

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene

Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés



THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat 3^{ème} Cycle (LMD)

En : GENIE MECANIQUE

Spécialité : Science et Technologie : Technologie des Matériaux. Matériaux Cryogéniques.

Par : Mme AID Asma épse. BITAM

Sujet

**Contribution à l'étude de nouveaux supports pour la
séparation des éléments métalliques**

Soutenue publiquement le : 28/03 / 2018, devant le jury composé de :

M. D.NIBOU	Professeur à l'USTHB	Président
Mme. S. AMOKRANE	Professeur à l'USTHB	Directrice de thèse
M. V. HULEA	Professeur à l'ENSCM/France	Co- Directeur de thèse
M. S. CHEGROUCHE	Directeur de recherche au CRND	Examineur
Mme. S. BOUAFIA	Maître de conférences à l'USTHB	Examinatrice

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Les contraintes économiques et écologiques actuelles imposent des changements importants de stratégies pour deux secteurs majeurs de la société : énergie et environnement. Dans ce cadre, les chercheurs doivent orienter leurs compétences vers le développement de procédés hautement sélectifs et écologiquement acceptables, pour une valorisation propre et efficace de ressources fossiles et renouvelables. Qu'il s'agisse de mettre en œuvre des procédés de traitements des effluents, plus écologiques et à faible coût visant à réduire leur charge polluante ou produire des molécules à usage plus spécifique en chimie de spécialité, c'est en particulier par la valorisation des déchets naturels et industriels, la minimisation du nombre d'étapes réactionnelles, par l'économie d'atomes et par la diminution de l'énergie à mettre en jeu qu'on peut assurer un respect maximal de l'environnement.

Différentes techniques ont été utilisées pour l'élimination de certains polluants solubles dans les effluents industriels ou domestiques. On peut citer à titre d'exemples l'adsorption [1], l'électrolyse, la flottation, la précipitation chimique [2], l'échange d'ions [3], l'osmose inverse [4], la filtration membranaire, etc.

La biosorption impliquant la biomasse algale qui est l'une des nouvelles méthodes développées en bioremédiation. Elle est peu coûteuse adaptée pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées et très prometteuse. Elle a acquis une crédibilité importante au cours de ces dernières années, en raison de la performance parfaite et du faible coût de ces biomatériaux. Ce qui a suscité l'intérêt de plusieurs chercheurs pour l'élimination de ces métaux lourds [5].

La catalyse qui est devenue un vrai pilier de la chimie moderne et du développement durable, résout actuellement pleins de projets complexes. La catalyse hétérogène, qui, par rapport à la catalyse homogène, présente l'avantage d'une séparation facile des produits et du catalyseur, permettant ainsi le recyclage aisé de ce dernier, est une voie privilégiée. A côté des familles connues de catalyseurs (oxydes, zéolithes), le recours à de nouvelles familles, telles les matériaux mésostructurés est également très prometteur, on retrouve parmi ces matériaux les argiles. Les argiles peuvent être considérées comme des substituts très prometteurs dans le domaine de la catalyse, en raison de leur abondance (l'état naturel), leurs propriétés

facilement manipulées et leur large éventail de synthèse en laboratoire et à l'échelle industriel. Elles peuvent acquérir d'autres propriétés suite aux différentes modifications qui peuvent être réalisées par voie chimique, physique et/ou thermique.

Dans ce sens, la présente thèse s'inscrit dans le cadre de valorisation de deux ressources naturelles très disponibles (l'algue *Enteromorpha Compressa L* (ECL) et l'argile de type bentonite) en vue de l'obtention de biosorbant efficace pour la séparation des éléments métalliques, et l'élaboration de nouveaux types de catalyseurs performants et respectueux pour l'environnement. Parmi les autres voies de valorisation envisageable, c'est la synthèse des oléfines linéaires, de C4 à C30, qui permet la valorisation de l'éthylène en détergents, plastifiant, additifs mais également en carburants par le procédé d'oligomérisation de l'éthylène [6,7].

Les objectifs principaux de cette thèse sont l'évaluation de la capacité d'une macro algue marine (ECL), à la biosorption des ions Cr (VI) très toxiques ainsi que l'étude des mécanismes de leur sorption, le deuxième objectif est l'élaboration et la caractérisation de 3 types de catalyseurs à base d'argile afin de les valoriser dans la réaction d'oligomérisation de l'éthylène.

Pour chacun de ces procédés, ce travail de thèse a été mené en trois grandes parties distinctes, la première partie est consacrée à l'étude bibliographique sur le phénomène de biosorption et la réaction d'oligomérisation de l'éthylène. Le but de cette étude est de fournir un état des connaissances des algues marines notamment l'algue (ECL), ainsi que des généralités sur les argiles. Il permet également une bonne compréhension des mécanismes de biosorption ainsi que les paramètres influençant la réaction d'oligomérisation de l'éthylène.

La deuxième partie décrit la stratégie et les méthodes expérimentales utilisées pour la préparation, l'élaboration et la caractérisation du biosorbant et des catalyseurs. Elle décrit aussi les protocoles expérimentaux utilisés pour l'étude de l'élimination des ions Cr(VI) et la mise en forme des catalyseurs élaborés pour la réaction d'oligomérisation de l'éthylène.

Dans la dernière partie sont présentés les résultats originaux obtenues au cours de ces travaux de thèse relatifs à :

- La préparation du biosorbant à partir de la biomasse (ECL) ;
- L'élaboration des catalyseurs à base d'argiles par échange d'ions Ni^{2+} ;

- La caractérisation des supports élaborés par différentes techniques d'analyse à savoir, la diffraction des rayons X, la spectroscopie d'infrarouge à transformée de Fourier, la spectroscopie photoélectron aux rayons X, l'adsorption/désorption d'azote, l'analyse élémentaire par Fluorescence des rayons X, etc.
- L'étude de l'élimination du Cr(VI) par l'algue (ECL) ;
- L'optimisation des paramètres clés influençant la biosorption des ions Cr(VI) par la méthode des plans factoriel complet à deux niveaux ;
- Valorisation des supports à base d'argiles échangées aux ions Ni^{2+} dans la réaction d'oligomérisation de l'éthylène.

Enfin, la synthèse des principaux résultats et interprétations sont regroupées dans la conclusion générale ainsi que des perspectives sont proposées.

Synthèse bibliographique

CHAPITRE I : Pollution par les métaux lourds

I.1. Introduction

La pollution par les métaux lourds est devenue le plus grave problème de l'environnement, l'apparition de la contamination par ces éléments toxiques est à l'origine des déchets directement ou indirectement déversés dans l'environnement par plusieurs activités industrielles (exploitation minière, tannerie, production d'engrais, industrie de céramique et du verre, galvanoplastie, électrolyse), cette contamination peut entraîner des effets néfastes sur l'environnement et la santé humaine [8].

I.2. Définition des métaux lourds

Bien que le terme « métaux lourds » soit abondamment utilisé, et ce même dans la littérature scientifique, il n'a pas de réelle définition scientifique ou juridique unanimement reconnue. Certains auteurs définissent les métaux lourds selon leur densité minimale (de 3,5 à 5 g/cm³), d'autres, en fonction de leur masse atomique ou de leur numéro atomique. Parmi les éléments les plus couramment désignés par le terme métal lourd on retrouve : le vanadium, le chrome, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, l'arsenic, le sélénium, le plomb, le cadmium, le mercure, etc. Le terme « éléments traces » est aussi souvent utilisé pour décrire ces mêmes éléments, dont la concentration dans la croûte terrestre est inférieure à 1 g/kg [9]. La problématique des métaux lourds repose sur le fait qu'ils soient très utiles, voire indispensables à l'homme. En effet, par leurs propriétés, ils entrent dans la composition d'une grande variété de produits et se retrouvent à de nombreux niveaux : métallurgie, chimie, pharmacie, énergie, etc. Il semble donc assez difficile de s'en passer et de les substituer [10].

I.3. Contamination de l'eau par les métaux lourds

Les métaux présents dans l'eau peuvent exister sous forme de complexes, de particules ou en solution. Les principaux processus qui gouvernent la distribution et la répartition des métaux lourds sont la dilution, la dispersion, la sédimentation et l'adsorption/désorption. Certains processus chimiques peuvent néanmoins intervenir également. C'est ainsi que la spéciation selon les diverses formes solubles est régie par les constantes d'instabilité des différents complexes, et par les propriétés physico-chimiques de l'eau (pH, ions dissous et température).

Les métaux lourds subissent de nombreuses transformations : réduction par processus biochimique, méthylation, déméthylation et oxydation d'espèces de métaux isolées. Des réactions redox peuvent aussi faciliter certaines transformations [11].

I.4. Impact environnemental et toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux dépend de leurs formes chimiques, de leurs concentrations, du contexte environnemental et de la possibilité de s'accumuler dans les organismes des êtres vivants. Ces métaux ont plusieurs effets néfastes sur l'organisme humain : sur le système nerveux avec l'apparition de difficultés d'élocution de trouble psychique, de troubles de sensibilité et une altération de l'audition. Sur le système rénal, la présence du cadmium par exemple entraîne une augmentation de l'excrétion unitaire avec élimination des protéines, du calcium, et du phosphore et des répercussions aux niveaux osseux. Ils agissent sur le système respiratoire en provoquant l'asthme et peuvent être également responsables de certains cancers [12].

En résumé, au-dessus d'un certain seuil, les métaux même s'ils sont oligomères deviennent dangereux aussi bien pour l'être humain que pour les animaux aquatiques. Contrairement à certains composés organiques, les métaux ne sont pas dégradables au cours du temps. Ils sont toxiques même à très faible concentration, ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de la matière dans les chaînes trophiques.

I.5. Normes et réglementation

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste des métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge, etc.

L'établissement de normes des métaux lourds présente un intérêt particulier. Ceci s'explique par le fait que leurs effets sur l'homme et l'environnement ne cessent d'être mis en lumière, voire prouvés pour certains. Pour ce qui concerne la qualité des eaux, il existe deux types de normes : les normes de qualité des eaux, qui définissent les caractéristiques que doit présenter une masse d'eau selon son utilisation principale, et les normes concernant les effluents, qui

fixent les charges polluantes limites qui peuvent être rejetées ponctuellement dans les eaux réceptrices (Tableau I.1).

Tableau I.1 : Concentration en métaux lourds définissant les limites des rejets d'effluents liquides industriels selon les normes algériennes à 30°C [13].

Substances toxiques	Concentration maximale admissible selon les normes algériennes en (mg/L)
Arsenic	0,05
Fer	3
Cadmium	0,2
Chrome Total	0,5
Cuivre	0,5
Cyanures	0,1
Fluor	15
Plomb	0,5
Manganèse	1
Mercure	0,01
Nickel	0,5
Zinc	3
Cobalt	0,1

I.6. Toxicité du chrome et du Nickel

Une intense activité industrielle entraîne la contamination des eaux usées avec plusieurs métaux lourds, y compris le chrome et le nickel. L'utilisation extensive du nickel et du chrome dans l'industrie signifie que des quantités considérables de ces métaux peuvent pénétrer dans l'environnement aquatique.

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III). Paradoxalement, ce dernier même à très faibles doses, est un élément essentiel aux êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline [14].

Le chrome hexavalent est l'un des principaux polluants de l'environnement présents dans les rejets provenant des industries du textile et des tanneries [15], il a été désigné comme le

polluant prioritaire dans de nombreux pays à cause de son degré de toxicité et son potentiel carcinogène [16].

L'intoxication au chrome peut être accidentelle par manque d'hygiène, surtout dans les lieux de travail, une surexposition du personnel à des doses élevées de chrome, particulièrement sous forme de poussière et de brouillard entraîne une irritation dermique, des affections respiratoires pouvant dégénérer un cancer des poumons. Face à ce préjudice environnemental, la prise de connaissance du danger que représente le Cr(VI) est une nécessité qui doit se manifester par une lutte sous toutes ses formes dont l'objectif primordiale est de trouver un procédé de traitement qui soit techniquement et économiquement viable.

Le nickel est employé dans plusieurs activités industrielles, y compris le traitement des minéraux, la galvanoplastie, la production de peintures et batteries [17], il est utilisé dans la production d'acier inoxydable et de différents alliages. Il est également employé comme catalyseur pour l'hydrogénation des huiles végétales et pour le raffinage des coupes pétrolières, sa forme la plus courante est le Ni (II) [18].

Le nickel est le plus allergisant de tous les métaux. Plus de 12 % de la population y est allergique, dont une majorité de femmes, la réaction la plus fréquente est une dermatite de contact provoquée par un bracelet de montre, des bijoux fantaisie, des accessoires vestimentaires (boucles, boutons, fermetures éclair, etc.). Le nickel peut provoquer, la nausée, la toux, la bronchite chronique, détresse gastro-intestinale, réduction de la fonction pulmonaire et aussi le cancer du nez et du poumon [19].

I.7. Techniques d'élimination des métaux lourds

a) L'échange d'ion

Les échangeurs d'ions sont de substances insolubles possédant dans leurs structures moléculaires des groupements acides ou basiques capables de permuter, sans modifications de leurs structures physiques, les ions positifs ou négatifs fixés à ces groupements. Les premiers échangeurs d'ions utilisés étaient des substances naturelles à base de silico-aluminates (zéolithes, argiles, etc.) [20].

b) L'électrocoagulation

L'électrocoagulation est une technique de traitement de l'eau polluée qui a montré son efficacité pour le traitement de certains polluants solubles ou colloïdaux, tels que ceux rencontrés dans des rejets contenant des métaux lourds, des composés organiques, des huiles et des suspensions.

Le principe du procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (généralement fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}), susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation floculation des polluants que l'on souhaite éliminer [21].

- **Techniques membranaires**

La séparation membranaire est largement utilisée pour le traitement des effluents industriels contenant les mélanges de sels, d'acides et de solvants. L'osmose inverse et l'électrodialyse sont deux procédés utilisant des membranes semi imperméables applicables à la récupération des ions métalliques. Les techniques de séparation par membrane se prêtent bien aux solutions diluées comme les eaux de rinçage. Les membranes sont, dans certains cas, fragiles mécaniquement et vulnérables à la dégradation par corrosion ainsi qu'à l'oxydation. Une séparation efficace nécessite également l'élimination des particules en suspension qui bloquent la surface de la membrane [22].

- **Adsorption**

L'adsorption repose sur une rétention surfacique qui entraîne une variation de la composition du mélange solvant-soluté à la surface de l'adsorbant. Un bon pouvoir extraction est obtenu avec des matériaux présentant une grande surface spécifique. Les plus utilisés sont les charbons actifs, mais on emploie aussi de l'alumine, des argiles, des gels de silice ou des résines spécifiques. Cette technique de traitement est choisie dans cette étude et sera détaillée dans le chapitre prochain [23].

- **La photocatalyse**

La photocatalyse hétérogène est un procédé qui se développe rapidement dans l'ingénierie environnementale. Cette technique de dépollution sort des laboratoires et fait son entrée dans plusieurs secteurs d'activité industrielle, y compris les systèmes de purification de l'air. Ses avantages principaux sont : un faible coût, la facilité d'initiation et d'arrêt de la réaction,

la faible consommation en énergie, la variété de polluants dégradables et la forte efficacité de minéralisation des polluants. En revanche, son application reste encore limitée à des débits et des concentrations d'effluents faibles [24].

- **Procédés biologiques**

Les procédés de traitement des effluents par voie biologique sont utilisés pour le traitement des eaux résiduaires urbaines. Le traitement des contaminants repose sur l'utilisation de microorganismes qui dégradent les polluants organiques en composés moins toxiques ou les minéralisent en dioxyde de carbone, eau et sels inorganiques. Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité. Dans ce cas, la meilleure approche est de prétraiter partiellement ces effluents réfractaires par des technologies d'oxydations pour produire des intermédiaires qui sont plus facilement biodégradable incluant les procédés de dégradation photochimique (UV/O₃, UV/H₂O₂) et oxydation chimique (O₃, O₃/H₂O₂, H₂O₂/Fe²⁺) [25].

CHAPITRE II : Phénomène de biosorption

II.1. Introduction

De nos jours, le problème des métaux lourds est devenu préoccupant. Une caractéristique commune des effluents industriels est liée au fait qu'ils contiennent presque toujours des métaux toxiques. La protection de l'environnement impose de limiter les teneurs de ces métaux au maximum admis. Plusieurs procédés de traitement ont été essayés pour éliminer ces polluants.

Les principales méthodes conventionnelles employées pour l'épuration des eaux contaminées en métaux lourds sont abordées dans le chapitre I, bien que très efficaces, ces méthodes sont parfois coûteuses à grande échelle et nécessitent la création d'installations spécifiques. Par ailleurs, dans un contexte de développement durable, les chercheurs de traitement de l'eau semblent promouvoir le développement des écotechnologies, ce qui explique sans doute l'émergence d'alternatives technologiques privilégiant le recours à l'utilisation d'adsorbants d'origine naturelle. La mise en œuvre de la biosorption fait appel aux technologies déjà existantes dans le secteur de l'échange d'ions ou de l'adsorption. La biosorption met en jeu des mécanismes complexes et variables qui sont le reflet à la fois de la diversité chimique du matériau biosorbant mais aussi du type de métal à adsorber.

II.2. Processus de biosorption

II.2.1. Définition de la biosorption

La biosorption correspond à l'utilisation de matériaux biologique (biosorbant) pour la fixation des métaux lourds à partir de solutions aqueuses [26,27], elle est définie comme un état d'équilibre entre un biosorbant et un cation métallique en solution. Un tel mécanisme trouve son origine dans la composition chimique du biosorbant où les fonctions acides carboxyliques des pectines [28], les fonctions phénoliques des tanins condensés [29] et des lignines [30] sont désignées comme les principaux sites d'adsorption.

Il s'agit d'un concept multidimensionnel largement décrit dans la littérature et dont l'évolution a été importante pendant les dernières décennies [31]. De cette évolution récente, un certain nombre de difficultés sont encore aujourd'hui rencontrées pour définir de manière consensuelle le phénomène [32].

II.2.2. Définition et origine des biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale $C_x (H_2O)_y$. Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. [33].

Les biosorbants proviennent généralement de la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, y compris les substances végétales et animales, issues de la terre et de la mer, l'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences néfastes pour l'environnement et la santé. La plupart des matériaux biologiques ont une affinité pour les polluants inorganiques et organiques, ce qui signifie qu'il y a un grand potentiel de biosorption avec de nombreux types de biomatériaux. Les types de substrats d'origine biologique qui ont été étudiés pour la préparation d'un biosorbant incluent des populations microbiennes (bactéries, champignons filamenteux, levures [33], le chitosan, la cellulose [34], les déchets industriels, alimentaires et agricoles [35], les algues [36] etc.

