



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 des procédés de l'environnement

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :

SMAILI LAKHDAR

Le : mardi 8 septembre 2020

Elimination du fer total par des algues vertes "spirogyra"

Jury :

Mme. ADJEL Fatima	MCA	Université de Biskra	Président
Mme. AIDI Amel	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
Mme. ZIAD Sabrina		Chef de laboratoire d'ADE Biskra	CO-Rapporteur
Mme. REHALI Hanane	MCB	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019 – 2020

Remerciement

ALLAH merci pour m'avoir donné la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pu être réalisé. Cette page de ce mémoire de Master, malgré les apparences est la plus difficile à rédiger, en effet comment exprimer en si peu de mots toute ma connaissance aux personnes qui m'ont encouragé. Ces quelques lignes sont une occasion pour moi de remercier les personnes qui, de près ou de loin, m'ont soutenu de diverses manières et sans qui, ce travail n'aurait pas abouti.

*Ainsi, j'adresse ma gratitude, mes remerciements les plus sincères à **Dr. Aidi Amel**, enseignante à l'Université de Biskra, pour l'intérêt qu'elle a accordé à mes travaux de recherche, pour son aide précieuse, pour le temps qu'elle a bien voulu me consacrer et pour le fait de n'avoir ménagé aucun effort à mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail.*

*Il est pour moi un honneur de remercier **Dr.ADJEL Fatima**d'avoir accepté de juger mon travail. Je lui en suis très reconnaissante de même que pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.*

*Je suis très reconnaissant à **Dr.REHALI Hanane** pour l'honneur qu'elle m'a fait en participant à ce jury.*

*J'adresse également mes remerciements à **M^{me} ZIAD Sabrina**, et aussi je me dois remercier tous les Professeurs de faculté de science technique de l'Université de Biskra, ainsi que tout le personnel de département de chimie industrielle.*

Mes remerciements s'adressent aussi à tous les personnes qui ont participé de près ou loin à la réalisation de ce travail et je cite en particulier les responsables de laboratoire de département d'agronomie

Mes remerciements vont aussi à mes collègues pour leurs encouragements, ainsi que pour leurs nombreux et précieux conseils qui, ont su m'apporter leur soutien moral tout au long des différentes étapes de ce travail.

Dédicaces

Je dédie le fruit de mon modeste travail à :

A mes deux adorables et agréables parents, mon

Guide dans ma vie, le symbole de tendresse

Ma chère mère Saida et le généreux père Omar

*A mes sœurs **Lina** et **Djehad**.*

*A mon frère **Taha**.*

*A tous les familles **Smaili** et **Guemeida**.*

A toute mes amies et mes collègues le long de mes études promotion

*de génie de procédé **2019/2020***

Tous ceux qui m'ont encouragé et soutenu durant les périodes les plus

pénibles avec tant d'amour.

Je dédie ce modeste travail

SOMMAIRE

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1
<i>Chapitre I : Etude Bibliographique</i>	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Les métaux lourds	3
I.2.1. Définition.....	4
I.2.2. Principaux métaux lourds	4
I.2.3. Effets des métaux lourds.....	5
I.2.3.1. Effet sur la santé.....	5
I.2.3.2. Effet sur l'environnement.....	7
I.2.4. Source d'émission.....	7
I.2.5. Les rejets des métaux lourds dans l'eau.....	8
I.2.6. Procédés utilisés pour éliminer les métaux lourds	9
I.2.6.1. Procédés de transfert liquide-solide.....	9
I.2.6.1.1. Electrolyse.....	9
I.2.6.1.2. Précipitation.....	10
I.2.6.1.3. Echange d'ion	10
I.2.6.1.4. Adsorption.....	11
I.2.6.2. Procédés de transfert membranaire.....	11
I.2.6.2.1. Osmose inverse.....	11
I.2.6.2.2. Electrodialyse.....	11
I.2.6.3. Procédés biologiques	11
I.2.6.3.1. Phénomène de biosorption.....	11
I.2.6.4. Biosorbants et leurs structures des parois.....	12
I.2.7. Le Fer.....	12
I.3. Phénomène d'adsorption.....	14
I.3.1. Définition du phénomène d'adsorption.....	14
I.3.2. Types de l'adsorption.....	14
I.3.2.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption).....	15
I.3.2.2. L'adsorption physique (ou physisorption).....	15
I.3.4. Description du mécanisme d'adsorption.....	16

I.3.5. Paramètres influençant le processus d'adsorption.....	16
I.3.5.1. Facteurs liées à l'adsorbant.....	17
I.3.5.2. Facteurs liées à l'adsorbat	17
I.3.5.3. Facteurs liées aux conditions opératoires.....	17
I.3.6. Classification des isothermes d'adsorption.....	18
I.3.7. Modélisation des isothermes.....	19
I.3.7.1. Isotherme de Langmuir.....	19
I.3.7.2. Isotherme de Freundlich.....	20
I.3.8. Application de l'adsorption.....	21
I.3.8.1. Application de l'adsorption en phase liquide.....	22
I.4. Matériaux adsorbants.....	22
I.4.1. Définition des algues.....	22
I.4.2. Classification des algues.....	22
I.4.2.1. Les Chlorophytes.....	23
I.4.2.2. Les Rhodophytes.....	23
I.4.2.3. Les Chromophytes.....	24
I.4.2.4. Les Cyanobactéries	24
I.4.3. Compositions chimiques des algues.....	25
I.4.4. Utilisation des algues.....	25
I.4.4.1. En Alimentation	25
I.4.4.2. En industrie Agro-alimentaire.....	26
I.4.4.3. En Médecine.....	26
I.4.4.4. En pharmaceutique.....	26
I.4.4.5. En cosmétiques.....	26
I.4.4.6. En agriculture.....	26
I.4.4.7. En épuration des eaux.....	26
I.4.2. Identification de l'espèce Chlorophycée	26
I.5. Conclusion.....	28

Chapitre II : Etude Expérimentale

II.1. Introduction.....	29
II.2. Origine des algues	29
II.3. Les produits et les équipements utilisés.....	30
II.3.1. Les produits utilisés.....	30

II.3.2. Les équipements utilisés.....	30
II.4. Préparation de l'adsorbant.....	30
II.4.1. Broyage et tamisage.....	30
II.4.2. L'activation chimique.....	31
II.4.2.1. L'activation par hydroxyde de potassium (KOH).....	31
II.4.3. La pyrolyse et lavage	32
II.5. Etude de l'effet des différents paramétré de KOH sur l'adsorption de fer total.....	34
II.6. Analyse physico-chimiques de l'algue brute.....	37
II.6.1. La teneur en humidité.....	37
II.6.2. Indice d'iode.....	37
II.6.2.1. Définition.....	37
II.6.2.2. Méthode iodométrique.....	38
II.6.2.3. Préparation des solutions.....	38
II.6.2.4. Détermination de l'indice d'iode.....	38
II.7. Technique et caractérisation des adsorbants.....	39
II.7.1. Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB).....	39
II.7.2. Analyse par diffraction des rayons X	42
II.7.3. Analyse par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	43
II.8. Etude d'élimination du fer total par l'adsorption sur algue brute.....	45
II.8.1. Préparation de la solution mère de Fer.....	45
II.8.2. Etude d'adsorption.....	45
II.8.2.1. Etude de l'adsorption du Fer sur les algues vertes brute.....	46
II.8.2.1.1. Influence du pH.....	46
II.8.2.1.2. Influence de la quantité initiale d'algue.....	47
II.8.3. Détermination des isothermes d'adsorption.....	49
II.9. Conclusion.....	51
Conclusion générale	52
Références bibliographiques.....	54

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Classification périodique des éléments.....	4
Figure I.2: Le fer sur le marché des métaux.....	13
Figure I.3: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.....	14
Figure I.4: Mécanisme d'adsorption d'un soluté sur un matériau adsorbant.....	16
Figure I.5: les isothermes d'adsorption en phase liquide.....	19
Figure I.6: Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant	21
Figure I.7: Algues verte (Chlorophytes).....	23
Figure I.8: Algues rouges (Rhodophytes).....	23
Figure I.9: Algues brune (Chromophytes).....	24
Figure I.10: Les cyanobactéries.....	24
Figure I.11: Algue verte (Spirogyra).....	27
Figure II.1 : Les algues de M'Chouneche oued LABYADE	29
Figure II.2: a) Les algues avant lavage b) Les algues après lavage.....	31
Figure II.3: Les échantillons activé par (KOH)avant la pyrolyse.....	31
Figure II.4: Les creuser dans le four à moufle.....	32
Figure II.5: Etape pour l'obtention du charbon actif à base.....	33
Figure II.6: L'effet de différent volume de KOH sur capacité l'adsorption de fer total..	34
Figure II.7: L'effet de différent volume de KOH sur rendement d'adsorption de fer total.....	34
Figure II.8: L'effet de différent concentrations de KOH sur capacité l'adsorption de fer total.....	35
Figure II.9: L'effet de différent concentrations de KOH sur rendement l'adsorption de fer total.....	35
Figure II.10: L'effet de différent temps d'agitation de KOH sur capacité l'adsorption de fer total.....	36
Figure II.11: L'effet de différent temps d'agitation de KOH sur le rendement l'adsorption de fer total.....	36
Figure II.12: Image par microscopie électronique à balayage des algues vertes brute avant l'adsorption à l'échelle 500 µm (C), 100 µm (B) et 50 µm (A).....	40
Figure II.13: Image par microscopie électronique à balayage des algues vertes brute après l'adsorption à l'échelle 500 µm (C), 100 µm (B) et 50 µm (A).....	41
Figure II.14: Diagrammes DRX des algues vertes brut avant l'adsorption.....	42

Figure II.15: Diagrammes DRX des algues vertes brut après l'adsorption.....	43
Figure II.16: Spectres IR d'algues vertes brute étudiées avant l'adsorption.....	44
Figure II.17: Spectres IR d'algues vertes brutes étudiées après l'adsorption.....	44
Figure II.18: Influence du pH sur la capacité d'élimination du fer total par les algues...	46
Figure II.19: Le rendement d'adsorption de fer total sur différents pH.....	47
Figure II.20: L'effet de la masse de la d'adsorbant sur l'adsorption de fer total.....	48
Figure II.21: Le rendement d'adsorption de fer total sur différents masses d'adsorbant.	48
Figure II.22: Transformée linéaire de l'isotherme d'adsorption du Fer total selon le modèle de Langmuir.....	49
Figure II.23: Transformée linéaire de l'isotherme d'adsorption du Fer total selon le modèle de Freundlich.....	50

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Sources industrielles et agricoles des métaux dans l'environnement	8
Tableau I.2: Normes de rejet d'effluent en Algérie.....	9
Tableau I.3: Comparaison entre la physisorption et la chimisorption.....	15
Tableau I.4: Différents types des principaux modèles des isothermes d'adsorption.....	20
Tableau II.1: Différents volumes de (KOH) pour l'activation chimique.....	34
Tableau II.2: Différents concentrations de (KOH) pour l'activation chimique.....	35
Tableau II.3: Différents temps d'agitation sur rétention du fer total.....	36
Tableau II.4: L'humidité, et l'indice d'iode d'algues bruts.....	39
Tableau II.5: Résultats pour le tracé des isothermes des algues vertes.....	49
Tableau II.6: Constantes de Langmuir et Freundlich relatives à l'adsorption fer sur les algues verts (spirogyra).....	50

Introduction Générale

*« Le commencement de toutes les sciences, c'est l'étonnement de ce que les choses sont
ce qu'elles sont »*

Aristote

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est l'élément essentiel de tous les processus, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités de développement qui ne cessent d'augmenter, et qui souvent polluent les ressources en eau, et causent un problème écologique à long terme.

Dans la liste des polluants les plus dangereux, figurent les métaux lourds qu'on trouve essentiellement dans les rejets industriels [1].

Les métaux lourds 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, provoquant ainsi des maladies et des troubles [2].

La mise au point de nouvelles méthodes efficaces et économique dans le but de la dépollution, connaît un intérêt croissant. Cet intérêt est à l'origine de la grande motivation de plusieurs laboratoires de recherches à travers le monde, visant soit la dégradation de la matière organique polluante, soit l'adsorption ou la transformation de la matière minérale sous des formes moins nocives [1]. l'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement de divers effluents et apporté ainsi des réponses aux exigences réglementaires pour la protection de l'environnement où plusieurs adsorbants sont utilisés pour le traitement des effluents aqueux [3].

Plusieurs publications actuelles montrent, l'intérêt que les algues peuvent présenter pour l'élimination de plusieurs polluants. Dans ce contexte, notre contribution consiste à la valorisation des algues vertes (**Spirogyra**) et l'étude de leur pouvoir adsorbant vis-à-vis des métaux lourds notamment les ions de fer.

Le développement de ce mémoire est articulé autour de deux grands chapitres : Une première chapitre intitulée « **Etude bibliographique** », subdivisée en trois principales parties :

- i. **Le première partie** est consacré à l'étude de la pollution par les métaux lourds notamment le fer total, La définition, principaux, la toxicité des métaux lourds et son normes et réglementations et procédés utilisés pour éliminer les métaux lourds.

- ii. **Dans la deuxième partie** est consacré à la présentation des généralités sur l'adsorption essentiellement les différents paramètres influant sur l'adsorption et les classes et les modèles les plus utilisés pour la description de ce phénomène.
- iii. **La troisième partie** traite une brève description des matériaux végétaux (les algues vertes) et son identification.

La deuxième chapitre intitulée « **Etude expérimentale** », dans laquelle sont présentés les résultats relatifs :

- ✓ Nous présenterons tout d'abord la description du mode de synthèse de charbon actif à partir d'algue verte par la méthode d'activation chimique avec agent chimique hydroxyde de potassium (**KOH**) et étudier l'optimisation des différents paramètres opératoires sur l'adsorption des ions de fer totales puis comparer au pouvoir d'adsorption d'un algue vierge.
- ✓ Consiste en une caractérisation physicochimique de bioadsorbant utilisé comme: la diffraction de rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB) et et infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).
- ✓ Une étude préliminaire de l'influence des différents paramètres sur l'adsorption comme le pH, la masse de l'adsorbant. Ainsi que les isothermes d'adsorption.
- ✓ Aux résultats et les interprétations correspondantes.

En fin de travail nous donnons une conclusion des résultats obtenus envisagées pour développer notre travail.

Chapitre I : Etude

Bibliographique

« Pour comprendre un système, Il faut.....S'en extraire »

B.werber. L'empire des Anges

I.1. INTRODUCTION

L'étude qui fait l'objet de ce mémoire est basée essentiellement sur le pouvoir un biomatériaux dans le domaine de la dépollution des eaux chargées en métaux toxiques: l'élimination des cations métalliques en solution par des bio adsorbants (les algues verts).

Dans ce contexte, j'ai orienté l'étude bibliographique sur les métaux lourds, le phénomène d'adsorption et les algues verts en tant qu'adsorbant.

J'aborde en premier lieu la présentation sur les métaux lourds mis en examen en occurrence le fer vient compléter cette partie.

Ce chapitre comprend également une étude détaillée sur le phénomène d'adsorption, ces différents types, les paramètres intervenant dans ce processus ont été également cités et l'isotherme d'adsorption et leur modélisation.




Dans la dernière partie de ce chapitre nous présentons des notions de base sur les algues verts et leurs l'identification.

I.2. LES METAUX LOURDS

Les métaux lourds sont des polluants générés par l'activité humaine, ils sont principalement rencontrés dans les effluents de traitement de surface, les eaux de lavage de gaz de combustion de charbon et d'incinération des ordures ménagères.

La complexité et la difficulté du contrôle des émissions de métaux lourds dans l'environnement résultent de la diversité des sources de rejet et de leur importance.

