui est le rapport $\frac{|\text{complexes}|_{\text{éq.}}}{|\text{Sites libres}|_{\text{éq.}} \cdot |\text{Soluté}|_{\text{éq.}}}$.

En remplaçant les activités par des concentrations et K^0 par K_L , l'équation devient :

$$K_L = q_e / C_e \cdot (q_m - q_e) \quad (I.2)$$

$$q_e / q_m = \theta = k_L C_e / (1 + k_L \cdot C_e) \quad (I.3)$$

Avec K_L la constante d'équilibre de Langmuir et θ le taux de recouvrement de la surface.

Quand q_e et q_m (capacité maximale adsorbé par unité de masse d'adsorbant) sont exprimées en mg.g^{-1} et C_e en mg.L^{-1} , la constante K_L est exprimé en L.mg^{-1} . Il faut noter que K_L est souvent appelée b ou encore L et que certains auteurs ont défini le rapport R_L suivant :

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0) \quad (I.4)$$

R_L est une grandeur sans unité qui indique si l'adsorption est d'autant plus favorable quand R_L tend vers zéro ($R_L \rightarrow 0$) et d'autant plus défavorable quand R_L tend vers un ($R_L \rightarrow 1$), [20].

I.9.2.2. Isotherme de FREUNDLICH

Le modèle d'isotherme de Freundlich (Freundlich, 1906) décrit l'équilibre d'adsorption des solutés sur des surfaces hétérogènes de solide contrairement à LANGMUIR. Ce modèle permet de supposer l'existence de plusieurs types de sites d'adsorption à la surface

hétérogène du support solide et que l'adsorption des solutés peut se faire en multicouches. Le modèle est décrit par l'équation suivante :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{I.5})$$

Où K_F et n sont des constantes de Freundlich liés respectivement à la capacité d'adsorption et à l'intensité d'adsorption de l'adsorbant. L'équation peut être linéarisée en prenant l'expression logarithmique :

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \text{Log } C_e \quad (\text{I.6})$$

K_F est une constante relative à la capacité d'adsorption. Comme C_e est souvent exprimé en mg.L^{-1} et q_e en mg.g^{-1} , l'unité de K_F est $\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$. La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0.1 < n < 0.5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante n est très souvent remplacé par $1/n$ ou facteur d'hétérogénéité, [20].

I.10. Cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et adsorbat. L'étude cinétique du processus 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), [21].

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée q à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e , [22].

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

I.10.1. Modèle du cinétique pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

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

$$dq_t / dt = k_1 (q_e - q_t) \quad (I.7)$$

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

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (I.8)$$

I.10.2. Modèle du cinétique pseudo deuxième ordre

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$dq_t / dt = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (I.9)$$

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

$$t / q_t = 1 / (k_2 q_e^2) + (1 / q_e^2) t \quad (I.10)$$

I.11. Description du mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des 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 :

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.

Diffusion interne: les particules de fluide pénètrent dans les pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.

Diffusion de surface: elle correspond à la fixation des molécules à la surface des pores.

Le mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide est donné par la figure I.3, [17].

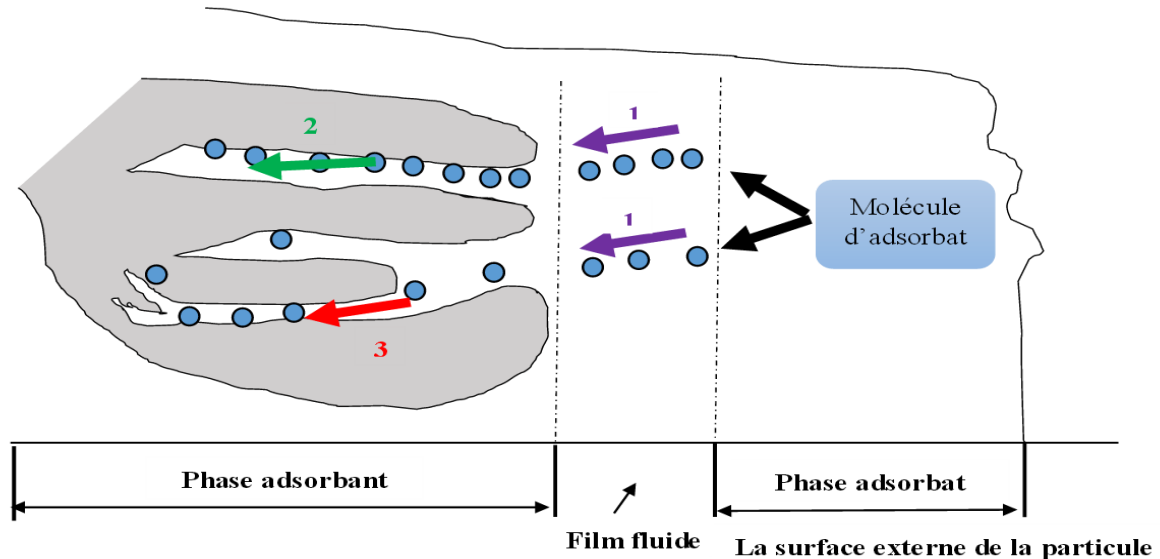


Figure I.3 : Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain solide. 1-diffusion externe; 2-diffusion interne (dans les pores); 3-migration en surface [17]

I.12. Généralité de la cellulose :

La cellulose est le polymère d'origine naturelle le plus abondant et aussi le plus intéressant technologiquement. Les fibres cellulosiques proviennent habituellement du bois, soit des feuillus soit des résineux (conifères) mais ce sont également des fibres de tiges et feuilles comme les pailles de céréales, les cannes ou les roseaux , des fibres prélibériennes comme le lin, le chanvre ou le kénaf , des fibres de feuilles comme l'abaca ou le sisal ou les fibres de graines comme le coton ou les noix de coco, [23].

La cellulose représente le constituant majeur des polysaccharides de la paroi végétale. Elle est formée de résidus de D-glucose liés par des liaisons β -1,4-glycosidiques constituant un polymère linéaire de plus de 10 000 unités de glucose de formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Ce polymère est insoluble dans l'eau. Le rôle principal de la cellulose est d'assurer la rigidité de la paroi végétale, [20]. La structure de la cellulose est représentée en Figure I.4.

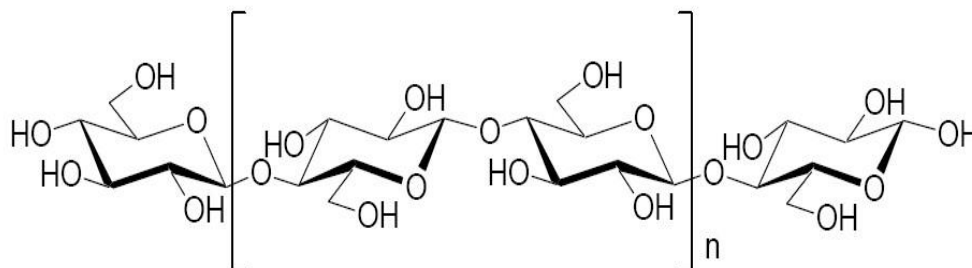


Figure I.4 : Structure chimique de la cellulose [25]

Les chaînes de cellulose sont linéarisées grâce à la présence de liaisons hydrogène intramoléculaires qui rigidifient la structure. L'existence de liaisons hydrogènes intermoléculaires donne au final un arrangement linéaire de chaînes de cellulose qui forme les microfibrilles de cellulose (Figure I.5), [26].

Cette structure supramoléculaire des matériaux initiaux avec les différentes liaisons intra et intermoléculaires en plus du degré de cristallinité (qui contrôle la diffusion des réactifs) vont déterminer l'accessibilité des réactifs et aussi la réactivité des différents OH. Il n'y a qu'en passant par une complète déstructuration de la cellulose par dissolution et rupture de tous les ponts hydrogène qu'on peut obtenir une modification chimique homogène, c'est-à-dire régulière le long des chaînes de glucanes, [23].

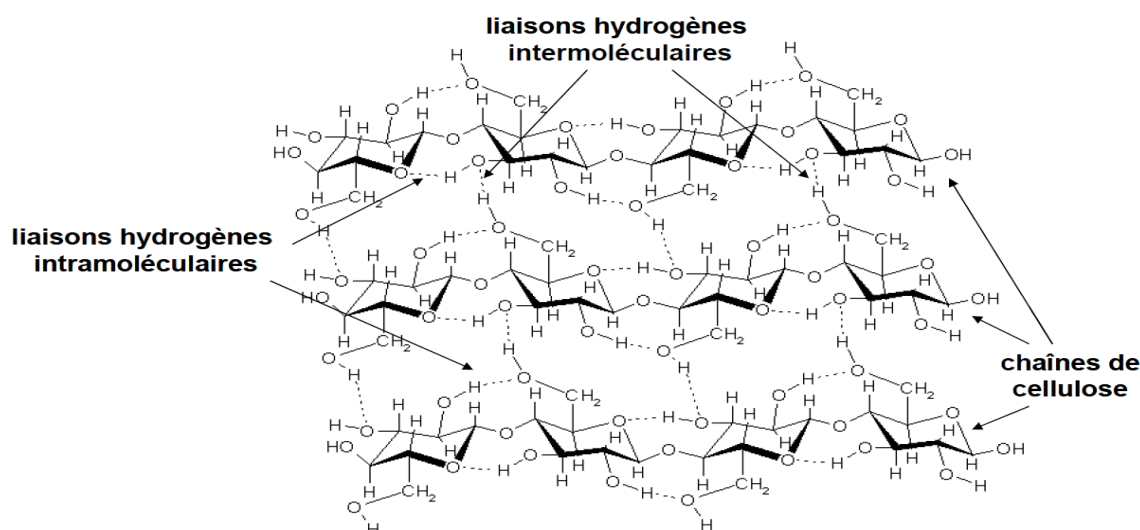


Figure I.5 : Homopolymères de cellulose avec liaisons hydrogènes intra et inter-chaînes [26]

Plusieurs molécules de cellulose se regroupent en paquets et l'on obtient des structures appelées «micelles». Les micelles vont se grouper de façon parallèle et sont liées

transversalement par des liaisons hydrogène pour former les « microfibrilles » de quelques microns de diamètre (figure I.6), [27].

