



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de Chimie Industrielle

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques  
Filière : Génie des Procédés  
Spécialité : Génie de L'environnement

---

Présenté et soutenu par :

**Djezzar Zohra**

Le : mardi 29 septembre 2020

## Etude comparative entre l'adsorption du fer totale par les algues vertes brutes et activées

---

### Jury :

Dr. DJEMOUAI LAAYADHI	MCB Université de Biskra	Président
Dr. AIDI AMEL	MCA Université de Biskra	Rapporteur
M <sup>me</sup> ZIAD SABRINA	Chef de labo ADE de Biskra	Co-encadreur
Dr. FADEL AMMAR	MCA Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019 – 2020

# REMERCIEMENTS

---

## REMERCIEMENTS

Tout d'abord je remercie mon grand dieu pour m'avoir donné la santé, le courage et la volonté pour achever ce modeste travail.

Mes remerciements spéciaux vont à mon encadreur **M<sup>me</sup> Aidi Amel** docteur de l'université de Biskra, département de Chimie Industrielle pour sa disponibilité, pour son savoir-faire, ses conseils, son guide, sa tolérance et sa gentillesse. Elle m'a permis de réaliser ce mémoire dans les meilleures conditions. Sa compétence, sa patience, son enthousiasme et l'attention particulière avec laquelle elle a suivi et dirigé ce travail ont permis son aboutissement à temps.

J'adresse mes remerciements également à mon Co-encadreur **M<sup>me</sup> Ziad Sabrina** pour tous ses efforts fournis, sa gentillesse, sa compétence. Que ce travail soit un témoignage de ma gratitude et mon profond respect.

Mes sincères remerciements vont à **Mr Djemouai Laayadhi**, enseignant à l'université de Biskra, pour avoir accepté de présider le jury de soutenance de ce mémoire. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

J'aimerais bien exprimer mes sincères et respectueuses reconnaissances et remerciements à mon enseignant, le docteur **Mr. Fadel Ammar** pour le grand honneur qu'il me fait de sa participation au jury comme examinateur.

Mes remerciements s'adressant également à Monsieur **Sakri Adel**, chef du département de chimie industrielle.

Je saisis cette occasion pour exprimer, à travers ce travail, ma profonde gratitude tout en témoignant mon respect à tous membres de laboratoire d'algérienne des eaux ADE : **M<sup>me</sup> Dalel, Mademoiselle Hedayat, Mademoiselle Ferouz et Mr Ilyes**.

Je ne peux trouver les mots justes et sincères pour exprimer mon affection et mes remerciements les plus sincères à mes très chers parents et mon cher époux qui m'ont encouragé et m'ont donné le soutien moral pour achever ce modeste travail.

Enfin, mes remerciements vont à toutes celles et ceux qui ont contribué de façon directe ou indirecte pour l'accomplissement de ce modeste travail.

---

# Dédicaces



*Je dédie ce modeste travail*

*À mes très chers parents*

*À mon très cher frère*

*À mes très chères sœurs*

*À tous les membres de ma famille, petits et grands*

*À toutes mes amies*

*Je vous dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, vous préserver et vous accorder santé, longue vie et bonheur.*

*Djezzar Zohra* 

# Sommaire

Remerciements

Dédicace

Liste des Figures

Liste des Tableaux

**INTRODUCTION GENERALE** 1

## *Chapitre I :*

### *Généralité sur la pollution des eaux et les métaux lourds*

<b>I/L'EAU ET LA SANTÉ</b>	3
<b>I/1-LA POLLUTION</b>	3
<b>I/2- LA POLLUTION DES EAUX</b>	4
I/ 2-1- Origines/les sources de la pollution	4
I/2-1-1-Source urbain (La pollution domestique)	4
I/2-1-2-Source de la pollution industrielle	5
I/2-1-3-Source de la pollution agricole	5
I/2-1-4-Source naturelle	6
I/2-1-5- Source microbiologique	6
I/2-2-Principaux polluants de l'eau	7
I/2-2-1 Les polluants biologiques	7
I/2-2-2 Les polluants chimiques	7
I/2-2-2-3 Les polluants physiques	9
I/2-3- Conséquences de la pollution des eaux	9
I/2-3-1- Conséquences sanitaires	9
I/2-3-2- Conséquences écologiques	10
I/2-3-3- Conséquences esthétiques	10
I/2-3-4- Conséquences industrielles	11
I/2-3-5- Conséquences agricoles	11
<b>I/3- POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS</b>	11
I/3-1- Généralité sur les métaux lourds	11
I/3-2- Définition	12
I/3-3- Principaux métaux lourds	14
I/3-4- Toxicité/ pollution des métaux lourds	14
I/3-5- Sources d'émission	15

I/3-6- Effet des métaux lourds	16
I/3-6-1- Effet sur la santé :	16
I/3-6-2- Effet sur l'environnement	16
I/3-7- Normes de rejets	16
I/3-8- Les procédés de traitement des eaux chargés en métaux lourds	17
I/3-8-1- Procédés chimiques	17
I/3-8-2- Procédés physico-chimique	18
I/3-8-2-1- La coagulation-floculation	18
I/3-8-2-2- Procédés de transfert membranaire	19
I/3-8-2-2- a- Osmose inverse	19
I/3-8-2-2-b- Electrodialyse	19
I/3-8-2-3- L'échange d'ions	20
I/3-8-2-4- L'électrolyse	20
I/3-8-2-5- La neutralisation	20
I/3-8-2-6- L'adsorption	20
I/3-8-2-7- Phénomène de biosorption	21
<b>I/4- LE FER</b>	21
I/4-1- Définition	21
I/4-2- Propriétés du fer	22
I/4-3- Toxicité du fer	22
Conclusion	23

## ***Chapitre II :***

### ***Généralité sur l'adsorption, charbon actif et les algues***

<b>II/1- INTRODUCTION</b>	24
<b>II/2- DÉFINITION DE L'ADSORPTION</b>	24
<b>II/3- TYPES D'ADSORPTION</b>	24
II/3-1- La physisorption (l'adsorption physique)	25
II/3-2- La chimisorption (l'adsorption chimique)	25
II/3-3- Application	27
<b>II/4- LE MÉCANISME D'ADSORPTION</b>	27
<b>II/5- FACTEURS INFLUENCANT LE PROCESSUS D'ADSORPTION</b>	28
II/5-1- Facteurs liés à l'adsorbant	28
a- Origine de l'adsorbant	28
b- Surface spécifique	28

c- Distribution de la taille des pores et des gains	29
II/5-2- Facteurs liés à l'adsorbat	29
a- Polarité	29
b- Solubilité	29
c- Dimension moléculaire	29
II/5-3- Facteurs liées aux conditions opératoires	29
a- Concentration	29
b- Vitesse d'adsorption	29
c- Température	30
d- Le pH	30
<b>II/6- ÉQUILIBRE D'ADSORPTION</b>	30
II/6-1- Isothermes d'adsorption	30
II/6-2- Modèle d'isotherme d'adsorption	32
II/6-2-1- Modèle de Langmuir	32
II/6-2-2- Modèle de Freundlich	33
II/6-2-3- Modèle de théorie de BET	34
II/6-3- Modèle cinétique d'adsorption	35
II/6-3-1- Modèle du cinétique pseudo premier ordre	35
II/6-3-2- Modèle du cinétique pseudo deuxième ordre	35
<b>II/7- TYPES D'ADSORBANTS</b>	36
II/7-1- Charbon actif	36
II/7-2- Adsorbants minéraux	36
a- Argile	36
b- Zéolithe	37
c- Alumine activée	37
d- Gel de silice	37
II/7-3- Adsorbants à base de polymère	37
<b>II/8- GÉNÉRALITÉ SUR LE CHARBON ACTIF</b>	37
II/8-1- Définition et structure du charbon actif	38
II/8-2- Les formes du charbon actif	39
II/8-2-1- Charbon actif en poudre (CAP)	39
II/8-2-1-1- Les avantages et les inconvénients du charbon actif en poudre	40
II/8-2-1-2- Utilisation du charbon actif en poudre	40
II/8-2-2- Charbon actif en granulé (CAG)	41
II/8-2-2-1- Les avantages et les inconvénients du charbon actif granulé	41

II/8-2-2-2- Utilisation du charbon actif granulé	42
II/8-3- Source du charbon actif	42
II/8-4- Préparation du charbon actif	43
II/8-4-1- Étape de carbonisation (calcination ou pyrolyse)	44
II/8-4-2- Étape d'activation	45
II/8-4-2-1- Activation physique	45
II/8-4-2-2- Activation chimique	45
II/8-5- Caractérisation du charbon actif	46
II/8-5-1 Indice d'iode	46
II/8-5-2- Indice de bleu de méthylène	47
II/8-5-3- Indice du phénol	47
II/8-6- Utilisation du charbon actif	47
<b>II/9- GÉNÉRALITÉ SUR LES ALGUES</b>	48
II/9-1- Définition	48
II/9-2- Morphologie des algues	48
II/9-3- Caractères généraux des algues	48
II/9-4- Classification des algues	49
II/9-4-1 Les algues vertes	49
II/9-4-1-1- Classification des algues vertes	49
II/9-4-2- Les algues brunes (phéophycées)	50
II/9-4-2-1- Classification des algues brunes	51
II/9-4-3- Les algues rouges (rhodophycées)	52
II/9-5- Utilisation des algues	52
II/9-5-1- Utilisation des algues dans l'alimentation humaine	53
II/9-5-2- Utilisation des algues dans l'élevage et l'agriculture	53
II/9-5-3- Utilisation des algues en médecine et cosmétique	53
II/9-5-4- Épuration des eaux par les algues	54

### *Chapitre III :*

#### *Expérimentation, résultats et discussion*

<b>INTRODUCTION</b>	55
<b>III/1-ORIGINE DES ALGUES</b>	55
<b>III/2-MATÉRIELS UTILISÉS</b>	55
<b>III/3- LA MÉTHODOLOGIE DE PRÉPARATION DU CHARBON ACTIF À PARTIR DES ALGUES</b>	56

III/3-1- Broyage et tamisage	56
III/3-2- L'activation par l'acide phosphorique et le citron naturel	57
III/3-3- La pyrolyse et lavage	58
<b>III/4- PRÉPARATION DES SOLUTIONS</b>	60
III/4-1- Solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 100 g/l	60
III/4-2- Solution de phénantroline-1,10	60
III/4-3- Solution tampon acétate	60
III/4-4- Solution mère de fer correspondant à 4 g/l	60
III/4-5- Dosage	60
<b>III/5- DESCRIPTION DES ESSAIS D'ADSORPTION DE FER SUR LES CHARBONS ACTIFS</b>	61
<b>III/6- L'EFFET DES PARAMÈTRES PHYSICO- CHIMIQUE SUR LA CAPACITÉ ET LE RENDEMENT D'ADSORPTION</b>	62
<b>III/7- CARACTÉRISATION DE L'ALGUE BRUTE</b>	67
III/7-1- Le pH de point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )	67
III/7-2- Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)	69
III/7-3- Diffraction du rayon X (DRX)	71
<b>III/8- OPTIMISATION DES CONDITIONS OPÉRATOIRES D'ADSORPTION POUR LES ALGUES BRUTES SUR LE FER</b>	73
III/8-1- Effet de temps d'agitation (t)	73
III/8-2- Effet de température ( $T^\circ$ )	75
III/8-3- Effet de pH	77
<b>III/9- MODÉLISATION DES CINÉTIQUES D'ADSORPTION</b>	78
III/9-1- Le modèle de pseudo premier ordre (PPO)	78
III/9-2- Le modèle de pseudo second ordre (PSO)	79
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	81
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	
<b>RESUME</b>	



# ***LISTE DES FIGURES***

<i><b>PARTIE I : ETUDE BIBIOGRAPHIQUE</b></i>		
<b>Chapitre</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Chapitre I</b>	<b>Figure I-1</b> : Classification périodique des éléments.	14
	<b>Figure I-2</b> : Principe de fonctionnement du traitement des eaux par électrodialyse.	19
	<b>Figure I-3</b> : Le fer.	22
<b>Chapitre II</b>	<b>Figure II-1</b> : schéma de la physisorption.	25
	<b>Figure II-2</b> : Le mécanisme adsorption.	28
	<b>Figure II-3</b> : Les isothermes d'adsorption.	32
	<b>Figure II-4</b> : Modèle d'adsorption en monocouche.	33
	<b>Figure II-5</b> : Modèle d'adsorption en multicouches.	35
	<b>Figure II-6</b> : Charbon actif.	38
	<b>Figure II-7</b> : Structure des pores du charbon actif.	39
	<b>Figure II-8</b> : Charbon actif en poudre.	40
	<b>Figure II-9</b> : Charbon actif granulé.	41
	<b>Figure II-10</b> : Les étapes de fabrication du charbon actif.	44
	<b>Figure II-11</b> : Algue verte (Ulva lactuca).	50
	<b>Figure II-12</b> : Algue brune.	52
	<b>Figure II-13</b> : Algue rouge (Jania Rubens).	52
<i><b>PARTIE II : ETUDE EXPERIMENTALE</b></i>		
	<b>Figure III-1</b> : Les algues d'oued Abyadh de M'Chouneche.	55
	<b>Figure III-2</b> : Matériels utilisés.	56
	<b>Figure III-3</b> : a) Les algues avant lavage b) Les algues après lavage.	56
	<b>Figure III-4</b> : Les échantillons de(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) avant la pyrolyse.	58
	<b>Figure III-5</b> : Les échantillons de citron avant la pyrolyse.	59
	<b>Figure III-6</b> : Les creusets dans le four à moufle.	59

<b>Chapitre III</b>	<b>Figure III-7</b> : Un essai d'adsorption de fer sur les charbons actifs.	62
	<b>Figure III-8</b> : L'effet de différents volumes du taux d'imprégnation de $H_3PO_4$ , et le citron sur la capacité d'adsorption du fer totale.	63
	<b>Figure III-9</b> : L'effet de différents volumes du taux d'imprégnation de $H_3PO_4$ , et le citron sur Le rendement d'adsorption du fer totale.	64
	<b>Figure III-10</b> : L'effet de différentes concentrations du taux d'imprégnation de $H_3PO_4$ , et le citron sur la capacité d'adsorption du fer totale.	65
	<b>Figure III-11</b> : L'effet de différentes concentrations du taux d'imprégnation de $H_3PO_4$ , et le citron sur Le rendement d'adsorption du fer totale.	65
	<b>Figure III-12</b> : L'effet de différents temps d'agitation du taux d'imprégnation sur la capacité d'adsorption du fer totale.	66
	<b>Figure III-13</b> : L'effet de différents temps d'agitation du taux d'imprégnation sur le rendement d'adsorption du fer totale.	67
	<b>Figure III-14</b> : Point isoélectrique des algues vertes brute. (m=20 mg, V=50ml et t=24h).	68
	<b>Figure III-15</b> : Image du microscope électronique des algues vertes avant l'adsorption du fer totale (50 $\mu m$ , 100 $\mu m$ , 500 $\mu m$ ).	70
	<b>Figure III-16</b> : Image du microscope électronique des algues vertes après l'adsorption du fer totale (50 $\mu m$ , 100 $\mu m$ , 500 $\mu m$ ).	70
	<b>Figure III-17</b> : Diagramme de diffraction des rayons X des algues vertes avant l'adsorption du fer totale.	72
	<b>Figure III-18</b> : Diagramme de diffraction des rayons X des algues vertes après l'adsorption du fer totale.	72
	<b>Figure III-19</b> : Evaluation de la capacité d'adsorption de fer totale en fonction de temps d'agitation.	74

<b>Figure III-20</b> : Rendement d'élimination de fer totale en fonction de temps d'agitation.	74
<b>Figure III-21</b> : Evaluation de la capacité d'adsorption de fer en fonction de la température.	76
<b>Figure III-22</b> : Rendement d'élimination de fer en fonction de la température.	76
<b>Figure III-23</b> : Evaluation de la capacité d'adsorption de fer en fonction de pH de la solution.	77
<b>Figure III-24</b> : Rendement d'élimination de fer en fonction de pH de la solution.	78
<b>Figure III-25</b> : Modèle de la cinétique du pseudo-premier ordre.	79
<b>Figure III-26</b> : Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre.	80

# *LISTE DES TABLEAUX*

<i>PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</i>		
<b>Chapitre</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Chapitre I</b>	<b>Tableau I-1</b> : Origines de la pollution.	6
	<b>Tableau I-2</b> : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement.	15
	<b>Tableau I-3</b> : Les valeurs limites des paramètres de rejet dans un milieu récepteur.	17
	<b>Tableau I-4</b> : Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb.	22
<b>Chapitre II</b>	<b>Tableau II-1</b> : Différences entre la physisorption et la chimisorption.	26
	<b>Tableau II-2</b> : Avantages et inconvénients du charbon actif en poudre.	40
	<b>Tableau II-3</b> : Avantages et inconvénients du charbon actif granulé.	41
<i>PARTIE II : ETUDE EXPERIMENTALE</i>		
<b>Chapitre III</b>	<b>Tableau III-1</b> : Différents volumes de( $H_3PO_4$ ), citron pour l'activation chimique.	57
	<b>Tableau III-2</b> : Différentes concentrations de ( $H_3PO_4$ ) , citron pour l'activation chimique.	57
	<b>Tableau III-3</b> : Différents temps d'agitation.	58
	<b>Tableau III-4</b> : L'effet de différents volumes du taux d'imprégnation de $H_3PO_4$ , et le citron sur l'adsorption du fer totale.	63
	<b>Tableau III-5</b> : L'effet de différentes concentrations de ( $H_3PO_4$ ) , et citron pour l'activation chimique sur l'adsorption.	64
	<b>Tableau III-6</b> : L'effet de différents temps d'agitation du taux d'imprégnation de $H_3PO_4$ , et le citron sur l'adsorption du fer totale.	66
	<b>Tableau III-7</b> : L'effet des algues vertes brute sur l'adsorption.	67
	<b>Tableau III-8</b> : Les valeurs des points de différents pH et la valeur de point isoélectrique.	68
	<b>Tableau III-9</b> : Les rendements et capacités d'adsorption du fer totale en fonction de temps d'agitation.	73
	<b>Tableau III-10</b> : les rendements et capacités d'adsorption de fer en fonction de la température.	75
	<b>Tableau III-11</b> : les rendements et capacités d'adsorption de fer en fonction de pH de la solution.	77

---

# Introduction Générale

---

# Introduction

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont néfastes pour l'environnement et peuvent porter un préjudice à la faune et à la flore au même temps [1].

De ce fait, il est un capital limité et fragile car menacée par une consommation croissante et par de multiples pollutions [2]. Donc, il est indispensable de protéger l'eau et il faut pouvoir fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique et industrielle, recycler le plus possible les eaux usées et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel [5].

Dans la liste des polluants les plus dangereux, figurent les métaux lourds. Ces derniers présents dans les eaux usées polluées sont produits par une variété d'activités industrielles liées à l'exploitation minière, à la transformation des métaux, et à l'utilisation de substances contenant des métaux. La pollution de l'environnement par les effluents contenant des métaux lourds est une grande préoccupation ; ils ne sont pas biodégradables et ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants [1].

L'industrie utilise les métaux lourds dans divers domaines puisqu'ils présentent une conductivité électrique élevée, cependant ces métaux lourds présentent une certaine toxicité pour l'homme, entraînant notamment des effets toxiques sur le système nerveux, des effets cancérigènes sur le sang et la moelle osseuse et des troubles rénaux [5]. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

Plusieurs publications actuelles montrent, l'intérêt que les algues peuvent présenter pour l'élimination de plusieurs polluants des eaux en métaux lourds. Bien que, l'augmentation du nombre de différentes méthodes et le nombreuses des types de polluants conduit à la difficulté de la sélection de la méthode adéquate pour chaque polluant.

## INTRODUCTION GENERALE

---

Au cours de ces dernières décennies, de nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées, y compris ; les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption [6], mais l'une des techniques les plus efficaces reste l'adsorption de polluants par des matériaux poreux. Le charbon actif est le matériau poreux le plus utilisé pour traiter les effluents riches en métaux lourds en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption [7].

Notre travail a pour principaux objets d'éliminer un métal toxique tel que le fer total par adsorption sur un support obtenu à partir des produits naturels à savoir les algues algériennes (les algues vertes d'oued Abyadh de M' chouneche wilaya de Biskra). Le principe de notre choix se fonde essentiellement sur des considérations purement économiques, car nous sommes toujours à la recherche de matériaux naturels, n'ayant aucune utilité évidente pour les valoriser, en les utilisant ; soit à l'état brut ou après certaines opérations ne nécessitant pas de grand investissement en apport d'énergie ou de matière, afin d'une amélioration notable de leur efficacité car le degré d'investissement conditionnera le choix d'un support donné.

Pour atteindre ces objectifs, le mémoire sera scindé en trois chapitres. Ce travail sera précédé par une introduction générale et suivi par une conclusion générale :

♣ **Chapitre I** : Etude bibliographique donne une vue générale sur la pollution des eaux et les métaux lourds.

♣ **Chapitre II** : Notions théoriques sur phénomène d'adsorption, généralité sur charbon actif et les algues.

♣ **Chapitre III** : Grande partie intitulée « étude expérimentale » est dédié aux matériels et les méthodes utilisées pour la réalisation des différentes expériences, et consacré aux résultats et les interprétations correspondantes à :

➤ La préparation du charbon actif.

➤ Les essais d'adsorption du fer totale sur le charbon actif.

➤ La caractérisation des algues brutes.

➤ L'étude de l'influence des paramètres physico-chimiques de l'adsorption du fer totale sur les algues brutes.

---

# Chapitre I

---



## I/ L'EAU ET LA SANTÉ :

Une bonne eau est nécessaire à la santé, indispensable à notre organisme. Elle est une composante majeure du sang, elle contribue au maintien de la tension artérielle, au transport des substances nutritives, intervient dans le bon fonctionnement de notre organismes, des hormones, elle assure le maintien de la température corporelle ; elle permet la digestion des aliments, l'adsorption des substances nutritives et l'élimination des déchets, également alliées d'une bonne hygiène. Donc l'eau est un collaborateur de santé par excellence.

Parallèlement l'eau constitue un facteur principal contribuant au développement des maladies à transmission hydrique provoquant des fléaux sanitaires dans le monde en développement [2].

## I/1-LA POLLUTION :

La contamination et la pollution se rapportent toute les deux à la présence des produits chimiques dans l'environnement. La contamination se réfère à la présence d'un ou plusieurs produits chimiques à des concentrations plus hautes que la normale, mais non assez pour causer des dégâts biologiques ou écologiques [8].

Cependant le verbe pollué est dérivé du latin polluere : de faute ou de corruption. De ce fait le sens le plus commun est de faire quelque chose d'impropre ou nuisible pour les êtres vivants, en particulier par l'ajout des déchets ou des eaux usées [9].

Les polluants peuvent être également caractérisés par leur classes chimiques ou physiques, par leur utilisations, par leur sources industrielles, par la forme ou ils sont susceptibles d'être présents (dans l'air, l'eau, la nourriture ou d'autres médias), par les organes qu'ils attaquent ou leur effets sur la santé , par les lois qui contrôlent leur utilisations et par leur formes de présences causant problème à l'échelle local, régional ou mondial. Tous ces systèmes de catégorisation sont valides mais aucun n'est sans défauts [10].

Donc : La pollution est la dégradation d'un écosystème ou de la biosphère par l'introduction, généralement humaine, d'entités (physiques, chimiques ou biologiques), ou de radiations altérant le fonctionnement de cet écosystème. La pollution a des effets importants sur la santé et la biosphère, comme en témoigne l'exposition aux polluants et le réchauffement climatique qui transforme le climat de la Terre et son écosystème, en entraînant l'apparition de

maladies inconnues jusqu'alors dans certaines zones géographiques, des migrations de certaines espèces, voire leur extinction si elles ne peuvent s'adapter à leur nouvel environnement biophysique [11].