En ce qui concerne la biosorption des cations métalliques, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une grande affinité vis-à-vis de ces derniers, tel que les algues marines qui représentent des groupements fonctionnels sur leurs parois cellulaires qui offrent certaines forces d'attraction pour les ions métalliques et fournissent une efficacité élevée pour leur élimination [37,38].

Dans l'ensemble, par rapport aux méthodes classiques, l'utilisation d'un matériau biologique semble être une meilleure alternative pour la majorité des études concernant l'élimination des métaux lourds par biosorption. Les avantages sont multiples et relèvent essentiellement des conditions physico-chimiques de mise en œuvre de la biosorption et de la caractérisation de son efficacité [39] :

- Utilisation de biomatériaux renouvelables naturellement abondants qui peuvent être obtenus à moindre coût ;
- Possibilité de traiter de gros volumes d'eaux usées en raison de la cinétique rapide ;

- Haute sélectivité en termes d'élimination et de récupération de métaux lourds spécifiques ;
- Possibilité de manipuler de multiples métaux lourds et des déchets mélangés ;
- Haute affinité, réduisant les métaux résiduels à moins de 1 ppb dans de nombreux cas ;
- Fonctionnement sur une large gamme de conditions physicochimiques, y compris la température, le pH et la présence d'autres ions (y compris Ca (II) et Mg (II)) ;
- Volume considérablement réduit de déchets dangereux produits ;
- une modélisation mathématique plus simple [31].

II.2.3. Mécanisme de biosorption [32]

Pour définir le terme de biosorption, il convient de considérer les deux parties de ce mot : « Bio » et « sorption ». « Bio » se réfère à l'origine biologique du sorbant (et on parle alors de biosorbant) c'est-à-dire de la surface sur laquelle viendra se lier l'ion métallique que l'on souhaite retirer d'une phase liquide. « Sorption » désigne l'ensemble des mécanismes physico-chimiques par lequel l'élément à éliminer viendra se lier au biosorbant.

La biosorption est ainsi une sous-catégorie de sorption définie par la nature du sorbant utilisé. Il s'agit d'un terme générique utilisé pour définir le phénomène se déroulant lorsque, après un certain temps, la quantité d'une espèce en solution diminue, en raison des forces d'attractions opérées sur la surface d'un biosorbant mis en contact avec la solution, en parle donc d'adsorption.

II.2.4. Mécanismes de biosorption des algues

La paroi cellulaire des algues marines joue un rôle déterminant dans la fixation des protons et des ions métalliques, en raison notamment de sa forte teneur en polysaccharides, constitués de groupements carboxyliques, aminés et protéinés. L'algine, l'un des principaux constituants des algues brunes, se transforme en alginate, suite à la substitution des protons des fonctions carboxyliques par un ion métallique (Ca^{2+} , Na^+). Les alginates donnent ainsi lieu à des réactions d'échange d'ions entre les cations préalablement fixés sur les algues et les métaux lourds en solution aqueuse. La caractérisation d'une espèce d'algue marine, la *Turbinariaturbinata*, par Alténor (2008) [40] a mis en évidence une teneur en lignine de 12,59%, ce qui suggère que les groupements fonctionnels de types phénoliques de la lignine

contribuent aux mécanismes d'adsorption de ce biosorbant. Par ailleurs, Lodeiro et al. [41] ont mis l'accent sur le rôle de certains groupements fonctionnels chargés négativement, qui contribuent à la complexation des ions métalliques à la surface des algues.

II.3. La paroi cellulaire des algues

La paroi cellulaire des algues possède une architecture semblable à celle des végétaux terrestres. Elle est constituée de deux phases : une phase cristalline, qui correspond à un squelette de microfibrilles, enveloppée d'une phase amorphe, appelée également matrice prédominante. Elle se distingue cependant de celle des plantes par l'importance de la matrice sur le squelette, et par l'abondance des polysaccharides anioniques sur les polysaccharides neutres [42]. Par exemple, les Rhodophycées (algues rouges) ont une phase amorphe importante, qui est en fait un réseau de polysaccharides sulfatés. Ainsi, on trouve généralement des galactanes (polymères de galactose), qui permettent entre autre de résister à l'immersion [42].

En ce qui concerne la phase cristalline des algues, essentiellement fibrillaire et neutre, elle est composée de molécules telles que la cellulose, les xylanes et les mannanes, avec, selon les espèces d'algues, un polymère dominant. Contrairement à la phase cristalline, la composition de la phase amorphe est caractéristique de la nature de l'algue étudiée.

Enfin, ces parois cellulaires comportent également des protéines. Celles-ci sont peu abondantes chez les algues rouges, contrairement aux végétaux supérieurs (jusqu'à 10% du poids sec de la paroi), et aux algues vertes [43]. Les rôles de ces protéines sont généralement limités à des rôles de transport des ions, d'adhésion cellulaire ou encore de détoxification. La protection physique du thalle de l'algue ainsi que les propriétés antifouling peuvent également être imputées à ces protéines [44].

La paroi cellulaire des algues possède donc un rôle spécifique, aussi bien structural que protecteur [42]. En effet, ses composés interviennent dans la morphologie des thalles, notamment grâce à la flexibilité de leurs propriétés colloïdales. Ils participent en outre aux échanges ioniques de l'algue avec son milieu.

II.4. Paramètres influençant la biosorption

La biosorption dépend de nombreux facteurs qui peuvent l'influencer. Certains de ces facteurs sont liés à la biomasse et au métal (facteurs intrinsèques) et les autres sont liés aux conditions expérimentales (facteurs extrinsèques).

II.4.1. Les paramètres intrinsèques

Ces paramètres sont dûs au couple biosorbant / métal en solution considérée. Dans l'étude sur la biosorption des cations métalliques par les biosorbants brutes, les capacités et l'affinité des biosorbants natifs pour les métaux étaient sélectives et dépendantes :

- d'une part pour les métaux : de leurs caractéristiques physicochimiques (polarisabilité, enthalpie d'hydratation, nombre d'électrons célibataires),
- d'autre part pour le biosorbant : de leur propriétés physicochimiques (structure poreuse, composition élémentaire, présence des groupements fonctionnels, fraction pariétale).

II.4.2. Les paramètres extrinsèques

Contrairement aux paramètres intrinsèques pour lesquels l'expérimentateur ne peut agir, les paramètres extrinsèques ont fait l'objet de nombreuses recherches afin d'identifier les conditions expérimentales optimales. Ces paramètres portent sur le pH de la solution, la température de la réaction, la concentration initiale du métal, le temps de contact, la taille des particules du biosorbant ou encore le rapport solide/ liquide dans le cas d'une adsorption en batch.

- Si la taille des particules ne devrait pas, en théorie, influencer les propriétés d'adsorption, de manière générale, plus la granulométrie est faible, plus la capacité de rétention sera élevée [45].
- Le pH est un paramètre qui influence de façon déterminante le processus de biosorption par son effet sur les groupements fonctionnels du biosorbant et la spéciation chimique de l'élément à adsorber, du fait qu'il conditionne la forme d'une espèce en solution. Les ions métalliques doivent être présents sous forme soluble (non précipités sous forme d'hydroxydes par exemple) en milieu légèrement acide. Cependant, l'activité des protons ne doit pas être trop forte pour ne pas trop interférer avec les cations à adsorber. La plupart des expériences

mises en place dans la littérature sont effectuées pour des pH compris entre 2 et 6 avec des différentes fonctions des cations métalliques [46].

- La concentration initiale du métal en solution fournit une force motrice importante pour surmonter toute résistance de transfert de masse du métal entre la phase aqueuse et le solide [47]. La quantité croissante du métal adsorbé par le biosorbant augmente avec la concentration initiale du métal. Un pourcentage optimal d'élimination des métaux peut être effectué à faible concentration initiale du métal. Ainsi à une concentration donnée du biosorbant, l'adsorption du métal augmente avec l'augmentation de la concentration initiale [39].
- Le temps de contact est un paramètre à prendre en compte, si celui-ci est trop court, le contact entre l'élément à adsorber et le sorbant ne peut avoir lieu, et la capacité d'adsorption du biosorbant est diminuée. Le temps de contact idéal est atteint lorsque l'ensemble des sites d'adsorption sont saturés par l'élément à éliminer [48].
- La température est un facteur différenciateur dans le processus de biosorption, bien que la biosorption reste inchangée dans la plage de température de 20 °C à 35 °C, les températures élevées, par exemple, 50°C augmente la biosorption dans plusieurs cas de la littérature, mais au-delà, ces températures élevées peuvent causer des dommages permanents aux cellules des biosorbants, et par conséquent diminuer les taux de biosorption [49,50].

II.5. Les propriétés des biosorbants

II.5.1. Propriétés physiques : structure poreuse et surface spécifique

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimés respectivement en m^2/g et en cm^3/g . Le tableau II.1 recense les principales caractéristiques physiques de dix échantillons de biosorbants natifs. Ces données mettent en lumière le faible développement de la structure poreuse de ces matériaux, qui présentent des valeurs de surface spécifique très inférieures à celles des charbons actifs commerciaux. Les biosorbants présentent des structures microporeuses et mésoporeuses pour le moins négligeables, tandis que les micropores comptent généralement pour plus de 95% de la surface spécifique des charbons actifs commerciaux, comme le rapportent Juang et al. [51].

Tableau II. 1 : Les caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs.

Matériau	S_{BET} (m²/g)	V_t pore (cm³/g)	V_{micropore} (cm³/g)	V_{mésopore} (cm³/g)	Référence
Fibre de jute	1,73	0,00	000	0,00	[53]
Fibre de noix coco	1,33	0,00	0,00	000	[53]
Ecorce de pin	1,3-7.7	0,006	0,0015	-	[54]
Pulpe de betterave	0,2	-	-	-	[55]
Carapace de crabe	13,35	-	-	-	[56]
Noyau d'olive	0,187	-	-	-	[57]
Coquille de lentille	0,19	-	-	-	[58]
Enveloppe de blé	0,67	-	-	-	[58]
Enveloppe de riz	0,83	-	-	-	[58]

Le faible développement de la surface spécifique des biosorbants permet de supposer que les propriétés d'adsorption de ces matériaux sont peu influencées par leur structure poreuse. En effet, An et al. [52], ont obtenu des capacités d'adsorption (q_m) pour la carapace de crabe vis-à-vis du plomb, du cadmium, du cuivre et du chrome respectivement 16, 59, 12 et 26 fois supérieure à celles d'un charbon actif en grain, évaluées dans les mêmes conditions opératoires, et dont la surface spécifique (1032 m²/g) est 76 fois plus élevée que celle de la carapace de crabe (13,5 m²/g). La répartition du volume poreux total des charbons actifs et des biosorbants suggère que l'adsorption des polluants métalliques sur ces deux types de matériaux se fait par des mécanismes différents.

La surface spécifique d'un adsorbant, mesurée par adsorption en phase gazeuse, est calculée à partir de la capacité d'adsorption du matériau et représente la surface occupée par une molécule-sonde adsorbée dans une monocouche. Cette méthode repose sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, qui ont utilisé les résultats de l'adsorption du diazote (N₂) à 77 K pour décrire la structure poreuse des charbons actifs. D'autres méthodes permettent une caractérisation plus complète de la structure, mais l'ensemble de ces méthodes utilise également les résultats obtenus à partir de l'adsorption du diazote à 77 K [59].

II.5.2. Propriétés chimiques des biosorbants

II.5.2.1. Composition élémentaire

Les principaux éléments constitutifs de quelques biosorbants sont listés dans le Tableau II.2. La composition élémentaire d'un adsorbant influence fortement sa chimie de surface. Comme le rapportent Kang et al. [60], l'augmentation de la teneur en oxygène, au terme du traitement d'un charbon actif en grain au moyen d'un acide, entraîne l'accroissement des groupements fonctionnels acides de surface, ainsi, la forte teneur en oxygène des biosorbants suggère une forte présence de groupements fonctionnels oxygénés à la surface de ces matériaux.

Tableau II. 2 : Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants.

Matériau	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)	Référence
Fibre de jute	44,10	6,73	45,70	0,10	[53]
Fibre de noix de coco	45,94	5,79	42,84	0,30	[53]
Pulpe de bettrave	43,00	6,00	48,00	1,00	[55]
Vigne (sauvage)	49,01	6,17	42,77	1,93	[61]
Bagasse de canne	46,90	5,49	47,40	0,18	[62]
Sargassummiticum	22,5	-	64.6	-	[63]

II.5.2.2. Chimie de surface

La chimie de surface d'un adsorbant est déterminée par ses groupements fonctionnels de surface, qui peuvent être des fonctions acides, basiques ou neutres. En particulier, l'existence de complexes oxygénés et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un caractère acide, alors que la présence des fonctions de type pyrones, chromènes induit un caractère basique [64]. Selon leur nature et leur concentration, ces fonctions de surface peuvent influencer la capacité d'adsorption, le caractère hydrophile/hydrophobe d'un adsorbant. Ainsi, le point de charge nulle (pH_{PCZ}), la valeur de pH pour laquelle la charge de surface d'un adsorbant est nulle, est primordiale à être déterminer, cette dernière tend à diminuer lorsque la teneur en oxygène augmente [64]. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, est une méthode qualitative, utilisée par

exemple par Shin et al. [65] et Pradhan et Sandle [66] permet l'identification des groupements fonctionnels de surface et les liaisons chimiques existant entre les différents éléments constitutifs des matériaux.

II.6. Les facteurs affectants le choix du biosorbant

Lors du choix de la biomasse, pour les utilisations industrielles à grande échelle, le principal facteur à prendre en compte est sa disponibilité et son bon marché [67-69]. Compte tenu de ces facteurs, la biomasse native peut provenir :(i) Déchets industriels, qui devraient être disponibles gratuitement ;(ii) Organismes faciles à obtenir en grande quantité dans la nature et (iii) Organismes qui peuvent être cultivés rapidement ou spécialement cultivés ou propagés à des fins de biosorption [69,70].

Les métaux lourds peuvent être éliminés par adsorption sur des microorganismes vivants, mais peuvent également être éliminés par des matières biologiques mortes [71]. Comme cité précédemment, la biomasse utilisée pour la biosorption peut être vivante ou morte. Bien que l'utilisation de la biomasse morte ou des produits dérivés soit plus facile en réduisant la complexité, l'influence des processus métaboliques sur la sorption est souvent méconnue [39].

Les études de faisabilité pour les applications à grande échelle utilisant de la biomasse non vivante sont en fait plus applicables que les processus biologiques accumulés qui utilisent des microorganismes vivants, car ceux-ci nécessitent un approvisionnement en éléments nutritifs et un système bioréacteur compliqué [72]. En outre, le maintien d'une population microbienne saine est difficile en raison de la toxicité des polluants extraits et d'autres facteurs environnementaux inadéquats comme la température et le pH de la solution traitée. Pour ces raisons, l'attention a porté sur l'utilisation de la biomasse non vivante en tant que biosorbants [72] comme mentionné ci-dessus, la biomasse morte a des avantages par rapport aux microorganismes vivants. Cependant, de nombreux attributs des microorganismes vivants restent inexploités dans un contexte industriel et sont tous dignes d'être attirés, puisqu'ils peuvent être utiles à des applications spécifiques [71 ; 74].

Le Chapitre (III), traite en détail les notions fondamentales des algues marines non vivantes, leurs classification, leurs mode de reproductions, et par la suite la justification du choix de

l'espèce algale *Enteromorpha Compressa* L. testée pour notre étude comme biosorbant des éléments métalliques à partir de solutions aqueuses.

II.7. Les algues comme biosorbant et mécanisme de biosorption

Les algues sont considérées comme l'un des types de biosorbants les plus prometteurs qui s'intéressent à la recherche et au développement en tant que nouveaux matériaux biosorbants [74-7]. En raison de leur forte capacité de sorption et sont facilement disponibles en grande quantité, pratiquement illimitées dans les mers et les océans [76,77]. Les algues ont de faibles besoins en nutriments, étant autotrophiques, elles produisent une biomasse importante, contrairement à d'autres biomasses et microbes, comme les bactéries et les champignons. Selon une étude statistique sur la biosorption, les algues ont été utilisées comme matériau biosorbant 15,3% de plus que d'autres types de biomasse et 84,6% de plus que des champignons et bactéries, de plus elles ne produisent généralement pas de substances toxiques [78].

La liaison des ions métalliques sur la surface des algues dépend des conditions différentes [79] :

- Charge ionique de l'ion métallique à adsorber,
- Espèces algales,
- Composition chimique de la solution d'ion métallique.

En général, le mécanisme de la biosorption repose sur un certain nombre de processus de liaison des métaux ayant lieu avec des composants de la paroi cellulaire des algues. Les parois cellulaires des algues peuvent retenir les métaux de façon réversible et fonctionner de manière similaire à une résine échangeuse d'ions. Ainsi, le mécanisme de biosorption peut être considéré comme dépendant de la composition de la paroi cellulaire des algues.

Les parois cellulaires des algues peuvent être constituées par d'autres polysaccharides : le mannane, le xylane, l'acide alginique, la chitine, etc. Ces composants, ainsi que les protéines présentes, peuvent fournir des sites de liaison d'acide tels que les groupes amino, amine, hydroxyle, imidazole, phosphate et sulfate [80].

Le mécanisme de biosorption a été décrit par Salman et al. [39], comme n'incluant pas les forces de van der Waals sur le réseau de cellulose des parois cellulaires, de sorte que la charge ionique et la liaison covalente sont impliquées dans le procédé de biosorption métallique. Les protéines et les polysaccharides sont probablement les principaux composants responsables de la biosorption.

II.8. Les différents types d'isothermes d'adsorption/ biosorption

Depuis de nombreuses années, plusieurs équipes de recherche ont souvent souhaité modéliser la biosorption. Les isothermes d'adsorption sont souvent utilisées pour décrire ce phénomène. Dans ce contexte, l'adsorption définit des réactions de surface permettant l'accumulation des matières organiques ou inorganiques à l'interface solide-liquide. Les isothermes d'adsorption traduisent l'existence ou non d'un équilibre dynamique qui s'établit, à température fixe, entre la fraction des cations métalliques fixés au biosorbant et la fraction des cations restant libres en solution. Il s'agit d'une parcelle de la quantité d'adsorbat par unité de poids de l'adsorbant q_e en mol/g ou g/g ou unités dérivées, par rapport à la concentration d'équilibre C_e en mol/L ou g/L ou unités dérivées de l'adsorbat restant en solution. La connaissance des isothermes d'adsorption des corps purs permet de déterminer la quantité de produit adsorbé tout comme la sélectivité d'un solide vis-à-vis des composés du mélange. La description de l'équilibre d'adsorption est fondamentale pour caractériser un couple adsorbat/adsorbant solide.