La problématique même des métaux lourds repose sur le fait qu'ils sont très utiles, voire indispensable à l'homme. En effet, de part leurs propriétés, ils entrent dans la composition d'une grande variété de produits et se trouvent à de nombreux niveaux : chimie, métallurgie, pharmacie, énergie, etc... [1].Les métaux lourds sont dangereux car :

-  Ils sont non dégradables au cours du temps.
-  Ils sont toxiques à de très faibles concentrations.
-  Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques[4].

I.2.1. Définition

On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 gramme par cm^3 . On retrouve dans certaines publications anciennes l'appellation de « métal pesant » [6]. Actuellement dans la nature, 41 métaux et 5 métalloïdes sont identifiés [5].

Les métaux lourds sont des micropolluants de nature à causer des problèmes même présents sous formes de traces de l'ordre du microgramme par litre [7].

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5 g/cm^3 (Figure I.1), de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement.

Bloc s												Bloc p						
H		<div style="display: inline-block; width: 15px; height: 15px; background-color: #cccccc; border: 1px solid black; margin-right: 5px;"></div> Métaux lourds de densité > 5															He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	Bloc d										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	Bloc f															
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 [8].

I.2.2. 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 [9].

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

I.2.3. Effets des métaux lourds

Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents dans l'eau à l'état des traces, ils n'en restent pas moins dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans les organismes. Donc pour l'homme la problématique des métaux lourds est majeure car elle affecte toutes les caractéristiques de la vie. Il existe plusieurs types de métaux lourds dont la toxicité est mortelle, comme le mercure qui se fait facilement absorber par la peau, les poumons, l'estomac et l'intestin, et provoque un affaiblissement du système immunitaire [10].

I.2.3.1. Effet sur la santé [11, 12]

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. Les effets des métaux lourds sur le système nerveux central et leurs symptômes sont :

- Irritabilité
- Peur
- Nervosité
- Inquiétude
- Instabilité émotionnelle
- Perte de confiance
- Timidité (symptôme principal chez les adolescents)
- Indécision
- Perte de la mémoire immédiate
- Toutes les sortes d'insomnies
- Dépression

Symptômes neurologiques

- Fourmillement des mains
- Sentiment de brûlure constante avec endormissement des membres inférieurs
(Symptôme caractéristique des perturbations dues au mercure)
- Léger tremblement des mains.

Symptômes de la tête

- Saignement des gencives
- Gencives qui se retirent mettant l'os du maxillaire à nu
- Dents qui bougent
- Mauvaise haleine
- Sentiment de brûlure sur les lèvres, la langue et le visage
- Abscesses buccaux
- Vertiges
- Sifflement dans les Oreilles
- Troubles de l'audition
- Difficultés oculaires (baisse de la vision des contrastes et des couleurs dues à des dépôts de métaux lourds dans le cervelet)

Symptômes digestifs

- Allergies alimentaires, particulièrement aux œufs et au lait
- Coliques

Symptômes cardiaques

- Arythmie due aux dépôts de métaux lourds dans les nerfs commandant l'activité cardiaque
- Problèmes de pression (à ce sujet une étude à long terme effectuée sur 10.000 patients démontre qu'après six mois de traitement au DMPS, c'est un chélateur, les problèmes de pression avaient disparu et que le taux de cholestérol s'était normalisé).

I.2.3.2. Effet sur l'environnement [13]

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.

I.2.4. Source d'émission

Les principales industries polluantes sont la chimie, la métallurgie, la sidérurgie, le traitement de surfaces, la fabrication d'accumulateurs au cadmium-nickel, les tanneries, les teintureries (voir **Tableau I.1**), le verre, la photographie, la fabrication et l'utilisation des pesticides, la papeterie, les industries de la peinture, la fabrication de la céramique, les explosifs, l'imprimerie... La circulation routière génère des pollutions aux plomb et zinc[14].

L'élimination de ces pollutions passe par plusieurs types de processus dont les procédés physicochimiques, la concentration-évaporation mais la diversité des polluants complexifie les méthodes de traitement.

En règle générale, on retiendra que pour éliminer les métaux, il est nécessaire de les rendre solubles. Ceux-ci sont présents dans l'eau, l'air et le sol. Comme tous les minerais, ils sont présents dans les roches. Ces réserves naturelles ne constituent pas en elles-mêmes de danger à proprement parler. L'exploitation des gisements, l'érosion, les prélèvements d'eau ou les éruptions volcaniques, vont répandre des traces de ces éléments dans l'environnement. Ils peuvent alors devenir toxiques s'ils se retrouvent en quantités suffisantes dans les organismes vivants.

Outres ces phénomènes naturels, l'activité humaine, même si elle ne crée pas de métaux lourds participent à leurs diffusion dans l'environnement.

Tableau I.1: Sources industrielles et agricoles des métaux dans l'environnement [15].

Utilisation	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu,
Biocides (pesticides, herbicides)	As, Hg, Pb, Cu, 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.2.5. Les rejets des métaux lourds dans l'eau

Pendant de nombreuses années, les industries situées à proximité de cours d'eau (pour des raisons de refroidissement de processus, de transport) ont rejeté leurs effluents dans ceux-ci. A ce phénomène (de plus en plus limité par l'installation de station d'épuration au sein même des sites industriels), il faut ajouter l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et chaussées. L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composées, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques. L'eau transporte les métaux lourds, et les inserts dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de traces, ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans l'organisme [16].

Le **tableau I.2** présente les normes de rejet d'effluents, à titre indicatif, par rapport aux métaux lourds en Algérie.

Tableau I.2: Normes de rejets d'effluent en Algérie.

Métal	Concentration (mg/L)
Al	3
Cd	0,2
Cr (total)	0,5
Fe	3
Mg	1
Hg	0,01
Ni	0,5
Pb	0,5
Cu	0,5
Zn	3

I.2.6. Procédés utilisés pour éliminer les 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.

Nous pouvons distinguer trois grands types de procédés de traitement : les procédés de Transfert liquide-solide, les procédés de transfert membranaire et les procédés biologiques. [17].

I.2.6.1. Procédés de transfert liquide-solide

Ils consistent à transformer les espèces métalliques solubles en espèces insolubles (précipitation, électrolyse) ou à les retenir sur une matrice solide (échange d'ion, adsorption). [17].

I.2.6.1.1. Electrolyse

C'est un procédé électrochimique qui permet de déposer le métal sur une cathode par réduction. Elle est appliquée à des effluents à fortes teneurs en métaux (gramme/litre).

L'inconvénient de ce procédé est la présence des réactions parasites d'oxydoréduction qui peuvent se produire et crée des surtensions au niveau des électrodes [17].

I.2.6.1.2. Précipitation

On entend par précipitation chimique la formation, par action de réactifs appropriés, de composés insolubles des éléments indésirables contenus dans une solution, en application des lois de Berthollet ou de celles de l'oxydoréduction [18].

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 [19].

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

- i.** Le coût du réactif où sur ce plan les carbonates et les hydroxydes ne peuvent pas être concurrencés.
- ii.** La toxicité du réactif dont un excès se retrouvera inévitablement dans les eaux et où dans ces cas les sulfures sont défavorisés.
- iii.** La séparation du précipité qui est généralement médiocre pour tous les procédés, et ne peut s'effectuer qu'à l'aide de poly électrolytes.
- iv.** 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 [20].

I.2.6.1.3. Echange d'ion

Les techniques de l'échange d'ions sont connues et ont fait leurs preuves depuis très longtemps mais l'utilisation de celles-ci en industrie du traitement de surface est récente. Outre le recyclage de l'eau, le procédé d'échange d'ions permet de concentrer les métaux lourds de solutions dilués en une solution métallique concentrée plus apte à un recyclage que le sont les boues. La mise en place du procédé d'échange d'ions dans un système de recyclage et de purification de l'eau permet donc de réduire significativement la consommation en eau et le volume d'eau usée rejeté.

Les échangeurs d'ions utilisés pour la déminéralisation des eaux de rinçage des ateliers de galvanoplastie sont les types et dans l'ordre suivant :

- ✚ Echangeur cationique fortement acide à base de résine polystyrénique.
- ✚ Echangeur anionique faiblement à moyennement basique à base de résine polystyrénique et de préférence de structure macroporeuse [21].

I.2.6.1.4. Adsorption

Celle-ci est réalisée sur des matériaux naturels aussi bien synthétiques, dont les plus souvent utilisés sont les charbons actifs et les zéolithes. Cependant, ce traitement pose le problème de sa régénération ainsi que son prix élevé [22].

I.2.6.2. Procédés de transfert membranaire

I.2.6.2.1. 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 [39]. 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 [23].

I.2.6.2.2. 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 [19], l'électrodialyse est utilisée pour la récupération du cuivre, du nickel et de l'argent dans les bains de traitement de surface [24].

I.2.6.3. Procédés biologiques

Ces procédés exploitent certains mécanismes de résistance développés par les microorganismes (bactéries, algues, champignons et levures), qui sont capables de fixer et accumuler les métaux. Ces micro-organismes appelés aussi biomasse, qui sont d'origine forestière, agricole, aquatique, déchets urbains et industriels, sont les plus sérieux pour le développement de bioprocédés d'épuration, dans de nombreux pays [25]. Parmi ceci, le processus de la biosorption, correspond à l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption.

I.2.6.3.1. Phénomène de biosorption

Le terme général « Biosorption » 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 [26]. La Biosorption fait partie des procédés biologiques qui mettent en

jeu 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.

I.2.6.4. Biosorbants et leurs structures des parois

Les bactéries

Les biomasses bactériennes sont générées en quantités relativement importantes comme sous-produits de l'industrie agro-alimentaire. Les bactéries sont classées en deux grandes catégories en fonction de leur comportement lors d'un protocole de coloration, dite coloration de Gram. On distingue ainsi les bactéries Gram+ et Gram-. Le résultat (+ ou -) de la coloration dépend de la nature et de l'agencement de polymère.

Les bactéries ont un rapport surface/volume élevé, ce qui est une caractéristique qui tend à augmenter leur capacité d'adsorption [27].

Les algues

Leur paroi est composée de fibres, emprisonnées dans une matrice amorphe. Les fibres sont constituées d'un polymère du glucose : la cellulose, la matrice est de composition variable suivant les espèces : acide alginique, galactose. Les principaux composants de cette structure sont riches en groupements carboxyle, hydroxyle, amine, phosphate et thiol [28].

Les champignons

L'architecture de la paroi est complexe car elle est composée de plusieurs couches mettant en jeu différents constituants tels que la chitine (polymère de N-acétyl glucosamine), chitosane forme déacétylée de chitine, d'autres glucides et de protéines permettant la rétention des cations métalliques [29]. La richesse de ces composants en groupements fonctionnels (fonction carboxyle, amines) est l'un des atouts majeurs des champignons dans le domaine de la biosorption des métaux [30].

I.2.7. Le Fer

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. 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 [31,32].



Figure I.2: Le fer sur le marché des métaux.

I.3. PHENOMENE D'ADSORPTION

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, la première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Par suite début du 20^{ème} siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce aux connaissances scientifiques. Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications [33].

I.3.1. Définition du phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique 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. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant [34]. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz/solide ou liquide/solide) [35,36].

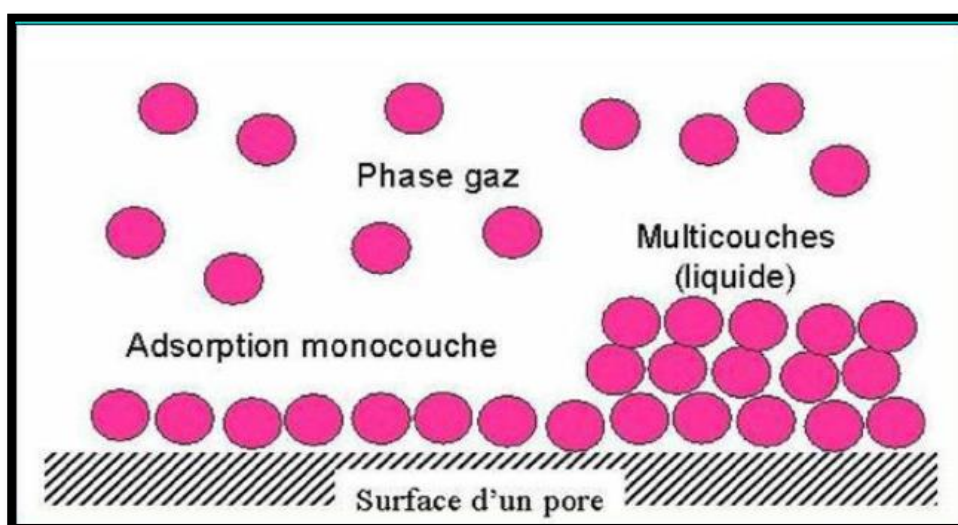


Figure I.3: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.

I.3.2. Types de l'adsorption

On distingue généralement deux types de processus d'adsorption en fonction des chaleurs de réaction mises en jeu.

I.3.2.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption)

L'adsorption chimique est un phénomène irréversible géré par des interactions chimiques qui provoquent un transfert ou une mise en commun d'électrons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. On assiste donc à une destruction de l'individualité des molécules adsorbées et la formation de nouveaux composés à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée variant de 10 à 100 Kcal par mole [37,38].

I.3.2.2. L'adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique est un phénomène réversible gouverné par des forces attractives de nature physique, comprenant les forces de van der Waals. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules adsorbées et lorsqu'elles opèrent, elles correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 6 Kcal par mole. Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température [37]. Le **tableau I.3** résume les principaux critères qui permettent de différencier les deux types d'adsorption.

Tableau I.3: Comparaison entre la physisorption et la chimisorption [39].

Propriétés	Adsorption physique (physisorption)	Adsorption chimique (chimisorption)
Type de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique forte (covalente et ionique)
Température de processus	Relativement basse	Plus élevée
Vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
Energie de liaison	Inférieure à 40 kJ/mol	Supérieure à 40 kJ/mol
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 41,87 kJ/mol	Supérieure à 41,87 kJ/mol
Caractéristique du phénomène	Processus non spécifique	Processus spécifique
Caractère de la surface	Plus ou moins homogène	Homogène
Type de saturation	Phénomène multicouche	Phénomène monocouche
Mobilité d'adsorbat	Très grande	Limitée
Désorption	Facile	Difficile

I.3.4. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La **Figure I.4.** Représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [21].

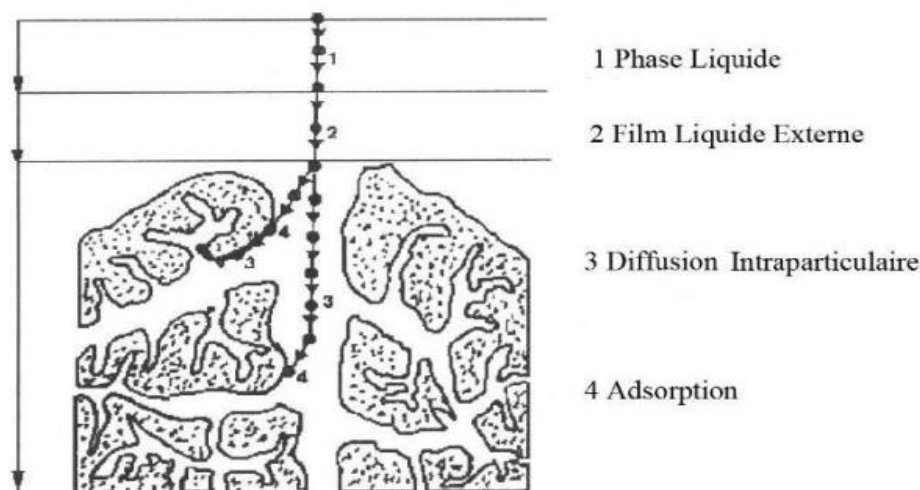


Figure I.4: Mécanisme d'adsorption d'un soluté sur un matériau adsorbant [40].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- ✚ Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- ✚ Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- ✚ Diffusion intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- ✚ Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.3.5. Paramètres influençant le processus d'adsorption

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

I.3.5.1. Facteurs liées 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 [41].

b- Surface spécifique: L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique d'adsorption, elle est exprimée en m^2/g [42]. 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^2/g [43].

