

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie de l'Environnement



PROJET DE FIN D'ETUDE

Présenté par :

M^{lle} Fatima Zohra TOUATI

En vue de l'obtention du diplôme de d'ingénieur d'état en Génie de
l'Environnement

Thème

Élimination de polluants organique sur adsorbant biologique

Soutenu le 24 juin 2014 devant le jury composé de

<i>Président : M^r A.NAMANE</i>	<i>Maître de conférence</i>	<i>ENP</i>
<i>Promotrices : Mme A.HELLAL</i>	<i>Professeur</i>	<i>ENP</i>
<i>M^{lle} D.HANK</i>	<i>Maitre de conférences</i>	<i>ENSA</i>
<i>Examinatrice : M^{lle} H. IRINISLIMANE</i>	<i>Maître Assistant A</i>	<i>UMBB</i>

Promotion 2014

ENP, Avenue Hassan Badi, El-Harrach, Alger

Abstract

خلال هذه الدراسة قمنا بإستعمال ثلاثة انواع من الطحالب البحرية منها الطحالب الخضراء والبنية من اجل إزالة الفينول عن طريق عملية الامتصاص. المعالجة الكيميائية لهذه الطحالب تمت بإستعمال محلول حمض كلور الماء محلول كلور الكالسيوم ومحلول سلفرك وذلك اتبعنا طريقتين الاولى معالجة الطحالب قبل طحنها والثانية معالجة الطحالب بعد طحنها. طبقت عدة نماذج ايزوترمية منها نموذج لونغموير و فرنديش و تمكين. بينت هذه النتائج ان النماذج المطبقة تتبع بشكل مثالي النظام المدروس. **كلمات مفتاحية:** الطحالب، الفينول، عملية الامتصاص، المعالجة الكيميائية.

Dans cette étude trois algues marines (l'algue verte *Ulva lactuca* A, l'algue brune *Cystoseira stricta* et l'algue D) ont été valorisées et utilisées pour éliminer le phénol polluant organique. Ces algues ont été traitées chimiquement par l'acide chlorhydrique 0,1N, le chlorure de calcium 0,2 N et l'acide sulfurique 0.1N à température ambiante par différentes méthode de prétraitement avant et après broyage.

L'application des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin ont permis de décrire correctement les isothermes d'adsorption. Cette étude a montré que les adsorbants à base d'algues sont capables d'adsorber efficacement le phénol avec des capacités différentes selon l'activation. L'étude des cinétique nous a permet de connaitre le temps d'équilibre. Les algues brune et verte peuvent être valorisées par traitement chimique en vue de leur utilisation dans le traitement des eaux polluées, notamment les eaux de rejets industriels, contribuant ainsi à la protection de l'environnement.

Mots clés : Algues, adsorption, phénol, activation.

In the present work, HCl, CaCl₂ and H₂SO₄ chemically modified tree marine algae namely *Ulva lactuca* and *Cystoseira stricta* and D in order to obtain adsorbents capable of removing hazardous phenol from wastewaters. Experimental results showed that the activated algae found to be very effective in wastewater treatment. Adsorption data were well described by both the Langmuir, Freundlich and Temkin. The high adsorption capacity for dye removal exhibited by the chemically modified algae show that the latter could prove very useful in industrial water depollution.

Key words : marine algae, adsorption, phenol.

Remerciement

Toute ma gratitude et remerciement à “Allah ”le plus puissant qui m’a donné la force, le courage et la volonté pour élaborer ce travail.

Mes remerciements s’adressent tout d’abord à Madame le professeur A. HELLAL et Mademoiselle la maitre de conférence D. HANK, qui ont bien voulu encadrer ce mémoire et l’intérêt qu’ils ont porté à mon travail, ainsi que pour leur disponibilité dans tous les instants et leurs nombreux et précieux conseils.

Mes respects à Monsieur A.NAMANE, maitre de conférences à l’Ecole Nationale Polytechnique qui m’a fait l’honneur de présider le jury de ma soutenance.

Je suis très reconnaissante à tous les membres de jury, pour l’honneur qu’ils ont fait à ce travail en acceptant chacun de participer au jury.

Je tiens également à adresser mes remerciements à Melle H.IRINISLIMANE, maitre-assistant A, qui a accepté d’examiner mon travail.

Je me trouve reconnaissante à Mme LAZLIY WASSILA, doctorante au sein du département de génie environnement, pour l’aide qu’elle m’a apporté au cours de l’élaboration de ce travail.

Je tiens à remercier toute l’équipe du laboratoire de Génie de l’Environnement, pour l’ambiance de travail, et leur soutien en particulier : Lyly, Ahlem, Hayat et Sihem.

A tous ceux et celles qui ont de près ou de loin participé à la réalisation de ce travail, trouvent ici ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents, pour leurs encouragements et sacrifices :

A ma chère maman pour son soutien et ses conseils d'or

A la mémoire de :

Mon cher père que j'aurais aimé qu'il serait présent avec moi dans ce moment important de ma vie

A mes chers frères : Med Cherif et Djamel Eddine qui m'ont tant encouragé

A mes cousins et cousines

A tous mes oncles et tantes

A toute ma famille

A tous mes enseignants spécialement ceux de l'école nationale polytechnique

A tous mes amis et camarades pour leur compréhension et leur fidélité

A tous les gens qui m'aiment et que ma réussite leur fait du plaisir.

Table de matières

ABSTRAT	i
REMERCIEMENT	ii
DEDICACE	iii
TABLE DE MATIERE	iv
LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES TABLEAUX	viii
INTRODUCTION GENERALE	1

CHAPITRE I :

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1	Introduction	05
I. 2	Généralités sur le phénol	05
I.2.1	Identification et propriétés physique et chimique du phénol	05
I.2.2	Origine.....	06
I.2.3	Toxicité du phénol et son comportement dans l'environnement.....	07
I.2.3.1	Chez l'homme.....	07
I.2.3.2	Comportement dans l'environnement	07
I.2.4	Normes des rejets phénols	07
I. 3	Traitement physico-chimique de l'eau usée : Adsorption.....	08
I.3.1	Définition.....	08
I.3.1.1	L'adsorption physique.....	08

I.3.1.2	L'adsorption chimique	08
I.3.2	Grand types d'adsorbants	09
I.3.3	Applications.....	09
I.3.4	Description du mécanisme d'adsorption.....	10
I.3.5	Isothermes d'adsorption.....	10
I.3.5.1	Classification des isothermes d'adsorption annad memoire	10
I.3.5.2	Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption	11
I.3.6	Facteurs Influénçant l'adsorption	13
I.3.6.1	Concentration.....	13
I.3.6.2	Nature de l'adsorbant	13
I.3.6.3	La nature de l'adsorbat.....	13
I. 4	Les algues comme adsorbant biologique	14
I.4.1	Description générale, typologie	14
I.4.2	Taxonomie (Classification des algues)	15
I.4.2.1	« Algues » procaryotes.....	15
I.4.2.2	Algues eucaryotes	15
I.4.2.3	Ulva lactuca Laitue de mer.....	15
I.4.2.4	Algue brune C Laminaria	16
I.4.2.5	L'Algue D enteromorphe sp.....	17
I. 5	Activation d'un matériau végétal (les algues marine)	18
I.5.1	Activation physique	18
I.5.2	Activation chimique.....	18

CHAPITRE II :

MATERIEL ET METHODES

II.1	Matériel et réactifs	20
II.2	Matériaux adsorbants.....	20
II.3	Méthodes.....	22
II.3.1	Méthodes d'activation du biosorbant.....	22
II.3.1.1	Traitement avant broyage.....	22

II.3.1.2	Traitement après broyage	22
II.4	Dispositif expérimental	23
II.5	Dosage du phénol par spectrophotométrie	24

CHAPITRE III :

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1	Cinétique d'adsorption du phénol sur les algues non traitées	26
III.2	Cinétique d'adsorption du phénol sur les algues prétraitées	27
III.2.1	Cinétique d'adsorption du phénol sur l'algue A prétraitée avant broyage	28
III.2.2	Cinétique d'adsorption du phénol sur algue A prétraitée après broyage	29
III.2.2.1	Cinétique d'adsorption du phénol sur l'algue A prétraité après broyage avec M1	29
III.2.2.2	Cinétique d'adsorption du phénol sur l'algue A prétraité après broyage avec M2	30
III.2.3	Cinétique d'adsorption du phénol sur les algues prétraitées C et D	31
III.2.3.1	Cinétique d'adsorption du phénol sur l'algue C prétraitée avec M2	31
III.2.3.2	Cinétique d'adsorption du phénol sur l'algue D prétraitée avec M2	32
III.3	Modélisation des isothermes d'adsorption par le modèle de Langmuir, Freundlich et Temkin	32
III.3.1	Protocole expérimentale	32
	CONCLUSIONS GENERALES	37
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	40
	ANNEXES	45

Liste des figures

Figure I.1 : La molécule du Phénol	05
Figure I.2 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....	10
Figure I.3 : L'algue A <i>Ulva lactuca</i> (Laitue de mer).....	16
Figure I.4 : Algue brune C <i>Laminaria</i>	17
Figure I.5 : L'algue D entéromorphes sp.....	17
Figure II.1 : Dispositif expérimental	23
Figure III.1 : Cinétique d'adsorption du phénol sur les algues non traitées.....	26
Figure III.2 : Les différentes étapes d'activation.....	28
Figure III.3 : Cinétique d'adsorption du phénol sur l'algue A prétraitée avant broyage	28
Figure III.4 : Cinétique d'adsorption du phénol sur l'algue A prétraité après broyage avec M1	29
Figure III.5 : Cinétique d'adsorption du phénol sur l'algue A prétraité après broyage avec M2.....	30
Figure III.6 : Comparaison entre les différentes méthodes d'activation	31
Figure III.7 : Cinétique d'adsorption du phénol sur l'algue C prétraitée avec M2.....	31
Figure III.8 : Cinétique d'adsorption du phénol sur l'algue D prétraitée avec M2	32
Figure III.9 : Isotherme d'adsorption du phénol sur l'algue D'activer par H_2SO_4 avec M2.....	33
Figure III.10 : Représentation de la forme linéarisée de l'isotherme de Langmuir	34
Figure III.11 : Représentation de la forme linéarisée de l'isotherme de Freundlich	34
Figure III.12 : Représentation de l'isotherme de Temkin	35

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques du phénol	06
Tableau II.1 : Composition chimique moyenne des algues A, C et D	21
Tableau III.1 : Paramètre des modèles de Langmuir, Freundlich et de Temkin de l'adsorption du phénol sur l'algue D prétraitée par le H ₂ SO ₄ avec la méthode M2.....	35

Introduction Générale

Introduction générale

Les ressources en eau, menacées par les activités humaines, industrielles et agricoles, et par l'évolution climatique, sont devenues un enjeu majeur, auquel le monde entier, à tout stade de développement qu'il soit, attache aujourd'hui une très grande importance.