La relation obtenue est appelée isotherme d'équilibre à condition que l'expérience soit effectuée à température constante [81] :

$$q_e = \frac{m}{V} \cdot (C_0 - C_e) \quad (\text{II.1})$$

Où :

C_0 : concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse (mg/L),

C_e : concentration en soluté en phase liquide ou gazeuse à l'équilibre (mg/L),

V : volume de solution (L),

m : masse de l'adsorbant (g).

Plusieurs auteurs, dont Giles et Coll [82] ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Les revues de Hinz [83] et de Limousin [84] présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification, en distinguant les formes d'isothermes représentées sur la figure II. 1.

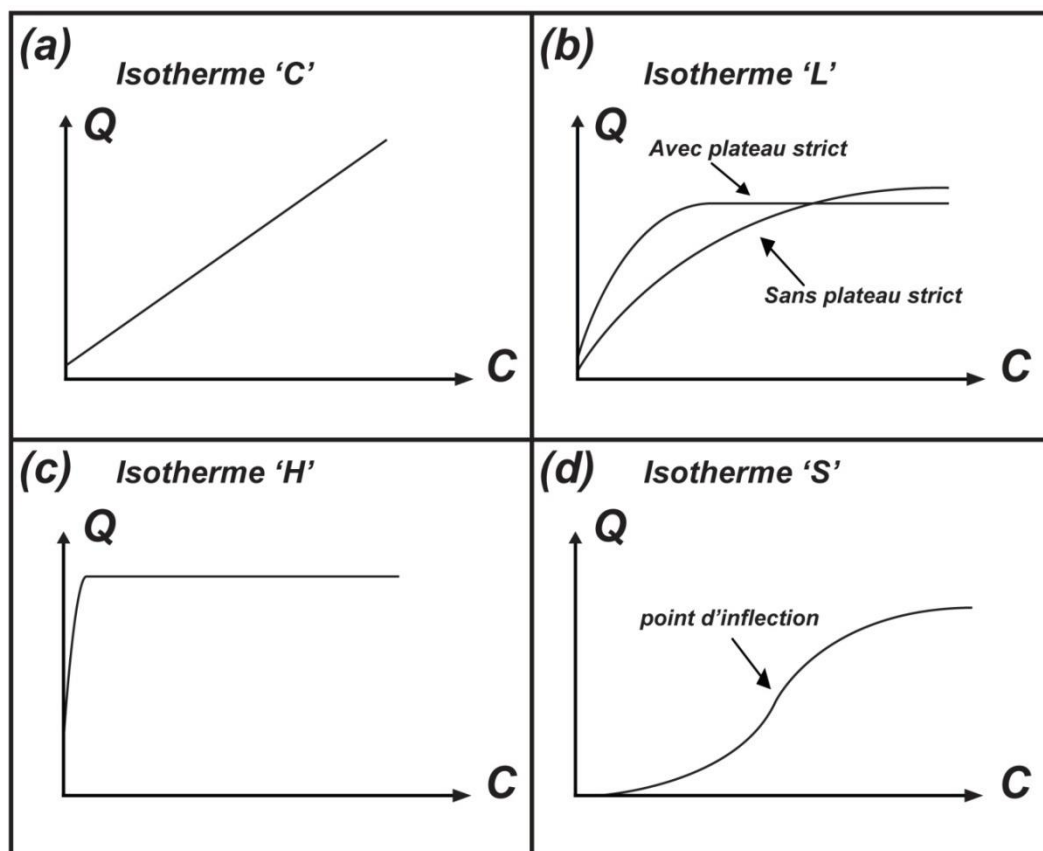


Figure II. 1 : Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon Giles [82].

Les formes L et H sont les plus courantes, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

- La forme L correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide.
- La forme H est un cas particulier de la forme L, où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide ;
- La forme S présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée ;

- La forme C est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles [82].

II.9. Modélisation des isothermes d'adsorption/ biosorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes d'adsorption ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leurs expressions mathématiques sont simples et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas.

II.9.1 Modèle de Freundlich [85]

La première équation mathématique correspondant à une isotherme a été publiée par Freundlich et Kuster en 1907. Freundlich a montré que l'adsorption de la solution pourrait être exprimée par une formule empirique :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.2})$$

Où K_F (L/g) et $(1/n)$ sont les constantes de Freundlich, associées respectivement à la capacité d'adsorption et à l'affinité de l'adsorption.

L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche. Ce type d'isotherme est observé dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux ou méso poreux important. Dans le cas d'un adsorbant avec des surfaces hétérogènes, on peut utiliser le modèle de Freundlich. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (II.3). La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est la suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II.3})$$

Dans cette équation, $(1/n)$ représente la pente de la droite. Lorsque ce rapport $(1/n)$ est égal à 1, cela signifie qu'il y a une répartition constante de soluté entre l'adsorbant et la phase

liquide. Le coefficient d'adsorption K_F traduit le pouvoir adsorbant d'un adsorbant pour un adsorbant donné.

II.9.2. Modèle de Langmuir

En 1918, Irving Langmuir a publié un nouveau modèle d'isotherme pour la phase gazeuse ou liquide adsorbée sur un solide, ainsi le modèle a porté son nom. Le modèle d'adsorption de Langmuir est valable pour l'adsorption en monocouche. Il s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type L en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur quatre hypothèses [85] :

- La surface des adsorbants est uniforme, c'est-à-dire que tous les sites d'adsorption sont équivalents.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées sur les sites voisins.
- Toute adsorption se produit par le même mécanisme,
- chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule.

L'équation d'isotherme de Langmuir est [85] :

$$q_e = q_m \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (\text{II.4})$$

Où :

b : Constante d'isotherme de Langmuir (L/mg) ;

C_e : Concentration de l'ion métallique à l'équilibre (mg/L) ;

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est exprimée par l'équation suivante [86] :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{II.5})$$

Les caractéristiques importantes d'une équation d'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes d'un facteur de séparation ou d'un paramètre d'équilibre constant sans dimension, R_L qui est défini par l'équation suivante [39] :

$$R_L = 1/(1 + bC_0) \quad (\text{II.6})$$

Le facteur de séparation décrit ci-dessus a été calculé en utilisant les constantes du modèle Langmuir. Ce facteur de séparation donne le type d'isotherme comme indiqué dans le tableau II.3.

Tableau II. 3 : Facteurs de séparation R_L [87].

Valeur R_L	Type d'isotherme
$R_L > 1$	Défavorable
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L < 1$	Irréversible

II.9.3. Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R)

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est généralement appliquée pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur une surface hétérogène, le modèle ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir [88,89]. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores.

L'isotherme (D-R) a été donnée sous la forme [88] :

$$q_e = q_m e^{(-K\varepsilon^2)} \quad (\text{II.7})$$

La forme linéaire de l'isotherme (D-R) est exprimée par l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln q_m - K\varepsilon^2 \quad (\text{II.8})$$

Où :

K : la constante liée à l'énergie d'adsorption (mol^2/kJ^2),

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

ε : le potentiel Polanyi, peut être calculé à partir de l'équation suivante :

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (\text{II.9})$$

Les paramètres K et q_m , sont obtenus à partir de l'ensemble de l'intersection du tracé $\ln q_e$ en fonction de ε^2 .

L'énergie libre moyenne d'adsorption (E), définie comme le changement d'énergie libre lorsque 1 mole d'ion est transférée de la solution à la surface du sorbant, a été calculée à partir de la valeur K en utilisant la relation suivante [90] :

$$E = 1/\sqrt{2K} \quad (\text{II.10})$$

La grandeur de E est utile pour estimer le type de processus d'adsorption. Selon la littérature, la grandeur de E entre 8 et 16 kJ / mol correspond à un processus de nature chimique tandis que la valeur de $E < 8$ kJ / mol représente un processus de nature physique [91,92].

II.10. Modélisation cinétique de l'adsorption/ biosorption en système Batch

La cinétique d'adsorption dans un traitement des eaux usées est importante, car elle fournit des informations précieuses sur les voies de réaction et le mécanisme d'une réaction d'adsorption [93]. En outre, la cinétique décrit l'adsorption de soluté, qui à son tour contrôle le temps de séjour de l'adsorbat à l'interface solide/solution [94].

Le phénomène d'adsorption / biosorption est un processus en plusieurs étapes élémentaires consécutives, comprenant trois phase de transfert de matière et une phase réactionnelle [95,96] :

- ✓ Le transfert du soluté du cœur de la solution vers le film liquide qui entoure les particules.
- ✓ le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.
- ✓ la diffusion à l'intérieur de l'adsorbant dans le réseau poreux (la diffusion intra particulaire).
- ✓ la réaction proprement dite (pouvant inclure différents mécanismes, adsorption, complexation, échange d'ions.... etc.)

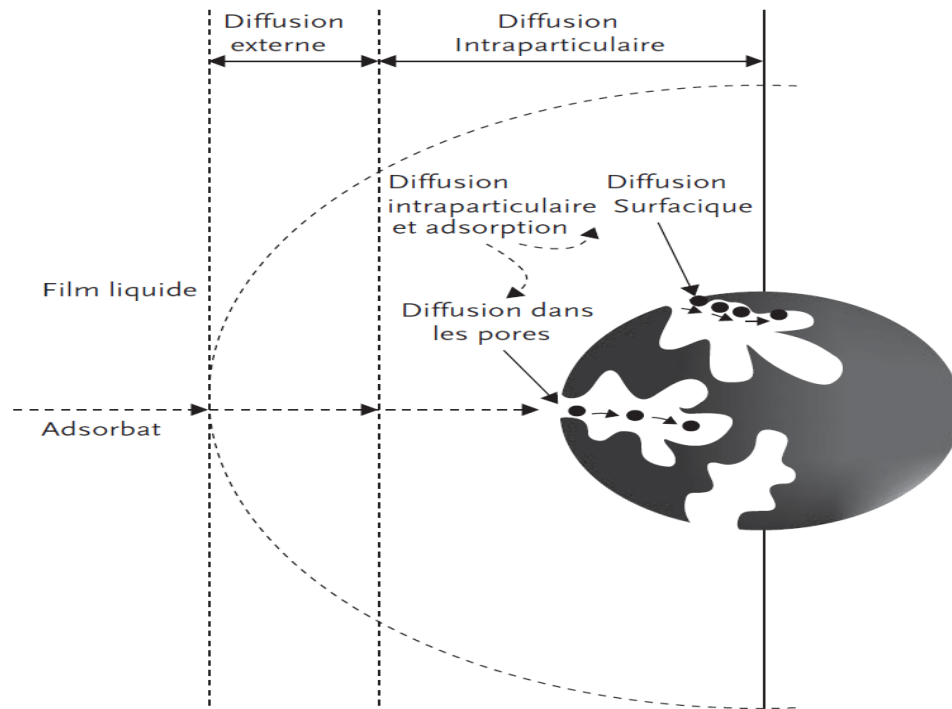


Figure II. 2 : Schéma du mécanisme de transfert d'un adsorbat au sein d'un grain [96].

Plus de 25 modèles ont été rapportés dans la littérature, qui ont tous tenté de décrire quantitativement le comportement cinétique pendant le processus d'adsorption. Chaque modèle cinétique d'adsorption / biosorption a ses propres limites, qui sont dérivées selon des hypothèses expérimentales et théoriques spécifiques [39]. De nombreux modèles d'adsorption ont été utilisés pour tester avec succès les données expérimentales [97]. Parmi ceux-ci, les modèles suivants ont souvent été utilisés pour décrire le processus cinétique d'adsorption.

II.10.1. Modèle cinétique pseudo- premier ordre

L'équation de Lagergren est l'une des équations du taux de sorption la plus répandues pour l'adsorption d'un soluté d'une solution aqueuse. Elle peut être représentée comme suit: [96]

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{II.11})$$

À partir de la représentation graphique de la variation de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t , on peut déterminer k_1 et q_e .

Où :

q_e est la quantité du polluant adsorbé à l'équilibre (mg/g).

q_t est la quantité du polluant adsorbé à l'instant t (mg/g).

K_1 est la constante de vitesse d'équilibre d'adsorption de pseudo premier ordre (min^{-1}).

II.10.2. Modèle cinétique pseudo- deuxième ordre

Il existe certaines hypothèses dans la description de ce modèle cinétique [93].

1. Il existe une monocouche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant.
2. L'énergie d'adsorption pour chaque adsorbant est la même et indépendante de la couverture de surface.
3. L'adsorption ne se produit que sur des sites localisés et n'intervient pas entre les polluants adsorbés.
4. Le taux d'adsorption est presque négligeable par rapport au taux initial d'adsorption.

L'équation de pseudo second ordre peut être représentée comme suit [93] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (\text{II.12})$$

Où :

K_2 la constante de vitesse de pseudo second ordre (g/mg.min), elle peut être déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite représentant t/q_t en fonction de t .

q_e est la quantité du polluant adsorbé à l'équilibre (mg/g).

q_t est la quantité du polluant adsorbé à l'instant t (mg/g).

II.11. Aspect thermodynamique : Caractérisation thermique de l'adsorption

La notion de thermodynamique est très importante car cette science s'intéresse au bilan énergétique des réactions. Le phénomène de biosorption est le plus souvent décrit par les auteurs au travers de la capacité maximale de rétention et par l'affinité. Cette dernière traduit l'état d'équilibre d'adsorption et permet de calculer l'énergie mise en jeu lors du processus de biosorption. De façon générale, une variation ou transformation d'un système s'accompagne

d'une variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG). Cette variation dépend de l'état initial et de l'état final :

ΔG : enthalpie libre de l'état final – enthalpie de l'état initial

Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpiques (ΔH^0) qui exprime les énergie d'interaction entre les molécules et la surface adsorbant, et un terme entropiques (ΔS^0) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat-adsorbant envisagé.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{II.13})$$

ΔH^0 : variation d'enthalpie standard (KJ/mol).

ΔS^0 : variation d'entropie standard (J/mol K).

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être exothermique ($\Delta H^0 < 0$) ou endothermique ($\Delta H^0 > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH^0 est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

En règle générale, la variation d'énergie libre pour la physisorption est comprise entre -20 et 0 kJ/mol, cependant, la chimisorption est comprise dans une gamme de -400 à -80 kJ/mol. La relation thermodynamique $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ associée à la relation de Vant'Hoff :

$\Delta G^0 = -RT \ln K$ [98], nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{II.14})$$

Où : K_d : Constante de distribution de l'adsorption, obtenue par la relation suivante [16] :

$$K_d = \frac{(C_o - C_e) V}{C_e m} \quad (\text{II.15})$$

Où :

R : Constante des gaz parfaits, 8,31447J/mol K

T : température (K).

La variation d'entropie (ΔS^0) est une mesure de désordre.

CHAPITRE III : Les algues

III.1. Introduction

Comment se promener sur les plages sans observer cette palette de couleur qu'offre la mer. L'océan possède de nombreux trésors dont les algues. Ces dernières sont à l'origine de la vie dans les océans, puis plus tard sur terre, en produisant de l'oxygène et par la suite la couche d'ozone.

Ces algues ont été utilisées pendant des siècles par les habitants des côtes ou par les asiatiques. Aujourd'hui, on ne cesse de trouver de nouvelles espèces et de nouvelles propriétés à ces algues, qui possèdent des molécules très intéressantes notamment au niveau industriel.

Toutefois, elles peuvent dans certains cas, s'avérer toxiques ou envahissantes.

III.2. Notions fondamentales sur les algues

Qu'est-ce qu'une algue ?

Organismes photosynthétiques, les algues sont conventionnellement définies comme des végétaux peuplant le milieu aquatique, les lieux humides et de nombreux milieux terrestres. On les rencontre aussi bien en eau de mer qu'en eau douce, sur les sols mouillés, sur diverses végétations, au sein de communautés symbiotiques [99].

Comme pour les plantes, les algues possèdent des pigments chlorophylliens qui leurs procurent l'énergie nécessaire à leurs survie. Elles ont également besoin d'un peu d'eau, de lumière et de dioxyde de carbone afin d'effectuer la photosynthèse [100].

III.3. Catégorie d'algues

On distingue deux catégories principales d'algues : les « microalgues » et les « macroalgues ». Les microalgues ont une taille de l'ordre du micromètre et sont considérées comme des algues unicellulaires qui se développent en suspension principalement dans des solutions aqueuses [101]. Les macroalgues sont des algues multicellulaires de taille dépassant plusieurs centimètres et qui croissent le plus souvent dans des bassins naturels d'eau douce et d'eau salée.

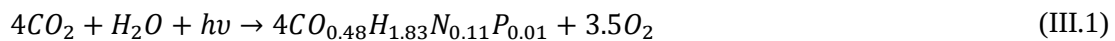
Ces organismes sont nécessaires aux écosystèmes côtiers en termes de composition, fonction et productivité [102], elles constituent une part non négligeable de la biodiversité.

En 1994, 36000 espèces étaient répertoriées et certaines projections estimaient que ces espèces ne représentaient que 17% des 200 000 algues supposées existantes [103].

III.4. Classification et grands groupes de macro algues

De nombreux critères écologiques, physiologiques ou biochimiques interviennent dans la phylogénie des macroalgues comme les structures cellulaires, le mode de nutrition, l'habitat ou même la nature et la localisation des pigments.

L'équipement pigmentaire permet aux algues de capter l'énergie lumineuse de nombreuses longueurs d'onde. Ce processus bioénergétique, la photosynthèse, est à la base de leur autotrophie et leur permet de synthétiser de la matière organique. Selon l'équation suivante [104] :



Où h est la constante de Planck et ν est la fréquence de la lumière.

Le taux de croissance d'algues est plus rapide que d'autres plantes terrestres, car ils peuvent même doubler leur poids par jour. Il y a des milliers d'espèces connues qui existent en différentes formes, et couleurs, en général, elles regroupent quatre groupes qui sont différenciées par rapport à la couleur (pigmentation) [105]. Chaque groupe contient des classes, et chaque classe contient des centaines d'espèces.

La nature et la localisation des pigments permettent de définir plusieurs grands groupes d'algues. Selon la nature des pigments surnuméraires associés à la chlorophylle, la couleur des plastides des algues permet de distinguer les algues rouges (Rhodophytes), brunes (Chromophytes), vertes (Chlorophytes) et des bleues (cyanobactérie) [106].

III.4.1. Les Chlorophytes

Les Chlorophytes sont des algues vertes dont le thalle est de couleur typiquement vert en raison des chlorophylles a et b dominant dans les chloroplastes. Toutefois, l'exposition

prolongée aux fortes intensités lumineuses provoque la synthèse de pigments photoprotectants (caroténoïdes), qui confèrent aux thalles de couleurs orangées à jaunâtres. Ce groupe d'algues peu diversifié dans les eaux tempérées est au contraire riche en espèces et en formes dans les eaux tropicales. Les algues vertes sont présentes dans tous les systèmes aquatiques depuis les milieux marins jusqu'aux eaux douces. Elles renferment, comme les plantes supérieures et contrairement aux autres algues, de la chlorophylle *b* [107].