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 [41].

I.3.5.2. Facteurs liées à l'adsorbant

a- la 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- La solubilité: Moins une substance est soluble dans le solvant ou bien l'adsorbant mieux elle est adsorbée [41].

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 [44].

I.3.5.3. Facteurs liées aux conditions opératoires

a- Influence du paramètre pH: Dans la plupart des cas, l'adsorption des traces de métaux augmente avec le pH, lorsque le pH augmente la compétition avec le proton décroît. De plus, de nouveaux sites réactionnels peuvent céder leurs protons et contribuer à l'augmentation de la réactivité du milieu [45].

b- Influence de la température: L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [46].

I.3.6. Classification des isothermes d'adsorption

Pour décrire l'équilibre d'adsorption à l'interphase liquide/solide, il est recommandé de présenter la variation de la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (q_e) en fonction de la concentration restante dans la solution (C_e) à l'équilibrée à une température constante en employant l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \times v}{m}$$

Où :

- v : volume de la solution (l).
- C_0 : concentration initial de l'adsorbat dans la phase liquide (mg.l-1).
- C_e : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg.l-1).
- m : masse de l'adsorbant (g).

L'allure de l'isotherme varie selon le couple adsorbat - adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et coll. [47] en quatre types principaux (**Figure I.5**) : **S** : Sigmoide ; **L** : Langmuir ; **H** : Haute affinité ; **C** : partition Constante. Cette classification tient compte d'un certain nombre d'hypothèses [48]:

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.

- ✓ **Les isothermes de Types S:** Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.
- ✓ **Les isothermes de type L:** Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

- ✓ **Les isothermes de type H:** Le partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparait importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.
- ✓ **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.

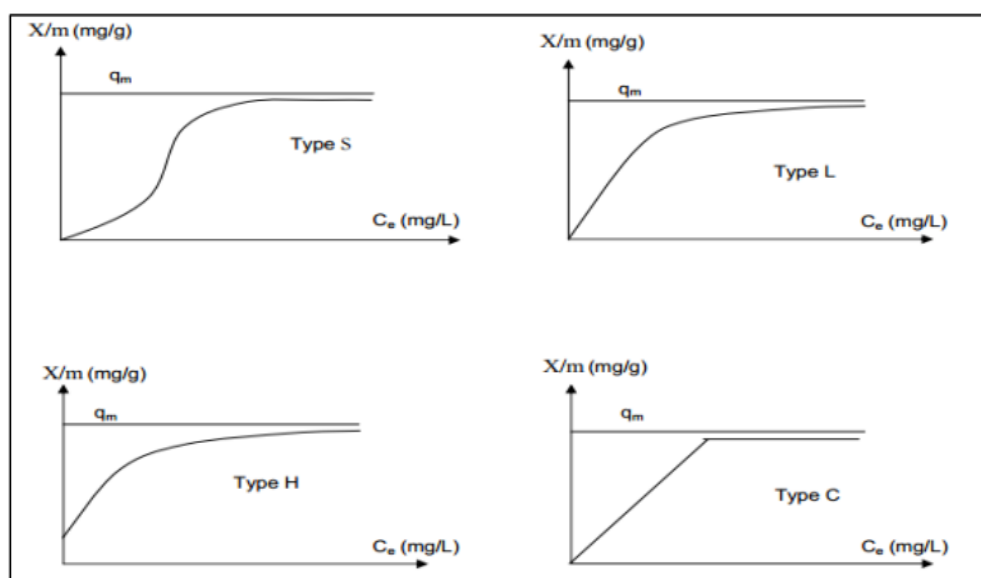


Figure I.5: les isothermes d'adsorption en phase liquide [49].

I.3.7. Modélisation des isothermes

Pour un système adsorbat-adsorbant donné, les quantités adsorbées à l'équilibre pour une concentration donnée sont déterminées par des isothermes d'adsorption régies par différents modèles mathématiques. Les isothermes généralement rencontrées lors d'adsorption solution-solide [50] font l'objet de cette partie.

Plusieurs modèles ont été proposées pour décrire les isothermes d'adsorption. Parmi les modèles les plus répandus, on distingue :

I.3.7.1. Isotherme de Langmuir

Lorsque l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées, nous avons l'un des modèles d'isothermes les plus connus, celui de Langmuir [51]:

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{(1 + b \cdot C_e)} \quad \text{Ou} \quad \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{C_e \cdot b \cdot q_m}$$

Où :

- **q_e** : la quantité de substance adsorbée (mg.g⁻¹).
- **q_m** : la quantité nécessaire pour couvrir la surface entière avec une monocouche de substance adsorbée (mg.g⁻¹).
- **C_e** : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg.l⁻¹).
- **b** : constante d'énergie (L.mg⁻¹).

I.3.7.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich s'applique généralement lorsque les quantités adsorbées sont très faibles. Ce modèle qui est un modèle empirique considère de possibles interactions entre les molécules adsorbées tout en prenant en compte l'hétérogénéité de surface (n) et s'exprime par la relation suivante [52] :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n_f}}$$

K et n sont des constantes de Freundlich reliées à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption. Les paramètres caractéristiques d'adsorption K et n sont alors déterminés respectivement à partir de la linéarisation de l'isotherme de Freundlich suivante :

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_f + \frac{1}{n_f} \text{log } C_e$$

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

Tableau I.4: Différents types des principaux modèles des isothermes d'adsorption.

Modèles	Equation non linéaire	Equation linéaire
Langmuir	$Q_{eq} = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_i}{1 + K_L \cdot C_i}$	$\frac{1}{Q_{eq}} = \frac{1}{K_L \cdot Q_m \cdot C_i} + \frac{1}{Q_m}$
Freundlich	$Q_{eq} = K_F \cdot C_i^{1/n}$	$\text{Ln } Q_{eq} = \text{Ln } K_F + \frac{1}{n_f} \text{Ln } C_i$

I.3.8. Application de l'adsorption [53]

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.

Parmi les applications, on cite :

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz.
- Le raffinage des produits pétroliers.
- La catalyse de contact.
- La déshumidification et la désodorisation de l'air.
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.
- La décoloration des liquides.
- La chromatographie gazeuse.

Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté (**Figure II.6**).

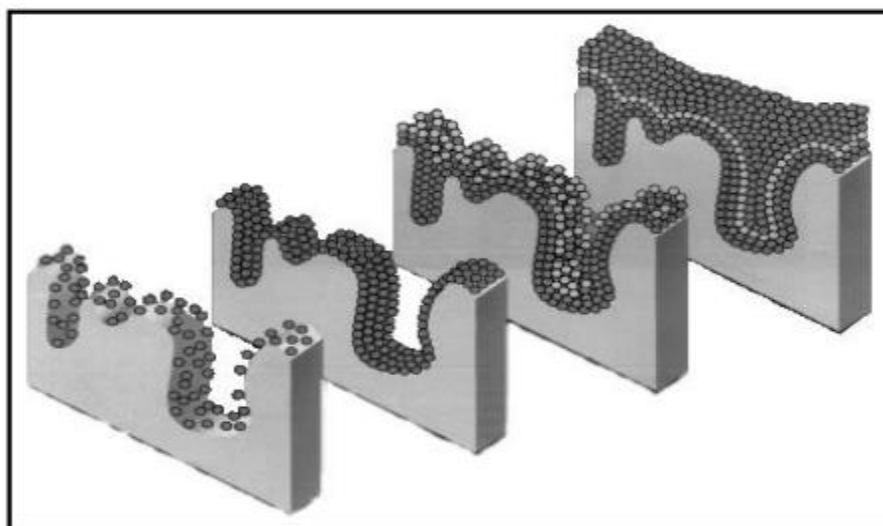


Figure I.6: Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant [54].

I.3.8.1. Application de l'adsorption en phase liquide

On peut classer les applications de l'adsorption en phase liquide en deux domaines: Celui du traitement des solutions diluées et celui du fractionnement des mélanges liquides, bien que, dans les deux cas, il s'agisse toujours de séparation de composés chimiques.

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses. Les traitements les plus importants en tonnage concernent:

- ✓ La décoloration des jus sucrés;
- ✓ La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales;
- ✓ Le traitement des eaux (élimination, des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique)
- ✓ La dessiccation des produits organiques industriels [55].

I.4. MATERIAUX ADSORBANTS

I.4.1. Définition des algues

Les algues regroupent un ensemble de végétaux photosynthétique dans le cycle de vie se développent dans un environnement aquatique (eaux douces, eaux thermales, milieux marines), très diverses et dont l'appareille végétatif relativement simple est appelé « thalles », elles ont des formes, des couleurs et des dimensions très variables .Certaines sont microscopiques et d'autres mesurent plusieurs mètres de longueur [56]. Les algues sont divisés en deux grandes catégories : les microalgues (invisibles à l'œil nu situées dans le plancton comme les cyanobactéries) et les macroalgues (visible à l'œil nu, se croissent surtout dans les eaux peu profondes, constitués d'algues vertes, brunes et rouges) [57].

I.4.2. Classification des algues

La classification des algues se fait selon des caractéristiques spécifiques telles que les composantes de la paroi cellulaire, les pigments présents [58]. En générale, les algues regroupent quatre groupes qui sont différenciées par rapport à la couleur leur pigments, et chaque groupe contient des centaines des espèces [59].

I.4.2.1. Les Chlorophytes

Ce sont les algues vertes, dont le thalle est de couleur typiquement vert en raison des chlorophylles **a** et **b** dominant dans les chloroplastes. Les algues vertes sont présentes dans tous les systèmes aquatiques depuis les milieux marins jusqu'aux eaux douces. Elles jouent un rôle important dans l'oxygénation des eaux [59].



Figure I.7: Algues verte (Chlorophytes).

I.4.2.2. Les Rhodophytes

Les Rhodophytes ce sont des algues rouges. Elles forment un groupe très diversifié et montrent une originalité particulière avec leur pigments rouges (Phycoérythrines) et bleus (Phycocyanines) qui viennent masquer la chlorophylle. De plus, pour une même espèce, la couleur varie en fonction de l'exposition aux rayons lumineux [59].



Figure I.8: Algues rouges (Rhodophytes).

I.4.2.3. Les Chromophytes

Les Chromophytes, se sont des algues brunes. Leur couleur est due à l'abondance des pigments bruns, la fucoxanthine, qui masque les chlorophylles **a** et **c**. On les retrouve sous une grande diversité morphologique, depuis les formes filamenteuses relativement simples aux organisations morphologiques complexe (tiges feuillées des végétaux supérieurs). Ce sont des algues exclusivement marines. Les algues brunes sont constituées d'un squelette polysaccharide, une matrice polysaccharide et d'un réseau de protéines [59].



Figure I.9: Algues brune (Chromophytes).

I.4.2.4. Les Cyanobactéries

Les cyanobactéries ou les algues bleues sont constituées des colonies de taille, de forme et de couleur très variables. Elles possèdent plusieurs pigments bleus (Phycocyanines) et rouges (Phycoérythrine) qui masquent la chlorophylle **a** [59].



Figure I.10: Les cyanobactéries

I.4.3. Compositions chimiques des algues

Les algues sont significativement différentes des plantes terrestres selon leur composition chimique, physiologique ainsi que leurs caractéristiques morphologiques [60,61].

Les algues se composent généralement :

- ❖ De glucides, qui sont essentiellement sous forme de polysaccharides (agars carraghénanes chez les algues rouges, alginates chez les algues brunes, et Ulvales chez les algues vertes). On trouve également le glucose, la cellulose l'hémicellulose et la pectine en faibles proportions.

- ❖ De protéine dont la teneur varie en fonction de l'espèce, des saisons et des conditions environnementales.

- ❖ D'une faible quantité de lipides, environ 0,9 à 5,2% du poids sec. Ainsi que des composés phénoliques,

- ❖ De forte teneur en minéraux : Potassium, Chlore, Calcium, Magnésium, Soufre, Phosphore, Iode, Fer, Cuivre, Manganèse et de nombreux autres oligo-éléments.

- ❖ Des vitamines (A, B1, B2, B6, B12, C, E, K)

- ❖ Des pigments : caroténoïdes, chlorophylles a et b,....

I.4.4. Utilisation des algues

Les algues ont été utilisées depuis l'antiquité, au début dans l'alimentation des populations. Les pays asiatiques sont les principaux consommateurs des algues marines 16 millions de tonnes d'algues ont été consommés dont 15,8 millions issus de l'algoculture pour l'année 2010 [62]. Grâce à la diversité et la richesse de ses composants les algues marines sont utilisées dans plusieurs domaines à savoir :

I.4.4.1. En Alimentation

Dans les pays asiatiques et même en Europe, les algues sont soit directement consommées fraîches ou bien transformées par le biais de l'industrie agro-alimentaire pour obtenir des produits séchés, congelés, incorporées dans des aliments (tartares, terrines, pâtes, sushis,...) ou en tant que légumes.

I.4.4.2. En industrie Agro-alimentaire

Les alginates, les agars et les carraghénanes, extraits d'algues rouges et brunes sont utilisés dans l'industrie agroalimentaire comme agents émulsifiants, épaississants, gélifiants (additifs E400 à E408) et excipients [63].

II.4.4.3. En Médecine

En thalassothérapie, les bains d'algue (algotérapie) sont utilisés pour traiter les rhumatismes ou certaines affections de l'appareil locomoteur. Les algues sont aussi utilisées comme vermifuge, anesthésique et pommade pour le traitement de la toux, des blessures et le goitre [64].

II.4.4.4. En pharmacie

De nombreux spécialistes pharmaceutiques intègrent dans leur formulation des colloïdes algaux comme excipient (sirop, enrobage des pilules) [65]. Les extraits d'algues ont un intérêt important dans l'industrie pharmaceutique pour le développement de nouveaux médicaments contre le cancer, l'inflammation et les infections microbiennes [66].

II.4.4.5. En cosmétiques

Les extraits d'algues (vitamines et acides aminés) nourrissent, protègent, apaisent et ralentissent le vieillissement, car ils présentent des propriétés anti-UV et anti-oxydantes qui sont utilisées dans différentes crèmes pour la peau (masque, gommage ou savon et crèmes anti-rides) [67].

II.4.4.6. En agriculture

Les algues sont utilisées directement sur la terre pour enrichir en sels minéraux ou utilisées comme bio-engrais [68].

I.4.4.7. En épuration des eaux

Les algues sont utilisées pour l'épuration des eaux usées par la fixation des métaux lourds (plomb, mercure...), [69].

I.4.2. Identification de l'espèce Chlorophycée

L'identification des algues choisies s'est basée sur les caractères macroscopiques tels que la couleur, la forme, les grandeurs et aussi l'emplacement. En effet, il s'avère que l'algue

verte présente un aspect physiologique similaire à celui qui est «**Spirogyra**» représentée sur la **Figure I.11** :



Figure I.11: Algue verte (Spirogyra)

✓ **Position systématique :**

Règne: Plantae

Embranchement: Chlorophycophytes

Classe: Zygnophycées

Ordre: Zygnematales

Famille: Zygnematacées

Genre: Spirogyra

✓ **Description :**

Spirogyra (les spirogyres) est un genre d'algues vertes avec 300 espèces environ qui vivent toutes en eau douce ou saumâtre et ont un aspect flocculent et une texture visqueuse. Ces algues apprécient les eaux claires et fraîches. Elles colonisent le milieu aquatique de manière libre (non-fixée) dans la colonne d'eau et jusque sur le sédiment dans les eaux stagnantes ou à faible courant, et plus rarement de manière fixée au niveau du sédiment ou de rochers ou parois, alors fixées par leurs, le cas par exemple de **Spirogyra fluviatilis** qui comme son nom l'indique peut être trouvé dans certains fleuves. La présence massive de cette espèce est considérée comme bio-indicatrice de pollution organique ou minérale [70].