## **I/2- LA POLLUTION DES EAUX :**

L'eau est la deuxième en importance après l'air pour la vie humaine sur Terre. Notre eau est composée d'eau de surface telle que les rivières, les lacs, les mers et d'eau souterraine.

La pollution de l'eau décrit généralement l'introduction ou la présence des substances nocives ou inacceptables dans l'ampleur suffisante pour modifier les indices de qualité de l'eau naturelle [4].

La pollution de l'eau est due à sa contamination par des corps étrangers tels que des microorganismes, des produits chimiques, des déchets industriels ou autres. Ces substances et corps étrangers dégradent la qualité de l'eau et la rendent impropre aux usages souhaités.

La pollution des eaux se traduit par des effets très spécifiques dus aux particularités écologiques propres aux milieux aquatiques. L'eau est capable de dissoudre peu ou prou, mais souvent avec facilité, la plupart des substances chimiques minérales ou organiques ; de plus, elle met en suspension les matières entraîné par le jeu du cycle hydrologique fort loin en aval de la source de contamination [12].

### **I/ 2-1- Origines/les sources de la pollution :**

L'eau dans la nature et à fortiori celle qui est employée à des usages industriels et domestiques n'est jamais pure, de par les impuretés qu'elle peut renfermer sous les 3 états : solides, liquides ou gazeux et qui peuvent être caractérisées par la taille qu'elles prennent en milieux aqueux.

Suivant l'origine des substances polluantes, nous distinguons :

#### **I/2-1-1-Source urbain (La pollution domestique) :**

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique où les populations génèrent les  $\frac{3}{4}$  des eaux usées. Ces effluents sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines telles que les urines, fèces, eaux de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères).

Les eaux usées urbaines peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle, mais normalement, ces dernières doivent avoir subi un prétraitement pour atteindre des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun.

#### **I/2-1-2-Source de la pollution industrielle :**

Elle constitue les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels.

Les eaux résiduaires proviennent principalement de l'eau consommée dans de nombreuses opérations de fabrication par voie humide, comme par exemple: la précipitation, le lavage, le nettoyage des appareils, les ateliers, les filtrations, les distillations, etc. Les effluents industriels peuvent causer des pollutions organiques (industries agroalimentaires, papeteries), chimiques (tanneries, usines textiles...) ou physiques (réchauffement par les centrales thermiques, matières en suspension des mines ou de la sidérurgie). Ils sont responsables de l'altération des conditions de clarté et d'oxygénation de l'eau, pouvant aussi causer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux, pesticide, radioactivité). La pollution peut aussi être due à l'infiltration de produits toxiques mal entreposés, à des fuites dans les réservoirs ou à des accidents lors du transport de matières dangereuses menant à des concentrations dans les eaux qui peuvent aisément atteindre 1g/l [13].

#### **I/2-1-3-Source de la pollution agricole :**

Elle dépend de plusieurs types d'activités : agricoles, d'élevages et liée à l'habitat. L'agriculture est devenue une cause importante de pollution des sols et des eaux par suite de l'usage systématique des engrais chimiques et des pesticides.

L'élevage traditionnel abouti au fumier qui constitue des litières souillées de déjections animales (fertilisant naturel). Il présente de fortes charges organiques. Aux activités précédemment décrites s'ajoutent une pollution de type domestique liée à l'habitat du monde rural [14].

Certaines de ces pollutions ont un effet cumulatif et retardé (cas des nitrates dans les nappes phréatiques). Ce qui ne facilite pas l'étude de ces phénomènes et la lutte contre leurs effets [15].

**I/2-1-4-Source naturelle :**

Ce phénomène se retrouve pour toute eau en contact avec l'atmosphère car celle-ci contient du gaz carbonique CO<sub>2</sub> qui est soluble dans l'eau pour donner de l'acide carbonique de formule H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. On comprend ainsi qu'une concentration de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère conduit à une acidification de l'eau à son contact. Ainsi, même avant l'existence des pluies acides d'origine anthropique, les pluies naturelles étaient légèrement acides, ceci étant toujours le cas dans des zones protégées telles que les forêts amazoniennes [13].

Certains auteurs considèrent que divers phénomènes naturels sont aussi à l'origine de pollution : par exemple, une éruption volcanique, un épanchement sous-marin d'hydrocarbures, le contact avec des filons géologiques (métaux lourds), une source thermo minérale ....Etc. [16].

**I/2-1-5- Source microbiologique :**

La qualité microbiologique de l'eau peut aussi être à l'origine de problèmes, qu'ils soient aigus ou chroniques. Des accidents peuvent avoir lieu lors d'une mauvaise désinfection des canalisations, donnant une eau de mauvaise qualité microbiologique qui peut être un facteur de risque de plusieurs pathologies, surtout digestives.

**Tableau I-1 : Origines de la pollution [12].**

	<b>Rejets agricoles</b>	<b>Rejets industriels</b>	<b>Rejets urbains</b>
<b>Matières organiques</b>	Essentiellement engrais et déjection animale.	Rejets de l'industrie agroalimentaire et des papeteries.	Essentiellement dans les eaux usées.
<b>Nutriments</b>	1/3 des phosphates 2/3 des nitrates (engrais azotés, épandage de lisiers).		2/3 des phosphates 1/3 des nitrates (rejets d'eaux usées).
<b>Produits toxiques</b>	Herbicides, pesticides, insecticides.	Très variables selon le type d'industries et le procédé de fabrication utilisé ; en réduction sensible depuis 20 ans.	Essentiellement dans les urbains de temps de pluie : métaux lourds, hydrocarbures.
<b>Rejets bactériens ou viraux</b>	Lessivage des surfaces polluées par		Essentiellement les rejets urbains de

	les déjections des animaux		temps de pluie.
<b>Matières en suspension</b>	En augmentation du fait de la modification des pratiques culturelles (remembrement, modification du sens des labours, etc.)	Industries chimiques.	Essentiellement les rejets urbains de temps de pluie.
<b>Eau chaude</b>		Rejets des centrales électriques, qu'elles soient thermiques ou nucléaires.	
<b>Déchets visibles</b>	plastiques	Colorants	Irisations dues aux hydrocarbures, sacs plastiques, etc. Proviennent surtout des rejets urbains temps de pluie

### I/2-2-Principaux polluants de l'eau :

#### I/2-2-1 Les polluants biologiques :

Les humains sont les plus importants pollueurs biologiques de la planète : les contaminants fécaux sont parmi les polluants biologiques des sources d'eau potable ; par conséquence l'homme et les animaux domestiques sont souvent contaminés par des microbes pathogènes.

Les bactéries présentes dans la matière organique peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine et animale. Telles que les streptocoques, Cryptospridium, Escherichia coli O157, etc... En outre la pollution virale de la biosphère peut aussi avoir des effets dévastateurs et selon les estimations, il y en a dix fois plus de virus sur la terre que l'ensemble des cellules vivantes.

#### I/2-2-2 Les polluants chimiques :

Les industries chimiques continuent à synthétiser des milliers des substances chaque année. Plusieurs de ces produits sont spécifiquement conçus pour être toxiques et persistants.

Cependant, les contaminants les plus nuisibles à la santé sont les produits chimiques d'origines naturelles qui se trouvent habituellement dans les eaux souterraines.

**1 - Le groupe des matières inhibitrices englobant :**

-L'arsenic provient des pesticides, des produits de conservation du bois et de l'exploitation minière.

- Le fluor quand sa concentration dépasse les 10 mg / l

-Le sélénium : se trouvant surtout au voisinage des mines.

-L'uranium : se trouve dans les eaux souterraines, associé aux roches granitiques et aux autres dépôts minéraux.

- Le fer et le manganèse : peuvent survenir à des concentrations élevées dans certaines eaux de source en conditions anaérobies.

-Les métaux lourds, et les solvants, tels que le tri et tétrachloréthane, qui se trouvent parfois dans les eaux souterraines et les hydrocarbures en particulier les huiles de pétrole.

**2-** Un autre ensemble qui regroupe : l'azote organique et ammoniacal, le phosphore et les composés organo -halogénés.

**3 - les sels minéraux**

**4 -** Les hydrocarbures aromatiques a faible poids moléculaires... a des concentrations moins de 30 µg/l.

**5-** Les produits utilisés dans le traitement des eaux potables destinés à éliminer les microorganismes, augmenteront dans de nombreux cas les contaminants chimiques.

Néanmoins, le processus peut en lui-même conduire à la formation d'autres contaminants tels que les trihalométhanes et les acides halo-acétiques provient de la réaction chimique des oxydants naturels avec les matières organiques.

Le traitement des eaux, cependant, peut prendre de nombreuses formes et peut utiliser différents produits chimiques y compris : le chlore, les chlora mines, le dioxyde de chlore et l'ozone.

6- Le PCB (biphényles poly chlorés), autre fois largement utilisé comme lubrifiant et liquide de refroidissement.

### **I/2-2-2-3 Les polluants physiques :**

La pollution physique est due essentiellement aux substances en suspension (matières solides). Bien que sa forme commune est la pollution thermique. Elle peut englober également plusieurs autres aspects : couleur, transparence, pH dont on peut citer :

- Les matières en suspension désignent toutes les matières minérales ou organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau et la troublent.

- Les déchets solides divers (objets d'origines variés) posent des problèmes d'esthétiques.

- Les matières colorantes modifiant la transparence du milieu.

- La pollution thermique due au rejet des eaux utilisées pour le refroidissement des installations industrielles diverses.

- Les acides et les alcalins déchargés par l'industrie chimique et d'autres installations industrielles.

- Les risques nucléaires résultent des accidents divers ou des rejets des centrales nucléaires, ou dans le pire des cas, à partir d'une explosion nucléaire. Ces polluants sont notamment une série d'éléments et des composés radioactifs y compris les éléments dérivés de l'uranium, le plutonium, le césium, et l'iode [4].

### **I/2-3- Conséquences de la pollution des eaux :**

Dans le contexte de l'évaluation des risques des polluants, le but ultime de compréhension, de prédiction est la prévention des effets néfastes des polluants sur les écosystèmes.

Les conséquences d'une pollution peuvent être classées en trois catégories principales :

#### **I/2-3-1-Conséquences sanitaires :**

Les conséquences sanitaires sont celles à prendre en compte en priorité, Elles peuvent être liées à l'ingestion d'eau, de poisson etc., mais aussi au simple contact avec le milieu aquatique (cas de nombreux parasites).

Les germes bactériens et les parasites transmissibles à l'homme, rejetés dans le milieu, occasionnent les problèmes sanitaires.

Des problèmes d'intoxication graves sont parfois rencontrés pour le bétail (abreuvement en rivières polluées) [15].

La conséquence sanitaire d'une pollution est variable dans le temps en fonction de l'usage de l'eau : par exemple, la pollution d'une nappe non exploitée n'a aucune conséquence sanitaire immédiate. Elle peut en avoir longtemps après si on utilise cette eau pour l'alimentation en eau potable.

### **I/2-3-2-Conséquences écologiques :**

Les conséquences écologiques se mesurent en comparant l'état du milieu pollué par rapport à ce qu'il aurait pu être sans pollution.

Ceci n'a rien d'évident, la pollution se traduit parfois uniquement par l'accentuation d'un phénomène naturel.

D'une manière générale, les conséquences écologiques sont à considérer au travers de la réduction des potentialités d'exploitation du milieu (pêche, aquaculture, tourisme, promenade....), à court et à long termes.

Dans certains cas, la conservation du milieu à l'état naturel peut être aussi choisie comme objectif en soi (notion de réserve : exemple Antarctique) [16].

### **I/2-3-3-Conséquences esthétiques :**

Cette troisième catégorie de conséquence, pour être la plus subjective, n'en est pas moins importante.

Il s'agit de la pollution n'ayant pas de conséquences sanitaires ou écologiques importantes. Mais elles perturbent l'image d'un milieu (par exemple, des bouteilles plastiques ou du goudron rejeté sur

Une plage. On peut inclure dans cette catégorie les problèmes de goût de l'eau (Hypochlorite de sodium).



Les flottants et débris solides divers qui occasionnent des nuisances esthétiques. Dans la plupart des cas sans réel danger pour le milieu (carcasses de véhicules abritant des populations animales qui sont beaucoup plus riches que le milieu environnant) [15].

#### **I/2-3-4-Conséquences industrielles :**

L'industrie est un grand consommateur d'eau : il faut par exemple 1m<sup>3</sup> d'eau pour produire 1kg d'aluminium.

La qualité requise pour les utilisations industrielles est souvent très élevée, tant sur le plan chimique (minéralisation, corrosion, entartrage), que biologique (problème de biofouling, c'est-à-dire d'encrassement des canalisations par des organismes).

Le développement industriel peut donc être stoppé par la pollution (c'est une des raisons pour laquelle la préoccupation "pollution" est apparue d'abord dans les pays industrialisés)

#### **I/2-3-5-Conséquences agricoles :**

L'eau dans certaines régions est largement utilisée pour l'arrosage ou l'irrigation, souvent sous forme brute (non traitée).

La texture du sol (complexe argilo-humique), sa flore bactérienne, les cultures et les bétails, sont sensibles à la qualité de l'eau.

De même, les boues contenant des toxiques (métaux lourds), issues du traitement des eaux usées pourraient être à l'origine de la pollution des sols [16].

### **I/3- POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS :**

#### **I/3-1- Généralité sur les métaux lourds :**

Les métaux lourds sont naturellement présents dans les roches et les sols. La présence des gisements métallifères contribue à la contamination métallique des eaux. Néanmoins, l'essentiel provient des apports d'origines industrielles, qu'il s'agisse des exploitations minières, des activités industrielles anciennes, ou des activités actuelles.

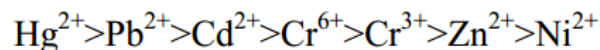
Les éléments métalliques surveillés sont le fer, le chrome, le zinc, le nickel, qui sont utiles au monde vivant en très faibles quantités, et les métaux lourds, dont on ne connaît aucune utilité pour l'homme, et qui ont la propriété de s'accumuler dans la chaîne alimentaire :

Mercure, cadmium, plomb, arsenic, etc.

Les métaux lourds ont un fort caractère bio accumulatif et ont la particularité de ne pouvoir être éliminés. Ils changent simplement de forme. Au-delà d'un certain seuil, ils deviennent des toxiques importants pour l'homme [17].

Dès lors que l'on aborde la problématique des métaux, il faut avoir présent à l'esprit que ces éléments se retrouvent dans notre environnement quotidien sous formes chimiques très diverses, pouvant chacune conférer une propriété particulière (solubilité, toxicité). En effet, à côté des formes minérales les plus simples (exemple :  $Pb^{2+}$ ), les métaux lourds peuvent aussi exister sous forme organique, c'est-à-dire combinés à un atome de carbone (exemple : le plomb tétraéthyl des essences) mais aussi sous forme de complexes : (le salicylate de plomb, provenant de la complication du plomb avec une substance humique des sols) ou encore sous forme de chélate (exemple plomb-EDTA). Toutes ces formes, même si elles sont présentes en quantité minime, et quelles que soit la transformation qu'elles subissent lors de leur cheminement, doivent être prises en compte lorsque l'on étudie les métaux lourds et ceci confère à ce sujet toute sa complexité [18].

Le classement des métaux lourds par ordre de toxicité est le suivant :



Dans ce chapitre nous exposerons successivement, la signification du terme «métaux lourds», les raisons et l'ampleur de leur présence dans l'environnement et leurs impacts sur l'homme. Ensuite nous donnerons quelques généralités sur les métaux lourds ; notamment le métal cible de notre étude le fer ; ainsi que quelques procédés d'élimination de ces métaux.

### **I/3-2- Définition :**

Depuis plusieurs décennies, le terme « métaux lourds » est abondamment utilisé pour définir un groupe de métaux et métalloïdes liés à la contamination des sols et des eaux et à leur toxicité [1].

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme :

- Tout métal ayant une densité supérieure à 5.

- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ( $Z = 11$ ),
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine ( $C_6H_5N$ ) [6].

Les métaux lourds regroupent classiquement le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cobalt (Co), le cuivre (Cu), l'étain (Sn), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le mercure (Hg), le molybdène (Mo), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le zinc (Zn). L'arsenic (As), qui est un métalloïde, et le sélénium (Se), bien que non métallique, sont souvent classés comme métaux lourds à cause de leur toxicité. La plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation « métaux lourds » celle d'« éléments en traces métalliques » ETM, qui caractérise les éléments qui sont principalement présents sous forme de traces dans l'environnement comme le cuivre, le chrome, le nickel, le plomb, le zinc et le cadmium [1].

Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), le zinc (Zn).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité, sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn).

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5 (tableau 2), de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement [6].

<b>Bloc S</b>												<b>Bloc p</b>					
H		<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #cccccc; margin-right: 5px;"></div> <b>Métaux lourds de densité &gt; 5</b> </div>															He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	<b>Bloc d</b>										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	<b>Bloc f</b>														
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr	

Figure I-1 : Classification périodique des éléments [6].

**I/3-3- Principaux métaux lourds :**

Nous distinguons deux groupes de métaux : les métaux essentiels ou oligoéléments et les métaux non essentiels ou métaux toxiques.

- **Métaux essentiels** : Ce sont des éléments au nombre de onze et considérés comme indispensables pour les organismes vivants.

Ces métaux sont : le fer, le cuivre, le zinc, le cobalt, le manganèse, le chrome, le molybdène, le vanadium, le sélénium, le nickel et l'étain.

- **Métaux non essentiels** : Ces métaux n'ont aucun intérêt biologique, ils sont ingérés en quantité infime, jouant un rôle toxique (plomb, cadmium, mercure). Il s'agit d'éléments non régulés.

Tous les métaux essentiels on non essentiels deviennent relativement toxiques lorsqu'ils dépassent le seuil limite spécifique de chaque métal [12].

**I/3-4- Toxicité/ pollution des métaux lourds :**

La contamination de l'eau par des ions de métaux lourds a augmenté au cours des dernières décennies en raison de procédés industriels tels que le processus de raffinage du pétrole et le développement de nouvelles technologies dans ce domaine, les installations de placage de métaux, l'exploitation minière, les tanneries, les centrales nucléaires, les engrais et la production des batteries . Les métaux lourds, tels que  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  et  $Zn^{2+}$

sont toxiques pour les êtres humains et autres organismes vivants lorsque leurs concentrations dépassent une certaine limite d'acceptation. Les métaux toxiques dans les eaux usées, suite à l'exposition ou à l'ingestion peuvent trouver le chemin dans le corps, où ils agissent à travers un ou plusieurs des mécanismes suivants : (a) l'inhibition des activités enzymatiques, (b) des attaques sur la membrane cellulaire, ou (c) une interférence avec les cations métaboliques. Le problème majeur des métaux lourds, c'est qu'ils sont persistants et ne peuvent pas être dégradés ni détruits, mais peuvent être bio amplifiés par les organismes aquatiques.

La pollution métallique pose un problème particulier, car les métaux ne sont pas biodégradables. En outre, tout au long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons. Cette " bioaccumulation " explique leur très forte toxicité.

A cet effet, l'élimination des métaux lourds des eaux usées et potables devient impérative et une priorité majeure afin d'assurer une protection à long terme de l'écosystème [1].

### **I/3-5-Sources d'émission :**

#### **- Les sources agricoles**

Les métaux traces sont présents dans deux types d'intrants agricoles : les engrais minéraux et, de façon plus localisée, dans certains amendements organiques. Ainsi les engrais phosphates sont obtenus à partir de minerais riches en potassium qui contiennent aussi du cadmium en concentrations variables selon les sources.

#### **- Les sources industrielles**

De très nombreuses industries utilisent des métaux. Les poussières et fumées ainsi que les rejets de sites industriels, assez contrôlés actuellement, ont pu conduire par le passé, sur de longues périodes, à des contaminations notables [13].

**Tableau I-2 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [19].**

<b>Utilisation</b>	<b>Métaux</b>
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni

Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu,
Biocides (pesticides, herbicides)	As, Hg, Pb, Cu, Zn, Mn, Sn,
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn,
Verre	As, Zn, Sn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Mn, Sn, Ni, Cu
Matières plastiques Cd, Sn, Pb	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd
Raffinerie	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn

### **I/3-6-Effet des métaux lourds :**

#### **I/3-6-1- Effet sur la santé :**

Les métaux lourds s'accumulent dans l'organisme et provoquent des effets toxiques à court et/ou à long terme. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, ou autres.

#### **I/3-6-2- Effet sur l'environnement :**

Les métaux ont surtout un impact sur l'environnement. La contamination de la faune entraîne des problèmes de santé et conduit à un risque de bioaccumulation de métaux toxiques dans de nombreuses espèces aquatiques, y compris le poisson. Dans les sols arables, des concentrations élevées en métaux sont généralement associées à la présence d'eau souterraine contenant des métaux ainsi qu'à l'utilisation de certains engrais et produits chimiques agricoles. Dans des conditions extrêmes, les sols arables peuvent devenir impropres aux cultures destinées à la consommation humaine, car ces cultures accumuleraient les métaux à des concentrations supérieures à celles considérées comme acceptables par l'Organisation Mondiale de la Santé OMS [20].

#### **I/3-7- Normes de rejets :**

Les normes de rejets prévoient des seuils stricts à ne pas dépasser pour chaque métal, ainsi qu'une valeur maximale cumulant l'ensemble des concentrations des métaux lourds présents. Avant qu'elles ne soient rejetées dans le milieu naturel et ne le dégradent, elles doivent impérativement obéir à des normes établies pour protéger les milieux récepteurs contre la pollution.

Le tableau (3) présente les normes de rejet d'effluents, à titre indicatif, par rapport aux métaux lourds en Algérie [21].

**Tableau I-3 :** Les valeurs limites des paramètres de rejet dans un milieu récepteur [21].

<b>Polluant</b>	<b>Valeur limite (mg/L)</b>	<b>Polluant</b>	<b>Valeur limite (mg/L)</b>
Phosphate	30	Cuivre	0.5
Cyanures	2	Zinc	0.5
Aluminium	0.1	Chrome (+3)	0.5
Cadmium	3	Chrome (+6)	3
Fer	0.2	Hydrocarbures	20
Manganèse	3	Huiles et graisses	3
Mercuré	1	Fluor	0.3
Nickel	0.01	Composés organiques chlorés	2
Plomb	0.5		

### **I/3-8-Les procédés de traitement des eaux chargés en métaux lourds :**

Cette section présente les procédés conventionnels, généralement employés pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques. Compte tenu que le choix d'une technique de Dépollution nécessite une bonne connaissance de son efficacité et de son contexte d'utilisation, la présentation de ces méthodes de traitement des eaux visera à faire ressortir leurs avantages et leurs inconvénients.

Parmi ces méthodes on peut citer quelques procédés chimiques et physico chimique [22].

#### **I/3-8-1- Procédés chimiques :**

##### **-Précipitation chimique :**

On entend par précipitation chimique la formation, par action de réactifs appropriés, de composés insolubles des éléments indésirables contenus dans une solution. 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 [6].

En pratique il faut tenir compte d'autres facteurs tels que :

- Le coût du réactif où sur ce plan les carbonates et les hydroxydes ne peuvent pas être concurrencés.
- La toxicité du réactif dont un excès se retrouvera inévitablement dans les eaux et où dans ces cas les sulfures sont défavorisés.
- La séparation du précipité qui est généralement médiocre pour tous les procédés, et ne peut s'effectuer qu'à l'aide de poly électrolytes.
- Le pH intervient dans la plus part de ces réactions de précipitation de sorte que le minimum de solubilité n'est pas atteint au même pH pour tous les métaux, ce qui complique l'épuration des eaux contenant plusieurs métaux [23].