La pollution de l'eau par les composés organiques est causée principalement par une forte industrialisation qui rejette des polluants toxiques dans l'environnement. Comme la majorité des polluants, les composés phénoliques sont nocifs, et ils se trouvent dans les effluents de nombreuses industries, telles que les industries chimiques et pétrochimiques, celles des résines et des cokeries, des pesticides, du textile, du papier et même dans l'industrie pharmaceutique et beaucoup d'autres. C'est pour cela que ce sont les polluants les plus fréquemment rencontrés dans les rivières, les eaux marines, les rejets industriels, les effluents urbains et même dans les nappes phréatiques contaminées.

De nouvelles techniques plus économiques se développent en faisant appel à des supports biologiques (algues, bactéries, biomasses...) capables d'éliminer la matière organique.

Les recherches actuelles sont alors orientées vers des procédés de traitement de faible coût en utilisant des matériaux comme les argiles et les bentonites et d'autres matériaux adsorbants. Par ailleurs, la valorisation des déchets alimentaires, sans générer de polluants est un grand défi et est « recommandé » pour un développement industriel durable afin de préserver l'environnement. Tous les matériaux bon marché tels que les déchets de la biomasse : coquille de noix de pécan [1], peau de pomme [2], les noyaux des dattes [3] les noyaux d'olives [4, 5], les noyaux de pêche [6], les épis de maïs [7], grains de café [8] et marc de café [9, 10, 11], les déchets de thé [12], la bagasse [13], coquille de noix de coco[14] avec une teneur élevée en carbone peuvent être utilisés comme précurseurs pour la production de charbon actif.

Le but de notre étude est de chercher une méthode innovante, très prometteuse et efficace qui est simple et peu coûteuse se reflète dans le traitement de ces effluents par des adsorbants biologiques.

C'est pour cette raison qu'on a utilisé les algues comme adsorbant biologique pour éliminer le phénol dans l'eau.

Ce travail, est organisé de la manière suivante :

Le Chapitre 1 : Expose le problème de la pollution des eaux par les polluants organiques, spécifiquement le phénol. La méthode d'élimination de ce dernier dans l'eau utilisée dans notre travail est la biosorption par les algues. Les principales propriétés des algues utilisées A (*Ulva lactuca*), C (*laminaria*) et D (*Enteromorpha*) ainsi que les méthodes d'activation des différentes espèces sont ensuite rappelées

Dans la dernière partie de ce chapitre, on donne des éléments essentiels sur la cinétique d'adsorption et la modélisation des différentes isothermes d'adsorption.

Le chapitre 2 : Présente les différentes caractéristiques des algues utilisées ainsi que les protocoles d'activation utilisées pour ces dernières. A la fin de ce chapitre, on présente les procédés expérimentaux utilisés pour l'étude de l'adsorption du phénol sur les différents types d'adsorbant préparés.

La première partie du Chapitre 3 : Concerne la cinétique d'adsorption du phénol sur les algues non traitées.

Ensuite, nous nous sommes intéressées à l'étude de l'adsorption du phénol sur les algues prétraitées en ne considérant dans un premier temps que l'algue A.

Différents prétraitements ont été utilisés, et cela avant et après broyage. Puis nous avons choisis la méthode qui donne le meilleur rendement d'élimination pour l'appliquer sur les algues C et D.

Dans la dernière partie de ce chapitre nous avons utilisé l'algue D pour exploiter quelques modèles d'isotherme d'adsorption tels que le modèle de Langmuir, Freundlich et Timkin.

Chapitre **1** *Synthèse bibliographique*

<i>I. 1 Introduction.....</i>	<i>05</i>
<i>I.2 Généralités sur le phénol</i>	<i>05</i>
<i>I.3 Traitement physico-chimique de l'eau usée : Adsorption.....</i>	<i>11</i>
<i>I.4 Les algues comme Adsorbant biologique.....</i>	<i>20</i>
<i>I.5 Activation d'un matériau végétal.....</i>	<i>15</i>

Chapitre I

Synthese bibliographique

I.1 Introduction

Le phénol et ses dérivés sont classés comme polluants organiques cancérigènes et toxiques même à des faibles concentrations de 5-25mg/l. [15]

Les vapeurs et solutions de phénol sont toxiques et pénètrent aisément dans l'organisme par voie cutanée. L'inhalation de vapeurs a un effet caustique sur les voies respiratoires et les poumons.

En raison de cette toxicité élevée, avec une biodégradabilité faible des phénols, l'eau doit être épurée avant son rejet dans le milieu naturel.

I.2 Généralités sur le phénol :

I.2.1 Identification et propriétés physique et chimique du phénol

Le phénol, appelé aussi hydroxy benzène, acide phénique, ou encore acide carbolique, est composé d'un cycle aromatique benzénique (hydrocarbure aromatique) et d'une fonction hydroxyle. C'est la plus simple molécule de la famille des phénols. Le phénol pur est un solide qui se présente sous la forme d'une masse cristalline ou d'aiguilles incolores, hygroscopique et d'odeur particulière à la fois âcre et douceâtre (INRS, 1997). [16]



Figure I.1 : La molécule du Phénol

I.2.2 Origine

Découvert à l'état impur par Johann Rudolf Glauber en 1650 à partir de la distillation du goudron de houille. Il le décrit comme « une huile vive et rouge de sang qui assèche et guérit tous les ulcères humides ». En 1834, Friedrich Ferdinand Runge parvient à l'isoler et le nomme alors acide carbolique. Il fut synthétisé et manufacturé en 1889 par la firme BASF.

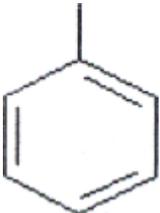
Polluant	Phénol
Structure chimique	<p style="text-align: center;">OH</p> 
Formule brute	C_6H_6O
Forme physique	Solide blanc et cristallin
Masse molaire	94,11g/mole
Température de fusion	40,9°C
Température de vaporisation	181,8°C
Solubilité	9,3g/100 ml d'eau

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques du phénol [17]

1.2.3 Toxicité du phénol et son comportement dans l'environnement

1.2.3.1 Chez l'homme :

- Par inhalation : irritations des muqueuses, toux, dyspnée
- Par contact avec la peau ou les yeux : brûlures
- Effets systémiques : troubles du SNC, troubles cardio-vasculaires, atteintes rénales, pulmonaires...
- Potentiel cancérigène et tératogène (HORN 1989)
- Pas d'effet mutagène (test d'Ames)

1.2.3.2 Comportement dans l'environnement

- ***Milieu aquatique*** : Il tend à se déposer, même après dilution reste très toxique. [18]
- ***Atmosphère*** : Les vapeurs de phénol plus lourdes que l'air ils forment des mélanges explosifs sous l'effet de la chaleur. [16]
- ***Sol*** : Le phénol subit une dégradation microbienne aérobie ou anaérobie (effet d'accumulation limité). L'accumulation est fonction de la présence de minéraux argileux (forte affinité avec l'oxyde d'aluminium). [16]

1.2.4 Normes des rejets phénols

Au niveau national, la réglementation établie par le Décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006, fixe une concentration maximale des phénols de 0,5mg.L⁻¹ pour les rejets industriels.

Selon la Circulaire française du 29 septembre 2010, relative à la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées, la présence de phénol dans les eaux rejetées ne doit pas dépasser 25µg/l.

Cependant, l'Agence de la Protection de l'Environnement des Etats-Unis, a fixé une concentration limite supérieure du phénol pour les eaux de surface qui est de 1 µg/L.

1.3 Traitement physico-chimique de l'eau usée : Adsorption

1.3.1 Définition :

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide

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

1.3.1.1 L'adsorption physique

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

Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 10 kcal.mol^{-1} . Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée.

Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé. [20]

1.3.1.2 L'adsorption chimique

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées ($> 10 \text{ kcal mol}^{-1}$) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques.

Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface absorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption.

1.3.2 Grand types d'adsorbants

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées.

Il se fabrique environ 150 000 t.an⁻¹ de zéolithes pour adsorption, 400 000 t.an⁻¹ de charbons actifs, 75 000 t.an⁻¹ d'alumines activées, 400 000 t.an⁻¹ d'argiles et 25 000 t.an⁻¹ de gels de silice.

Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et les zéolithes sont de bons adsorbants naturels. Le charbon actif est un excellent adsorbant : sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variables.

Tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques :

- Porosité interne ;
- Fraction de vide externe correspondant à un garnissage en vrac ;
- Masse volumique de la particule ;
- Masse volumique réelle ;
- Surface spécifique des pores ;
- Rayon moyen des pores.

La description de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales :

- Les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption.
- Les vitesses d'adsorption obtenues par des études de cinétique.
- Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et l'aptitude à repasser en solution, donc désorbées.

1.3.3 Applications

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général

uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant.

1.3.4 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes :

- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- Transfert intra granulaire 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.

1.3.5 Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

1.3.5.1 Classification des isothermes d'adsorption mémoire

Pour la majorité des procédés d'adsorption, la capacité d'un adsorbant à adsorber les différents constituants d'un mélange est le facteur le plus déterminant. Il est donc important de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour une conception et un dimensionnement correcte des procédés d'adsorption [21].

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et al [22] en quatre principales classes (figure I.2) :

- Les courbes de type S s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement.

- Les isothermes de type L (dite Langmuir), sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.
- Les isothermes de type H (haute affinité) s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté.