I.5. 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. La problématique des métaux lourds repose sur le fait qu'ils sont très utiles, voire indispensables à l'homme. En effet, de par leurs propriétés, ils entrent dans la composition d'une grande variété de produits. Il semble donc assez difficile de s'en passer et de les substituer.

Aujourd'hui, elle est reconnue comme un phénomène significatif dans la majorité des processus physique, biologique et chimique. L'adsorption, particulièrement par le charbon actif est devenu une opération très utilisée pour la purification des eaux, eaux usées et dans une gamme variée de problèmes environnementaux.

Enfin, les plantes présentent une grande capacité à récupérer les métaux toxiques et peuvent être une bonne source de matériaux naturels susceptibles d'être utilisés dans la décontamination des eaux. A ce jour, la demande croissante des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche pour la fabrication des biosorbants à partir d'une biomasse végétale, ou de déchets végétaux moins coûteux et disponibles.

Chapitre II : Etude Expérimentale

« La vérité de demain se nourrit de l'erreur d'hier »

Antoine de Saint-Exupéry

II.1. INTRODUCTION

Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi de valoriser un type d'algue, la chlorophycée ou algue verte connue sous le nom de **spirogyra** vue leur disponibilité et surtout pour leur qualité en tant que bio-indicateurs.

Les propriétés d'adsorption de l'algue verte ont été d'abord vérifiées à l'état vierge broyé puis vierge activée chimiquement avec un agent chimique qui est hydroxyde potassium (KOH).

Nous présenterons tout d'abord la caractérisation physico-chimique, spectroscopique et étudié l'influence de certains paramètres du milieu aqueux, comme le pH, la masse de l'adsorbant. Ainsi que les isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich.

II.2. ORIGINE DES ALGUES

Les algues sont récoltés de la région de M'Chouneche oued **LABYADE** exacte, wilaya de Biskra, située au sud de l'Algérie, le nord de l'Afrique. La matière brute issue, est utilisée pour l'extraction des polluants à partir de la biomasse, comme elle est présentée dans **la Figure II.1**



Figure II.1 : Les algues de M'Chounecheoued **LABYADE**.

II.3. LES PRODUITS ET LES EQUIPEMENTS UTILISENT

II.3.1. Les produits utilisés

- ✓ Les algues vertes (spirogyra).
- ✓ Hydroxyde potassium (KOH).
- ✓ La solution Ferrosulfateammoniacal ($\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).
- ✓ D'iodure de potassium cristallisé et d'iode sublimé.
- ✓ Thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

II.3.2. Les équipements utilisés

- ✓ Broyeur
- ✓ Tamiseuse
- ✓ Balance
- ✓ Etuve
- ✓ Four programmable (four à moufle)
- ✓ Spectrophotométrie UV-Visible

II.4. PREPARATION DE L'ADSORBANT

II.4.1. 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 à 200°C durant 1h pour permettre d'éliminer les impuretés relatives à la carbonisation, 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, comme elle est présentée dans **la Figure II.2**

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 II.2: a) Les algues avant lavage b) Les algues après lavage.

II.4.2. L'activation chimique

Toutes les algues ont été activées par hydroxyde de potassium (**KOH**)

II.4.2.1. L'activation par hydroxyde de potassium (**KOH**)

Pour étudier l'effet du taux d'imprégnation hydroxyde de potassium(**KOH**) sur l'efficacité du charbon actif on agit comme il est indiqué ci-dessous. Tous les échantillons bruts ont le même poids de **2 g** et avec une burette on ajoute hydroxyde de potassium (**KOH**) et agitation fortement pour avoir des pâtes homogènes.

Nous avons changé les conditions d'activation : différents volumes, concentrations et différents temps de contact d'hydroxyde de potassium (**KOH**).

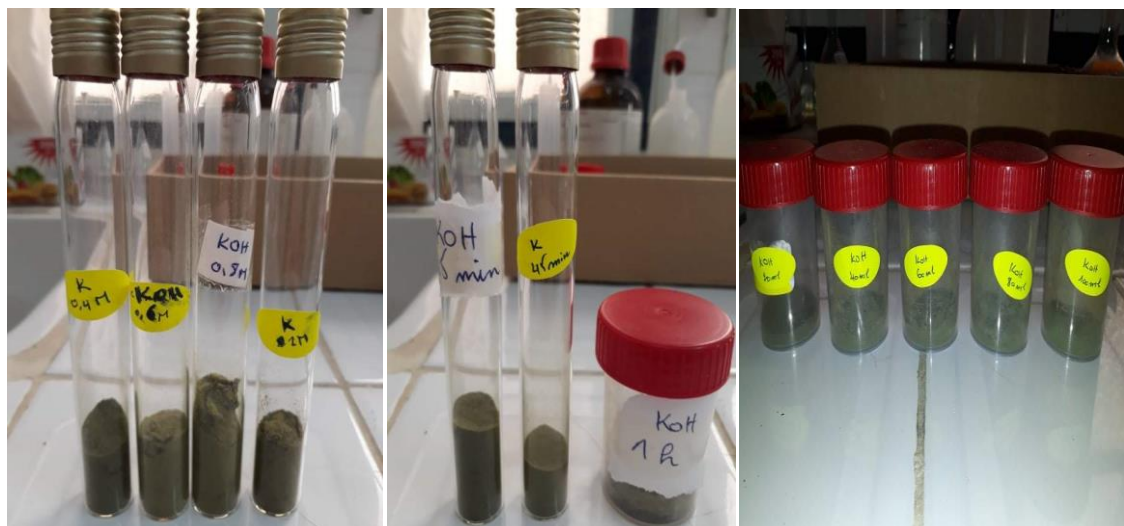


Figure II.3: Les échantillons activés par (**KOH**) avant la pyrolyse.

II.4.3. 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.

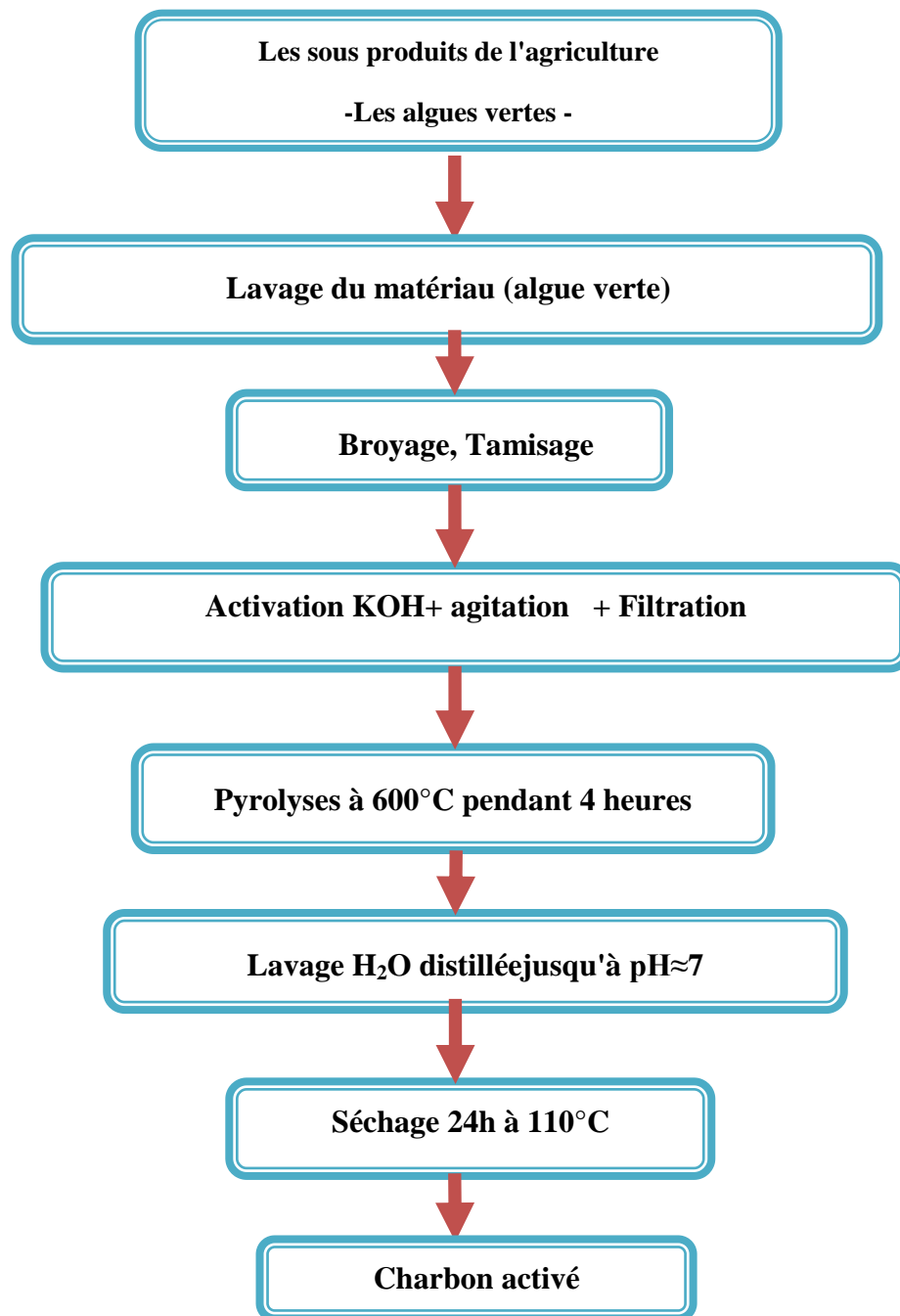
Après séchage, les matériaux sont placés dans un creuset en céramique et pyrolyses à 600°C pendant 4 heures dans le four à moufle. Le four est préchauffé à la température désirée pendant au moins 3 heures avant le début de l'essai pour obtenir une température en régime permanent.

Cette étape consiste en la production d'un précurseur carboné par pyrolyse simple en absence d'oxygène, à débloquer 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 II.4: Les creuser dans le four à moufle.



FigureII.5: Etape pour l'obtention du charbon actif à base d'algues

II.5. ETUDE DE L'EFFET DES DIFFERENTS PARAMETRES DE KOH SUR L'ADSORPTION DE FER TOTAL

i. Différents volumes d'hydroxyde de potassium (KOH)

Pour cela, 2 g de chaque échantillon brute ont été mélangés avec la solution de KOH de concentration 0.2 N. Le temps de contact initialement fixé à 30 min avec agitation. On change les volumes :

Tableau II.1: Différents volumes de (KOH) pour l'activation chimique.

Les échantillons	1	2	3	4	5
Le volume (ml)	20	40	60	80	100

✓ Résultats expérimentaux

Les deux courbes représentent la variation de la capacité et le rendement d'adsorption du Fer en fonction du volume (**Figure II.6 et II.7**).

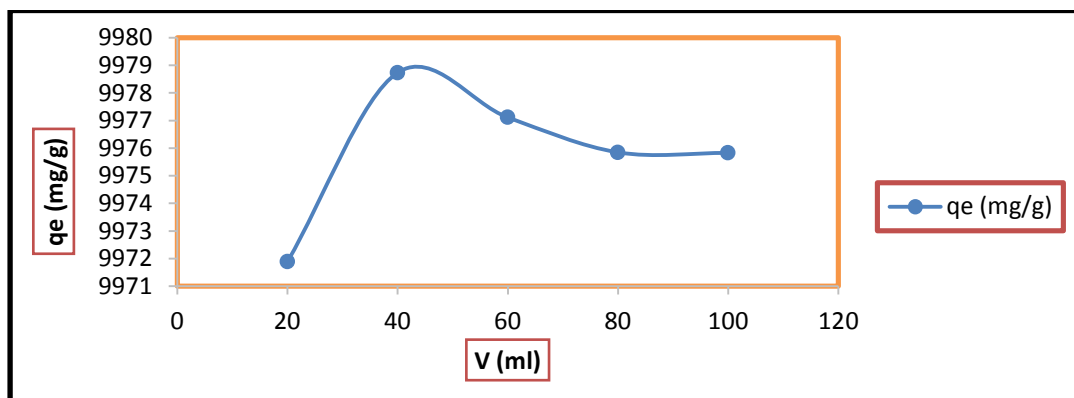


Figure II.6: L'effet de différent volume de KOH sur capacité l'adsorption de fer total.

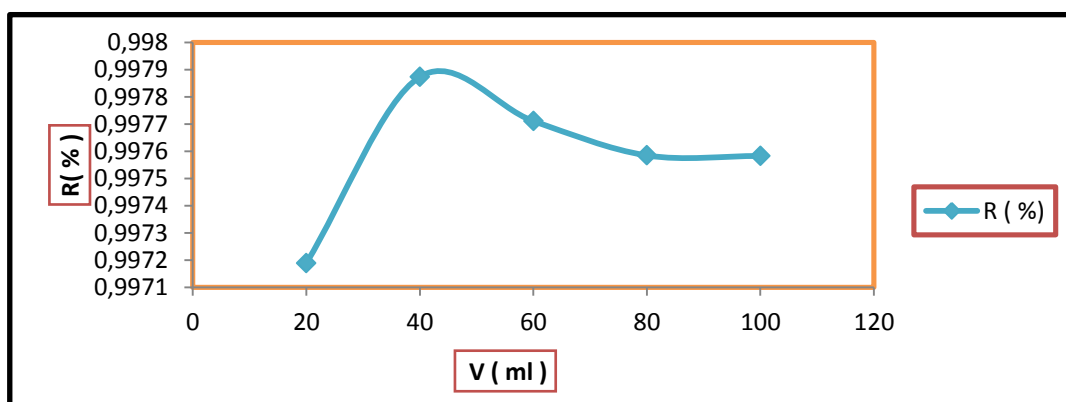


Figure II.7: L'effet de différent volume de KOH sur rendement adsorption de fer total.

ii. Différents concentrations d'hydroxyde de potassium (KOH)

Pour cela, 2 g de chaque échantillon brute ont été mélangés avec 60 ml de la solution de KOH. Le temps de contact initialement fixé à 30 min avec agitation. On change les concentrations :

Tableau II.2: Différents concentrations de (KOH) pour l'activation chimique.

Les échantillons	1	2	3	4
Les concentrations (M)	0.4	0.6	0.8	1

✓ Résultats expérimentaux

Les deux courbes représentent la variation de la capacité et le rendement d'adsorption du Fer en fonction de la concentration (Figure II.8 et II.9).

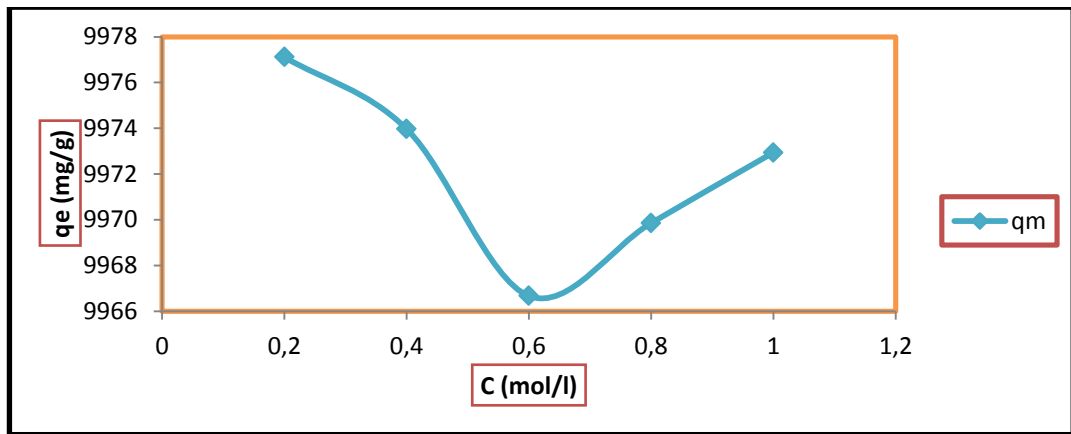


Figure II.8: L'effet de différentes concentrations de KOH sur capacité l'adsorption de fer total.