### **I/3-8-2- Procédés physico-chimique :**

#### **I/3-8-2-1- La coagulation-floculation :**

C'est un procédé de traitement primaire qui permet d'éliminer des impuretés contenues dans l'eau grâce à la réaction d'émulsion. La coagulation a donc pour but principal de déstabiliser les fines particules en suspension pour ainsi faciliter leur agglomération.

Généralement caractérisé par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques, ce procédé permet d'augmenter substantiellement l'efficacité des traitements secondaires. Il implique le plus souvent la dispersion instantanée d'un sel métallique trivalent Al(III) ou Fe(III) qui neutralise et déstabilise les particules colloïdales pour mener à la formation de floccs.

En neutralisant totalement ou partiellement les charges négatives sur ces particules, les interactions de van der Waals se retrouvent prédominantes, ce qui permet une agrégation des matières fines en suspension, puis leur floculation. De manière générale et en premier lieu, un agent coagulant est ajouté et l'eau usée est soumise à certaines conditions de brassage. Ensuite un flocculant est ajouté pour permettre aux agrégats déjà formés par le coagulant, de s'élargir. L'intensité du brassage est habituellement faible lors du processus de floculation afin que les particules entrent en contact plus facilement. En augmentant la taille des particules, le procédé de floculation accroît le taux de captage des floccs lors du traitement de filtration [24].



**I/3-8-2-2- Procédés de transfert membranaire :**

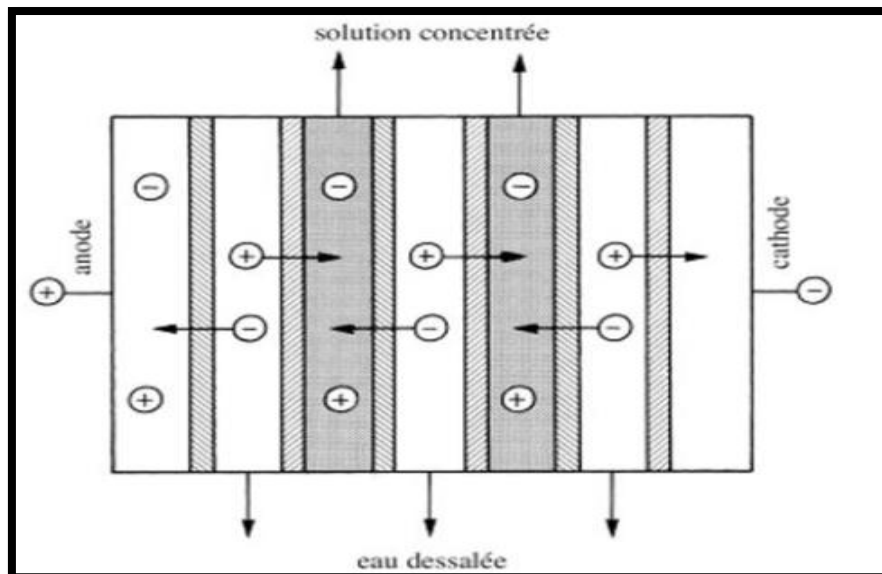
On appelle membrane tout matériau mis sous la forme de parois minces (0,05 mm à 2mm) ayant la propriété d'opposer une résistance sélective au transfert des différents constituants d'un fluide et donc permettant la séparation de certains des éléments(suspensions, solutés ou solvants) composant ce fluide[25].

**I/3-8-2-2- a- Osmose inverse :**

Le principe consiste en un transfert de solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée au travers d'une paroi microporeuse sous l'action d'un gradient de pression. C'est un procédé qui permet de purifier l'eau pour la production d'eau potable, d'eau pure pour chaudières et pour les industries agro-alimentaires.

**I/3-8-2-2-b- Electrodialyse :**

Ce procédé permet le transfert des ions métalliques, sous l'effet d'un courant électrique (Gradient de champ électrique), d'une solution à travers une membrane de dialyse, l'électrodialyse est utilisée pour la récupération du cuivre, du nickel et de l'argent dans les bains de traitement de surface [6].



**FigureI-2 :** Principe de fonctionnement du traitement des eaux par électrodialyse [1].

**I/3-8-2-3- L'échange d'ions :**

L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide (résines échangeuses d'ions) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe. Cette technique est généralement utilisée pour l'épuration des solutions de faibles concentrations en impuretés (<10mg/L), les échangeurs d'ions sont rapidement saturés, ce qui entraîne une régénération fréquente et onéreuse [26].

**I/3-8-2-4- L'électrolyse :**

L'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans un bain électrolytique (solution contenant des ions) crée un champ électrique orienté dans lequel les ions se mettent en mouvement : les cations se dirigent vers la cathode, les anions vers l'anode. Quand la tension appliquée est suffisante, les réactions suivantes se produisent aux interfaces électrolyte électrodes [25].

- à l'anode : oxydation avec émission d'électrons  $A^- \rightarrow A + e^-$
- À la cathode : réduction avec capture d'électrons  $C^+ + e^- \rightarrow C$

L'inconvénient de ce procédé est la présence des réactions parasites d'oxydo-réduction qui peuvent se produire et crée des surtensions au niveau des électrodes [22].

**I/3-8-2-5- La neutralisation :**

La neutralisation consiste à ramener le pH à une valeur donnée, par adjonction de réactifs chimiques (carbonates de calcium ou de sodium, chaux, dioxyde de carbone, acide sulfurique,...). La neutralisation peut également permettre l'élimination d'un certain nombre de polluants dissous comme les métaux, par insolubilisation sous forme hydroxydes précipitables ou d'anions (fluorures, sulfates, phosphates). Pour ce faire, on utilise des agents insolubilisant (borohydrures de sodium, lait de chaux,...) [1].

**I/3-8-2-6- L'adsorption :**

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible [25].

**I/3-8-2-7- Phénomène de bio sorption :**

Le terme général « Bio sorption » a été utilisé pour décrire la propriété des matériaux d'origine naturelle, morts ou vivants, à retenir des ions métalliques lourds ainsi que des éléments radioactifs. La bio sorption fait partie des procédés biologiques qui mettent enjeu l'affinité des micro-organismes (bactéries, algues, champignons et levures) appelés aussi biomasses ou biosorbants pour les ions métalliques pour une épuration efficace des effluents industriels, à un cout économiquement acceptable [6].

**I/4- LE FER :****I/4-1- Définition :**

Le fer est l'élément chimique métallique de numéro atomique 26, de symbole Fe. Dans la classification périodique, il se place dans la première série de transition entre le manganèse et le cobalt. Ses propriétés chimiques sont voisines de celles du cobalt.

C'est un métal très ductile et malléable qu'on peut modeler sans le fondre. Les propriétés mécaniques dépendent de la pureté et sont en particulier grandement modifiées dans les aciers (alliages avec le carbone et divers éléments). Elles peuvent être très améliorées par des traitements thermiques.

En outre, le fer subit une importante corrosion, ce qui explique qu'il subsiste peu d'objets anciens façonnés dans ce métal, par comparaison à ceux qui sont en or, en argent ou en cuivre[27].

Le Fer (Fe) est un métal essentiel, entre dans la composition de nombreux alliages dont les aciers inoxydables. Il est utilisé dans les machines et ustensiles divers utilisés quotidiennement ainsi que dans les infrastructures du monde moderne. Le Fer est classé au quatrième rang des éléments de la croûte terrestre par ordre d'abondance, sa présence dans l'eau peut avoir diverses origines : lessivage des terrains avec dissolution des roches et des minerais contenus dans le sous-sol, rejets industriels (pollutions minières, métallurgiques, sidérurgiques), corrosion des canalisations métalliques (en fonte ou en acier) ou existence de dépôts antérieurs [28].



Figure I-3 : Le fer [28].

**I/4-2- Propriétés du fer :**

Métal gris, le fer possède plusieurs formes allotropiques selon la pression et la température (cubique centrée, cubique à faces centrées, hexagonale compacte). Ce métal ferromagnétique possède une dureté entre 4 et 5 selon l'échelle de Mohs. On lui connaît trois oxydes : l'oxyde de fer(II)  $\text{FeO}$  (oxyde ferreux), l'oxyde de fer(III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (oxyde ferrique) et l'oxyde de fer (II, III)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [29].

**Tableau I-4 :** Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb [29].

Paramètres	valeurs
Symbole	Fe
Numéro atomique	*26 électrons *26 protons *30 neutrons (56 – 26)
Masse molaire	55.845
Masse volumique	7874kg.m <sup>-3</sup>
Point de fusion	1538 °C <sup>1</sup>
Point d'ébullition	2 861 °C <sup>1</sup>
Groupe	8
Bloc	d

**I/4-3- Toxicité du fer :**

La régulation du Fer dans le sang est contrôlée par deux protéines d'absorption et d'exportation. La carence ou l'excès en Fer peut être potentiellement toxique pour les cellules, c'est pourquoi son transport est rigoureusement contrôlé. Un faible niveau de Fer chez

l'homme cause l'anémie, l'un des problèmes de santé publique les plus répandus qui peut être imputable à des causes d'ordre nutritionnel, notamment la carence en Fer, à des troubles inflammatoires ou infectieux et à des pertes de sang. Le mécanisme toxique principal du Fer réside dans sa capacité à induire la formation de radicaux libres, avec, pour conséquence, une peroxydation lipidique. Classiquement, l'intoxication au Fer est décrite comme évoluant en cinq phases : troubles digestifs, amélioration clinique transitoire, toxicité systémique avec choc, acidose métabolique coma, toxicité hépatique avec coagulopathie, séquelles digestives à type de sténose. Le traitement comporte, hormis le traitement symptomatique, la décontamination digestive avec irrigation intestinale et traitement chélateur par déféroxamine. Le charbon activé est inefficace. L'exposition chronique au Fer est principalement d'origine professionnelle et se traduit par une pneumoconiose de surcharge consécutive à l'inhalation de poussières et d'oxydes de Fer. La sidérose oculaire est une pathologie chronique grave pouvant aboutir à la perte de la vision de l'œil touché. Elle survient lorsqu'un corps étranger contenant du Fer se retrouve dans l'œil ou à son contact [30].

### **Conclusion :**

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine et ont un fort impact toxicologique sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme.

Il a été nécessaire de réglementer les teneurs en métaux lourds des eaux destinées à la consommation, mais aussi des rejets industriels parce qu'elle est la substance minérale la plus répandue à la surface de la terre et elle constitue l'hydrosphère. Elle est synonyme de vie et en est le vecteur privilégié. Donc il faut admettre combien il est important de ne pas la gaspiller ou la polluer.

---

# Chapitre II

---

### **II/1- INTRODUCTION :**

L'adsorption est un phénomène qui a été observé pour la première fois par C.W.scheele pour les gaz et par Lowitz en 1785 et kraemer en 1930 pour les solutions [31].

Aujourd'hui, l'adsorption est devenue un outil incontournable et un phénomène significatif dans la majorité des processus biologique, physique et chimique pour la dépollution, la purification et la séparation des substances indésirables par exemple les industries pétrolières, Pétrochimiques, chimiques, applications environnementales et pharmaceutiques. Il a une très grande importance dans de nombreux processus physiques et chimiques : capture de polluants, séparation de gaz, catalyse, etc. Il est aussi la base de nombreuses méthodes de caractérisation des solides comme la mesure des surfaces spécifiques ou l'étude de la porosité.

L'adsorption, particulièrement par le charbon actif est devenu une opération très utilisée pour la purification des eaux et dans une gamme variée de problèmes environnementaux.

### **II/2- DÉFINITION DE L'ADSORPTION :**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique d'interface de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant et les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz/solide ou liquide/solide) [32].

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent. Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène toujours exothermique [6].

Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption [26].

### **II/3- TYPES D'ADSORPTION :**

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

**II/3-1- La physisorption (l'adsorption physique) :**

Dans ce type d'adsorption, les forces entre les molécules (gaz ou liquide) et le solide (adsorbant) sont du type VAN DER WALLS ou des liaisons hydrogène. Elles sont de nature physique et elles interviennent avec tout type de solide et de molécules [33].

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [26].

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité de l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.
- La réduction de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température.
- L'adsorption physique est rapide et elle peut s'effectuer en monocouche ou multicouches, généralement limitée par les phénomènes de diffusion [1].

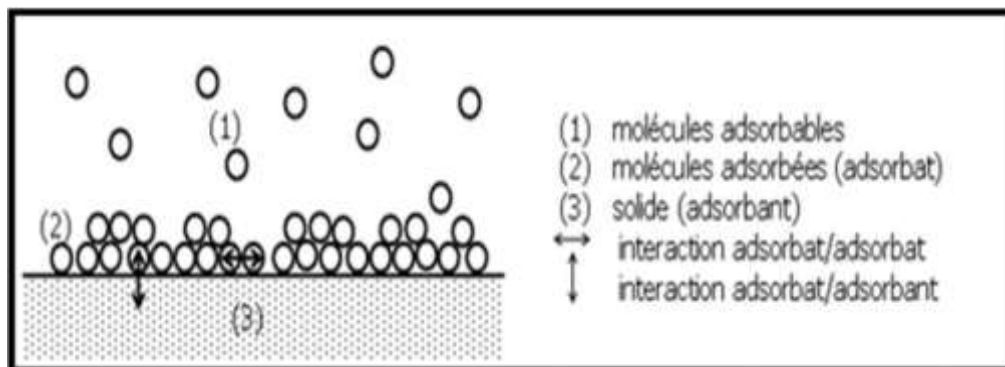


Figure II-1 : Schéma de la physisorption [6].

**II/3-2- La chimisorption (l'adsorption chimique) :**



L'adsorption chimique (ou chimisorption) implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques (nettement supérieures aux forces de Van der Waals), l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol<sup>-1</sup> [34].

La chimisorption est une réaction irréversible qui se déroule à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme de la réaction catalytique hétérogène. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat [35].

La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique.
- La non-réversibilité.
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique.

- La rupture et la création de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant [6].

**Tableau II-1 : Différences entre la physisorption et la chimisorption [36,37].**

<b>Propriétés</b>	<b>Adsorption physique</b>	<b>Adsorption chimique</b>
<b>Température du processus</b>	Relativement basse	Plus élevé
<b>Liaisons</b>	Van der waals	Chimique
<b>Cinétiques</b>	Rapide (elle ne requiert pas d'énergie d'activation)	Moyenne (elle requiert une énergie d'activation qui ralentit le processus)
<b>spécificité</b>	Processus non spécifique	Processus très spécifique
<b>Désorption</b>	Facile	Difficile

<b>Couches fermées (Etat de surface)</b>	Adsorption en mono ou multicouche possible	Adsorption en monocouche uniquement
<b>Réversibilité</b>	Réversible	Irréversible

**II/3-3- Application :**

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation à savoir :

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes.
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité.
- La sélectivité de l'adsorbant par apport à certains constituants du mélange.

Les applications industrielles typiques sont :

La production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène), la séparation des hydrocarbures, les traitements de l'air (La déshumidification et la désodorisation de l'air, purification et désodorisation des gaz, La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation, La chromatographie gazeuse), les traitements des eaux et des effluents pour l'élimination de polluants, le séchage, Le raffinage des produits pétroliers, La catalyse de contact... [5]

**II/4- LE MÉCANISME D'ADSORPTION :**

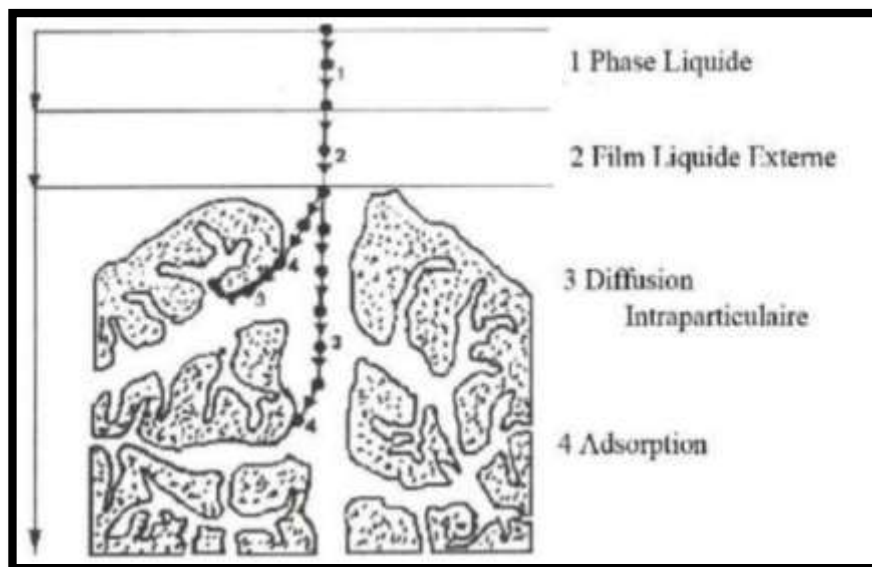
La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants (appelés adsorbat) par un adsorbant, grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide, ce processus s'opère en quatre étapes : [26]

**Etape 1 :** Transfert de la particule → Très rapide.

**Etape 2, Diffusion externe :** elle correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant. Ce transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant. Cette étape est rapide.

**Etape 3, Diffusion interne :** les particules du fluide diffusent dans la structure poreuse de la surface externe des grains vers les sites actifs sous l'influence du gradient de concentration du soluté. Cette étape est lente.

**Etape 4, Réaction d'adsorption :** elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. Une fois adsorbées, les molécules sont considérées comme immobiles. Cette étape est très rapide [1].



**Figure II-2 :** Le mécanisme adsorption [38].

## **II/5- FACTEURS INFLUENCANT LE PROCESSUS D'ADSORPTION :**

Pour optimiser le procédé d'adsorption, il faut tenir compte de plusieurs variables en relation, comme les facteurs liés à l'adsorbant, à la nature de l'adsorbat, ainsi aux conditions opératoires.

### **II/5-1- Facteurs liés à l'adsorbant :**

#### **a- origine de l'adsorbant :**

La capacité de chaque adsorbant dépend essentiellement de la nature de la matière première qui entre dans sa fabrication [39].

#### **b- Surface spécifique :**

L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique d'adsorption, elle est exprimée en  $m^2/g$  [28].

La capacité d'adsorption est liée directement au rapport spécifique : surface/poids de corps

adsorbant. Les bons adsorbants ont des surfaces spécifiques de 600 à 1500 m<sup>2</sup>/g [40].

**c- Distribution de la taille des pores et des gains :**

Est une caractéristique importante de l'adsorbant car la surface spécifique est d'autant plus élevée que le solide est divisé en particules plus petites.

**II/5-2- Facteurs liés à l'adsorbat :****a- Polarité :**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solution aqueuse (hydrocarbure, dérivés chlorés, phénol, autres dérivés benzénique), est importante avec les adsorbats hydrophobes (charbon actif, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbats polaire très hydrophiles (gel de silice, alumine).

**b- Solubilité :**

Moins une substance est soluble dans le solvant ou bien l'adsorbant mieux elle est adsorbée.

**c- Dimension moléculaire :**

Plus la structure moléculaire des particules à fixer n'est grande, plus le remplissage des pores s'effectuent rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles. Ce qui fait diminuer le nombre des sites libres pour les autres molécules [39].

**II/5-3- Facteurs liés aux conditions opératoires :****a- Concentration :**

Pour les faibles concentrations de produit a dissous, on observe, en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich. Cette loi ne s'applique plus à des concentrations élevées, on observe alors que fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative.

**b- Vitesse d'adsorption :**

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de

la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité on accroît la vitesse [34].

**c- Température :**

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées.

La température a un impact direct sur l'adsorption et la mobilité des éléments métalliques en déplaçant les équilibres des réactions de dissolution - précipitation et Co-précipitation, et un impact indirect, en modifiant la teneur en eau du solide, le pH ou le potentiel redox [13].

**d- Le pH :**

Le pH d'une solution a un effet sur le taux d'adsorption. La capacité d'adsorption augmente pour des valeurs de pH diminuant la solubilité de l'adsorbat. L'adsorption des acides organiques est plus favorable à bas pH alors que les bases le sont à pH élevé. Cependant, le pH optimal d'adsorption doit être déterminé expérimentalement [31].

**II/6- ÉQUILIBRE D'ADSORPTION :**

**II/6-1- Isothermes d'adsorption :**

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant  $q_e$  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 :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} = \frac{X}{m}$$

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) ;  $X = (C_0 - C_e).V$

$m$  : masse d'adsorbant (g)

$V$  : volume de la solution (l)

Certains auteurs ont compilé de nombreuses isothermes de Langmuir et ont constaté qu'elles présentaient 4 types, qui ont été reliés assez précisément à divers modes de fixation, elles sont nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante) [41].

**\*Les isothermes de type L :**

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

Quand  $C_e$  tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante.

**\*Les isothermes de type S :**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

**\*Les isothermes de type H :**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

**\*Les isothermes de type C :**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption.

Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [6].

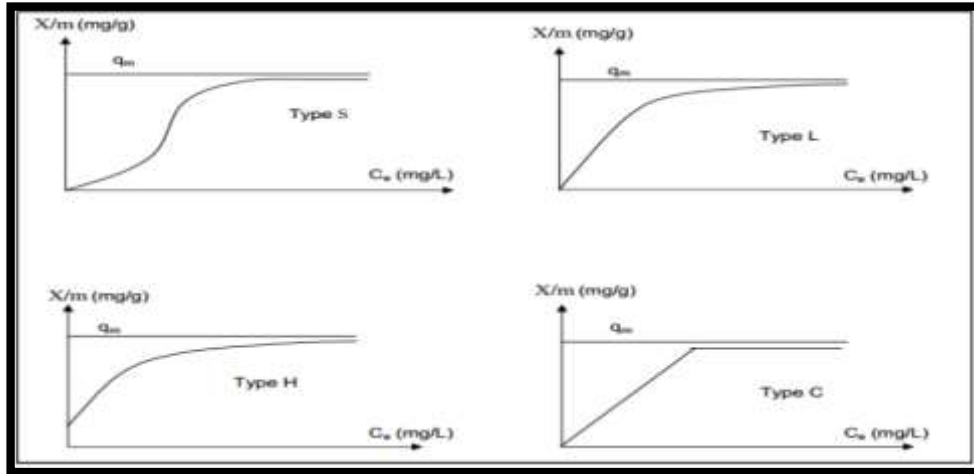


Figure II-3 : Les isothermes d'adsorption [6].

Cette classification tient compte d'un certain nombre d'hypothèses :

- a- le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- b- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- c- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- d- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption [1].

**II/6-2- Modèle d'isotherme d'adsorption :**

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour d'écrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle a lieu. Il s'agit de relation non cinétique que l'on nomme isotherme. En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance, elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus utilisées. Il existe une multitude de modèles dans la littérature, citons :

**II/6-2-1- Modèle de Langmuir :**

L'isotherme de Langmuir (1918) est basé sur l'hypothèse suivante : des sites d'adsorption existent sur la surface de l'adsorbant et que chacun de ces sites est capable d'adsorber une molécule ; donc, la couche adsorbée sera mono moléculaire. En outre, il est supposé que tous les sites d'adsorption ont la même affinité pour les molécules d'adsorbat et la présence de molécules adsorbées sur un site n'affectera pas l'adsorption d'autres molécules sur le site adjacent.

Au point de vue de la thermodynamique tous les sites sont équivalents et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées [31].