Les isothermes de type C sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

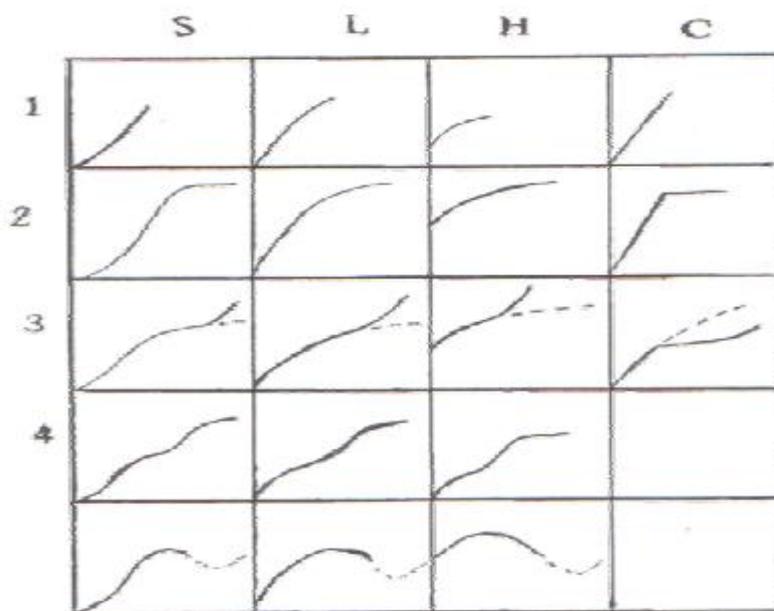


Figure I.2 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [23]

1.3.5.2 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

a. Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir fut établie par Langmuir en 1918 pour décrire l'adsorption d'un gaz sur une surface solide. Elle a ensuite été utilisée pour décrire l'adsorption de solutés à l'interface solide /liquide.

L'idée fondamentale derrière le modèle de Langmuir est la couverture de la surface par une monocouche. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie ;

- L'adsorption se produit en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface ;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption) ;
- le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est donnée par :

$$q_e = (q_m K_L C_e) / (1 + K_L C_e)$$

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

q_m : capacité maximale de l'adsorption (mg/g), appelée aussi capacité ultime.

K_L : constante de Langmuir.

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

b. Isotherme de Freundlich

Dans ce type d'isotherme, on considère que les sites ne sont pas énergétiquement équivalents. L'adsorption est de nature physique et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Même si elle est peu satisfaisante pour des concentrations élevées, elle représente bien l'adsorption de composés dilués dans le solvant.

Les isothermes les plus rencontrées sont les isothermes de type **L** ou de type **H**.

L'équation de Freundlich est donnée comme suit :

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Où :

K_F et n sont des constantes dépendant du couple adsorbant/adsorbé et de la température.

La forme linéaire de cette équation donne :

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$$

c. Isotherme de Temkin

Ce modèle est fondé sur l'hypothèse d'une diminution linéaire de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement de la surface.

L'isotherme est exprimée par la relation suivante : [24]

$$q_e = (RT/b) \ln (AC_e)$$

Avec :

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

T : température (K)

A : constante de Temkin (l/g)

b : constante relative a la chaleur d'adsorption (J/mol)

La linéarisation de cette équation donne :

$$q_e = RT/b \ln A + RT/b \ln C_e$$

1.3.6 Facteurs Influençant l'adsorption

1.3.6.1 Concentration

On observe en général que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich lorsque les concentrations dissoutes sont faibles.

1.3.6.2 Nature de l'adsorbant

L'adsorption en phase liquide a lieu le plus souvent par le mélange de l'adsorbant en l'introduisant dans la solution à l'état pulvérulent. Il est ensuite séparé par filtration.

Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée suivant la polarité de la surface externe, car cette dernière a une affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont « hydrophiles », d'autre part les adsorbants non polaires sont en général dits « hydrophobes ». Les adsorbants polymériques et les adsorbants carbonés sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau [25, 26].

1.3.6.3 La nature de l'adsorbat

Suivant la polarité d'adsorbants et d'adsorbat, le taux d'adsorption est différent. Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne).

1.4 Les algues comme adsorbant biologique

Les algues sont des êtres vivants capables de photosynthèse dont le cycle de vie se déroule généralement en milieu aquatique. Elles constituent une part très importante de la biodiversité et la base principale des réseaux trophiques des eaux douces, saumâtres et marines. Diverses espèces sont utilisées pour l'alimentation humaine, l'agriculture ou l'industrie.

Les algues ne constituent pas un groupe évolutif unique, mais désignent toute une série d'organismes pouvant appartenir à des groupes phylogénétiques très différents.

L'étude des algues s'appelle la phycologie (le terme d'algologie est parfois utilisé mais il désigne également la branche de la médecine qui traite de la douleur).

1.4.1 Description générale, typologie

De fait les algues ont souvent été définies *par défaut*, par simple opposition aux végétaux terrestres pluricellulaires.

Dans l'acception la plus large du terme, les algues rassemblent donc, entre autres :

- des organismes procaryotes : les « algues bleues » ou Cyanobactéries ;
- des eucaryotes :
 - divers groupes à espèces unicellulaires (Euglénophytes, Cryptophytes, Haptophytes, Glaucophytes, etc.) ;
 - d'autres groupes à espèces unicellulaires ou pluricellulaires :
 - les « algues rouges » ou *Rhodophyta*,
 - les *Stramenopiles* (regroupant notamment les Diatomées et les « algues brunes » ou Phéophycées) ;
 - et enfin des végétaux assez proches des plantes terrestres : les « algues vertes » qui comprennent entre autres les Ulvophycées.

La morphologie est donc très diversifiée : il existe des algues qui sont unicellulaires, éventuellement mobiles, d'autres forment des filaments cellulaires ou des lames simples, d'autres développent des architectures complexes et différenciées, par apposition cellulaire ou par enchevêtrement de filaments tubulaires. Les algues ne possèdent cependant pas de tissus nettement individualisés, comme on peut en trouver parmi les végétaux terrestres vasculaires.

Les couleurs des algues, qui peuvent être très variées (verte, jaune, rouge, brune...) ont servi, dans le sillage de Lamouroux à désigner les différents groupes d'algues.

1.4.2 Taxonomie (Classification des algues)

1.4.2.1 « Algues » procaryotes

Traditionnellement, on classait les Cyanobactéries parmi les algues, référencées comme *cyanophytes* ou *algues bleu-vert*, bien que certains traités les en aient exclues. Elles apparaissent déjà dans des fossiles du Précambrien, datant d'environ 3,8 milliards d'années. Elles auraient joué un grand rôle dans la production de l'oxygène de l'atmosphère. Leurs cellules ont une structure procaryote typique des bactéries. La photosynthèse se produit directement dans le cytoplasme. Lorsqu'elles sont en symbiose avec un champignon, elles forment un lichen.

Elles sont à l'origine des chloroplastes des cellules eucaryotes, et ont ainsi permis aux végétaux de réaliser la photosynthèse, à la suite d'une endosymbiose.

1.4.2.2 Algues eucaryotes

Écologie des Algues

Grâce à leur diversité et leurs exigences écologiques variées, elles colonisent des milieux très divers : En Mer En eau douce Fixées Libres (dont Phytoplancton) Principales responsables de la production l'aire, Aériennes, Sols, Rochers, tronc d'arbres (beaucoup en région tropicale)

Facteurs influençant la répartition

- La lumière
- La température
- Le mouvement de l'eau
- La composition de l'eau.

1.4.2.3 Ulva lactuca Laitue de mer

Ulva lactuca, la Laitue de mer, est une algue verte marine, préfère ou exige des eaux riches en nitrates (azote), de l'ordre des *Ulvales* et de la famille des *Ulvaceae*. Elle est formée d'un thalle mince et aplati, souvent lobé, ne comportant que deux couches de cellules possédant chacune un seul chloroplaste (organite contenant de la chlorophylle). Cette lame souple peut varier du vert foncé au vert clair et peut atteindre un mètre de longueur dans des

eaux riches en matières organiques (la taille est cependant très variable, généralement entre 20 et 60cm).

L'algue adhère au substrat grâce à un petit disque de fixation, surmonté d'un stipe très court.

Leur durée de vie est de quelques mois, mais on en trouve toute l'année, car ces espèces se renouvellent, surtout au printemps et en été. Elle est localement considérée comme envahissante suite au phénomène d'eutrophisation des eaux.



Figure I.3 : L'algue A *Ulva lactuca* (Laitue de mer)

I.4.2.4 Algue brune C Laminaria

Les algues brunes constituent la majorité des algues échouées sur les côtes rocheuses. Elles sont souvent récoltées pour servir d'engrais. Les algues brunes dont le thalle très ramifié brun à brun vert, a un port de bruyère ; elle peut atteindre 40 cm de long. Sa consistance dure et coriace lui permet de résister à l'arrachement et aux chocs des vagues. Très sensible à la pollution on ne la trouve que dans les eaux claires et pures (c'est un bon indicateur biologique).



Figure I.4 : Algue brune C Laminaria

1.4.2.5 L'algue D entéromorphes sp

Enteromorpha, forment un genre d'algues vertes de la famille des Ulvaceae. Selon certaines sources, le taxon Enteromorpha n'est pas valide et les espèces qu'il renferme sont à placer dans le genre Ulva Reclassés parmi les Ulves, les entéromorphes sont des algues annuelles très communes qui se développent généralement en quantité très importantes, sur les rochers, et dans les cuvettes au niveau des étages médio- et infra-littoral. On les rencontre également échouées sur les plages mélangées aux laisses de mer. Espèces cosmopolites, certaines espèces supportent l'eau douce, et peuvent remonter très haut dans les rivières.



Figure I.5 : L'algue D entéromorphes sp

1.5 Activation d'un matériau végétal (les algues marines)

L'activation est un processus dans lequel les particules carbonisées sont exposées à un agent activant à haute température, l'activation permet de chasser les impuretés et gaz indésirables en lui conférant une porosité maximale. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores [27].

1.5.1 Activation physique

Elle consiste en une oxydation à haute température (750-1000°C) du carbonisât par un agent oxydant gazeux. Les gaz utilisés, seuls ou en mélange, faiblement oxydants sont la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. A basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de la taille de pore dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité.

1.5.2 Activation chimique

C'est un procédé qui met en jeu un agent chimique tel que l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique, le chlorure de calcium etc., qui favorise la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé d'activation physique. Le matériau est imprégné par exemple avec l'agent acide qui est H_3PO_4 afin d'améliorer le développement d'une structure poreuse à la suite d'un traitement thermique [28].

