République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique

Université Dr. Yahia Farès de Médéa

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés et Environnement

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du Diplôme de Master en Génie des Procédés

Option Pollution Chimique et Gestion Environnementale

Thème :

Contribution au traitement des effluents liquides par un **matériau à base d'une** biomasse végétale

Proposé et dirigé par :Réalisé par :

Dr. MAACHOU Hamida

M^elle^ TCHIKOU Baya

Promotion : 2015–2016

Remerciements

Mes hommages et mes vifs remerciements vont en premier lieu à ALLAH tout puissant qui m'a assistée en me donnant la force et la santé pour réaliser le présent travail.

Je remercie aussi du fond du cœur Dr. MAACHOU Hamida qui m'a orienté et guidé tout au long de l'élaboration de ce mémoire, je tiens à lui exprimer vivement toute ma reconnaissance pour son aide, et les précieux conseils qu'elle m'a donné.Je tiens également à remercier Dr. HADIDI Noureddined'avoir accepté de présider le jury et ZOUAMBIA Yamina et Mr. ATSAMNIA Djamel pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce mémoire.

Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à mes parents ainsi que mes frères « EL-HACHEMI et YAZID », qui ont joué évidemment un très grand rôle dans l'élaboration de ce projet de fin d'étude en me procurant l'environnement nécessaire et en me prodiguant les valeurs d'humilité, honnêteté et d'intégrité tant dans mon enfance, que durant mes études à l'université. Pour leur soutien sous toutes les formes, qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance et que mon succès soit leur meilleure récompense.

Aussi tous les enseignants vénérables qui ont contribué à ma formation, trouvent ici l'expression de mon éternelle reconnaissance.

Je ne pourrai terminer ses remerciements sans y associer tous mes amis de promotion, pour le soutien moral qu'ils m'ont apporté tout au long de mon travail de recherche.

TCHIKOU Baya

ملخص

يتعلق عملنا هذا بإمكانية استعمال نبتة اللوفاللاسطوانية(Luffa Cylindrica) لمعالجة النفايات الصناعية السائلة. أولا لقد حضر نا ثلاث عينات من عناصر الامتزاز الحيوية:اللوف الخام ،ألياف معالجة إضافةإلى ورق اللوف.ثم قمنا بإجراء دراسة حول حركية امتزاز الم لوثات وذلك عن طريق قياس عوامل صرف النفايات السائلة الصناعية ثم دراسة أخرى حول الامتزاز الحيويللنحاس الثنائي. قيم درجات الحموضة (pH) التي وجدت (pH =7.5) اقل بكثير من قيمة pH الأولية الخاصة بالنفايات الصادرة (pH =7.87). درجة التعكير تدنت بـ 12% من القيم ةالأولية (UTN16.48).كما سجلنا انخفاض الناقلية من (1.5 الى 0.4 ms). غير أن المعالجة بـ اللوف Cylindrica لم يكن له أيتأثير على OBD. هذا و قد ا ظهرت نتائج امتزاز النحاس الثنائي أناللوف الخام و الورق أعطوا نتائج أحسن (52.35 ملغ / غ و 53.51 ملغ / غ على التوالي) بالمقارنة مع الألياف المعالجة (44.61 ملغ/غ) مع قيمة تركيز أولي للنحاس الثنائي 1500 ملغ/ل. إيزوثرمالامتزاز هي من نوع ا.

الكلمات المفتاحية:

اللوفللاسطوانية،معالجة النفايات،إمتزاز ، النحاس الثنائي.

Résumé

Ce travail concerne l'étude de la possibilité d'utilisation de luffa cylindrica pour le traitement des effluents liquides industriels. En premier lieu, trois échantillons de biosorbants ont été préparés : luffa brut, fibres traités et papier de luffa. Par la suite, une étude de cinétique par adsorption des contaminants, en mesurant les paramètres de rejets des effluents liquides industriels, et une étude de la biosorption du cuivre II ont été réalisées. Les valeurs de pH trouvées (pH=7,5) sont nettement inférieur à la valeur du pH initial de l'effluent de sortie (pH=7,87). La turbidité a diminuée de 12 % de la valeur initiale (16,48 NTU). La conductivité est diminuée considérablement (de 1,5 à 0,4 ms). Cependant, le traitement par luffa cylindrica a n'a aucun effet sur la demande biologique en oxygène (D.B.O$_5$).Les résultats de l'adsorption du cuivre II ont montré que luffa brut et le papier ont donné un résultat meilleur (52,35 mg/g et 53,51 mg/g respectivement) en comparaison avec les fibres traités (44,61 mg/g) pour une concentration initiale en cuivre II de 1500 mg/L. Les isothermes d'adsorption sont de type I.

Mots clés :Luffa cylindrica, traitement des effluents, adsorption, cuivre II.

Abstract

This work concerns the study of the possibility of using loofahcylindrica for treatment of industrial liquid effluents. First, three biosorbents samples were prepared : Crudeloofah, treated fibers and loofah paper. Subsequently, a study of the adsorption kinetics of contaminants, measuring the discharges parameters of industrial liquid effluents, and a study of copper II biosorption were performed. The pH values found (pH=7.5) are significantly lower than the initial pH value of the outputeffluent (pH=7.87). Turbidity is decreased of 12 % than the initial value (16.48 NTU). The conductivity is reduced considerably (from 1.5 to 0.4 ms). However, treatment with loofahcylindrica has no effect on the D.B.O$_5$. The results of the copper II adsorption showed that crude loofah and paper gave a better result (52.35 mg/g and 53.51 mg/g, respectively) in comparison with the treated fibers (44.61 mg/g) for an initial copper II concentration of 1500 mg/L. The adsorption isotherms are of type I.

Key words:Luffacylindrica, treatment of industrial liquid effluents, adsorption, copper II.

SOMMAIRE

Sommaire

Introduction générale..... 1

Partie théorique

Chapitre I :Luffa cylindrica

I.1 Présentation générale 2

I.2. Caractérisation morphologique..... 3

I.3. Propriétés..... 5

I.3.1.Propriétés physiques..... 5

I.3.2.Propriétés chimique..... 5

I.3.3. L'utilisation de Luffa Cylindrica..... 7

Chapitre II :Traitement des effluents liquides

II.1.Introduction..... 9

II.2. Définitions..... 9

II.2.1. L'effluent..... 9

II.2.2. Différents types d'eaux usées..... 9

a) Les eaux usées urbaines..... 9

b) Les eaux usées domestiques..... 9

c) Les eaux résiduaires industrielles..... 10

d) Les eaux pluviales et de ruissellement..... 10

II.3. Pollution des eaux..... 10

II.3.1 Types de pollution de l'eau..... 11

I.4. Différents et principaux polluants de l'eau..... 12

II.4.1. Métaux lourds..... 12

II.4.2. Matières en suspensions (MES) 12

II.4.3. Matières colloïdales (MC) 12

II.4.4. Matières organiques (MO) 12

II.4.5. Huiles et graisses..... 12

II.4.6. Matières minérales en suspension (MMS) 13

II.5. Critères globaux de pollution..... 13

II.6. Paramètres de rejets..... 13
II.6.1. Paramètres physiques 15
a) Température (T) 15
b) Potentiel d'hydrogène (pH) 15
c) Conductivité électrique..... 15
d) Matières en suspension (MES)..... 15
e) Matières volatiles en suspension (MVS) 15
II.6.2. Paramètres chimiques..... 15
a) Demande biologique en oxygène (DBO_5) 15
b) Demande chimique en oxygène (DCO) 16
II.6.3. Paramètres organoleptiques 16
a) Couleur..... 16
b) Turbidité..... 16
II.7. Procédés d'épuration des eaux usées au niveau de la station d'épuration « STEP » **de l'unité antibiotical SAIDAL** –Médéa–..... 16
II.7.1. Situation géographique de la filiale Antibiotical 16
II.7.2. Description général de la station de traitement des effluents 17
II.7.3. Procédés de traitement des effluents liquides..... 17
II.7.3.1. Traitement primaire..... 17
a) Dégrillage..... 17
b) Stockage et homogénéisation 18
II.7.3.2. Traitement secondaire « physico-chimique » 18
a) Coagulation..... 18
b) Floculation..... 18
c) Neutralisation (contrôle du pH)..... 18
II.7.3.3.Traitement biologique..... 19
a) Premier stade 20

b) Deuxième stade 20

II.7.3.4. Traitement des boues 21

II.7.3.5. Stade fina..... 21

Chapitre III :Adsorption

III.1 Définition 22

III.2. Explication **du phénomène d'adsorption**..... 22

III.2.1. Physisorption 23

III.2.2. Chimisorption..... 23

III.3. Cinétique de l'adsorption 24

III.4. Isothermes d'adsorption..... 25

III .5. Paramètres influençant l'adsorption..... 29

III.6. Modélisation (Equations de l'adsorption) 30

III. 6.1. Modèle de Langmuir..... 30

III. 6.2. Modèle de Freundlich..... 31

III.7. Différents types d'adsorbants 31

III.8. Applications 33

Chapitre IV : partie expérimentale

IV.1. Matériels et produits utilisés..... 34

IV.2Caractérisation physicochimique..... 35

IV.2.1. La spectroscopie infrarouge..... 35

IV.2.2. Instrumentation..... 35

IV.2.3. Analyse de luffa cylindrica par spectrophotométrie FTIR..... 37

IV.2.4. Résultats et discussions..... 37

IV.3. Préparation des échantillons 38

IV.3.1. Lavage..... 38

IV.3.2. Préparation des carrés bruts 39

IV.3.3. Traitement chimique..... 39

IV.3.4. Fabrication du papier (non–tissé) 41

IV.4. Traitement des effluents liquides industriels à l'aide de la biomasse végétale 43
(Luffa cylindrica). .....

IV.4.1. Mesures du pH..... 44
IV.4.2. Mesures de la turbidité..... 46
IV.4.3. Mesures de la conductivité..... 48
IV.4.4. Mesures de la D.B.O_5 50
IV.5. Utilisation de luffa cylindrica pour la biosorption des métaux lourds 52
IV.5.1. Métaux lourds 52
IV.5.2. Biosorption..... 53
IV.5.3. Choix du cuivre comme métal lourd polluant 53
IV.5.4. Biosorption du cuivre par luffa cylindrica..... 54
IV.5.4.1. Principe du dosage du cuivre par spectrophotométrie UV–Visible..... 54
IV.5.4.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage..... 54
IV.5.4.3. Cinétique de la biosorption du cuivre..... 58
IV.5.4.4. **Isothermes d'adsorption**..... 62
Conclusion générale..... 64

Listedes figures

Figure I.1 : Luffa Cylindrica..... 2

Figure I.2 : Fruit sec de Luffa Cylindrica..... 2

Figure I.3 : Coupe transversale de l'éponge..... 3

Figure I.4 : Vue d'une coupe longitudinale d'uncordon de fibres de luffa cylindrica(FLC) sous la microscopieélectronique 4

Figure I.5 : Vue d'une coupe transversale des cordons de FLC sous la microscopie électronique..... 5

Figure I.6 : Structure moléculaire de la cellulose..... 6

Figure II.1 : Dégrilleur des rejets industriels..... 17

Figure II.2 :Bac de stockage et d'homogénéisation « capacité de 2400 m^3 » 18

Figure II.3 : Back de neutralisation, coagulation, floculation.....19

Figure II.4 : Basin biologique..... 19

Figure II.5 : Décanteur du premier stade 20

Figure II.6 :Décanteur du deuxième stade 20

Figure II.7 : L'incinérateur..... 21

Figure III.1 : Phénomène d'adsorption..... 22

Figure III.2 :Les étapes de l'adsorption..... 24

Figure III.3 :Type 1 d'isotherme d'adsorption..... 26

Figure III.4 :Type 2 d'isotherme d'adsorption..... 27

Figure III.5 : Type 3 d'isotherme d'adsorption..... 27

Figure III.6 : Type 4 d'isotherme d'adsorption..... 28

Figure III.7 : Type 5 d'isotherme d'adsorption..... 28

Figure III.8 : Type 6 d'isotherme..... 29

Figure III.9 :Modèle d'adsorption en monocouche..... 30

Figure IV.1: Spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) 36

Figure IV.2 : Spectre FTIR des fibres de luffa cylindrica (FLC)..... 38

Figure IV.3 : Les carrés bruts de Luffa Cylindrica..... 39

Figure IV.4. : Procédé de défibrillation de l'éponge..... 40
Figure IV.5 : Traitement chimique de LC..... 40
Figure IV.6 : Pulpe de FLC..... 41
Figure. IV.7 : Procédé de fabrication manuelle du papier..... 42
Figure IV.8 : Les carrés de papier après immersion dans chitosane 43
Figure IV.9: Mesure du pH à l'aide d'un pH–mètr..... 44
Figure IV.10 : Variation du pH de l'effluent d'entrée en fonction du temps 45
Figure IV.11 : Variation du pH de l'effluent de sortie en fonction du temps 45
Figure IV.12 : Mesure de la turbidité à l'aide d'un turbidimètre..... 46
Figure IV.13 : Variation de la turbidité de l'effluent d'entrée en fonction du temps..... 47
Figure IV.14 : Mesure de la conductivité à l'aide d'un conductimètre..... 48
Figure IV.15 : Variation de la conductivité de l'effluent de sortie en fonction du temps..... 49
Figure IV.16 : D.B.O–mètre contenant les échantillons à analyser 51
Figure IV.17 : Solution mère de sulfate de cuivre..... 55
Figure IV.18 : La gamme étalon..... 56
Figure IV.19 : Courbe d'étalonnage..... 57
Figure IV.20 :Profil d'adsorption avec une concentration initiale de 1500 mg/L..... 59
Figure IV.21 :Profil d'adsorption avec une concentration initiale de 1000 mg/L..... 60
Figure IV.22 : Profil d'adsorption avec une concentration initiale de 500 mg/L..... 60
Figure IV.23 : Profil d'adsorption avec une concentration initiale de 200 mg/L..... 61
FigureIV.24 : Profil d'adsorption avec une concentration initiale de 100 mg/L..... 61
Figure IV.25 : Changement de couleur après adsorption de cuivre..... 62
Figure IV.26 : Isothermes d'adsorption..... 62

Listedes tableaux

Tableau I.1 :Composition chimique de Luffa Cylindrica…… 6
Tableau II.1 :Valeurs limites des paramètres de rejets d'**effluents liquides** 14
industriels……...
Tableau III.1 :Les principaux types **d'adsorbants**……. 32
Tableau IV.1 :Matériels et produit utilisé…… ……. 35
Tableau IV.2 : **Variation du pH de l'effluent d'entrée**…….. 45
Tableau IV.3 : **Variation du pH de l'effluent de sortie**……. 45
Tableau IV.4 : **Variation de la turbidité de l'effluent de l'entrée**……. 47
Tableau IV.5 : **Variation de conductivité de l'effluent de sortie**……. 49
Tableau IV.6 :Tablea**u des facteurs**…….. 52
Tableau IV.7 :Préparation de la gamme étalon …….. …… 55
Tableau IV.8 :Absorbance des solutions de la gamme étalon……. 56
Tableau IV.9 : Préparation des solutions…… 58

Les abréviations et les symboles

Abréviation	Signification	Unité
C_1	Concentration de soluté en solution	(mg/l).
C_{eq}	La concentration de soluté dans la phase liquide à l'équilibre	(mg/l).
C_i	La concentration initiale	(mg/l)
COT	Carbone organique total	(mg/l)
C_S	Concentration de soluté sur le solide	(mg/l)
d_a	Densité apparente	/
DBO5	Demande biologique en oxygène	(mg/l)
DCO	Demande chimique en oxygène	(mg/l)
d_r	Densité relative	/
FLC	Fibres de luffa cylindrica	/
FTIR.	Spectrophotomètre à transformée de Fourier	/
K_L	Paramètre de Langmuir	
M	La masse de l'adsorbant	(g)
m_∞	La masse qui serait adsorbée si toute la surface était complètement recouverte par une couche monomoléculaire de soluté.	
MC	Matières colloïdales	(mg/l)
MES	Matières en suspensions	(mg/l)
MMS	Matières minérales en suspension	(mg/l)
MO	Matières organiques	(mg/l)
MVS	Matières volatiles en suspension	(mg/l)
P	Pression partielle	Pascal (Pa)
p_o	Tension de vapeur du soluté	
pH	Potentiel d'hydrogène	/
Q_{ads}	Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant	(mg/g).
Q_{max}	Quantité à adsorbé par 1 g d'adsorbant,capacité maximale d'adsorption	: (mg/g)
R^2	Coefficient de corrélation	/
STEP	Station d'épuration	/

T	Température	°C
U.V	Ultra-violet	/
V	Volume de la solution	(l)

INTRODUCTION

Introduction générale

La contamination des eaux par des polluants d'origines diverses est un problème d'actualité. Dans les différentes industries du secteur agro-alimentaire ou autre, les eaux résiduaires sont l'une des plus importantes sources de pollution des eaux superficielles et des nappes souterraines, surtout envers les terres agricoles (qualité de la récolte) et sur la faune et la flore. Les rejets de ces industries constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine et l'environnement, et il est nécessaire de traiter ces rejets avant qu'ils soient déversés dans le réseau d'assainissement.

Le traitement des eaux a fait l'objet de plusieurs études afin de réduire les contaminants, tel que la matière organique et les produits chimiques contenus dans ces eaux. Devant le besoin de nouveau matériau plus performant, économique biodégradable et ne produisant pas des sous-produits plus gênants que le produit de départ, nous avons voulu utiliser un matériau à base d'une biomasse végétale pour l'élimination de ces produits dans les effluents aqueux. Cette biomasse est la Luffa Cylindrica ou la courge éponge.

Dans cette présente étude, notre objectif est d'utiliser la Luffa Cylindrica et sa capacité de rétention par adsorption des contaminants.

Ce travail comporte quatre chapitres principaux :

- Le premier chapitre décrit la biomasse végétale « Luffa Cylindrica », et ces propriétés physiques et chimiques.
- Le deuxième chapitre porte une généralité sur les eaux usées et leurs pollutions, ainsi que les méthodes de traitement conçus pour ces eaux industrielles.
- Le troisième chapitre traite des généralités théoriques sur le phénomène d'adsorption.
- Le dernier chapitre représente la partie expérimentale de notre travail, qui se compose de trois parties :
    - Traitement préliminaire et préparation des différentes structures envisagées.
    - Traitement des effluents liquides industriels (cas de l'Unité Antibiotical SAIDAL, Médéa) à l'aide de la biomasse végétale (Luffa cylindrica),
    - Etude de la biosorption des espèces métalliques « le cuivre » par Luffa Cylindrica.