III.4.2. Les Chromophytes

Au sein des Chromophytes, les algues brunes sont regroupées dans la classe des Fucophycées appelées autrefois les Péophycées. Ce sont des algues presque exclusivement marines. Leur couleur est due à l'abondance des pigments bruns, la fucoxanthine, qui masque les chlorophylles *a* et *c*. Les Phéophycées montrent une grande diversité morphologique depuis les formes filamenteuses relativement simples aux grandes algues brunes dont l'organisation morphologique complexe évoque les tiges feuillées des végétaux supérieurs.

Les algues brunes se sont principalement diversifiées dans les mers froides et tempérées où elles forment les grandes forêts sous-marines. Dans les eaux tropicales, elles sont moins nombreuses en espèces, mais représentent les plus grands thalles et forment les populations les plus denses [105].

III.4.3. Les Rhodophytes

Les Rhodophytes ce sont des algues rouges, elles montrent une originalité particulière avec leur pigments surnuméraires rouges (Phycoérythrines) et bleus (Phycocyanines) qui viennent masquer la chlorophylle. Les proportions relatives entre les différents pigments, conjuguées avec la forme du thalle, donnent à la lumière du jour toutes les couleurs imaginables depuis le brun noirâtre jusqu'au rose très clair en passant par les rouges pourpres et les orangés. De plus, pour une même espèce, la couleur varie en fonction de l'exposition aux rayons lumineux : souvent les individus qui se développent aux forts éclaircissements montrent des couleurs délavées, où dominent les jaunes orangés en raison de la forte concentration en pigments caroténoïdes photoprotectants [105].

III.4.4. Les Cyanobactéries

Les cyanobactéries ou les algues bleues sont constituées des colonies de taille, de forme et de couleur très variables. Comme les algues rouges, elles possèdent des pigments surnuméraires bleus (Phycocyanines) et rouges (Phycoérythrines) qui masquent la chlorophylle a. En dépit de leur nom ancien d'algues bleues, elles sont rarement bleues mais plus souvent rouges, vertes avec des reflets bleutés, violets, bruns, jaunes ou orangés. La plupart d'entre elles ont une consistance gélatineuse voire gluante en raison des mucilages qu'elles sécrètent [105].

III.5. Mode de reproduction des algues

La reproduction des algues s'effectue classiquement par multiplication végétative. Il s'agit d'une multiplication asexuée qui consiste soit en une simple scissiparité de cellules isolées (cas des cyanobactéries), soit en une fragmentation de thalles aboutissant à la formation de plusieurs organismes identiques, via la formation de spores. Par ailleurs, les algues eucaryotes réalisent en plus une reproduction sexuée au cours de laquelle l'union de deux gamètes, produit un zygote. Une alternance des phases de reproduction asexuée (Assurée par les thalles (sporophytes) et sexuée (Assurée par les thalles producteurs (gamétophytes) de cellules reproductrices.) permet ainsi la pérennité des algues. Enfin, il est important qu'aux cours des cycles d'alternance de génération plus ou moins variés (caractérisant leur reproduction), se superpose également une alternance de phases (de n à $2n$ chromosomes) [105].

III.6. Rôle et enjeux des algues

III.6.1. Ecologie des algues : Des organismes aquatiques essentiels à la vie sur terre

De manière générale, les espèces marines, réparties dans tous les océans, constituent une biomasse qui fournit plus de 70% de la production annuelle d'oxygène, très loin devant les plantes continentales (1% pour la forêt équatoriale) [108].

Le groupe d'expert intergouvernemental sur l'évolution climatique (GIEC) a rapporté en 2007 que l'émission annuelle de CO_2 a augmenté de 80% entre 1970 et 2004, cette concentration croissante en CO_2 dans l'atmosphère est considérée parmi les plus grands problèmes en ce qui concerne le réchauffement climatique [109]. Les algues, groupe d'organismes qui génèrent de l'énergie à partir de la photosynthèse en utilisant la lumière du soleil, l'eau et le dioxyde de

carbone produisant au passage de l'oxygène, sont donc les organismes idéales pour séquestrer le CO₂ issus de la combustion de combustibles fossiles.

Les algues représentent la plus importante machine de production de matières organiques, grâce à la photosynthèse, matières qui servent directement ou indirectement de base alimentaire aux êtres hétérotrophes.

Les micro-algues benthiques sont un exemple flagrant de l'importance des algues en termes de production de matières organiques au sein des écosystèmes côtiers. Capables de former des biofilms benthiques complexes ces micro-algues (Bacillariophycées) sont à l'origine de la productivité primaire et secondaire importantes des vasières intertidales [110,111].

De nombreuses études ont montré que les diatomées marines étaient essentielles à la qualité de l'environnement marin, notamment via leur production importante de matières organiques. En outre, les algues marines constituent des habitats écologiques complexes qui participent à l'écosystème local (lieux de ponte, zones d'ombrage) mais aussi à la protection des côtes [112].

III.6.2. Enjeu économique des algues en Algérie

L'Algérie dispose d'un potentiel biologique tant considérable que diversifié, avec sa façade maritime de plus de 1280 Km de côte, l'Algérie demeure l'un des rares pays en méditerranée à disposer des ressources halieutiques et aquacole qui lui confère un potentiel économique considérable, caractérisé par une réserve importante en espèces à très haute valeur marchande (poissons, crustacés, coquillages etc.), des ressources très importantes de corail rouge et d'éponge très prisées par les consommateurs étrangers [113].

En Algérie, la particularité des courants marins, la salinité et les conditions hydro – climatiques particulières favorisent le développement des algues marines, qui constituent une autre forme de biomasse malheureusement peu exploitable, qui doit être à la quête d'une reconnaissance à sa juste valeur. L'exploitation des algues marines et des spongiaires s'effectue sur la base d'une concession établie par l'administration chargée des domaines, et délivrée par l'administration chargée de la pêche territorialement compétente moyennant paiement d'une redevance fixée par la loi de finances [114]. La principale espèce d'algue exploitée localement est la *Spiruline*, C'est une espèce d'algue qui se développe dans les lacs alcalins, dans le désert et à proximité des anciens cratères de volcans.

La *spiruline* a besoin d'une eau saumâtre et d'une température qui varie entre 35 et 40°C. C'est dans la région de Tamanrasset que cela se passe. Le kilogramme de spiruline est vendu sur le marché mondial à 560 euros. Sa récolte au mètre carré peut atteindre jusqu'à 10 g.

La *spiruline* avait attiré les industriels qui avaient réussi à fabriquer avec cette algue des produits parapharmaceutiques, des aliments pour le bétail et les poissons élevés dans les aquariums. Dans les pays industrialisés, elle est vendue en gélules et en comprimés. C'est un complément alimentaire pour les personnes victimes de la malnutrition, de la fatigue, de l'anémie, du goitre endémique. Elle est une ressource alimentaire d'origine végétale de qualité, qui a été utilisée par les grands éleveurs de bétail, pour éviter la maladie de la vache folle [115].

En Algérie, dans l'attente de la mise en place des unités de production et de transformation de cette espèce d'algue, on se contente de la commercialiser et de l'exporter à l'état brut en dépit d'une faible production. La demande du marché mondial ne cesse d'augmenter. La culture de la *spiruline* en Algérie est en mesure d'encourager la création des petites entreprises dans le cadre des dispositifs de prise en charge des citoyens sans emplois, au Sahara algérien.

III.7. Les applications des algues marines et leur développement futur

Utilisées depuis des millénaires par les populations littorales asiatiques pour leurs hautes valeurs nutritives, les algues constituent aujourd'hui un enjeu majeur de développement économique dans plusieurs secteurs :

a) Agroalimentaire

En industrie agroalimentaire (IAA), une majorité des algues est consacrée à l'utilisation de leurs dérivés colloïdaux comme additif alimentaire pour les propriétés rhéologiques (Effets gélifiant, stabilisant, et épaississant.) significatives qu'ils présentent.

- Une grande partie d'algues brunes contiennent de l'alginate dans leur cellule pariétale, ce dérivé est utilisé couramment comme additif (E400 à E404) retrouvé dans les bonbons, la confiture, le chocolat, la charcuterie...

Les espèces les plus utilisées en IAA sont *Ascophyllum*, *Durvillaea*, *Ecklonia*, *Laminaria*, *Lessonia*, *Macrocystis* et *Sargassum* [116].

- Les carraghénanes extraits d'algue ont des propriétés gélifiantes, épaississantes et stabilisantes. Ils sont utilisés en IAA comme additif (E407) et sont retrouvés dans les desserts lactés, crèmes glacées, pâtisseries, shampoings...

Kappaphycus alvarezii, *Eucheuma denticulatum*, *Chondrus crispus* et *Gigartina stellata* sont les principales sources de carraghénanes dont l'algue *Betaphycus gelatinum* [116].

Actuellement, environ 145 de ces végétaux aquatiques entre dans la catégorie des algues alimentaires [117].

b) En pharmacologie et médecine

Les algues représentent une source de substance polymérique active, les potentiels thérapeutiques de ces dernières ont été mis en évidence par de nombreux travaux de recherche. Nakajima et al. [118] ont ainsi mis en évidence un composé extrait d'une algue verte marine, le diméthylsulfoniopropionate, qui présente des potentialités anticancéreuses. Certains hétéropolysaccharides sulfatés matriciaux, comme les fucoïdanes, sont également appropriés pour lutter contre les processus de formation et de croissance de tumeurs malignes [119].

Les algues marines représentent également une source naturelle d'agents antiviraux. Différents travaux de recherche ont permis de détecter des activités antivirales aussi bien chez des macro- que des micro-algues [120]. Des études menées sur des extraits de l'algue *Laminaria abyssalis* ont permis d'identifier le caractère antiviral des échantillons à l'encontre du virus de l'herpès simplex (HSV) [121]. Abrantes et al. [122] ont extrait et purifié, à partir d'algues brunes brésiliennes, plusieurs molécules inhibant la réplication du virus HSV de type 1, dont le diterpène 8, 10,18-trihydroxy-2, 6, dolabelladiène.

En thalassothérapie les bains d'algue (algorithérapie) sont utilisés pour traiter les rhumatismes ou certaines affections de l'appareil locomoteur, en chirurgie ou en gynécologie on utilise des stipes de laminaires (pour leur propriétés à retenir l'eau tout en se dilatant) pour débrider une plaie ou dilater une voie naturelle [123].

c) En cosmétologie

Les extraits d'algues sont régulièrement utilisés dans des crèmes cosmétologiques [124]. De récents travaux ont permis de purifier un extrait actif issu de l'algue méditerranéenne *Padina pavonica*. Largement utilisé dans des crèmes anti-âges, cet extrait permet de stimuler la

synthèse des glycosaminoglycanes (GAGs), molécules très hydrophiles qui constituent une partie du derme. Réservoir hydrique de la peau, les GAGs sont responsables des propriétés mécaniques (souplesse, fermeté, élasticité) du derme. Avec l'âge, le contenu du derme en GAGs diminue, provoquant l'amincissement et le dessèchement de l'épiderme.

La Dermochlorine, extrait obtenu à partir de la micro-algue *Chlorella vulgaris*, permet de densifier et protéger le collagène et l'élastine du visage. Ce produit améliore par ailleurs la régénération des cellules du derme, le rendant incontournable dans des produits cosmétiques anti-rides.

d) Autres applications

Il existe une multitude de molécules de grand intérêt issu de micro et macro algues avec d'importance possible de développement dans divers domaines qui aujourd'hui font l'objet de plusieurs travaux de recherche ;

- L'agriculture

Depuis longtemps, les agriculteurs des régions côtières utilisent les macro-algues comme engrais. Aujourd'hui, on trouve des broyats d'algues marines, vendus sous forme de poudre, ou de liquide, ils peuvent être disposés au pied des plantes cultivées ou pulvérisés sur les feuilles. Peu d'études à grande échelle ont été réalisées sur l'action des algues en tant que producteurs de composés actifs pour l'agriculture. Mais quelques tests en laboratoire ont permis de démontrer que les extraits d'*Anacystis marina* sont efficaces contre le liseron ; ceux de *Laurencia obtusa* contre les araignées, les pucerons et les chenilles ; ceux d'*Odonthalia gloccosa* contre les mauvaises herbes et ceux de *Pachyton coriaceum* contre la cloque de l'oseille et les vers [125,126].

- Bioénergie

L'épuisement à moyen terme des ressources pétrolières encourage la recherche d'alternatives énergétiques durables. La production de biocarburants est depuis quelques années portée en avant. Le biodiesel est un excellent substitut pour le carburant, il est non toxique, renouvelable et biodégradable, il est généralement produit à partir de huile de colza, huile de soja, huile de palmier, huile de tournesol, en outre ces sources restent limitées ; par conséquent. Il

est nécessaire de trouver de nouveaux produits pour la production du biodiesel sans que cette huile soit comestible [127]. Actuellement, le potentiel de production de bioéthanol et de biodiesel à partir de cultures d'algues (macro ou micro algue) a fait l'objet de nombreuses études [128,129].

Les travaux de Tamilarasan et al. [130] ont mis en évidence la production du biodiesel à partir d'une macro algue *Enteromorpha Compressa L.*, un rendement maximal de 90,6% a été enregistré. Piyushi et al. [131] ont étudié la production du biodiesel à partir de trois genre de micro algues, l'extraction de l'huile d'algue et la transesterification ont été réalisés séparément et simultanément, le solvant utilisé est l'Hexane. Ils ont également testé dans une autre étude la micro algue *Spirulina Platensis* pour la production du biodiesel en une seule étape d'extraction d'huile et de transestérification, avec un taux maximal en biodiesel de 75% [132].

III.8. Sélection de l'espèce de macro algue

Les recherches ont révélé que l'utilisation des biomasses telles que les algues sont très employées principalement en raison de leurs omniprésences dans la nature, bon marché, ont une capacité d'adsorption des métaux lourds élevée, elles ne requièrent également aucun prétraitement. Face aux nombreuses algales existantes, le criblage reste le problème principal. La recherche d'éventuelles espèces naturelles susceptibles d'éliminer les métaux lourds constitue une tâche énorme [133].

Différents travaux se sont orientés sur l'exploitation de certaines espèces algales pour la biosorption des métaux lourds. Les macros algues sont parmi les matériaux biosorbants les plus utilisées pour la récupération des éléments métalliques principalement en raison de la facilité relative à leur récolte en grande quantité, elles constituent un modèle relativement simple pour lesquelles les outils d'analyse et des études génomiques sont extrêmement bien développées. Contrairement au micro algues, les techniques usuelles de récupération de ces matériaux ont des couts prohibitifs vis-à-vis de la quantité des produits récupérés. De plus elles nécessitent la mise en place difficile des systèmes de culture et de récolte très coûteux (difficulté de mettre en œuvre les stations de culture, très forte consommation en énergie et en eau, consommation en nutriment et produits chimiques élevée, temps de séjours relativement long, culture très dépendante du climat et besoin en main d'œuvre).

Les recherches ont révélé que la biosorption est un phénomène complexe où les espèces métalliques se déposent sur le biosorbant au moyen de différents mécanismes de sorption. Le processus de biosorption implique des interactions entre les ions métalliques toxiques et la biomasse [134,135].

Les mécanismes de sorption à la surface des matériaux biosorbants sont conditionnés par les interactions physico-chimiques entre le métal et les groupes fonctionnels de la paroi cellulaire [136-138].

L'élimination des ions métalliques par les cellules des macroalgues vivantes ou mortes consiste en deux différents modes. Le premier mode est indépendant de l'activité métabolique de la cellule. Il implique une liaison des ions métalliques au niveau de la surface de la membrane cellulaire et du matériel extracellulaire. Ceci fait référence à une élimination passive, une biosorption. Le second mode est l'élimination du métal dans la cellule à travers la membrane cellulaire et est dépendant du métabolisme cellulaire. Ceci fait référence à une élimination active, à une bio accumulation [139,140]. Une biomasse morte suivra le premier mode alors qu'une biomasse vivante suivra le second.

III.9. Choix de l'espèce algale *Enteromorpha Compressa* L.

La sélection de l'algue *Enteromorpha Compressa* L. récoltée à la région de Tipaza, sur la plage Ain tagoureit (ouest d'Algérie) a été basée sur des critères écologiques. Essentiellement, la macroalgue pousse dans un milieu écologique sain loin des activités anthropiques.

L'algue *Enteromorpha Compressa* L. bien qu'elle ne soit pas annuelle, elle montre son développement maximum de Juin à Septembre, et elle sera également disponible d'Octobre à Février [130]. Elle paraît occuper toute l'année les cuvettes et les écoulements dus à la marée grâce à la succession fréquente des générations [141], ce qui facilite sa récolte. Il convient de noter, comme vu précédemment, que la sélection de l'espèce algale ne se résume pas qu'à des considérations de disponibilité et de la facilité de la récolte, mais également par rapport à la tolérance de l'espèce vis-à-vis les métaux lourds. Cependant, d'autres aspects de sélection dépendants de l'objectif de l'étude peuvent intervenir comme la capacité de l'algue à la rétention des ions métalliques ou bien au métabolisme de l'algue (fragilité cellulaire du fait d'un manque de parois cellulaires) [142]. En effet, les ions métalliques peuvent se fixer aux parois cellulaires de l'algale par différents mécanismes physicochimiques, dépendant de la

nature de l'algue. *Enteromorpha compressa* L. est une algue verte appartient à l'embranchement des chlorophytes et de la famille ulvacée, elle est pluricellulaire à une seule couche [143].

Ceci suggère que l'algue est composée de plusieurs cellules épaisses et donc plusieurs parois cellulaires riches en groupements fonctionnels responsables de la fixation des éléments métalliques.

III.10. Biologie de l'algue verte du genre *Enteromorpha Compressa* L.

II.10.1. Les enteromorphes

Classées parmi les Ulves, les entéromorphes sont très communes qui se développent généralement en quantité très importantes, sur les rochers, et dans les cuvettes au niveau des étages médio et infra-littoral. Leurs frondes de couleur vert pâle à vert foncé peuvent atteindre de 25 à 30 cm et plus selon les espèces. Parmi une vingtaine d'espèces qui sont actuellement répertoriés dans algaebase [144] trois sont très connues, mais difficiles à identifier à l'oeil nu : *Ulva (Enteromorpha) intestinalis*, *Ulva (Enteromorpha) compressa* et *Ulva (Enteromorpha) linza*. Les entéromorphes supportent très bien un ensoleillement important ce qui peut entraîner une dessiccation temporaire lorsqu'elles sont présentes dans les zones découvertes par la marée, on les rencontre également échouées sur les plages mélangées aux laisses de mer.

III.10.2. Aspect taxonomique de l'*Enteromorpha Compressa* L.