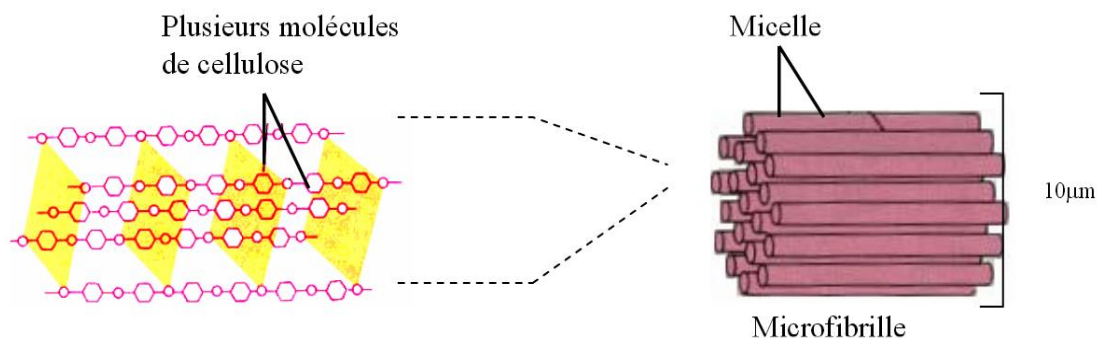


Figure I.6 : structure de la cellulose dans la paroi cellulaire des plantes. Plusieurs molécules de cellulose forment des micelles regroupées en microfibrilles [27]

La microfibrille de cellulose est l'élément de base de la fibre de cellulose, formée durant la biosynthèse. Les chaînes de poly, β (1,4), D glucosyl s'agrègent pour former une fibrille, qui correspond à un assemblage de molécules stabilisées latéralement par des liaisons hydrogène intermoléculaires comme cela est montré sur la Figure I.7, [28].

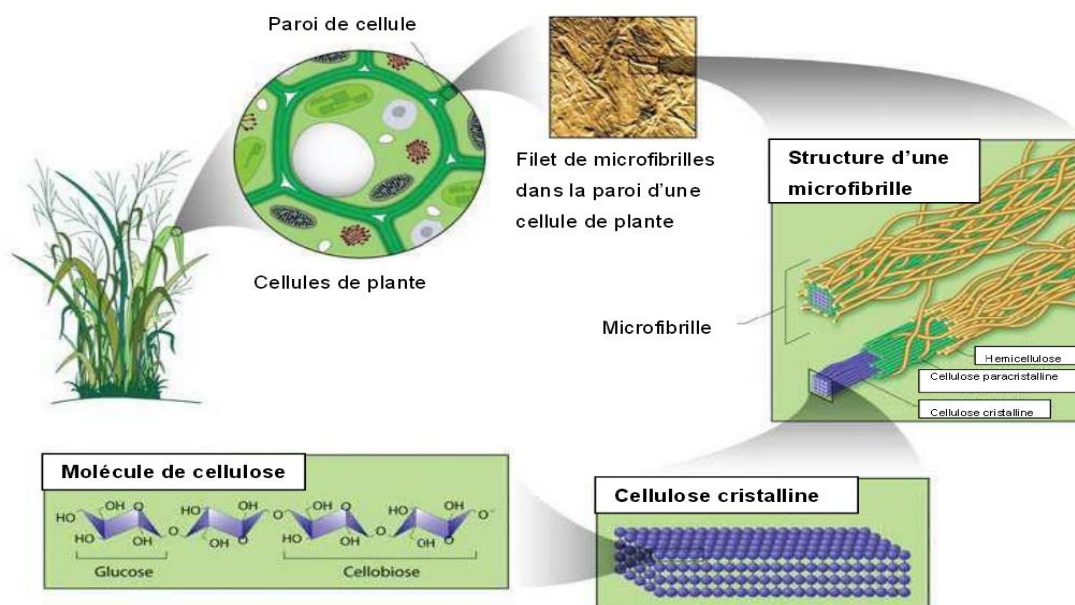


Figure I.7 : Schéma de la paroi des cellules de cellulose et de l'organisation des microfibrilles [28]

Hémicelluloses :

Les hémicelluloses sont des polysaccharides proches de la cellulose, formés de squelettes de monosaccharides reliés entre eux par des liaisons éther β -1-4-glycosidiques. Contrairement à la cellulose, les hémicelluloses sont à la fois composés de pentoses et d'hexoses. Il s'agit de polymères ramifiés, substitués par d'autres monosaccharides, des groupements acétyles, des acides uroniques ou encore des groupements phénoliques. Ces substituants donnent aux polymères d'hémicellulose un caractère amorphe. Les principaux monosaccharides constitutifs des hémicelluloses sont représentés en Figure I.8, [29].

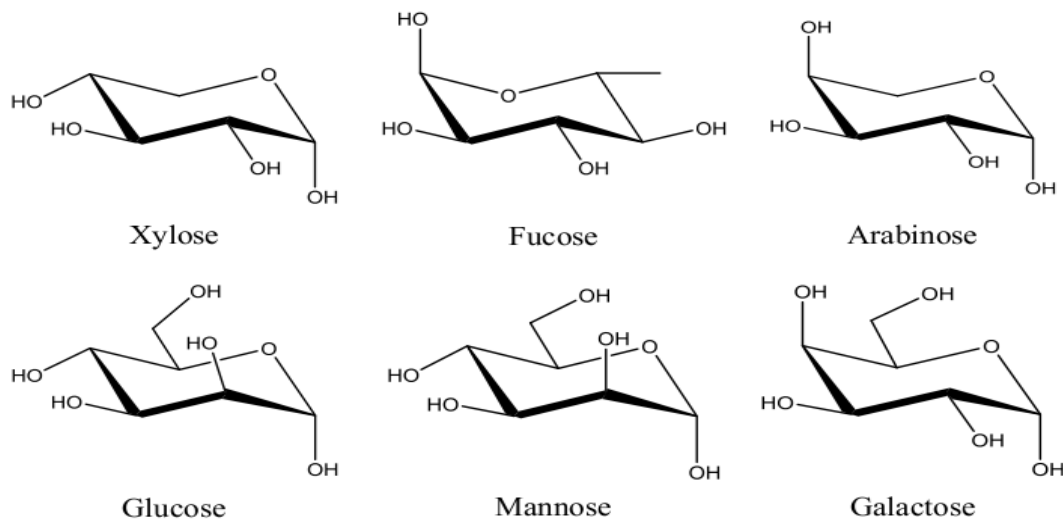


Figure I.8 : Principaux monosaccharides constitutifs des hémicelluloses [29]

Les pectines :

Les substances pectiques sont présentes dans des proportions variées dans la plupart des végétaux supérieurs (environ 1% dans le bois) et jouent le rôle de ciment intercellulaire. Elles contribuent à la cohésion des tissus végétaux. Sur le plan structural, les pectines sont des polysaccharides dont le squelette linéaire est principalement constitué d'un enchaînement d'unités d'acide galacturonique liées entre elles par des liaisons α (1-4).

L'hémicellulose est liée à la cellulose par des liaisons hydrogène situées à la surface des microfibrilles. Les pectines et l'hémicellulose sont liées de façon croisée, ce qui conduit à un réseau sur la paroi des cellules végétales (figure I.9), [27].

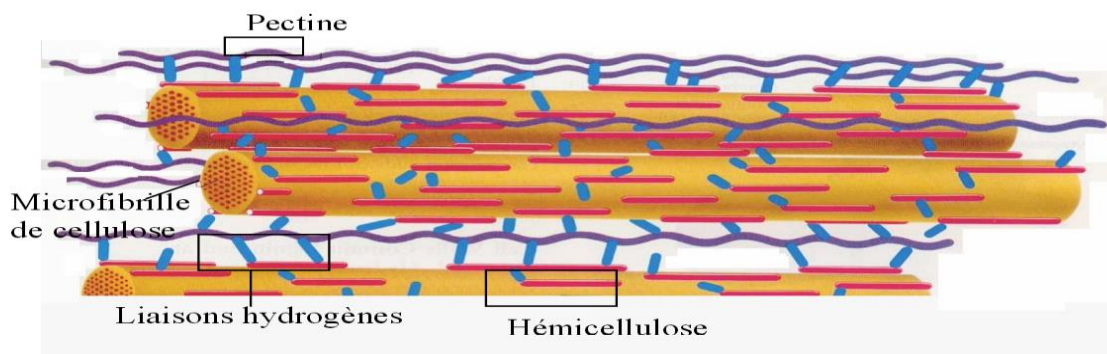


Figure I.9: Structure et interconnexions des polymères majoritaires dans la paroi de cellules végétales [25]

La lignine

C'est un polymère tridimensionnel, amorphe et de nature phénolique, qui assure la rigidité de la paroi cellulaire. (Figure I.10), [30].

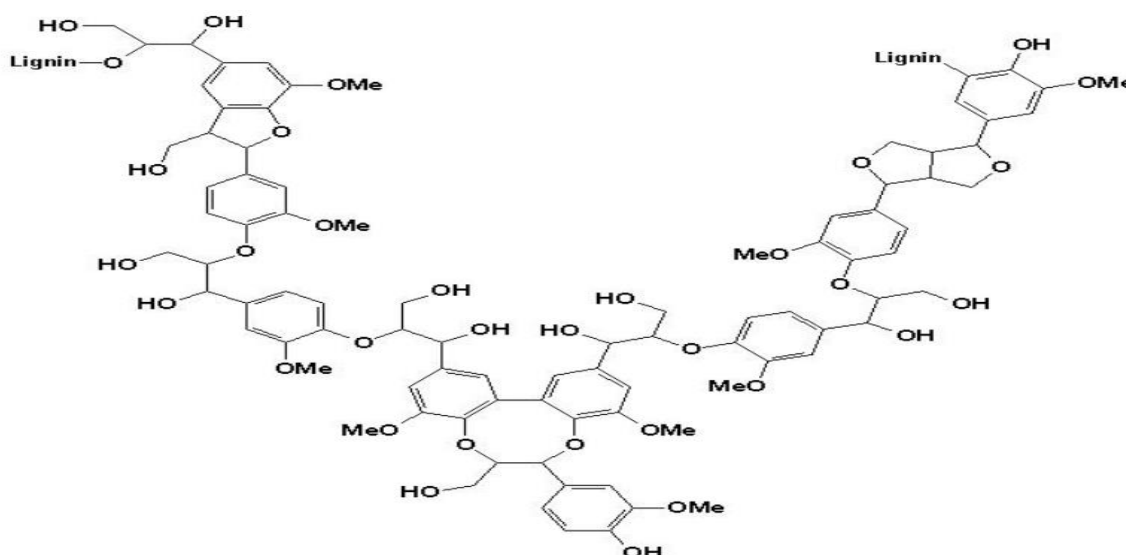


Figure I.10 : Structure d'une lignine [31]

I.12.1. Modification physique / chimique de la cellulose :

En raison de la libération de substances et en vue d'améliorer les capacités d'adsorption des supports biologiques, plusieurs travaux ont examiné les possibilités de modification de leurs propriétés. Dans la plupart des cas, les traitements appliqués ont souvent entraîné une amélioration de la tenue mécanique, parallèlement à une augmentation de la capacité d'adsorption et une diminution de la fraction soluble. Dans certains cas, la

stabilisation des supports biologiques passe par une modification substantielle de leurs propriétés physico-chimiques.