CHAPITR I

Chapitre I
Luffa cylindrica

I.1 Présentation générale

Luffa cylindricaest une plante grimpante de la famille des Cucurbitacaevivant auMoyen–Orient et dans les pays tropicaux et subtropicaux (Figure I.1). Le fruit non comestible est cueilli à maturité et séché pour être utilisé comme éponge pour polir la peau(figure I.2)[01]Elle est appelée aussi loofah ou encore éponge végétale [02]



Figure I.1.Luffa Cylindrica



Figure I.2. Fruit sec de Luffa Cylindrica

Cette plante annuelle donne un fruit de forme cylindrique, vert, à peau assez fine et ressemble au concombre, de 30 à 60 cm de long, et 6 à 12 cm de diamètre, et consiste en une écorce entourant un réseau rigide et dense de fibres cellulosiques qui peut supporter et disperser les graines de ce fruit qui sont noires ovales et plates ailées. [03]. Elle est sans danger pour **l'environnement, biodégradable** et renouvelable, sa versatilité est due à la production du réseau fibreux.[04]

I.2.Caractérisation morphologique

Une plante de luffa cylindrica produit en moyenne 20 à 25 Kg de fruit dont le poids peut varier de 0.5 à 2.5 Kg. On en trouve aux formes très variées, cylindriques ou légèrement anguleuses, droites ou recourbées. Au début de sa croissance, le fruit peut être comestible **mais à maturité il devient fibreux et spongieux en raison de disparition de la pulpe,d'où son** nom « **d'éponge vég**étale » ou de « courge éponge »[05].**Aussi l'écore de ce fruit**devienne jaune ou marron. [04]

Après séchage et épluchage, le fruit de luffa cylindrica donne un produit en forme de système vasculaire fibreuxdans lequel les cordons de fibres sont disposés sous forme multidirectionnelle formant un lit naturel,de structure poreuse et de couleur du gris au jaunâtre qui pèse environ 40g [04, 05]

L'éponge de luffa cylindrica est donc un réseau de mailles relativement rigide, formé de cordon de fibres de différentes dimensions (D_C=0.05 à 0.6 mm). Elle est aussi composée **d'un noyan à mailles réduites et d'une paroi enveloppe. Ce noyau est relié à la paroi par** trois à quatre toiles radiales en fibre sur toute sa longueur[04].Les fibres de la paroi sont disposées en deux couches de sens inverse.**L'analyse** des fibres sous microscope optique est réalisée par une simple observation.



Figure I.3.Coupe tran**sversale de l'éponge**

L'analyse par microscope électronique, après le traitement chimique par la soude a permet de déterminer une structure formée de microfibrillesgroupées en fibrilles (Figure I.3).

L'ajout d'une goutte de solution d'iode aux fibres avant l'analyse au microscope a montré des taches bleues en nombre réduit ce qui confirme l'existence de quelques grains d'amidon à l'intérieur de la fibre,formés par le protoplasme avant son séchage pour révéler le lumen[04].

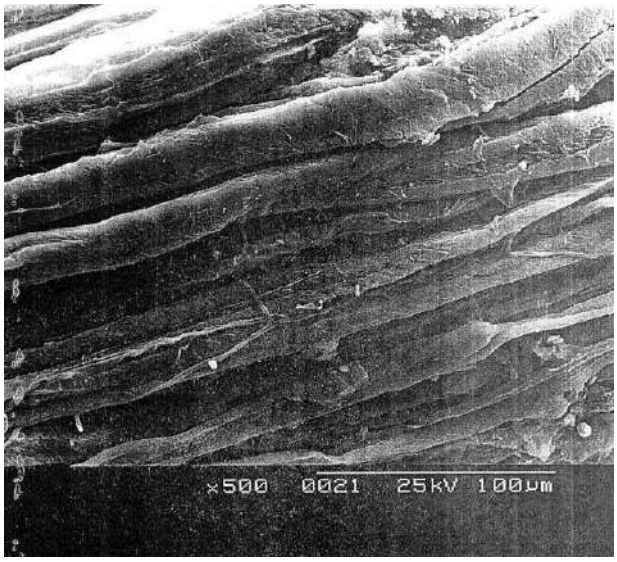


Figure I.4. Vue d'une coupe longitudinale d'uncordon de fibres de luffa cylindrica(FLC) sous la microscopieélectronique[04].

La figure I.4 montre que les fibres de luffa cylindrica, présente une structure particulière caractérisée par un lumen large et par la présence de plusieurs convolutions dans les cellules des fibres l'absorption des liquides avec des traitements alcalins.Cette structure capillaire peut être appelée « fibres creuses naturelles » (ou réseau), qui transporte l'eau et les substances minérales verticalement dans le fruit de la plante, peut constituer un intérêt d'utilisation des fibres comme matériau absorbant ou adsorbant[04]

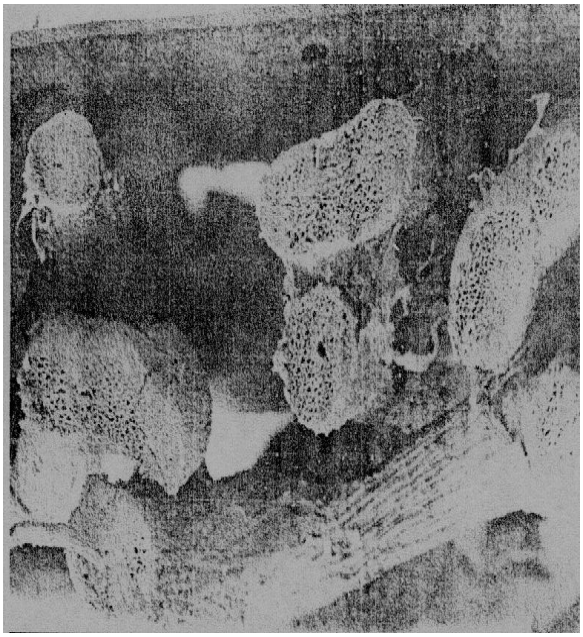


Figure I.5. Vue d'une coupe transversale des cordons de FLC sous la microscopie électronique[04]

I.3.Propriétés

I.3.1.Propriétés physiques

Touché : paroi rugueuse et rigide.

Action de la chaleur **: l'éponge fibreuse jaunit autour de 120°C.**

Densité des fibres lavées : da=0.75

d_r=1.50

Masse su**rfacique du papier d'épaisseur** 0.8 mm : 105 g/m² **(séché à l'étuve)**[06].

I.3.2.Propriétés chimique

Les propriétés chimiques des FLC sont dues à leur composition chimique (Tableau I.1)

Tableau I.1. Composition chimique de Luffa Cylindrica

Cellulose (% en masse)	Hémicellulose (% en masse)	Lignine (% en masse)	Référence
55	8	23	[07]
90	–	10	[08]
62.8	19.5	12.5	[09]
60	22	10.6	[05]

Par comparaison avec les constituants de bois feuillus on trouve que Luffa contient plus de cellulose et moins de lignine [05].

Comme les fibres de luffa cylindrica sont essentiellement cellulosiques, elles présentent des propriétés comparables à celle de la cellulose (Figure I.5)[04].

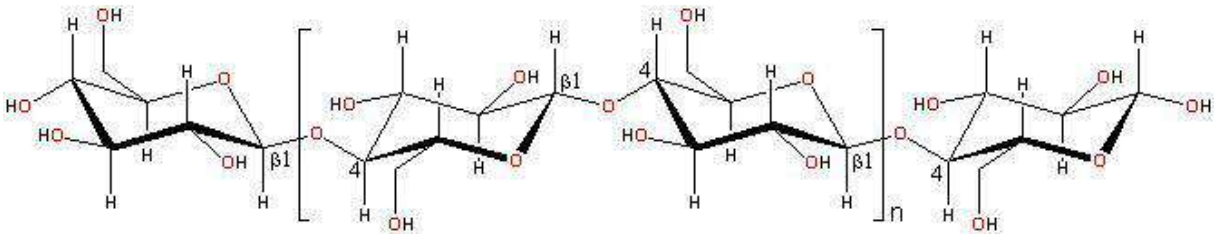


Figure I.6.Structure moléculaire de la cellulose.

- **Action de l'eau** : les fibres immergées subissent un léger gonflement qui ne porte **d'ailleurs** que sur les domaines amorphes. **Cependant, l'eau**pénètre aussi dans les domaines cristallins en se fixant sur les chaines cellulosiques**. Une partie de l'eau** absorbée est simplement incluse dans les espaces lacunaires, mais une autre partie donne un hydrate de cellulose de formule $(2C_6H_{10}O_5.H_2O)_n$ en se fixant sur les hydroxyles par des liaisons hydrogène[10].**L'infiltration de l'eau dans la fibre** dépend du taux de cristallisationdes fibres et des vides intra–fibres [06].
- Action des solutions alcalines : avec les solutions concentrées froides de soude, on **observe un fort gonflement des fibres accompagné d'une fixation partielle de la** base. Des résultats semblables sont obtenus avec les solutions de potasse. [10]

- Action des solutions salines : la cellulose gonfle de façon plus ou moins importante dans les solutions salines peu intense dans les solutions de chlorure de sodium.

I.3.3. L'utilisation de Luffa Cylindrica

Les fruits de Luffa cylindrica sont une source de fibre locale très utile servant aux éponges et a d'autres applications, ainsi que de fruits comestibles. Il pourrait même exister des perspectives pour une production commerciale d'éponges.

Le réseau de fibres de luffa cylindrica connus par son usage traditionnel comme gant de toilette (bain) ou comme support nettoyant de vaisselle, en raison de sa texture particulière, de ses propriétés intéressantes a l'abrasion et de sa capacité de récupération après un usage dans de l'eau fraiche et surtout chauffée[11].

Grace à cet aspect spongieux, le réseau de fibres de courge peut présenter des propriétés d'absorption intéressantes liées en général à l'espace ou au volume accessible inter–cordons fibreux et intra–cordons qui peuvent lui offrir une capacité d'absorption non négligeable[12].

Aussi dans le domaine industriel, ses usages sont :

- Filtres pour les chaudières et les locomotives.
- Isolant de bruit.
- Comme le réseau fibreux est un absorbant de choc très efficaces, il est utilisé pour faire des sandales et des semelles pour les chaussures aussi bien que pour rembourrer les matelas et les selles.
- Les fibres de luffa sont aussi utilisées comme : un matériau d'emballage, un matériau absorbant pour les couches jetables, un matériau absorbant pour les traitements des eaux et aussi un support immobilisant les enzymes [04]

Le système vasculaire fibreux de luffa cylindrica n'a pas encore eu ces potentialités explorées. En particuliers, en étudiant le développement d'une nouvelle fibre naturelle comme absorbant et/ou adsorbant. Avec un lumen creux peut prévoir un absorbant et/ou adsorbant naturel excellent qui peut offrir un volume accessible pour le fluide.

Ainsi dans le but d'augmenter la capacité de l'absorption des fibres de luffa cylindrica, il faut réduire les impuretés comme la lignine et les hémicelluloses ou séparer les micro–fibres du cordon sans les abimer.

CHAPITR II

Chapitre II

Traitement des effluents liquides

II.1.Introduction

La source de la vie **sur terre c'est bien la présence de l'eau, elle doit être protégée, défendue et** traitée, **dépolluer….etc, car** elle est indispensable à la survie de tout être vivant, animal ou **végétal, aussi une nécessaire vitale pour l'homme, sa santé et son alimentation**.

II.2.Définitions

II.2**.1.L'effluent**

Un effluent est un fluide résiduaire qui désigne la plupart du temps les eaux usées domestique, urbaine ou industrielle.

Les déchets présents dans ces eaux souillées sont constitués par des composants organiques **ou chimiques nuisibles à l'environnement, aussi l'effluent contient une certaine charge** polluante (dissoute, colloïdale ou particulaire)[13].

II.2.2. D**ifférents types d'eaux usées**

a) Les eaux usées urbaines

Un effluent urbain est défini comme un effluent issu des activités humaines d'une agglomération, il est composé principalement d'eau usée domestique et d'une faible proportion d'eau usée industrielle [14].

b) Les eaux usées domestiques

Elles proviennent des différents usages domestiques de l'eau. Elles sont essentiellement porteuses de pollution organique. Elles se répartissent en eaux ménagères, qui ont pour origine les salles de bains et les cuisines, et sont généralement chargées de détergents, de graisses, de solvants, de débris organiques [15].

c) Les eaux résiduaires industrielles

Tous effluents ou rejets industriels obtenus lors de l'extraction et de la transformation des matières premières en produits industriels. Les eaux de rejets des services généraux des industries (sanitaire et cuisine) sont considérées également comme eaux résiduaires industrielles[16].Dans ce chapitre, on va prendre les effluents de l'**unité antibiotical**–SAIDAL de Médéa comme modèle et ils seront traités dans notre étude expérimentale (Chapitre VI).

d) Les eaux pluviales et de ruissellement

Elles peuvent constituer une cause de dégradations importantes des cours d'eau, notamment pendant les périodes orageuses.Les eaux de pluie ne sont pas exemptes de pollutions, au contact de l'air, elles se chargent d'impuretés (fumées industrielles, résidus de pesticides...), en ruisselant, des résidus déposés sur les toits et les chaussées des villes (huiles de vidange, carburants, résidus de pneus, métaux lourds...)[15].

II.3.Pollution des eaux

La pollution ou la contamination de l'eau peut être définie comme la dégradation de celle–ci en modifiant ses propriétés physique, chimique et biologique; par des déversements, rejets, dépôts directs ou indirects de corps étrangers ou de matières indésirables telles que les microorganismes, les produits toxiques, les déchets industriels[16].Ces substances polluantes peuvent avoir différentes origines:

- Urbaine (activités domestiques; **eaux d'égout, eaux de cuisine…)**
- Agricole (engrais, pesticides)
- Industrielle (chimie–**pharmacie, pétrochimie, raffinage…)**

La pollution est donc directement liée aux activités industrielles et agricoles. Nous nous intéressons **aux rejets liquides transportés par l'e**au, appelés couramment les eaux résiduaires industrielles transportant en général divers produits hautement toxiques avec des taux très élevés.

II.3.1 Types de **pollution de l'eau**

Les différents types de la pollution hydrique sont :

- Pollution physique (mécanique).

Ce sont toute les matières susceptibles de se déposer dans les milieux récepteurs sous formes de sédiments (sables, graviers, particules métalliques) aux elles peuvent former un dépôt de **tartre dans les canalisations (carbonate de calcium, sulfate calcium…**etc).La pollution **physique peut s'exprimer en termes d'odeurs incommodantes, (Déchets organiques ou** industriels) [17].

- Pollution thermique

Généralement la pollution thermique concerne les eaux (cours d'eau, lac de barrage, etc.) et influence la **vie aquatique, et les principales causes de cette pollution sont les rejets d'eaux de refroidissements des centrales électriques, le rejet d'eaux usées, le drainage agricole, le rejet d'effluents industriels, car la pollution thermique correspond à l'augm**entation ou la **diminution de la température d'un milieu par rapport à la température normale, c**et écart est dû généralement à **l'action de l'**homme[18].

- Pollution chimique

La pollution chimique est engendrée par des substances chimiques normalement absentes, **ou présentes dans l'environnement dans des concentrations naturelles**.Cette pollution est causée principalement par des divers établissements industriels qui sont plus ou moins **nocifs selon les substances dispersées dans l'eau et leur** concentration. Elle peut aller de simple particules minimales et de poussière **jusqu'aux pollutions industrielles déversées par** les usines[19].

- Pollution microbiologique

C'est la pollution la plus dangereuse du point de vue sanitaire, elle est déterminée par analyse bactériologique. Elle résulte du rejet de micro-organismes**dans l'ea**u, dont certains sont des germes pathogènes (virus, bactéries)[20].

- Pollution organique

Elle se fait par des substances polluantes qui contiennent du carbone, et elles se dégradent très lentement. Ces substances sont très toxiques à long terme.On emploie aussi ce terme pour identifier les pollutions contenant des matières organique (fécales, boues, résidus de **bois….etc), ces les matières biodégradables** [21].

II.4. D**ifférents et principaux polluants de l'eau**

Les principaux polluants des effluents sont :

II.4.1.Métaux lourds

Tels que le plomb, le cadmium, le cuivre…..etc, ce sont des micropolluants qui présentent un **intérêt particulier, car ils ont une incidence sur la santé et l'environnement à cause de leur** rémanence, de leur forte toxicité et de leur accumulation biologique [22].**L'élimination des** métaux lourds se fait généralement par adsorption qui sera traitée dans le chapitre III.

II.4.2. Matières en suspensions (MES)

Il s'agit de matières non dissoutes contenues dans un effluent, ces matières peuvent être d'origine minérale (sable, limons, argiles…) organique ou des micro-organismes tels que (bactéries plancton, algues et virus) [23].

II.4.3. Matières colloïdales (MC)

Ce sont des MES de même origine que les précédentes, mais de plus petite taille dont la décantation est excessivement lente. Elles sont également génératrices de turbidité et de couleur [24].

II.4.4. Matières organiques (MO)

C'est la matière oxydable, aussi le terme matière organique regroupe une somme importante et hétérogène de substances et composés carbonés d'origine végétale et animale : des débris en cours de décomposition issus de la végétation (sarments, feuilles, racines, herbe) [24].

II.4.5.Huiles et graisses

Dans les eaux usées, les huiles et graisses proviennent principalement des activités domestiques ainsi que des rejets industriels [23].

II.4.6. Matières minérales en suspension (MMS)

Elles représentent le résultat d'une évaporation totale de l'eau, c'est-à-dire son extrait sec, constituées à la fois par les matières minérales en suspension et les matières solubles **(chlorures, phosphates….etc.)** [25].

II.5. Critères globaux de pollution

Pour évaluer et mesurer globalement la pollution des eaux résiduaires, plusieurs méthodes dites « critères globaux de pollution » sont disponibles depuis longtemps, mais toujours très utiles et utilisées.

La pollution des eaux est généralement évaluée par la mesure des (matières en suspension (MES), matières volatiles en suspension (MVS), turbidité), de la pollution organique carbonée (demande chimique en oxygène (DCO),demande biologique en oxygène(DBO5),carbone organique total(COT), des différentes formes **d'azote (**azote de méthode de Kjeldahl(NK), azote ammoniacal ($N\text{-}NH_4^+$), azote nitreux ($N\text{-}NO_2^-$), azote nitrique ($N\text{-}NO_3$)) et des principales formes de phosphore, aussi les hydrocarbures et certains métaux lourds (Pb, Zn, **Cu, Cd…) pourront être aussi détectés et quantifiés.**

Quel que soit le type d'eaux résiduaires, d'autres examens physico-chimiques peuvent être systématiquement dem**andés aux laboratoires, il s'agit : du pH, de la température, de la** conductivité et/ou salinité totale [26].