Un inconvénient de l'activation chimique est l'incorporation d'impuretés ce qui peut affecter les propriétés chimiques. Le réactif chimique est récupéré par lavage du charbon actif produit, l'utilisation de l'acide phosphorique produit un charbon de micropores plus large.

Chapitre 2 *Matériel et Méthodes*

<i>II.1 Matériel et réactifs.....</i>	<i>05</i>
<i>II.2 Matériaux adsorbants</i>	<i>05</i>
<i>II.3 Les méthodes d'activation des algues.....</i>	<i>11</i>
<i>II.4 Dispositif expérimental</i>	<i>20</i>
<i>II.5 Dosage du phénol</i>	<i>20</i>

Chapitre II

Matériel et Méthodes

Ce chapitre regroupe les points suivants :

- Les caractéristiques physico-chimiques du phénol est les adsorbants utilisés.
- Les différentes techniques d'activation des algues.
- Les différents montages expérimentaux utilisés.

II.1 Matériel et réactifs

Dans notre étude l'adsorbat à éliminer est le composé organique : le phénol.

Les réactifs utilisés pour le dosage du phénol et pour l'activation chimique des différentes algues sont cités en annexe N°2.

Les différents matériels utilisés sont résumés en annexe N°3.

II.2 Matériaux adsorbants

Les matériaux adsorbants utilisées dans cette étude sont les algues marines A, C et D récoltées sur les côtes est d'Alger et fournies par l'ISMAL.

La composition chimique moyenne des trois algues A, C et D est résumée dans le tableau suivant :

Composition chimique moyenne	A : Ulva Lactuca	C : Laminaria	D : Enteromorpha Sp.
Matière sèche (sur poids frais)	20 – 30 %	10 – 25 %	10 – 15 %
Matière minérale (sur M.S)	17 – 35 %	14 – 29 %	6 – 32 %
Glucides (sur M.S)	41 – 62 %	50 – 65 %	30 – 45 %
Protéines (sur M.S)	7 – 30 %	5 – 12 %	7 – 20 %
Lipides (sur M.S)	1 – 3 %	0.5 – 2 %	1 – 3 %
Matières minérales (moyenne en % sur M.S)			
Sodium	3.5	3.9	0.4
Potassium	2.5	3.5	3.5
Azote		2.2	
Soufre	6.5	1.5	
Calcium	3.2	1	0.6
Magnésium	6.5	1	3.5
Phosphore	0.2	0.35	1
Oligo-éléments (moyenne en mg/kg sur M.S)			
Iode	160	5000	780
Fer	870	45	1700
Zinc	58	38	95
Nickel		7	
Cuivre	65	5	8
Manganèse	62	1	

Tableau II.1 : Composition chimique moyenne des algues A, C et D [29]

II.3 Les méthodes d'activation des algues

II.3.1 Méthodes d'activation du biosorbant

Le biosorbant utilisée a subi une activation chimique dans le but d'augmenter la capacité d'adsorption. Les prétraitements choisis sont :

- Activation acide par HCl et H₂SO₄ à une concentration de 0,1N
- Activation basique par NaOH à une concentration de 0.1N
- Activation par une solution de CaCl₂ de concentration 0,2N

II.3.1.1 Traitement avant broyage

Pour un volume de 100ml de chaque solution d'activation on rajoute 10g d'algue, et on laisse agiter sous une vitesse de 150 tours/min pendant une heure pour HCL et H₂SO₄ et 24h pour CaCl₂.

Les différentes algues activées sont ensuite filtrée et lavée trois fois avec l'eau distillée jusqu'à avoir un pH plus ou moins neutre. Après séchage à 70°C pendant 48h, les algues ont été mises dans un dessiccateur, puis broyée. La granulométrie utilisée dans notre travail est inférieure à 160µm

II.3.1.2 Traitement après broyage

Le traitement des algues broyées a été effectué selon deux méthode distinctes noté M₁ et M₂.

a. Méthode M1 : [30]

La méthode M1 est la méthode utilisée dans le traitement avant broyage décrite dans le paragraphe précédent sauf que le traitement se fait après broyage donc leur récupération nécessite l'utilisation d'une centrifugeuse.

b. Méthode M2 : [31]

Prétraitement par HCl et H₂SO₄ :

On prend un échantillon de 5 g d'algue broyée, traitée chimiquement avec 200 mL de HCl (0,1 N) pendant 3 heures sous agitation, lavé et séché à 60°C dans l'étuve pendant une nuit.

Ce dernier va subir un deuxième traitement par 800 mL de HCl (0,1 N) avec agitation pendant 3 heures à température ambiante puis centrifugé, lavé avec du l'eau distillée et séché à 60°C dans l'étuve pendant 24 heures.

Prétraitement par CaCl₂ :

On prend un échantillon de 5 g d'algue lavée, séchée et broyée. Ce matériau est ensuite traité chimiquement avec 200 mL de CaCl₂ (0,2 N) sous agitation pendant 24 heures, puis centrifugé et lavé avec de l'eau distillée chaude jusqu'à élimination du calcium. Puis le matériau a ensuite subi un séchage à 60°C dans l'étuve pendant une nuit.

II.4 Dispositif expérimental

La figure suivante présente le dispositif expérimental utilisé lors des essais d'adsorption du phénol sur les différentes espèces d'algue.

Des erlenmeyers de 250ml sont placés sur une table multiposte menée d'un système de réglage, de vitesse et de temps.



Figure II.1 : Dispositif expérimental

II.5 Dosage du phénol par spectrophotométrie

La concentration résiduelle en phénol a été déterminée par méthode colorimétrique après réaction avec la 4-amino antipyrine [31]

Des cuves en quartz de 1cm de trajet optique sont utilisées. Les mesures de concentration résiduelles ont été déterminées à partir de la courbe d'étalonnage.

La courbe d'étalonnage donnant la relation de la concentration et de la densité optique est de la forme suivante $DO=0.014*C$, la concentration est exprimé en mg/l. (voir annexe 1).

Chapitre 3 *Résultats et discussion*

<i>I.1 Cinétique d'adsorption du phénol sur les algues non traitées</i>	<i>26</i>
<i>I.2 Cinétique d'adsorption du phénol sur les algues prétraitées.....</i>	<i>27</i>
<i>I.3 Modélisation des isothermes d'adsorption par le modèle de Langmuir, Freundlich et Temkin.....</i>	<i>33</i>

Chapitre III

Résultats et discussion

Avant d'étudier les isothermes d'adsorption sur les algues traitées et non traitées, nous avons jugé intéressant d'étudier les performances de ces derniers vis-à-vis le phénol.

Pour ce faire, nous avons procédé comme suit :

III.1 Cinétique d'adsorption du phénol sur les algues non traitées

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans des erlenmeyers de 250ml contenant un volume de 100ml d'une solution à 100mg/l de phénol et une quantité de biosorbant (algue broyée) de 5g/l. La vitesse d'agitation était maintenue à 150 tr/min pour avoir une bonne mise en suspension de l'algue broyée toute en évitant le phénomène de vortex. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante et avec un pH de 6,7.

Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure suivante :

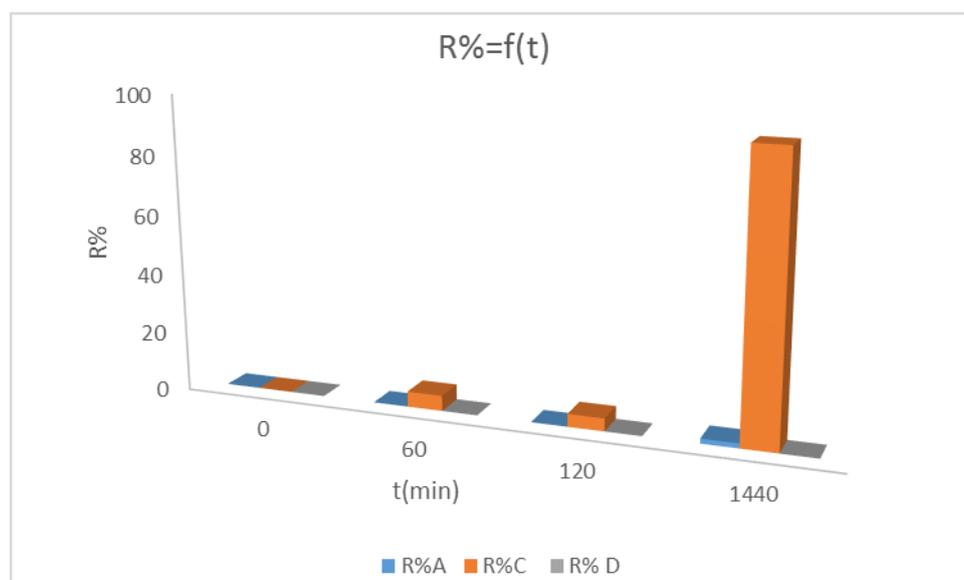


Figure III.1 : Cinétique d'adsorption du phénol sur les algues non traitées

La figure ci-dessus montre que le rendement d'adsorption du phénol sur les algues A et D, non traitées, est très faible ou presque nulle. Quant à l'algue C, cette dernière présente un rendement d'adsorption moyennement faible qui est de l'ordre de 20% au bout de 300 min. Après 24 h de cinétique, le rendement atteint presque 100%. Cette brusque augmentation est probablement due à un autre phénomène que l'adsorption vu les valeurs obtenues pour les premières heures de cinétique qui sont faibles. Une biodégradation peut être à l'origine de cette élimination du phénol, les cinétiques n'ont pas été réalisées dans des conditions d'asepsie et que l'algue C, de part sa composition chimique (polysaccharides, protéines, lipides et oligoéléments) peut constituer un substrat pour les microorganismes du milieu qui peuvent dégrader le phénol lorsqu'il n'est pas présent à des concentrations élevées. [32]

Pour améliorer le pouvoir adsorbant des algues, nous avons effectué plusieurs méthodes d'activation.

III.2 Cinétique d'adsorption du phénol sur les algues activées

Comme l'adsorption sur les différentes algues brutes dans les conditions opératoires choisies est médiocre ou quasi nulle, nous avons procédé à l'activation chimique des différentes algues.

Dans un premier temps nous avons considéré uniquement l'algue A avec les différents prétraitements utilisés avant et après broyage. Les résultats obtenus sont illustrés par des histogrammes.