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

Où :

- $q_e$  : la quantité de substance adsorbée ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).
- $q_m$  : la quantité nécessaire pour couvrir la surface entière avec une monocouche de substance adsorbée ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).
- $C_e$  : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre ( $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ).
- $b$  : constante d'énergie ( $\text{l} \cdot \text{mg}^{-1}$ ).

Le paramètre  $b$  dépend de la température selon la relation suivante :  $b = \frac{K_{ads}}{K_{des}}$

Avec  $K_{ads}$  et  $K_{des}$  les constantes cinétiques d'adsorption et de désorption.

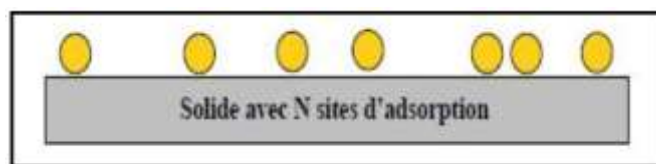


Figure II-4 : Modèle d'adsorption en monocouche [6].

#### II/6-2-2- Modèle de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation :  $q_e = K_f \cdot (C_e)^{1/n}$

tel que :

- $K_f$  et  $n$  : constantes caractéristiques.
- $K_f$  ( $\text{mg/g}$ ) : peut être prise comme capacité relative d'adsorption.
- $1/n$  : indique l'intensité de la réaction ou hétérogénéité de la surface.

Selon Freundlich, cette équation admet les hypothèses suivantes :



- Adsorption en multicouche ;
- Site d'adsorption énergétiquement hétérogène ;
- Pas de capacité maximale d'adsorption ;
- Interaction adsorbant- adsorbat prise en compte ;
- Limitation en milieu dilué ; le modèle n'est utilisable que dans le domaine des faibles concentrations.
- Les sites d'adsorption les plus forts vont être occupés les premiers et la force de liaison diminue avec l'augmentation du degré d'occupation de sites.

L'équation linéaire de Freundlich est donnée par :

$$\ln q_e = \ln(K_f) + (1/n) \cdot \ln(C_e)$$

La détermination des paramètres de ce modèle se fait en traçant  $\ln(q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$ , l'ordonnée à l'origine représente  $\ln(K_f)$  et la pente  $(1/n)$ .

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de  $1/n$  :

- $1/n=1$  l'isotherme est linéaire de type C.
- $1/n > 1$  l'isotherme est convexe de type S.
- $1/n < 1$  l'isotherme est concave de type L. (ou de type H pour des valeurs plus faibles) [1].

### II/6-2-3- Modèle de théorie de BET :

Cette théorie a été développée en 1938 par Brunauer Emmett et Teller, elle envisage l'adsorption en multicouche et rend compte de type II et III des isotherme d'adsorption.

On modélise la surface comme un ensemble de sites localisés, les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant et les sites sont indépendants les uns des autres [42].

Cette isotherme est proposée sous la formule suivante :

$$Q_e = a \cdot C \cdot X_0 / (C_s - C) [1 + (a-1) C/C_s]$$

Avec :

$X_0$  : Masse adsorbée par la première couche, par unité de solide.

$C_s$  : Concentration de saturation.

$a$  : Constante déterminé empiriquement.

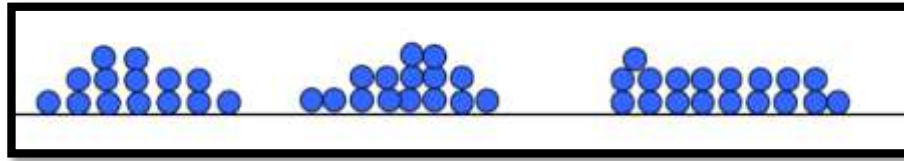


Figure II-5 : Modèle d'adsorption en multicouches [42].

### II/6-3- Modèle cinétique d'adsorption :

Il est nécessaire de bien connaître les cinétiques d'adsorption quand on cherche à avoir des prévisions quantitativement correctes des performances des procédés. La maîtrise des cinétiques d'adsorption devient de plus en plus importante avec l'utilisation de cycles de plus en plus rapides des procédés industriels d'adsorption.

Les cinétiques d'adsorption des grains d'adsorbant peuvent être mesurées par des techniques microscopiques et des techniques macroscopiques.

Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés afin d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption, il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où les plus courants sont comme suit :

#### II/6-3-1- Modèle du cinétique pseudo premier ordre :

Selon ce modèle de Lagergren (1898) la cinétique d'adsorption peut être exprimée par l'équation suivante :

$$k_1 (q_e - q_t) = \frac{dq}{dt}$$

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire :  $\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$

Avec :  $k_1$  la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre [ $\text{min}^{-1}$ ],

$q_e$  et  $q_t$  : quantité d'adsorbant adsorbée sur 1g d'adsorbant ( $\text{mg g}^{-1}$ ) à l'équilibre et au cours du temps.

#### II/6-3-2- Modèle du cinétique pseudo deuxième ordre :

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbant et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$k_2 (q_e - q_t)^2 = \frac{dq}{dt}$$

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire ci-dessous :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 \cdot qe^2} + \frac{1}{qe^2} t$$

Avec :  $k_2$  : constante de vitesse de Lagergren de la réaction d'ordre 2 ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) [5].

### **II/7- TYPES D'ADSORBANTS :**

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale.

Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité.

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications industrielles sont les suivants :

#### **II/7-1- Charbon actif :**

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, margine, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés. Les charbons actifs sont composés de micro cristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire.

Ils sont fréquemment utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la décoloration de sucres, la purification d'eau, l'élimination d'odeur [5].

#### **II/7-2- Adsorbants minéraux :**

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés :

##### **a- Argile :**

Parmi les matériaux naturels, l'argile est considérée comme un bon adsorbant suite à son faible coût, sa disponibilité en abondance, et surtout grâce à ses bonnes propriétés d'adsorption. Il existe différents types d'argiles telles que bentonite, argile commune, l'argile réfractaire, terre de Fuller et de kaolinite [1].

**b- Zéolithe :**

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ , de formule globale  $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$  où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique [6].

**c- Alumine activée :**

Les aluminés activés disposent d'une surface de 200 à 500  $\text{m}^2/\text{g}$  avec des pores de 20 à 140 Å. Elles sont obtenues par déshydratation thermique du tri hydrate d'alumine  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Elles sont très hydrophile et ont une affinité réelle pour l'eau et sont souvent utilisées pour sécher différents gaz [43].

**d- Gel de silice :**

Les gels de silice sont préparés à partir de  $\text{Si}(\text{OH})_4$  en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements  $\text{SiOH}$  conduisent à des liaisons hydrogène.

Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800  $\text{m}^2/\text{g}$ , dont la taille des pores varie de 20 à 50 Å [6].

**II/7-3- Adsorbants à base de polymère :**

Les adsorbants à base de polymères organiques ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques, la purification des eaux ou la fabrication des médicaments. Les polymères de base sont des polystyrènes, des esters polyacryliques ou des résines phénoliques [5].

**II/8- GÉNÉRALITÉ SUR LE CHARBON ACTIF :**

Le charbon actif est un matériau adsorbant préparé à partir de la carbonisation du bois. Il est l'un des premiers matériaux adsorbants utilisé à grande échelle. L'utilisation du charbon remonte à l'antiquité. Dans le cadre de la médecine et du traitement des odeurs, les propriétés d'adsorption des charbons actifs ont été utilisées par les Égyptiens dans les années 1550 avant Jésus Christ. Un siècle plus tard, les Phéniciens furent les précurseurs de son utilisation pour rendre l'eau potable. Actuellement son utilisation est très variée dans les domaines comme la

chimie fine, la pétrochimie, l'agroalimentaire, mais aussi dans le traitement des effluents, et avec l'accroissement de la pollution, son emploi s'est étendu à l'élimination de nombreux polluants et micropolluants tels que les phénols, les hydrocarbures, les pesticides, les détergents, et même certains métaux lourds. Les utilisations les plus courantes de ce matériau en tant qu'adsorbant sont le traitement des gaz et l'eau des stations d'épuration dans l'étape de finition pour purifier l'eau du goût et de l'odeur qui les affecte [44].

Le développement des procédés d'adsorption sur charbons actifs a conduit les chercheurs à élaborer des charbons spécifiques. Le charbon non traité n'a pas de propriétés adsorbantes particulières vis-à-vis de certains composés pouvant polluer les eaux. Par contre en subissant un traitement adapté, les fonctionnalisations acquises par le CA lui octroient de nouvelles propriétés de rétention ciblée. De là, la dénomination de « charbon actif » prend tout son sens [45].

#### **II/8-1- Définition et structure du charbon actif :**

Le charbon actif ou encore charbon activé est une poudre noire, légère, constituée essentiellement de matière carbonée à structure microporeuse.

C'est, en fait, une sorte de charbon de bois présentant une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant [6].



**Figure II-6 : Charbon actif [6].**

Le charbon actif regroupe une gamme étendue de substances carbonées, présentant des caractéristiques qui sont dues à l'origine du matériau et à son procédé de fabrication. Les charbons actifs sont composés de micro cristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. Les espaces entre ces cristallites forment les pores dont la

distribution des tailles est assez large et va des micropores ( $< 2 \text{ nm}$  et volume poreux  $0.2-0.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) aux méso pores ( $2 \text{ à } 50 \text{ nm}$  et volume  $0.02-0.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et aux macropores ( $>50 \text{ nm}$  et volume  $0.2-0.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un adsorbant. Ils contribuent à l'essentiel de la surface offerte à l'adsorption. Les macropores et les méso pores constituent les voies de passage vers les micropores : les premiers, essentiellement ouverts vers l'extérieur, jouent un très faible rôle, tandis que les seconds influencent la cinétique d'adsorption.

Les charbons actifs peuvent avoir des quantités considérables d'oxygène et d'hydrogène, et également des atomes de chlore, de soufre et d'azote, mais en quantités plus faibles. Ces éléments sont normalement présents dans le matériau précurseur et deviennent partie intégrante de la structure chimique des charbons pendant les processus de carbonisation, d'activation ou de traitements postérieurs, sous la forme de fonctions de surface [46].

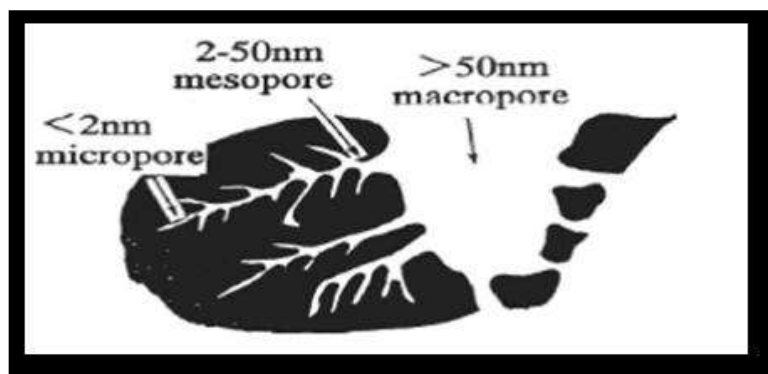


Figure II-7 : Structure des pores du charbon actif [1].

### **II/8-2- Les formes du charbon actif :**

Le charbon actif est disponible sous deux formes différentes :

#### **II/8-2-1- Charbon actif en poudre (CAP) :**

Le CAP est un réactif pulvérulent de granulométrie très fine de  $10 \text{ à } 50 \mu\text{m}$ . Sa masse volumique varie suivant la fluidisation et le tassement du matériau, elle varie entre  $200 \text{ et } 600 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

La mise en œuvre du CAP est simple et nécessite des coûts d'investissement assez faibles. Toutefois, son utilisation de façon continue et à des taux importants ( $> 20 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ ) peut entraîner

des coûts d'exploitation élevés. Il est donc surtout utilisé pour lutter contre des pollutions légères et/ou de courte durée. Néanmoins, il représente un traitement de sécurité appréciable pour faire face à une pollution accidentelle [1].

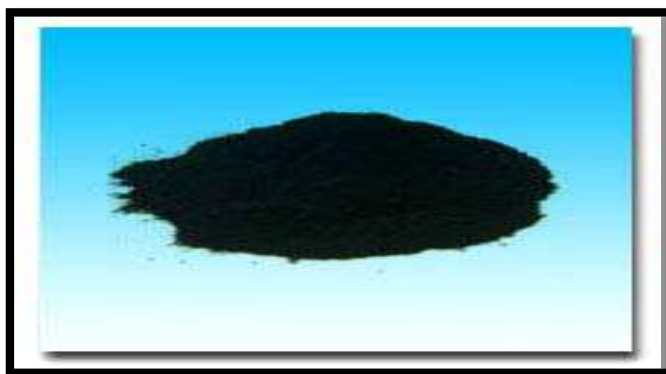


Figure II-8 : Charbon actif en poudre [34].

**II/8-2-1-1- Les avantages et les inconvénients du charbon actif en poudre :**

**Tableau II-2 : Avantages et inconvénients du charbon actif en poudre [34].**

Avantages	Inconvénients
*Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé.	*Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.
*Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.	*Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.
*L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.	*La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée.

**II/8-2-1-2- Utilisation du charbon actif en poudre :**

- Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification.
- Le charbon actif en poudre est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculant. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'un inter oxydation est

alors réduite. La principale conséquence est que le nombre de sous-produits d'ozonation diminue [34].

**II/8-2-2- Charbon actif en granulé (CAG) :**

Les CAG ont une granulométrie comprise entre 0,3 et 0,5 mm à pH acide et une surface spécifique d'environ 550 m<sup>2</sup>/g. Ils sont aussi bien utilisés en phase gazeuse (désodorisation d'un gaz, récupération de vapeurs de solvants, dépollution) dans des filtres, qu'en phase liquide. Ils présentent l'avantage de pouvoir être régénéré [47].

L'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique, est l'enjeu majeur de l'emploi du CAG. Les pesticides et les composés sapides sont les principaux micropolluants organiques.

Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en grain (CAG). Sa cinétique d'adsorption est très rapide. Mais le charbon actif en grain est généralement le plus préféré car il peut être facilement séparé de l'eau après utilisation [1].



**Figure II-9 :** Charbon actif granulé [34].

**II/8-2-2-1- Les avantages et les inconvénients du charbon actif granulé :**

**Tableau II-3 :** Avantages et inconvénients du charbon actif granulé [34].

Avantages	Inconvénients
*La durée de vie du charbon actif granulé dépend de l'abatement de la matière organique et du lissage des points de pesticide. Le choix du type de charbon actif	* Durée de vie limitée.



est également déterminant sur le rendement de l'élimination.	
* Le charbon actif granulé a une capacité d'adsorber une partie de presque toutes les vapeurs.	* Préfiltration : Les carburants dissous et matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon, nécessitant un prétraitement dans la plupart des cas.
* Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants.	* Coût : Le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé plus cher que le stripping pour des concentrations élevées de contaminants.
* Il retient un grand nombre de substances chimiques en même temps.	* Déchets dangereux : tout le charbon doit être finalement jeté, puisque il ne peut être régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas du tout dans le cas de l'adsorption de métaux ou de résidus d'explosifs. Selon les caractéristiques du charbon épuisé, il peut être jeté comme déchet dangereux, ce qui augmenterait le coût et responsabilité.
* Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité.	
* Il est inerte et on peut l'utiliser en toute sécurité.	
* Il est facilement disponible et de bon marché.	

**II/8-2-2- Utilisation du charbon actif granulé :**

Le charbon actif granulé est utilisé dans des différents types dans le système de traitement des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates, et aussi utilisé pour enlever la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches, les colorants. Il est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique sous forme de carbone dissous. Aussi en filtration pour des traitements de finition, car il permet l'amélioration de nombreux paramètres liés à la matière organique naturelle (MON) : couleur, goût, odeur, demande en désinfectant [34].

**II/8-3- Source du charbon actif :**

Le charbon actif est des plus anciens adsorbant fabriqué industriellement, il est obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone organique et inorganique qu'il soit d'origine animale, végétale ou minérale, tel que les matières bitumineuses et lignite, la cellulose, la tourbe, le bois, les coques, les résines, les pneus automobiles usagés et les boues.

Le charbon actif prend son origine à partir d'un grand nombre de sous-produits agricoles. Parmi les plus courantes et rentables commercialement : les coques de noix, les noyaux de fruit, d'olives, de pecan et les coques d'amandes.

On peut aussi compter les grains d'haricots et de coton, l'épi de maïs, cosse de riz, paille de riz et cosse de grain de soja. Il en est de même pour le sucre qui est source d'un charbon actif de grande pureté, autant pour beaucoup d'espèce d'arbres et de plantes.

Ces sources sont en général des bio-polymères qui contiennent de la cellulose et de la lignine comme composants principaux [31].

### **II/8-4- Préparation du charbon actif :**

La fabrication de charbon actif comporte plusieurs étapes. La matière première une fois lavée et séchée elle est envoyée vers section broyage puis tamisage d'où deux fractions distinctes sont obtenues selon leur granulométrie ; fraction en poudre et fraction en granulés ; ensuite elle subit un traitement de calcination et/ou activation dans le but d'améliorer son pouvoir adsorbant. Ces deux étapes sont essentielles dans le procédé de fabrication du charbon actif : [6]

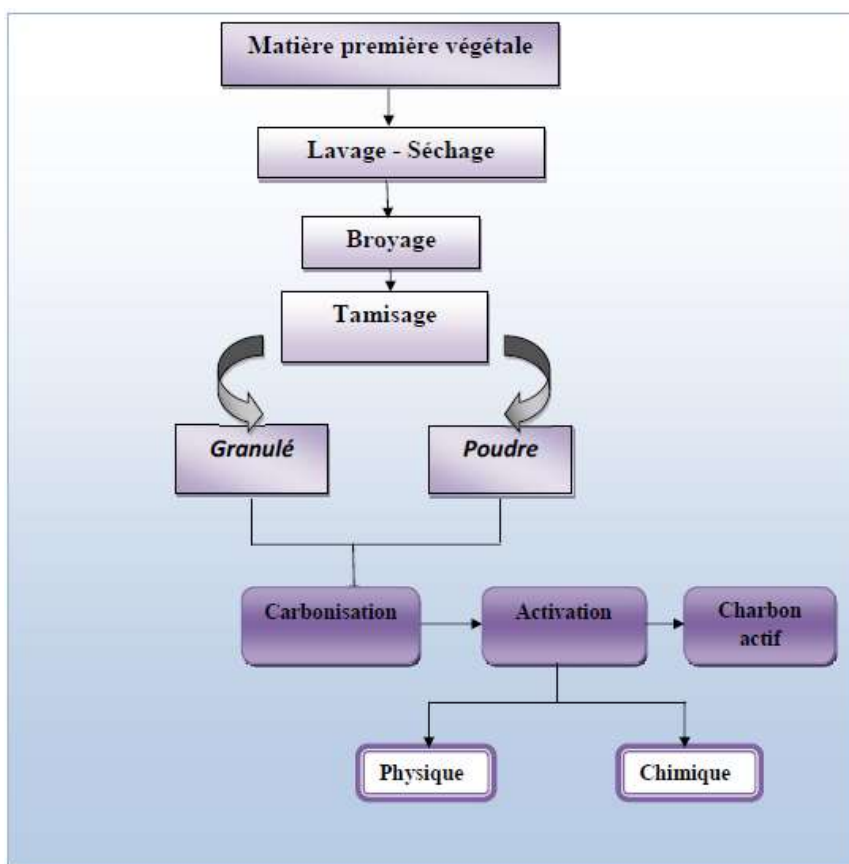


Figure II-10 : Les étapes de fabrication du charbon actif [6].

#### II/8-4-1- Étape de carbonisation (calcination ou pyrolyse) :

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures inférieures à 700°C et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène). Lors de la carbonisation, la teneur en carbone du précurseur croît, l'oxygène et l'hydrogène étant éliminés sous l'effet de la chaleur. La carbonisation entraîne également une évolution de la structure du précurseur vers l'état cristallin du graphite, selon les conditions de traitement du matériau : plus la structure de celui-ci se rapproche de celle du graphite, plus elle est dite ordonnée. Les atomes de carbone restants se regroupent en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet, lesquels s'arrangent entre eux d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices : c'est la porosité primaire du matériau carbonisé [26].

Les principaux paramètres pouvant déterminer la qualité, le rendement et les propriétés de la pyrolyse sont :

-La vitesse du chauffage du four (°C/min).

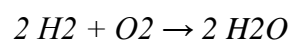
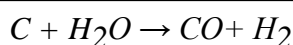
- La température finale de pyrolyse (°C).
- Le temps de résidence dans le four (h ou min)
- La nature du matériau de départ [31].

#### **II/8-4-2- Étape d'activation :**

L'activation permet de développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer les fonctions de surface (généralement oxyde) qui sont à l'origine des interactions entre les solides et les solutés adsorbés. Elle peut être physique ou chimique : [48]

##### **II/8-4-2-1- Activation physique :**

Le matériau brut est carbonisé à une température d'environ 600°C pendant 6 à 8 heures. L'activation physique consiste en une oxydation du carbonisât obtenu à haute température (750-1000°C) par un agent gazeux faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Ce procédé donne un charbon à pores étroits et va créer des millions de microscopiques alvéoles sur la surface du charbon, augmentant de façon très importante sa surface et son pouvoir d'adsorption, le carbone est consommé par les réactions : [6]



Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. A basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de la taille de pore dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité [31].

##### **II/8-4-2-2- Activation chimique :**

Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique s'effectue à des températures relativement faibles (entre 400°C et 900°C) après imprégnation du précurseur par un agent activant qui peut être un acide de Lewis ( $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,...), l'acide phosphorique,

l'acide sulfurique ou même des carbonates de métaux alcalins ( $K_2CO_3, \dots$ ). On utilise également des agents basiques tels que la soude (NaOH) et la potasse (KOH).

Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly dispersée : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, de la nature de l'activant, des conditions de réaction et de la température pendant cette étape.

Les avantages de l'activation chimique par rapport à l'activation physique sont sa simplicité, son taux d'activation plus important la réduction de la température et du temps de traitement. De plus, le charbon actif obtenu par l'activation chimique possède une surface spécifique et une microporosité bien développée. Cependant, les produits chimiques utilisés dans l'activation chimique sont nuisibles et ils sont dans la plupart plus coûteux et plus corrosifs que les oxydants utilisés dans l'activation physique [1].

#### **II/8-5- Caractérisation du charbon actif :**

La surface spécifique disponible pour l'adsorption dans la structure poreuse du charbon actif peut être mesurée par plusieurs méthodes. Le poids des différentes substances standard telles que l'azote, iode, la mélasse, le phénol, ou le bleu de méthylène peut être utilisé pour mesurer la surface spécifique dans certaines fractions de tous les pores. L'adsorption de l'azote par le modèle de Brunauer-Emmett-Teller (BET) mesure la surface spécifique du charbon actif, elle est utilisée comme un premier indicateur de niveau d'activité, elle est basée sur le principe que plus la surface spécifique est grande, plus le nombre des sites d'adsorption est disponible. Les autres adsorbats sont utilisés pour mesurer la surface spécifique liée à la taille donnée des pores. L'iode est adsorbé dans les pores relativement petits (micropores) et est ainsi une mesure approximative de la surface spécifique totale, par contre le phénol et le bleu de méthylène sont adsorbés dans les macropores et les méso pores [34].

#### **II/8-5-1 Indice d'iode :**

L'indice d'iode est défini comme étant la masse de l'iode (mg d' $I_2$ ) adsorbé par un gramme de charbon actif, lorsque la concentration à l'équilibre est de 0,02 normale. L'indice d'iode est aussi une mesure du volume poreux présent pour le domaine de diamètre de 10 à 28 Å. Des charbons actifs ayant un indice d'iode élevé conviendraient pour l'adsorption à partir de solutions aqueuses des substances de faible poids moléculaire, la molécule d'iode ayant une surface de  $4,4 \text{ \AA}^2$ , ce qui correspond avec la surface spécifique dans les pores avec des diamètres

moins de 10Å. Cet indice est très important pour la caractérisation des charbons actifs parce qu'il donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille (micropores) [31].