II.6. Paramètres de rejets

L'eau polluée est rejetée avec des paramètres de rejets régis par le décret exécutif N° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'**effluents liquides industriels** [27].Ces valeurs sont groupées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 :**Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels** [27]

Paramètre	Unité	Valeurs limites	Tolérances aux valeurs limites anciennes installations
Température	°C	30	30
pH	–	6.5–8.5	6.5–8.5
MES	mg/l	35	40
Azote kjeldahl	mg/l	30	40
Phosphore total	mg/l	10	15
DCO	mg/l	120	130
DBO5	mg/l	32	40
Aluminium	mg/l	3	5
Substances toxiques bioaccumulables	mg/l	0.005	0.01
Cyanures	mg/l	0.1	0.15
Fluor et composés	mg/l	15	20
Indice de phénols	mg/l	0.3	0.5
Hydrocarbures totaux	mg/l	10	15
Huiles et graisses	mg/l	20	30
Cadmium	mg/l	0.2	0.25
Cuivre total	mg/l	0.5	1
Mercure total	mg/l	0.01	0.05
Plomb total	mg/l	0.5	0.75
Chrome total	mg/l	0.5	0.75
Etain total	mg/l	2	2.5
Manganese	mg/l	1	1.5
Nickel total	mg/l	0.5	0.75
Zinc total	mg/l	3	5
Fer	mg/l	3	5
Composés organiques chlorés	mg/l	5	7

II.6.1. Paramètres physiques

a) Température (T)

Elle est importante dans le processus de biodégradation, elle influe sur l'activité des micro–organismes et favorise la fermentation qui agit comme pollution additionnelle et qui diminue **la teneur de l'oxygène dissous** [25].

b) P**otentiel d'hydrogène (pH)**

Le pH est la mesure du caractère acide (1 < pH < 7) ou basique (7 < pH < 14) des eaux usées. En général, l'activité biologique se situe entre 6.5 et 8 unités de pH. En dehors de cet intervalle, le pH affecte la vie aquatique et par conséquent influence l'auto–épuration du milieu naturel [18].

c) Conductivité électrique

La conductivité d'une eau indique son aptitude à conduire le courant électrique, cette aptitude indique **la teneur de l'eau en sels dissous. Elle permet alors une bonne appréciation des** matières **dissoutes, comme elle peut faciliter la localisation d'une source de pollution** [28].

d) Matières en suspension (MES)

Des matières qui ne se sont ni solubilisées ni colloïdales. Ces matières en suspension comportent des matières organiques et minérales [17].

e) Matières volatiles en suspension (MVS)

Les MVS correspondent à la partie des MES volatilisée après calcination des MES à 525°C [29].

II.6.2. Paramètres chimiques

a) Demande biologique en oxygène (DBO_5)

Les phénomènes d'autoépuration dans les eaux superficielles résultent de la dégradation des charges organiques polluantes par les micro–organismes.
La demande biologique en oxygène est, par définition, la quantité d'oxygène nécessaire aux microorganismes vivants pour assurer l'oxydation et la stabilisation des matières organiques **présentes dans l'eau usée en mg d'O_2**/l [25].

C'est un paramètre qui permet d'évaluer la fraction de la pollution organique biodégradable. Par convention, la DBO_5 est la valeur obtenue après cinq jours d'incubation [18].

b) Demande chimique en oxygène (DCO)

La DC**O est la quantité d'oxygène exprimée en mg/l qui est consommée par les matières oxydables carbonées contenus dans l'effluent** [25].Elles représentent la plus part des composés organiques (détergents, matières fécales). Elle est mesurée par la consommation d'oxygène par une solution de dichromate de potassium en milieu sulfurique en présence de sulfate d'argent et de sulfate de mercure.

II.6.3. Paramètres organoleptiques

a) Couleur

Cette propriété optique est aussi importante et résulte de l'absorption sélective de certaines radiations, elle ne dépend pas seulement de la concentration en matières colorantes mais également du pH de la turbidité [21].

b) Turbidité

La turbidité est l'une des propriétés optiques les plus importantes des eaux naturelles, elle traduit la présence des matières **étrangères en suspension dans l'eau, elle est définie comme étant l'inverse de la limpidité ou de la transparence puisque ce sont** les particules en suspensions qui diffusent la lumière [21].

II.7.P**rocédés d'épuration des eaux usée**s au niveau de la **station d'épuration** « STEP »**de l'unité antibiotical**SAIDAL –Médéa–

II.7.1.Situation géographique de la filiale Antibiotical

L'entreprise ANTIBIOTICAL. Filiale **du groupe SAIDAL est située à 12 Km à l'ouest de la** ville de Médéa et à 6 Km environ de la localité chef–lieu de la commune de Harbil sur la route nationale N°18 reliant Médéa à El khmis.

II.7.2.Description général de la station de traitement des effluents

Le complexe antibiotique est équipé d'une station de traitement des effluents. Cette station a été mise en service en 1986 et a pour rôle principale, le traitement de tous les déchets issus de la fermentation et de production pharmaceutique. Elle se compose de trois sections à savoir :

- Le traitement physico-chimique.
- Le traitement biologique.
- Le traitement des boues et incinération [19].

II.7.3. Procédés de traitement des effluents liquides

Il existe trois niveaux de traitement:

II.7.3.1.Traitement primaire

Le traitement primaire consiste à éliminer les matières susceptibles de gènes, il compte généralement des opérations de dégrillage, dessablage et dedécantation primaire[17].Dans le c**as de notre station on trouve l'opération de dégrillages, le stockage et l'homogénéisation**.

a)Dégrillage : **C'est un procédé mécanique, il fait passer l'eau chargée à travers des** grilles (Figure II.1) qui retiennent les corps flottants et gros déchets [30].



Figure II.1.Dégrilleur des rejets industriels

b) Stockage et homogénéisation : Au moyen des pompes de soulèvement, les **eaux sont envoyées vers un réservoir d'une** capacité de stockage de 2400 m^3(Figure II.2) et

un autre de secours d'une capacité de 600m^3. L'homogénéisation est effectuée par barbotage d'air à l'intérieur [31].



Figure II.2.Bac de stockage et d'homogénéisation « capacité de 2400 m^3 »

II.7.3.2.Traitement secondaire « physico-chimique »

Un traitement physico-chimique peut être défini comme étant un traitement permettant d'éliminer les matières polluantes non épurées [23]. Ce traitement ce fait dans des back conçus pour ce type de traitement (Figure II.3)

a) Coagulation : C'est le phénomène de modification de la couche ionique, obtenue par addition d'agents coagulants, généralement des cations fortement chargés (Sulfate d'alumine)[32].

b) Floculation : C'est le phénomène d'agrégation, favorisé par des réactifs de floculation (polymères poly électrolytes) qui contribuent à la structuration du floc [32].Le grossissement du floc est favorisé par un brassage lent de l'ensemble, afin d'augmenter les chances de rencontre des particules colloïdes déchargées électriquement avec une particule de floc [31].

c) Neutralisation (contrôle du pH) : Elle est toujours nécessaire pour les eaux résiduaires. Elle est réalisée par l'injection de doses appropriées de la chaux dans un bassin muni de deux systèmes d'agitation.



Figure II.3.Back de neutralisation, coagulation, floculation[33].

II.7.3.3.Traitement biologique

Ce type de traitement est appliqué uniquement aux eaux usées dont la pollution est biodégradable tels que les eaux usées domestiques et industrielles.Le principe du procédé consiste à aérer et brasser les eaux polluées contenues dans des bassins biologiques (Figure II.4) afin de permettre aux micro-**organismes d'assimiler la pollution**. Il consiste à provoquer **le développement d'une culture bactérienne dispersé sous forme de flacons «** boues activées » [23].

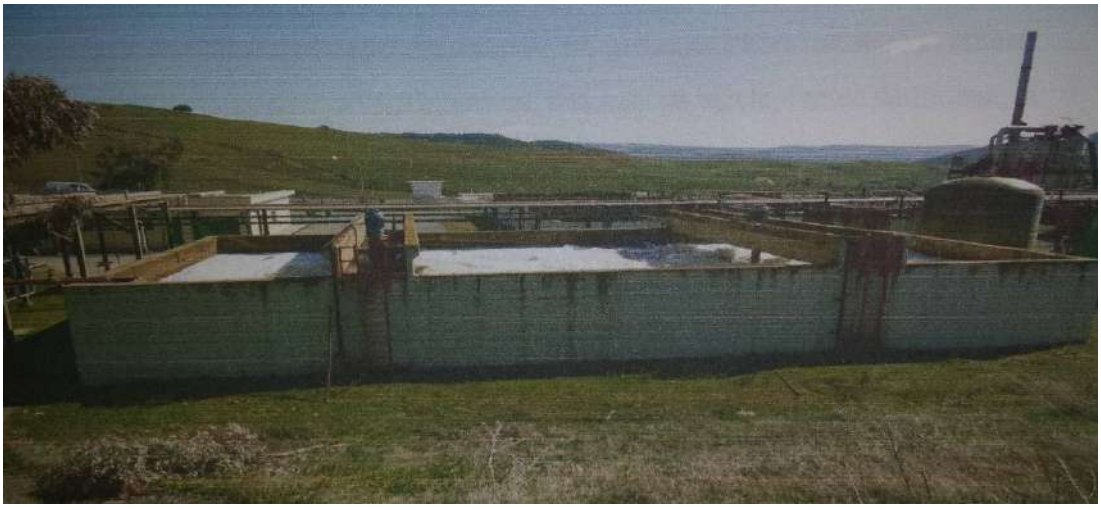


Figure II.4.Basin biologique [33]

Ce procédé à boues activées est réalisé au moyen de deux stades d'aération installés en série.

a) Premier stade : Alimenté par les eaux clarifiées chimiquement, et les conditionsnécessairesà la vie des micro-organismes sont assurées. Ce stade de traitement assure une biodégradation de 60%des substances, puis cette eau passe au décanteur de premier stade (Figure II.5).



Figure II.5.Décanteur du premier stade

b) Deuxième stade : Ce stade est conçu de la même façon que le premier (Figure II.6), sauf que les eaux sanitaires sont réceptionnées à ce niveau [31].



Figure II.6.Décanteur du deuxième stade

II.7.3.4.Traitement des boues

Les boues produites par le traitement physico-chimique et les boues activées sont tous stocké dans l'épaississeur.Après essorage, les boues sont transférées vers l'incinérateur (Figure II.7) à l'aide d'un tapis roulant pour subir une combustion totale avec une production de cendres inertes.Grace à un système de lavage des fumées, l'incinérateur permet de garantir de rejet gazeux de fumer sans odeur nuisible [31].



Figure II.7. L'incinérateur

II.7.3.5. Stade final

A la sortie de la décantation secondaire, les eaux dites épurées, sont envoyées vers le bassin de stérilisation par mesure de sécurité.

Ce stade de stérilisation par addition de NaClO a été prévu avant ce rejet, de façon à éviter toute possible contamination des eaux à l'extérieur [31].

CHAPITR III

Chapitre III

Adsorption

III.1 Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par l'accumulation (concentration), à la surface d'un solide(ou d'un liquide) soumis à une atmosphère gazeuse, d'ions, molécules et particules colloïdales provenant de la phase vapeur et qui modifient les propriétés physiques et chimiques de l'adsorbant [34].Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant. Le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat[35].

La figure III.1 représente un schéma de la formation de couches d'adsorption des particules d'adsorbat sur une surface solide.

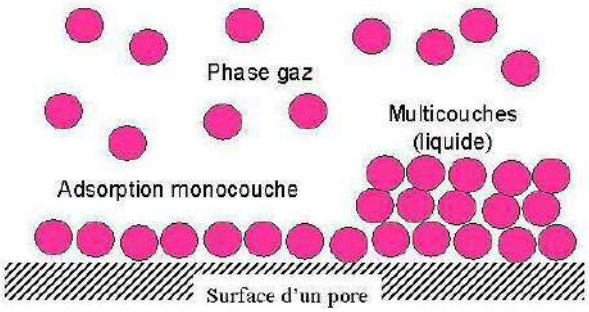


Figure III.1 **Phénomène d'adsorption**

L'adsorption liquide-solide peut être définie donc comme étant les phénomènes de concentration des molécules d'une phase liquide sur la surface du solide [36].

III.2. Explication **du phénomène d'adsorption**

Il existe de nombreux mécanismes d'adsorption par lesquels la surface active des solutés peut être adsorbée sur les substrats solides à partir des solutions aqueuses. Parmi lesquels on peut citer :

- Echanges d'ions ;
- Ponts d'hydrogène ;

- Adsorption par polarisation [37].

Selon les forces intervenant entre les molécules de l'adsorbat et la surface d'adsorption, on distingue, en général, les types d'adsorption suivant :

III.2.1. Physisorption

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals[34]. Elle constitue un processus qui ne requiert que des énergies de l'ordre de quelque Kcal par mole, elle consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et elle est favorisée en conséquence par un abaissement de la température.

Il y a interaction de van der waals (interactions dipolaires ou dispersion, par exemple) entre l'adsorbat et le substrat. Ces interactions sont faibles mais interviennent à longue distance, et l'énergie libérée lorsqu'une molécule est physisorbée est du même ordre de grandeur que l'enthalpie de condensation.

L'énergie nécessaire à l'adsorption peut être absorbés par le réseau sous forme de vibrations et dissipée en provoquant une agitation thermique.En rebondissant, les molécules perdent leur énergie petit à petit et sont finalement adsorbées à la surface suivant un processus dit d'installation. On détermine l'enthalpie de physisorption en mesurant l'élévation de température de l'échantillon, dont on connait la capacité calorifique.Les valeurs se situent souvent autour de 20KJ/mole.

Ces différences d'enthalpie étant trop faible pour provoquer une rupture de liaison, la nature chimique d'une molécule physisorbée n'est pas modifiée, celle-ci peut toutefois être déformée du fait de la présence de la surface [12].

III.2.2. Chimisorption

Dans le cas de la chimisorption, ou adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200KJ/mole.Ce type d'adsorptionintervient dans les mécanismes des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz

adsorbé.La chimisorption est complète quand tous les sites actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat [34].

La distance entre la surface et l'atome d'adsorbat le plus proche est également plus courte pour une chimisorption qu'une physisorption. Une molécule chimisorbée peut se dissocier pour que les électrons des fragments viennent compléter les couches de valence des atomes de surfaces, et l'existence de fragments moléculaires sur la surface, résultant de la chimisorption, est une des raisons de l'activité catalytique des surfaces solides [12].

III.3.**Cinétique de l'adsorption**

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide.

On admit, en général, que le processus dynamique de l'adsorption, tant en phase gazeuse qu'en phase liquide d'ailleurs, peut être divisé en trois étapes [38,39] (Figure III.3) :

1) Le transfert de masse externe, étape qui implique le transfert de l'adsorbant de la phase gazeuse à la surface des particules d'adsorbant. C'est la diffusion d'adsorbat vers la surface de l'adsorbant suivie par adsorption de celui-ci sur la surface de l'adsorbant. Des interactions se produisent entre l'espace activée à la surface même de l'adsorbant ; Il y'aurait ensuite désorption de certaines substances, due aux interactions entre les molécules adsorbées et les molécules de la phase liquide.
2) Le transfert de masse interne, impliquant la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant par diffusion loin de la surface de l'adsorbant. Seul l'étape la plus lente pourra imposer sa vitesse au phénomène total.
3) **L'adsorption** proprement dite.

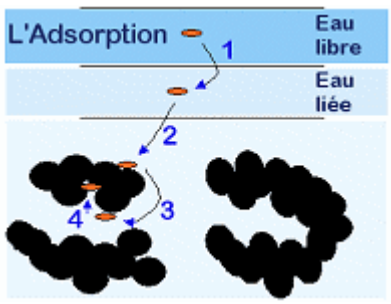


Figure III.2Les étapes de l'adsorption

III.4. **Isothermes d'adsorption**

Le phénomène **d'adsorption est un processus non stationnaire qui s'**arrête au moment où **s'établit un équilibre thermodynamique entre adsorbat et adsorbant. Cet équilibre est** conditionné par la nature des deux phases, la pression partielle (ou concentration) de **l'adsorbat et la température. L'adsorption est réversible, semblable à la condensation dans une** transformation évaporation–condensation.

Etant plus facile (au point de vue expérimental) de se placer dans des conditions isotherme **que dans des conditions isobares, onprésente de préférence les données relatifs à l'adsorption** par une isotherme dite **d'**adsorption [38].

L'isotherme est la variation à une température constante T de la quantité q adsorbée par un solide en fonction de la pression P de la substance à adsorber en phase gazeuse, **l'adsorption** liquide–**solide est accompagnée de dégagement de chaleur, c'est** un phénomène **exothermique caractérisé par la diminution de l'énergie libre** ($\Delta G<0$)

$$\Delta G=-RT\ Ln(C_1/C_S)=\Delta H-T\Delta S\ldots\ldots\ldots(1)$$

Avec :

C_1 :concentration de soluté en solution (mg/l).

C_S : concentration de soluté sur le solide (mg/l) [12].

Pour représenter **l'isotherme d'adsorption il faut appliquer la relation suivante** :

$$= \frac{\qquad}{\qquad} \qquad (\ )$$

Avec :

Q_{ads} : **Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g).**

C_i :la concentration initiale (mg/l)

C_{eq} :La concentration de soluté dans la **phase liquide à l'équilibre (mg/l).**

V :le volume de la solution(l)

m : **la masse de l'ad**sorbant (g)

On distingue six **types d'isotherme d'adsorption** :

- Isotherme de type 1 : C'**est le type de LANGMUIR. La forme** est hyperbolique et la courbe m = f (p/p_o) approche asymptotiquement une valeur limite constante. Ce type **d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et en** adsorption chimique

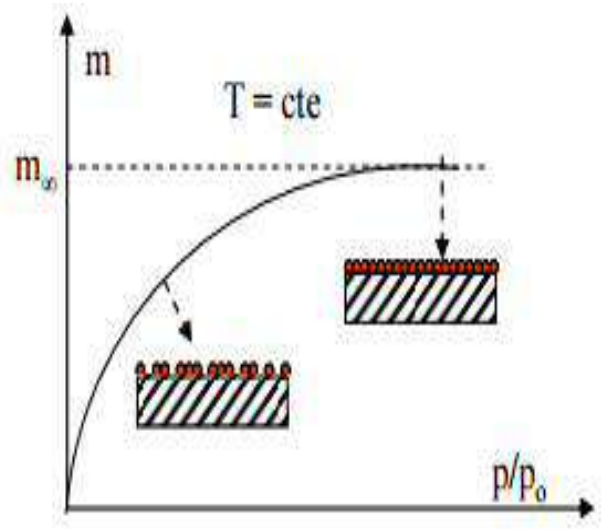


Figure III.3 :**Type 1 d'isotherme d'adsorption**[40]

Avec :

P : représente la pression partielle

p_o : la tension de vapeur du soluté

p/p_o :**l'activité ou** saturation relative du soluté.

m :**est la masse de soluté adsorbe a la pression partielle P par l'unité de massed'adsorbant** frais.

m_∞ : est la masse qui serait adsorbée si toute la surface était complètement recouverte par une couche monomoléculaire de soluté.