La réticulation d'un biosorbant consiste en une transformation de ses chaînes de biopolymère en polymère tridimensionnel par la création de liaisons transversales intermoléculaires. Beaucoup de travaux assez récents relatifs à la modification des biosorbants ont recouru à la réticulation en milieu acide.

Par ailleurs, d'autres traitements chimiques consistent à mettre les biosorbants en contact avec des solutions acides et/ou basiques. Selon le matériau, ces traitements peuvent soit libérer certains sites d'adsorption, préalablement obstrués par des cations échangeables se trouvant au niveau de la surface utile soit favoriser l'élimination, la création ou le renforcement de certaines fonctions de surface. D'autres travaux sont focalisés sur la modification de la force mécanique, la capacité d'adsorption et la sélectivité des biosorbants au moyen de traitements chimiques.

La cellulose non modifiée a une basse capacité d'adsorption de métaux lourds. Cependant une modification chimique peut être utilisée pour altérer certaines de ses propriétés telles que le caractère hydrophile ou hydrophobe, l'élasticité, les possibilités d'échange d'ions, la capacité de rétention de l'eau et la résistance thermique. Ce processus de modification peut être basé sur l'estérification, l'éthérification, l'halogénéation et l'oxydation, [22].

Les modifications de cellulose les plus fréquemment rencontrées sont l'estérification et l'éthérification des groupements hydroxyles de la cellulose. De nombreux dérivés cellulosiques hydrosolubles ou solubles dans des solvants organiques sont préparés par ces méthodes chimiques de modification. Il existe cependant d'autres types de transformation, tels que la déoxyhalogénéation et l'oxydation.

Les différents types de modification de la cellulose sont répertoriés sur la (figure I.11). Ces différentes réactions peuvent être classées en deux catégories, selon les modifications apportées au polymère : [22]

- modifications du squelette lui-même (oxydation de la liaison glycol, oxydation de la fonction alcool primaire), modifications des groupements hydroxyles. Ce traitement a pour objectif d'activer les sites fonctionnels d'adsorption ainsi, que l'accroissement de la capacité de fixation du matériau vis à vis des adsorbats à éliminer. En fonction du type de traitement, ces actions peuvent être conjuguées.

a. Traitement préalable à la transformation

- **Activation de la cellulose :** L'activation de la cellulose correspond à un traitement du polymère préalable à sa dissolution ou à sa modification. Le plus classique consiste en l'immersion du polymère pendant une minute dans une solution acide suivie d'une filtration et du séchage du résidu à 40°C. Une cellulose partiellement hydrolysée. Dans ce cas, l'acide va aussi permettre un gonflement des fibres de cellulose par rupture des liaisons hydrogène.
- **Dissolution de cellulose :** Les procédés et méthodes de modifications de polymères nécessitent le plus souvent leur fusion ou leur dissolution. Dans le cas de la cellulose, le phénomène de fusion n'a pas lieu car elle se décompose avant de fondre. Il peut donc être nécessaire de la dissoudre.

b. Modification de la sciure bois

La capacité de la sciure de bois à fixer des adsorbats tels que des polluants, peut être grandement améliorée en lui faisant subir un traitement chimique afin d'activer les sites fonctionnels d'adsorption. Après avoir été lavée, plusieurs fois, à l'eau chaude à 60 °C et séchée à l'étuve à 80°C pendant 24 heures, afin d'éliminer les particules hydrosolubles qui adhèrent à la surface. La modification du bois peut être faite à l'aide des produits chimiques comme les acides H_2SO_4 ou H_3PO_4 ou encore par des enzymes. Les techniques de modification du bois varient d'une étude à une autre, de même que le comportement du bois varie d'une espèce à une autre, [32].

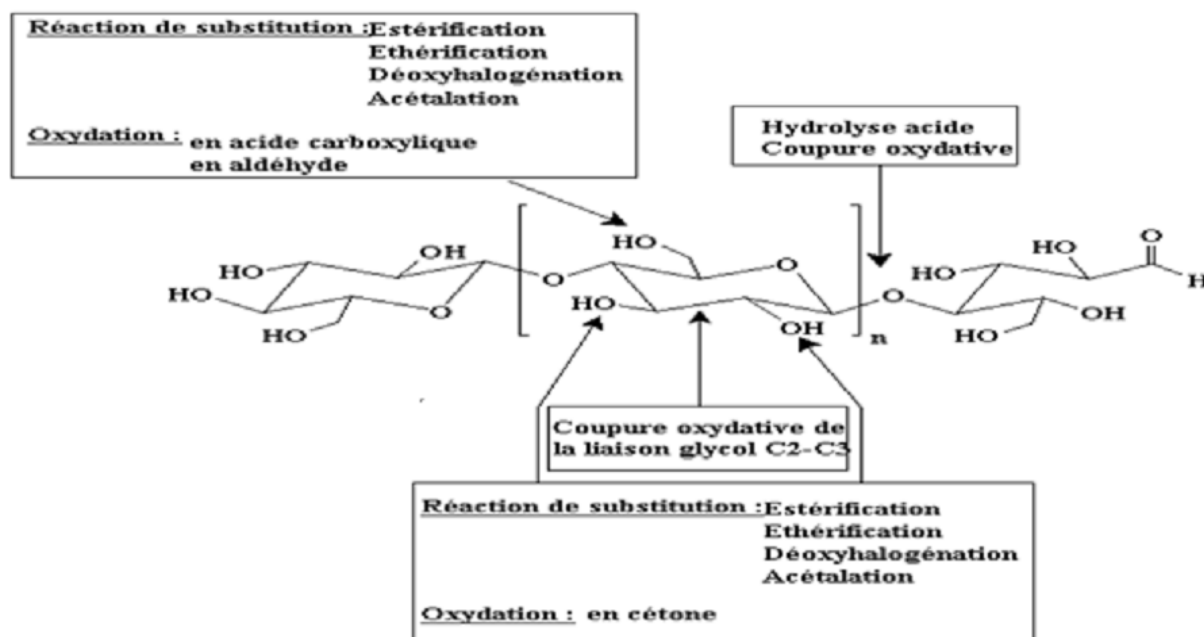


Figure I.11: Modifications chimiques les plus rencontrées en relation avec la structure du polymère [33]

De nombreux chercheurs ont travaillé sur l'élaboration de surfaces modèles de cellulose.

I.12.2. Cellulose microcristalline (CMC) :

La principale source de cellulose microcristalline est la fibre végétale. La cellulose y est présente comme composante de la paroi cellulaire, sous forme de faisceaux de microfibrilles. Une partie de ces microfibrilles est composée de cellulose amorphe, alors qu'une seconde partie est constituée de cellulose cristalline. Les autres composants principaux de la paroi cellulaire sont l'hémicellulose et la lignine. La cellulose microcristalline est donc isolée à partir des fibres végétales, d'abord en la séparant de la lignine et de l'hémicellulose, puis en la purifiant par hydrolyse acide de manière à éliminer la partie de cellulose amorphe, [34].

La structure de la cellulose microcristalline est représentée en figure I.12.

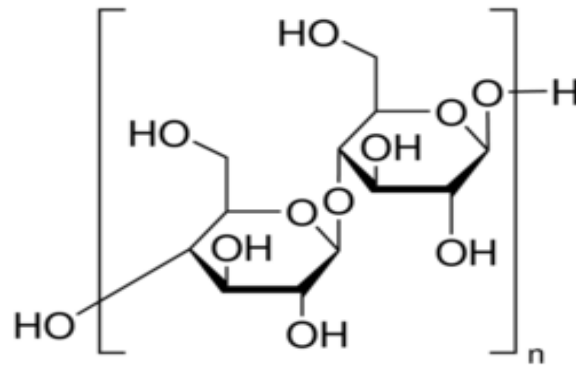


Figure I.12 : Structure de la cellulose microcristalline [35]

La structure cristalline de la cellulose naturelle se nomme la cellulose I. Celle-ci vient en deux polymorphes différents, soient les formes $I\alpha$ et $I\beta$. Bien que la cellulose fut découverte il y près de 2 siècles, sa structure cristalline exacte demeurait un mystère. Ce n'est qu'en 2002, qu'un groupe de chercheurs a réussi à obtenir les coordonnées cristallographiques de ce matériau par synchrotron à rayon x. La structure $I\alpha$ est généralement trouvée dans des algues ou certaines bactéries tandis que $I\beta$ est la forme prédominante dans le bois, [35].

➤ Procédé d'obtention

La cellulose microcristalline est issue d'un prétraitement chimique contrôlé qui détruit les liaisons moléculaires dans les zones amorphes. Il s'agit d'une dégradation complète catalysée par les acides (par exemple HCl, H₂SO₄, 110°C, 15 min) des régions amorphes de la cellulose native ou de la cellulose régénérée jusqu'à un degré de polymérisation limite. Il faut aussi appliquer une énergie mécanique appropriée pour assurer la dispersion d'une quantité suffisante de cristallites dans la phase aqueuse. De cette façon, on obtient des gels colloïdaux de cellulose microcristalline stables, [23].

I.12.3. Applications de la cellulose microcristalline

Le Tableau I.2 résume des principales applications des celluloses microcristallines et le rôle qu'elles jouent sur les propriétés et performances du produit final, [23].

Tableau I.2 : Applications des celluloses microcristallines [23]

Application	Fonction de la CMC
compress	Liant inerte, diluant, désintégrant, lubrifiant, additif pour l'enrobage sucré
Suspensions	Agent de suspension, stabilisant, agent épaississant
Émulsions	Emulsifiant, stabilisant
Chromatographie	Chromatographie de colonne et d'échange ionique ; chromatographie en couche mince ou sur plaque
Dérivés	Contrôle de la grandeur de particule des dérivés
Céramiques	Durcissement des vernis
Alimentation	Matière de remplissage non nutritive pour la réduction de la valeur calorique
Cosmétiques	Rétention de principes volatils
Peintures	Contrôle de l'écoulement et la viscosité

Chapitre II

Chapitre II : Mise en œuvre expérimentale

Ce travail a été effectué au niveau du laboratoire des Procédés Membranaires et des techniques de séparation et de récupération (LPMTSR) à l'université de Bejaia.