Le type de branchement, le diamètre et la morphologie des branches, les dimensions cellulaires, l'organisation cellulaire (rangées longitudinale et/ou transversale) et le nombre de pyrénoïde dans le chloroplaste sont les caractéristiques utilisés pour l'identification de l'algue *Enteromorpha Compressa* L. [145].

La découverte de l'algue est due au naturaliste suédois Carl Linnæus en 1753 qui a fondé les bases du système moderne de la nomenclature binominale, actuellement chaque nom accepté avait été fourni avec son nom d'auteur [146] d'où *Enteromorpha Compressa Linnæus* ou *Enteromorpha Compressa* L.

L'algue a été catégorisée sur la base du système de classification de Fritsch (1956) [147] :

- Embranchement : Chlorophytes.
- Classe : Chlorophyceae.
- Ordre : Ulvales.
- Famille : ulvaceae.
- Genre : Enteromorpha.
- Espèce : Enteromorpha Compressa Linnæus, 1753.

III.10.3. Description

C'est une algue verte dont le thalle a la forme d'un tube comprimé, long de 5-20 cm pour un diamètre de quelques millimètre et qui varie peu, à bords droits et à extrémité obtuse, vert clair, présentant quelques étranglements. Plusieurs tubes sont issus d'une même base (substratum) formant l'aspect touffu ; La paroi du tube est formée d'une seule couche de cellules à un seul noyau. Les cellules sont de taille variable ou irrégulières de 8,5-10,5 µm de long et 10,5-12,0 µm de large, à parois épaisses, comprimées et disposées en rangées.

CHAPITRE IV : Les argiles

IV.1. Introduction

L'abondance naturelle et la disponibilité des matériaux argileux en ont fait une des matières premières les plus utilisées à travers les temps et les âges, avec emploi à des fins aussi diverses que variées : poterie, pharmacie, matériaux de construction, arts plastique, protection thermique, adsorbants, catalyseurs, ou support de catalyseurs etc.... en fonction de leurs propriétés spécifiques. L'argile est un matériau de la couche superficielle de l'écorce terrestre, elle se forme le plus souvent par altération des minéraux divers (sable, calcaire), parmi lesquels se trouvent un ou plusieurs minéraux argileux. Depuis que l'on a découvert leur utilisation en tant que catalyseurs, beaucoup de recherches ont concerné leur adaptation dans plusieurs réactions.

La méthode d'étude de minéralogie des argiles a donc fait de très gros progrès en raison de nouvelles méthodes expérimentées. Par une ironie dont l'histoire est coutumière, ce sont encore les argiles qui constituèrent la première génération de catalyseurs de craquage, aux quelles songèrent certains chercheurs lorsque à la suite de la crise de 1973 et de l'augmentation rapide du prix du pétrole, il est apparu nécessaire de valoriser les coupes lourdes pétrolières.

Des procédés de transformation ont été élaborés afin d'obtenir à partir d'argile des catalyseurs ayant des tailles de pores similaires ou supérieures à celles des zéolithes et possédant des stabilités thermiques élevées.

IV.2. Quelques rappels sur la minéralogie des argiles

L'argile désigne un matériau naturel composé principalement de minéraux à cristallites très fines (en général inférieur à 2 μ m). Sa formation est liée aux altérations physiques, chimiques et biologiques qui affectent les roches massives mères. La composition chimique des argiles est très semblable à la décomposition moyenne de la surface terrestre. Celle-ci est composée d'au moins de 50% de silicates d'alumine plus ou moins hydratés, avec la présence de quelques minéraux associés comme des oxydes et hydroxydes de fer, carbonates, quartz etc.

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

Les argiles sont caractérisées par une structure feuilletée (phyllosilicates) ou une structure fibreuse (la sépiolite et la palygorskite) [148].

L'intérêt accordé aux dernières années à l'étude des argiles de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations inter foliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie et de leurs confrères à des argiles des propriétés hydrophiles [149].

IV.3. Structure des minéraux argileux

Les minéraux argileux se caractérisent principalement par une structure en feuillets dans la plus part des cas, d'où leur appellation de phyllosilicates (terme formé d'un morphème « phullon » issu du grec signifiant : qui a l'aspect de feuille). Ces feuillets sont constitués de deux types de couches, octaédrique (O) et tétraédrique (T), dont les sommets sont occupés par les ions O^{2-} et OH^- . Ces ions chargés négativement ont tendance à se repousser et forment une charpente où peut être logés des cations qui assurent la stabilité électrostatique de l'ensemble de la structure [150].

La représentation structurale des minéraux argileux peut être schématisée comme une unité qui associe un feuillet et un espace inter foliaire. Généralement, le feuillet est formé par deux types de couches [151] :

- La couche tétraédrique (T) formée par un atome central, en principe le silicium, entouré de quatre atomes d'oxygène. Chaque tétraèdre est lié aux autres tétraèdres voisins en partageant trois angles. L'association de six tétraèdres forme une cavité hexagonale. L'épaisseur de la couche tétraédrique est de 4,6 Å.
- La couche octaédrique (O) est formée par un atome central, souvent l'aluminium, entouré par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles. Chaque octaédrique est connecté aux autres octaèdres voisins en partageant uniquement les arrêts entre eux. L'épaisseur de cette couche octaédrique est de 5,05 Å.

Les principaux groupes argileux sont caractérisés par le type d'empilement d'un nombre constant de couches de tétraèdres siliceux et de couches d'octaèdres alumineux constituant ainsi le feuillet. Ces derniers sont séparés par un espace appelé "espace inter foliaire" qui peut

être vide ou occupé par des cations anhydres ou hydratés. Ces cations compensent un déficit de charge positive dans le cas, par exemple, où un cation trivalent (ou divalent) vient se substituer au cation silicium (ou aluminium) dans la couche tétraédrique (ou octaédrique). Les feuillets adhèrent les uns aux autres par l'intervention des forces de cohésion (force de Van der Waals) et éventuellement des liaisons hydrogène s'établissant entre les groupements hydroxyle de la couche octaédrique et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique du feuillet adjacent. L'ensemble feuillet – espace inter foliaire est appelé "unité structurale" et l'épaisseur de celle-ci, nommée "distance basale", constitue une caractéristique essentielle des différents minéraux (Figure IV.1) [152].

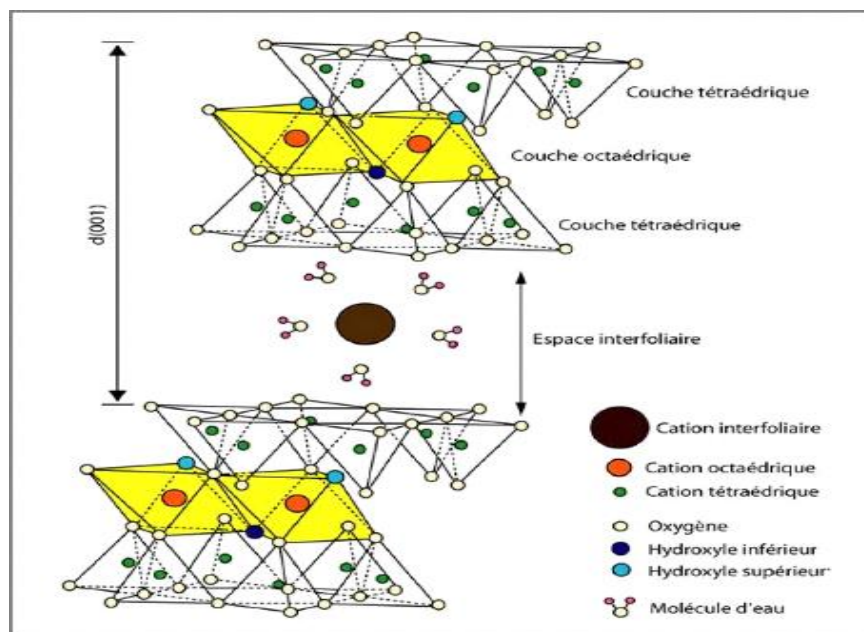


Figure IV. 1 : Illustration de l'empilement de tétraèdre silicieux et d'octaèdre alumineux, montrant l'espace interfoliaire et la distance basale [152].

IV.4. Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. La classification actuellement retenue est celle adaptée par Millot [153], Caillere [154] et Brindley [155] :

IV.4.1. Les argiles phylliteuses

La disposition, le nombre des couches tétraédriques et octaédriques ainsi que la distance inter réticulaire sont des facteurs qui interviennent dans la classification des argiles phylliteuses.

Minéraux à 7 Å : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique(T) et d'une couche octaédrique (O). Il est qualifié de T : O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

Minéraux à 10 Å : Le feuillet est constitué d'une couche octaédrique (O) comprise entre deux couches tétraédriques (T). Il est qualifié de T : O : T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

Minéraux à 14 Å : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T : O : T et de couches octaédriques inter foliaires.

IV.4.2. Les argiles interstratifiées

Ce type de minéraux est formé par un mélange régulier ou irrégulier d'argiles phylliteuses, c'est l'association de deux ou plusieurs feuillets. L'épaisseur du feuillet est variable.

IV.4.3. Les argiles fibreuses

Les argiles fibreuses appartiennent à deux familles : les sépiolites et palygorskites. Ces minéraux sont formés par une série de rubans et sont caractérisés par un réseau monodimensionnel.

Tableau IV.1 : Classification des principaux types de minéraux argileux [156].

Type	Groupe	Sous-groupe	Espèces	Formules
1 : 1	Kaolinite	Kaolinites	Dickite Nacrite Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
			Métahalloysite halloysite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
2 : 1	Sméctites	Sméctites dioctaédrique	montmorillonite	$(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Sméctites trioctaédriques	saponite	$\text{Mg}_3(\text{Si}_{3,67}\text{Al}_{0,33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
2 : 1	Micas	Micas dioctaédrique	muscovite	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Micas trioctaédrique	phlogopite	$\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
2 : 1 : 1	chlorite	Chlorite dioctaédrique	sudoite	$\text{Al}_4(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
		Chlorite trioctaédrique	Espèces différentes	$(\text{Mg},\text{Fe}\dots)_6(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

IV.5. La montmorillonite : Définition et structure

La montmorillonite a été découverte en France à Montmorillon en 1847 par Damour et Salvétat et identifiée par Knight en 1986 [157]. C'est une argile très répandue qui se présente sous forme d'une poudre de granulométrie micrométrique. Elle fait partie de la famille des phyllosilicates de type T : O : T ou 2 : 1. Comme nous l'avons mentionné avant dans le type 2 : 1, chaque feuillet est composé d'une couche octaédrique d'alumine ou de magnésium encadrée par deux couches tétraédriques externes de silice, de telle manière que la couche octaédrique ait en commun avec la couche tétraédrique ses atomes d'oxygène. (Figure IV.1)

Dans certains sites octaédriques, les ions Fe^{3+} et Mg^{2+} se substituent à Al^{3+} (substitutions isomorphiques) ; la conséquence de cette substitution isomorphe étant la génération permanente d'un excès de charge négative sur les couches de la structure de la montmorillonite. Le déficit en charge positive est alors compensé par l'adsorption de cations échangeables. La montmorillonite est dioctaédrique car les cations trivalents Al^{3+} et Fe^{3+} ont un taux d'occupation 4/6. L'ion aluminium trivalent Al^{3+} hexacoordonné et les $(\text{SiO}_4)^{4-}$ forment des feuillets bidimensionnels qui s'étendent dans un plan cristallographique (001) [158]. Ces plans (001) se superposent pour aboutir à des motifs qui peuvent correspondre soit à 2 couches, 3 couches ou même 4 couches [159].

IV.6. Modification des argiles

Les argiles dans leur état naturel présentent des propriétés (surfaces spécifiques, capacité d'adsorption, porosité, gonflement... etc.) assez médiocres, des méthodes ont été proposées afin d'améliorer ces propriétés par des modifications au sein même de la maille cristalline. Dans les couches d'aluminosilicate, la substitution isomorphe partielle des ions Si^{4+} par des cations métalliques trivalents et des ions Al^{3+} par des cations métalliques divalents provoque une carence en charge. Afin d'équilibrer cette carence en charge, les cations alcalins et alcalino-terreux hydratés occupent l'espace intercalaire de l'argile. Ces cations dans la couche intermédiaire sont hautement échangeables, ce qui permet à l'argile de s'adapter à diverses molécules invitées (complexes métalliques, Nanoparticules métalliques et les organocatalyseurs) dans son espace intercalaire [160].

La permutation des cations échangeables, l'activation, l'insertion des molécules (minérale ou organique) se pratiquent de plus en plus sur les minéraux argileux afin d'améliorer ou d'étendre leur potentialité d'utilisation.

IV.6.1. Modification par activation alcaline

L'activation alcaline est la réaction de l'argile avec une solution saline d'alcalins (Sodium ou Potassium), il s'agit d'une défloculation basique qui est considérée comme une purification de l'argile, elle consiste à traiter une suspension Colloïdale argileuse par une solution de NaOH (ou autre défloculant basique) et sert à remplacer tous les cations échangeables de diverses natures (K^+ , Ca^{2+} , Ti^{4+} ... etc.) présents initialement dans l'espace inter foliaire de l'argile, par des cations de même nature dans l'occurrence Na^+ . Cette opération est suivie de plusieurs lavages successifs à l'eau déionisée. Ainsi l'argile sodique obtenue par ce traitement est prête pour un autre mode de traitement, l'étape d'intercalation [161].

IV.6.2. Modification par activation aux acides

L'activation chimique aux acides augmente le nombre de site acide des argiles qui sont responsables des propriétés d'adsorption et améliore leur capacité d'échange, cette amélioration est due essentiellement à l'élimination des impuretés, ces dernières seront remplacées par les ions H^+ , qui interviennent dans la capacité d'échange cationique de l'argile.

La modification des argiles aux acides entraîne aussi une augmentation de la surface spécifique et du volume poreux de l'argile. Selon des conditions opératoires bien déterminées, Komadel et al. [162] ont traité la montmorillonite naturelle avec de l'acide sulfurique concentré pour des rapports Acide/Argile variant entre 0,25 et 0,60 de sorte que l'argile forme une suspension à 20%, l'activation est réalisée à 95 °C pendant 16 heures, le matériau obtenu est une argile acidifiée avec un volume poreux nettement supérieurs.

Ravichandran et al. [163] ont étudié les propriétés et l'activité catalytique de l'argile montmorillonite traitée à l'acide chloridrique de concentration croissante dans la gamme de 0,1 à 3 M. Ils ont démontré que le traitement de l'argile par l'acide entraîne une augmentation remarquable de la surface spécifique de $19,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ à $185,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour la concentration de 1 M et l'acidité globale de la surface de l'argile augmentait linéairement avec l'augmentation de la concentration en acide. Les spectres IR de l'adsorption de la pyridine ont indiqué la présence des sites acides de Lewis et de Brönsted.

En effet, l'activation acide des montmorillonites désignées communément par l'appellation K10, qui est une argile acide caractéristique d'une surface spécifique élevée estimée à

221 m² g⁻¹ avec des centres d'acidité de Brönsted de 1,4×10⁻⁴ meq. H⁺. m⁻² [164], ce type d'argile a fait l'objet de plusieurs travaux en catalyse hétérogène. Marvi et al. [165], ont utilisé l'argile montmorillonite K 10 en tant que catalyseur acide hétérogène solide et recyclable dans la réaction de nitriles d'aryle et de benzyle avec de l'azoture de sodium pour la synthèse de plusieurs dérivés de 1H-tétrazole 5-substitués de manière simple et respectueuse de l'environnement.

Dorego et al. [166] ont expérimenté la transestérification de la tributyrine par l'éthanol avec la montmorillonite K10, l'analyse en chromatographie sur couche mince et en résonance magnétique nucléaire H¹ et C¹³ a montré l'efficacité de la réaction. Le succès de cette réaction encourage les chercheurs à tester ce genre de catalyseurs acides dans d'autres réactions catalytiques.

Dans notre étude nous avons utilisé l'argile commerciale K10 comme support catalytique.

IV.7. Argiles pontées

Les argiles à piliers (traduit du terme en anglais Pillared Interlayered Clays (P.I.L.C)), peuvent être obtenues par le procédé dit de pontage (pillaring en anglais) [167]. Ce procédé consiste en première étape à échanger les cations inter foliaires du minéral argileux avec des gros polycations métalliques simples ou mixtes, issus au préalable de l'hydrolyse par une base forte (ou un acide fort), selon la nature et la concentration du métal choisi, et à calciner par la suite (étape 2) à température élevée (300 – 500 °C) pour transformer les polycations en grappes d'oxydes métallique rigides et consistants (piliers) [168]. Cette étape a un effet très important sur la structure poreuse de l'argile pontée, les micropores des argiles pontées à l'aluminium, sont définis par la distance intercalaire qui est l'espace entre les couches d'argiles et la distance latérale, qui est l'espace entre les piliers d'oxyde métallique comme illustré sur la figure IV.2 [169].

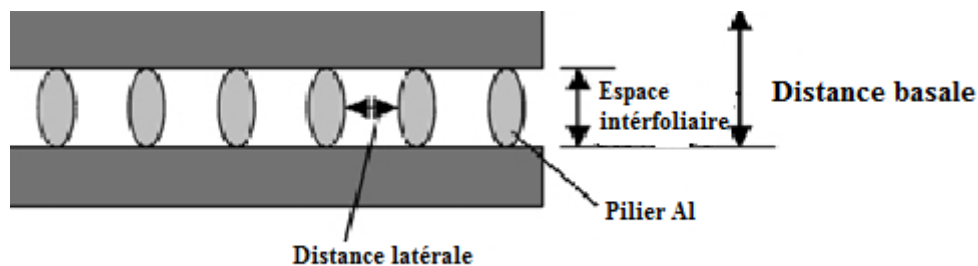


Figure IV. 2 : Structure schématique de l'argile pontée à l'Aluminium [169].

Les spectres DRX des argiles pontées indiquent que la fusion des piliers avec les couches de l'argile ne se manifeste qu'à partir d'une température de 500°C, l'analyse par infrarouge suggère qu'à cette température, une liaison covalente sera formée entre le pilier et le feuillet suite à une condensation des groupes OH du pilier et les groupes OH associés aux feuillets de l'argile [161]. Le protocole général de pontage est décrit dans la Figure IV.3.

La distance basale interlamellaire d_{001} d'une smectite intercalée par des espèces de polycations métalliques (d_2) augmente par rapport à celle caractéristique du minéral argileux de départ (d_1). Cette distance connaît une légère diminution dans le matériau final d'argile à piliers d'oxydes métalliques (d_3) suite à la déhydroxylation et la déshydratation mises en jeu au cours de la calcination.