- Isotherme de type 2 : C'**est le type appelé sigmoïde. La courbe m = f (P/P_o)** admet une asymptote pourP/P_o = **1. C'est le type le plus fréquent et selon BRUNAUER,** EMMET et TELLER (B.E.T.), la première partie de la courbe correspond à une adsorption monomoléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire **d'épaisseur** indéfinie(Figure III.4)[40].

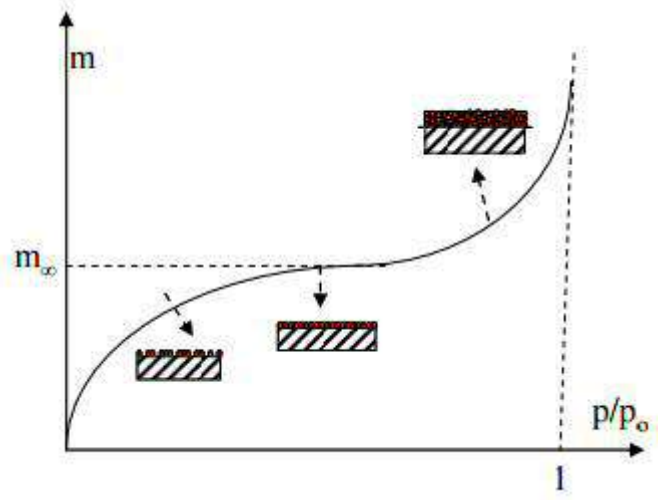


Figure III.4 :Type 2 **d'isotherme d'adsorption** [40]

- Isotherme de type 3 : La concavité des courbes (Figure III.5) de ce type est tournée **vers l'axe des ordonnées (masse). La quantité de gaz adsorbée croît sans limite jusqu'à** ce que P/P_o tende vers 1. Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la **surface de l'adsorbant. La chaleur d'adsorption correspondant à ce type d'isotherme est inférieure à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat.**

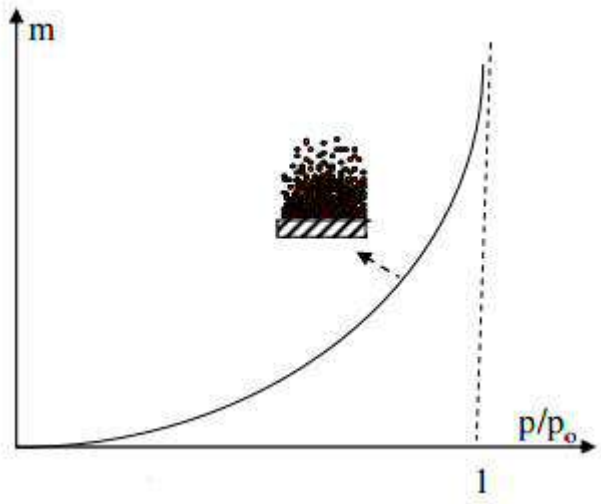


Figure III.5 :Type 3**d'isotherme d'adsorption**[40]

- Isotherme de type 4 : Les isothermes de ce type (Figure III.6) sont semblables à celles de type 2 mais la quantité adsorbée de gaz atteint une valeur finie pour $P/P_o = 1$. Dans ce cas, il y a un phénomène de condensation capillaire, le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarités.

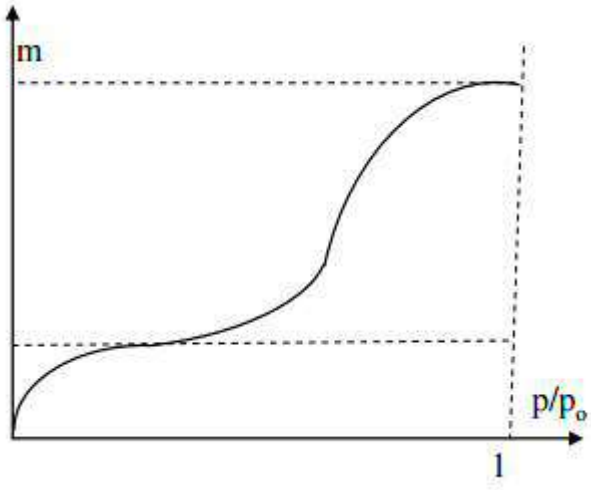


Figure III.6 :Type 4**d'isotherme d'adsorption** [40]

Isotherme de type 5 : Les isothermes de ce type (Figure III.7) ressemblent à celles du type 3 pour les valeurs les plus faibles de P/P_o. Pour des valeurs plus élevées de la saturation relative, il y a une ressemblance avec les isothermes du type 4. Il y a condensation capillaire et **adsorption en couche d'épaisseur finie**[40].

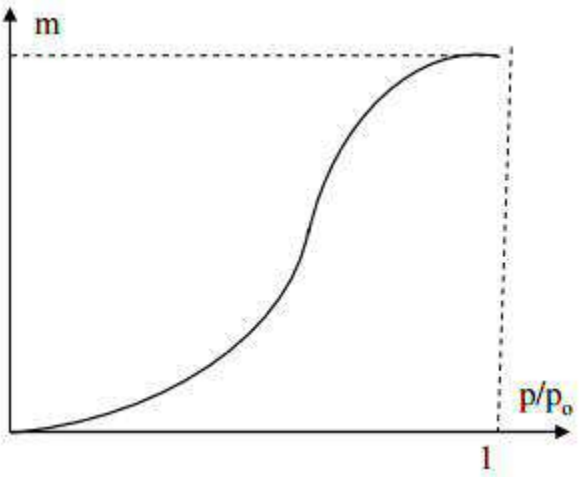


Figure III.7 :Type 5**d'isotherme d'adsorption** [40]

- Isotherme de type 6 : Il est de plusieurs couches correspondant à des différentes marches qui se succèdent(Figure III.8) [12].

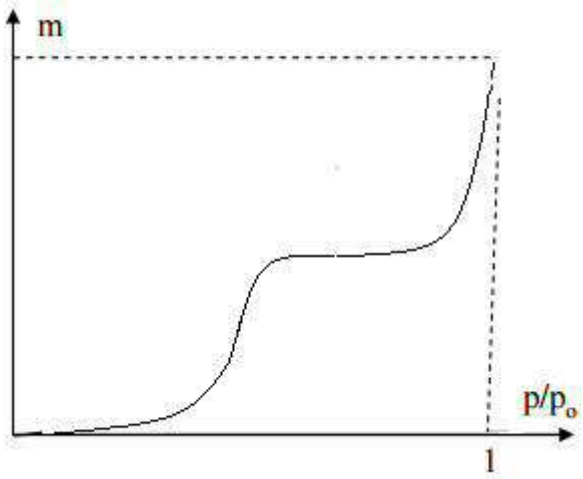


Figure III.8 Type 6 d'isotherme[12]

III .5.Paramètres influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de :

a) **L'adsorbant**
- La surface spécifique ;
- La granulométrie ;
- Fonctions de surface ;
- La porosité ;

b) L**'adsorbat**
- La concentration dans la solution ;
- La solubilité ;
- La taille ;
- Fonctions chimiques présentes ;
- Compétition entre les différentes molécules……etc.

c) Du milieu
- La force ionique ;
- Le pH « milieu aqueux » ;
- La température ;
- L'agitation ;

Les caractéristiques hydrodynamiques…etc[41].

III.6.Modélisation (Equations **de l'adsorption)**

De nombreuses théories ont tenté de développer la relation existante entre la quantité adsorbée etla quantité adsorbée à l'équilibre, il existe diverses équations pour décrire les isothermes d'adsorption. Les plus utilisées sont les suivantes :

III. 6.1. Modèle de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918. Le modèle repose sur trois hypothèses :

- L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche ;
- Tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées [38, 42].

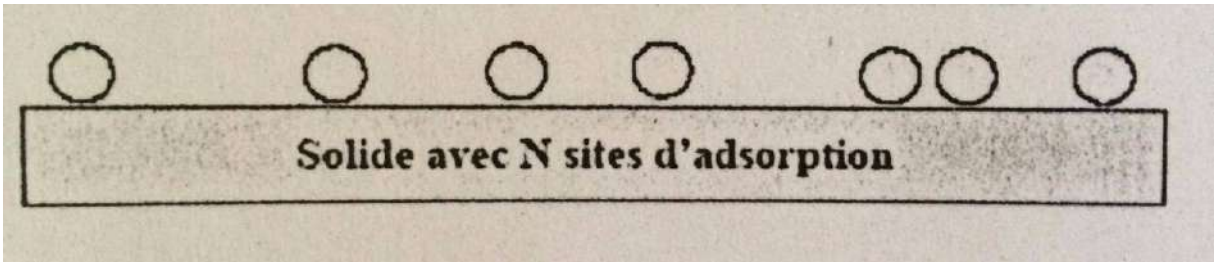


Figure III.9**Modèle d'adsorption en monocouche**

Le modèle de Langmuir est donné par l'équationsuivante :

$$= \frac{\qquad}{+} \qquad ( )$$

Avec :

Q_{ads} : **Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g).**

$K_L$et b:K_L et b sont les paramètres de Langmuir

C_{eq} :**La concentration de soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).**

La **linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime** (Q_{max}). Cette linéarisation est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\qquad}{} = \frac{}{} + \frac{}{} \qquad ( )$$

On aura :

$$= \frac{}{}$$

Avec :

Q_{max}: la quantité à adsorbé par 1g **d'ad**sorbant. Capaci**té maximale d'adsorption (mg/g)**

III. 6.2. Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich est strictement empirique et sans base théorique où la quantité adsorbée est une loi puissance de la pression pour les gaz et de la concentration pour les liquides [43, 44]. Elle est la plus générale, comme elle décrit convenablement les données **expérimentales, et elle n'a pas pu être établie théoriquement d'une manière rigoureuse** [38].

Le modèle de Freundlich est donné par la relation suivante :

$$= \quad ^{-} \quad ( )$$

La linéarisation de cette **équation s'écrit sous la forme** :

$$= \quad + - \quad ( )$$

Tel que :

P et n : sont des constantes relatives au couple adsorbat / adsorbant à une température donnée maintenue constante pendant l'expérience, généralement nprend les valeurs allons de 0,8 à 2 [45].

III.7. Différents **types d'**adsorbants

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par la structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils **sont employés tels quels ou après un traitement d'activation «** chimique ou thermique » ayant **pour but d'augmenter la porosité** [46].

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles, furent les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du XIX^{e} siècle furent développés les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaitre les gels de silice, puis dans les années 1939–1940, les alumines **activées. En 1945 sont reconnues les propriétés d'adsorpti**on exceptionnelles des zéolithes naturelles, et en 1950 les zéolithes synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants [47].Le tableau III.1 résume les principaux adsorbants.

Tableau III.1 **Les principaux types d'adsorbants**[48]

Adsorbant	Usage principaux
–Terre décolorantes naturelles –Terre décolorantes activées	–Décoloration des huiles minérales et végétales, des huiles et graisses animales et des cires
–Magnésie activée	–Traitement des essences, régénération des solvants pour nettoyage à sec
–Noir animal « **carbonisation d'os** »	–Raffinage des sucres
–Charbon actif –Charbon décolorante	–Dé coloration et raffinage des sucres, des huiles et graisses purification des produit alimentaires, récupération des métaux précieux.
–Charbon adsorbants	–Récupération des solvants, dégazolinages,désodirisation, catalyse,purification des gaz et des liquides.
–Charbon médicaux	–Elimination des bactéries et des produits toxiques
–Alumine et bauxite activée	**–Déshydratation de l'air catalyse**
–Gel de silice –Tamis moléculaire	**–Déshydratation et purification de l'air et des gaz**
–Echangeurs d'ions	–Traitement des eaux, opération des concentrations

III.8.Applications

Les principales **utilisations de l'adsorption sont** :

- Séparation gazeuses : **cette opération permet de la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des** solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.
- Séparation liquides : **cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité et d'essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des** produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre.
- Traitement des eaux issues des différentes industries (agroalimentaires, textiles,...etc.)[49].

CHAPITR IV

Chapitre IV
Partie expérimentale

Dans ce présent chapitre, relatif à la partie expérimentale, nous nous sommes intéressés à la réalisation des expériences relatives à la **possibilité d'utilisation de luffa cylindrica,** présentées sous différentes structures, pour le traitement des effluents liquides.

Ce travail expérimental comporte trois parties essentielles :

- La première partie regroupe le traitement préliminaire ainsi que la préparation des différentes structures envisagées. Elle se résume dans les étapes suivantes :

–**Lavage de l'**éponge fibreuse.
–Cuisson par NaOH (traitement chimique)
–Fabrication du papier (non tissé)

- La deuxième partie concernele traitement des effluents liquides industriels(cas de **l'Unité Antibiotical** SAIDAL, Médéa**) à l'aide de la biomasse végétale (Luffa** cylindrica).
- Et enfin la dernière partie est consacrée **à l'étude de la biosorption des espèces** métalliques à partir des solutions par luffa cylindrica.

IV.1. Matériels et produits utilisés

Pour réaliser ce travail nous avons utilisé le matériel et les produits suivants :

Ce travail a été réalisé au niveau des laboratoires suivants : laboratoire **d'analyse** physico– chimique du Hall de technologie (Université de Médéa), laboratoire de recherche Matériaux et Environnement (Université de Médéa) et laboratoire**d'analyse physico–** chimique(Unité Antibiotical SAIDAL, Médéa) ;en utilisant lematériel et les produits qui sont résumés dans le Tableau(III.1).

Tableau IV.1 : Matériels et produits utilisés

Matériel	Produit
Spectrophotomètre UV–visible(Model Cintra Double Beam, Australie). Spectrophotomètre FTIR(BRUKER Optik GMBH Tensor II, Allemagne). DBO–mètre. DCO–mètre. pH–mètre. Turbidimètre. Conductimètre. Etuve. Agitateur magnétique et plaque chauffante. Thermomètre. Balance analytique. Différents types de verrerie. Papier pH.	NaOH (Sodiume hydroxide en pastilles) $CuSo_45H_2O$(Sulfate de cuivre 5 fois hydraté) NH_3 33% (Ammoniaque) **L'eau distillée.** **L'effluent industriel de (SAIDAL)**

IV.2.Caractérisation physicochimique

Avant **d'entamerl'étude expérimentale proprement dite, on va** commencer par la caractérisation du matériau de base (Luffa Cylindrica) qui sera utilisé pour le traitement des effluents liquides. La spectrophotométrie infrarouge est idéale pour la caractérisation **structurale du fait qu'elle nous renseigne sur les** groupements fonctionnels présents dans le matériau.

IV.2.1. La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse qui vise la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, permettant la reconnaissance des fonctions chimiques présentes dans le matériau[50]. **C'est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques. La spectrométrie IR est une** méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes[51].

IV.2.2. Instrumentation

Le spectrophotomètre utilisé est un appareil à transformée de Fourier (FT-IR).

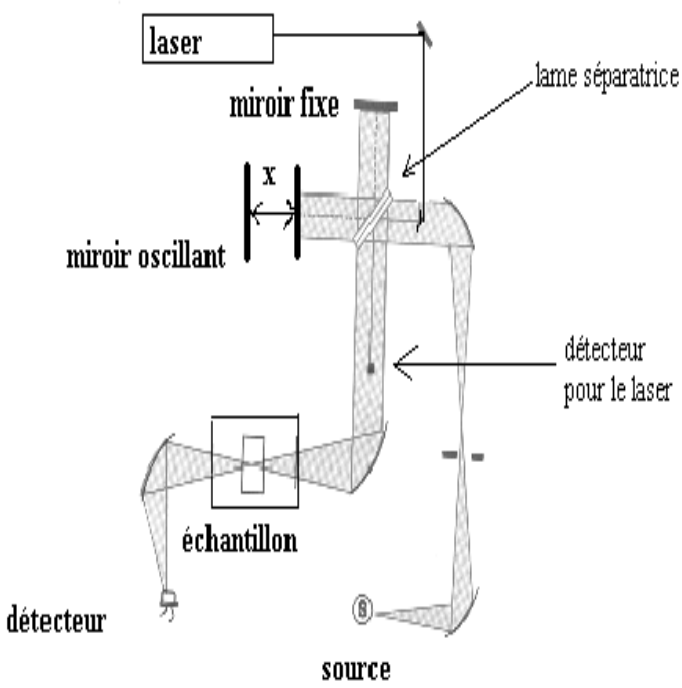


Figure IV.1 Spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR)

La radiation de la source est divisée en deux faisceaux par un séparateur de faisceaux.Un des faisceaux parcourt un chemin optique fixe, l'autre un chemin optique de longueur variable à cause d'un miroir mobile, avant d'être recombinés, de traverser l'échantillon et de frapper le détecteur (Figure IV.1).Quand la différence de chemin optique entre les faisceaux correspond à un multiple entier de la longueur d'onde d'une bande, on obtient une interférence constructive. Une interférence négative est obtenue lorsque la différence correspond à un multiple entier impair du quart de la longueur d'onde.L'ensemble des interférences positives et négatives produit un interférogramme. Celui-ci contient toutes les informations requises pour produire un spectre suite à une opération mathématique appelée transformée de Fourier [50].

Les spectromètres infrarouges représentent, en fonction de la longueur d'onde, le rapport en chaque point des intensités transmises avec ou sans échantillon. Ce rapport, appelé transmittance T, peut être remplacé par son pourcentage (%T) ou par l'absorbance A = log (1/T). Enfin, dans le domaine du moyen infrarouge, il est très fréquent d'exprimer les longueurs d'onde sous forme de nombre d'onde (en cm^{-1}) [52].

IV.2.3.Analyse de luffa cylindrica par spectrophotométrie FTIR

Le spectre **d'absorption infrarouge** est réalisé sur le papier de Luffa,et est enregistré **à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier dans la gamme de nombres d'onde comprise entre** 460 et 4000 cm^{-1}. Cette expériencea été réalisée au laboratoire de recherche Matériaux et Environnement (Université de Médéa).

IV.2.4. Résultats et discussions

Les résultats d'enregistrement du spectre infrarouge appliqué à l'échantillon de Luffa Cylindrica sont donnés par la figure IV.2 ci–dessous.Le spectre obtenu présente les pics caractéristiquesdes groupements fonctionnels de la cellulose ce qui indique que luffa cylindrica est une matière essentiellement de nature cellulosique.