Dans ce chapitre, nous présentons la mise en œuvre expérimentale de notre étude nous communiquons les outils utilisés, à savoir :

- Appareillage
- Les produits chimiques
- Les méthodes employées pour la préparation et caractérisation des matériaux utilisés.
- les techniques de caractérisations utilisées pour l'identification et le suivi des modifications des matériaux et celles utilisées pour l'analyse et le suivi des opérations d'extraction liquide-solide

II.1. Appareillage :

- a. Balance analytique de marque OHAUS et de précision de 0,1mg (Voir figure II.1)



Figure II-1 : Balance analytique OHAUS

- b. Une plaque d'agitation magnétique multipostes (Variomag tel system) (Voir figure II.2)



Figure II- 2 : Plaque d'agitation

- c. pH mètre : de marque HANNA (pH211) (figure II.3)



Figure II-3: pH mètre

d. Spectrophomètre d'adsorption atomique de marque THERMO SCIENTIFIQUE (ice3000 séries) (Figure II.4)



Figure II- 4 : Spectrophomètre d'Adsorption Atomique (SAA)

e. Spectrophotomètre Infrarouge à transformée de fourier (IRTF) de marque : IRAFFINITY-1 (Figure II.5)



Figure II-5: Spectrophotomètre IRTF

f. Spectroscopie à plasma à couplage inductif (ICP) THERMO SCIENTIFIQUE (Figure II.6)



Figure II-6 : Spectroscopie à Plasma à Couplage Inductif (ICP)

g. Pompe à vide de marque ILMVAC GmbH (Figure II.7)



Figure II-7 : Pompe à vide

h. Etuve réglable (T=50°C et 120°C) de marque MEMMERT

II.2. Réactifs chimiques:

Les réactifs chimiques utilisés dans cette étude sont donnés ci-après

TABLEAU II.1 : Quelques propriétés des réactifs chimiques à utilisés

Réactif	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Formule chimique	Fournisseurs
Acide citrique mono hydraté	210	99.5	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	JANSSEN chimica
Acide nitrique	63	52.5	HNO_3	PROLABO
Hydroxyde de sodium	40	99	$NaOH$	MERCK
Nitrate de plomb	331.21	99.5	$Pb(NO_3)_2$	FLUKA Chimica
Nitrate de cadmium	308.47	99	$Cd(NO_3)_2$	Friedel-de Haën

- Cellulose microcristalline : poudre blanche ayant la formule chimique indiquée en page 22
- Cellulose naturelle (sciure de bois) : poudre de couleur jaunâtre de formule chimique indiquée en page 14

II.3. Protocole expérimentale :

Toutes les expériences, ont été réalisées en batch on mettant en contact une masse m de l'adsorbant (cellulose microcristalline ou naturelle) (selon les paramètres d'étude) avec 100ml d'une solution de $Pb(NO_3)_2$ ou $Cd(NO_3)_2$ de concentration initiale C_i (ppm).

Le mélange est alors soumis à une agitation magnétique à une vitesse régulière de 350tr/mn. Sur une période de 24h, nous procédons à des prélèvements d'un volume V de la solution afin de suivre l'évolution cinétique de la concentration en métal (Pb^{2+}).

II.3.1. Préparation des solutions :

- Solution de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$:

Une solution mère de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1000ppm est préparée en dissolvant 0.4 g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ dans 250 ml d'eau pure.

- Solution de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$:

Une solution mère de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ est préparée aussi en dissolvant 0.696 g de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ dans 250 ml d'eau pure.

Des solutions de concentrations variables sont préparées

Préparation des solutions pour l'établissement des courbes d'étalonnage pour l'analyse par SAA :

Des solutions de concentrations allant de 1 à 20 ppm, sont obtenues par dilution de la solution mère de (1g/l) pour établir les courbes d'étalonnage.

II.3.2. Modification de la cellulose:

La modification chimique de la cellulose a été réalisée en maintenant sous agitation pendant 24h ,10g de la cellulose (microcristalline ou naturelle) dans 1000 ml d'acide citrique (1N). La solution obtenue est filtrée sous vide et le filtrat obtenu est séché dans une étuve à une température de 50°C pendant 24h puis à 120°C pendant 12h. Après, lavage la poudre récupérée est séchée à 50°C.

II.4. Méthodes d'Analyses:

II.4.1. La Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA) :

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. C'est l'une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. Elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques (métaux et non-métaux). Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm). Son principe consiste à doser essentiellement les métaux en solution.

Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000 degrés pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites. La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre : $\Delta E = h\nu$ où h est la constante de Planck et ν est la fréquence du photon absorbé. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés. Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann. L'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser. L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer-Lambert $A = \epsilon l c$ tel que :

A : absorbance

ϵ : le coefficient d'absorption molaire en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

l : la largeur de cuve en cm

c : la concentration de la solution en mol/L

S'il y a plusieurs éléments à doser, on réalise cette manipulation pour chaque élément de l'échantillon en se plaçant à une longueur d'onde fixée. Il faut donc à chaque manipulation choisir une source adaptée pour éclairer l'élément que l'on cherche à exciter. Le gaz utilisé est l'acétylène et l'air, [36].

L'appareil utilisé dans ce travail est spectromètre de marque **Thermo scientifique (iCE3000Series)**.

II.4.2. Analyses de spectroscopie Infrarouge (IR) :

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.

Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans les matériaux analysés (information qualitative). L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la

concentration du groupe chimique responsable de l'absorption (informations quantitatives), [37].

L'appareil utilisé est de marque : **IRAFFINITY-1 SHIMADZU**

II.4.3. Spectrophotométrie d'émission par plasma(ICP)

- **Définition :**

Est une technique qui s'est progressivement implantée et imposée dans les différents laboratoires d'analyse de contrôle industriel ou de recherche.

- **Principe :**

Un générateur haute fréquence est utilisé pour chauffer un courant d'argon et former un plasma (gaz ionisé) par l'intermédiaire d'une bobine d'induction. La température atteinte est de l'ordre de 7000 à 8000°K. L'échantillon introduit dans le plasma est réduit à l'état d'atomes indépendants et d'ions. Ces atomes, excités par le plasma, réémettent l'énergie qu'ils ont acquise sous la forme d'un rayonnement électromagnétique (lumière). Le spectre global est composé d'un certain nombre de raies de longueurs d'onde qui sont caractéristiques chacune d'un élément particulier. La lumière émise entre ensuite dans le spectromètre qui la disperse en séparant les différentes raies d'émission présentes dans le rayonnement. Un nombre approprié de photomultiplicateurs, un par ligne analytique (un par élément à doser), transforme l'énergie lumineuse en courant électrique (pour les appareils simultanés, alors que pour les appareils séquentiels, on utilise un seul détecteur devant lequel on fait défiler le spectre). L'intensité des raies émises par l'échantillon étant proportionnelle à la concentration des éléments qu'il contient, cela permet donc d'en faire une analyse quantitative. Le courant de chaque photo tube est intégré puis digitalisé. Les informations sont alors introduites dans un ordinateur pour stockage et diffusion ultérieure, après calcul des résultats [38].

Chapitre III

Chapitre III Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous présentons en premier lieu, les résultats relatifs à l'étude des effets de quelques paramètres physico-chimiques sur l'extraction du plomb et du cadmium par des matériaux (cellulose microcristalline, sciure de bois) suivis de la détermination des isothermes d'adsorption ainsi que leurs modélisations.

III.1. Présentation des courbes d'étalonnage :

La technique d'analyse quantitative par spectroscopie d'absorption atomique de flamme (SAAF) est utilisée pour la détermination de la concentration des ions de plomb et cadmium en solution. La méthode est basée sur l'application de la loi de Beer-Lambert et par établissement d'une courbe d'étalonnage. Les résultats obtenus sont présentés sur la (figure III.1 et figure III.2). Le domaine de linéarité est vérifié dans l'intervalle de concentration allant de 0 à 16 ppm pour le plomb et de 0 à 20 ppm pour le cadmium.

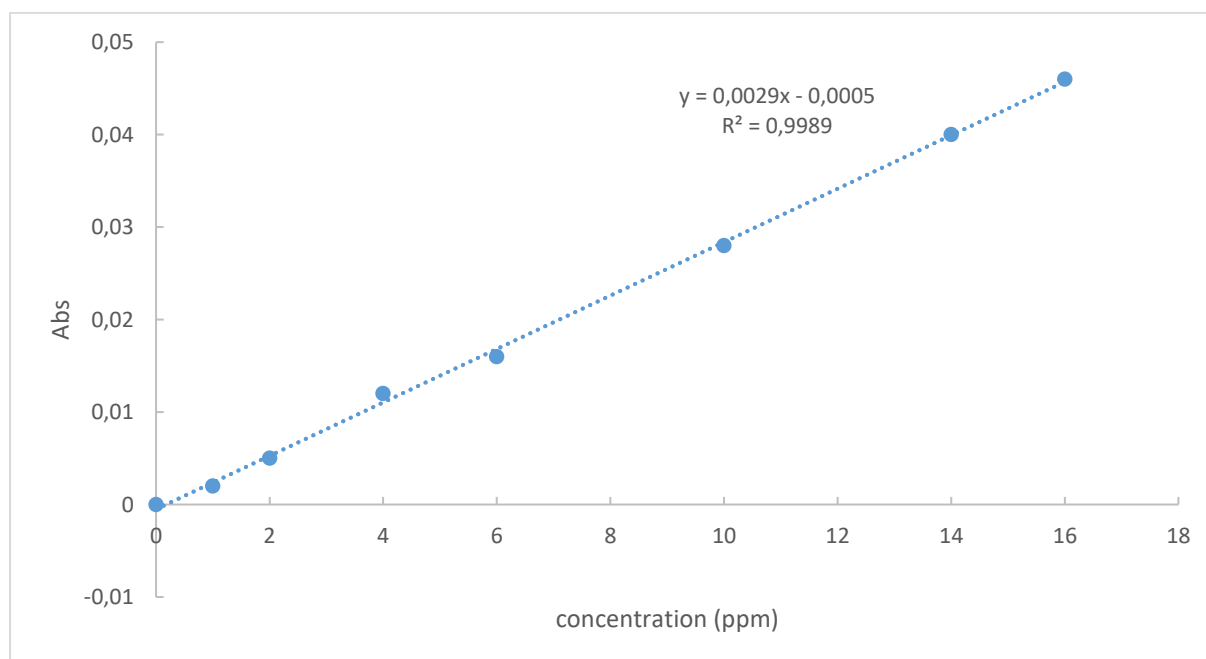


Figure III.1. Courbe d'étalonnage de Pb(II)