Le procédé de pontage des argiles leur permet d'avoir des ouvertures des pores d'environ 1 nm ou même plus alors que la largeur des pores des zéolithes est comprise entre (0,3-0,7 nm) [170]. Ce même procédé permet aux argiles d'accroître leur acidité de surface, porosité et d'avoir des propriétés acido-basique et rédox particulières, et devenir ainsi des tamis moléculaires acides à grande pores pouvant se substituer aux zéolithes [171]. Par rapport aux matériaux argileux de départ, les surfaces spécifiques des argiles pontées sont considérablement améliorées, en moyenne d'environ $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ à plus de $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, compte tenu de la stabilité thermique, la structure de l'argile reste stable jusqu'à environ 773 K (selon le type de smectites) [169].

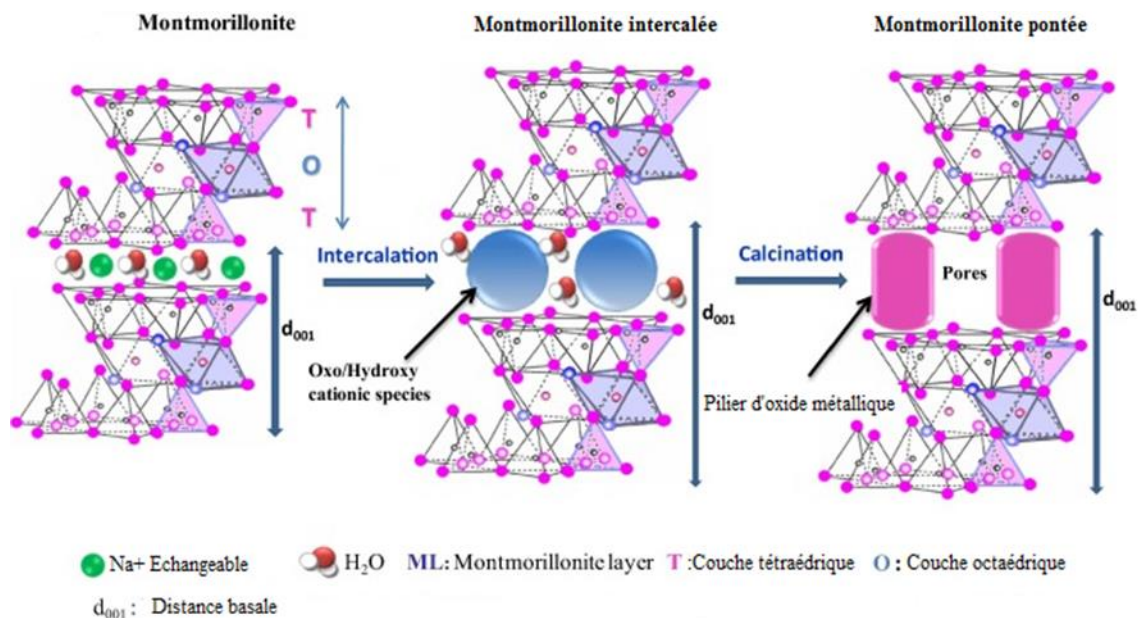


Figure IV.3 : Représentation schématique des étapes mise en jeu dans la technique de pontage des argiles [169].

Les argiles pontées les plus étudiées sont celles intercalées par les polycations hydroxyaluminiques de structure $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ noté Al_{13} [172-173].

De nombreux auteurs se sont intéressés au pontage avec l'hydroxyde d'aluminium Al (III), avec différents rapports molaire OH/Al en variant les conditions de préparation [174-176].

Schoonheydt et al. [177] ont essayé de réduire le temps nécessaire pour préparer les solutions de pontage et ils ont employé un rapport molaire d'OH/Al de 2 et des concentrations en suspension d'environ 6,5 % en poids. Ils ont trouvé des espacements basiques de 13,4 -17,5 Å et des surfaces spécifiques de 133 -264 m² g⁻¹ après la calcination à 550 °C. Auer et coll [178] ont signalé que la concentration de l'ion métallique dans la dispersion de l'argile influence l'acidité de l'argile intercalée. Les résultats du spectre IR d'adsorption de la pyridine des catalyseurs montrent que l'augmentation de la concentration de l'ion métallique fait augmenter le pic de Lewis donc le nombre de sites de Lewis qui sont sur le pilier augmente. D'autre part, le nombre de sites d'acides Brønsted reste constant parce que ces sites acides (groupe hydroxyl) appartiennent principalement aux feuillets de l'argile.

Le développement de ce nouveau type de matériaux permet de plus de doter les minéraux argileux de nouvelles fonctionnalités susceptibles d'ouvrir des voies d'applications innovantes,

originales et intéressantes notamment des applications dans la séparation, l'adsorption et la catalyse hétérogène.

IV.8. Argiles et catalyse

Les argiles peuvent être considérées comme des substituts très prometteurs dans le domaine de la catalyse, en raison de leur abondance à l'état naturel, leurs propriétés facilement manipulées et leur large éventail de synthétisation en laboratoire et à l'échelle industrielle.

Les applications des argiles en tant que catalyseurs ou supports de catalyseurs apparaissent en permanence dans la littérature, selon leurs propriétés spécifiques et leurs applications envisagées. La première application industrielle des argiles comme catalyseur remonte à 1915, les smectites acidifiées sont connues depuis plus de cinquante ans en tant que catalyseurs pour le craquage du pétrole. Bien qu'après 1964, elles ont été remplacées par des Zéolithes, en raison de leur meilleure activité et sélectivité [179]. Cependant, les applications les plus prometteuses des argiles naturelles ou modifiées sont dans le domaine de la chimie organique et la chimie fine, elles présentent des caractéristiques spécifiques respectueuses de l'environnement tel que la facilité de la mise en place, des conditions expérimentale douces, la récupération et la possibilité de réutilisation du catalyseur, etc.

Ghazi et al. [180] ont utilisé des solides issus d'argile Kaoliniques pour la réaction de méthanisation du gaz de synthèse et donc la fabrication d'un substitut au gaz naturel. Ils ont observé que ce matériaux peut être employé dans des conditions réactionnelles sévères ($T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) tout en conservant une bonne stabilité, la réaction était rapide et conduit à un enrichissement en hydrogène du mélange réactionnel et donc une augmentation de la sélectivité en méthane.

Amokrane et al. [171] ont étudié l'activité catalytique de l'argile Montmorillonite, qui a été échangée avec l'ion de l'uranyle (UO_2^{2+}) dans la réaction de conversion de toluène : « Dismutation du toluène », des taux de conversion de toluène ont été enregistrés avec une montmorillonite non échangée (naturelle) 2,0 % et montmorillonite échangée au UO_2^{2+} le taux de conversion a atteint 4,72 % à $475\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cette activité est due essentiellement à la force d'activité totale de l'argile résultante de l'échange ionique de la montmorillonite avec les ions UO_2^{2+} .

Florent Bouxin et al. [181] ont comparé l'efficacité de l'hydrolyse des oligomères synthétiques par deux méthodes : la première méthode a été inspirée par l'acidolyse analytique de la lignine développée par Lundquist et al. [182] Consistant en une hydrolyse en présence d'un catalyseur homogène HCl dans un milieu Dioxane/ eau. La deuxième méthode utilise l'argile Montmorillonite K10 comme catalyseur hétérogène qui permet la simplification des étapes d'extraction, une augmentation de 10% dans la génération des produits à faible poids moléculaire été observée par rapport à l'utilisation de la première méthode.

CHAPITRE V : Oligomérisation de l'éthylène

V.1. Ethylène : Matière première, valorisation

L'éthylène est l'hydrocarbure le plus important de l'industrie pétrochimique, dont la production mondiale s'élève à 140 millions de tonnes par an. Il est principalement produit par pyrolyse du gaz naturel riche en éthane, ou par vapocraquage du naphta résultant de la distillation fractionnée du pétrole [183]. Cependant la hausse des cours de pétrole et la forte consommation d'énergie affectent la production de l'éthylène par ces procédés, de ce fait des nouvelles sources de synthèse se sont émergées. Ainsi, l'éthylène peut être issu du gaz naturel lui-même, du charbon ou de la biomasse, via la conversion catalytique du méthanol (Figure V.1). La déshydratation catalytique du bioéthanol en éthylène est également développée commercialement dans quelques pays tel que le Brésil et l'Inde [184].

L'éthylène est principalement utilisé comme monomère pour la production de polyéthylène (pour près de 60%), mais également dans la synthèse de chlorure d'éthylène (13%), d'oxyde d'éthylène (12%) ou encore d'éthylbenzène et de styrène (7%). Il est à la base d'un grand nombre de matières premières chimiques qui entrent dans la composition de plusieurs substances à grande valeur, tels que les matières plastiques, les plastifiants, les lubrifiants, il est également employé comme intermédiaire pour la production des surfactants, des amines, des acides etc. [185].

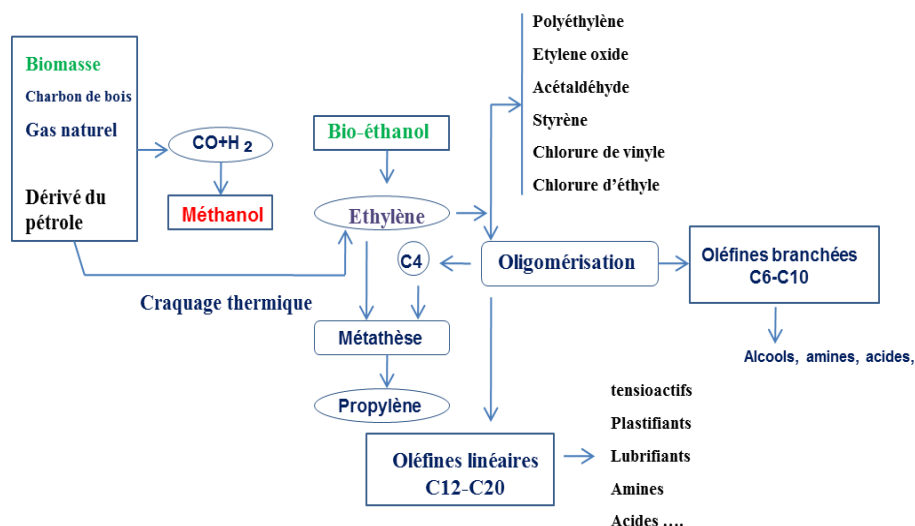


Figure V. 1 : Schéma représentatif de la production et la valorisation de l'éthylène [185].

V.2. Principe de la réaction d'oligomérisation

A l'heure actuelle, les oléfines jouent un rôle très important en tant qu'intermédiaires réactionnels dans l'industrie chimique et pétrochimique, en effet, les oléfines linéaires à longue chaîne (C_4 à C_{30}) sont utilisées comme intermédiaires pour la fabrication de détergents, de plastifiants, d'additifs, d'acides gras, et de nombreux autres produits de l'industrie chimique à forte valeur ajoutée. Les oléfines linéaires sont généralement obtenues soit par craquage catalytique et thermique des paraffines (pour les oléfines de C_2 à C_5) soit par oligomérisation de l'éthylène (pour les α -oléfinés C_8 à C_{30}) [7].

La réaction d'oligomérisation de l'éthylène correspond à la formation d'une chaîne oléfinique ayant un nombre n de monomère compris entre 2 et 100, au-delà on parle de polymérisation. Dans cette réaction, les molécules les plus intéressantes sont celles où le nombre n est inférieur ou égale à 10, de plus la réaction ne peut se dérouler qu'en présence d'un catalyseur (Figure V.2).

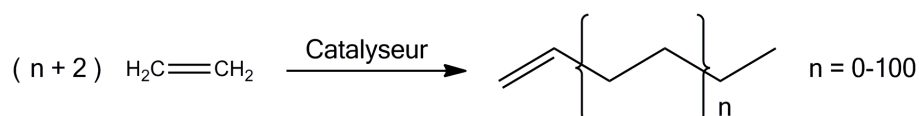


Figure V. 2 : Principe d'oligomérisation de l'éthylène.

L'oligomérisation se déroule en deux étapes :

- L'étape d'accroissement de la longueur de chaîne (la propagation).
- L'étape d'élimination de l'atome d'hydrogène situé en β du centre catalytique et rupture de la liaison avec le catalyseur (terminaison).

La taille des chaînes obtenues dépend du rapport entre la vitesse de l'étape de propagation et la vitesse de l'étape d'élimination et donc les vitesses relatives de ces deux étapes vont déterminer le poids moléculaire des produits de réaction. Si la vitesse de l'étape de propagation est supérieure à celle d'élimination, on obtient des polymères. Si la vitesse de l'étape de propagation est inférieure à celle de terminaison, on obtient des dimères car l'étape d'élimination a eu lieu rapidement. Si les vitesses relatives des deux étapes sont du même ordre de grandeur, on obtient alors des oligomères. L'oligomérisation peut être accompagnée de réactions secondaires telles que le craquage, l'isomérisation, la déshydrocyclisation, la

dismutation ou encore le transfert d'hydrogène. Celles-ci peuvent mener à la formation d'aromatiques ou de coke.

L'oligomérisation d'éthylène peut être réalisée en présence de catalyseurs homogènes ou hétérogènes. Actuellement, les procédés industriels de la réaction d'oligomérisation de l'éthylène entraînent l'utilisation de catalyseurs homogènes tels que des trialkylaluminium (Chevron et Ethyl) ou des complexes à base de nickel (Shell) [186]. Mais vu la dégradation environnementale et économique en ces dernières décennies, la catalyse hétérogène est devenue une alternative écologique qui a attiré l'attention de plusieurs chercheurs qui s'orientent de plus en plus vers l'utilisation de catalyseurs hétérogènes respectueux de l'environnement.

V.3. Catalyse hétérogène

Les premiers travaux utilisant la catalyse hétérogène remontent à 1796 avec l'étude de Von Marum qui a porté sur la déshydrogénation des alcools par les métaux. Actuellement, la catalyse hétérogène représente environ 95% des procédés industriels, compte tenu du fait de ses nombreux avantages :

- La séparation aisée du catalyseur en fin de réaction (par filtration ou centrifugation)
- Sa régénération et son recyclage
- La mise en œuvre des réactions en continu, entraînant une productivité élevée
- La diminution de la quantité de rejets à traiter
- La faible toxicité de la plupart des catalyseurs solides entraînant une manipulation et un stockage moins dangereux.

V.4. Oligomérisation de l'éthylène en catalyse hétérogène

La réaction d'oligomérisation de l'éthylène a fait l'objet de nombreuses études en catalyse hétérogène vu les nombreux avantages qu'elle offre, mais aussi à sa gamme de produits qui est plus étendue par rapport à la catalyse homogène, avec notamment une présence plus importante de paraffines et d'aromatique [187]. Ainsi, trois familles de catalyseurs hétérogènes ont été développées : 1) catalyseurs solides acides, 2) complexes de nickel immobilisés sur des polymères et des oxydes, 3) nickel supporté sur des matériaux inorganiques poreux.

Les catalyseurs acides tels que les zéolithes, acide sulfonique supporté, alumine-silice, ont

montré un fort potentiel pour l'oligomérisation des C3 oléfines, mais malheureusement en travaillant avec ce type de catalyseurs, et particulièrement à des conditions douces, la vitesse d'oligomérisation est beaucoup plus faible que celle d'autre oléfines [187]. Généralement, l'oligomérisation de l'éthylène s'effectue à des températures plus élevées ($> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$), de plus une désactivation rapide est remarquée avec formations de coke.

Les catalyseurs de complexes de nickel supportés sur des polymères sont également moins actifs et moins stable, de même lorsque les complexes de nickel seront supportés sur des oxydes (SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), une mauvaise activité et stabilité ont été obtenues dans l'oligomérisation de l'éthylène [187].

En ce qui concerne les matériaux inorganiques à base de nickel, ils ont révélé des propriétés intéressantes, en particulier en travaillant à des conditions opératoires douces. Dans notre travail nous nous sommes intéressés à ces catalyseurs. Dans ce qui suit nous allons donner un bref aperçu sur les catalyseurs à base de nickel utilisé pour l'oligomérisation de l'éthylène.

V.5. Catalyseurs à base de nickel pour l'oligomérisation d'éthylène

Comme mentionné précédemment l'oligomérisation d'éthylène peut être réalisée par une catalyse homogène et une catalyse hétérogène contenant des métaux de transition, en particulier le nickel.

En effet, des matériaux poreux, tels que NiO sur divers supports ou matériaux échangés avec du nickel comme des zéolithes, de l'alumine sulfatée, des Silice-alumine amorphes et silice-alumine mésostructurée, ont été largement étudiés au cours des dernières décennies [291,202]

V.5.1. Matériaux échangés au nickel

Afin d'obtenir des catalyseurs avec des sites nickel isolés, différents supports microporeux et mésoporeux ont été échangés avec les ions de Ni^{2+} . Les zéolithes échangées avec le nickel ont montré de bonnes activités dans l'oligomérisation d'éthylène, cependant, l'inconvénient majeur est leur désactivation significative est dû au blocage de la mésoporosité. L'une des approches proposée pour surmonter ce problème, est l'utilisation de catalyseurs avec des pores plus grands, tels que l'alumine Ni-sulfatée, Ni-amorpheSilice-alumine et matériaux Ni-mésostructurés. Ces matériaux seront présentés brièvement ci-dessous.

V.5.1.1. Ni-zéolithes

Les zéolithes contenant du nickel sont de meilleurs catalyseurs que les zéolithes ne contenant pas de nickel, il a été montré qu'il est possible de réaliser la réaction d'oligomérisation en travaillant en condition douce de température et de pression. Il a été rapporté qu'avec une zéolithe ZSM-5 contenant du nickel, l'éthylène a été converti à 80 % à 280 °C, alors qu'on travaillant avec une ZSM-5 ne contenant pas de nickel, un taux de conversion n'est obtenu qu'à partir d'une température de 440 °C [188].

Lallemant et al. ont Comparé des zéolithes contenant du nickel ayant diverses topologies et tailles de pores [189-191], ils ont montré que les matériaux ayant de grosses cavités (comme Ni-désaluminé Y) ou mésopores (comme Ni-MCM-36) sont des catalyseurs plus actifs et plus stables que les zéolites Ni-Y et Ni-MCM 22 purement microporeuses.

V.5.1.2. Ni.silice-alumine

L'activité d'oligomérisation des catalyseurs préparés par l'échange ionique de Ni^{2+} sur des supports de silice-alumine ont d'abord été rapportés par Lapidus et al. dans les années 1970 [192-193]. Le comportement catalytique a été lié à la quantité de sites acides présents dans le support d'oxyde mixte. Une série d'études axées sur ce système catalytique a été plus tard accomplie par plusieurs chercheurs afin d'optimiser la formule du catalyseur et la réaction d'oligomérisation, ils ont étudié l'effet de l'acidité du support, [194-195], les paramètres réactionnels, la composition et la texture du catalyseur [196] et la concentration de nickel, [197], dans un réacteur à écoulement à lit fixe [198 ; 196], et dans un réacteur à boue [199].