### **II/8-5-2- Indice de bleu de méthylène :**

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène est égale à 1 mg/L [47]. L'indice du bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et méso poreux. La surface occupée par une molécule de bleu de méthylène est 130 Å<sup>2</sup> [34].

### **II/8-5-3- Indice du phénol :**

L'indice du phénol est le nombre de milligrammes du phénol adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du phénol est égale à 1 mg/l. Le phénol utilisé comme une première espèce pour simuler certains produits chimiques toxiques dans l'étude de l'adsorption en phase solide-liquide, et ainsi que pour mesurer la porosité du charbon actif [34].

### **II/8-6- Utilisation du charbon actif :**

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines :

- Les charbons actifs sont utilisés dans la purification des gaz (atmosphère confinée) ou les liquides alimentaires (huiles, sucres, eau potable).
- L'utilisation primaire du charbon actif est le traitement de l'eau y compris l'eau potable ; des eaux de rejet et le traitement de l'eau souterraine.
- Le charbon actif est utilisé dans la séparation moléculaire pour la pharmacie, stockage de gaz, catalyse etc., et est aussi utilisé dans le domaine médical.
- Il peut aussi être utilisé pour la filtration de la fumée de tabac.
- Le charbon actif a aussi de nombreuses autres applications pour fixer les pesticides, dans les masques à gaz, dans les dispositifs de contrôle de pollutions tels que les convertisseurs catalytiques et la désulfuration de gaz de cheminée.
- Le charbon actif peut être utilisé comme adsorbant pour l'extraction des matières toxiques de l'eau (ions métalliques, substances organiques, etc.), et de l'air (SO<sub>2</sub>, NO, Cl<sub>2</sub> etc.) et utilisé dans l'industrie minérale pour la récupération de l'or des solutions appauvries.

- Ils sont de plus en plus utilisés dans le domaine de l'hydrométallurgie pour la récupération de l'or, d'argent et d'autres métaux [34, 1, 6].

### **II/9- GÉNÉRALITÉ SUR LES ALGUES :**

Les algues sont des organismes aquatiques, elles constituent le premier maillon des chaînes alimentaires. Elles sont fréquentes aussi en eau douce, et sont plus rares en milieu aérien. Les algues forment un ensemble d'organismes très divers, de structures et de taille variées, certaines algues unicellulaires ne dépassent pas 2 à 3 µm de diamètre, et qui sont les Chlamydes alors que d'autres comme les Laminariales du genre *Macrocystis* peuvent atteindre et même dépasser 30 à 50 m de long. Les algues ou les phycophytes, sont des thallophytes chlorophylliens capables de photosynthèse. Elles sont donc autotrophes. De couleurs variées qui sont dus à la présence de pigments masquant plus ou moins la chlorophylle, ce caractère conduit à subdiviser le groupe des algues en trois grandes lignées qui s'opposent par un ensemble de caractères biochimiques, structuraux et fonctionnels : Les algues rouges ou Rhodophytes, les algues brunes ou Chromophytes et les algues vertes ou Chlorophytes [49].

#### **II/9-1- Définition :**

Les algues regroupent un ensemble de végétaux photosynthétiques très divers et dont l'appareil végétatif relativement simple est appelé « thalle », elles ont des formes et des dimensions très variables. Certaines sont microscopiques et d'autres mesurent plusieurs mètres de longueur, mais elles ont toutes des caractères communs. Elles sont essentiellement aquatiques dans les eaux douces ou marines, et certaines vivent sur la neige ou la glace des régions polaires et des hautes montagnes. D'autres au contraire supportent dans les eaux des sources thermales des températures élevées (algues thermophiles) [50].

#### **II/9-2- Morphologie des algues :**

Dans plusieurs embranchements presque toutes les espèces sont unicellulaires, elles sont sphériques, ou en forme de bâtonnet, de massue ou de fuseau. Elles peuvent être mobiles ou non, peuvent former des colonies multicellulaires, ou sous forme d'agrégat de cellules isolées, identiques qui restent liées après la division. D'autres sont composées de différentes cellules qui sont spécialisées pour remplir des fonctions particulières. Les autres algues sont multicellulaires possédant une morphologie plutôt complexe [31].

#### **II/9-3- Caractères généraux des algues :**

Les algues sont des végétaux, ne possédant ni feuilles, ni tiges, ni racines. Leur corps est un thalle, d'où leur nom de thallophyte. Elles se reproduisent sans jamais donner des fruits, graines ou fleurs d'où le terme de cryptogames. On connaît actuellement des milliers d'espèces, vivant principalement dans les eaux salées et douces et exceptionnellement en milieu terrestre. Les algues réalisent toutes la photosynthèse et contiennent donc de la chlorophylle, cependant la couleur du thalle n'est pas toujours verte, car un pigment spécifique lié à la division de l'algue. Ainsi une première classification pourra être faite selon la couleur de l'algue [51,52].

- Absence de pigments surnuméraires --- >>> Algues vertes ou **Chlorophycées**.

--->>> Bleu : Algues bleues ou **Cyanophycées**.

- Présence de pigments surnuméraire --->>> Brune : Algues brunes ou **Phéophycées**.

--- >>> Rouge : Algues rouges ou **Rhodophycées**.

#### II/9-4- Classification des algues :

La classification des algues est réalisée d'après leurs caractères d'ordre cytologiques et biochimiques ainsi que par leurs différences de structure et de mode de reproduction. La nature et la localisation des pigments permettent de définir plusieurs grands groupes d'algues. Selon la nature des pigments surnuméraires associés à la chlorophylle, la couleur des plastes des algues permet de distinguer les algues rouges (Rhodophytes), brunes (Chromophytes), vertes (Chlorophytes) et des bleues [53].

#### II/9-4-1- Les algues vertes :

Les Chlorophycées ou algues vertes constituent la classe la plus importante par le nombre. Environ 7.000 espèces sont actuellement recensées dont un millier qui vit en milieu marin. En raison de leur équipement photosynthétique, plusieurs espèces de Chlorophycées vivent à une profondeur inférieure à 5 mètres. Les Chlorophycées ou algues vertes, jouent un rôle important dans l'oxygénation des eaux. Leurs réserves carbonées issues de la photosynthèse sont constituées d'amidon accumulé dans les plastes, et leurs parois cellulaires ont la cellulose pour principal composant. Leurs modes de reproduction sont très divers. Elles sont de formes très variées, uni ou pluricellulaires. La plupart des algues vertes vivent en eau douce ou en milieux marins, mais certaines espèces peuvent également se développer sur terre [54].

#### II/9-4-1-1- Classification des algues vertes :



Les Volvocales unicellulaires :

- \*Les Tétraras porales, unicellulaires généralement en colonie,
- \*Les Ulothricales, algues filamenteuses avec cellules en chaîne renfermant un seul chloroplaste,
- \*Les Ulvales, avec thalle lamellaire à une ou deux couches de cellules, plein ou creux et sont presque toutes marines (*Ulva lactuca*, *Enteromorpha*). Alternance d'un sporophyte et d'un gamétophyte dominant (*Mostroma*).
- \*Les Schizogoniales, forme étoilée des chloroplastes,
- \*Les Cladophorales, avec thalle filamenteux dont les cellules sont caractérisées par une membrane épaisse stratifiée en trois (interne cellulosique, médiane de pectine et externe chitineuse),
- \*Les Oedogoniales, à thalle filamenteux ramifié ou non avec des cellules à membrane tristratifiée, un seul chloroplaste et un mode de division très particulier,
- \*Les Chlorococcales, algues unicellulaires solitaires ou en colonie, jamais filamenteuses et sans division cellulaire végétative.

Elles peuvent avoir toutes des : formes en filament à suite de cellules, filaments à plusieurs couches de cellules ayant l'aspect de touffes, lames plus ou moins épaisses [31].



**Figure II-11** : Algue verte (*Ulva lactuca*) [54].

### **II/9-4-2- Les algues brunes (phéophycées) :**

Les Phéophycées ou algues brunes sont essentiellement marines et regroupent environ 1.500 espèces. De structure généralement pluricellulaire et de dimensions très variables, la

majorité de ces algues vivent en milieu marin et présentent une couleur brunâtre résultant de l'association de pigments dominants. La combinaison de ce pigment jaune orangé avec le vert des chlorophylles (a) et (c) donne une coloration brun sole [54].

#### II/9-4-2-1- Classification des algues brunes :

La classification est basée sur la structure ; on dénombre une douzaine dont voici les principaux :

-La lignée brune (106 422 espèces recensées) comprend 2 groupes frères les straménopiles et les haptophytes (autrefois appelé les coccolithophoridées)

-Les straménopiles (105 922 espèces recensées) : ce sont des organismes caractérisés par la présence de poils creux sur les flagelles qui sont hétérochontes ; on distingue les groupes suivants :

-Les bacillariophycées ou diatomées. Ex : *Navicula*

-Les chrysophycées ou algues dorées, unicellulaires ou coloniales. Ex : *Ochromonas*

-Les xanthophycées ou algues jaunes, unicellulaires, coloniales ou filamenteuses. Ex : *Ophiocytium*

-Les eustigmatophycées possédant un organe photosensible. Ex : *Eustigmatos*

-Les raphidophycées

-Les dictyochophycées, algues unicellulaires flagellées

-Les phaeophycées ou phéophycées ou algues brunes. Ex : *Ascophyllum, Fucus, laminaria*

-Les haptophytes ou coccolithophoridées (500 espèces recensées) : ce sont des unicellulaires biflagellés photosynthétiques dont l'exosquelette est constitué de plaques dures organiques ou calcaires, les « coccolites » qui par accumulation forment des sédiments à l'origine des assises crayeuses du crétacé.

-La cellule porte en outre un filament ou haptonème formé de 6 à 7 microtubules. Ex : *Emiliana, Discosphaera* [31].



Figure II-12 : Algue brune [54].

#### II/9-4-3- Les algues rouges (rhodophycées) :

Les Rhodophycées ou algues rouges. L'association de la phycoérythrine à d'autres pigments chlorophylliens est à l'origine de la coloration rosâtre des plastes de ces algues [51]. Les Rhodophycées sont essentiellement marines et sont des organismes macroscopiques et pluricellulaires. Les Rhodophycées regroupent environ 4 000 espèces réparties entre deux groupes :

- a) les **Bangiophycidées** qui sont des formes primitives, microscopiques et unicellulaires avec comme exception le genre *Porphyra*, algue macroscopique.
- b) les **Floridéophycidées** qui sont des formes macroscopiques et pluricellulaires donc plus évoluées [54].



Figure II-13 : Algue rouge (*Jania Rubens*) [54].

#### II/9-5- Utilisation des algues :

Les algues que la mer prodigue à l'homme, parfois en grande abondance ne pouvaient manquer d'attirer son attention comme source de revenus exploitable, elles occupent une place importante en pharmacologie et en médecine et, de ce fait, font l'objet d'une exploitation industrielle importante : (Alimentation, Cosmétologie, Agriculture et Elevage...etc.) [55].

### **II/9-5-1- Utilisation des algues dans l'alimentation humaine :**

Toutes les algues sont en principe comestibles, car elles ne renferment aucune substance vénéneuse ; elles constituent la base de l'alimentation dans des pays comme la Chine, le Japon, les Philippines etc. Mais plus important, est sans nul doute, la part prise dans l'alimentation par des produits extraits des algues tels que les rhodophycées et les phéophycées qui fournissent des farines surtout des gelées de faible valeur nutritive mais utilisées dans de nombreux produits alimentaires. Cependant, le véritable intérêt des algues dans ce domaine de la nutrition semblerait résider dans leur apport à l'organisme de sels minéraux et d'oligoéléments, comme le bore, le manganèse, le baryum, etc., et des taux non négligeable de vitamines : exemple la vitamine A, B, D, E, G [31].

### **II/9-5-2- Utilisation des algues dans l'élevage et l'agriculture :**

L'élevage moderne introduit actuellement les algues dans le régime alimentaire des animaux, surtout sous forme de farines. Celles-ci, obtenues après simple séchage ou fermentation, proviennent surtout des algues brunes.

Les algues sont utilisées en agriculture comme fertilisant des champs sablonneux, accélérateur de croissance et comme protecteur de culture. L'utilisation de la poudre algale dans l'agriculture, par simple arrosage, a un effet positif sur le rendement des cultures. Ces engrais sont produits à partir d'algues brunes [31].

### **II/9-5-3- Utilisation des algues en médecine et cosmétique :**

- Les extraits d'algues sont régulièrement utilisés dans des crèmes cosmétologiques.
- Certaines molécules d'origine algale sont même utilisées en tant qu'excipient dans l'élaboration de produits dermatologiques (alginates).
- Diverses algues sont utilisées dans l'industrie pharmaceutique sinon en cure de thalassothérapie dans le cas de rhumatismes ou de problèmes locomoteurs.

- En dehors de ces usages, les algues par l'intermédiaire des produits qui en sont extraits, rendent des services non négligeables dans la médecine moderne et dans le domaine pharmaceutique comme par exemple la confection des pilules et des pastilles à partir de l'algine et l'agar.
- En raison de l'iode que renferment les Fucus et les Laminaires, ces algues entrent dans les remèdes contre le goitre.
- En dentisterie, l'agar et l'algine servent à faire des pâtes pour prendre l'empreinte des mâchoires lors de la confection d'appareils de prothèse.
- L'algine est aussi utilisée pour la préparation de crèmes et de pommade et pour des savons et de pâtes dentifrices [31].

### **II/9-5-4- Épuration des eaux par les algues :**

Les algues peuvent être utilisées dans la dépollution des eaux en particulier celles polluées par des métaux lourds selon certains ouvrages [31].

---

# Chapitre III

---



**INTRODUCTION :**

Au cours de ce chapitre, nous sommes intéressés à l'étude de la rétention du fer totale sur les algues vertes et activée par deux agents chimique qui sont l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) et le citron naturel puis déterminé les paramètres d'adsorption.

**III/1-ORIGINE DES ALGUES :**

Les algues sont récoltés de la région de M'Chouneche, wilaya de Biskra, située au sud de l'Algérie, le nord de l'Afrique (Fig15). La matière brute issue, est utilisée pour l'extraction du charbon à partir de la biomasse.



**Figure III-1 :** Les algues d'oued Abyadh de M'Chouneche.

**III/2-MATÉRIELS UTILISÉS :**

Les équipements utilisés durent l'expérience de la fabrication du charbon actif à partir les algues sont : étuve ; broyeur ; tamiseuse ; balance ; agitateur ; four programmable (four à moufle) four a été fourni par le laboratoire du département d'agronomie ; Spectrophotomètre UV-Visible ; pH mètre ; Plaque chauffante magnétique.



Figure III-2 : Matériels utilisés.

### III/3- LA MÉTHODOLOGIE DE PRÉPARATION DU CHARBON ACTIF À PARTIR DES ALGUES :

#### III/3-1- Broyage et tamisage :

Le matériau qui a subi un traitement de préparation préalable, est les algues. Il a été lavé abondamment avec l'eau de robinet, puis avec de l'eau distillée jusqu'à la disparition de l'odeur et l'obtention d'une eau de rinçage claire, et séché sur une planche à l'air libre. Un échantillon d'environ 350g est placé dans un four et chauffé à 200°C durant 1h, suivie d'une étape de refroidissement pendant 30min. On obtient un matériau sec, d'une couleur vert homogène avec une perte de poids environ de 10%. Le produit obtenu sous forme de matière première, broyer dans un broyeur et cela pendant un temps suffisant pour arriver à réduire les dimensions de grains et obtenir une poudre pour le besoin des études de laboratoire. Les particules dont le diamètre se situe entre l'intervalle de 0,035 et 0,071mm sont sélectionnées par tamisage du fait qu'il présente un taux d'adsorption élevé par rapport à d'autres dimensions supérieures.



Figure III-3 : a) Les algues avant lavage b) Les algues après lavage.



**III/3-2- L'activation par l'acide phosphorique et le citron naturel :**

Pour étudier l'effet du taux d'imprégnation dans l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) et le citron naturel ( $C_6H_8O_7$ ) sur l'efficacité du charbon actif on agit comme il est indiqué ci-dessous :

Pour chaque activant, tous les échantillons bruts ont le même poids de 2 g et avec une burette on ajoute l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  (85%), le citron naturel et agitation fortement pour avoir des pâtes homogènes.

Nous avons pressé le citron, préparé la solution d'acide phosphorique et changé les conditions d'activation : différents volumes d'acide phosphorique et citron, différentes concentrations d'acide phosphorique et citron et différents temps d'agitation :

**a) Différents volumes d'acide phosphorique et citron naturel :**

Pour cela, 2 g de chaque échantillon brute ont été mélangés avec la solution de  $H_3PO_4$  (0.2N), et le citron naturel. Le temps de contact initialement fixé à 30 min avec agitation à température ambiante. On change les volumes :

**Tableau III-1 :** Différents volumes de  $H_3PO_4$ , le citron pour l'activation chimique.

Les échantillons	1	2	3	4	5
Le volume de citron, $H_3PO_4$ (ml)	20	40	60	80	100

**b) Différentes concentrations d'acide phosphorique et citron naturel :**

2 g de chaque échantillon brute ont été mélangés avec 60 ml de la solution de  $H_3PO_4$ , et le citron. Le temps de contact initialement fixé à 30 min avec agitation à température ambiante. On change les concentrations :

**Tableau III-2 :** Différentes concentrations de  $H_3PO_4$ , le citron pour l'activation chimique.

Les échantillons	1	2	3	4	5
------------------	---	---	---	---	---

Concentration de citron, $H_3PO_4$ (M)	0,2	0,4	0,6	0,8	1
--	-----	-----	-----	-----	---

**c) Différents temps d'agitation :**

Pour cela, 2 g de chaque échantillon brute ont été mélangés avec 60 ml de la solution de  $H_3PO_4$  (0.2N), et le citron (0.2N) à température ambiante. On change le temps d'agitation :

**Tableau III-3 : Différents temps d'agitation.**

Les échantillons	1	2	3	4
Le temps d'agitation (minute)	15	30	45	60

**III/3-3- La pyrolyse et lavage :**

Cette imprégnation des échantillons est suivie d'une filtration ; puis ; on les met à une température 110 °C pendant 24 heures dans une étuve.



**Figure III-4 : Les échantillons de  $H_3PO_4$  avant la pyrolyse.**



**Figure III-5 :** Les échantillons de citron avant la pyrolyse.

Après séchage, les matériaux sont placés dans un creuset en céramique et pyrolyses à 600°C pendant 3heures dans le four à moufle. Le four est préchauffé à la température désirée pendant au moins 3 heures avant le début de l'essai pour obtenir une température en régime permanent. Cette étape consiste en la production d'un précurseur carboné par pyrolyse simple en absence d'oxygène, à débloquent les pores existant dans la structure des algues, à dégager les matières volatiles et enfin l'obtention d'un matériau de base en vue d'une production d'un charbon actif.

Le charbon obtenu après carbonisation et activation est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée, jusqu'au pH neutre (pH=7). Ainsi le charbon activé chimiquement est prêt à l'emploi.



**Figure III-6 :** Les creusets dans le four à moufle.

**III/4- PRÉPARATION DES SOLUTIONS :**

Pour avoir une efficacité du charbon actif, fabriqué à base des algues, et épuration des solutions aqueuses, contenant de fer totale, on applique le charbon actif fabriqué sur la solution de fer totale. Avant de commencer le procédé d'adsorption, on prépare la solution de fer avec une concentration 4 g/l pour l'étude d'adsorption.

**III/4-1- Solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 100 g/l :**

Dissoudre 10 g de chlorhydrate hydroxylamine ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) dans l'eau distillé et compléter à 100 ml.

Cette solution est stable pendant une semaine.

**III/4-2- Solution de phénantroline-1,10 :**

Dissoudre 0.5 g de chlorure de phénantroline 1.10 monohydrate ( $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClN}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) dans l'eau distillé et complété à 100 ml.

Cette solution est stable pendant une semaine si elle est conservée à l'obscurité.

**III/4-3- Solution tampon acétate :**

Dissoudre 40 g d'acétate d'ammonium ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) dans l'eau, ajouter 50 ml d'acide acétique cristallisable ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) et complété à 100 ml.

**III/4-4- Solution mère de fer correspondant à 4 g/l :**

Cette solution peut être préparé à partir d'ammonium- fer (II) sulfate hexa hydraté ( $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). appelé sel de Mohr. 2,8088 g dans 100 ml d'eau distillé.

**III/4-5- Dosage :**

La méthode est applicable pour la détermination de concentrations en fer totale, pour les eaux potables et en voie de potabilité par addition d'une solution de phénantroline-1.10 a une prise d'essai et mesurage photométrique du complexe rouge- orange à une longueur d'onde de 510 nm.

Le complexe fer (phénantroline-1.10 est stable dans l'intervalle de pH de 2.5 à 9 et l'intensité de la coloration est proportionnelle à la quantité du fer.

La méthode de dosage :

- Prendre comme prise d'essai, 50 ml.
- Transvaser la solution dans une fiole de 100 ml, ajouter 1 ml de la solution chlorhydrate hydroxylamine et mélanger soigneusement.
- Ajouter 2 ml de tampon acétate pour obtenir un pH entre 3.5 et 5.5 de préférence 4.5.
- Ajouter 2 ml de la solution phénantroline et conserver pendant 15 min à l'obscurité.
- Mesurer l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV VIS à 510 nm en utilisant une cuve de 10 mm<sup>2</sup>.
- Établir une courbe d'étalonnage en portant la concentration en fer en mg/l, en abscisses et l'absorbance mesurer correspondante, en en ordonnée.
- Enregistrer la courbe établit sur le spectrophotomètre dans le cas où le coefficient R est supérieur ou égale à 0.995 avec le maximum de point retenues.
- Procéder de la même façon pour l'analyse de l'échantillon.
- Les résultats sont affichés directement par le spectromètre en mg/l du fer.

### **III/5- DESCRIPTION DES ESSAIS D'ADSORPTION DE FER TOTALE SUR LES CHARBONS ACTIFS :**

Tous les essais d'adsorption sont réalisés dans le laboratoire Algérienne des eaux (ADE), suivant un même protocole expérimental :

- Dans un bécher de 100 ml on introduit un volume de 50 ml de solution du fer de concentration 4 g/l et une masse 0.02 g de charbon actif.
- On utilise un agitateur pour l'agitation pendant 15 minutes.
- Après chaque essai d'adsorption on fait la séparation solide liquide entre le charbon actif et la solution du fer sur papier filtre.
- On ajoute à la solution du fer 1 ml de la solution chlorhydrate hydroxylamine, 2 ml de tampon acétate et 2 ml de la solution phénantroline et conserver pendant 15 min à l'obscurité.
- On mesure l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV VIS.

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation suivant :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} = \frac{X}{m}$$

Où :

- C<sub>0</sub> : Concentration initiale de soluté (mg/l).

- $C_e$  : Concentration du soluté à l'équilibre (mg/l).

- $q_e$  : Quantité adsorbé à l'équilibre (mg/g).

- $m$  : Masse de l'adsorbant (g).

- $X$  : Masse adsorbée (mg).

- $V$  : Volume de la solution (L).