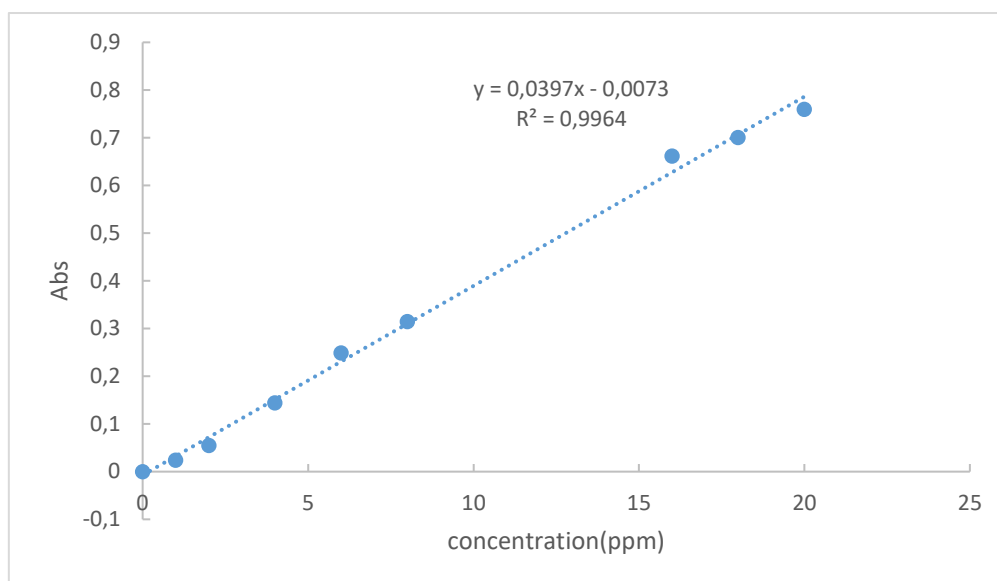


Figure III-2 Courbe d'étalonnage de Cd(II)

III.2. Etude de l'adsorption des ions Pb(II) et Cd(II) sur la cellulose naturelle (sciure de bois)

La sciure de bois utilisée dans ce travail a été récupérée d'une menuiserie, broyée et tamisée à 100 μ m. La poudre ainsi obtenue est lavée plusieurs fois avec de l'eau chaude, puis filtrée et séchée à 50°C pendant 24h.

Une masse de l'adsorbant (sciure de bois) variant de 0.025g à 0.15g est ajoutée à une solution aqueuse contenant les sels de Cd(NO₃)₂ et de Pb(NO₃)₂ à une concentration de 30ppm chacun. Après un temps d'agitation de 60min, la solution est filtrée et la concentration en ions métalliques est déterminée.

Les résultats obtenus sont représentés (figure III-3) sous forme de variation du rendement de fixation des 2 ions sur l'adsorbant, en fonction de la masse de ce dernier.

A partir des courbes obtenues, nous relevons ce qui suit:

1/ le rendement d'adsorption croît en fonction de la masse de l'adsorbant utilisée;

2/ les valeurs des rendements d'adsorption du cadmium qui sont de 5.32% et de 11.13% ainsi que 18.33% pour les masses de 0.025g, 0.005g et 0.075g respectivement sont légèrement plus élevés que celles du plomb pour des quantités d'adsorbant inférieur à 0.075g. Par contre pour des masses supérieures à 0.075g qui sont de 0.1 et 0.15 avec des rendements de 57.07% et de 81.08% l'effet inverse est observé.

3/ les rendements obtenus sont relativement faibles et ne deviennent intéressants qu'à partir d'une masse d'adsorbant de 0.5 g (dans 100 ml de solution), et ont atteints 80% et 52% pour les ions Pb(II) et Cd(II) respectivement.

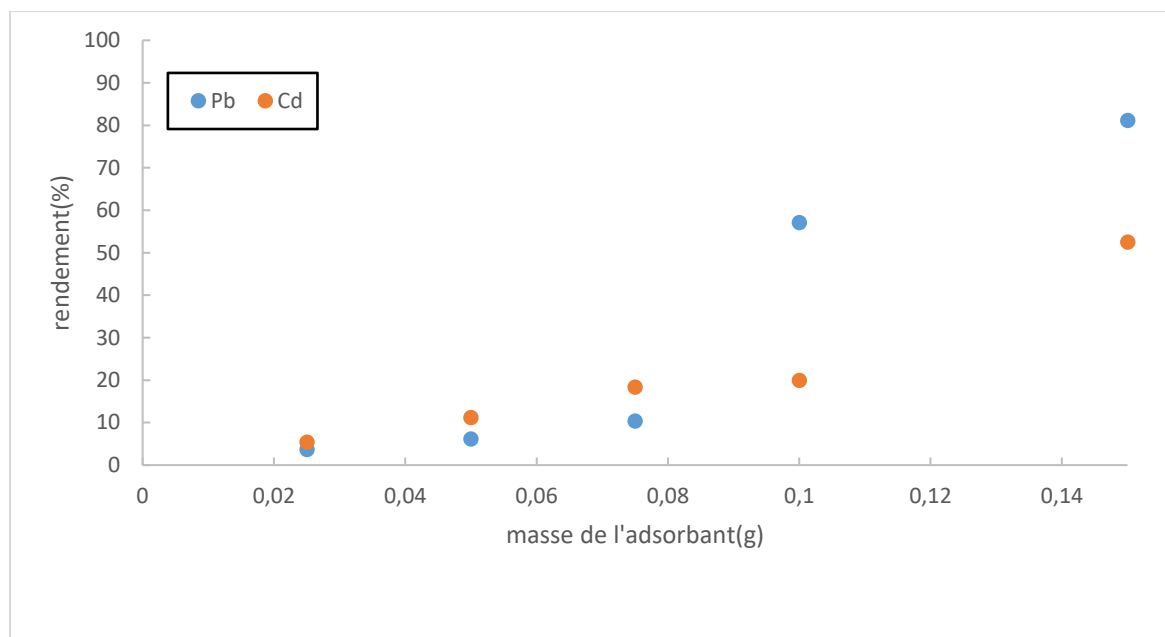


Figure III.3 : Evolution du rendement de fixation des ions Pb(II) et Cd(II) en fonction de la masse avec de la cellulose naturelle

III.3. Etude de l'adsorption des ions Pb(II) et Cd(II) sur la cellulose microcristalline (CMC)

III.3.1 Effet du temps de contact sur l'adsorption du plomb par la cellulose microcristalline :

Afin de définir l'effet du temps de contact entre le plomb (adsorbat) se trouvant en solution et la cellulose microcristalline (adsorbant), sur le rendement de l'adsorption nous avons introduit une masse de 0.5g de cellulose microcristalline dans 100ml d'une solution de $Pb(NO_3)_2$ à une concentration de 50 ppm pendant 150 minutes et les résultats sont représentés dans le tableau III.1. Les ions Pb(II) sont faiblement retenus sur la CMC; un rendement maximal de 28,38% est enregistré pour un temps de contact de 90 min. Cela explique la faible affinité du support cellulosique pour les ions Pb(II).

Tableau III.1. Rendements de l'adsorption des ions Pb(II) de la CMC

Temps (min)	20	30	60	90	120	150
Rendement(%)	12,65	16,35	19,13	28,38	10,78	18,99

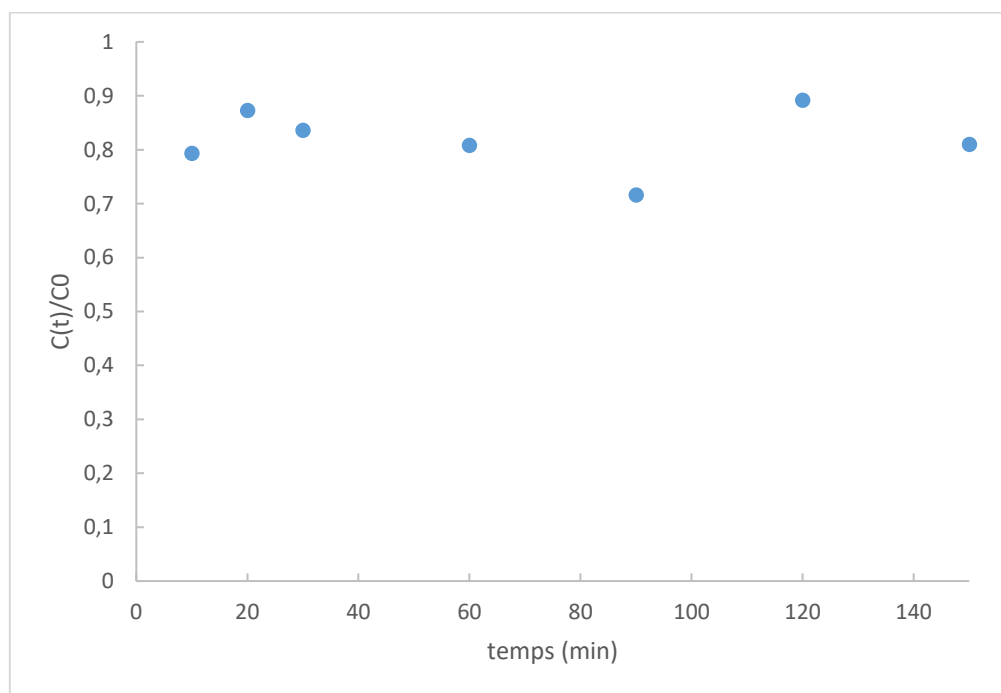


Figure III-4 : Evolution, en fonction du temps, de la concentration des ions Pb(II) mis en contact avec la CMC

Ces résultats indiquent la faible efficacité de ce matériau utilisé pour la rétention des ions de plomb. Nous avons alors procédé à un traitement chimique de cette cellulose afin de rehausser son pouvoir d'adsorption. Le mode opératoire de ce traitement est décrit au chapitre II.

III.3.2. Effet du temps de contact sur l'adsorption du plomb par la cellulose microcristalline modifiée

Afin de définir l'effet du temps de contact optimal de l'opération d'adsorption du Pb(II) sur la CMC modifiée, nous avons procédé de la même manière qu'avec la CMC (comme indiqué au paragraphe III.3.1). Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III.2, et représentés sur la figure III.5.

Nous relevons que le taux d'adsorption augmente rapidement avec l'augmentation de la masse de cellulose microcristalline modifiée. Un rendement de plus de 93% est obtenu pour un temps de contact de 90min. Au-delà de 120min, le rendement baisse légèrement et avoisine 84%.

Quoique le temps optimal relevé soit de 120min, avec un rendement qui correspond à 93.53%, nous avons préféré fixé le temps de contact à 60 minutes pour la suite du travail. Cela est bien justifié par le fait qu'en doublant le temps de contact (en passant de 60 min à 120 min) le gain n'est que d'environ 3%.