V.5.2. Catalyseurs mésoporeux au nickel

Les travaux de Hartmann ont montré, pour la première fois, que les matériaux mésoporeux contenant du nickel comme Ni-MCM-41 et Ni-AlMCM-41 peuvent catalyser la réaction de dimérisation de l'éthylène après une durée de 24 h, le taux de conversion enregistré est de 5% [200].

Une série d'études détaillées par l'équipe de Hulea et al. [201-203] a montré qu'avec des matériaux mésoporeux échangés au nickel, avec des sites acide contrôlés, une teneur en nickel contrôlée, et des propriétés texturales étudiées, l'obtention de catalyseurs avec des propriétés

très intéressante pour l'oligomérisation de l'éthylène.

La méthode générale utilisée pour préparer ces catalyseurs commence par les silices mésoporeuses contenant de l'aluminium qui va être modifiée par échange d'ions suivie par un traitement thermique (figure V.3.) [204].

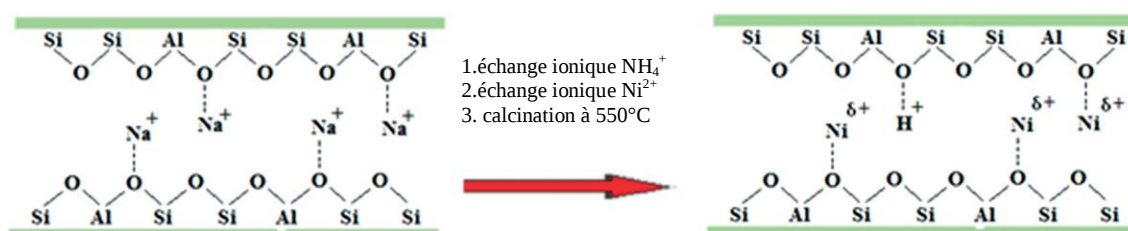


Figure V. 3 : Protocole général de la préparation des matériaux mésoporeux échangés au Ni [204].

V.6. Nature des sites actifs pour l'oligomérisation de l'éthylène

Plusieurs études ont été réalisées sur l'oligomérisation de l'éthylène catalysée par des matériaux contenant du nickel, le tableau V.1, regroupe quelques travaux qui ont traité la nature des sites actifs des catalyseurs de la réaction.

Tableau V.1 : Nature des sites actifs des catalyseurs au Ni [205].

Catalyseur	Traitement	Sites catalytiques
$\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	Thermique	Ni^{2+} et Al^{3+}
Ni-Beta	Thermique	Ni^{2+}
Ni-Y	Thermique	Ni^0
NiO/SiO_2	Thermique, photochimique	$\text{Ni}^{\delta+}$ /sites acides
$\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Thermique,	$\text{Ni}^{\delta+}$
Ni-X	Thermique	Ni^+
Ni-clionoptilolite	Thermique	Ni^+
Ni-SAPO	Thermique	Ni^+
Ni-CaY	Thermique	Ni^+
$\text{NiSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	Thermique	Ni^+
$\text{NiSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	Termic, reducere/ CO	Ni^+
$\text{NiSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	Thermique	Ni^+ et sites acides
$\text{NiSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	Thermique	Ni^+ et sites acides
$\text{NiSO}_4/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	Thermique	Ni^+ et sites acides
Ni-MCM-41	Thermique	Ni^+ et Ni^{2+} déshydraté

Dans des études antérieures, Lapidus et al. [192] ont suggéré que les ions Ni^{2+} sont les sites actifs de l'oligomérisation de l'éthylène par les catalyseurs $\text{NiO} / \text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ supportés.

Elev et al. [206] ont reporté, la linéarité entre le taux de conversion de l'éthylène et la concentration du catalyseur en Ni^+ , il a été observé que le taux de la conversion diminue lorsque les ions Ni^+ ont été réduit en Ni^0 .

Plusieurs techniques d'analyse ont été déployées pour étudier l'obtention du Ni^+ responsable de l'oligomérisation de l'éthylène, Bonneviot et al. [207] ont étudié la dimérisation de l'éthylène sur la zéolithe X au moyen de la spectroscopie EPR, ils ont montré que les ions Ni^{2+} peuvent être réduits en Ni^+ par voie thermique ou photochimique. Les ions Ni^+ sont capables de former des complexes avec des molécules d'oléfines et donc le catalyseur devient très actif même à température ambiante.

Sohn et al. [208] ont suggéré que les sites actifs responsables de la dimérisation de l'éthylène peut être générée par un traitement thermique à des températures élevées et ils sont constitués de Ni^+ [208].

Dans une étude détaillée, Lallemand et al. [204] ont évalué l'effet du traitement thermique sur l'oxydation du nickel contenu dans les catalyseurs Ni- zéolitheY et Ni-MCM-41, il a été établi que pendant l'activation thermique, les ions Ni^{2+} ont été déshydratés et / ou réduits en Ni^+ . La réduction thermique de Ni^{2+} à Ni^+ a été efficace dans le catalyseur Ni-zéolithe Y, mais elle a été partielle concernant le deuxième catalyseur (Ni-MCM-41). Il a été constaté que l'activité catalytique de l'oligomérisation d'éthylène effectué en mode discontinu à 150 °C a fortement augmenté lorsque la température d'activation du catalyseur a augmenté de 200 à 550 °C, basé sur ces résultats les auteurs ont suggéré que les espèces Ni^+ et Ni^{2+} déshydratées dans le catalyseur Ni-MCM-41 sont des sites catalytiques actifs dans l'oligomérisation de l'éthylène. D'après ces résultats, les ions Ni^+ sont considérés comme les sites actifs dans l'oligomérisation de l'éthylène, leur formation aura lieu par déshydratation des ions Ni^{2+} présents en position d'échange sur les matériaux mésoporeux, mais aussi ils peuvent être obtenu par réduction (thermique, photochimique, irradiation). La méthode de réduction par activation thermique reste une procédure simple et efficace, souvent utilisée dans la réaction d'oligomérisation de l'éthylène.

V.7. Procédé catalytique de la réaction d'oligomérisation de l'éthylène

L'oligomérisation de l'éthylène sur des catalyseurs contenant du nickel dépend de plusieurs paramètres, les conditions opératoires de la réaction ainsi que les propriétés du catalyseur ont un effet crucial sur l'activité catalytique et la distribution des produits, ces produits peuvent être des dimères (C₄) [209] des oléfines intermédiaires (C₆-C₁₀) [190-101] ou même des produits de gamme diesel (C₁₂-C₁₈) [210]. L'effet de plusieurs paramètres sur l'oligomérisation de l'éthylène sera détaillé dans ce qui suit.

V.7.1. Rôle de la taille des pores du catalyseur

La figure V.4 représente le comportement catalytique de plusieurs catalyseurs à base de nickel à différentes topologies et porosités, qui ont été testé dans la réaction d'oligomérisation de l'éthylène [189 ; 190 ; 191 ; 203 ; 204].

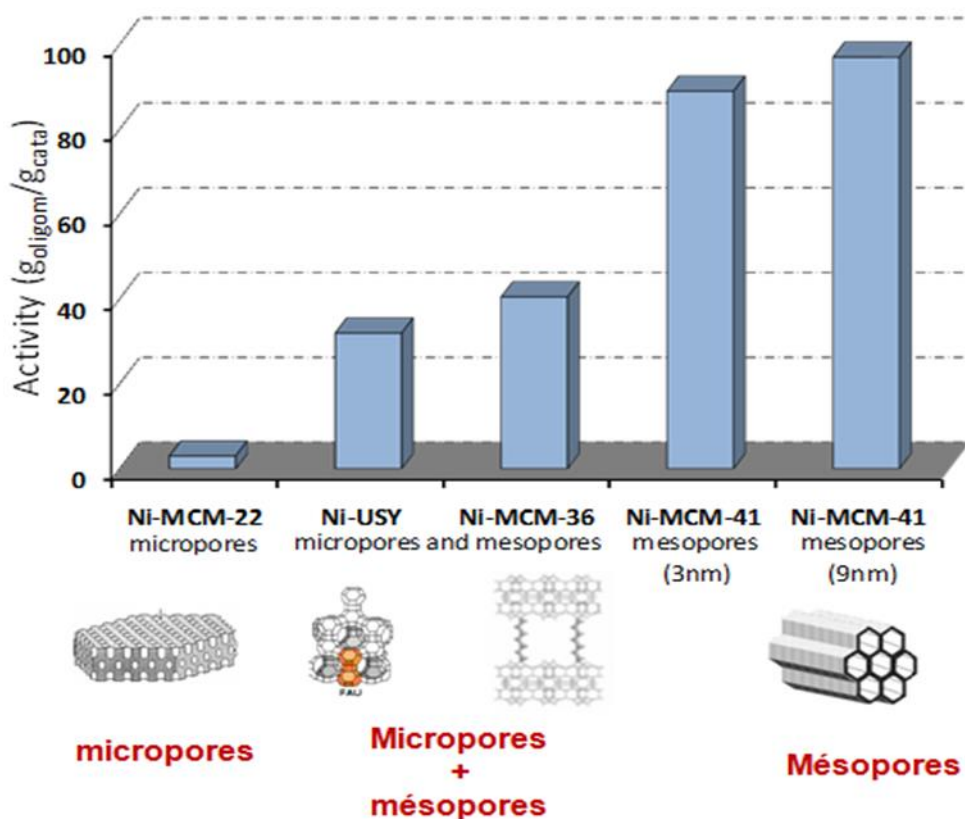


Figure V.4 : Activités catalytiques des matériaux échangés au Ni ; effet de la taille des pores (1,5 – 2% Ni, conditions : 150 °C, 35 bar, 1 h de réaction, mode batch) [205].

Comme le montre la figure V.4, l'activité catalytique exprimée en termes de quantité d'oligomère par unité de masse de catalyseur et de temps, augmente fortement lorsque la taille des pores du catalyseur augmente.

Les catalyseurs de type Ni-MCM22 représentent une microporosité, une quantité d'oligomères très modeste a été obtenue [191], l'activité catalytiques a considérablement augmenté pour les zéolithes possédant à la fois des micropores et des mésopores, quant aux catalyseurs à des mésopores tel que Ni-MCM-41, ils ont présenté l'activité la plus élevée.

Des mesures réalisées sur le catalyseur récupéré à la fin de la réaction a montré que les catalyseurs microporeux ont été très rapidement désactivés en raison de blocage des pores avec produit lourds obtenus de réaction [191]. Les grands pores des catalyseurs mésoporeux au nickel facilitent la diffusion d'oligomères plus grands, ce qui se traduit par un faible taux de désactivation du catalyseur et donc une activité plus élevée.

V.7.2. Rôle de la concentration du catalyseur en nickel

L'effet de la concentration de nickel sur la performance du catalyseur a été examiné dans de nombreuses études. Lapidus et al. [212] ont comparé des catalyseurs contenant 5% et 10% de NiO /SiO₂-Al₂O₃ dans la réaction d'oligomérisation de l'éthylène effectuée à 275 °C. La conversion de l'éthylène était respectivement de 30,4 % et 23,8%. En travaillant avec la zéolithe Ni-Y, la conversion était de 39,2% et 29,4% pour 4,7% et 8,1% en poids de nickel, respectivement.

Nicolaides et al. [196] ont montré que l'addition d'ions de nickel supérieur à ceux introduits par l'échange d'ions dans de l'alumine de silice a entraîné des changements majeurs dans l'activité et la sélectivité des catalyseurs. La conversion de l'éthylène a augmenté avec l'augmentation de la teneur en nickel jusqu'à un maximum à une teneur en nickel de 1,5 % en poids. Au-dessus de cette teneur, la conversion a considérablement diminué.

Lacariere et al. [203] ont étudiés le rôle du nickel sur l'activité catalytique dans l'oligomérisation d'éthylène en utilisant le catalyseur MCM-41 (Si / Al = 9, Taille des pores de 3,5 nm) avec différentes concentrations de nickel, préparées par échange d'ions et imprégnation. Ils ont observé que l'activité catalytique du catalyseur augmente avec l'augmentation de la teneur en nickel, au-delà d'une concentration plus forte, l'activité reste constante. Pour le catalyseur imprégné au nickel, l'activité catalytique a diminué suite à un blocage partiel des pores du catalyseur par les particules NiO.

Nous pourrions donc conclure que les catalyseurs au nickel sont plus efficaces lorsqu'ils sont préparés par échange ionique que par imprégnation, une forte dose en nickel peut affecter l'activité du catalyseur dans la réaction par la formation des particules NiO qui viennent bloquer ses pores.

V.7.3. Rôle des sites acides

Généralement, les matériaux à base de Ni contiennent à la fois du nickel et des sites acides. Comme précédemment montré, il est convenu que les sites Ni sont indispensables pour l'oligomérisation de l'éthylène. Plusieurs travaux de recherche ont démontré que l'acidité du catalyseur joue un grand rôle dans la réaction d'oligomérisation de l'éthylène.

D'après les travaux d'oligomérisation rapporté par Hulea et al. [213] et Lallemand et al. [190], en utilisant les catalyseurs Ni Al MCM-41, Ni-Y et Ni-MXX respectivement, il a été constaté que le nickel et les sites acides sont nécessaires pour l'activation de la réaction. En outre, l'équilibre entre les sites acides et la densité du nickel est un facteur clé qui influence l'activité, la sélectivité, et la stabilité du catalyseur. Pour les zéolithes à base de Ni, une densité très élevée de sites acides peut être préjudiciable à l'activité en favorisant la formation des oligomères à longue chaîne, responsables du blocage des pores du catalyseur et donc sa désactivation [190].

Dans le cas des matériaux mésoporeux contenant du nickel, il a été constaté que la quantité d'oligomères a fortement augmentée lorsque la concentration des sites acides a diminué de 0,72 à 0,3 mmol g⁻¹ mais, une très faible acidité affecte l'activité catalytique. En conséquence, un rapport en site acide soigneusement sélectionnée a un effet bénéfique sur la stabilité des catalyseurs à base de Ni et implicitement sur la réaction d'oligomérisation [213].

V.7.4. Effet de la température sur l'oligomérisation de l'éthylène

La température joue un rôle décisif dans la réaction d'oligomérisation de l'éthylène, afin de mettre en évidence l'effet de la température sur la distribution des produits de la réaction, le tableau V.2 résume les travaux de Finiels et al. [205].

Tableau V .2 : Distribution des oligomères en fonction de la température de réaction [205].

Catalyseur	Température °C	Sélectivité, %					Référence
		1-C4	2-C4	C6	C8	C10+	
Ni-MCM-41	50	31	26	32	9	2	[211]
	100	16	40	31	11	3	
	150	10	42	27	15	6	
	200	3	26	15	36	20	
Ni-Y	35	82	10	5	2	1	[188]
	50	21	47	10	14	8	
	70	10	44	9	22	15	
Ni-MCM-36	70	38	43	8	6	5	[189]
	150	12	42	15	15	17	

La contribution de la température est évidente à partir des changements de la distribution des oligomères et les isomères à l'intérieur de chaque C_n groupe d'oléfine. Aux basses températures, la distribution de produits de type Schulz- flory a été obtenue sur tous les

catalyseurs étudiés. À des températures plus élevées, l'oligomérisation était principalement dirigée vers la formation d'oléfines C6 et C8 ou C10. Parmi les butènes, la proportion de 1-C4 diminue rapidement avec l'augmentation de la température de réaction. Ces résultats indiquent que le 1-butène est le produit initial de l'oligomérisation d'éthylène.

V.7.5. Effet de la désactivation du catalyseur

La désactivation du catalyseur est un inconvénient majeur dans les procédés hétérogènes, elle a été évaluée dans un certain nombre d'études sur l'oligomérisation de l'éthylène. La désactivation résulte généralement d'une forte adsorption de produits de réaction sur les sites actifs qui cause le blocage des pores avec des molécules lourdes. Par conséquent, la durée de vie du catalyseur est principalement régie par la taille des pores et conditions de réaction.

Les zéolithes microporeuses échangées au Nickel (Ni-Y et Ni-MCM-22) ont rencontré une désactivation très rapide au cours de la réaction [189-190]. Par exemple le catalyseur Ni-Y a perdu près de 50 % de son activité initiale, après 2-3 h de temps de réaction entre 50 et 70 °C. Espinoza et al. [194] ont réalisé l'oligomérisation de l'éthylène dans un microréacteur à lit fixe à des températures allant de 240 à 380 °C et Pression de 1,7 à 26 bars. La désactivation du catalyseur était entre 50 et 70 % sur 100 h de réaction en cours, elle était indépendante de la vitesse spatiale, et son taux augmente avec la pression et avec la température.

Lallemand et al. [202] ont rapporté que pendant des essais catalytiques réalisés à 30 °C et 35 bar, pour plus de 170 h, le catalyseur Ni-MCM-41 était très actif (un taux de conversion > 95%) et très stable à la désactivation.

MATERIELS ET METHODES

CHAPITRE VI : PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE L'ELIMINATION DU Cr(VI) SUR (ECL) ET L'OLIGOMERISATION DE L'ETHYLENE

VI.1. Préparation du biosorbant

Les frondes d'algue ECL ont été recueillies plusieurs fois dans l'année, dans la région de Tipaza, côte Nord de l'Algérie, l'algue a été récoltée sur la plage de Ain Tagourait (36° 35' 25.06 '' de latitude Nord , 2° 31' 9'' de longitude Est) caractérisée par un substrat rocheux. L'identification de l'espèce était basée sur les caractéristiques morphologiques classiques.

Les algues ont été lavées manuellement avec de l'eau du robinet pour enlever les débris et des épiphytes, des traces de sable et de sel adhérant à leurs frondes puis rincées abondamment à l'eau distillée, séchées à l'air libre pendant 24 h et ensuite dans une étuve à 80 °C (48 h). Les algues séchées ont été broyées cryogéniquement, en introduisant la biomasse dans une quantité d'azote liquide pendant 15 mn et ce dans le but de la durcir et de la fragiliser, une fois les algues durcies leur broyage à l'aide d'un mortier domestique sera facile. Les broyats d'algues ont été mis dans une étuve à 80°C (24 h). Un tamisage a été effectué par la suite pour obtenir une fine poudre.



Figure VI.1 : Aspect de l'algue avant et après broyage.

Il est à noter que l'algue en poudre de granulométrie uniforme (poudre fraction $<0,2 \mu\text{m}$) a été directement utilisée comme biosorbant des ions du Cr(VI) sans aucun traitement préalable. La solution mère de Cr (VI) a été préparée en dissolvant une quantité de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Merck, 99,5%) dans de l'eau distillée. Le pH initial des solutions diluées a été ajusté par HCl ou NaOH (0,1 M).