Ci-dessous l'organigramme illustrant les différentes méthodes d'activation utilisées :

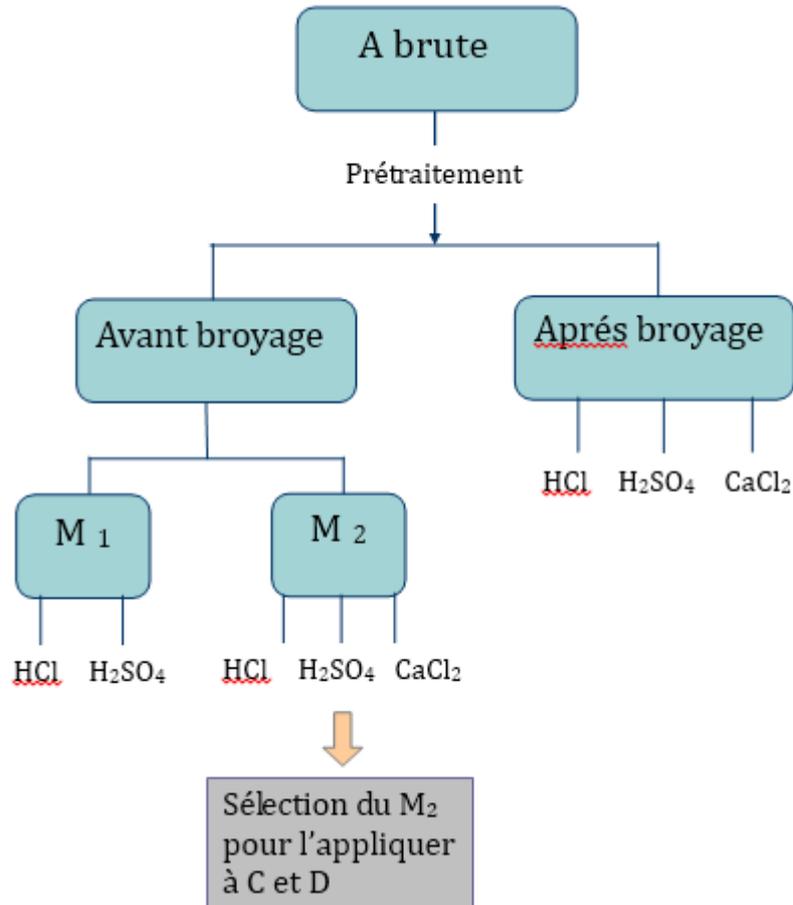


Figure III.2 : Les différentes étapes d'activation

III.2.1 Cinétique d'adsorption du phénol sur l'algue A activée avant broyage :

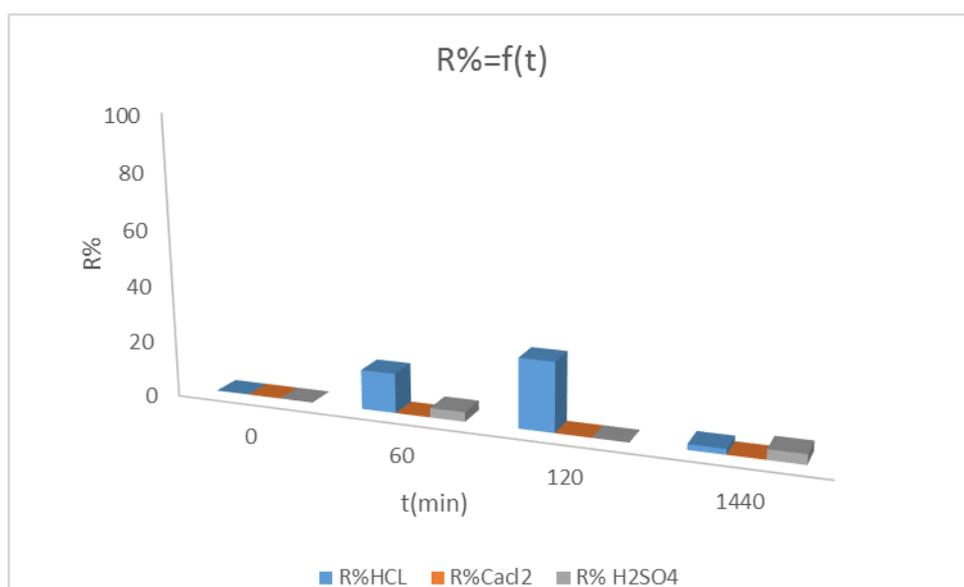


Figure III.3 : Cinétique d'adsorption du phénol sur l'algue A prétraitée avant broyage



La figure ci-dessus montre que les prétraitements acides de l'algue A par HCl et H₂SO₄ permettent une légère augmentation du rendement d'adsorption où la valeur moyenne obtenue avoisine les 20%. Cette légère augmentation peut être expliquée par l'apparition de charges positives à la surface de l'algue qui augmentent les interactions entre le biosorbant et le phénol. Ce dernier étant faiblement polarisé au pH = 6.7 considéré, les interactions biosorbant-phénol demeurent assez faibles. D'ailleurs, une diminution du rendement d'adsorption est notée après 24 h de cinétique pouvant être expliquée par une éventuelle désorption. Le traitement de l'algue A avec CaCl₂ n'a eu aucune incidence sur le rendement de l'adsorption. [33]

III.2.2 Cinétique d'adsorption du phénol sur algue A activée après broyage

Dans cette partie nous avons utilisé deux méthodes de prétraitement M1 et M2 afin d'évaluer l'influence du temps de traitement ainsi que la proportion masse du biosorbant sur le volume de la solution utilisée pour l'activation.

III.2.2.1 Cinétique d'adsorption du phénol sur l'algue A broyée et activée par M1

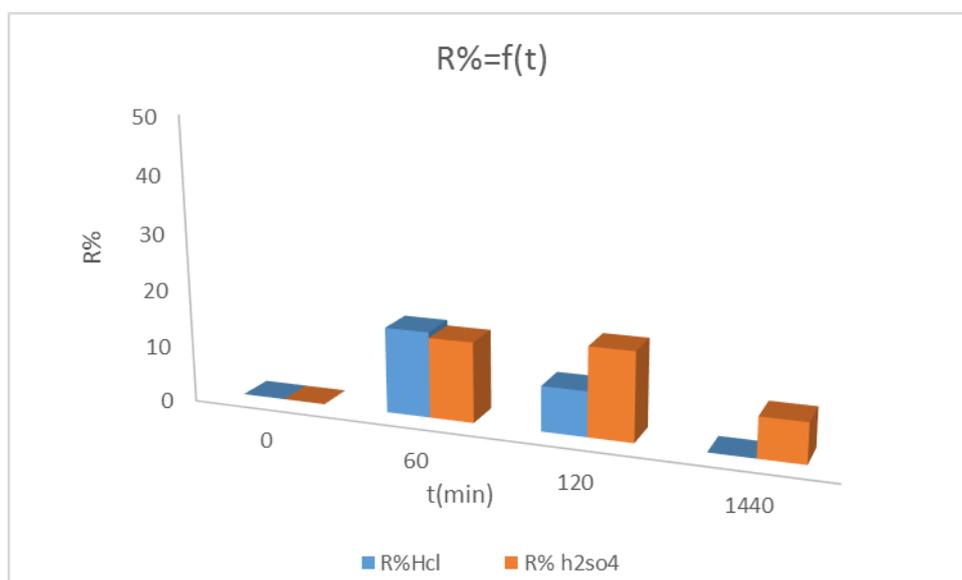


Figure III.4 : Cinétique d'adsorption du phénol sur l'algue A broyée et activée par M1

Les prétraitements de l'algue A après broyage n'améliorent pas beaucoup les rendements de l'adsorption par rapport à ceux obtenus avant broyage. C'est-à-dire une plus grande surface d'algue offerte à la solution de prétraitement n'a pas engendré un plus grand rendement d'adsorption.

La deuxième méthode d'activation utilisée consiste à utiliser les mêmes produits chimiques en modifiant le rapport $m_{\text{bios}}/V_{\text{sol}}$ et le temps de contact.

III.2.2.2 Cinétique d'adsorption du phénol sur l'algue A broyée et activée par M2

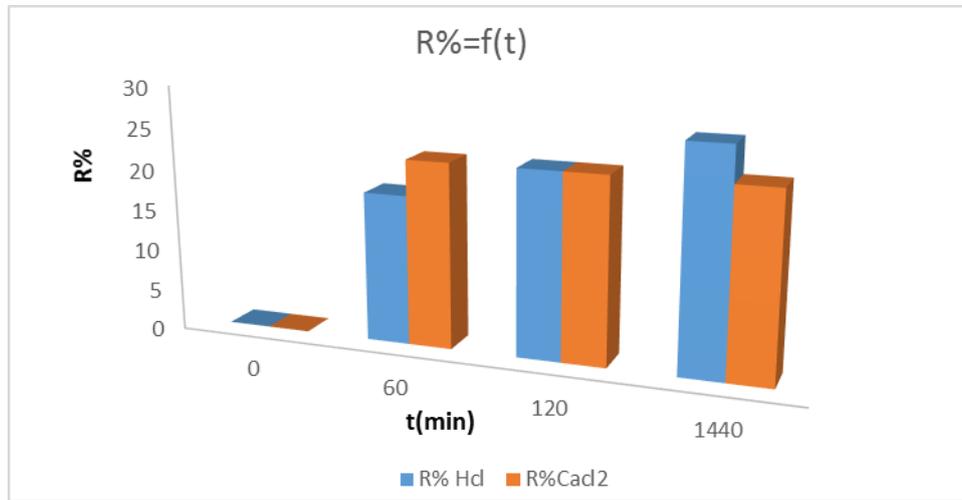


Figure III.5 : Cinétique d'adsorption du phénol sur l'algue A broyée et activée par M2

Le traitement de l'algue A après broyage par la méthode M2 permet un meilleur rendement et une plus grande stabilité de la surface de l'algue. En effet les rendements d'adsorptions à l'équilibre, pour l'algue A activée par HCl et CaCl₂ sont de 30 et 25% respectivement. Cet équilibre est atteint rapidement et le palier obtenu est bien marqué contrairement aux cinétiques précédentes. Donc le fait d'augmenter la proportion du biosorbant/solution d'activation, la durée de traitement, et le nombre d'activation, nous permet d'améliorer l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat. [33]

La figure suivante présente les différentes méthodes d'activation par HCl appliquées sur l'algue A.