Tableau III.2. Rendements de l'adsorption des ions Pb(II) de la CMC modifiée

Temps (min)	10	20	30	45	60	90	120	150	180
Rendement(%)	81,74	85,78	89,49	87,5	90,49	93,13	93,53	84,99	83,99

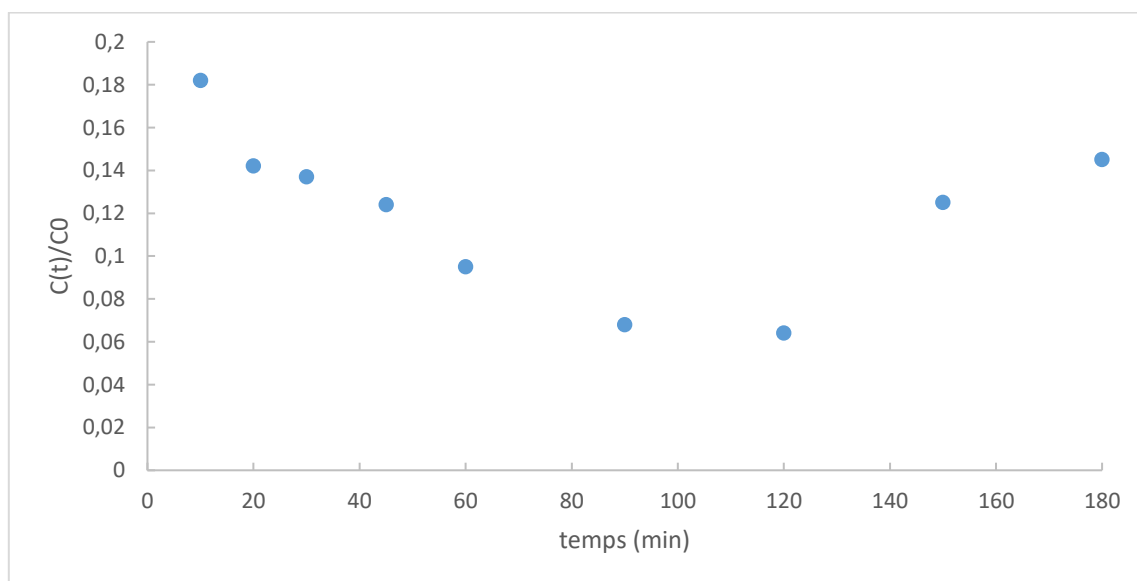


Figure III.5 : Evolution en fonction du temps, de la concentration des ions Pb(II)

mis en contact avec la CMC modifiée

III.3.3. Optimisation de la masse de l'adsorbant

Afin de déterminer la masse optimale de l'adsorbant nous avons procédé avec les conditions opératoires suivantes : une masse donnée de l'adsorbant (dans l'intervalle de 0.025 à 0.15g) est mise en contact avec 100 ml de la solution de $Pb(NO_3)_2$ pour deux concentrations: 70ppm et 50ppm. Après 60 minutes d'agitation la solution est filtrée et la concentration résiduelle en Pb(II) est déterminée. Les résultats de l'étude sont représentés sur la figure III.6. Nous relevons que le rendement d'adsorption est fonction de la masse de la CMC modifiée. Le taux optimal est enregistré pour une masse de 0.15g, pour les deux concentrations expérimentées. Le taux atteint reste presque le même, avec les quantités de 0,1 et 0.15g pour la solution de concentration de 50 ppm en Pb(II), alors que ce taux continu a augmenté légèrement pour la concentration de 70 ppm. Cela peut être attribué à la quantité de Pb(II) restante dans la solution, qui n'a pas encore atteint l'équilibre dans le deuxième cas, avec la masse de 0,1g de CMC.

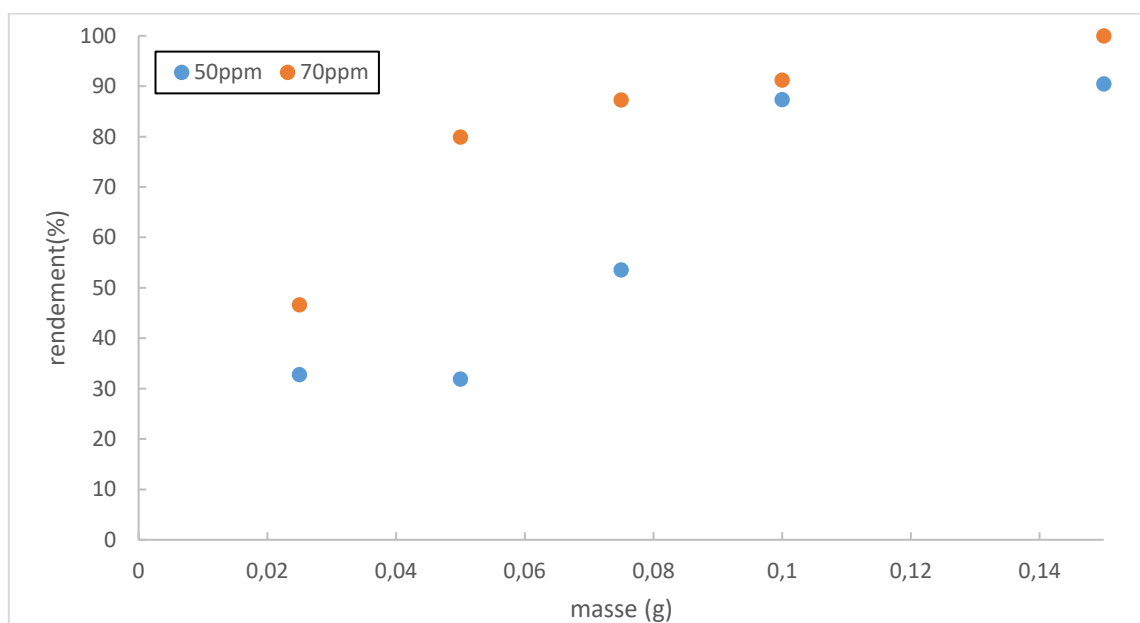


Figure III-6 : Variation du rendement de l'adsorption des ions Pb(II) en fonction de la masse de CMC modifiée

III.3.4. Optimisation de la concentration en Pb (II)

Afin de déterminer la concentration optimale du polluant adsorbé sur la CMC modifiée avec la masse optimisée de 0.1 g, nous avons opéré avec des solutions de $Pb(NO_3)_2$ de

concentration allant de 20 ppm jusqu'à 100 ppm. Les rendements calculés sont représentés en fonction de la concentration en Pb(II), sur la figure III.7.

Notons que le taux de rétention des ions Pb(II) sur l'adsorbant, varie faiblement lorsque la concentration augmente. Un rendement avoisinant 100% est enregistré pour une concentration de 30 ppm, au-delà de cette valeur une diminution du taux est observé et atteint environ 85% pour une concentration de 100 ppm. Cela peut être expliqué par la saturation de l'adsorbant aux valeurs élevées de concentration en ions métalliques.

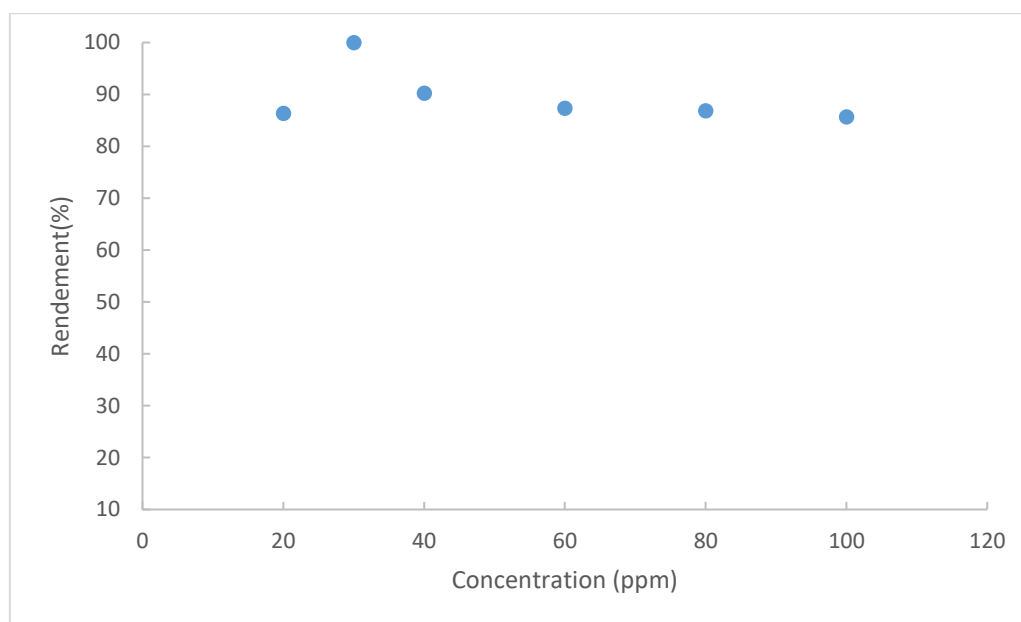


Figure III.7 : Variation du rendement de l'adsorption des ions Pb(II) sur la CMC modifiée, donnée en fonction de la concentration de Pb(II) en solution

III.3.5. Optimisation du pH :

Afin de déterminer la valeur optimale du pH, permettant d'obtenir la meilleure rétention des ions Pb(II) sur la CMC modifiée, nous avons procédé comme précédemment en maintenant la concentration métallique à 50 ppm, la masse de l'adsorbant à 0,1 g et en variant le pH dans l'intervalle allant de 1 à 9 unités de pH.

Les résultats montrés sur la figure III.8 indiquent que le pH a un effet très significatif sur l'efficacité de l'adsorption des ions Pb(II) sur la CMC modifiée. En effet, l'augmentation de la valeur du pH de 1 à 7,25 induit un accroissement du rendement d'adsorption de 8% à environ 90%. Au-delà de la valeur 7,25, l'efficacité de l'opération reste presque la même (R% = 89% pour pH = 9).

Nous pouvons déduire que les pH neutre et basique sont plus favorables pour cette opération. Cela peut être lié à la charge de surface de CMC modifiée, qui contient de nombreux groupement OH, qui sont disponibles à fixer des protons H^+ aux pH acides, pour donner des groupements OH_2^+ qui sont défavorables pour la fixation des ions Pb^{2+} , portant le même type de charge (il y aura une répulsion).