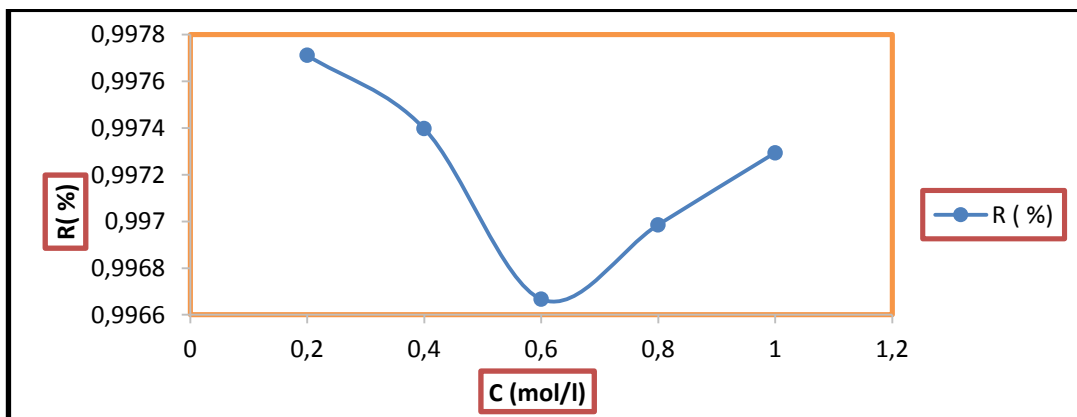


Figure II.9: L'effet de différent concentrations de KOH sur rendement l'adsorption de fer total.

iii. Différents temps d'agitation :

Chaque échantillon brut de $m=2$ g a été mélangé avec 60 ml de la solution de KOH de concentration 0.2N. On change le temps de contact :

Tableau II.3: Différents temps d'agitation sur rétention du fer total.

Les échantillons	1	2	3	4
Le temps de contact (minute)	15	30	45	60

✓ **Résultats expérimentaux**

Les deux courbes représentent la variation de la capacité d'adsorption et le rendement du Fer en fonction du temps de contact (**Figure II.10 et II.11**).

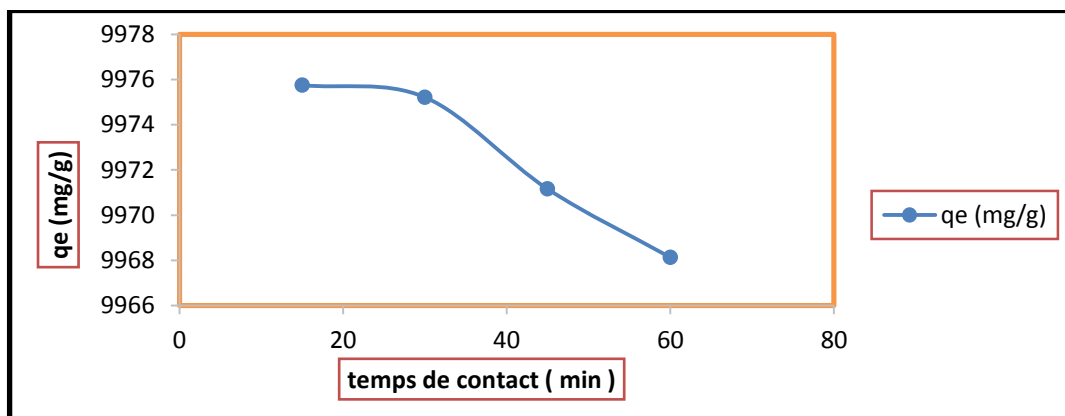


Figure II.10: L'effet de différent temps d'agitation de KOH sur capacité l'adsorption de fer total.

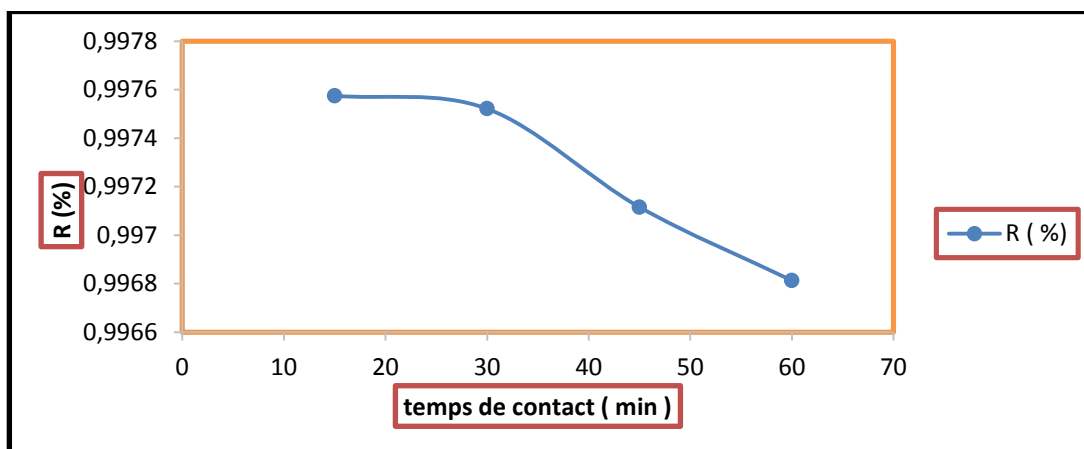


Figure II.11: L'effet de différent temps d'agitation de KOH sur le rendement l'adsorption de fer total.

✓ Discussion des résultats

Les résultats obtenus (**Figure II.6, 7, 8, 9, 10 et 11**) montrent que la capacité d'adsorption de fer total augmente avec l'augmentation de taux d'imprégnation à certain limite, ceci peut être expliqué par l'effet positif de l'agent activant sur la texture de adsorbant (surface spécifique et porosité).

Le meilleur rendement d'adsorption de fer total de volume **40 ml**, concentration **0.2 M** et temps d'agitation **15min** dépend de 20 mg du charbon actif ce rendement est de **99 %**.

Durant le procédé d'adsorption on a constaté que le charbon actif par **KOH** a un rendement presque identique à l'algue verte brute.

Donc de point d'économique les algues vertes brutes constituent une source très intéressant et efficace pour élimination des ions de fer.

II.6. ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ALGUES BRUTS

II.6.1. La teneur en humidité

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve [71]. On met 0.5 g de charbon actif dans un creuset en céramique et on le pèse. Ensuite on le sèche dans une étuve à 110°C jusqu'à ce que son poids reste constant. A sa sortie de l'étuve, on le refroidit à température ambiante puis on le repèse. Le taux d'humidité (H %) peut être calculé par la formule suivante:

$$\% H = \frac{(M3 - M2)}{M1} \times 100$$

Où :

M1: la masse initiale du CA utilisée en (g).

M2: La masse du creuset rempli après séchage en (g).

M3: La masse du creuset rempli avant séchage en (g).

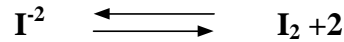
II.6.2. Indice d'iode

II.6.2.1. Définition

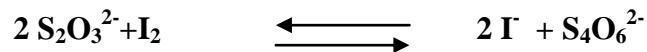
L'indice d'iode fournit une indication sur la microporosité du charbon. Il est aussi défini comme étant la quantité d'iode I₂, en milligramme, qui est adsorbée par gramme de charbon lorsque la concentration résiduelle de l'iode est de 0,02 N, il donne une indication sur la surface disponible pour l'adsorption. Puisque l'iode est une petite molécule, cet indice nous indique la capacité d'un charbon à adsorber les plus petites molécules.

II.6.2.2. Méthode iodométrique

L'analyse par iodométrie est basée sur les phénomènes d'oxydoréduction liés à la transformation de l'iode élémentaire en ions I^- , ou inversement:



Si l'on ajoute de l'iode libre à une solution de thiosulfate de Sodium, il se produit la réaction suivante :



L'ion thiosulfate (réducteur) est oxydé par l'iode moléculaire.

II.6.2.3. Préparation des solutions

❖ Solution d'iode

Pour préparer une solution d'iode de concentration 0,1 N. On pèse 30 g d'iodure de potassium cristallisé et on les dissout dans la quantité d'eau, la plus faible possible. Après, on pèse 12,69 g d'iode sublimé et on le rajoute à l'iodure de potassium se trouvant dans la fiole jaugée, ensuite on agite, la fiole étant fermée, jusqu'à ce que l'iode se dissolve, on complète alors avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge 1 L. Enfin, on laisse la solution à l'abri de la lumière.

❖ Solution de thiosulfate de sodium

Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, de concentration 0,1 N, on introduit 24,82 g de ce sel dans une fiole jaugée à 1 litre. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

II.6.2.4. Détermination de l'indice d'iode

On met 10 ml d'une solution d'iode 0.1N dans un erlenmeyer et on dose par une solution de thiosulfate de sodium 0.1N, en présence de quelques gouttes d'une solution d'empois d'amidon comme indicateur jusqu'à la disparition de la couleur. Ensuite on ajoute 0.05g d'algue brute à un erlenmeyer qui contient 15ml d'une solution d'iode 0.1N avec agitation pendant 4 min. Après, on filtre et on dose l'iode de 10ml de filtrat par la solution de thiosulfate de sodium 0.1N en présence de deux gouttes d'une solution d'amidon.

L'indice d'iode peut être calculé par la formule suivante :

$$Id = \frac{(V_b - V_s). N. (126.9). (15/10)}{M}$$

Où :

($V_b - V_s$) : différence des résultats du titrage à l'essai à blanc et à l'essai avec adsorbant en (ml de thiosulfate de sodium(0.1N).

N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium en (mol/l).

126.9 : la masse atomique d'iode.

M : la masse de l'adsorbant en (g).

Les résultats d'analyses d'humidités et d'indice d'iode d'algue brute sont indiqués dans le **tableau II.4**.

Tableau II.4: L'humidité, et l'indice d'iode d'algue bruts.

Paramètres physico-chimiques	Valeurs
teneur d'humidité (%)	1.24
Indice d'iode (mg g-1)	532.98

✓ Discussion des résultats

A partir les résultats du **tableau II.4** on remarque que le teneur en humidité représente une faible, ce constat met en évidence une faible conservation en teneur en eau par les algues brute. Pour l'indice d'iode est un paramètre fondamental pour caractériser la performance des charbons actifs. Il donne une bonne idée sur la surface totale disponible pour l'adsorption des composés à faible poids moléculaire. Ces résultats montre clairement que l'indice d'iode le plus élevé de **532.98 mg/g** a été obtenu par algue brute.

La valeur de **626 mg/g** obtenu pour le charbon actif commercial utilisé comme référence prouve que les algues vertes obtenu est un matériau d'une microporosité moyenne.

II.7.TECHNIQUE ET CARACTÉRISATION DES ADSORBANTS

Il est très important de caractériser les algues vertes obtenus par les différents traitements avant leurs applications pour l'élimination de polluants.

II.7.1. Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe

des interactions électrons-matière, capable de produire des images de la surface d'un échantillon.

Fondé sur les travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930, le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface [72].

Les figures ci-dessous représentent les images réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) sur les surfaces des algues vertes étudiés avant et après adsorption.

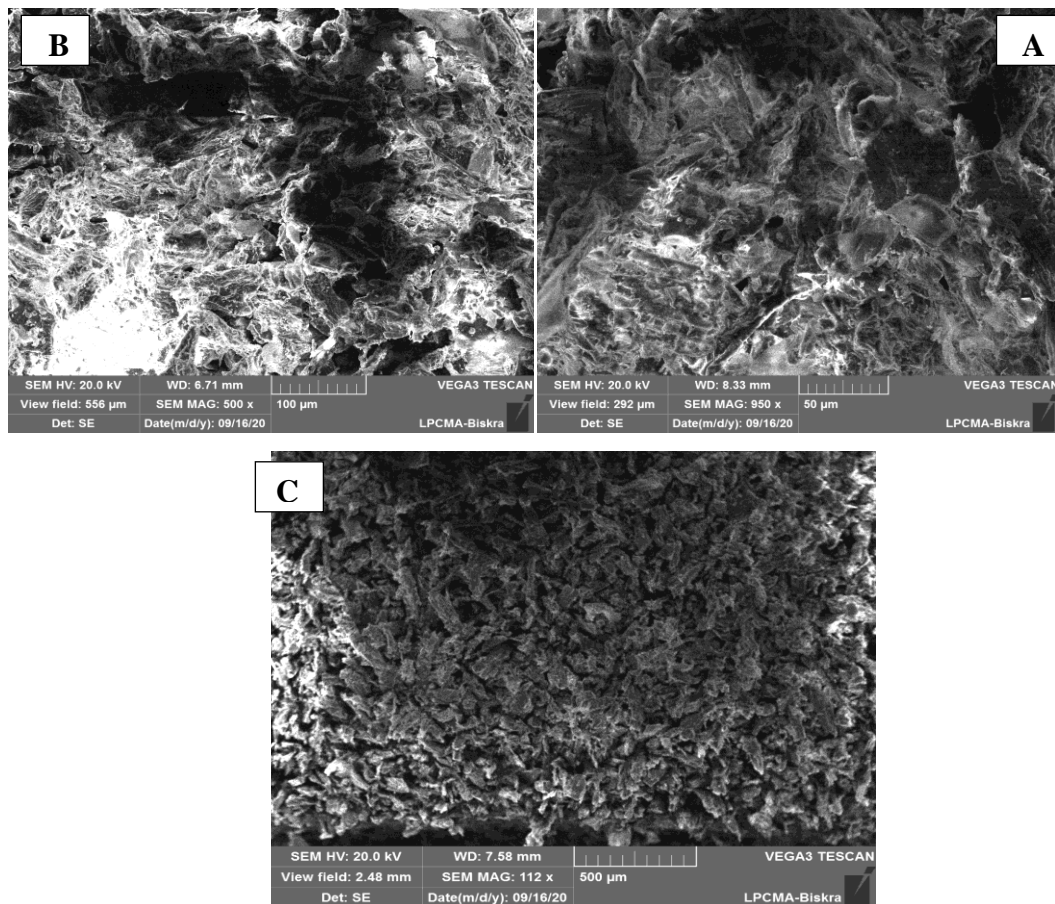


Figure II.12: Image par microscopie électronique à balayage des algues vertes brute avant l'adsorption à l'échelle 500 μm (C), 100 μm (B) et 50 μm (A).