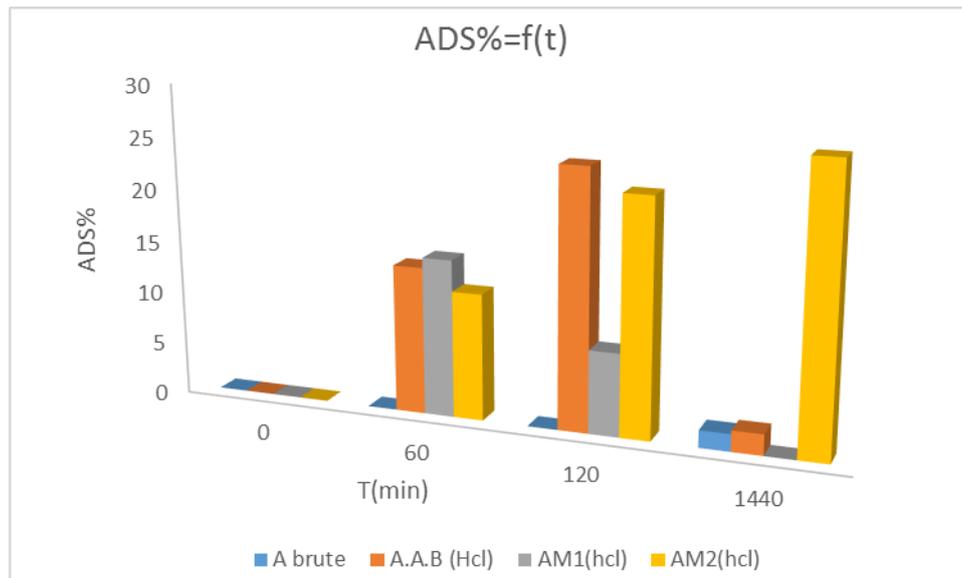


Figure III.6 : Comparaison entre les différentes méthodes d'activation

La figure ci-dessus montre que l'algue A traitée avec HCl par la méthode M2 donne le meilleur rendement d'adsorption et la plus grande stabilité par rapport aux autres méthodes. [34]

Etant donné que la méthode M2 donne un meilleur rendement d'élimination, cette dernière sera utilisée pour les autres algues C et D. [35]

III.2.3 Cinétique d'adsorption du phénol sur les algues prétraitées C et D

III.2.3.1 Cinétique d'adsorption du phénol sur l'algue C prétraitée avec M2

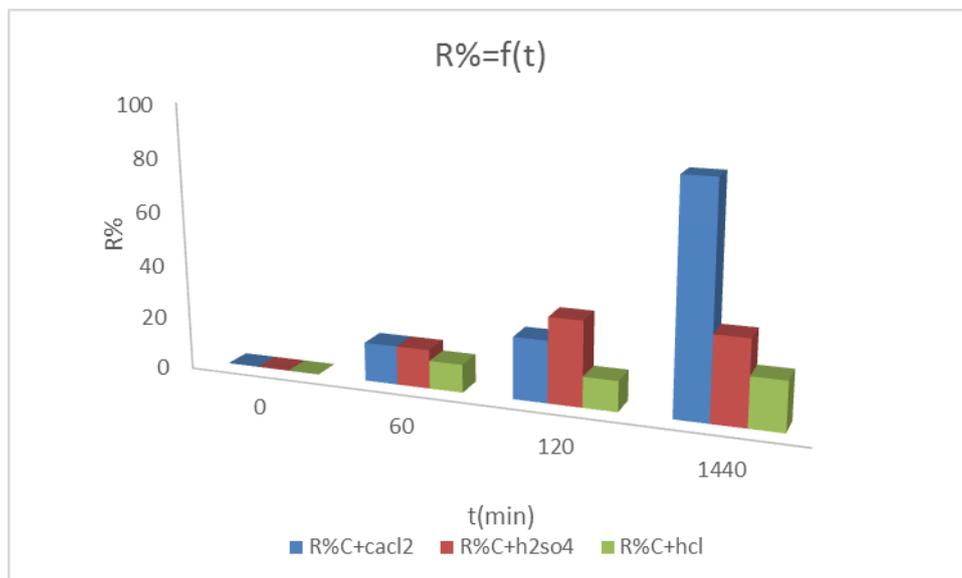


Figure III.7 : Cinétique d'adsorption du phénol sur l'algue C activée avec M2

La figure ci-dessus confirme le choix de la méthode M2 qui a permis d'avoir, au bout de deux heures, un rendement d'adsorption de 30 et 25% avec H₂SO₄ et CaCl₂ respectivement.

Après 24 h, nous avons eu une augmentation du rendement (presque 100%) pour l'algue activée par CaCl_2 , probablement due à une biodégradation. Ce phénomène n'est pas observé pour l'algue activée par H_2SO_4 . [31]

III.2.3.2 Cinétique d'adsorption du phénol sur l'algue D prétraitée avec M2

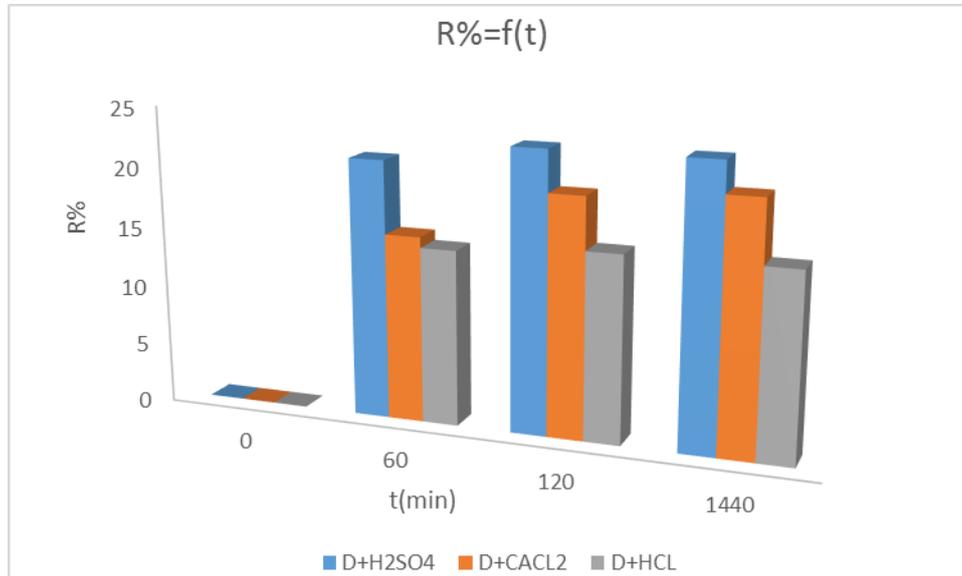


Figure III.8 : Cinétique d'adsorption du phénol sur l'algue D activée avec M2

Les résultats obtenus confirment, une fois de plus que la méthode M2 améliore le rendement et la stabilité du biosorbant. Le meilleur rendement est obtenu avec H_2SO_4 dont la valeur est de 24% au bout de deux heures de temps seulement. [31]

III.3 Modélisation des isothermes d'adsorption par le modèle de Langmuir, Freundlich et Temkin

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbé à une température donnée. Elle exprime la quantité d'adsorbé présent sur l'adsorbant (q_{eq}) en fonction de la concentration résiduelle C_{eq} .

III.3.1 Protocole expérimentale

Pour la réalisation d'une isotherme d'adsorption, les échantillons sont préparés en mettant (algue D activée) en contact avec une solution de phénol de concentration initiale connue.

Les expériences sont réalisées dans une série d'erenmeyers dont on introduit le phénol à différentes concentrations, et des quantités fixes d'adsorbant (algue D). Une fois l'équilibre atteint la phase solide et la phase liquide sont séparées par filtration. Ensuite le filtrat est analysé pour déterminer la concentration du phénol résiduelle. La quantité du phénol adsorbée par unité de masse de l'adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m_{adsorbant}}$$

$m_{adsorbant}$ = la masse de l'adsorbant (0.5g)

V = le volume de la solution (100ml)

C_0 = la concentration initiale du phénol qui varie entre 20 et 100mg/l.

Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption.

Dans notre étude, nous nous intéressons aux modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.

Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues à partir de la représentation graphique de $q_e = f(C_e)$.

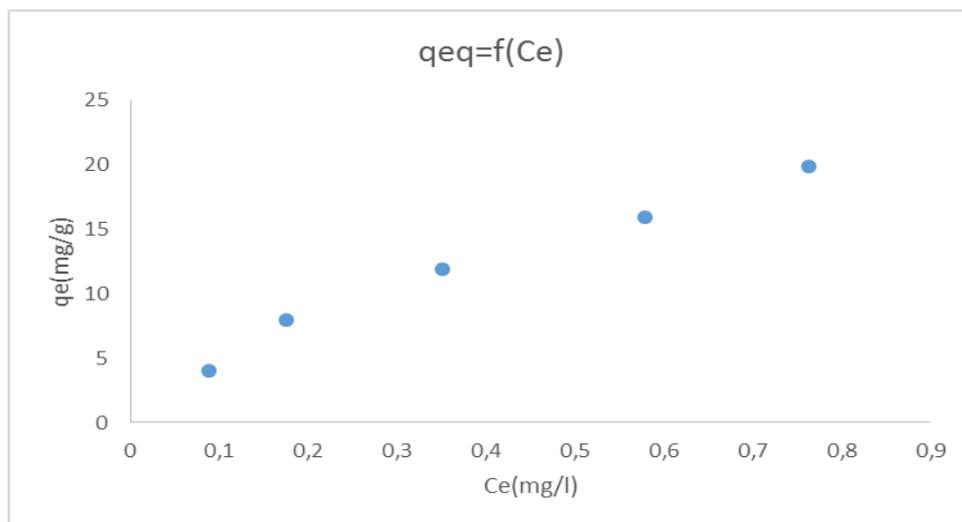


Figure III.9 : Isotherme d'adsorption du phénol sur l'algue D activée par H_2SO_4 avec M2

La figure ci-dessus présente la quantité du phénol adsorbée sur l'algue D traitée par le H₂SO₄ avec la méthode M2 augmente en fonction de la concentration en phénol à l'équilibre. Il s'agit d'une isotherme de type L (les plus fréquente sont celle de Langmuir).