Pour quantifier le phénomène d'adsorption un rendement d'élimination de fer est défini par :

$$R\% = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100$$



**Figure III-7** : Un essai d'adsorption de fer totale sur les charbons actifs.

### III/6- L'EFFET DES PARAMÈTRES PHYSICO- CHIMIQUE SUR LA CAPACITÉ ET LE RENDEMENT D'ADSORPTION :

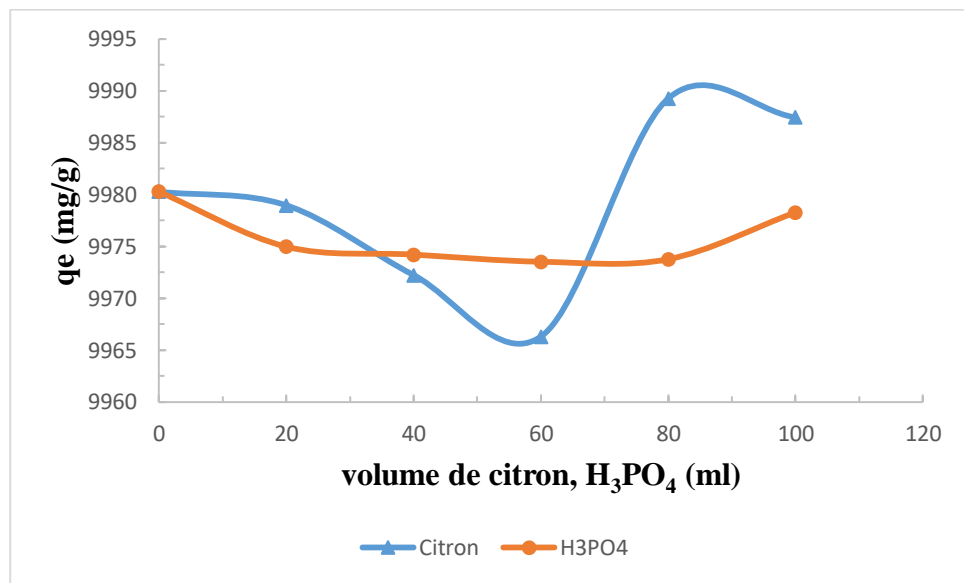
Afin de déterminer le volume et la concentration nécessaire de l'acide phosphorique et citron et le temps d'agitation pour activer un bon charbon actif et d'étudier l'effet de la carbonisation et l'activation sur l'adsorption de fer totale, nous avons testé trois types d'échantillons, à savoir ; algue brute sans carbonisation et avec carbonisation, et charbon actif de différents volumes et concentrations de l'agent activant et différents temps d'activation, dans le but de voir la capacité de rétention de fer totale.

Les résultats obtenus des expériences d'absorption sont cité ci-dessous :

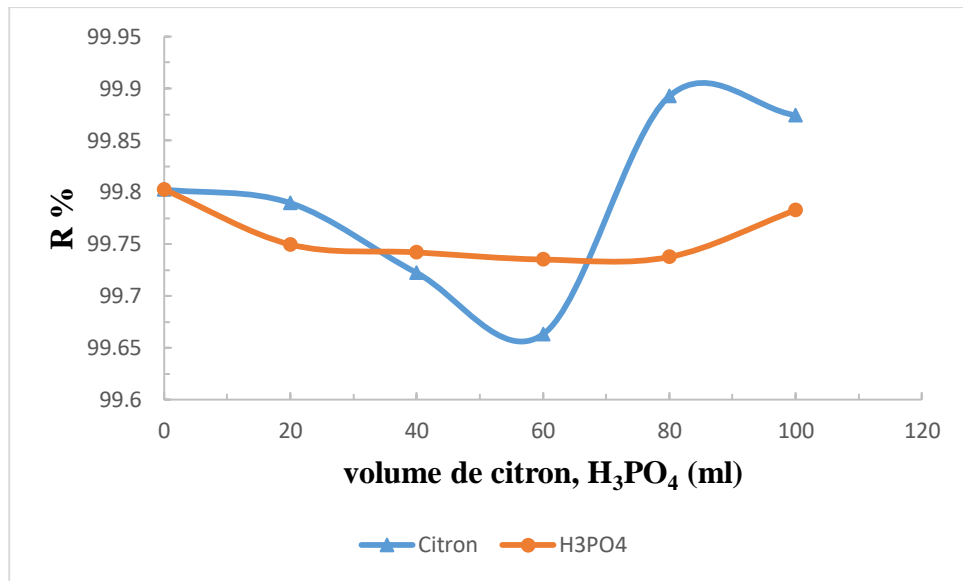
**a) Pour charbon brute, l'acide phosphorique et le citron :**

**Tableau III-4 :** L'effet de différents volumes du taux d'imprégnation de  $H_3PO_4$  , et le citron sur l'adsorption du fer totale.

Les échantillons	Charbon brute	1	2	3	4	5
Le volume (ml)	0	20	40	60	80	100
$C_e$ (mg/l) (de $H_3PO_4$ )	7,897	10,016	10,32	10,595	10,498	8,692
$C_e$ (mg/l) (de citron)	7,897	8,42	11,11	13,48	4,302	5,034



**Figure III-8 :** L'effet de différents volumes du taux d'imprégnation de  $H_3PO_4$  , et le citron sur la capacité d'adsorption du fer totale.

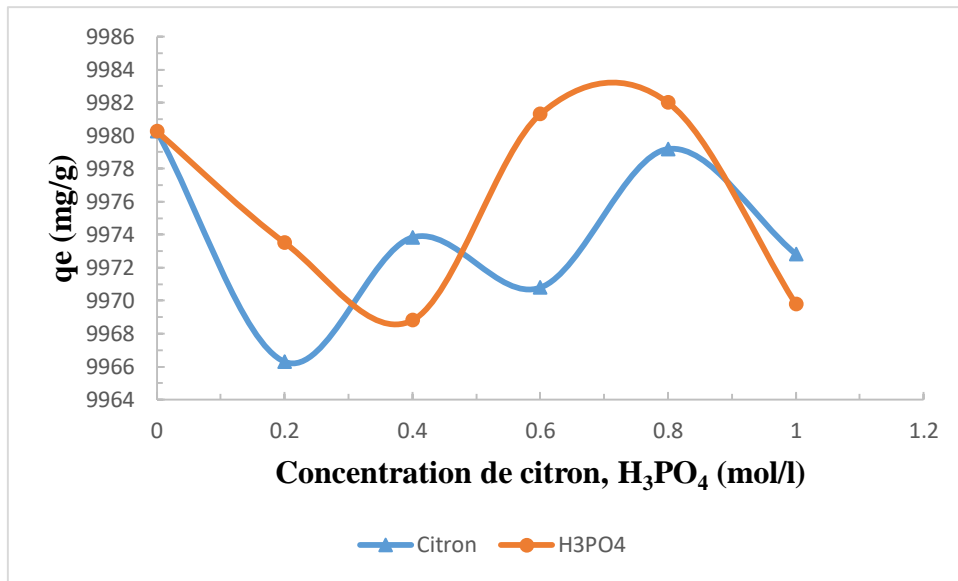


**Figure III-9 :** L'effet de différents volumes du taux d'imprégnation de  $H_3PO_4$  , et le citron sur Le rendement d'adsorption du fer totale.

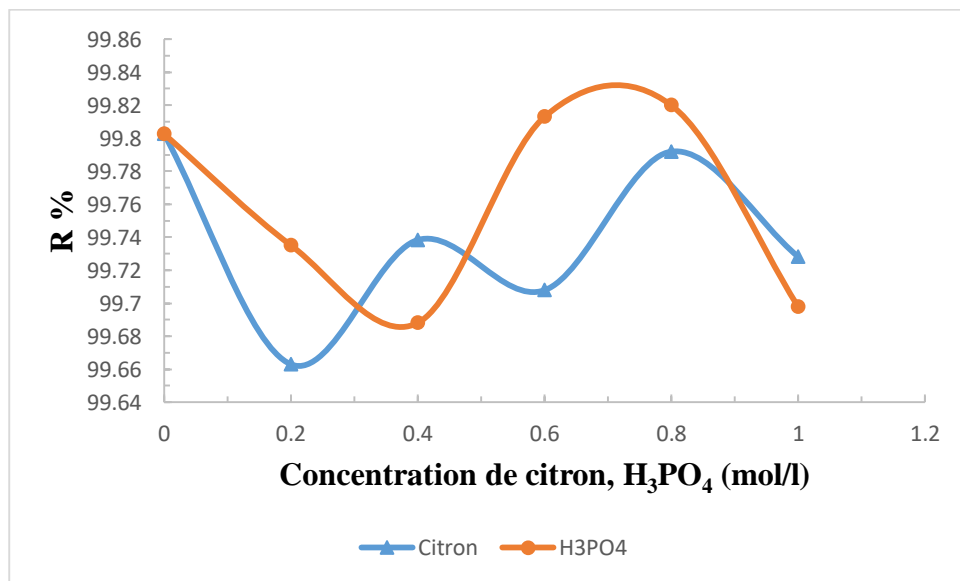
**Tableau III-5 :** L'effet de différentes concentrations du taux d'imprégnation de  $H_3PO_4$  , et le citron sur l'adsorption du fer totale.

Les échantillons	Charbon brute	1	2	3	4	5
La concentration (M)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$C_e$ (mg/l) (de $H_3PO_4$ )	7,897	10,595	12,476	7,483	7,202	12,082
$C_e$ (mg/l) (de citron)	7,897	13,48	10,467	11,684	8,325	10,871





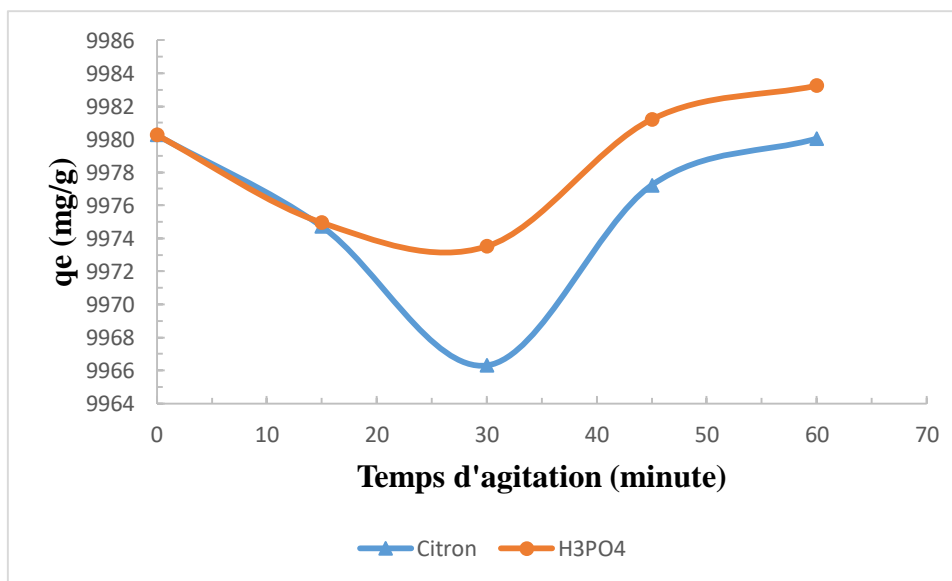
**Figure III-10 :** L'effet de différentes concentrations du taux d'imprégnation de  $H_3PO_4$  , et le citron sur la capacité d'adsorption du fer totale.



**Figure III-11 :** L'effet de différentes concentrations du taux d'imprégnation de  $H_3PO_4$  , et le citron sur Le rendement d'adsorption du fer totale.

**Tableau III-6 :** L'effet de différents temps d'agitation du taux d'imprégnation de  $H_3PO_4$  , et le citron sur l'adsorption du fer totale.

Les échantillons	Charbon brute	1	2	3	4
Le temps d'agitation d' (minute)	0	15	30	45	60
$C_e$ (mg/l) (de $H_3PO_4$ )	7,897	10,021	10.595	7,516	6,702
$C_e$ (mg/l) (de citron)	7,897	10,114	13.48	9,111	7,983



**Figure III-12 :** L'effet de différents temps d'agitation du taux d'imprégnation sur la capacité d'adsorption du fer totale.

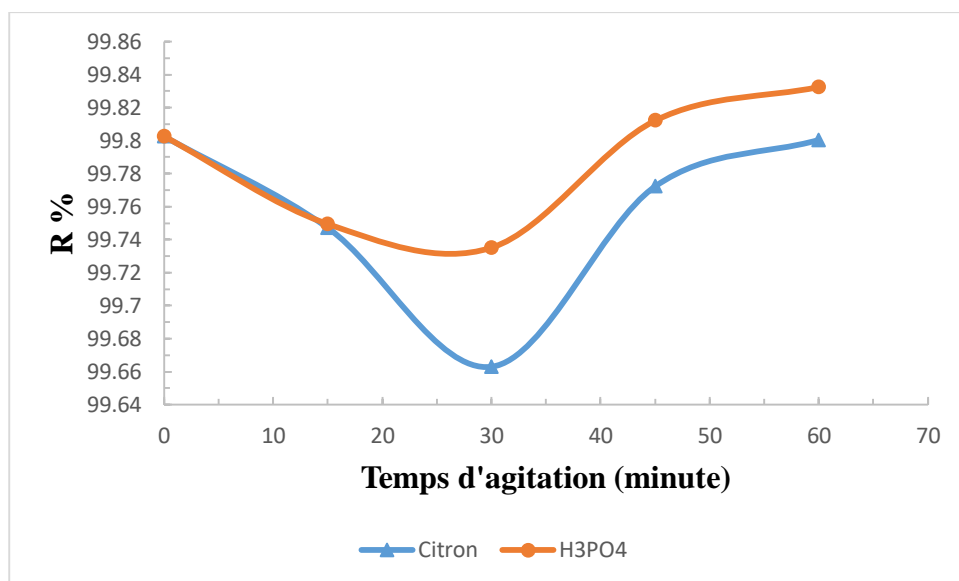


Figure III-13 : L'effet de différents temps d'agitation du taux d'imprégnation sur le rendement d'adsorption du fer totale.

b) Pour les algues vertes brute :

Tableau III-7 : L'effet des algues vertes brute sur l'adsorption.

Les échantillons	Algue brute
$C_e$ (mg/l)	<b>7,143</b>

À partir de ces figures et les résultats obtenus via une série d'essais étudiés, les algues vertes brute a montré une bonne efficacité comme celle du charbon actif fabriqué et activé par le citron et l'acide phosphorique avec une faible différence. De vu économique, les algues vertes brutes constituent une source très intéressant et efficace pour l'élimination de fer totale.

**III/7- CARACTÉRISATION DE L'ALGUE BRUTE :**

**III/7-1-Le pH de point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) :**

Le pH du point de charge zéro ou nulle ( $pH_{pzc}$ ) correspond à la valeur de pH. Pour la quelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes.

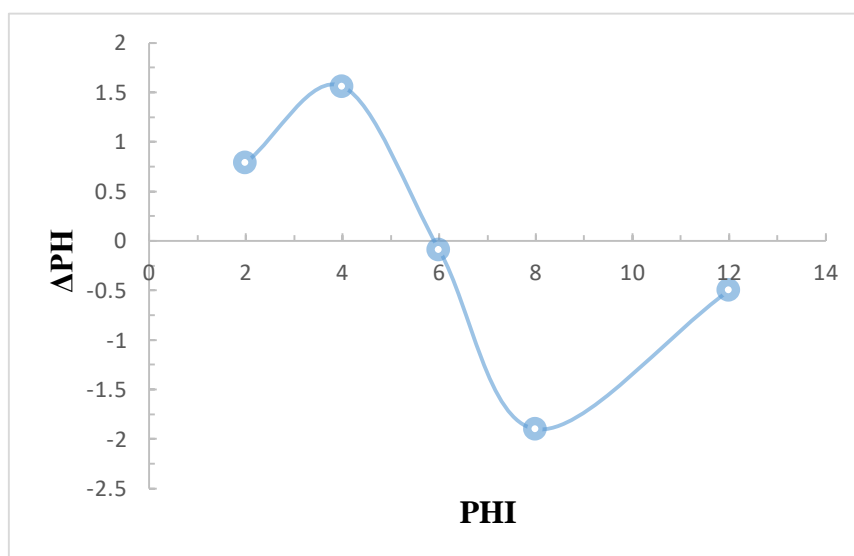
Une façon simple et rapide pour déterminer le  $pH_{pzc}$  est de placer 50 ml de l'eau distillée en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0.1M). On ajoute ensuite à chaque flacon 20 mg d'échantillon de matériau à caractériser (algue brute). Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé. On trace sur un graphe  $\Delta pH = f(pH_i)$  où  $\Delta pH = (pH_f - pH_i)$ , l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique. La nature de charbon actif peut être acide, neutre ou basique selon le  $pH_{pzc}$ . Le  $pH_{pzc}$  est un bon indicateur des propriétés chimique et électronique des groupes fonctionnels.

-Si le pH de la solution est inférieur au  $pH_{pzc}$ , les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons  $H^+$  de la solution.

- Au contraire, si le pH de la solution est supérieur au  $pH_{pzc}$  les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions  $OH^-$  de la solution.

**Tableau III-8 :** Les valeurs des points de différents pH et la valeur de point isoélectrique.

$pH_i$	2	4	6	8	12
$pH_f$	2,79	5,56	5,91	6,10	11,5
$\Delta pH$	0,79	1,56	-0,09	-1,9	-0,5



**Figure III-14 :** Point isoélectrique des algues vertes brute. (m=20mg, V=50ml et t=24h).

À partir de cette figure, on remarque que la courbe passe par un maximum ( $\text{pH}=2$ ) ; ce qui indique que l'adsorption est favorable en milieu acide. La variation de la quantité adsorbée, en fonction du pH, peut s'expliquer par le fait qu'à de pH inférieur au  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , qui est égale à 6, les groupes fonctionnels de la surface superficielle d'algue brute est positive (seront protonés par un excès de protons  $\text{H}^+$  de la solution), et les molécules organiques étant chargées négativement. Cela conduit à l'augmentation des interactions électrostatiques entre les charges d'algue brute. C'est pour cette raison, que la quantité adsorbée est plus importante en milieu acide. Au contraire, si le pH du milieu est supérieur à  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , la surface est chargée négativement et la quantité adsorbée diminue (les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions  $\text{OH}^-$  de la solution). Les interactions électrostatiques augmentent lorsque le pH augmente, car la surface de charbon devient de plus en plus négative lorsque la solution devient de plus en plus basique.

### **III/7-2- Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) :**

Les micrographies de nos échantillons (algues vertes brute avant et après l'adsorption) sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type « JEOL JSM-6390lv » du laboratoire des rayons X de l'université de Biskra. Il est piloté par un ordinateur grâce à un logiciel d'exploitation. Ces analyses permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des diagrammes (images), et d'en déduire le degré de rugosité de la surface et d'étudier la morphologie, la taille et l'arrangement des cristallites, et de déterminer les principaux éléments chimiques constituant de nos échantillons.

Les figures ci-dessous représentent les images réalisées par microscopie électronique à balayage sur les surfaces des algues vertes étudiés avant et après l'adsorption :

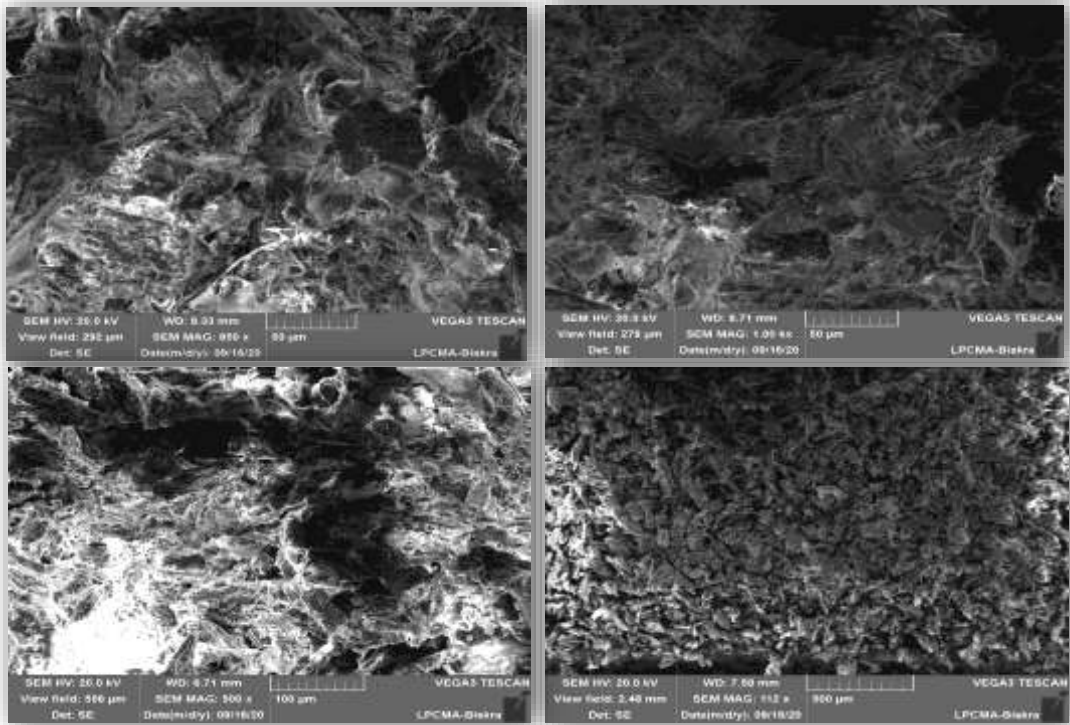
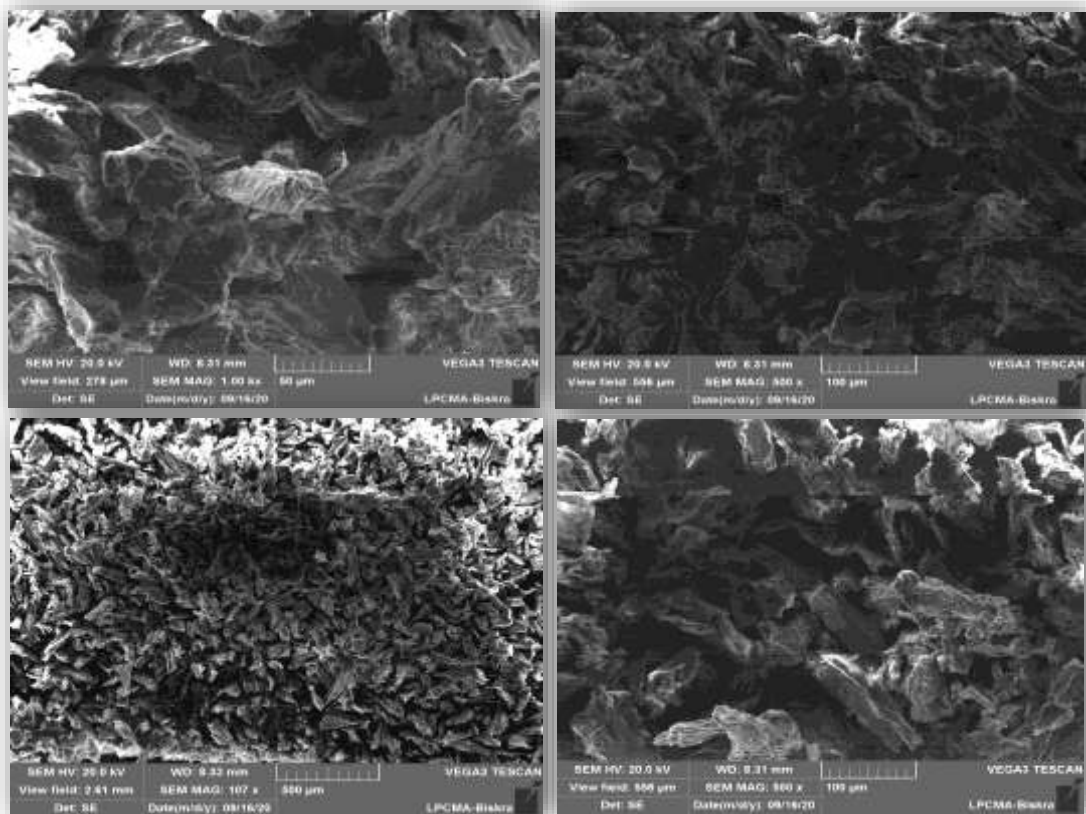


Figure III-15 : Image du microscope électronique des algues vertes avant l'adsorption du fer totale (50 µm, 100 µm, 500 µm).