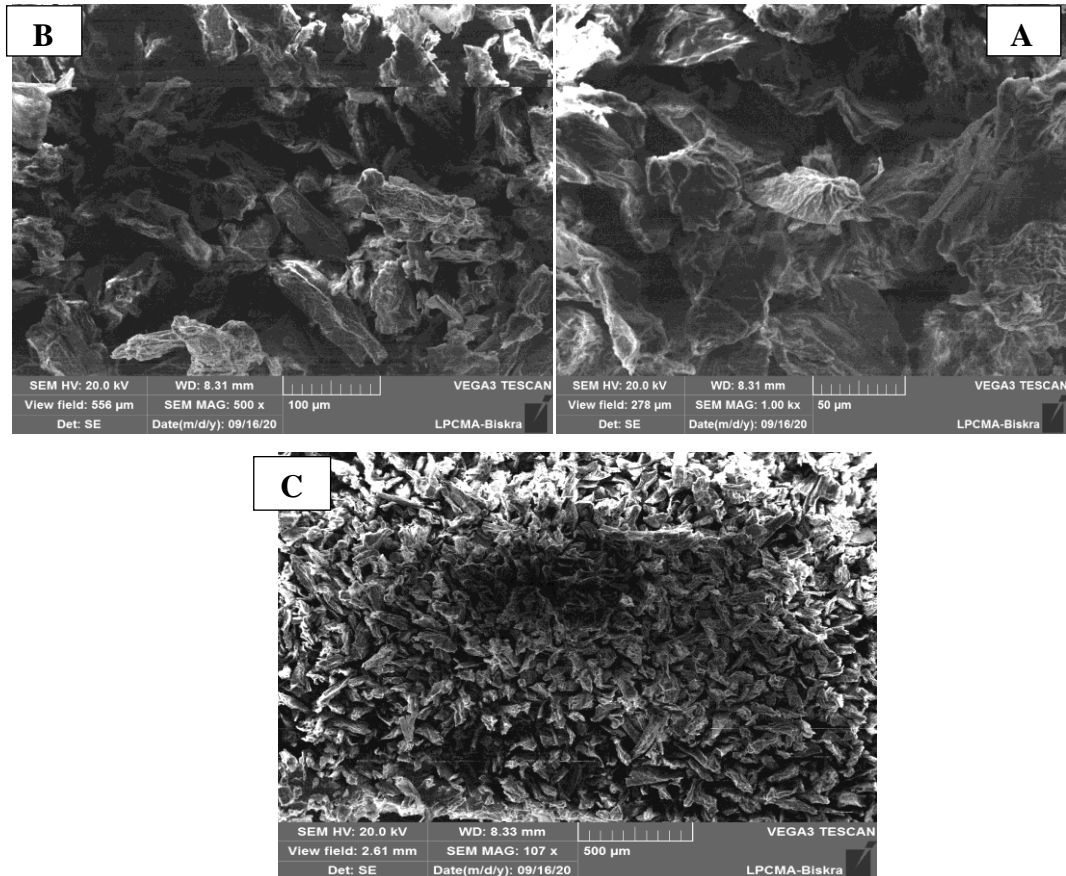


Figure II.13: Image par microscopie électronique à balayage des algues vertes brute après l'adsorption à l'échelle 500 µm (C), 100 µm (B) et 50 µm (A).

✓ Discussion des résultats

Les observations au microscope électronique à balayage (**Fig. 12** et **Fig.13**) 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.

II.7.2. Analyse par diffraction des rayons X

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.

On analyse les échantillons par diffraction des rayons X, à l'aide d'un diffractomètre son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg $\lambda = 2d \sin \theta$

Où :

λ : La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1.54181 \text{ \AA}$)

d : La distance interréticulaire entre les plans diffractant.

θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

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

Les résultats de diffraction des rayons X d'échantillon à été réalisé au niveau de l'université de Biskra. Les résultats de notre analyse par DRX sont présentés dans Les **Figures (II.14 et II.15)**.

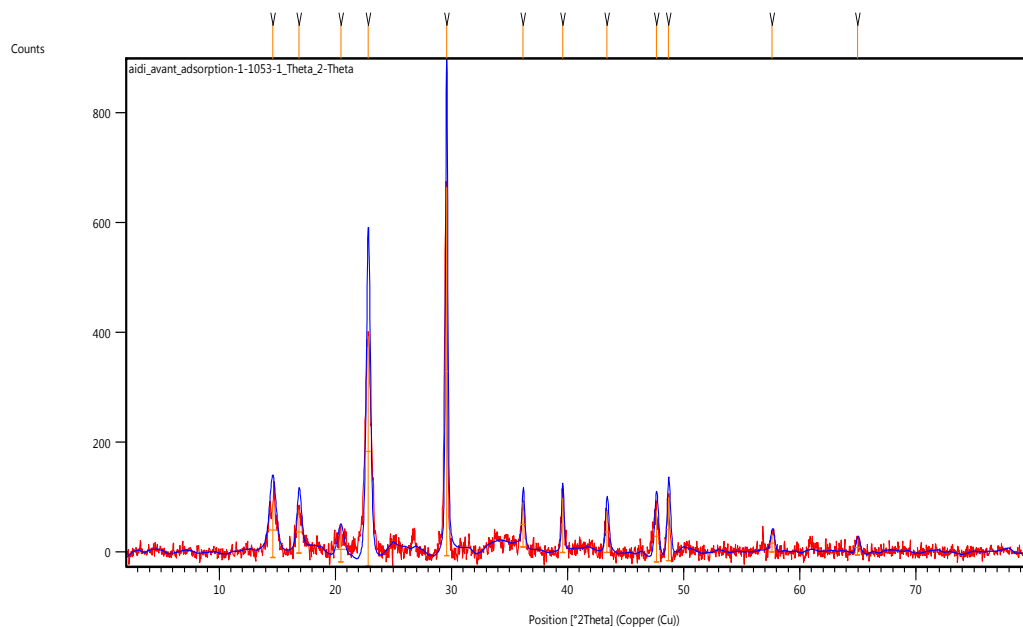


Figure II.14:Diagrammes DRX des algues vertes brut **avant** l'adsorption.

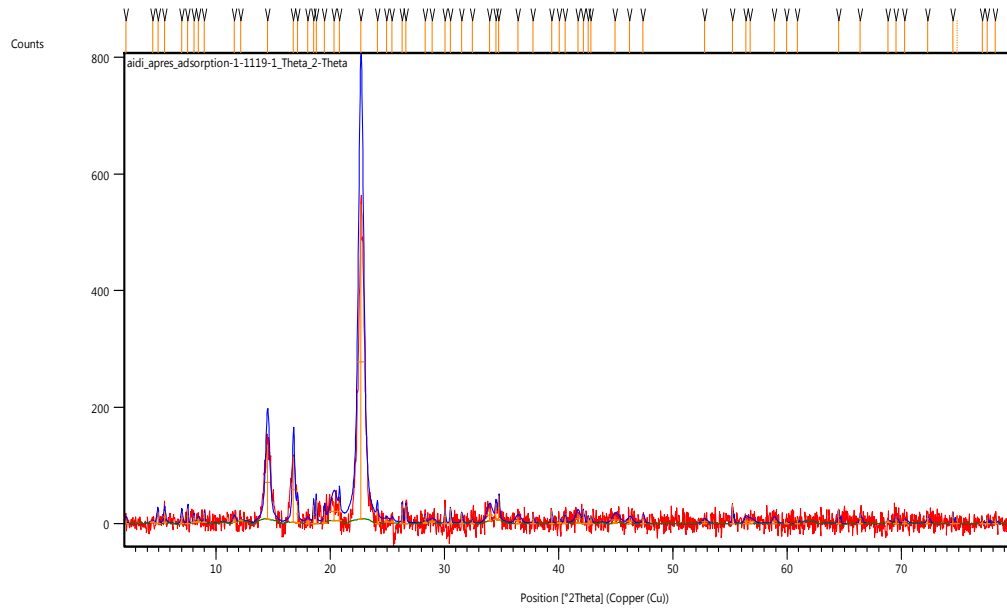


Figure II.15: Diagrammes DRX des algues vertes brut **après** l'adsorption.

✓ Discussion des résultats

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

II.7.3. Analyse par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse d'algue verte brute par spectroscopie infrarouge (IR) a été réalisée au Laboratoire de l'Université de Biskra faculté de science de matière, afin d'identifier le plus complètement possible les principales fonctions chimiques présentes à la surface de ces derniers. Cette analyse a été menée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type utilisant la technique de la pastille KBr sous haute pression. L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'ondes allant de **400–4000 cm⁻¹**.

La spectroscopie est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat.

Le spectre d'analyse par infrarouges d'échantillons des charbons actifs préparés est représenté sur **les Figures (II.16 et II.17)**.

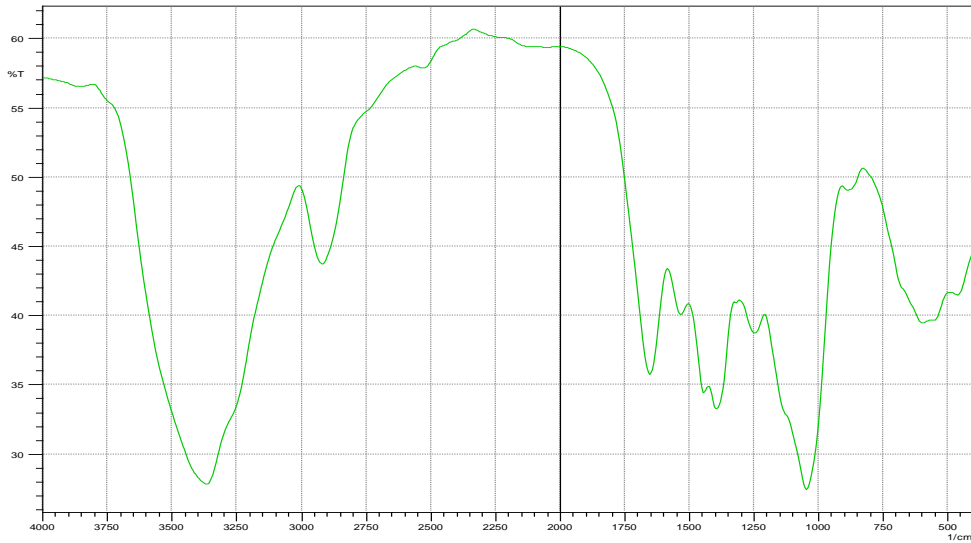


Figure II.16: Spectres IR d'algues vertes brute étudiées avant l'adsorption.

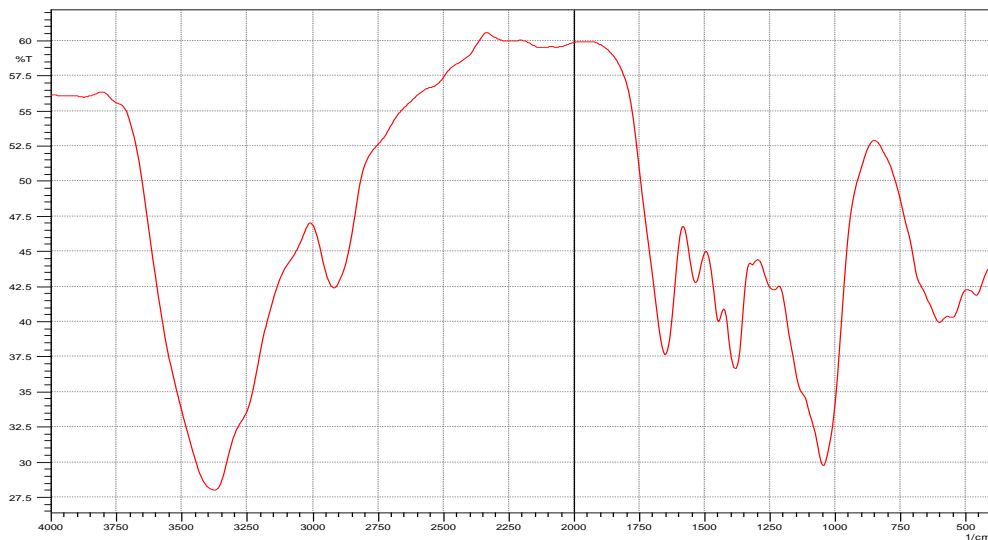


Figure II.17: Spectres IR d'algues vertes brutes étudiées après l'adsorption.

✓ Discussion des résultats

Le spectre d'analyse par infra rouges, des algues vertes brutes avant et après l'adsorption, est représentée sur les **Figures (II.16 et II.17)**.

- ✚ Une large bande d'absorption 3364.7 cm^{-1} comprise entre $(3400-3200) \text{ cm}^{-1}$, correspond aux vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H (de carboxyles, phénols ou alcools).
- ✚ La bande vers 2918 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation asymétrique des groupes $-\text{CH}_2$.

- ✚ Les bandes comprises entre 1650 cm^{-1} et 1530 cm^{-1} est assignée aux vibrations d'élongation des groupes C=O (des cétones, aldéhydes, lactones ou des groupes carboxyliques).
- ✚ La bande comprise entre 1430 cm^{-1} et 1350 cm^{-1} est assignée aux vibrations d'élongation des liaisons S=O (des sulfures).
- ✚ La bande vers 1250 cm^{-1} est assignée aux vibrations des liaisons C-C (des alcanes, alcool, acide).
- ✚ La bande à 1046 cm^{-1} pourrait être attribuée à la vibration d'élongation de C-O (éthers).

II.8. ETUDE D'ELIMINATION DU FER TOTAL PAR L'ADSORPTION SUR ALGUE BRUTE

II.8.1. Préparation de la solution mère de Fer

Cette solution peut être préparée à partir d'ammonium-fer (II) sulfate hexahydraté $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, appelé sel de Mohr. 28.088g dans 1 L d'eau distillée pour une concentration $C_0 = 4000\text{ mg/l}$. L'analyse des échantillons de fer trivalent nécessite l'ajout des réactifs suivants :

- ❖ 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 2.0 ml de tampon acétate pour obtenir un pH entre 3.5 et 5.5 de préférence 4.5.
- ❖ Ajouter 2.0 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 mm².
- ❖ Établir une courbe d'étalonnage en portant la concentration en fer en mg/l, en abscisses et l'absorbance mesurée correspondante, en ordonnée.
- ❖ Enregistrer la courbe établie sur le spectrophotomètre dans le cas où le coefficient R est supérieur ou égale à 0.995 avec le maximum de points retenus.
- ❖ Procéder de la même façon pour l'analyse de l'échantillon [73].

II.8.2. Etude d'adsorption

Pour l'établissement de l'équilibre d'adsorption du Fer sur les algues vertes, nous avons réalisé plusieurs expériences pour l'étude des effets sur la capacité d'adsorption du Fer. Une quantité d'algues a été mise en contact avec 50 ml d'une solution du Fer à une concentration

initiale de 4000 mg.L^{-1} et $\text{pH}=3.58$, Le mélange est mis sous agitation dans un agitateur.

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en mg ou en mole de soluté par gramme de solide adsorbant, est donnée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \times v}{m} ..$$

Avec C_0 et C_e sont les concentrations du Fer avant et après l'équilibre respectivement.

II.8.2.1. Etude de l'adsorption du Fer sur les algues vertes brute

II.8.2.1.1. Influence du pH

Le pH des solutions métalliques a été varié de (2, 4, 6, 8 et 10) et ajusté par addition de NaOH (1M) et HCl (1M), la concentration initiale des cations métalliques est 4000 M , le pH est mesuré à l'aide d'un pH mètre puis les suspensions sont filtrées et la concentration de cation reste en solution sont dosées par le spectrophotomètre UV visible.

✓ Résultats expérimentaux

L'absorption du fer total par les algues vertes a été étudiée pour différentes valeurs de pH et sont représentés sur les **Figures (II.16 et 17)**:

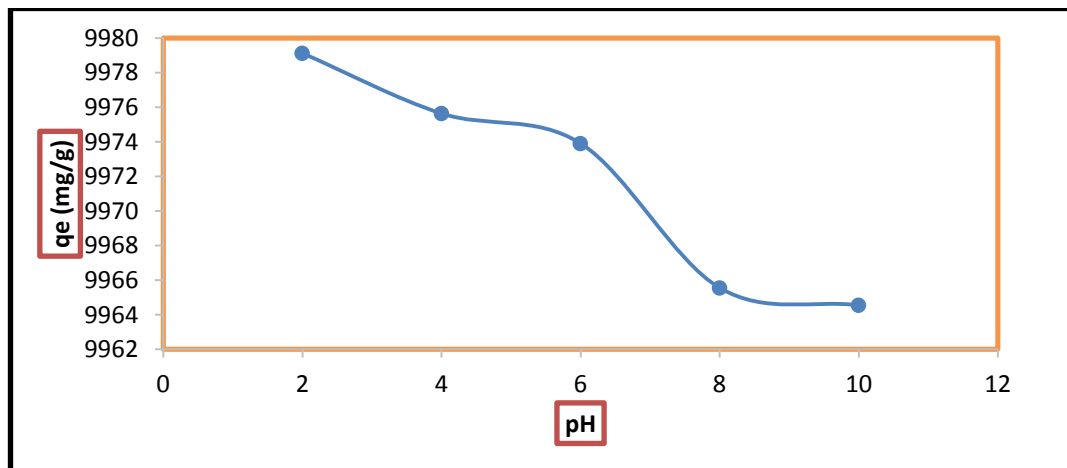


Figure II.18: Influence du pH sur la capacité d'élimination du fer total.