L'exploitation de la forme $q_e = f(C_e)$ sous sa forme linéaire de Freundlich, Langmuir et Temkin nous a permis de déduire les principaux paramètres caractérisant chaque modèle.

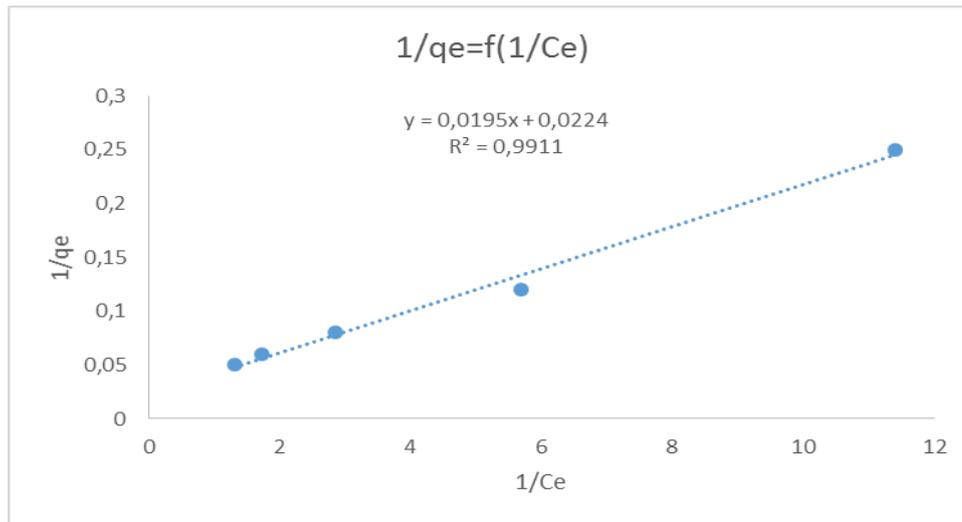


Figure III.10 : Représentation de la forme linéarisée de l'isotherme de Langmuir

Le tracé de C_e/q_e en fonction de C_e donne une droite, ceci démontre que le modèle de Langmuir décrit bien l'isotherme d'adsorption. Les valeurs de q_{max} et de la constante de Langmuir b sont déduites à partir de la pente de la droite et de l'ordonnée à l'origine.

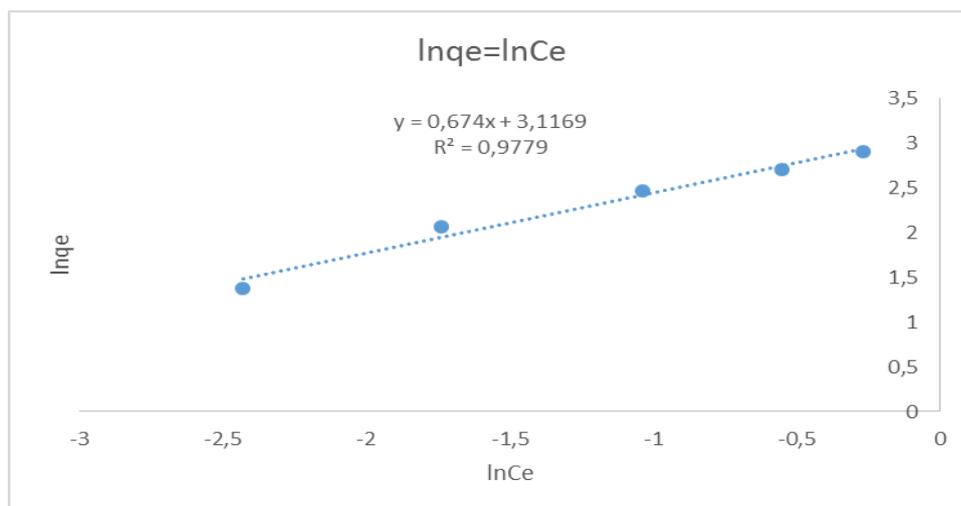


Figure III.11 : Représentation de la forme linéarisée de l'isotherme de Freundlich

La droite obtenue en traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ montre que l'adsorption du phénol est bien décrite par le modèle de Freundlich. Les valeurs de K_f et n sont calculées à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite.

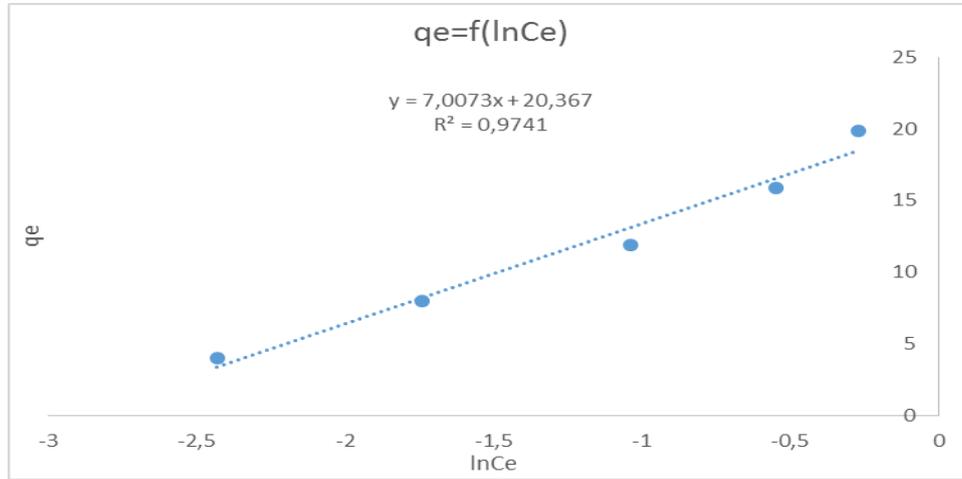


Figure III.12 : Représentation de l'isotherme de Temkin

Le tracé de q_e en fonction de $\ln C_e$ donne une droite, ce qui permet de dire que le modèle de Temkin s'applique pour cette adsorption. Les valeurs des constantes A et B sont déduites à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente.

Les principaux paramètres caractérisant chaque modèle sont résumés dans le tableau suivant :

Modèle Freundlich			Modèle Langmuir			Modèle de Temkin		
K_f (mg/g).(l/mg) ^{1/n}	1/n	R ²	q_{max} (mg/g)	K_L (l/mg)	R ²	A (l/g)	B	R ²
22.57	0.674	0.97	44.64	1.1487	0.99	-7.97*10 ⁻³	353.57	0.97

Tableau III.1 : Paramètre des modèles de Langmuir, Freundlich et de Temkin de l'adsorption du phénol sur l'algue D activée par le H2SO4 avec la méthode M2

Les coefficients de détermination obtenus pour chaque modèle avec l'algue D traité par le H2SO4 avec M2 montrent une adéquation entre le modèle et les valeurs expérimentales.

Le paramètre n du modèle de Freundlich représente l'affinité de la surface avec le soluté lorsque $1/n < 1$, cela exprime une adsorption favorable ce qui est confirmé par le résultat obtenu : $1/n = 0.674$. [36]



Par ailleurs, la valeur de K_f est directement proportionnelle à la quantité en polluant adsorbée. Autrement dit, plus la valeur de K_f est élevée plus la quantité retenue est importante [37].

Dans notre cas, la valeur de K_f est de 22,57. Nous pouvons dire que l'algue D, activée par le H_2SO_4 selon la méthode M_2 représente une affinité moyenne vis-à-vis du phénol.

En se basant sur l'isotherme de Temkin, l'énergie d'adsorption déterminée à partir de la relation suivante :

$b_T = RT/B$ donne une valeur 0.007 kJ/mol. Cette dernière est inférieure à 10 kJ/mol ce qui indique que l'adsorption physique est le mécanisme prédominant [38]. 1143

$$DO = K.C \text{ donc } C = DO/k$$

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est d'étudier l'adsorption du phénol sur un adsorbant biologique qui est les algues marines. Trois algues différentes ont été considérées afin d'évaluer leur capacité d'adsorption du phénol en solution.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'adsorption du phénol sur les trois algues brutes n'ayant subies aucun prétraitement mis à part un rinçage abondant à l'eau distillée qui permet d'éliminer les impuretés et puis un broyage. Les résultats ont montré une adsorption quasi-nulle du phénol dans les conditions opératoires considérées.

Ensuite, nous avons procédé à une activation chimique de l'algue A en appliquant différents prétraitements à l'acide chloridrique, l'acide sulfurique et au chlorure de calcium, et cela avant et après broyage de l'algue. L'activation par les traitements acides a augmenté de 20% le rendement de l'adsorption. Le traitement au chlorure de calcium n'a pas amélioré le rendement de l'adsorption. Aussi, aucune différence considérable, dans le rendement d'adsorption, n'a été obtenue en considérant le traitement des algues avant et après broyage. C'est pourquoi, nous avons augmenté le temps du prétraitement et le volume des solutions de prétraitement dans la méthode M2, qui a permis une légère augmentation du rendement d'adsorption et une plus grande stabilité du biosorbant.

L'application de la méthode de prétraitement M2 aux autres algues C et D a permis de confirmer les résultats obtenus pour l'algue A. Par la suite, une Comparaison entre les différentes algues ayant subies différents prétraitements selon la méthode M2 a montré que les algues C et D prétraitées avec l'acide sulfurique donnaient les meilleurs rendements d'adsorption. Ainsi l'algue D prétraitée avec l'acide chloridrique par la méthode M2 est sélectionnée pour l'étude de l'équilibre d'adsorption Phénol-biosorbant en appliquant les modèles de l'isotherme de Freundlich, Langmuir et Temkin. Les résultats obtenus montrent que les trois modèles décrivent bien l'équilibre d'adsorption et les différents coefficients calculés suggèrent une adsorption favorable du phénol sur l'algue considérée.

Ce travail peut être complété par les points :

- Etude de l'influence des différents paramètres opératoires sur le rendement d'adsorption : pH, concentration du phénol, quantité du biosorbant...