**Figure III-16 :** Image du microscope électronique des algues vertes après l'adsorption du fer totale (50  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$ , 500  $\mu\text{m}$ ).

Les observations au microscope électronique à balayage (Fig. 17 et Fig.18) montrent que les algues vertes étudiées, que ce soient avant ou après l'adsorption, possèdent une porosité et surface très développée sur toute la surface des échantillons avec une certaine hétérogénéité, et ainsi une surface spécifique plus grande, ce qui justifie une meilleure capacité d'adsorption.

Sachant que, les pores dans les particules des algues sont fortement hétérogènes avant l'adsorption, mais, ce n'est pas le cas après adsorption. En effet, un changement de la structure des écorces a été observé après l'adsorption du fer totale, ce qui donne une surface rugueuse des pores car ils sont partiellement couverts par des molécules du fer total.

### **III/7-3- Diffraction du rayon X (DRX) :**

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

Les radiations X possèdent la propriété de traverser un matériau et d'être diffractées par les atomes. La technique permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayons X permet de connaître sa nature cristallographique. Le degré ( $2\theta$ ) de diffraction dépend de l'énergie du rayonnement incident et de la distribution spatiale des atomes (structure cristalline).

Le principe de diffractomètre repose sur la réflexion sélective des rayons X par l'échantillon, avec utilisation de la loi de Bragg  $\lambda = 2d \sin \theta$ .

Où :

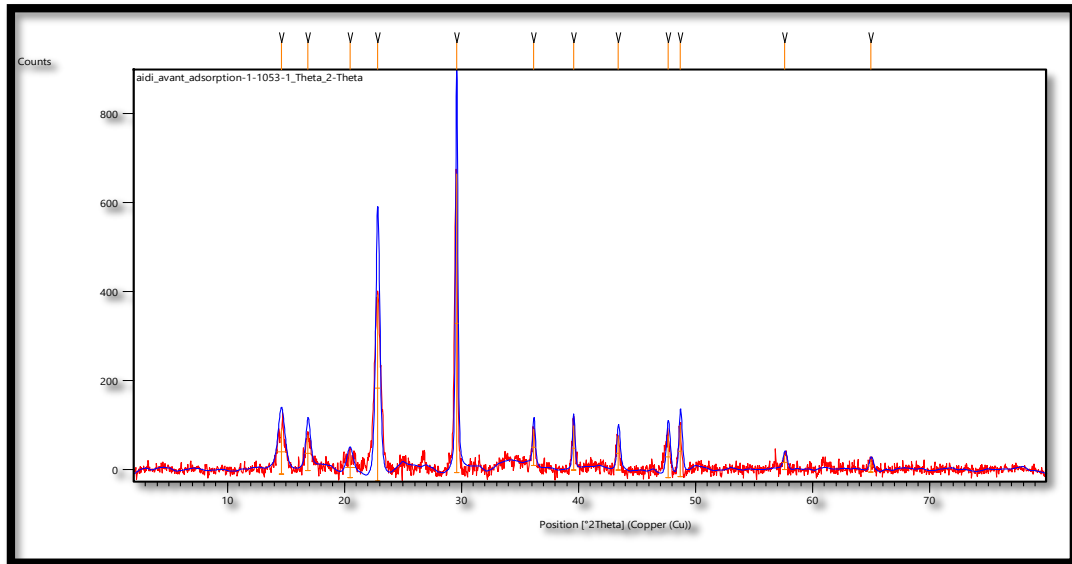
$\lambda$  : La longueur d'onde du faisceau incident.

$d$  : La distance inter-réticulaire entre les plans diffractant.

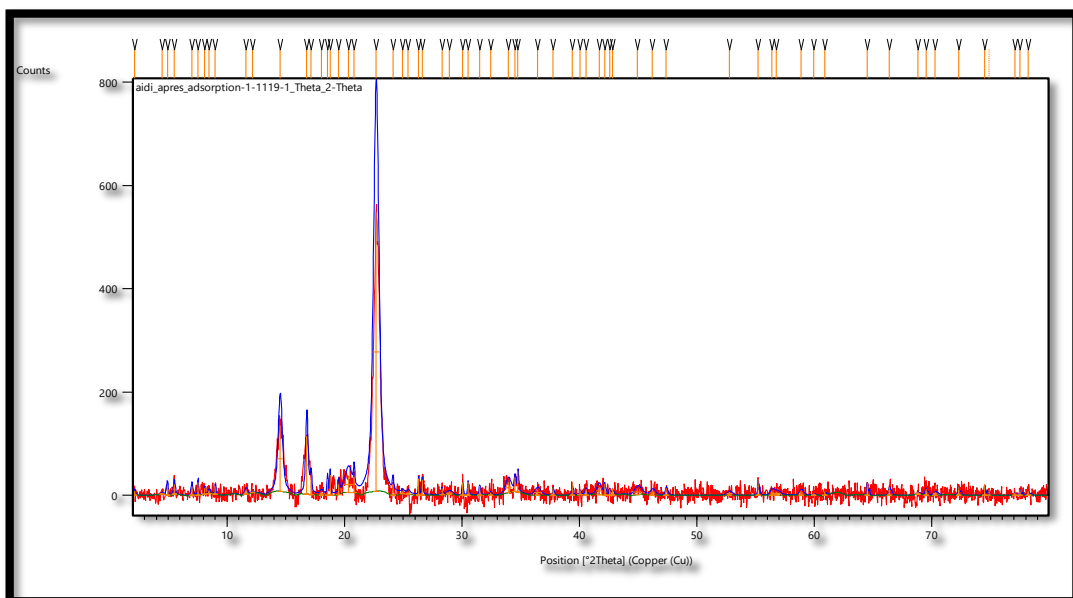
$\theta$  : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

Le domaine de l'angle ( $2\theta$ ) est compris entre 10 et 80°.

Les résultats de diffraction des rayons X des algues vertes brute avant et après l'adsorption obtenus sont représentés sur les **Figure III-19, 20** :



**Figure III-17** : Diagramme de diffraction des rayons X des algues vertes avant l'adsorption du fer totale.



**Figure III-18** : Diagramme de diffraction des rayons X des algues vertes après l'adsorption du fer totale.



En comparant les spectres des deux figures ci-dessus correspondant aux échantillons des algues vertes brute avant et après l'adsorption du fer totale, on constate presque la même allure qui montre en générale une structure amorphe des matériaux avec une faible cristallinité des échantillons dans le domaine allant de 15 à 25° (présentent quelques pics de diffraction).

**III/8- OPTIMISATION DES CONDITIONS OPÉRATOIRES  
D'ADSORPTION POUR LES ALGUES BRUTES SUR LE FER :**

**III/8-1- Effet de temps d'agitation (t) :**

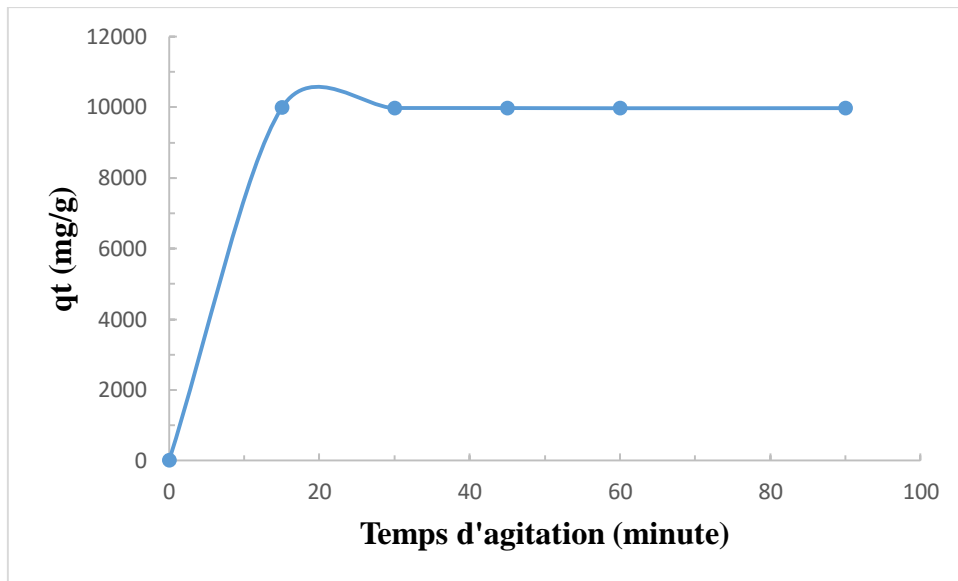
L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de fer adsorbé à différents intervalles de temps. Le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux pollués et l'établissement des modèles cinétiques d'adsorption.

L'effet de temps d'agitation est réalisé sous les conditions expérimentales suivantes :

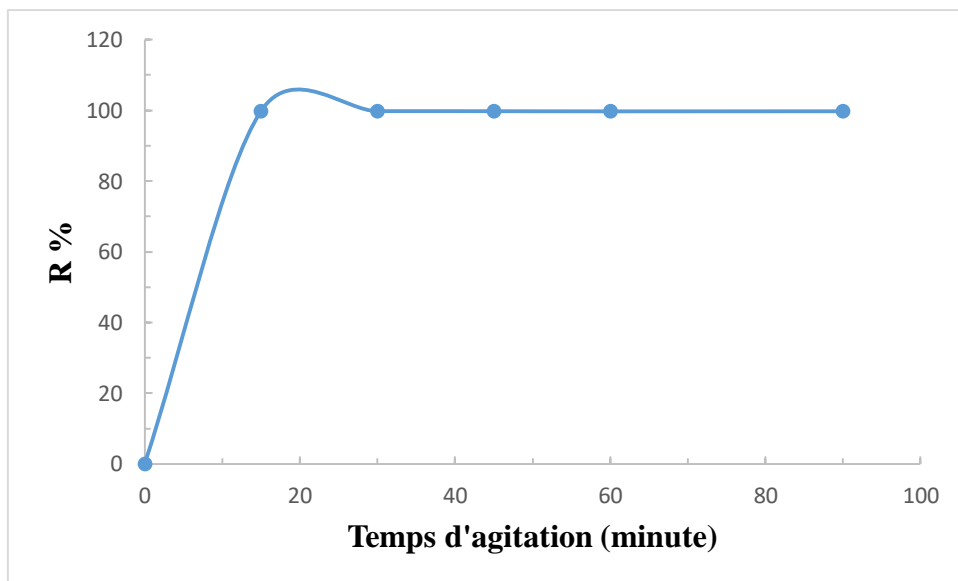
Un volume de 50 ml de solution du fer de concentration 4 g/l, une masse 0.02 g, un pH proche de la neutralité et une température ambiante, est mesurée pour les temps d'agitation de 15 min à 1 heures et demi. Les résultats obtenus de rendements R (%) et quantité adsorbé à l'équilibre (mg/g) d'adsorption sont résumés dans **le tableau III-9**.

**Tableau III-9 :** Les rendements et capacités d'adsorption du fer totale en fonction de temps d'agitation.

Le temps (minute)	15	30	45	60	90
Ce (mg/l)	<b>7,143</b>	<b>8,282</b>	<b>8,833</b>	<b>10,832</b>	<b>9,739</b>
R %	<b>99,821425</b>	<b>99,79295</b>	<b>99,779175</b>	<b>99,7292</b>	<b>99,756525</b>
Qt (mg/g)	<b>9982,1425</b>	<b>9979,295</b>	<b>9977,9175</b>	<b>9972,92</b>	<b>9975,6525</b>



**Figure III-19 :** Evaluation de la capacité d'adsorption de fer totale en fonction de temps d'agitation.



**Figure III-20 :** Rendement d'élimination de fer totale en fonction de temps d'agitation.

Les résultats obtenus montrent que : le rendement et la capacité d'adsorption de fer pour les algues brutes décroissant avec le temps d'agitation depuis un palier de saturation (15 min) jusqu'à obtention d'un niveau maximum de diminution correspondant à un temps de 60 min.

La première zone (15min) : L'évolution rapide du taux de dépollution enregistré, pendant les premiers temps, peut être expliquée par la disponibilité d'un nombre important de sites actifs à la surface du matériau adsorbant, au début du processus d'adsorption et la diffusion moléculaire de fer vers ces sites jusqu'à atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés. Il est le signe d'une adsorption rapide correspondant à un recouvrement de la surface externe de l'adsorbant.

La deuxième (15-60 min) : la diminution de la vitesse d'adsorption plus en plus lente au cours du temps, traduit la diffusion dans les pores moins accessibles, notamment les micropores, est due à l'occupation des sites et à l'apparition des forces de répulsion entre les molécules des fers adsorbées par l'algue brute et celle qui se trouve en solution.

Nous pouvant conclure que toutes les expériences d'adsorption seront faites pour un temps d'agitation de 15 min, temps supposé suffisant pour ce système.

**III/8-2- Effet de température (T°) :**

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption du fer par le charbon actif à base d'algue brute. Des flacons contenant 50 ml de solution de concentration connue du fer (4 g/l) auxquelles nous avons ajouté une masse de 0.02 g d'algue brute sont placés dans un Plaque chauffante magnétique à l'aide d'un thermostat, nous avons réalisé ces expérience pour différentes températures (20, 30, 40, 50, 60°C), l'ensemble est agité pendant un temps de 15 min puis analysé par spectrophotométrie.

Les résultats obtenus durant cette expérience sont représentés sur **le Tableau III-10 :**

**Tableau III-10 :** les rendements et capacités d'adsorption de fer en fonction de la température.

La température (°C)	20	30	40	50	60
Ce (mg/l)	<b>9,978</b>	<b>8,554</b>	<b>9,790</b>	<b>9,530</b>	<b>9,237</b>
R %	<b>99,75055</b>	<b>99,78615</b>	<b>99,75525</b>	<b>99,76175</b>	<b>99,769075</b>
Qe (mg/g)	<b>9975,055</b>	<b>9978,615</b>	<b>9975,525</b>	<b>9976,175</b>	<b>9976,9075</b>

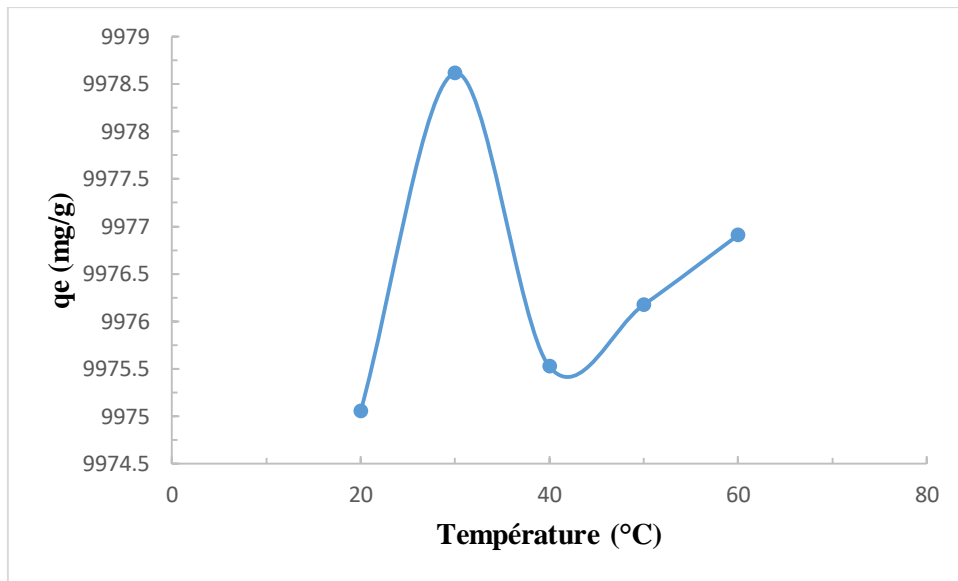


Figure III-21 : Evaluation de la capacité d'adsorption de fer en fonction de la température.

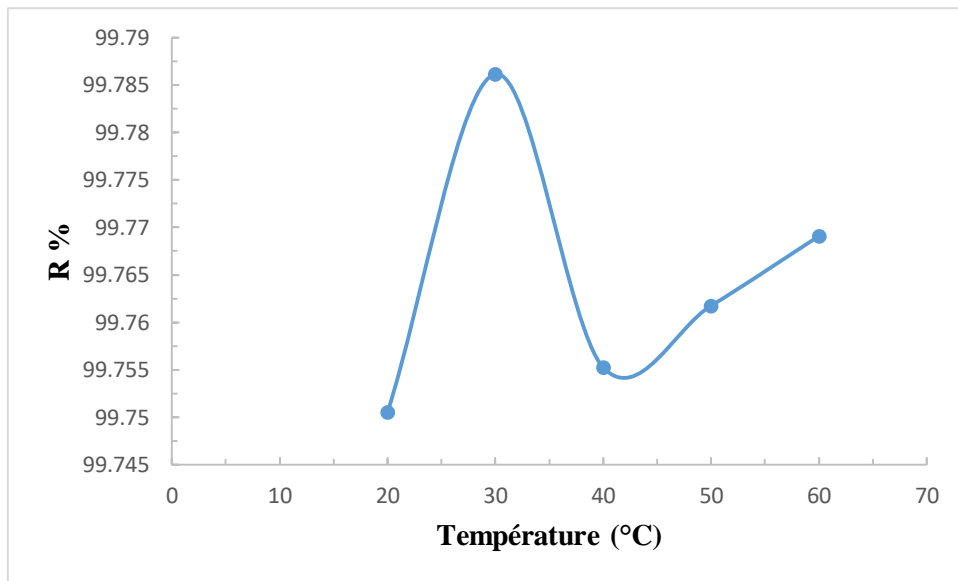


Figure III-22 : Rendement d'élimination de fer en fonction de la température.

L'augmentation de la température est connue pour augmenter la vitesse de la diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des particules d'adsorbant, à cause de la diminution de la viscosité de la solution.

À la cour de ces résultats, la température n'a pratiquement pas d'effet sur l'adsorption du fer, Alors que l'augmentation de la température favorise une petite augmentation de la quantité

adsorbée du fer, celle-ci montre que l’augmentation de la température n’influe pas beaucoup sur l’adsorption du fer sur les algues brute. Néanmoins, le processus est endothermique, l’augmentation de la température permet d’augmenter la mobilité de la molécule du fer.

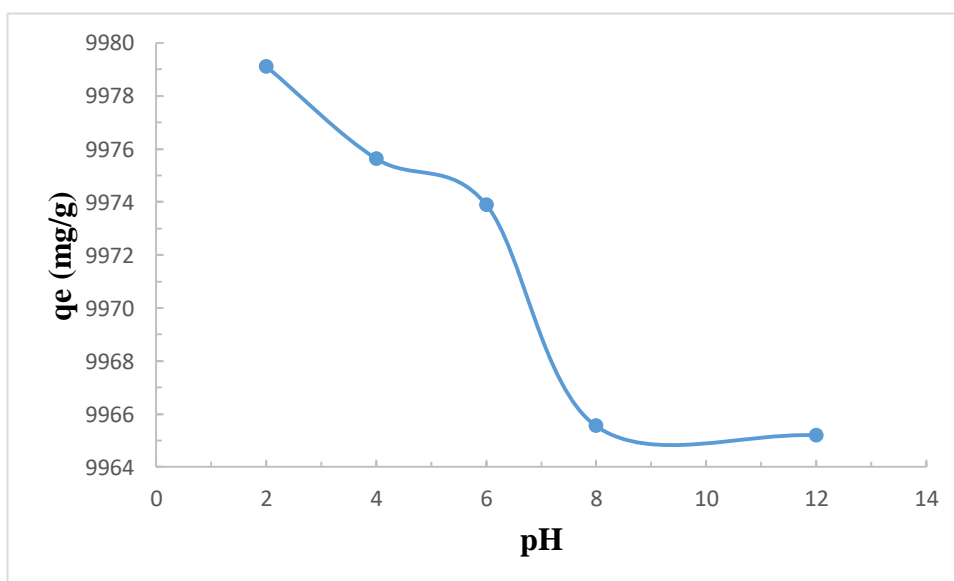
**III/8-3- Effet de pH :**

Le pH initial de la solution préparée en fer totale est un paramètre très important pour contrôler le processus d’adsorption, il a un effet sur la quantité adsorbée. Qui peut changer la nature de l’adsorption soit l’absorbât ou l’absorbant qui peut-être comme : 1) la charge de la surface de l’adsorbant, 2) le degré d’ionisation de l’adsorbat, et 3) le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l’adsorbant.

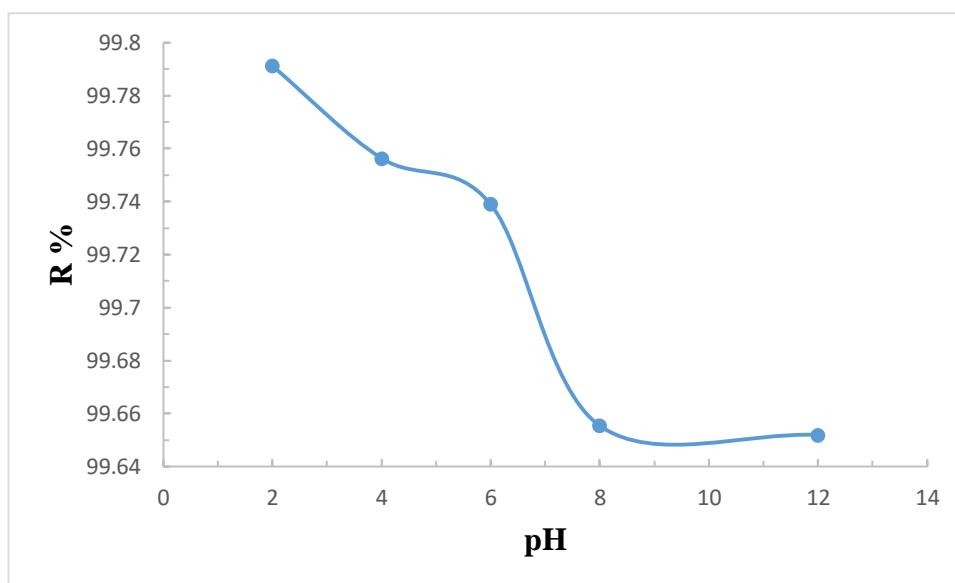
Les expériences de l’adsorption ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires : une masse de 0.02 g des algues, un volume de 50 ml de la solution de fer totale, une température ambiante (20C°) et un temps d’agitation 15 minutes. Les résultats obtenus sont rapportés ci-dessous :

**Tableau III-11 :** les rendements et capacités d’adsorption de fer en fonction de pH de la solution.

Le pH	2	4	6	8	12
Ce (mg/l)	<b>8,354</b>	<b>9,747</b>	<b>10,441</b>	<b>13,782</b>	<b>13,92</b>
R %	<b>99,79115</b>	<b>99,756325</b>	<b>99,738975</b>	<b>99,65545</b>	<b>99,652</b>
Qe (mg/g)	<b>9979,115</b>	<b>9975,6325</b>	<b>9973,8975</b>	<b>9965,545</b>	<b>9965,2</b>



**Figure III-23 :** Evaluation de la capacité d'adsorption de fer en fonction de pH de la solution.



**Figure III-24 :** Rendement d'élimination de fer en fonction de pH de la solution.

A travers ces résultats, nous pouvons constater que la rétention du fer totale sur les algues vertes brutes est influencée par la variation du pH des solutions. En particulier, il est à noter que les rendements augmentent au fur et à mesure que le pH diminue. Ceci peut s'expliquer par une modification, en fonction du pH, de la charge ionique à la surface des algues et du degré d'ionisation de l'adsorbât.