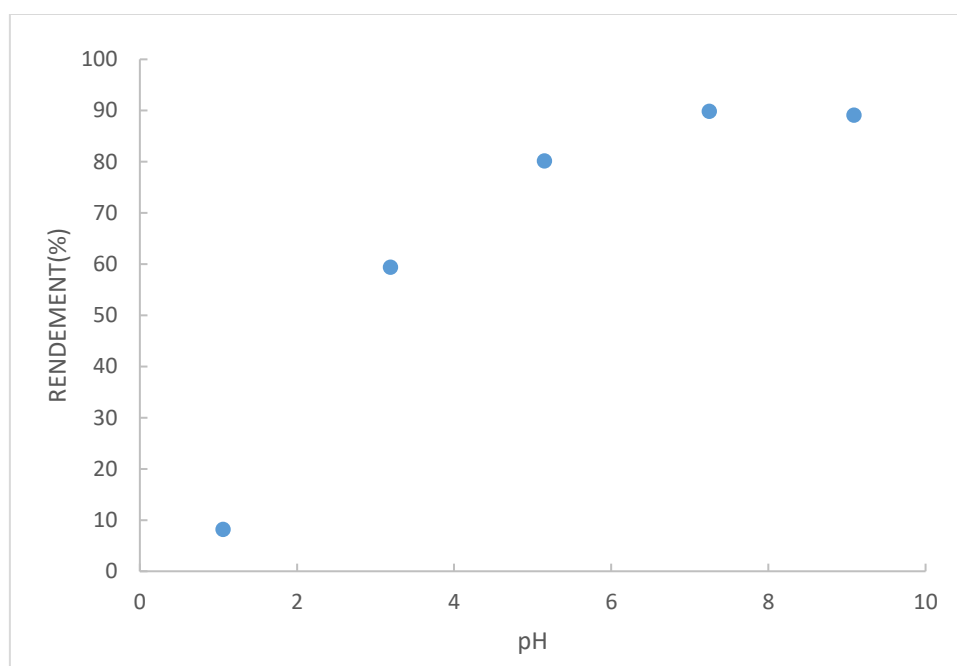


Figure III.8 : Evolution du taux de fixation des ions $Pb(II)$ sur la CMC modifiée

Donné en fonction du pH de la solution

III.4. Isothermes d'adsorption :

De nombreuses modélisations sont développées dans la littérature pour décrire l'adsorption d'un soluté sur un adsorbant, cependant les modèles à deux paramètres de Freundlich et Langmuir restent les plus répondus.

Dans ce travail, nous avons opté pour ces 2 modèles pour examiner leur applicabilité sur nos résultats.

Les tracés (formes linéarisées) sont donnés dans les figures III.9 et III.10. Les constantes relatives aux deux modèles sont consignées dans le tableau III.3.

Les coefficients de corrélation obtenus nous permettent de dire que les deux isothermes (L et F) modélisent bien nos résultats. Cela indique que l'adsorption a lieu en monocouche sans interactions entre les molécules d'adsorbat (ions Pb(II)). La capacité maximale adsorbée est donnée par Q_m et est égale à 136.98 mg/g représente une bonne capacité pour un tel matériau comparés à d'autres matériaux comme les échangeurs ioniques.

Le paramètre n ($n=0.9$) de l'isotherme de Freundlich confirme une adsorption considérée moyenne de l'adsorbat (Pb (II)) sur l'adsorbant (CMC).

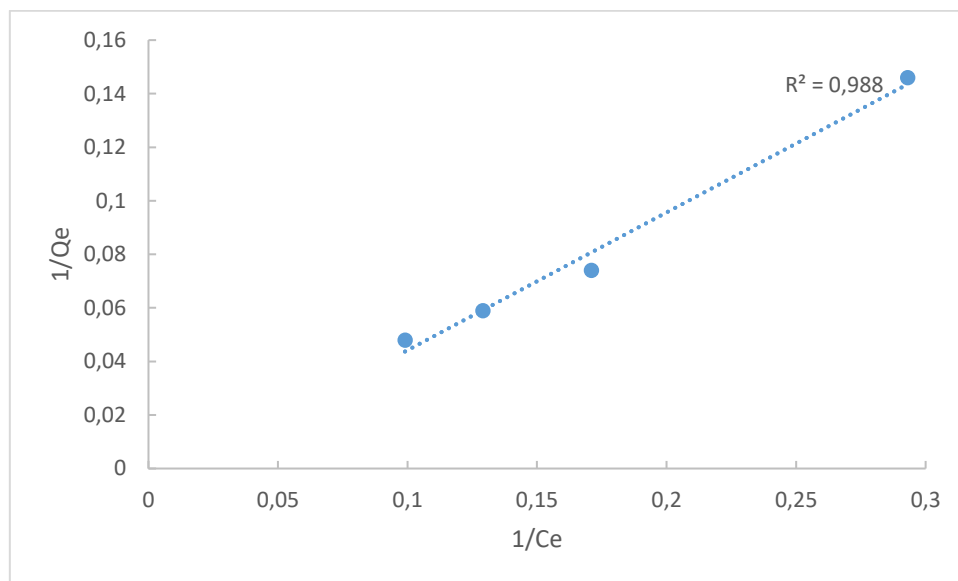


Figure III.9 : Représentation des résultats de l'adsorption des ions Pb(II) sur la CMC selon le modèle de Langmuir (tracé $1/Q_e = f(1/C_e)$)

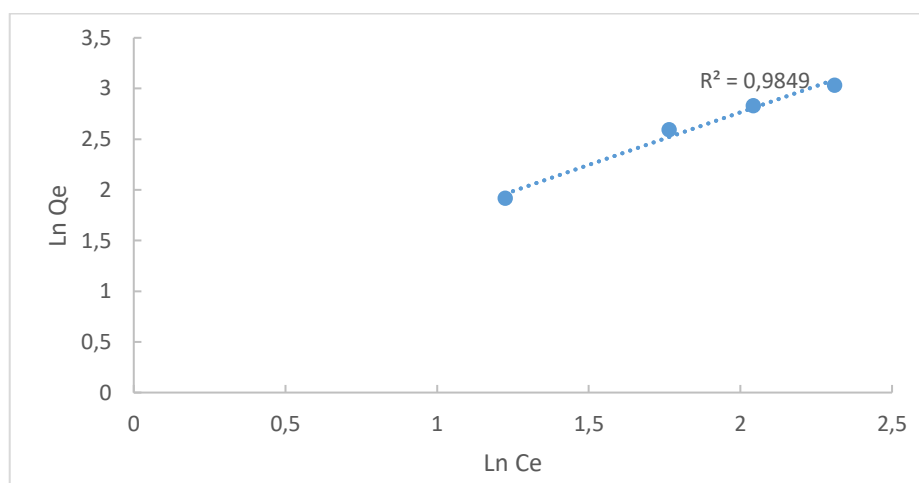


Figure III.10 : Représentation des résultats de l'adsorption des ions Pb(II) sur la CMC selon le modèle de Freundlich (tracé de $\ln Q_e = f(\ln C_e)$)

Tableau III.3 : Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich relatifs à l'adsorption des ions Pb(II) sur la CMC modifiée

Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
$1/Q_e = 1/(K_L * Q_m) * 1/C_e + 1/Q_m$			$\ln Q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e$		
Q _m (mg/g)	K _L	R ²	n	K _F	R ²
136.98	0.014	0.988	0.963	1.993	0.984

III.5. Modélisation cinétique

L'étude cinétique du processus 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).

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, nous avons adopté dans ce travail les deux modèles les plus utilisés et qui sont :

III.5.1. Modèle cinétique de pseudo premier ordre (modèle de Lagergren)

Les résultats obtenus de l'effet du temps de contact sur l'adsorption sont représentés selon le modèle de Lagergren (voir chapitre I), sur la figure III.11.

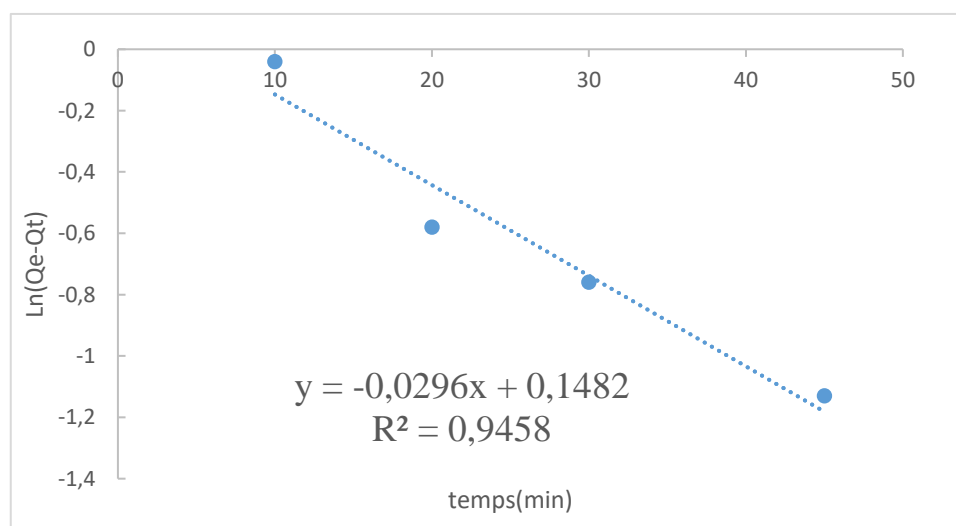


Figure III.11. Représentation de la cinétique de l'adsorption des ions Pb(II) sur la CMC modifiée selon le modèle du pseudo premier ordre

III.5.2. Modèle cinétique de pseudo second ordre

Les résultats obtenus de l'effet du temps de contact sur l'adsorption sont aussi représentés selon le modèle cinétique de pseudo second ordre (voir chapitre I), sur la figure III.12.