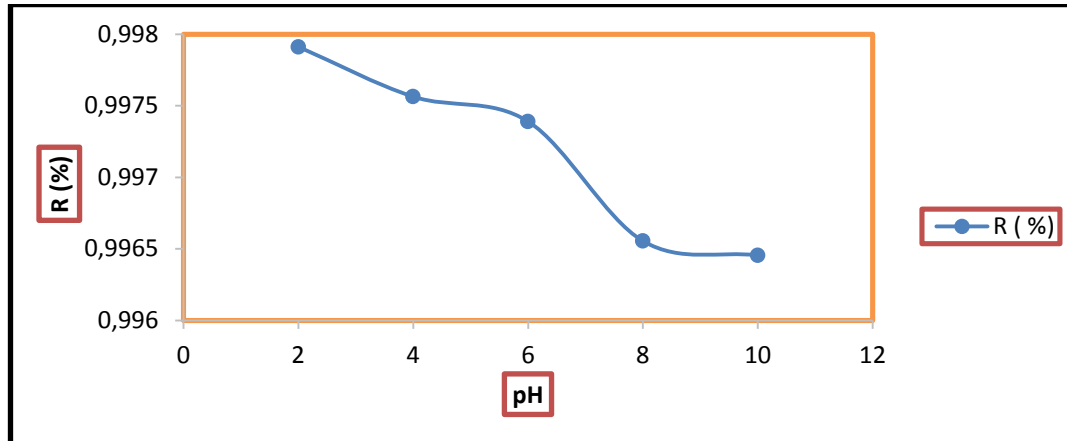


Figure II.19: Le rendement d'adsorption de fer total sur différents pH.

✓ Discussion des résultats

On remarque que le pourcentage d'élimination maximale **R=99.79%** de Fer absorbée se produit à partir du **pH =2** et reste pratiquement diminue lorsque le pH augmente jusqu'à **pH=10**. Avant la valeur de **pH=6**, la capacité d'élimination diminue proportionnellement avec l'augmentation du pH. Sa plus faible valeur est enregistrée à **pH=10** avec **R = 99.65%** et la plus haute valeur et enregistrée à **pH=2** avec **R=99.79%**. En général les pH bas, favorisent la formation d'espèces métalliques en solution sous une forme chargée positivement, et pour des valeurs de pH élevé, les cations sont sous forme hydratée. Par ailleurs pour un **pH<6** les groupements fonctionnels présents à la surface des algues (groupements hydroxyles, carboxyles, phosphonates et sulfonâtes) subissent une forte protonation. Les résultats obtenus montrent que pour les valeurs de **pH** bas, il y'a des répulsions électrostatiques entre le cation Fer et la surface des algues dont la charge globale est positive et elle diminue pour des valeurs de **pH** qui augmente.

II.8.2.1.2. Influence de la quantité initiale d'algue

Pour déterminer la quantité minimale d'algues vertes capable d'épurer un volume donné d'eau usée, nous avons placé des masses croissantes d'algues (0.02, 0.04, 0.06, 0.08 et 0.1 g) dans un volume de 50 ml de solution métallique de Fer. Chaque système est maintenu pendant 30min. Ensuite les solutions sont filtrées et analysées par le spectrophotomètre UV visible.

✓ Résultats expérimentaux

Pour chercher la masse minimale qui pourra absorber le maximum du cadmium (II), on a mis en contact une solution de Fer de concentration initiale $C_0=4000 \text{ mg.L}^{-1}$ et de $\text{pH}=3.58$, avec différentes masses d'algue. Les résultats sont représentés sur les Figures (II.20 et 21).

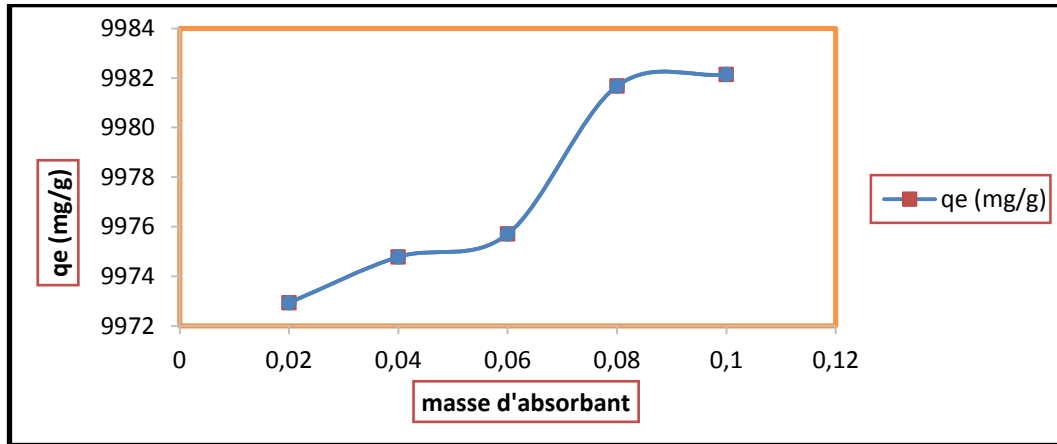


Figure II.20: L'effet de la masse de la d'adsorbant sur l'adsorption de fer total.

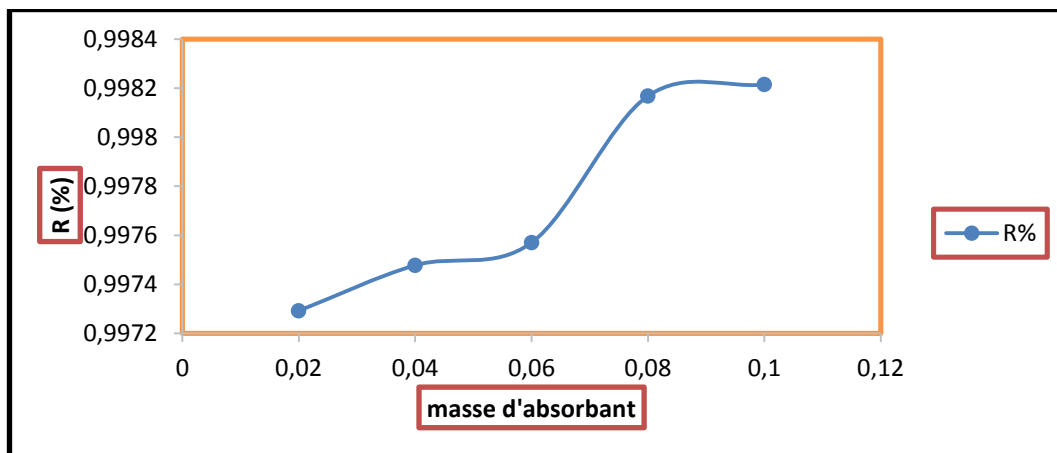


Figure II.21: Le rendement d'adsorption de fer total sur différents masses d'adsorbant.

✓ Discussion des résultats

D'après ces courbes on constate que la concentration en Fer absorbée augmente avec la masse de l'algue, le maximum de rétention est obtenu pour une masse de 0.1 grammes d'algue "spirogyra" par 50 ml de solution. Pour cette quantité, le pourcentage d'élimination a enregistré sa valeur maximale ($R= 99.82\%$ pour $m=0.1\text{gd'algue}$). L'augmentation du taux de rétention du Fer en fonction de l'augmentation de la masse de fibres est principalement due à

la présence de groupements fonctionnels capables de fixer les ions des fer et les métaux lourds en générales.

II.8.3. Détermination des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants; il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer.

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir et Freundlich, car ils sont les plus simples et les plus répandus. Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique (**Figure II.20 et 21**).

Nous a permis de déduire les principaux paramètres caractérisant chaque modèle. Les résultats obtenus sont résumés dans le **tableau II.5**.

Tableau II.5:Résultats pour le tracé des isothermes des algues vertes.

Absorbant algue verte "spirogyra"			Langmuir	Freundlich
m (g)	Ce (mg/l)	qe (mg/g)	1/qe	log qe
0.02	10.829	9972.9275	0.00010027	3.99882266
0.04	10.088	9974.78	0.00010025	3.99890333
0.06	9.719	9975.7025	0.00010024	3.99894349
0.08	7.329	9981.6775	0.00010018	3.99920353
0.1	7.143	9982.1425	0.00010018	3.99922377

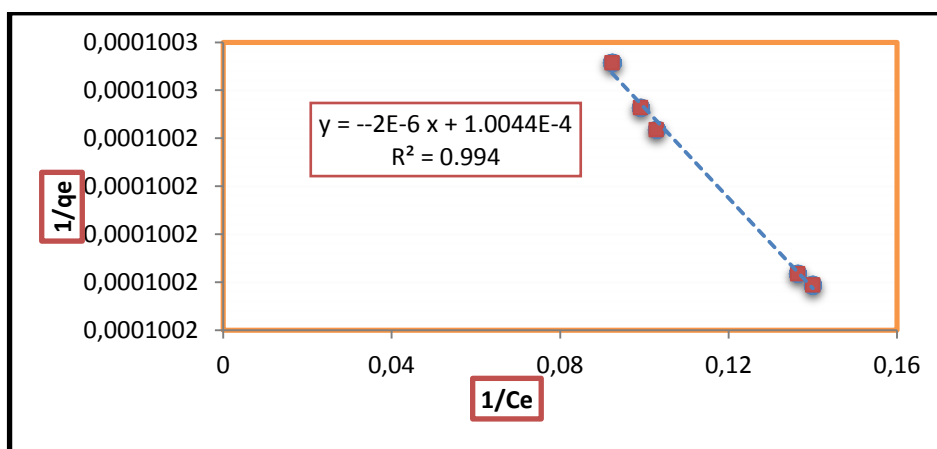


Figure II.22: Transformée linéaire de l'isotherme d'adsorption du Fer total selon le modèle de Langmuir

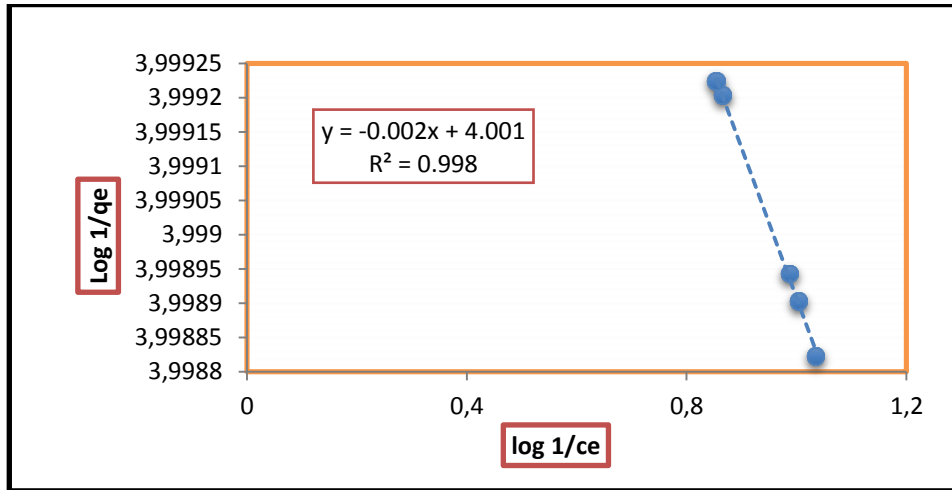


Figure II.23: Transformée linéaire de l'isotherme d'adsorption du Fer total selon le modèle de Freundlich.

Les résultats regroupés dans les **tableaux (II.5 et 6)** et présentés sur les **Figures (II.20 et 21)** montrent que ces isothermes obéissent à la loi de Freundlich et de Langmuir. Les courbes tracées présentent une bonne linéarité dans le cas de l'adsorption sur algues verts (spirogyra).

A partir de ces équations mentionnées sur les courbes, nous pouvons déduire les paramètres relatifs à la loi de Freundlich (n_f , K_f) et à la loi de Langmuir (K_L , q_m). Les constantes de ces deux lois sont présentées sur le **Tableau II.6**.

Tableau II.6: Constantes de Langmuir et Freundlich relatives à l'adsorption fer sur les algues vertes (spirogyra).

Isotherme d'adsorption		
Modèle	Expression linéaire	Paramètres du modèle
LANGMUIR	$y = -2E-6 x + 1.0044E-4$	$q_m = 54.359 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $K_L = -3.71 \text{ (mL.g}^{-1}\text{)}$ $R_2 = 0.994$
FREUNDLICH	$y = -0.002x + 4.001$	$K_f = 54.652 \text{ (L.g}^{-1}\text{)}$ $n_f = -500$ $R_2 = 0.998$

A partir de ces résultats et tenant compte des valeurs des coefficients de corrélation on peut dire que le modèle de Freundlich est le mieux adapté pour représenter les résultats d'adsorption de Fer total sur l'algue verte "spirogyra", $R^2 = 0,998$. La valeur de n_f de modèle de Freundlich est ($n_f < 1$) dans notre cas, et montre que l'adsorption est favorable et chimique. Cependant, le modèle de Langmuir corrobore également les résultats obtenus pour la rétention

du Fer total sur les algues vertes avec un coefficient de corrélation $R^2=0,998$ qui est statistiquement acceptable.

La corrélation au modèle de Freundlich s'explique par la présence d'une hétérogénéité des sites de surfaces due aux différents groupements chimiques constituant les algues (groupements hydroxyles, carboxyles, phosphonates et sulfonates).

II.9. CONCLUSION

Selon les résultats expérimentaux obtenus, on peut conclure que les algues vertes "spirogyra" peuvent fixer les métaux lourds tel que le Fer total sur leurs surfaces spécifiques, montrant qu'on peut utiliser les supports bruts du spirogyra dans le traitement des eaux polluées. Il s'agit donc d'une nouvelle voie de valorisation de la biomasse algale d'eaux douces tout en donnant de nouveaux produits et matériaux dans des domaines d'application variés.

A titre d'exemple les résultats très encourageants, obtenus par notre laboratoire dans ce domaine d'utilisation des algues, contre les dangers métalliques potentiels menaçant la baie de l'étoile.

Enfin, au terme de ce travail, on peut dire que ces substances naturelles sont loin d'être totalement exploitées et continueront, sans doute, à offrir d'autres applications environnementales plus intéressantes.

Conclusion Générale

*« L'homme n'est pas entièrement coupable: il n'a pas commencé l'histoire;
Ni tout à fait innocent, puisqu'il la continue »*

Albert Camus

CONCLUSION GENERALE

Cette étude a été consacrée à la valorisation des algues la région de M'Chouneche oued LABYADE exacte, wilaya de Biskra. Ce sont des algues l'eau douce connues sous les noms **spirogyra** pour l'algue verte. Le but de cette étude est d'évaluer leur pouvoir d'adsorption pour l'élimination des métaux lourds. Une étude bibliographique a été présentée et il est évident qu'il existe peu de travaux fondamentaux publiés sur l'utilisation de ce type d'algue comme source absorbant pour l'adsorption du Fer total à partir des solutions aqueuses.

La première partie de cette étude a été consacrée à la préparation un charbon actif par l'activation chimique avec hydroxyde de potassium (KOH), et faire des études préliminaire d'adsorption de fer total et de les comparer aux adsorbant naturel (les algues vertes brute) ou charbon actif afin d'en connaître le potentiel d'adsorption., durant le procédé d'adsorption on a constaté que le charbon actif par **KOH** a un rendement presque identique $R=99\%$ au algue verte brute, montrent bien que les algues vertes brut révèle des propriétés intéressantes d'adsorption.

La deuxième partie a été consacrée à détermination l'indice d'iode qui est un indicateur très important de la microporosité, les valeurs de l'indice d'iode pour les algues vertes spirogyra **532.98 mg/g**. L'étude spectroscopique la Diffraction des Rayons X (DRX), l'analyse des spectres FT-IR confirme la présence les groupements fonctionnels alcooliques, acides carboxyliques et les groupements amines et les résultats obtenue par le MEB et IRTF.