### III/9- MODÉLISATION DES CINÉTIQUES D'ADSORPTION :

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales, pour donner des informations essentielles pour l'utilisation de ce charbon actifs dans le domaine d'adsorption. Nous avons adopté deux modèles de cinétique : Ces modèles sont : modèles de pseudo-premier-ordre (PPO), de pseudo-second-ordre (PSO).

#### III/9-1- Le modèle de pseudo premier ordre (PPO) :

En 1898, Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation :

$$k_1 (q_e - q_t) = \frac{dq}{dt}$$

Où :

$k_1$  : Constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption du fer sur l'algue brute en ( $\text{min}^{-1}$ ).

$q_e$  : Quantité du fer adsorbée à l'équilibre en ( $\text{mg/g}$ ).

$q_t$  : Quantité du fer adsorbée à l'instant t en (mg/g).

t : Temps de contact en (min).

-Après intégration avec les conditions initiales  $q_t = 0$  à  $t = 0$ , l'équation devient :

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

-La linéarisation de l'équation précédente donne :  $\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$

- On trace  $\ln (q_e - q_t) = f(t)$ , on obtient une courbe qui donne  $k_1$  et  $q_e$ . Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption.

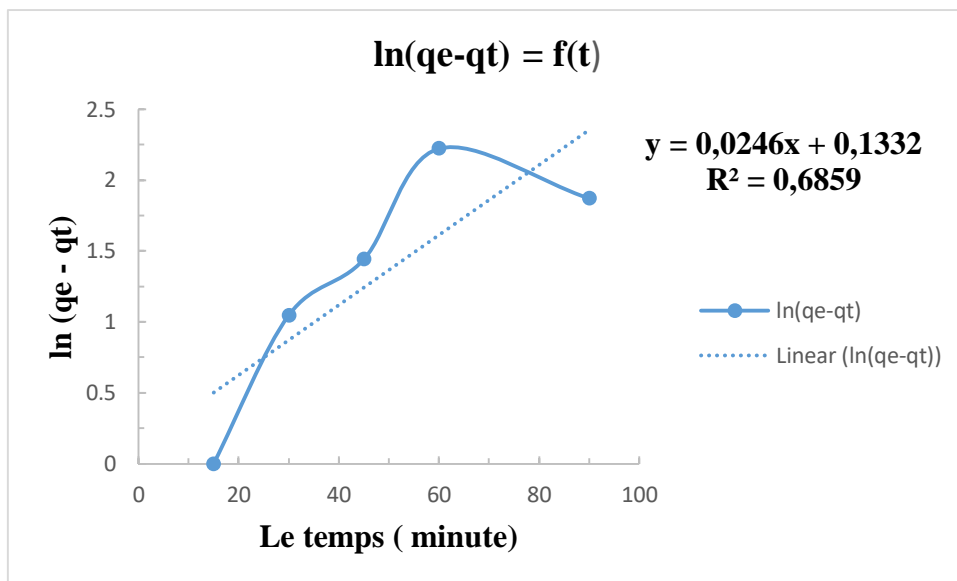


Figure III-25 : Modèle de la cinétique du pseudo-premier ordre.

**III/9-2- Le modèle de pseudo second ordre (PSO) :**

Le modèle pseudo-second-ordre (PSO) est donné par l'expression suivante :

$$k_2 (q_e - q_t)^2 = \frac{dq}{dt}$$

Où :

$k_2$  : Constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption du fer sur l'algue brute en (g/mg/min).

$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g),

$q_t$  : quantité adsorbée au temps t en (mg/g).

t : temps de contact en (min).

Après intégration on obtient :

$$qt = \frac{k_2 \cdot qe^2 \cdot t}{k_2 \cdot qe \cdot t + 1}$$

Alors :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 - qe^2} + \left(\frac{1}{qe}\right) \cdot t$$

- On trace  $t/qt = f(t)$

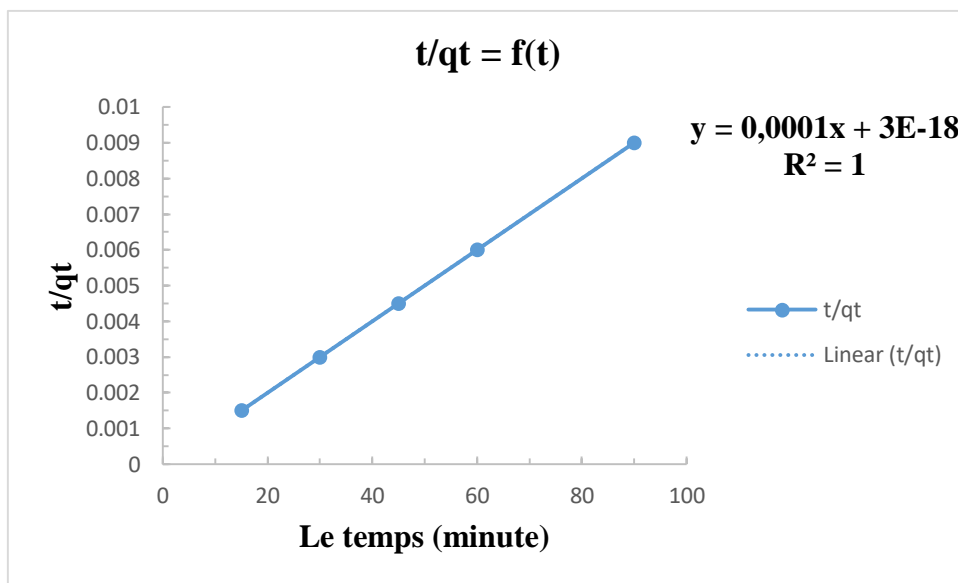


Figure III-26 : Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre.

Le meilleur modèle établi, pour l'étude de la cinétique d'adsorption, est choisi selon le facteur de corrélation. Plus, ce facteur est élevé, plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption.

À partir les résultats de la figure III-25 et III-26, nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de corrélation le plus élevé est celui du modèle de pseudo-second-ordre, avec un facteur  $R^2=1$  ce qui confirme la linéarité des courbes. On peut en déduire donc, que le modèle de pseudo-second-ordre est celui qui décrit mieux le processus de l'adsorption du fer totale sur les algues vertes.



---

# Conclusion Générale

---

# Conclusion générale

Cette présente étude expérimentale a été réalisée via une série des essais sur des solutions synthétiques de fer totale d'eau distillée afin de valoriser certain biomatériaux de caractéristiques physico-chimiques différentes : les algues vertes brute, le charbon brut et le charbon activée par l'acide phosphorique et le citron naturel pour éliminer ce métal par l'adsorption.

De ce fait, la partie expérimentale a compris les étapes suivantes :

Dans la première étape, nous avons préparé un charbon actif à partir des algues vertes d'oued Abyadh de M'chouneche wilaya de Biskra à travers l'activation chimique par l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) et le citron naturel avec différentes conditions d'activation, tel que le volume d'imprégnation, le temps d'agitation et la concentration d'activant. Puis une étude préliminaire de mécanisme d'adsorption de fer totale par ce charbon actif préparé et le comparer au charbon brut et les algues brute afin de connaître la capacité d'adsorption.

Les résultats obtenus montrent que, les algues brutes étudiées possèdent une meilleure capacité d'adsorption de fer totale par rapport au charbon brut et actif.

La deuxième étape concerne la caractérisation physique et chimique des algues vertes brute ( $pH_{pzc}$ , IR, MEB et DRX), une optimisation des conditions opératoires à savoir ; l'effet de temps d'agitation et l'effet de température, ainsi qu'une modélisation cinétique d'adsorption.

L'ensemble des conclusions qu'on peut tirer est :

- La quantité adsorbée est maximale en milieu acide à  $pH \leq pH_{pzc}$  (l'adsorption est favorable en milieu acide).
- Les images de la microscopie électronique à balayage (MEB) ont montré que les algues vertes étudiées, que ce soient avant ou après l'adsorption, possèdent une porosité et une surface très développée sur toute la surface des échantillons avec une certaine hétérogénéité.
- Les spectres de la diffraction du rayon X (DRX) constate presque la même allure qui montre en générale une structure amorphe des algues vertes avec une faible cristallinité

# CONCLUSION GENERALE

---

des échantillons dans le domaine allant de 15 à 25° (présentent quelques pics de diffraction).

- Le rendement et la capacité d'élimination du fer totale diminue avec l'augmentation du temps d'agitation, donc le temps supposé suffisant pour ce système d'adsorption est 15 minutes.
- L'étude de l'effet de la température montre que la température n'a pas une grande influence sur la quantité adsorbée du fer totale par les algues vertes brute, ce qui nous a conduit à prendre la température ambiante. Le processus est cependant endothermique.
- Le modèle cinétique qui décrit mieux le processus de l'adsorption du fer totale sur les algues vertes est celui de pseudo second ordre (PSO) avec un facteur de corrélation  $R^2=1$ .

Notre contribution ouvre la voie à des investigations futures pour la valorisation des matériaux peu coûteux à savoir les algues vertes en les exploitants dans le domaine d'épuration des eaux polluées pour préserver un environnement sain et viable.

---

# Références Bibliographiques

---

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1]	Bouchelkia Nasma (2015), Etude de l'élimination du plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube, Thèse de Magister en génie des procédés, Université A.MIRA-BEJAIA.
[2]	Mohamed Zine Belhadj(2017), Qualité des eaux de surface et leur impact sur l'environnement dans la Wilaya de Skikda, mémoire de doctorat en science hydraulique, université Mohamed khider Biskra.
[3]	L'agriculture Algérienne de l'air précolonial au reforme libérales actuelle, Editeur : Alger ; Anep.
[4]	Gaamoune Sofiane (2010), Le rôle des biofilms d'algues dans les traitements biologiques des eaux. Mémoire de magister en biologie végétale option Valorisation des ressources végétales, université de Sétif.
[5]	Ikhlass Marzouk Trif. Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée. Autre. Université Paris-Est, 2012. Français. ffNNT : 2012PEST1149ff. fftel-00807936ff.
[6]	Nora Sedira (2013), Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Thèse de Magister en chimie physique et analytique, université de Mohamed Chérif Massaaadia Souk-Ahras.
[7]	Drissa Bamba1*, Bini Dongui1, Albert Trokourey2, Guessan Elogne Zoro1 Grah Patrick Athéba2, 3, Didier Robert3, Jean Victor Wéber, Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron, J. Soc. Ouest-Afr. Chim (2009) 028; 41 – 52.
[8]	Freedman Bill. (2003). Environmental Encyclopedia, Eds. Marci, Bortman, Peter, Brimblecombe. , Mary Ann, Cunningham. , William Cunningham. , William, Freedman, 1:131-134.
[9]	Cunningham William P. (2003). Environmental Encyclopedia. Eds. Marci Bortman, Peter Brimblecombe, Mary Ann Cunningham, William P. Cunningham, and William Freedman. Vol 2. 3rd Ed Farmington Hills. MI: Gale. 2:1480-1482.
[10]	Goldstein Bernard D. (2002). Encyclopedia of Public Health. Ed. Lester Breslow. New York, Macmillan Reference USA, 4:936 – 941.
[11]	<a href="https://fr.wikipedia.org/wiki/Pollution#cite_ref-1">https://fr.wikipedia.org/wiki/Pollution#cite_ref-1</a>
[12]	Ramade F., 1984, Eléments d'écologie-écologie fondamentale. Ed Mac Graw-Hill. Paris.
[13]	KHALFAOUI AMEL(2012), Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels : Application

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

	aux Peaux d'Orange et de Banane, mémoire de doctorat en génie de procédés, université de Mentouri de Constantine.
[14]	Viala A. & Botta A., 2005 : Toxicologie. 2ème édition TEC & DOC.
[15]	AFNOR, 1992 : Détermination de l'indice biologique global normalisé (IBGN). Association française de normalisation : NF T 90 350.
[16]	Gaujous D., 1995 : La pollution des milieux aquatique : Aide-mémoire 2ème édition Lavoisier TEC & DOC.
[17]	Décision n° 2455/2001/CE du parlement européen et du conseil du 20 novembre 2001, établissement de la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau (JO CEL.331 DU15.12.2001.
[18]	M. Dibenedetto et al, Méthode spectrométrique et de caractérisation, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Dossier SAM. Métaux lourds. (1997).
[19]	J. M. Brignon, L. Malherbe, S. Soleille, Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau. Fiches de données technico-économiques, Rapport final, INERIS DRC-MECO-. (2005) 2004-59520).
[20]	M. Dietrich Klinghardt, Les métaux lourds et leurs effets sur la santé, Conférence à l'Ecole Polytechnique de Zurich. le 14 mai (1998).
[21]	Journal officiel de la République algérienne démocratique et populaire, décret exécutif n°93-160 du 10 juillet 1993 réglementant les rejets d'effluents dans le milieu récepteur.
[22]	P. Diard, Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations D'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de Biosorption à contre-courant, Thèse de Doctorat De l'INSA Lyon. France. (1996).
[23]	J. Wante, Métaux Lourds Délicate Epuration, Belgian Business & Industrie. Dossier Ecotop. (juin 1995) 87-91.).
[24]	Colin Lafleur, Julien Fortier, Lynda Kharoune, Mourad Kharoune, « Évaluation d'un procédé de coagulation -floculation au chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles », Rapport commandité par la SODIM (Société de développement de l'industrie maricole inc), Février (2008).
[25]	Degrémont et la Lyonnaise des Eaux «mémento technique de l'eau» 8ème et 9ème éditions, Lavoisier- technique et documentation, Paris, 1978, 1989.
[26]	Benamraoui Faouzia (2014), Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Thèse de Magister en génie chimique, Université FERHAT ABBAS SETIF-1 UFAS (ALGERIE).

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[27]	<a href="https://www.universalis.fr/encyclopedie/fer-l-element-metallique/">https://www.universalis.fr/encyclopedie/fer-l-element-metallique/</a>
[28]	Gunnar, F. Nodberg. Bruce, A. Nodberf F, W. Friberg L. Handbook on the toxicologie of metals. 3eme edition. Academic Press, 25 juin 2007. 1024 p. ISBN: 978-0123694133.
[29]	<a href="https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-fer-721/">https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-fer-721/</a>
[30]	Nestel, P. Davidsson, L. Anémie carence en fer et anémie ferriprive. Etat Unisd'Amérique, 2003.
[31]	Nemchi Fadila (2006), Modification physico-chimique de deux algues marines Ulve Lactuca et Cystoseira Stricta en vue de l'élimination par adsorption du bleu de méthylène, thèse de magister en environnement et climatologie, université d'Oran.
[32]	L.NAIDJA, 2010, Elimination du colorant en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magistère en chimie, Université de Mentouri Constantine.
[33]	Lata H, Garg V.K; Gupta R.K, 2008, Adsorption removal of basic dye by chemically activated parthenium biomass: equilibrium and Kinetic modeling. Desalination, 219, 250,261.
[34]	Djidel Tadjia(2011), Etude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels, thèse de magister en chimie industriel gestion et contrôle de l'environnement, université Med-BOUDIAF d'Oran.
[35]	Statterfield, (1978), C.N.Heterogenous catalysis in pratic ; cours dispensé au Massas Suchet institut of technology.
[36]	D.M. RUTHVEN, 1984, principes of adsorption and adsorption process, Ed. J. Wiley, New York.
[37]	Chitour C.E. (2004).Physicochimique des surfaces. Office des publications universitaires p : 87-100.
[38]	De Flora S. Wetter Hahn K.E. (1989) - Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity. Life Chemi Reports, 7, 169-244.
[39]	Babakhouya N(2010), Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, mémoire de magistère en génie de l'environnement, option : traitement des effluents industriels, université de Boumerdés, Algérie.
[40]	SAGEP. Traitement de potabilisation des eaux de surface adsorption sur Charbon actif, (EAU DE PARIE) : Document publié par la société anonyme de gestion des eaux de Paris (SAGEP), conf2006/62, p8-56, (2006).

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[41]	R. Desjardins, Le traitement des eaux. 2 <sup>ème</sup> Edition revue et améliorée, Édition de l'Ecole Polytechnique de Montréal. (1990).
[42]	Brunauer, (1944), ((the adsorption of gases and vapors)) Oxford university.
[43]	J.L.Humphrey, 1997 « procédés de séparation », édition DUNON.
[44]	Tatianne Ferreira d'Oliveira (2011). Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'université d'OLEANS. Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/ charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Ch.1.
[45]	Carmen Manole Creanga (2007). Thèse pour l'obtention du grade de Docteur de l'Institut National Polytechnique de TOULOUSE ; procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique).
[46]	Imene Chaabna (2017), Etude de l'Elimination des ions Cr(VI) par des Procédés Physico-chimiques Application aux Eaux de Chromage, mémoire de doctorat 3 <sup>ème</sup> cycle en chimie, Spécialité : Chimie Analytique et Environnement, Université des FRERES MENTOURI-CONSTANTINE.
[47]	Bouchemal F., ACHOUR S (2007).Essai d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre. Larhyss journal, ISSN 1112-3680, n°06, pp81-89.
[48]	Catherine AYRAL (2009). Thèse pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de TOULOUSE ; élimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur le charbon actif, chap1 p8 et 9.
[49]	H. des ABBAYES and all. Précis de Botanique, végétaux inférieurs (volume 1). MASSON 2 <sup>ème</sup> édition 1978.
[50]	Korn Probst J. M. (2005). Substances naturelles d'origine marine. Chimio diversité, pharmaco diversité, biotechnologie. Editions Tec et Doc, Lavoisier, Paris, pp : 1830.
[51]	Morris I. (1967). "An Introduction to the Algae", Ed. Hutchinson and Co, London, pp.
[52]	Lewin R. A. (1974). "Algal Physiology and Biochemistry", Botanical Monograph., Edit. W. D. P. Stewart, University of California Press, Berkeley and Los Angeles.
[53]	De Reviers B. (2002). Biologie et phylogenie des algues, Tome 1 : BIOLOGIE, ed. Belin Sup.
[54]	Pérez R. (1997). Ces algues qui nous entourent. In : Arbault, S., Barbaroux, O., Philiponeau, P., Rouxel, C. (Eds.). France, Plouzané, Editions IFREMER.
[55]	Kornprobst J. M. (2005). Substances naturelles d'origine marine. Chimiodiversité, pharmacodiversité, biotechnologie. Editions Tec et Doc, Lavoisier, Paris, pp : 1830.



## Résumé

---

# Résumé

Le développement des procédés d'adsorption sur charbon actif est un domaine de recherche d'actualité. Pour cela, la préparation des charbons activés possédant des propriétés spécifiques attirent de plus en plus l'attention des chercheurs.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail qui porte sur une étude expérimentale, d'une part de la préparation de charbon brute et actif par l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) et le citron naturel à partir des algues vertes de la région de M'Chouneche, wilaya de Biskra, et d'autre part, la connaissance de la performance et l'efficacité de charbon actif dans la rétention du fer totale par l'adsorption par rapport aux algues brute.

Les essais ont été réalisés en solution synthétiques de fer totale d'eau distillée.

Les résultats obtenus via des méthodes d'activation appliquées à ces algues montrent une bonne capacité d'adsorption pour les algues brute.

La caractérisation physique (porosité et surface) des algues vertes brutes a été déterminée l'analyse **DRX** et **MEB**, et la caractérisation chimique (fonction de surface), a été effectuée par le pH au point de charge nulle (**pH<sub>pZC</sub>**).

Cette présente étude est suivie par les effets de la variation des conditions opératoires optimales pour une bonne adsorption du fer totale ; notamment, l'effet de temps d'agitation et l'effet de température qu'ont montré que la rétention du fer totale est très rapide, où l'équilibre à 15 minutes et une température ambiante, car il n'existe pas d'effet important de variation de température. La cinétique d'adsorption qu'a été parfaitement décrite par le modèle du pseudo second ordre.

**Mots clés :** La pollution, Les algues, Charbon actif, Adsorption, Fer totale.

## ملخص

تعتبر عملية الامتزاز على الكربون المنشط من أهم وسائل البحث المستعملة في الوقت الحالي. لهذا، فإن تحضير الكربون المنشط بخصائص نوعية محددة يجذب الكثير من اهتمام الباحثين.

في هذا السياق يندرج هذا العمل، الذي يتعلق بدراسة تجريبية، من ناحية تحضير الكربون الخام والمنشط بواسطة حمض الفوسفوريك والليمون الطبيعي من الطحالب الخضراء من منطقة مشونش ولاية بسكرة، ومن ناحية أخرى، معرفة أداء وكفاءة الكربون المنشط في إزالة الحديد الكلي عن طريق الامتزاز مقارنة بالطحالب الخام.

أجريت التجارب في محاليل اصطناعية للحديد الكلي في الماء المقطر.

النتائج التي تم الحصول عليها من خلال طرق التنشيط المطبقة على هذه الطحالب تظهر قدرة امتزاز جيدة للطحالب الخام.

تم تحديد الخصائص الفيزيائية للطحالب الخضراء الخام (المسامية والسطح) بواسطة تحليل **SEM** و **DRX**، وتم إجراء

تحديد الخصائص الكيميائية (وظيفة السطح) بواسطة الأس الهيدروجيني عند نقطة الشحن الصفرية (**pHpzc**).

هذه الدراسة الحالية متبوعة بتأثير تغيير ظروف التشغيل المثلى لامتناس جيد للحديد الكلي؛ على وجه الخصوص، تأثير زمن التحريك وتأثير درجة الحرارة التي أظهرت أن الاحتفاظ بالحديد الكلي يكون سريع جدا عند التوازن عند 15 دقيقة ودرجة حرارة الغرفة، لأنه لا يوجد تأثير كبير عند تغيير درجة الحرارة. تم وصف حركيات الامتزاز بشكل مثالي من خلال نموذج الرتبة الثانية.

**الكلمات المفتاحية:** التلوث، الطحالب، الكربون النشط، الامتزاز، الحديد الكلي.

# Abstract

The development of activated carbon adsorption processes consider as one of the most important research areas. For this, the preparation of activated carbon with specific properties is attracting more and more attention from researchers.

About that context we made this work, wich concerns an experimental study, on the one hand of the preparation of raw and activated carbon by phosphoric acid ( $H_3PO_4$ ) and natural lemon from the green algae of the region of M'Chouneche, wilaya of biskra, and on the other hand, knowledge of the performance and efficiency of activated carbon in total iron retention by adsorption compared to raw algae.

The tests were carried out in synthetic solutions of total iron in distilled water.

The results obtained through activation methods applied to these algae show a good adsorption capacity for raw algae.

The physical characterization (porosity and surface) of the raw green algae was determined by **DRX** and **SEM** analysis, and the chemical characterization (surface function), was carried out by pH at zero charge point (**pH<sub>PZC</sub>**).

This study is followed by the effects of varying the optimal operating conditions for good adsorption of total iron; in particular, the effect of stirring time and the effect of temperature that showed that the total iron retention is very fast, where the equilibrium at 15 minutes and room temperature, because there is no significant effect of temperature variation. The adsorption kinetics that have been perfectly described by the pseudo second order model.

**Keywords :** Pollution, Algae, Activated carbon, Adsorption, Total iron.