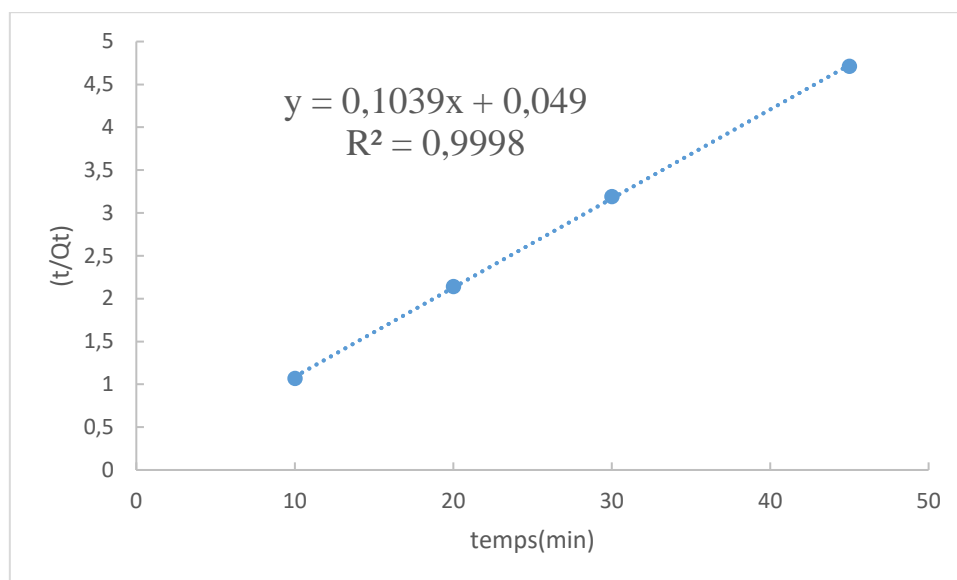


Figure III.12. Représentation de la cinétique de l'adsorption des ions Pb(II) sur la CMC modifiée selon le modèle du pseudo-second ordre

Selon les coefficients de corrélation obtenus, le modèle du pseudo-second ordre de ($R^2=0.9998$) paraît le mieux adapté pour la description de cette cinétique.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Les préoccupations écologiques actuelles du fait des grands volumes d'eau utilisée dans l'industrie ainsi que les normes de rejet qui deviennent de plus en plus sévères doivent trouver une solution idoine. Le problème des rejets contenant des traces de métaux lourds devient de plus en plus alarmant et des solutions adéquates sont de plus en plus recherchées. C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail qui se voulait une contribution à la recherche d'un matériau (cellulose) répondant à un ensemble de critères qui permettent son utilisation dans l'élimination des métaux lourds se trouvant en solutions aqueuses diluées.

Au terme de ce travail, nous pouvons conclure que l'utilisation de la cellulose microcristalline pour éliminer les métaux lourds augure un avenir prometteur. Les résultats obtenus de l'étude de l'élimination du plomb par adsorption sur la cellulose microcristalline modifiée ont montré qu'un rendement avoisinant 100 % peut être obtenu, en travaillant dans les conditions optimales à savoir : un temps de contact de 60min, une masse d'adsorbant de 0.15g, une concentration en ion Pb de 30ppm et un pH de 7.25.

En plus des bons rendements acquis, nous citons aussi le résultat de la modification de la cellulose microcristalline qui est obtenue par l'utilisation d'une substance écologique et bon marché qui est l'acide citrique. La méthode suivie pour la réalisation de cette modification est simple et ne nécessite pas l'utilisation de solvants organiques, ce qui fait de cette procédure un atout supplémentaire pour son adoption à l'échelle industrielle.

La solution est donc dans l'utilisation de matériaux disponibles et peu chers et l'adoption de procédés relativement simples qui ne demandent pas de gros investissements. C'est ce qu'attendent les industriels ainsi que les pouvoirs publics à savoir des procédés non seulement efficaces mais moins coûteux.

Perspectives

Pour terminer, nous estimons que le travail entamé doit être affiné d'avantage par l'étude d'autres paramètres tels que la température est nécessaire, afin de pouvoir proposer une méthode de traitement fiable, sûre et surtout économique pour l'industrie à l'avenir.

La caractérisation des matériaux est aussi très importante en vue de se rapprocher plus des phénomènes qui ont lieu dans ce genre de procédés, et de pouvoir ainsi les orienter selon les objectifs visés.

Références bibliographiques

Références

- [1] J.-F. FISET, Récupération de métaux en solution par adsorption sur différentes biomasses végétales : application à des effluents industriels. Mémoire présenté pour l'obtention du grade de maître ès sciences (M.SC.)-Université de Québec- INRS-EAU. 2011.
- [2] S. NOUACER, Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau. Thèse de Doctorat- Université BADJI MOUKHTAR –ANNABA. 2014/2015.
- [3] www.lenntech.fr/metaux-lourds.htm
- [4] T. M. D. HUYNH, Impacts des métaux lourds sur l'interaction plante/ ver de terre/ microflore tellurique. Thèse de doctorat. Université Paris Est. 2009.
- [5] S. BENSABAHA, La décontamination des eaux usées sur un support naturel. Mémoire de magister. UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN. 2010.
- [6] A. DESAUNAY, Etude et modélisation de la biosorption des métaux par les bactéries. Application au transfert du cadmium et du zinc, seuls ou en mélange, par *Escherichia coli* et *Cupriavidus metallidurans* en colonnes de sable d'Hostun. Thèse de doctorat Université de Grenoble. 2011.
- [7] M. M. S. ARANGUREN, 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 de doctorat. Université de Toulouse 2008
- [8] F. R. NADEAU, Evaluation des risques toxicologiques et écotoxicologiques d'un terrain contaminé par des métaux ». Mémoire de maîtrise en environnement. Université de SHERBROOKE. 2012.
- [9] A. KRIKA, Etude de la distribution des métaux lourds dans les ripisylves de l'oued Rhumel. ». Thèse de doctorat. Université de Constantine 1. 2013/2014.
- [10] S. GAAMOUNE, Le rôle des biofilms d'algues dans les traitements biologiques des eaux. Mémoire de magister. Université FARHAT ABBAS –SETIF. 2010.
- [11] O.TOBBI, Adsorption de certains micropolluants sur la montmorillonite de l'Ouest Algérien sodique et intercalée. Thèse de doctorat. Université de BADJI MOKHTAR–ANNABA. 2014/2015.

- [12] S. EL ASRI, Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales. Thèse de doctorat. Université de MOHAMMED V – AGDAL. 2009.
- [13] N. BABAKHOUYA, Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Mémoire de magister. Université M'HAMED BOUGARA Boumerdès. 2009-2010.
- [14] M. G. C. PACHECO, Caractérisation de solides organiques par chromatographie gazeuse inverse : potentialités, confrontation à d'autres techniques. Thèse de doctorat. Université de Toulouse. 2014.
- [15] A.K. MELLAH, Adsorption de produits pharmaceutiques sur le charbon actif en poudre en vue de leur élimination. Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger. 2012.
- [16] N. GHERBI, Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Thèse de doctorat, Université de Constantine. 2008.
- [17] C. CREANGĂ, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique. Thèse de doctorat, Institut de Toulouse. 2007.
- [18] C. ASTIER, Adsorption des éléments traces métalliques par les écorces forestières, un co-produit de la filière bois. Optimisation des propriétés par modifications induites par voies chimique et biologique. Thèse de doctorat. Université de Limoges. 2010.
- [19] N. SEDIRA, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de magister. Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras. 2012-2013.
- [20] O. ALLAHDIN, Elimination (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.
- [21] G. DERAFA, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques. Mémoire de magister. Université de FERHAT ABBAS-SETIF1. 2014.
- [22] A. KHALFAOUI, Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels : Application aux Peaux d'Orange et de Banane. Thèse de doctorat. Université de CONSTANTINE. 2012.

- [23] J. REGUANT & M. RINAUDO, Etude bibliographique sur les matériaux issus de la biomasse végétale. Revue. Centre national de la recherche scientifique centre de recherches sur les macromolécules végétales. 1/09/98 - 31/05/99.
- [24] F. KHEDER, Production et purification d'acide férulique estérases. Application à la synthèse d'esters phénoliques. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine. 2007.
- [25] A. SBIAI, 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.
- [26] V. CHEVALIER-BILLOSTA, Influence des procédés papetiers et des variations saisonnières sur la structure des fibres – relation avec les propriétés mécaniques des papiers. Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier- GRENOBLE I. 2008.
- [27] E. F. IBÁÑEZ, Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous. Thèse de doctorat. Université de Granada. 2002.
- [28] O. PRAS, Utilisation de cellulose pour l'élaboration de matériaux photoluminescents ou conducteurs. Thèse de doctorat. Université de Grenoble. (août 2006).
- [29] M. Déniel, Etude de la production de bio-huile par liquéfaction hydrothermale de résidus agroalimentaires et de leurs molécules modelés. Thèse de doctorat. Université de Toulouse. 2016.
- [30] M. JEBRANE, Fonctionnalisation chimique du bois par transesterification des esters d'enol. Thèse de doctorat. Université Bordeaux 1. 2009.
- [31] J.-L. WERTZ, LA LIGNINE. Document Val Biom–Gembloux Agro BioTech. 2010.
- [32] S. BENYOUCEF, Caractérisation de la microstructure de sciure de bois de pin sylvestre "Pinus sylvestris" [Microstructure characterization of scots pine "Pinus sylvestris" sawdust]. Université Djilali Liabes, Sidi Bel Abbes. 2014.
- [33] B. KHENNAOUI, Etude, synthèse et obtention de matériaux composites à partir de Cellulose de Polyacrylamide et de Polystyrène. Mémoire de magister. Université de CONSTANTINE. 2009.
- [34] www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no_produit=9068.

[35] P. BOURASSA, Etude ab initio de surfaces de cellulose cristalline et simulation mésoscopique de nanoparticules. Mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en chimie. Université du Québec à Montréal. 2014.

[36] Um5a_fsr/Filière SMC/S4/Module 14/E2:Techniques Spectroscopiques/Chapitre II/A.
ELHAJJI

[37] <http://mathias.borella.fr/2-1-La-spectroscopie-infrarouge.html>

[38] N. MEJAI, Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation. Ecole des Mines de Saint-Etienne. 1997.

Résumé :

Ce travail vise la détermination des paramètres influant l'efficacité d'un bio-adsorbant (la cellulose et la cellulose microcristalline) dans l'élimination d'un métal toxique qui est le plomb. Au terme de ce travail, nous pouvons conclure que l'utilisation de la cellulose microcristalline chimiquement modifiée pour éliminer des ions de plomb augure un avenir prometteur. Les résultats obtenus de cette étude ont montré qu'un rendement avoisinant 100 % peut être obtenu dans les conditions optimales définies (temps de contact, pH, concentration en adsorbat et masse d'adsorbant).

Mot clés : Cellulose microcristalline, modification chimique, adsorption, plomb.

Abstract:

This work aims to identify the parameters influencing the effectiveness of the cellulose and the microcrystalline cellulose as bioadsorbents in the elimination of lead in wastewater. The achieved results indicate that the output abatement of the lead ions can reach the 100% at the optimal conditions (time of contact, pH, adsorbate concentration and masses of the adsorbent), therefore we can conclude that the use of microcrystalline cellulose chemically modified to eliminate the lead ions forecasts a promising future.

Keyword: Microcrystalline cellulose, chemicalmodification, adsorption, lead.