L'attribution des principaux pics est comme suit:

- Une bande large à 3300 cm^{-1} due à l'élongation de la liaison O–H des groupements hydroxyles.
- Un pic à environ 2900 cm^{-1} due à l'élongation de la liaison C–H.
- Un pic faible à environ 1650 cm^{-1} qui indique la présence des liaisons H–O–H (eau adsorbée).
- Les pics autour de 1400 cm^{-1}sont attribués à la déformation de la liaison C–O des groupements alcool primaire (–CH2–OH)
- **Une bande d'élongation forte à 1056** cm^{-1}due à la présence des liaisons C–O–C du cycle pyranose.

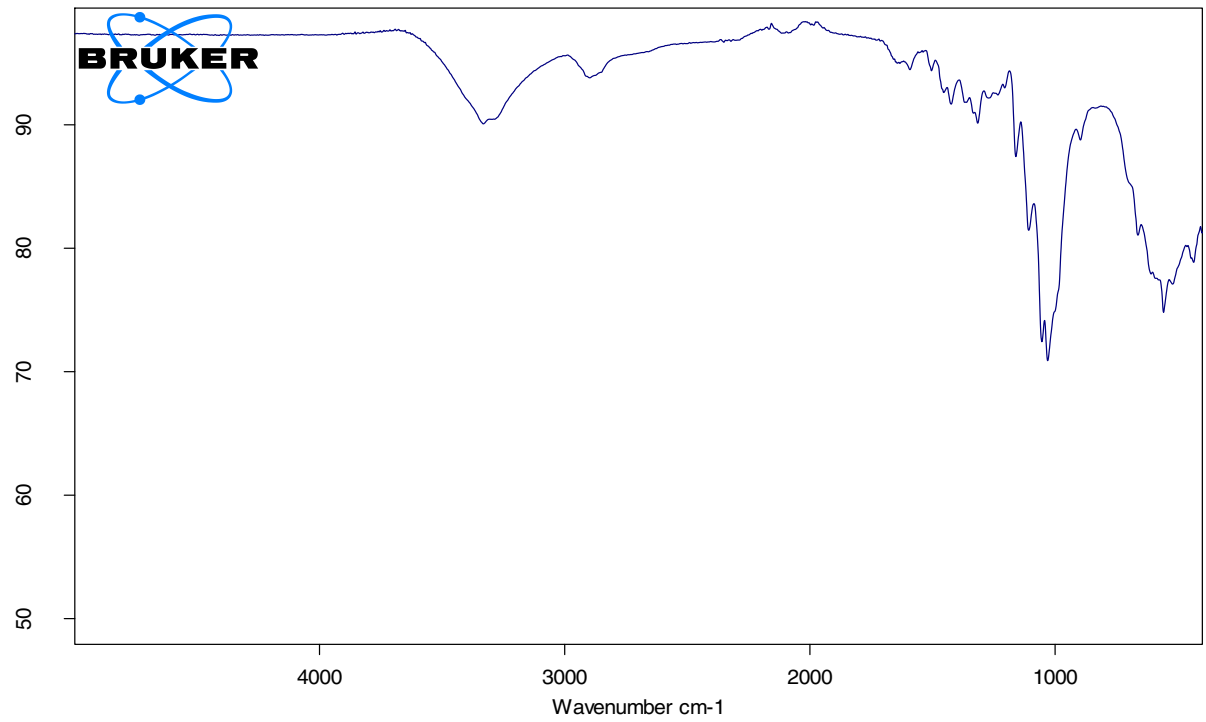


Figure IV.2 :Spectre FTIR des fibres de luffa cylindrica(FLC)

IV.3. Préparation des échantillons

Pour que l'éponge fibreuse soit prête à l'utilisation, elle doit passer par quelques traitements préliminaires.

IV.3.1.Lavage

L'objectif voulu du lavage et d'éliminer tous le débris végétaux et autres impuretés (reste de terre….) qui peuvent modifier les propriétés relatives à l'adsorption. Pour en aboutir, nous avons suivi les étapes suivantes :

- Découper longitudinalement l'éponge fibreuse et éliminer les toiles radiales.
- Laver avec l'eau distillée à 80°C pendant 2h.
- Répéter l'opération jusqu'à l'élimination de toutes les impuretés.
- Laver avec l'eau distillée et $1^0/_{00}$ d'un tensioactif à 80°C et répéter l'opération une 2^{eme} fois.
- Laver a l'eau distillée, sécher a l'étuve à 40°C pendant 3 à 4 h [12].

IV.3.2. Préparation des carrés bruts

Après le lavage, les morceaux de l'éponge fibreuse sont découpés en petits carrés de (1.5×1.5) cm^2 dont le poids est avoisinant de 100 mg. La figure IV.3 montre les carrés obtenus.



Figure IV.3 :Les carrés bruts de Luffa Cylindrica

IV.3.3.Traitement chimique

Le but principal de ce procédé est de dissoudre et extraire la lignine de la paroi des fibres et de produire ainsi des fibres parfaitement individualisées sans dommage mécanique. Pour cela, nous avons utilisé le procédé à la soude. L**'organigramme de la** figure IV.4représente unaperçu sur ce procédé.

La cuisson est faite en trois temps successifs à 90°C en utilisant la plaque chauffante représentée par la figure IV.5. Le résultat obtenu (pulpe de LC) est montré par la figure IV.6 **là où on remarque clairement la défibrillation de l'éponge de L**C.

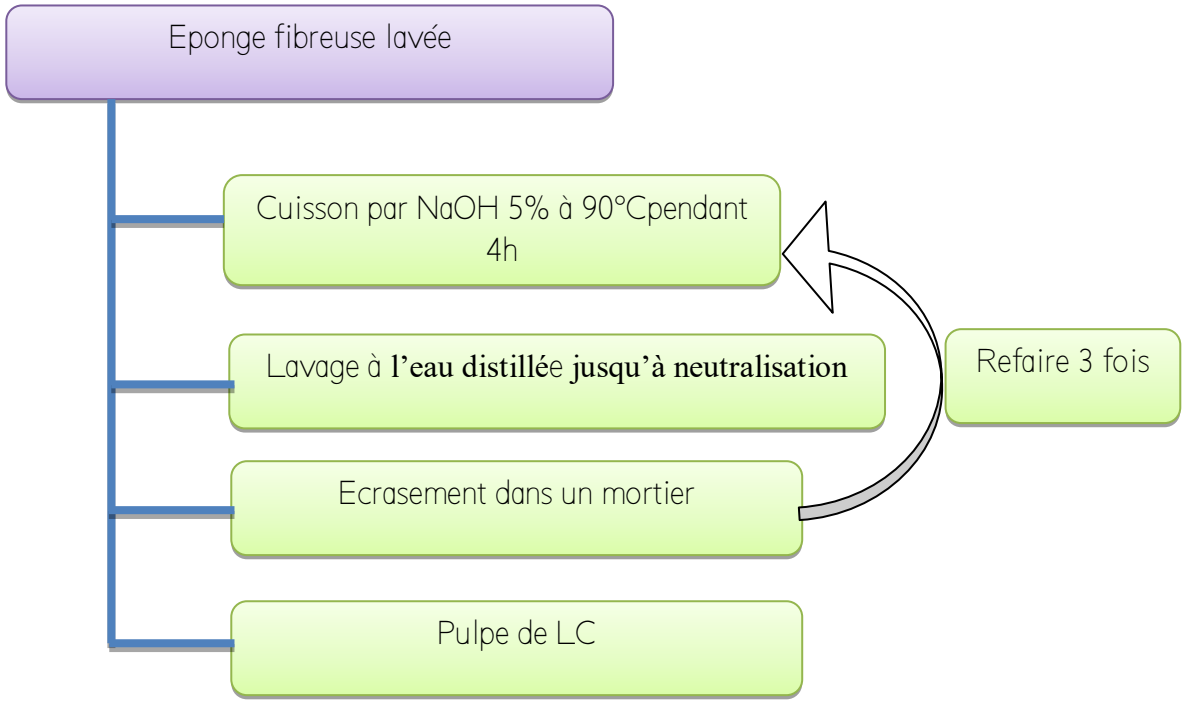


Figure IV.4. : Procédé de défibrillation de **l'éponge**



Figure IV.5 :Traitement chimique de LC



Figure IV.6 :Pulpe de FLC

IV.3.4. Préparation du papier (non-tissé)

Vu le **manque d'appareillage au niveau de notre laboratoire**,nous avons procédé àla fabrication manuelle du non tissé. Une fois la pulpe des FLC est prête, nous avons bien **dispersé les fibres dans l'eau distillée, les étalé sur une grille qui est ensuite secouée légèrement. Le contenue de la grille est ensuite égouttée, pressé et enfin séché a l'air ambiant.** La figure (IV.7) représente les étapes de la fabrication manuelle. On remarque que les fibres sont déposées aléatoirement et sont adhérées les unes aux autres.

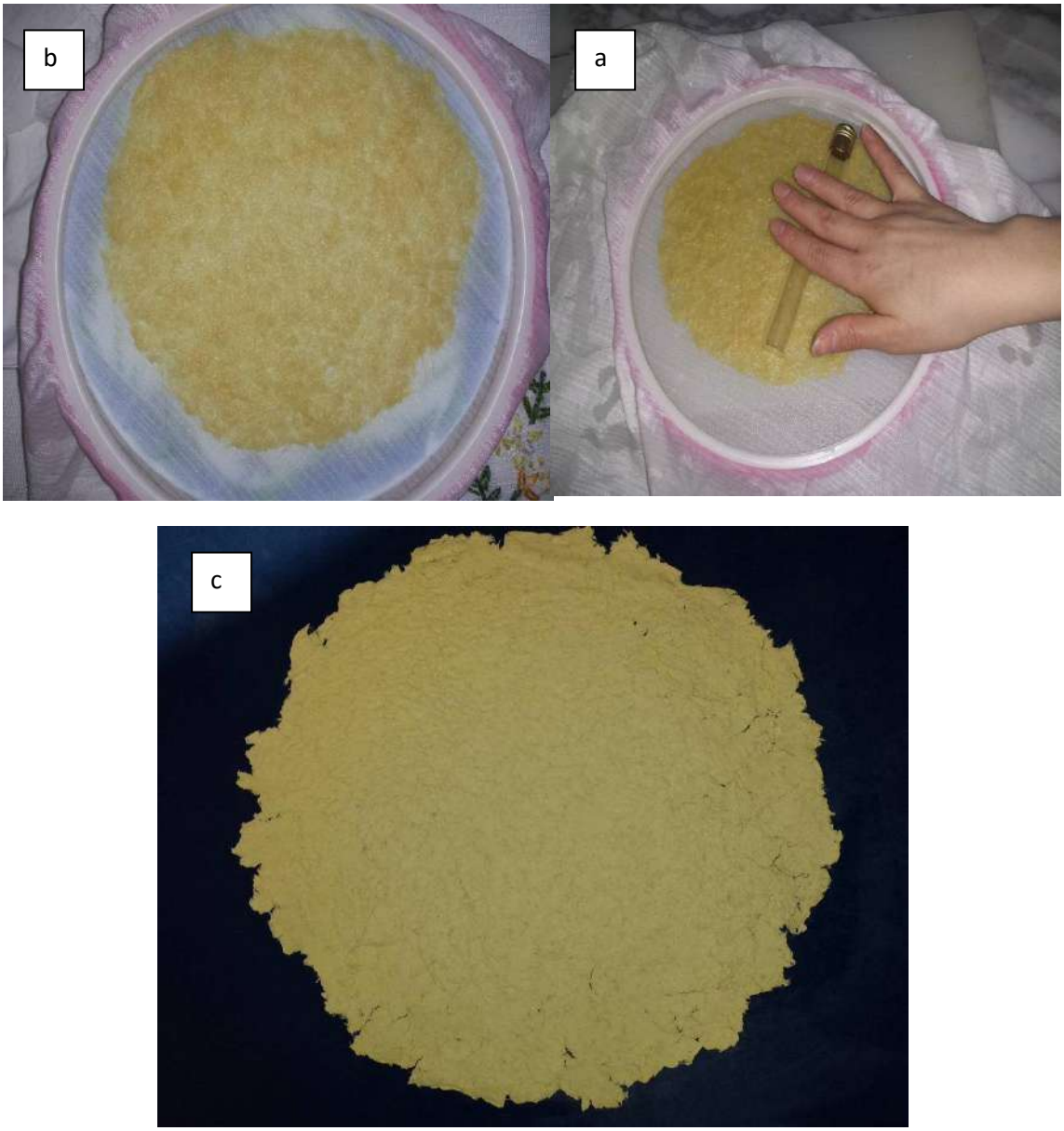


Figure. IV.7 :Procédé de fabrication manuelle du papier

a) Etalement des FLC sur la grille et pressage. b) Egouttage.

c)Papier fini

Après la préparation du papier, nous avons procédé à son enrobage par une solution de chitosane en vue **de l'utiliser pour la biosorption des métaux lourds. Pour ce faire, nous avons** suivi les étapes suivantes :

- Découpage du papier en petit morceaux carré de (1×1 cm) dont la masse est **d'**enivrant 30 mg
- Imprégnation des carrés dans une solution chitosane pendant 5mn.
- Egouttage puis séchage des carrés **dans l'étuve à 50 °C.**

- Immersion des carrés dans NaOH pendant 3h.
- Lavage à **l'eau distillée jusqu'à neutralisation puis** séchage.

Les carrés obtenus sont montrés par la figure IV.8.



Figure IV.8 : Les carrés de papier après immersion dans chitosane

IV.4.**Traitement des effluents liquides industrielsà l'aide de la biomasse** végétale (Luffa cylindrica).

A la matinée du15 mars 2016 (9 heures et 30 minutes) et au niveau de la STEP **de l'Unité** Antibiotical (SAIDAL) de Médéa nous avons fait des prélèvements des effluents industriels, à **l'entrée et à la sortie de la station, dans des flacons en verre**. Les flacons ont été ensuite bouchés et transportés vers laboratoire **d'analyse** physico-chimique de SAIDAL.

Les analyses qui ont était faite au niveau de laboratoire sont les suivants :

- Le pH
- La conductivité
- La turbidité
- La $D.B.O_5$

IV.4.1.Mesures du pH

IV.4.1.1. Mode opératoire

- Dans deux béchers de 50ml, on a mis 25 ml de chaque **échantillon, l'un** pour **l'effluent de l'entrée et l'autre** pour celui de sortie.
- **A l'aide d'un pH**–mètre on a mesuré la valeur initiale de chacun des deux échantillons en utilisant le pH–mètre montré par la figure IV.9 au niveau du laboratoire **d'analyse physico**–chimique de SAIDAL.
- **On a imprégné un carré brut de masse d'environ 100 mg dans chaque échantillon**
- Après une heure, on a commencé la mesure du pH à des intervalles de temps réguliers.

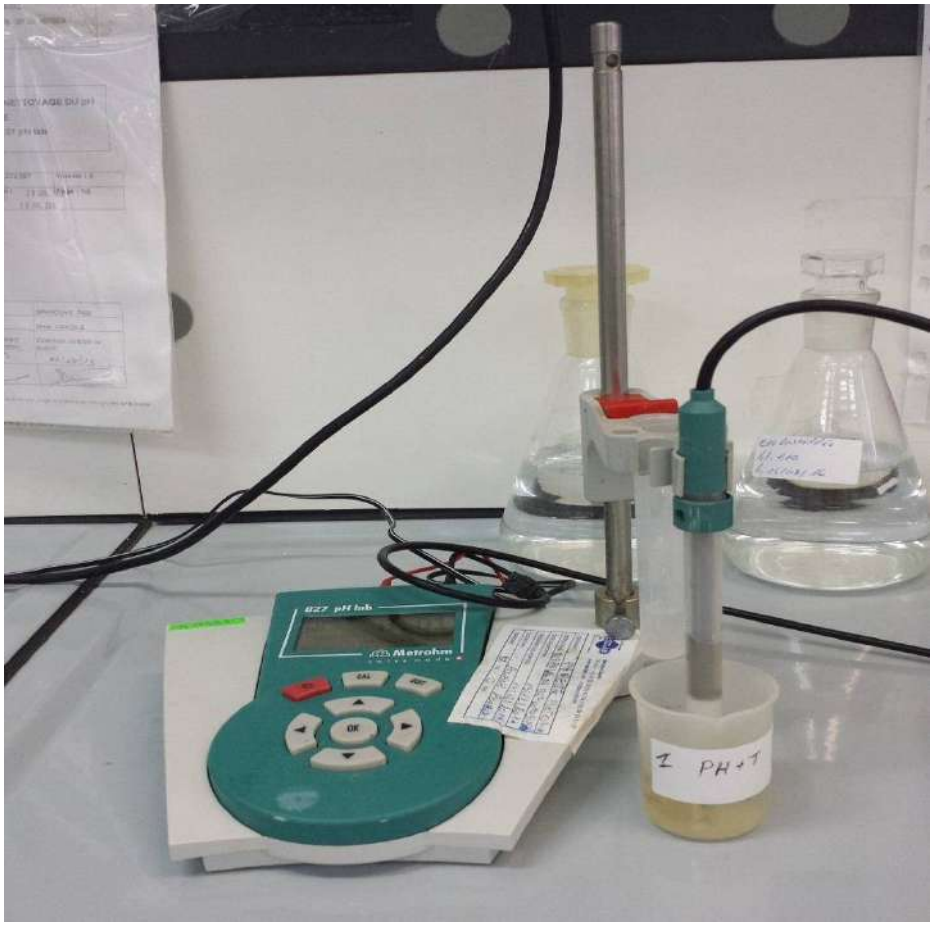


Figure IV.9: Mesure du pH à **l'aide d'un** pH–mètre

IV.4.1.2. Résultats et discussion

Les résultats obtenus figurent dans les tableaux IV.2 et IV.3et **l'illustration graphique et** donnée par les figures IV.10 et IV.11.