La troisième partie a été consacrée à l'étude de l'adsorption du fer total. Cette étude a montré que les algues vertes spirogyra est capable d'adsorber efficacement ces substances. Ainsi, l'étude de l'élimination du Fer total par les algues vertes a été réalisée en fonction du pH et de la masse de l'absorbante et même étude l'isotherme l'adsorption.

- ☒ Le pourcentage d'élimination du Fer total augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente car l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption pour conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé. L'effet du pH a influencé légèrement le potentiel d'adsorption du fer total, mais il est meilleur pour un pH inférieur à 6.

- ☒ Le modèle de Langmuir et de Freundlich était convenable pour décrire l'adsorption du Fer total par l'algue verte. Le phénomène d'adsorption du Fer total suivait parfaitement ces deux modèles vu les coefficients de régression **$R^2 > 0,98$**

En conclusion générale, nous pouvons dire que l'absorbant à partir des algues vertes spirogyra présentes des propriétés adsorbants très significatives. Ces algues peuvent être utilisées avec succès pour l'élimination de polluants toxiques inorganiques en remplacement de charbon actif commerciaux de coût très élevé.

Des recherches plus approfondies seront souhaitables à l'avenir pour une valorisation prometteuse des algues, ce qui pourrait concurrencer des adsorbants commerciaux dans les traitements des eaux résiduaires, notamment les effluents des industries textiles pour préserver un environnement sain et viable.

Référence Bibliographies

« L'ignorant est son propre ennemi comment serait-il l'ami de l'autrui »

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1]: Bekkouche Benziane Zohra, mémoire de magister « récupération de métaux lourds par l'argile de maghnia modifiée : cas de cuivre et du plomb », université d'Oran, (2006).
- [2]: M. Minceva et al, 2008 «Comparative Study of Zn²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺RemovalFrom Water Solution Using Natural Clinoptilolitic Zeolite and Commercial Granulated Activated Carbon. Equilibrium of Adsorption», Separation Science and Technology, 43:8, p2117-2143.
- [3]: Boussahel R, Recherche et dosage des pesticides présents dans l'eau en vue de leur élimination, Thèse de l'Université de Limoges, n°17, (2001).
- [4]: Dinetto, m. dossier sam – les métaux lourds » école nationale supérieure des mines de Saint Etienne, (1997).
- [5]: Etude de transfert des ETM Vers le Sol et les Plantes, virginie Maisonneuve, Mireille Vignoles, INRA, (2002).
- [6]: Olivier Atteia «Chimie et pollution des eaux souterraines », Tec et Doc Lavoisier, (2005).
- [7]: F.Valiron, « alimentation en eau, assainissement », Série « gestion des eaux », cours de l'école nationale des ponts et chaussées,(1989).
- [8]: E.Fourest, Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par de Biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueu contaminés, Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France. (1993).
- [9]: F.Ramade, ed. McGraw hill, page 452, (1982)
- [10]: R.LAUWERYS, Toxicologie industrielle et intoxications professionnelle (1999).
- [11]: M. Dietrich Klinghardt, Les métaux lourds et leurs effets sur la santé, Conférence à l'Ecole Polytechnique de Zurich. le 14 mai (1998).
- [12]: P.Duverneuil, B. Fnouillet, C. Chaffot, Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents, État de l'art, Édition Lavoisier Technique et Documentation. Paris. (1997).
- [13]: M.A. Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale, Thèse de l'Université de Neuchâtel, Faculté Des Science. (2002).
- [14]: M. Elena, F. Ibanez, Etude De La Carbonisation Et L'activation De Précurseurs Végétaux Durs Et Mous, Université De Neuchâtel Des Sciences. 9-12, (2002).

- [15]: Z. Merzougui, F. Addoun, Effect of oxidant treatment of date pit activated carbon application to the treatment of waters, *Desalination*. 222, 394-403, (2008).
- [16]: D.Chapman, Water quality assessments et FNSPON second édition. (UNESCO/WHO/UNEP). (1996).
- [17]: 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).
- [18]: R. Levieil, Mémento Technique de l'Eau. Edition (1989).
- [19]: W. W. Eckenfelder, Gestion des Eaux Usées Urbaines et Industrielles Tec & Doc, Edition (1982).
- [20]: J. Wante, Métaux Lourds Délicate Epuration, Belgian Business & Industrie. Dossier Ecotop. 87-91 (juin 1995).
- [21]: Ch. Oehme, "Les échangeurs d'ions dans le recyclage des eaux de rinçage de Galvanoplastie", Ed "Oberfläche-Surface". Lewatit. n°6. 18. (1971).
- [22]: Memento technique de l'eau, Neuvième Edition Tomel, (1989).
- [23]: S. Azzoug, Dialyse de donnan de solution contenant du cuivre et de l'argent l'application à la séparation CULL/AG, Thèse de Magister U.S.T.H.B Alger. (1995)
- [24]: J. C. Goudeau, Valorisation énergétique de la biomasse traitements thermiques perspectives et limites, 2ème Séminaire National sur la chimie Université d'Oran 18-20 recueil des séminaires. Novembre (1985).
- [25]: K. Kadirvelu, J. Goel, C. Rajagopal, Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 153, 502–507. (2008).
- [26]: M. D. Mullen, D.C. Wolf, F.G. Ferris, T.J. Beveridge, C.A. Flemming, G.W. Bailey, Bacterial sorption of heavy metals, *Applied and Environmental Microbiology*. 55, 3143-3149. (1989).
- [27]: D. Brady, B. Letebele, J.R. Duncan, P.D. Rose, Bioaccumulation of heavy metals by scenedesmus, Selenastrum and chlorella algae *Water*. 20, 213-218. (1994).
- [28]: C. L. Brierley, Biomediation of metal-contaminated surface and ground waters, *J. Geomicrobiol.* 8, 201-223. (1991).

- [29]: E. Guibal, Ch. Roulph, Fixation de l'uranium par un champignon filamenteux : Application au traitement d'effluents faiblement chargés, *Journal Français d'Hydrologie*. 21229-240. (1990).
- [30]: E. Fourest, Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés, Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France. (1993).
- [31]: Gunnar, F. Nodberg. Bruce, A. Nodberf F,W. Friberg L. Handbook on the toxicologie of metals. 3eme edition. Academic Press, 1024 p. ISBN: 978-0123694133. (25 juin 2007).
- [32]: Nestel, P. Davidsson, L. Anémie carence en fer et anémie ferriprive. Etat Unis d'Amérique, (2003).
- [33]: Guergazi S. Amimeur D. Achour S. Elimination des substances humiques de deux eaux de surface algériennes par adsorption sur charbon actif et sur bentonite, *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n°13, pp. 125-137, (Mars 2013).
- [34]: L.NAIDJA, , Elimination du colorant en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magistère en chimie, Université de Mentouri Constantine ,P23. (2010).
- [35]: I.BOUNOUR, , Modélisation des isothermes d'adsorption des le cas de phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, mémoire d'ingénieur d'état ,école nationale supérieure polytechnique,P 3. (2009).
- [36]: Laurette S, Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O- et Nglycosylation Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides .Thèse de doctorat ;Université de limoge. (2004).
- [37]: S. ARRIS, CHEBIRA, Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous-produits de céréales, thèse de doctorat, université de Mentouri Constantine, p 26. (2008).
- [38]: S.BENDOUCHE, Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, mémoire de magistère, université M'Hamed Bougera Boumerdes, p 32. (2009).
- [39]: Hamouche A. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de doctorat. Université M'Hamed Bougara – Boumerdes. (2013).

- [40]: De Flora S. Wetterhahn K.E. Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity. Life Chemi Reports,7, 169-244. (1989).
- [41]: Babakhouya N. 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 Boumerdès, Algérie, p 1-130. (2010).
- [42]: Edeline F. L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie, 4eme éditions, CEBEDOC. spril, Liège, p280-287, (1998).
- [43]: 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 Parie (SAGEP), conf 2006/62, p8-56, (2006).
- [44]: Gharsallah N. production of single cell protein from olive mill wastewater by yeasts. Environ.
- [45]: Jazja N. Etude des matériaux argileux albanais : caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne, impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité, thèse de doctorat de l'université d'Orléans, p 1-120.(2003).
- [46]: AFNOR. La qualité des sols, terminologie, échantillonnage, contrôle et qualité. Tome 1. Editor AFNOR, Paris, p299-310. (1996).
- [47]: Otabbong E. chemistry of Cr in somme swedish soil: transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate. Commun. In Soil Sci. Plant Anal, 21 (9, 10), 687-703, (1990).
- [48]: Norseth T. the coarcinogenicity of chromium. Environmental Health Perspectives, 40, 121-130, (1982).
- [49]: R. Desjardins, Le traitement des eaux. 2ème Edition revue et améliorée, Édition de l'Ecole Polytechnique de Montréal (1990).
- [50]: Rill, C. et al. Kinetics and thermodynamics of adsorption on hydroxyapatite of the [160Tb] Terbium complexes of the bone-targeting ligands DOTP and BPPED, Langmuir.25 (4): 2294-2301.(2009).
- [51]: Ikhlass Marzouk Trifi, Thèse de Doctorat en cotutelle, Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée, p 51. (2012).
- [52]: S. Bouranene, P. Fievet, A. Szymczyk, M. E. H. Samar, A. Vidonne, Influence of operating conditions on the rejection of cobalt and lead ions in aqueous solutions by a nanofiltration polyamide membrane, J. Membr. Sci. 325, 150-157. (2008).

- [53]: E. Koller, Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNOD, 364-366. Avril (2005)
- [54]: Khairo, Elimination d'As sur charbon actif, Mémoire Master de l'Université Annaba. 14-20. (2010).
- [55]: C. E. Chittour, Physicochimie des surface : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide, 415-17. (2008).
- [56]: Durand. JR et Lévêque. C.Flore et Faune aquatiques de l'Afrique Sahélo Soudanienne. (1980)
- [57]: Kornprobst. J.M Substances naturelles d'origine marine : chimio diversité, pharmacodiversité, bio :inséparables.Ed : Tec et Doc Lavoisier .Vol 1-2. 1830 pages.(2005).
- [58]: Memory. T. Biologie Module I, Diversité des algues et des plantes , p 45.(2006).
- [59] : Garond Lardiere, Etude structural des polysacharides pariétaux de l'algue rouge *Asparagopsis armata* .université de Bretagne occidentale.(2004).
- [60]: Jung.H, Jong-Ki.J,Sung.H P,Dong.J S,Young-Kwon. P. Removal caractéristiques of copper by marines macro-algae-derived chars .Chemical engineering journal, volume 217,1 February,pages 205-211(2013).
- [61]: Hervé Balusson. Ulves Valorisation Nutrition Santé (ULVANS), présentation Gen2Bio Lorient,29 Mars.(2012).
- [62]: FAO. Annuaire statistique des pêches et de l'aquaculture 2008.Service des statistique et de l'information du départements des pêches et d'aquaculture,Rome,72 p. (2010).
- [63]: Cosanday.C, Bigot.S,Dacchary.M, Gille.E,Laganier.R et Salvador. P. Les eaux courantes :géographie et environnement.Collection Belin sup Géographi. (2003).
- [64]: Dhargalkar VK et Pereira N. Seawead : promising plant of the mellinnium.Sience and culture. (2005).
- [65]: Person.J. Algues, filières du future livre turquoise Ed :Adebiotech,Romainville.p160. (2010).
- [66] : Premila JC, Raviraja NS et Sridhar KR. Antimicrobial activity of some marine algae of southwest coast of India. (1996).
- [67]: Poirier R. Des donnés disponibles relatives aux dangers et à l'exploitation éventuelle a la baignade et la consommation touchées par des proliférations d'algue verte. Ed : Anses.France.P45. (2012).

- [68]: D'aboiteau L. (2004).un autre regard sur les algues marines. Le rôle d'eau. Vol 118. (2004).
- [69]: Bastide T A. Savoir-faire ancien et exploitation des algues en Bretagne. Ed:FRCIVAM.Bretagne.P17. (2006).
- [70]: <http://pesticides-world.com>
- [71]:M. J. Ahmed, S. K. Dhedan. Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. Fluid Phase Equilibria. 317, 9-14. (2012).
- [72]: C. Ayral, « Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif », thèse de doctorat ; Université de Toulouse,(2009)
- [73]: ISO 6332, Qualité de l'eau – Dosage du fer – Méthode spectrométrique à phénantroline-1,10.

RÉSUMÉ

Dans notre travail nous avons étudiés la capacité d'adsorption des métaux lourds particulièrement le Fer total à partir des algues vertes "*spirogyra*" d'eau douce de la région de M'Chouneche "OUED LABYADE" à wilaya de Biskra modifiées, chimiquement par hydroxyde de potassium KOH en comparaison avec même algue brute. Les résultats obtenus à partir des méthodes appliquées à cette algue montrent une bonne capacité d'adsorption du Fer total sur les algues brute **R=99%**.

La caractérisation par l'iode moléculaire a montré la grande surface spécifique atteinte en comparaison au charbon actif commercial pris comme témoin. La caractérisation physique des algues vertes brutes a été déterminée l'analyse **DRX, IRTF** et **MEB**.

Cette présente étude est suivie par les effets de la variation des conditions opératoires optimales pour une bonne adsorption du fer totale notamment le ph de solution et la masse de l'absorbants. L'application des modèles connus de Langmuir et Freundlich ont permis de décrire correctement les isothermes d'adsorption du Fer total.

Mots clés : Langmuir, Les algues vertes, Adsorption, Fer totale.

ملخص

في عملنا درسنا قدرة امتصاص المعادن الثقيلة وخاصة الحديد الكلي من الطحالب الخضراء "*spirogyra*" من المياه العذبة من منطقة واد لابييض بمشونش ولاية بسكرة المعدلة كيميائيا بواسطة هيدروكسيد البوتاسيوم KOH بالمقارنة مع الطحالب الخام حتى. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها من الطرق المطبقة على هذه الطحالب قدرة امتصاص جيدة للحديد الكلي على الطحالب الخضراء % 99 R =

أظهر التوصيف بواسطة اليود الجزيئي المساحة السطحية المحددة الكبيرة التي تم الوصول إليها مقارنة بالكربون المنشط التجاري الذي تم أخذه كمراقب. تم تحديد التوصيف الفيزيائي للطحالب الخضراء الخام من خلال تحليل XRD و IRTF و MEB.

يتبع هذه الدراسة الحالية آثار اختلاف ظروف التشغيل المثلى لامتصاص جيد للحديد الكلي ولا سيما درجة الحموضة في المحلول وكتلة الماصة. يسمح تطبيق النماذج المعروفة من لونغمير و فروندليش لوصف isotherms الامتزاز من الحديد الكلي بشكل صحيح.

الكلمات المفتاحية : لونغمير ، الطحالب الخضراء ، الامتزاز ، الحديد الكلي.

ABSTRACT

In our work we studied the adsorption capacity of heavy metals especially total iron from the green algae "spirogyra" of fresh water from the region of M'chouneche "Oued LABYADE" to Wilaya of Biskra modified, chemically by potassium hydroxide KOH in comparison with even raw algae. The results obtained from the methods applied to this algae show a good adsorption capacity of total iron on Raw algae $R = 99\%$.

Characterization by molecular iodine showed the large specific surface area reached in comparison with commercial activated carbon taken as a control. The physical characterization of raw green algae was determined by Xrd, IRTF and MEB analysis.

This present study is followed by the effects of the variation of the optimal operating conditions for a good adsorption of total iron in particular the ph of solution and the mass of the absorbent. The application of the known models of Langmuir and Freundlich allowed to correctly describing the adsorption isotherms of total iron.

Key words: Langmuir, green algae, Adsorption, total iron.