- Application d'autres prétraitements et techniques d'activation.
- Application de différentes méthodes d'analyse du biosorbant afin de mieux comprendre le phénomène d'adsorption phénol-algue.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] Guo, Y, Rockstraw, D.A, Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation, *Bioresour, Technol*, 98, (2007) pp 1513–1521.
- [2] Suárez-García, F., Martínez-Alonso, A., Tascón, J.M.D, Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp, *Carbon*, 39 (2001) pp 1103–1116.
- [3] Girgis, B.S., El-Hendawy, A.-N.A, Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid, *Micropor, Mesopor, Mater*, 52, (2002) pp105–117.
- [4] Termoul .M: Préparation et Caractérisation d'un Charbon actif à partir de noyaux d'olive pour l'adsorption de substances organiques et inorganiques. Thèse de Doctorat en Sciences ; Spécialité : Génie des Procédés.Université de Mostaganem, Algérie. Janvier 2009
- [5] Rodriguez, G,Lama, A., Rodriguez R., Jiménez, A., Guillén, R,L., Fernandez-Bolanos,J, , Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds, *Bioresour, Technol*, 99, (2008) pp 5261–5269.
- [6] Attia, A., Girgis, B.S., FathyRole, N.A, Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: batch and column studies, *Dyes Pigments*, 76 (2008) pp 282 -289.
- [7] El-Hendawy, A.-N.A., Samara, S.E., Girgis, B.S, Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs, *Colloids Surf, A: Physicochem, Eng, Aspects*,180, (2001) pp 209–221.
- [8] Baquero, M.C., Giraldo, L., Moreno, J.C., Suarez-Garca, F., Martnez-Alonso, A., Tascon,J.M.D, Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoricacid, *J, Anal, Appl, Pyrolysis*, 70, (2003) pp 779–784.
- [9] Hirata, M., Kawasaki, N., Nakamura, T., Matsumoto, K., Kabayama, M., Tamura, T., Tanada, I, Adsorption of dyes onto carbonaceous materials produced from coffee groundsby microwave treatment, *J, Colloid, Int, Sci*, 254, (2002) pp 17–22.

- [10] Tsunoda, R., Ozawa, T., J.-I, Ando, Ozone treatment of coal and coffee grounds based active carbons: water vapor adsorption and surface fractal micropores, *J, Colloid, Int, Sci*, 205, (1998,) pp 265–270.
- [11] Nakamura, T., Tokimoro, T., Kawasaki, N., Tanada, S, Decolorization of acidic dye by charcoal from coffee grounds, *J, Health, Sci*, ,49,(2003) pp 520–523.
- [12] Yagmur, E., Ozmak, M., Aktas, Z, A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy, *Fuel*, 87 (2008) pp 3278–3285.
- [13] Valix, M., Cheung, W.H., McKay, G, Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption, *Chemosphere*, 56, (2004), pp493–501.
- [14] Laine, J., Calafat, A., Labady, M, Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated, *Carbon*, 27, (1989) pp191–195.
- [15] J. M. Mathieu, 2002, Phénol, Acétone, α -Méthylstyrène, *Techniques de l'ingénieur*, J 6490.
- [16] J.C Boeglin, 2007, Pollution industrielle de l'eau : caractérisation, classification, mesure. *Technique de l'ingénieur*.
- [17] https://www.google.dz/search?q=propriet%C3%A9+physicochimique+du+ph%C3%A9nol&ie=utf-8&oe=utf-8&rls=org.mozilla:en-US:unofficial&client=firefox-nightly&channel=fflb&gws_rd=cr&ei=4FWIU5fONcfW0QXsnYCICw
- [18] A. Pichard, 2005, Phénol. INERIS - fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. INERIS-Drc-01-25590-01DR021. N°2.
- [19] *Journal officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire* N°26, 2006.
- [20] C. M. Creanga, 2007, Thèse de doctorat : procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), INP, Toulouse, école doctorale : Transferts, Dynamique des Fluides, Energétique et Procédés. Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement.
- [21] C. M. Creanga, 2007, Thèse de doctorat: procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), INP, Toulouse, école doctorale : Transferts, Dynamique des Fluides, Energétique et Procédés. Spécialité: Génie des Procédés et de l'Environnement.
- [22] C.E. Chitour, 1992, *Physico-chimie des phénomènes de surfaces*, vol.2, OPU.

- [23] C.E. Chitour, 1992, Physico-chimie des phénomènes de surfaces, vol.2, OPU.
- [24] Maather F. Sawalha, Jose R. Peralta-Videa, Jaime Romero-González, Maria Duarte-Gardea, Jorge L. Gardea-Torresdey, Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*), *J. Chem. Thermodynamics*, 39 (2007) pp 488–492.
- [25] Slejko, F.L. Adsorption Technology, Marcel Dekker, New York 1985.
- [26] Suzuki, M. Adsorption Engineering, Elsevier, Amsterdam 1990.
- [27] Strelko V.; Selective Removal OF Heavy Metals Using Novel Active Carbon, Ph.D.Thesis, Departement of Chemical Engineering, Loughborough University 1999.
- [28] B.Bestani, « Amélioration du pouvoir d'adsorption d'une plante saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganiques », thèse de doctorat, (2005).
- [29] <http://www.agrimer.com/fr/algues/4-vertes/19-ulva-lactuca.html>.
- [30] Biosorption of cadmium and lead from aqueous solution by fresh water alga *Anabaena sphaerica* biomass
- [31] Application of *Ulva lactuca* and *Systoceira stricta* algae-based activated carbons to hazardous cationic dyes removal from industrial effluents. Laurent Duclaut. 2013
- [32] www.eduscol.education.fr/rnchimie/chi_org/viel/phenol
- [33] Insights into Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Low Cost Adsorbents: Clays Versus Algae Abel E. Navarro,¹ José C. Lazo,² Norma A. Cuizano,³ María R. Sun-Kou,² and Bertha P. Llanos³. 13 February 2014.
- [34] A REVIEW OF HEAVY METAL ADSORPTION BY MARINE ALGAE ~ PAN Jinfen, LIN Rong-gen, *Chinese Journal of Oceanology and Limnology* Vol.18, No.3, P.260- 264, 200.
- [35] Thèse de doctorat sur l'activation de deux algues méditerranéennes par divers méthodes pour l'élimination de colorants. 2013.
- [36] T. Santhi, S. Manomani, T. Smitha, 2010, Removal of methyl red from aqueous Solution by activated carbon prepared from the *annona squamosa* seed by adsorption, *Chemical Engineering Research* 14, pp 11-18.
- [37] P.K Malik, Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-hush for adsorption of acid dyes : a case study of Acid Yellow 36, *Dyes and Pigments* 56 (2003)

[38] P. Kumar, P. Kirthika, Equilibrium and kinetic study of adsorption of nickel from aqueous solution onto bael tree leaf powder, *Journal of Engineering Science and Technology*, 4 (2009) 351-363.

Annexes

Annexes

Le matériel utilisé est le suivant :

Matériel Marque :

Spectrophotomètre UV/Visible	SHIMADZU UV MINI-1240
Agitateur Heidolph	MR Hei-Mix S
Balance de précision	DENVER INSTRUMENT

Pour le dosage du phénol on utilise les réactifs suivants :

1. solution tampon pour 1L :

- 34 g NH₄Cl (MERCK)
- 200 g tartre double

2. solution de 4-amino-antipyrine :

20 g 4-amino-antipyrine (ALDRICH) dans 1L.

3. solution de Ferricyanure de potassium :

20 g Ferricyanure de potassium (PROLABO) dans 1L.

La solution de 4-amino-antipyrine est mise dans un flacon teinté.

Courbe d'étalonnage du phénol :

On dispose d'une solution étalon de phénol à 1 g.L⁻¹. Diluer 200 fois cette solution, soit 5 mL

Dans une fiole jaugée de 1000 mL.

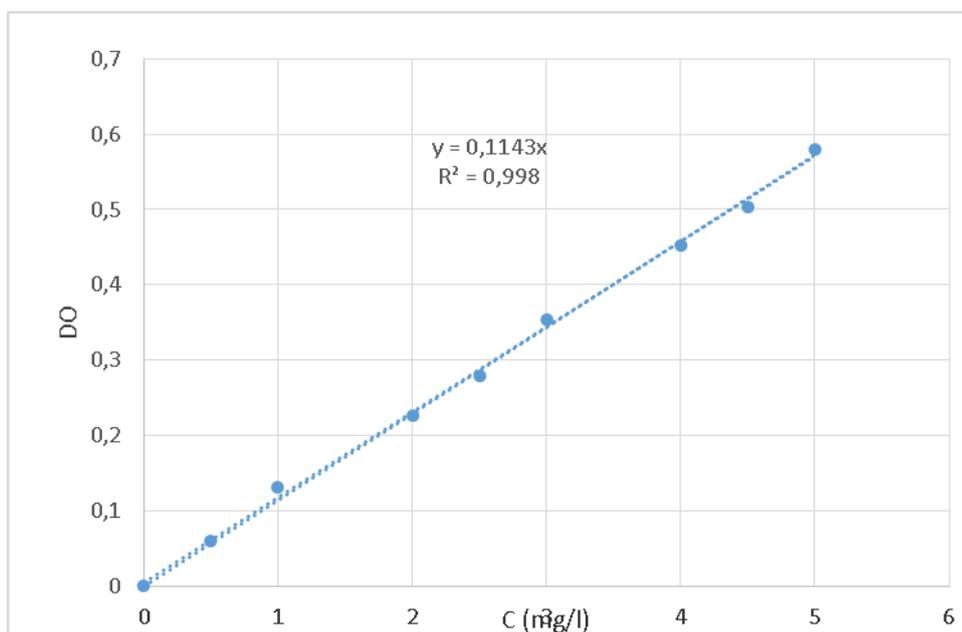
- Diluer 100 fois cette solution, soit 1,0 mL en fiole jaugée de 100 ml ;
- Compléter à 100 mL avec de l'eau distillée ;
- Placer en bécher et ajouter 5 mL de tampon pH = 9,5.
- Ajouter 1.0 mL de la solution de 4-amino antipyrine, agiter immédiatement ;

- Ajouter 2.0 mL de solution de ferricyanure de potassium, agiter ;
- Laisser la coloration se développer à température ambiante pendant 5 min, lire la densité optique à 510 nm.

Bien mélanger dans un peu d'eau distillée jusqu'à ce que les sels fondent puis ajouter 10 mL de NH₃ (MERCK) pour avoir un pH = 9,5 et ajuster au trait de jauge

C (mg/l)	0,5	1	2	2,5	3	4	4,5	5	0
DO	0,06	0,131	0,227	0,279	0,353	0,452	0,503	0,58	0

La courbe d'étalonnage :



Donc on a $k = 0,1143$

$DO = K.C$ donc $C = DO/k$