Tableau IV.2 :Variation du pH **de l'effluent d'entrée**

Temps (mn)	0	60	70	80	90	150	180
pHde **l'effluent d'entrée**	8.2	8.08	7.85	7.6	7.57	7.5	7.49

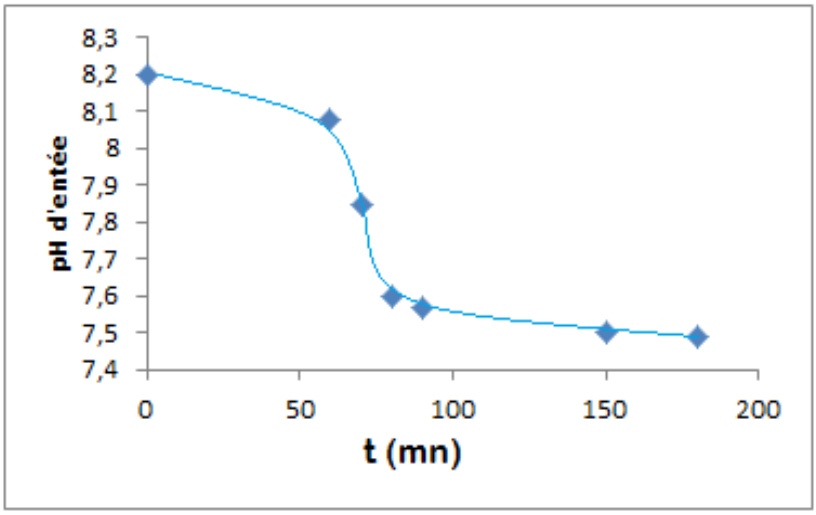


Figure IV.10 :Variation du pH de l'**effluent d'entrée** en fonction du temps

Tableau IV.3 :Variation du pH **de l'effluent de sortie**

Temps (mn)	0	60	70	80	90	150	180
pH de **l'effluent de** sortie	7.87	7.79	7.76	7.62	7.58	7.55	7.5

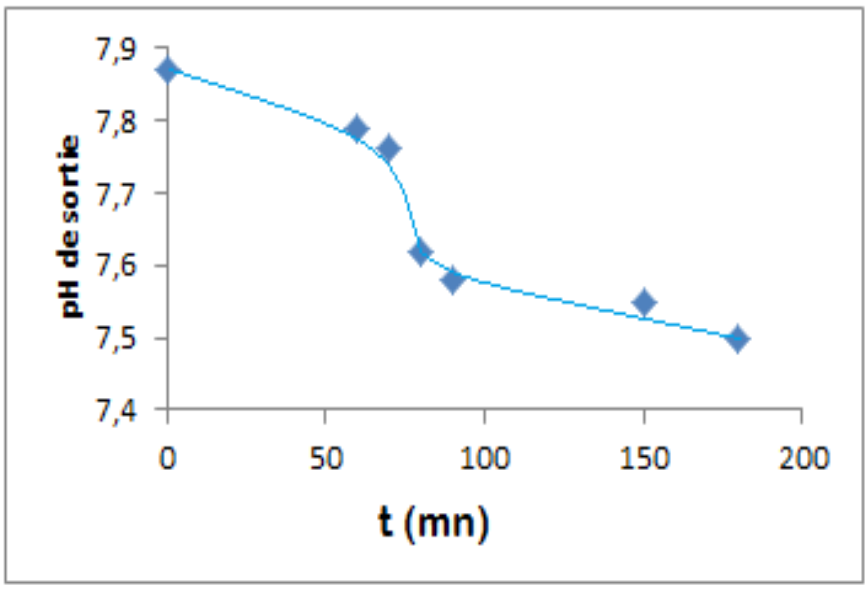


Figure IV.11 :Variation du pH de l'**effluent de sortie** en fonction du temps

D'après l'allure des courbes on remarque une nette régression du pH, puis le pH devient presque constant et voisin de la neutralité.Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs limites de rejet [27]. Alorsla Luffa brute nous a donné un bon résultat concernant la diminution du pH. Les valeurs trouvées après 180 mn (pH = 7,5) sont nettement inférieur à la **valeur du pH initial de l'effluent de sortie (pH = 7,87).** Ceci peut être dû **à l'adsorption des substances de nature basiques responsables à l'alcalinité de l'effluent**.

IV.4.2. Mesures de la turbidité

IV.4.2.1. Mode opératoire

Concernant la turbidité on a suivi le même mode opératoire que celui du pH en utilisant un turbidimètre montré par la figure IV.12.La turbidité des deux échantillons a été mesurée à des intervalles de temps réguliers au niveau du laboratoire **d'analyse physico**-chimique de SAIDAL.



Figure IV.12 :**Mesure de la turbidité à l'aide d'un turbidimètre**

IV.4.2.2. Résultats et discussion

Les résultats obtenus figurent dans letableau IV.4 et l'illustration graphique et donnée par lafigure IV.13.

Tableau IV.4 :Variation de la turbidité de l'effluent de l'entrée

Temps (mn)	0	60	70	80	90	120	150	180
Turbidité(NTU)	16.48	14.51	14.76	14.66	14.36	14.4	14.37	14.42

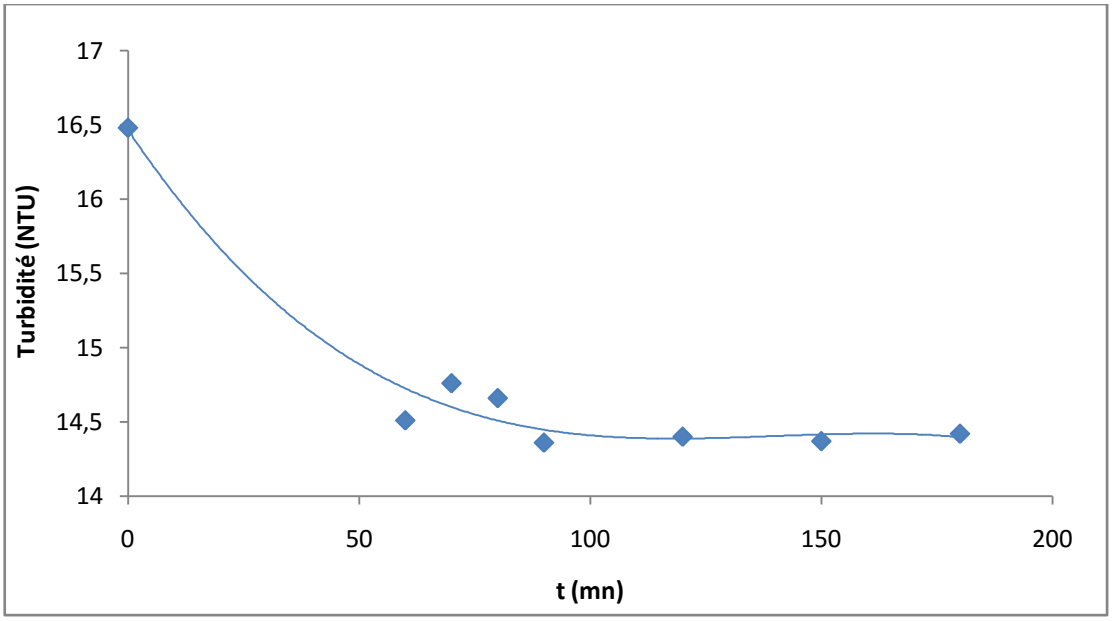


Figure IV.13 :Variation de la turbidité de l'effluent d'entrée en fonction du temps

D'après l'allure de la courbe de la figure IV.13, on remarque une nette régression de turbidité durant la première heure de contact avec la luffa cylindrica, puis devient presque constante après deux heures.Dans ce cas, on a pu tirer un modèle de variation qui est donné par l'équation suivante:

é = + . . + .

Avec un coefficient de corrélation de : =0.9707

Alorsla Luffa brute nous a donné un bon résultat par adsorption et élimination des substances responsables du trouble de l'effluent.

IV.4.3. Mesures de la conductivité

IV.4.3.1. Mode opératoire

Cette analyse a étais faite au niveau **du laboratoire d'analyse physico**–chimique du hall technologique (Université de Médéa).

En suivant le même mode opératoire décrit pour la mesure du pH et à **l'aide d'un** conductimètre (Figure IV14), on a mesuré la conductivité **de l'effluent** en fonction du temps.



Figure IV.14 :**Mesure de la conductivité à l'aide d'un conductimètre**

IV.4.3.2. Résultats et discussion

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau IV.5 **et l'illustration graphique et donnée par** lafigure IV.15.

Tableau IV.5 :Variation **de conductivité de l'effluent de sortie**

Temps (mn)	0	60	70	80	90	150	180
Conductivité (ms)	1.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4

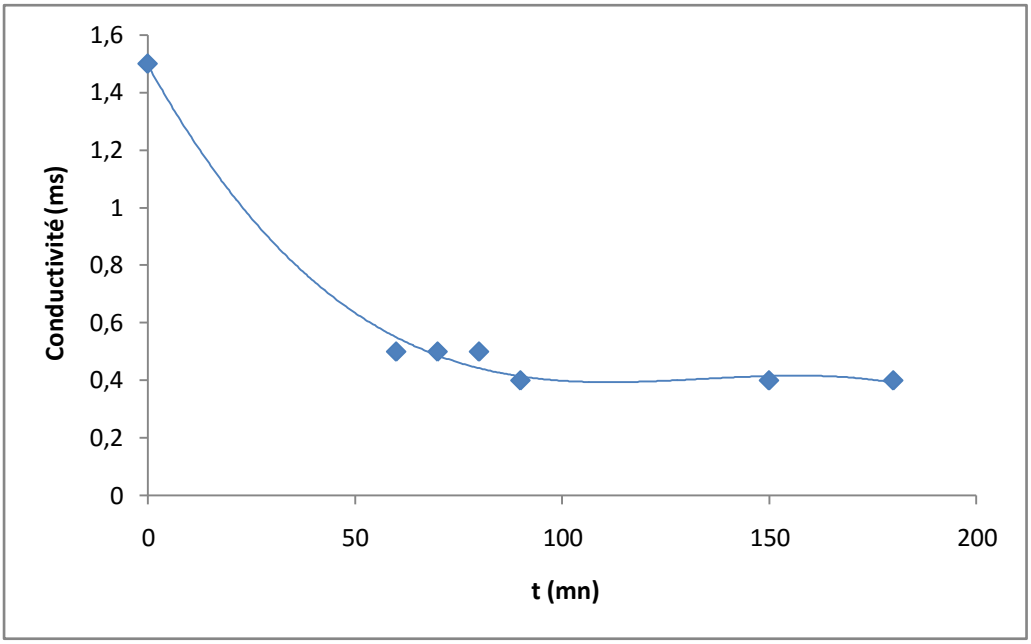


Figure IV.15 :Variation de la conductivité de l'**effluent d**e sortie en fonction du temps

D'après l'allure de la courbede la figure IV.15, on remarque une nette diminution de conductivité durant la première heure, puis elle est devenue presque constante.La variation de la conductivité en fonction du temps de contact avec le carré de luffa cylindrica brut est **donnée par l'équation** suivante :

é = + . . + .

Avec un coefficient de corrélation de : =0.9932

On peut conclure quela Luffa brute a diminué considérablement la conductivité suite à une adsorption des ions provenant des sels minéraux qui sont responsables de la conduction du courant électrique.

IV.4.4. Mesures de la D.B.O_5

IV.4.4.1. Mode opératoire

a) Préparations des échantillons

Dans un bécher de 100 ml on a mis 100 ml d'effluent prélevé à la sortie de la STEP et 4 carrés de Luffa brut dont le poids de chacun est environ 100 mg pour garder le même rapport (masse de biosorbant/volume de l'échantillon) que les tests précédents (pH, turbidité et conductivité). Après une heure d'imprégnation, on a retiré les carrés puis on a utilisé la solution résultante comme échantillon traité pour la mesure de la D.B.O.

Deux autres échantillons d'effluents prélevés à l'entrée et à la sortie de la STEP ont été utilisés pour faire une comparaison avec l'échantillon traité par la luffa cylindrica.

b) Mise en marche du D.B.O-mètre

- Ouvrir l'enceinte réfrigérée.
- Vérifier si le fil de courant est branché sur la prise correspondante.
- Brancher l'instrument sur le secteur.
- Appuyer sur la touche (1) qui se trouve au dos de l'enceinte.

c) Mesure de la D.B.O

- Rincer le flacon de D.B.O plusieurs fois avec l'échantillon à analyser.
- Introduire dans le flacon une prise d'essai après avoir mesurer exactement le volume d'échantillon à analyser.
- Introduire le barreau aimanté dans le flacon.
- Insérer le godet en caoutchoue dans le goulot du flacon.
- Mettre deux pastilles de soude dans le godet en caoutchoue à l'aide d'une pince.
- Visser l'oxiTop directement sur le flacon d'une manière étanche(Figure IV.16).
- Lancer la mesure en appuyant simultanément et pendant deux secondes sur la touche M et S jusqu'à ce que l'afficheur indique 00.
- Maintenir le flacon de mesure avec l'oxiTop à 20 °C pendant cinq jours.

Remarque : Les échantillons ont été agités **en continu pendant cinq jours, et l'oxiTop a** mémorisé automatiquement une valeur toutes les 24 heures sur 05 jours. Pour connaitre la valeur courante, on a appuyé sur la touche M.Et comme ça, on a pu lire les valeurs mémorisées après cinq (05) jours.



Figure IV.16 :D.B.O-mètre contenant les échantillons à analyser

IV.4.4.2. Résultats et discussion

Après cinq jours, la valeur affichée était 0.1 pour chaque échantillon. La conversion de la valeur mesurée affichée (digit) en valeur de D.B.O a été faite en utilisant la relation suivante :

$$D.B.O_5 = Digit \times Facteur$$

Le facteur est choisi selon levolu**me de l'échantillon utilisé** à partir du tableau IV.6. Dans notre cas, le facteur prend une valeur de 20 ce qui a donné la valeur de la $D.B.O_5$suivante :

$$D.B.O_5 = 20\ (mg/l)$$

Cette valeur est la même pour les trois échantillons et elle est inférieur à la valeur limite donnée par les normes [27]. **De plus, on remarque que le traitement par la luffa cylindrica n'a** pas amélioré la valeur de la $D.B.O_5$.

Tableau IV.6Tableau des facteurs

Valeur de l'échantillon (volume en ml)	Plage de mesure	Facteur
432	0–40	1
365	0–80	2
250	0–200	5
164	0–400	10
97	0–800	20
43.5	0–2000	50
22.7	0–4000	100

IV.5.Utilisation de luffa cylindrica pour la biosorption des métaux lourds

Parmi les matières, qui représentent un risque potentiel pour la nature, figure les métaux, qui **sont des micropolluants de nature à entrainer des nuisances même lorsqu'ils sont rejetés en** quantités très faibles, car leur toxicité se développe par bioaccumulation.

IV.5.1. Métaux lourds

Les métaux sont des corps simples caractérisés par leur bonne conductivité de la chaleur et de **l'électricité et leur pouvoir de refléter la lumière sans la modifier «** réflexion métallique)[53]. On regroupe généralement sous le nom de métaux lourds, appelés métaux pesants dans certaines publications anciennes, les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisées par une densité élevée supérieure à $5g/cm^3$ [38].

Les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants 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 chaines trophiques [54].

IV.5.2.Biosorption

C'est l'élimination des espèces métalliques ou des métalloïdes, des composés, et particulièrement à partir des solutions par des matériaux biologiques. Elle a été identifiée comme une méthode efficace et potentielle pour réduire la contamination métallique des eaux de surfaces, les eaux souterraines et les effluents industriels.

La biosorption est basée sur la capacité de chélation des métaux par divers matériaux **biologiques, à savoir les algues, les bactéries, les mycètes, les levures…etc.ce processus innovateur d'épuration utilise les biomatériaux qui sont largement ab**ondants dans la nature tel que les algues marines ou les déchets issus des activités industrielles [55].

IV.5.3.Choix du cuivre comme métal lourd polluant

Dans cette partie, on a **étudié la cinétique d'adsorption (**adsorption statique dusystème cuivre / fibres du luffa Cylindrica) en choisissant le cuivre sous forme de sulfate de cuivre $CuSo_45H_2O$ comme exemple de polluant car il est disponible au niveau de notre laboratoire et la spectrophotométrie ultra–violet–visible (UV–Vis)commeméthode de dosage simple est réalisable.

Le sulfate de cuivre est considéré comme polluant car ilprésente les dangers suivant :

- Nocif en cas d'ingestion.
- Irritant pour les yeux et pour la peau.
- Très toxique pour les organismes aquatiques (marins tout particulièrement).
- Le cuivre qui le compose n'est pas biodégradable et peut s'accumuler dans les sols, notamment en pied de pente. L'érosion hydrique ou éolienne des sols peut alors devenir une source significative de transfert de pollution.

Utilisé de manière chronique (annuellement), le sulfate de cuivre peut entraîner des effets néfastes à moyen et long terme pour l'environnement aquatique.Ce produit est donc à manipuler avec attention, en utilisant gants, masque et lunettes de protection à chaque utilisation [56].

IV.5.4.Biosorption du cuivre par luffa cylindrica

IV.5.4.1. Principe du dosage du cuivre par spectrophotométrie UV–Visible

Le cuivre en solution peut être dosé de différentes méthodes, parmi lesquelles on va utiliser le dosage par spectrophotomètre UV–Visible.

Cette méthode de dosage **permet de déterminer l'absorbance d'une substance chimique en solution, c'est-à-dire sa capacité à absorber la lumière qui la traverse.**L'absorbance d'une substance chimique dépend de sa nature et de sa **concentration ainsi que de la longueur d'onde à laquelle on l'étudie**[57].

Les solutions de sels cuivriques possèdent leur propre couleur bleu pâle. Mais à faible concentrations, cette couleur devient de plus en plus pâle et par conséquent devient non mesurable par la spectrophotométrie UV–Visible.On peut provoquer cette coloration en faisant agir NH_4OH **sur l'ion** Cu^{2+}, transformer celui-ci en un complexe $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ dont la couleur est bleu azur.

$$4NH_3+Cu^{2+} \Rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} \textbf{.....(8)}$$

$$= \frac{^{+}\,[\quad]}{^{+}} = \quad . \qquad (\ )$$

Avec :

K_{inst}: constante **d'instabilité du complexe**.

LaK_{inst}du **complexe est faible, donc la réaction de formation du complexe s'achève intégralement.Donc il suffit d'un excès d'ammoniaque pour que l'ion** cuivrique soit totalement transformé en $Cu(NH_3)_4^{2+}$, dans ce cas, la coloration obtenue ne varie pas **lorsqu'on continue à ajouter l'ammoniaque** [38].

IV.5.4.2.**Etablissement de la courbe d'étalonnage**

a) Mode opératoire

- On prépare une solution mère (E) de sulfate de cuivre $CuSO_4$ $5H_2O$ de concentration molaire égale à 2.10^{-2} $mol.l^{-1}$ par dissolution de 4.9938 g de $CuSO_4$ $5H_2O$ de masse molaire M=249.69 $g.mol^{-1}$**dans un litre d'eau distillée. La solution obtenue est de** couleur bleu (Figure IV.17).



Figure IV.17 :Solution mère de sulfate de cuivre

- **On prépare une solution d'ammoniaque à 1 mol.l^{-1} par dilution d'un volume de 63.64 ml d'ammoniaque (NH_3) de pureté 33% avec de l'eau distillée jusqu'à 1 litre.**
- On prépare la gamme étalon dans des fioles de 25 ml selon le tableau IV.7.

Tableau IV.7 :Préparation de la gamme étalon

Fiole	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Solution (E) (ml)	0	2.5	5	7.5	10	12.5	15	17.5	20
Solution **d'ammoniaque** (ml)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Eau distillée	Compléter à 25 ml								0

- **On mesure l'absorbance des** solutions 0 à 8, à une **longueur d'onde de 600 nm (longueur d'onde d'absorbance maximale de la couleur bleu azur du complexe** $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$)en faisant un blanc sur la fiole 0.

b) Résultats et calculs

La gamme d'étalon présente une couleur bleu azur. L'intensité de la couleur croit avec l'augmentation de la concentration des solutions étalons (Figure IV.18).



Figure IV.18 :La gamme étalon

Le tableau IV.8 donne l'absorbance de chaque solution, les concentrations molaires de ces solutions ainsi que la conversion de ces concentrations en mg de Cu^{2+}/l en tenant compte du facteur de dilution.

Tableau IV.8 Absorbance des solutions de la gamme étalon

Echantillon	0	1	2	3	4	5	6	7	8
A	0	0.1862	0.2713	0.349	0.4255	0.536	0.642	0.738	0.867
10^3C (mol.l^{-1})	0	2	4	6	8	10	12	14	16
[Cu^{2+}] (mg.l^{-1})	0	127.092	254.184	381.276	508.368	635.46	762.552	889.644	1016.736

La courbe d'étalonnage (donnant A en fonction de la concentration massique de Cu^{2+}) est représentée par la figure IV.19.

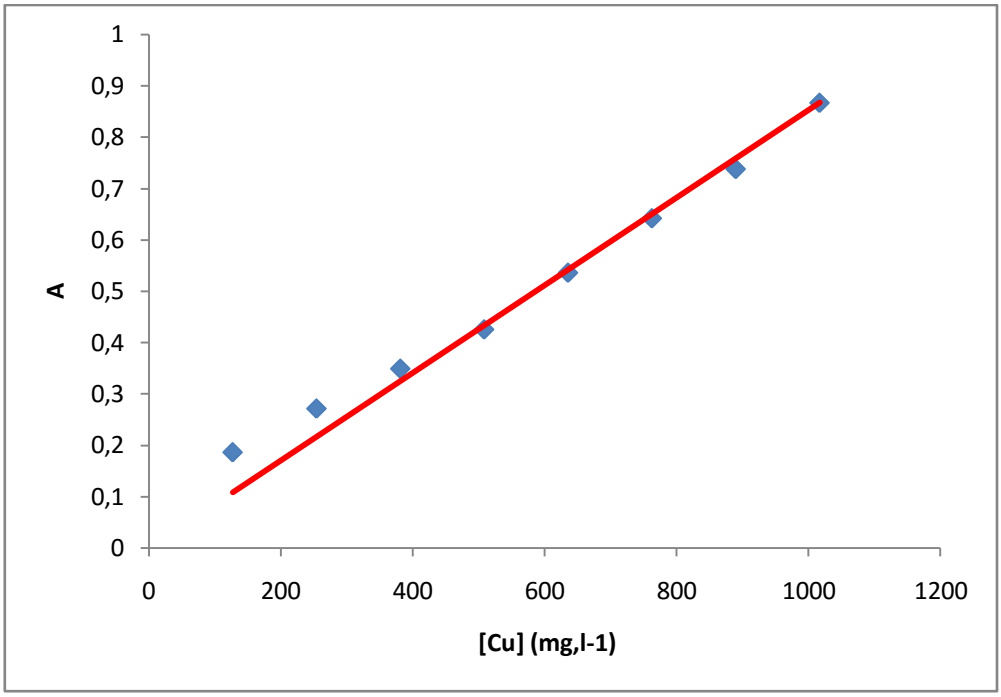


Figure IV.19 :**Courbe d'étalonnage**

La courbe obtenue est une droite qui **passe par l'origine d'équation** :

$$A=a.C_{Cu}.....(10)$$

Avec :

a : pente de cette droite

Par analogie avec la loi de Beer-Lamber :

$$A= \varepsilon . C . l \text{ .....(11)}$$

Avec :

ε:coefficient **d'extinction** ($cm^{-1}.l.mg^{-1}$) ;

C : concentration en Cu^{2+} de la solution ($mg.l^{-1}$) ;

1:épaisseur de la cuvette, l=1 cm

On trouve:

Le **coefficient d'extinction** : $\varepsilon = 9 \times 10^{-4} (cm^{-1}.l.mg^{-1})$

Le coefficient de corrélation linéaire : $R^2= 0.974$

L'équation de la droite : $A=0.0009. C_{Cu}$

La courbe d'étalonnage ainsi obtenue sera utilisé par la suite pour déduire les concentrations des solutions en Cu^{2+} à partir de la mesure de leur absorbances.

IV.5.4.3.Cinétique de la biosorption du cuivre

a) Mode opératoire

- **L'étude de la biosorption du cuivre sur la Luffa Cylindrica, sous forme de carré brut,** papier et fibre traité, a nécessité la préparation des solutions de $CuSO_45H_2O$, de concentration variant de 100 à 1500 $mg.l^{-1}$ de Cu. Pour préparer un litre une solution de concentration désiré, on a pesé les masses indiquées dans le tableau IV.9.

Tableau IV.9 Préparation des solutions

Concentration en Cu (mg/l)	100	200	500	1000	1500
Masse de $CuSO_4$ (mg)	392.91	785.77	1964.56	3929.27	5893.68

- Dans des erlenmeyers ou des béchers, on a mis une masse équivalente à 30 mg de biosorbant utilisé (brut, **papier ou fibre), et 12.5 ml d'une** solution de $CuSO_45H_2O$ (de différentes concentrations 100, 200, 500, 1000 et 1500 $mg.l^{-1}$ de Cu).Puis on a placées ces béchers dans un agitateur secoueur, réglé à la vitesse de 125 tr/min, et une température ambiante.
- Pour chaque échantillon la concentration a été étudiée en fonction du temps. Le temps total pour chaque expérience était 3 h. durant ce temps 10 échantillons (béchers) ont été prélevés aux temps 1, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 90, 120 et 180 minutes.
- Aux temps donnés, **on a mis 4 ml d'ammoniaque 1mol.l^{-1}** dans des fioles jaugées de **20 ml et on a complété le volume jusqu'au trait de jauge avec les différents** prélèvements. Ces préparations ont été dosées par spectrophotométrie UV–Visible **contre le blanc (préparation de 4 ml d'ammoniaque et complétée jusqu'au** trait de **jauge avec de l'eau distillée**).

b) Résultats et discutions

L'analyse par spectrophotométrie UV–Visible**nous a donné l'absorbance (**A) de chaque échantillon, puis on à calculer les concentrations en Cu^{2+} de chaque échantillonen utilisant **l'équation de la courbe d'étalonnage établie précédemment** :

$$A=0.0009\ C_{Cu}$$

$$C_{cu} = \frac{\quad}{.}$$

Tenant compte des dilutions faites lors de la préparation des échantillons pour le dosage, les résultats obtenus figurent dans les graphiques des figures IV.20, IV.21, IV.22, IV.23 et IV.24.

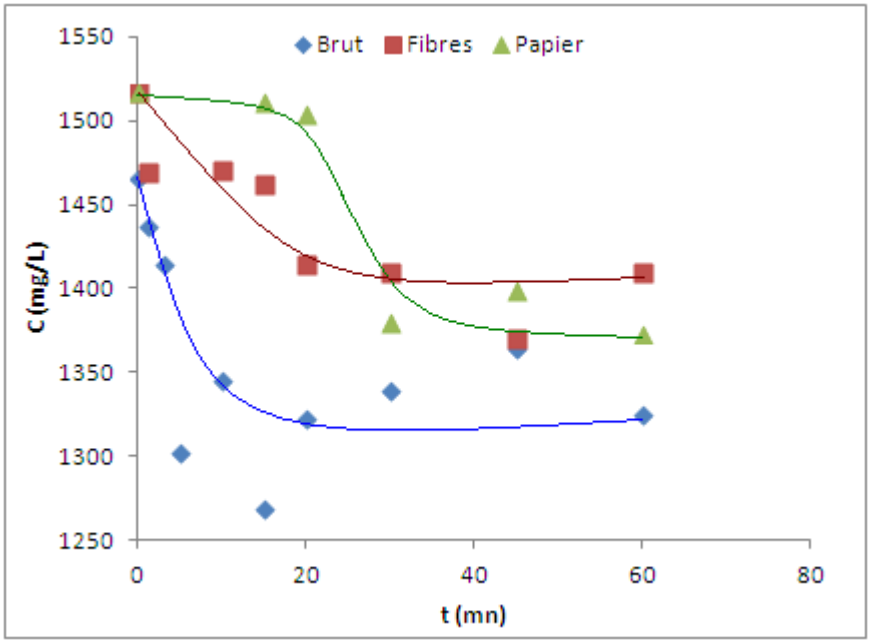


Figure IV.20 :**Profil d'adsorption avec une concentration initiale de 1500 mg/L**

La figure IV.20 montre **des courbes décroissantes, c'est-à-dire** que la concentration du cuivre **diminue au cours du temps, ce qui prouve qu'il y a eu vraiment une adsorption**, pour une concentration élevée de 1500 mg/l du cuivre.

Une chute de la concentration est marqué après 5 (mn) seulement de contact entre le cuivre et lesbiosorbants :brut et fibres traitées utilisés. Tandis que dans le cas du papier comme **biosorbant, l'adsorption est retardée de 15 mn. Ceci peut être** dû à la structure compacte du papier comparé à celle relaché des deux autres biosorbants.

En terme de quantité de Cu^{2+} adsorbée, on remarque que le brut et le papier ont donné un résultat meilleur (52,35 mg/g et 53,51 mg/g respectivement) en comparaison avec les fibres traités qui ont donné une valeur de 44,61 mg/g.

Concernant les figures IV.21 et IV.22, on remarque aussi que la concentration en Cu^{2+} diminue en fonction du temps. La quantité adsorbée la plus élevée est donnée par les fibres traitées (40,39 mg/g et 36,19 mg/g) par comparaison avec le brut (23,16 mg/g et 30,24 mg/g)

et le papier (35,36 mg/g et 20,63 mg/g) pour des concentrations initiales en adsorbat de 1000 mg/L et 500 mg/L respectivement.

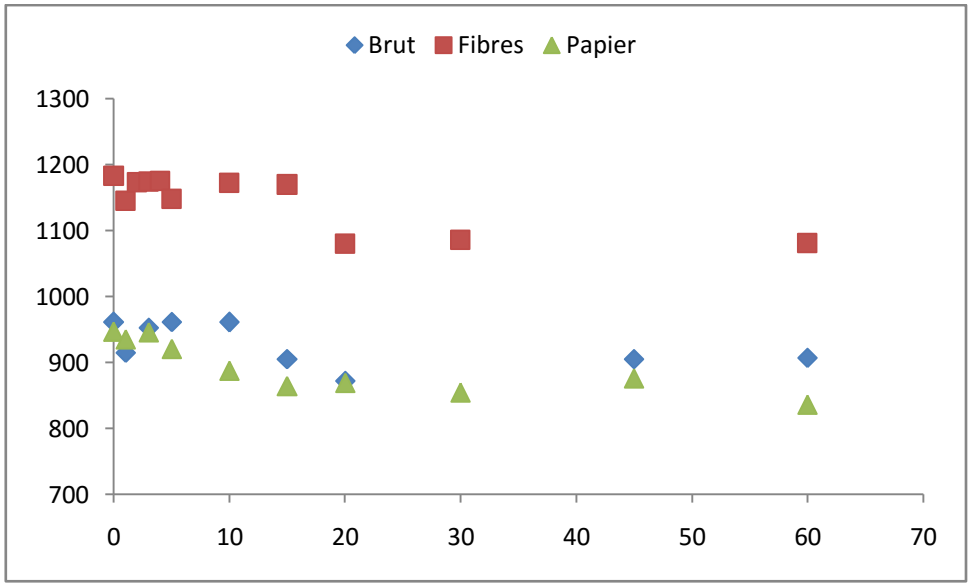


Figure IV.21 :**Profil d'adsorption avec une concentration initiale de 1000 mg/L**

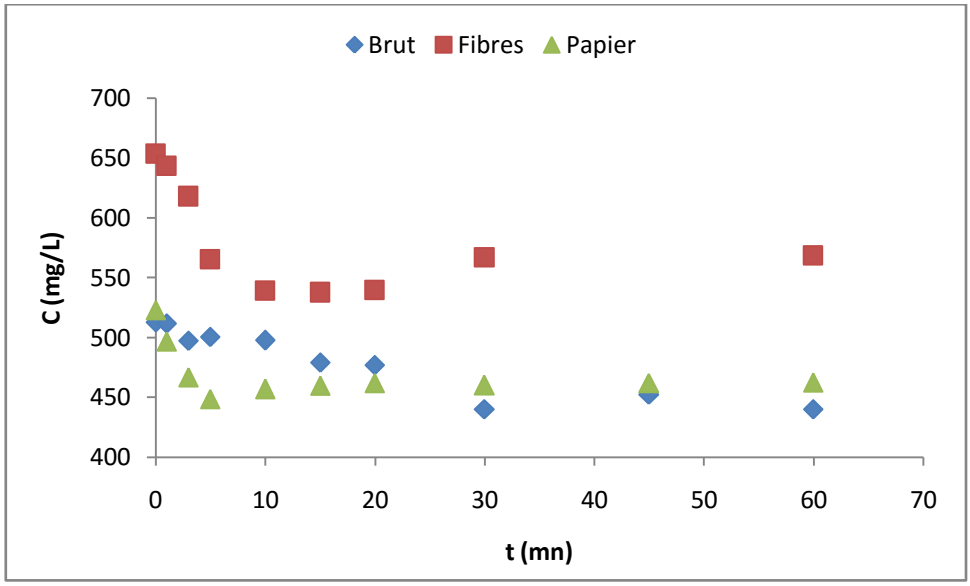


Figure IV.22 :**Profil d'adsorption avec une concentration initiale de 500 mg/L**

Plus la concentrationinitiale en adsorbat est faible (200 mg/L et 100 mg/L), plus on remarque que les structures adsorbantes fixent **de l'eau en** premier lieu ce qui a augmenté les concentrations des solutions (Figures IV.23 et IV.24). **L'adsorption proprement dite a** commencé en retard par rapport au cas précédents.

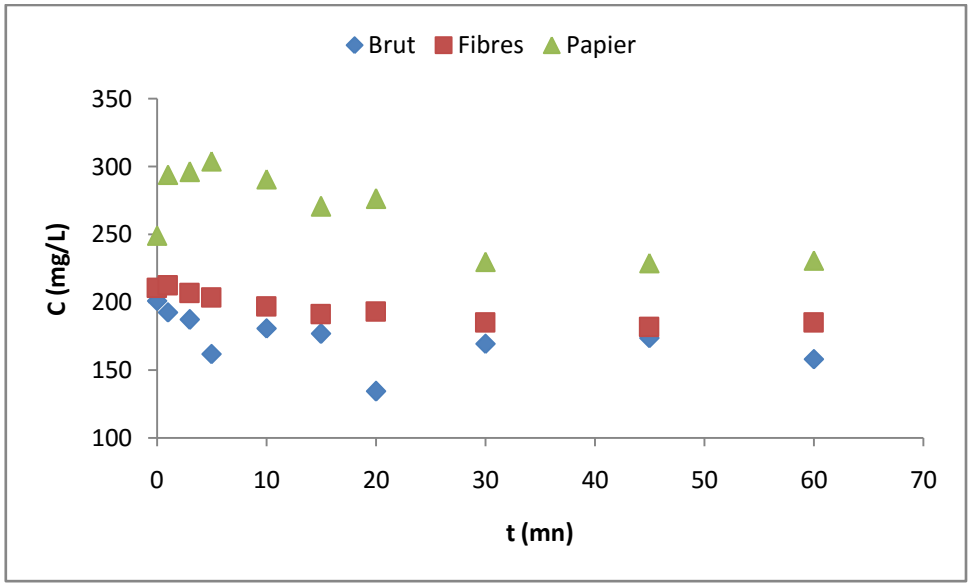
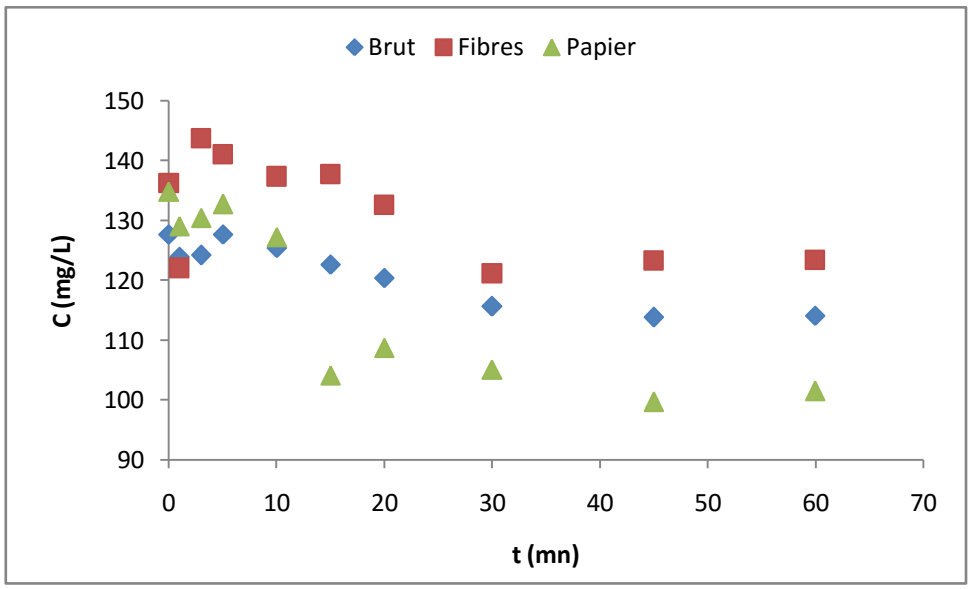


Figure IV.23:**Profil d'adsorption avec une concentration initiale de 200 mg/L**



FigureIV.24 :**Profil d'adsorption avec une** concentration initiale de 100 mg/L

L'analyse visuelle des différets biosorbants utilisés montre que la couleur des biosorbants a changé,ilsont pris la couleur bleuatre du cuivre(Figure IV.25), ce qui confirme que celui-ci **s'est fixé sur la Luffa Cylindrica**.

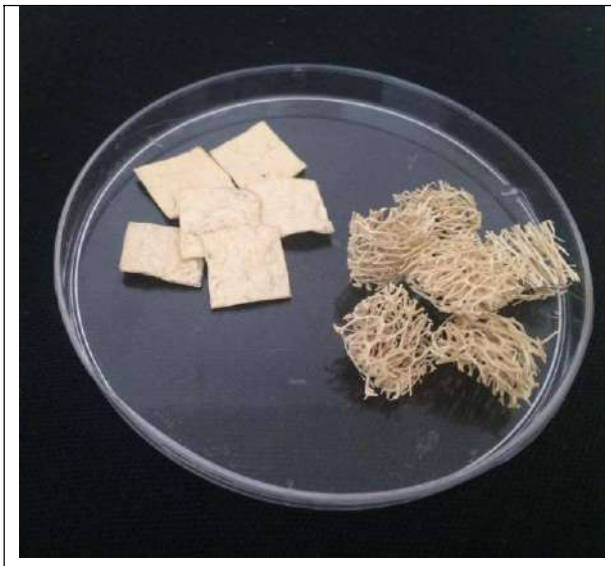
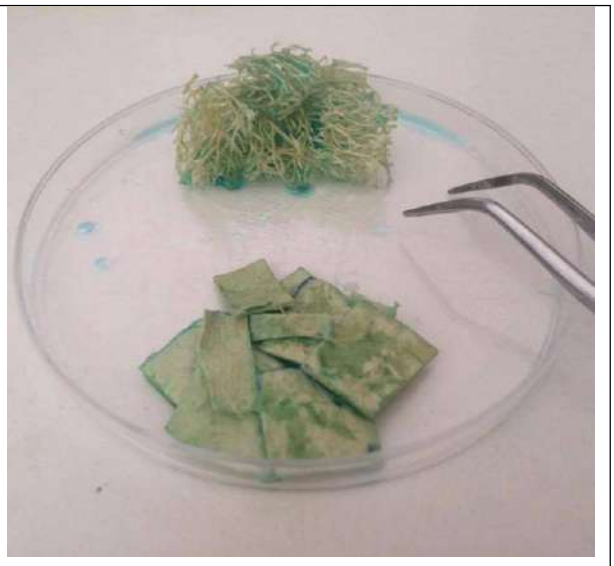
	
Couleur de Luffa avant biosorption du cuivre	Couleur de Luffa après biosorption du cuivre

Figure IV.25 : Changement de couleur après adsorption de cuivre

IV.5.4.4. **Isothermes d'adsorption**

L'**établissement des isothermes d'asorption** en traçant la courbe $Q_{ads}=f(C_{eq})$a donné les graphiques de la figure IV.26. On remarque que ces isothermes sont de type 1.

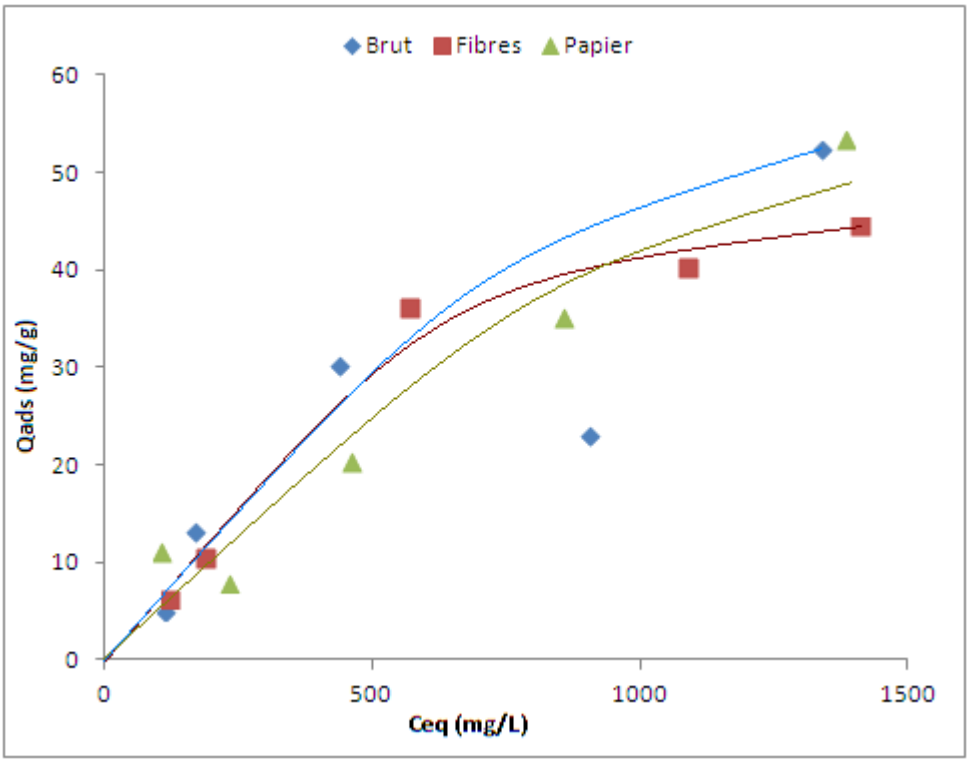


Figure IV.26 :**Isothermes d'adsorption**

Ces isothermes montrent que la concentration de Cu^{2+} **diminue dans la solution tandis qu'el**le augmente sur le biosorbant (**courbe croissante et concave par rapport à l'abscisse) jusqu'à l'atteite de l'équilibre entre les d**eux phase (liquide et solide) où la quantité de Cu^{2+} adsorbée est égale à celle désorbée.

On remarque que la Luffa sous la forme de carré brut et de papier, nous a donné un résultat meilleur par rapport aux fibres traité avec un écart de 8 à 9 mg/g.

CONCLUSION

Conclusion générale

Il est très bien connu actuellement que les différentes industries produisent généralement des quantités considérables d'eaux usées, qu'il faudrait impérativement traiter pour préserver l'environnement, et éviter ainsi un réel danger pour l'écosystème. Dans cette étude, devant le besoin de nouveau matériau plus performant économique biodégradable et ne produisant pas des sous–produits plus gênants que les produits de départ, nous avons choisi luffa cylindrica comme matériau pour le traitement des effluents industriels par adsorption des contaminants.

Pour ce faire, trois échantillons de biosorbants ont été préparés : luffa brut (par traitement préliminaire de la courge), fibres traités (traitement chimique) et papier de luffa. Par la suite, nous avons entamé l'étude de la cinétique d'adsorption des contaminants, en mesurant les paramètres de rejets d'effluents liquides industriels « le pH, la turbidité, la conductivité et la DBO_5 », et l'étude de la biosorption des ions du cuivre Cu^{2+}.

Les résultats de traitement des effluents de l'Unité Antibiotical de Médéa obtenus ont montré que luffa brut a amélioré leur qualité. Les valeurs de pH trouvées après 180 mn (pH = 7,5) sont nettement inférieur à la valeur du pH initial de l'effluent de sortie (pH = 7,87). La turbidité a diminuée de 12 % de la valeur initiale (de 16,48 à 14,4 (NTU)). La conductivité est diminuée considérablement (de 1,5 à 0,4 ms) suite à une adsorption des ions provenant des sels minéraux responsables de la conduction du courant électrique. Par contre, le traitement par luffa cylindrica n'a pas amélioré la valeur de la $D.B.O_5$.

Les résultats de l'adsorption du cuivre ont montré que luffa brut et le papier ont donné un résultat meilleur (52,35 mg/g et 53,51 mg/g respectivement) en comparaison avec les fibres traités qui ont donné une valeur de 44,61 mg/g pour une concentration initiale en cuivre de 1500 mg/L. Pour des concentrations initiales en adsorbat plus faible (200 mg/L et 100 mg/L), les structures adsorbantes fixent de l'eau en premier lieu et l'adsorption proprement dite a commencé en retard. L'établissement des isothermes d'adsorption à donné des isothermes de type I, nous avons remarqué que luffa brut et le papier, nous a donné un résultat meilleur par rapport aux fibres traité avec un écart de 8 à 9 mg/g. Enfin nous pouvons conclure que la Luffa cylindrica est un polymère ayant des propriétés d'adsorption très intéressantes.

En perspectives, nous pensons qu'une étude plus approfondie peut être entreprise sur l'effet de cette biomasse végétale pour la dépollution des eaux usées industriels.

Bibliographie

[01] :BOU SAAB H.; Bioconversion éco-compatible de triterpénoides par des bactéries immobilisées sur Luffa Cylindrica ; thèse de doctorat ; Université de Haute Alsace ; 2011.

[02] : http://nature.jardin.free.fr/1102/nmauric_luffa_aegyptiaca.html; (consulté le 15 mars 2016).

[03] : https://jardinage.ooreka.fr/plante/voir/1070/luffa ;(consulté le 15 mars 2016).

[04] : MAACHOU H.; **Etude des propriétés de rétention et d'absorption d'un bio**-matériau fibreux : luffa cylindrica/poly-N-Acétylglucosamine comme un nouveau absorbant de couches hygiéniques ; mémoire**d'ingéniorat**; Université de MEDEA ; 2002.

[05] : HANINI G. ; Contribution à la caractérisation morphologique, structurale et physico-chimique de la Luffa Cylindrica, application à la fabrication du papier ; thèse de magister ; Université de MEDEA ; 2001.

[06] : ZEROUATI A. ; Etude hydrodynamique et physico-chimique du système liquide-courgette fibreuse ; thèse de magister ; Université de MEDEA ; 2000.

[07] :HOARAU F.; Caractérisation structurale et morphologique de la Luffa Cylindrica ;D.E.A de Chimie moléculaire ; Université Joseph Fourier ; Grenoble ; 1995-1996.

[08] :PACSHINO F., MERELLA G.; produzioni agricole per uso non alimentare in ambiante mediterraneo : il casodella luffa Cylindrica ; Medit n°3 ; 1994.

[09]:TU C.C.; Alkali-Resistant hemicellulose in Luffa cellulose; journal of organic Chemistry; vol.23; pp: 608-609; 1958.

[10]:CHAMPETIER.G; Introduction à la chimie macromoléculaire ; Edition Masson et Cie ; Paris 1969.

[11] :BRINK M., ARIGAN-DAKO E.G; **Ressources végétale de l'Afrique t**ropicale16, Pantes à fibres ; Fondation PROTA/CTA ; Wageningen ; Pays-Bas ; 2012.

[12] :LOUGMIRI N., BOUDAOUD A. ; Pré**paration et caractérisation d'un pansement à base** de Luffa Cylindrica ; mémoire **d'ingéniorat** ; Université de Laghouat ; 2007.

[13] :Dictionnaire environnemental ;

http://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition.php4 ; (consulté le 09 mars 2016).

[14] : GUILLARD J.F. et ROMANA L.A.; La mer et les rejets urbains ; France IFREMER; pp :244 ; 1996.

[15] : **Le centre d'information sur l'eau** ; http://www.cieau.com/ ; (consulté le 09 mars 2016).

[16] : MEKHALIF F.; Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau **d'appoint dans un circuit de refroidissement** ; Université de Skikda; 2009.

[17] : KRIMI H., TEMZI B.; Etude de la qualité physico-chimique des eaux de rejets de la filiale antibiotical SAIDAL Médéa ; mémoire de fin de formation pour**l'**obtention du diplôme de Technicien supérieur En Environnement et propreté ; Institut National Spécialisé de la formation professionnelle; Médéa; 2012.

[18] :BELKODA W.; Contribution à une gestion des effluents liquides hospitaliers ;mémoire de Master ; Université chouaibdoukkali el jadida, Maroc; 2009 ;

[19] :BENHAOUA M., BALAOUANE M.; Traitement des effluents liquides de la filiale Antibiotical SAIDAL ; mémoire de Master ; Université de MEDEA ; 2013.

[20] :SMATI B ,FEDILA Z ; Etude de la qualité et la stabilité des eaux de la filiale ANTIBIOTICAL du groupe SAIDAL **; mémoire d'ingéniorat** ; Université Abdrrahmane MIRA ; BEJAIA ; 2008.

[21] : ZOULIKHA F.; Traitement des eaux usées industrielles de la filiale antibiotical SAIDAL Médéa ; mémoire d**e fin de formation l'obt**ention du diplôme de Technicien supérieur En Environnement et propreté ; Institut National Spécialisé de la formation professionnelle Médéa ; 2012.

[22] : STELLMEN J.M.; Encyclopédie de sécurité et de santé au travail ; volume II ; Genève; pp : 53-18 ; (2000).

[23] : CHABAHI N.; Diagnostic de la station de traitement des eaux de la filiale ANTIBIOTICAL SAIDAL MEDEA; mémoire **d'ingéniorat; Université M'hamed** BOUGARA BOUMERDES; 2006.

[24] :Dictionnaire encyclopédique environnement ; http://www.dictionnaire-environnement.com/matiere_organique_colloidale_ID1809.html ; (consulté le11 avril 2016).

[25] :GHALEM A.; **Contribution à l'étude** de la pollution des eaux usées/potables de la ville de Médéa et perspectives de leurs traitements ; mémoire **d'**ingéniorat ; Université de Blida ; 1998.

[26] :RODIER J., LEGUBE B., MERLET N. et COLL; **L'Analyse de l'eau** ; 9eme édition ; 2009.

[27] : Décret exécutif n°06–141 ;Journal officiel de la républiqueAlgérienne N°26 ; 23 avril 2006.

[28] :Paul Le Pimpec; Guide pratique de l'agent préleveur chargé de la police des milieux aquatiques ; Edition Maurice Merlin ; 2002 ; p32.

[29] : LESAVRE J.; Epuration des eaux résiduaires urbaines–Nature et paramètre de pollution ;

http://www.eau-seine-normandie.fr/fileadmin/mediatheque/Politique_de_leau/Session_de_sept_07/1a.pdf ;(consulté le20 avril 2016).

[30] : ZOUEMBIA S.; **Modification chimique et mise en valeur d'un aquatextile pour la** désinfection des eaux ; mémoire d'**ingénior**at; Centre universitaire de Médéa ; 2004.

[31] : SATIN M. et SALMI B.; **Guide technique de l'assainissement** ; 2eme édition ; Paris ;le moniteur ;1999.

[32] :AOUABED Ali ; **Réduction de la turbidité d'une eau de surface « Application à l'eau de** Barrage de Keddara » ; thèse de Magister ; Institut de chimie **industrielle L'U.S.T.H.B.19991.**

[33] : Unité Traitement des Effluents ; documentaire PDF ; SAIDAL.

[34] : KOLLER E.; génie chimique **; l'usin**e nouvelle ; Edition DUNOD ; Paris ; 2001.

[35] : BOEGLIN J.C.; **l'adsorption ; techniques de l'ingénieur** J2, J2730; 2002.

[36] :CHERROUGUI M.; **Contribution à l'étude des fibres de la courgette mexicaine** : caractéristique et analyse physico–chimique, application pour le traitement des eaux usées industrielles ; mémoire **d'ingénieur** ; Centre Universitaire de Médéa ; 1996.

[37]: MILTON.J.R.; Surfactants and interfacial phenomena.ThirdEdition; 2004.

[38] :LOUZ S.; **élaboration et caractérisation d'un biosorbant d'orig**ine marine ; mémoire **d'ingéniorat** ; Université de MEDEA ; 2004.

[39] :SMITH J.M.; Chemical Engineering Kinetics ; Edition McGraw Hill; 1981.

[40] :HEMATI **M.; L'**adsorptionindustrielle;

http://www.inp-toulouse.fr/01Extrait_adsorption_sechage.PDF?download=true; (consulté le 09 mars 2016).

[41] :ABOUZAID A.; Etude de différents traitements des e**ffluents de l'industrie textile** ; thèse de Doctorat ; Université ChouaibDoukkali, Maroc ; 2001.

[42] :CHITOUR S. E.;Physico-chimique des surfaces ; volume II ; éd O.P.U ; Alger ; 1992.

[43] :AKTAR N., IQBAL J., IQBAL M.; Enhancement of lead (II) biosorption by microalgal biomass immobilized onto loofa sponge; Eng. In. Life Sci., Vol. 4(2), pp: 171–178; 2004.

[44]:BAL K.E., BAL Y., LALLAM A.; Gross morpholgy and absorption capacity of cell–fibers from the fibrous vascular system of loofa sponge; Textile Research J. Vol. 74 (3); pp: 241–247; 2004.

[45] :LAIDANI Y., HANINI S., HENINI G.; Valorisation de la Luffa Cylindrica pour les traitements des eaux chargées en cuivre, étude de la possibilité de sa régénération par désorption chimique ;Vème Congrès International sur les Energies Renouvelables et **l'Environnement** ;Sousse, Tunisie; 04-06 Novembre ; 2010.

[46]:KNORR D.; Use ofchitinous polymers in food; J. Food Technology; pp: 85–97;1984.

[47]:**Etude Cinétique d'Adsorbtion d'une solution aqueuse du Phénol sur le Charbon Actif ;** thèse de Magistère ; U.S.T.H.B ; 1988. Cité dans [36].

[48] :DAOUDI; Absorbtion du Porcion Rouge Ecarlate H3B en Milieu Aqueux sur Charbon Actif ; **Projet de fin d'étude** ; U.S.T.H.B ; 1988. Cité dans [36].

[49] :YAHIAOUI N.**; Etude de l'adsorption des composes phénoliques des margines d'olive** sur carbonate decalcium,hydroxypatite et charbon actif ; mémoire de Magister ; Université deTiziOuzou; 2012.

[50] :Willard H.H. ,MERRITT L.L., DEAN J.A.et SETTLE F.A.; Instrumental methods of analysis ; Wadworth Publishing Co, New York ; 1981.

[51] :Technique spectrométriques, **spectrométrie d'absorption** infrarouge ;http://ww2.cnam.fr/physique//DOCUMENTS/POLYS/PHR101/PHR101-IRTF-15-12-08.pdf; (consulté le 18 août 2016).

[52] :ROUESSA F.; Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales moderne ; Edition Masson ; Paris ; 1995.

[53] :FARHAT M.; Co–adsorption des métaux lourds sur la Bentonite modifiéeen présence de floculants minéral et biologique ; mémoire de Magister ; Université deTizi–ouzou ; 2012.

[54]:Campbell B.N. et McCarthy Alli M.; Organic Chemistry Experiments; Brooks/Cole Publishing Co; Pacific Grove; pp: 192–196; 1994.

[55]: GADD G.M; Biosorption; J. chemistry and industry; n°13; 1990; p421–426.

[56] :Sulfate de cuivre ;https://fr.wikipedia.org/wiki/Sulfate_de_cuivre;(consulté le 13 août2016).

[57] :Spectrophotométrie;

http://www.futura–sciences.com/magazines/matiere/infos/dico/d/chimie–spectrophotometrie–15118/ ;(consulté le 16août 2016).