VI.2. Préparation des catalyseurs

En raison de leurs propriétés spécifiques précédemment détaillées (chapitre IV), trois argiles commerciales : une bentonite (Bent-Sigma Aldrich), une montmorillonite traitée à l'acide (K10- Fluka) et une montmorillonite pontée à l'aluminium (PILC- Aldrich) ont été utilisées comme précurseurs pour la préparation des matériaux catalytiques. Les argiles ont été modifiées par échange ionique au Ni ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%) (Alfa Aesar)) Selon le protocole développé par le laboratoire Matériaux Avancés pour la Catalyse et la Santé –Montpellier (MACS), France. Nous avons ainsi élaboré un nouveau type de catalyseurs hétérogènes pour la réaction d'oligomérisation de l'éthylène en lit fixe. La préparation des catalyseurs porte sur trois étapes principales décrites schématiquement dans la figure VI.2.

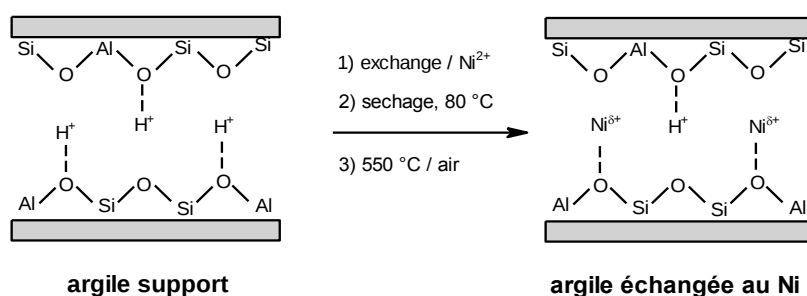


Figure VI. 2 : Le protocole général de préparation des catalyseurs.

Une quantité bien déterminée de 36,34 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été dissoute dans 250 mL d'eau distillée, afin d'obtenir une solution à 0,5M. Dans un ballon à fond rond, placé dans un bain d'huile sur une plaque chauffante, 200 g de solution préalablement préparée ont été mises en contact avec 4 g d'argile (Bent, K-10, PILC). Le mélange a été porté sous agitation constante pendant 24 heures à une température de 70°C . Ce protocole a été utilisé pour chaque argile. Pour obtenir les matériaux catalytiques dénommés Ni-Bent, Ni-K10 et Ni-PILC, les suspensions ont été filtrées, et les solides ont été rincés plusieurs fois à l'eau décaionisée, puis séchés dans une étuve à 80°C pour 12 h. Une partie de chaque matériau a été calcinée à 550°C pendant 5 h sous azote.

La figure VI.3 résume le protocole de préparation des trois catalyseurs Ni-Bent, Ni-K10 et Ni-PILC avec les quantités correspondantes.

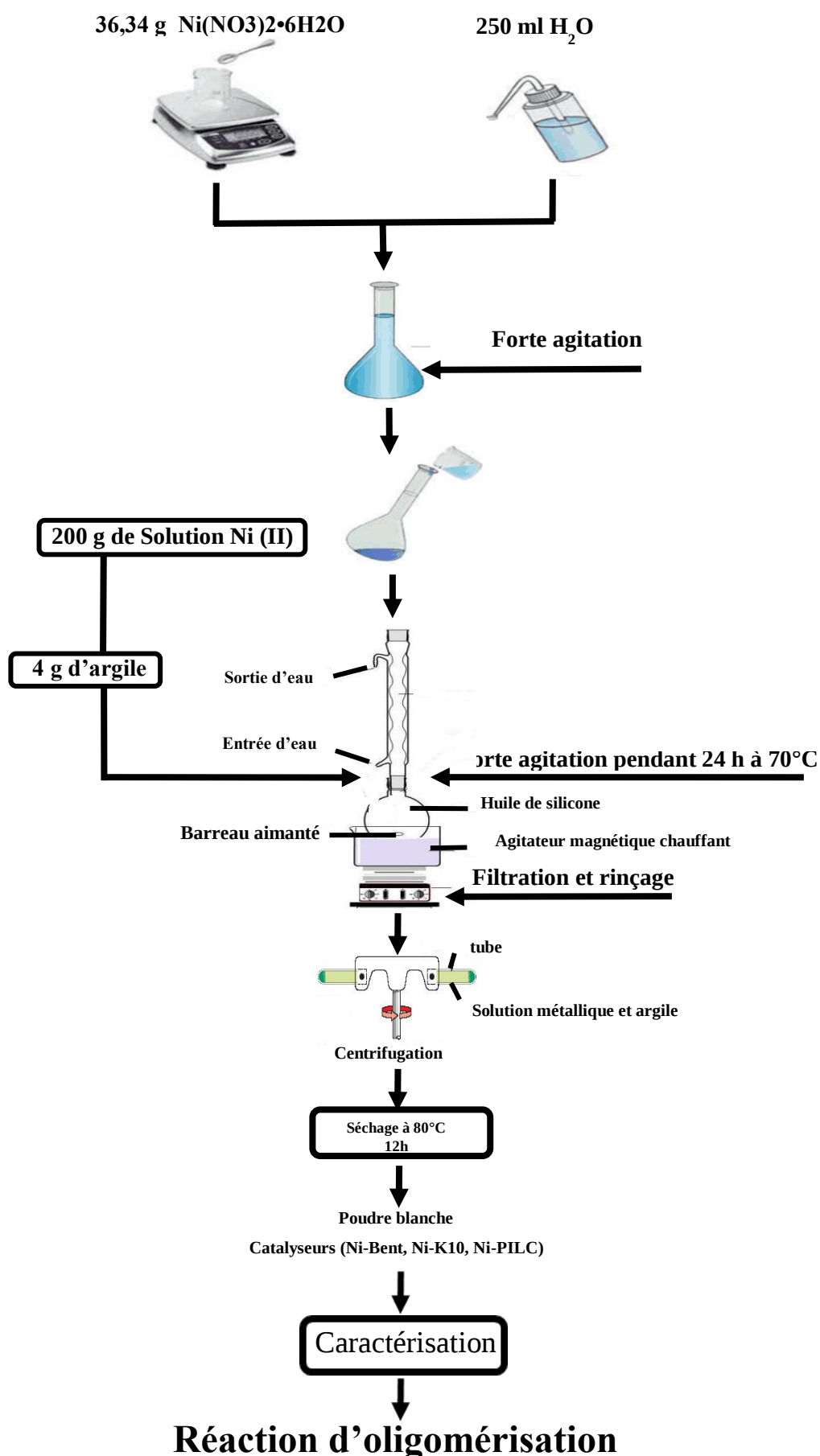


Figure VI.3 : Protocole expérimental de la synthèse des trois catalyseurs.

VI.3. Techniques de caractérisation structurales et microstructurales

VI.3.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse qui consiste à mesurer les angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon analysé. Ces angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin et du rayonnement incident, permettant l'identification des phases formées. Cette technique est basée sur la mesure de l'angle de diffraction lié au vecteur d'onde diffractée par une famille de plans parallèles (figure VI.4)

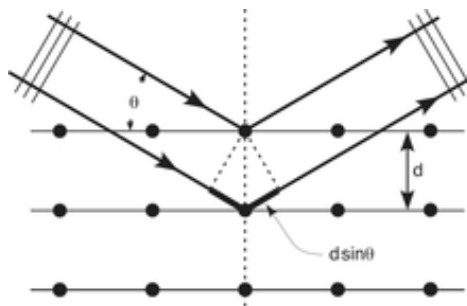


Figure VI.4. Schéma de diffraction sur une famille de plans parallèles [214].

Les familles de plans de diffraction sont indexées selon les indices de Miller (hkl). La distance inter-réticulaire associée à une famille de plans est corrélée à l'angle de diffraction par la loi de Bragg [214] :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = \lambda \quad (\text{VI.1})$$

Avec

d_{hkl} : la distance interréticulaire entre deux plans réticulaires de familles (hkl) ; elle est exprimée en Å

θ : angle de Bragg de diffraction, formé par deux faisceaux incident et diffracté et de valeur variante. Il s'exprime en degrés

λ : la longueur d'onde du rayonnement monochromatique, exprimée en Å (pour $K\alpha$ du cuivre, $\lambda=1,54$ Å).

La diffraction des rayons X est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation des aluminosilicates, elle permet d'étudier la structure lamellaire, et met en évidence les espacements entre les feuillets de ces matériaux.

Les analyses par diffraction des rayons X du biosorbant ainsi que les catalyseurs élaborés ont été réalisées sur un diffractomètre de type BRUKER AXS D8, en utilisant la raie $K\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ nm). Les analyses ont été réalisées pour des valeurs 2θ comprises entre 2° et 80° avec un incrément de $0,02^\circ$.

VI.3.2. Microscopie électronique à balayage

La surface des broyats d'algue a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de marque Philips ESEM XL 30 FEG. Cette technique permet de visualiser la morphologie et la taille des grains des matériaux. La tension d'accélération est comprise entre 5 et 20 kV. L'image obtenue donne une vision topographique de la surface avec une profondeur de champ beaucoup plus importante qu'en microscopie optique. Ce microscope est équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) de marque RÖNTEC. Le logiciel RÖNTEC Edwin NT a été utilisé pour le traitement des données, permettant une caractérisation qualitative et semi-quantitative des éléments de l'échantillon par l'énergie des photons X provenant de la désexcitation des atomes après impact du faisceau électronique incident.

VI.3.3. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et d'effectuer l'analyse qualitative des fonctions chimiques présentes dans le matériau. L'analyse spectroscopique a été réalisée sur les broyats d'algue avec un appareil de type NICOLET 380.

VI.3.4. Analyse élémentaire par Fluorescence des rayons X

La Fluorescence X est une technique physique utilisée pour déterminer la composition chimique des matériaux. Elle se base sur les émissions de radiations caractéristiques des éléments chimiques lorsque ces derniers sont soumis à des radiations de rayons-X de haute

énergie. Les applications les plus courantes sont aussi bien qualitatives que quantitatives. Elle permet d'identifier les éléments majeurs et mineurs du type : Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, ou les éléments traces (sur pastille), comme Ni, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn Cs, Ba, La, Ce, Hf, W, Pb, Th, U.

Cette méthode a été particulièrement utile afin d'identifier la composition chimiques du biosorbant et des trois catalyseurs afin de quantifier leur contenance en nickel. Les analyses ont été effectuées au sein de l'université Montpellier (II) sur un appareil Axios max de marque panalytical avec un tube Rhodium de puissance 4 kW, le spectromètre est dispersif en longueur d'onde (WDXRF).

VI.3.5. Détermination du pH au point de charge nulle (pH_{PZC})

Dans le but d'identifier la nature chimique de la surface du biosorbant, nous avons déterminé le pH de point de charge zéro ou nulle. En général, un adsorbant possède des propriétés d'échanges d'ions à la surface. Il existe une relation entre la capacité d'échange et la charge portée par l'adsorbant.

Le point pH_{PZC} représente le pH pour lequel le nombre de charges négatives est égal au nombre de charges positives sur la surface. Dans cette étude, le pH_{PZC} a été déterminé par la méthode rapportée par Kaouah et al. [215]. Cette méthode consiste à placer dans une série de béchers de 50 ml de KCl (0,1 M) à différents pH variant de 2 à 12 par addition de HCl (0,1 M) ou NaOH (0,1 M). Dans chaque bécher, nous ajoutons 50 mg de broyat d'algue. Les suspensions sont maintenues sous agitation constante, à la température ambiante, pendant 48 h. Après filtration, le pH final du surnageant est mesuré. Le pH_{PZC} est le point où le tracé du pH final en fonction du pH initial correspond à l'intersection de la courbe $pH_{initial}$ égale pH_{final} avec l'axe des bissectrices.

VI.3.6. Adsorption- désorption d'azote

La caractérisation texturale des échantillons (broyats d'algue et catalyseurs) a été réalisée en utilisant l'adsorption/désorption d'azote à -196 °C. Cette technique permet de caractériser les propriétés texturales des matériaux, c'est-à-dire : la taille des pores, la surface spécifique et le volume poreux.

La forme de l'isotherme permet de déterminer le type de porosité. Il existe, selon la classification IUPAC établie en 1985 six types d'isothermes figure VI.5 [216].

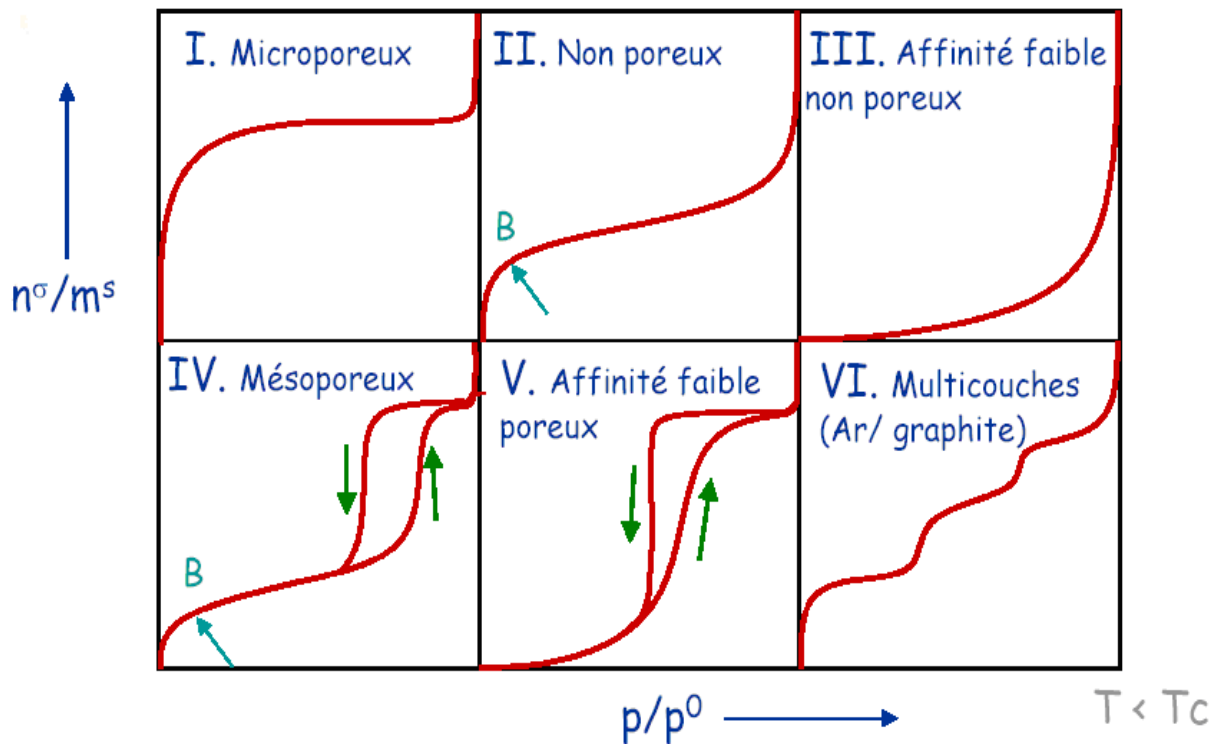


Figure VI.5 : Classification des isothermes d'adsorption- désorption des adsorbants en phase gazeuse [217].

Avant l'analyse, les échantillons ont été prétraités sous vide à 205°C pendant 10 h.

La surface spécifique des échantillons a été calculée dans le domaine de validité de l'équation de Brunauer- Emmet- Teller : [218]

$$\frac{P}{V}(P_0 - P) = 1/V_m C + (C - 1)/V_m C \times P/P_0 \quad (\text{VI.2})$$

Où :

V : volume de gaz adsorbé à la pression relative P/P_0 ,

V_m : volume de gaz nécessaire pour remplir les pores à la surface d'une monocouche,

C : facteur proportionnel à la différence entre l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie de liquéfaction.

P_0 : la pression saturante du gaz à la température d'adsorption

Les diamètres des pores ont été évalués à partir des isothermes d'adsorption d'azote, en utilisant la méthode Broekhoff et de Boer [219].

Dans la gamme de pression relative p/p_0 comprise entre 0,05 et 0,35, l'équation précédente permet de déduire le volume de la monocouche V_{mc} , ce qui permet de calculer la surface spécifique BET avec l'équation :

$$S_{BET} = \frac{V_{mc} N_A A_m}{V_{mol}} \quad (VI.3)$$

Où :

V_{mc} : Volume de gaz nécessaire pour remplir les pores à la surface d'une monocouche,

N_A : Nombre d'Avogadro $6,023 \cdot 10^{23}$

A_m : Aire occupée par une molécule d'azote.

V_{mol} : Volume molaire (22,4 L/mole).

L'appareil utilisé est un Mitrometrics ASAP 2020 disponible au laboratoire MACS.

VI.3.7. Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle ATG/ ATD

De façon générale, l'analyse thermogravimétrique permet d'évaluer les pertes de masse d'un solide engendrées par un traitement thermique sous flux de gaz. L'appareil utilisé pour ces mesures pour les broyats d'algue et les catalyseurs, est un Netzsch 209C. Le traitement thermique utilisé pour les analyses a été effectué avec une rampe en température de 25 à 850 °C sous flux d'air. La vitesse de montée en température est de 5 °C min⁻¹ et se termine par un palier de 30 mn à 850 °C. Cette analyse permet d'estimer la quantité d'eau et composés organiques présents dans les matériaux après la réaction.

La vitesse de désactivation (Ad) des catalyseurs (en h⁻¹) a été évaluée avec la formule suivante :

$$Ad = \left((a_0 - a_t) / a_{0,t-1} \right) \quad (VI.4)$$

Où, a_0 est la conversion initiale et a_t est la conversion au temps t .

VI.3.8. Thermo-désorption programmée d'ammoniac

La désorption en température programmée (TPD) est une méthode de caractérisation d'adsorption chimique d'une molécule sonde. Elle peut être obtenue par mesure de la désorption ou décomposition des molécules adsorbées à la surface du catalyseur soumis à une augmentation progressive de température. Par la (TPD), il est possible de déterminer, la température de désorption des molécules adsorbées (corrélée à l'énergie d'activation de désorption) et les quantités des molécules sondes désorbées (corrélées aux nombres de sites actifs d'adsorption). Comme molécule sonde basique, l'ammoniac a été utilisé pour mesurer la force et le nombre des sites acides éventuellement présents sur les catalyseurs élaborés.

Typiquement, une courbe TPD-NH₃ peut montrer plusieurs pics lesquels traduisent l'existence de sites acides de force acide différente. Le pic de désorption observé à la plus basse température est attribué à la désorption d'ammoniac faiblement lié. Les pics observés à plus haute température sont dus à la désorption d'ammoniac des sites ayant une plus grande force acide.

Avant l'analyse TPD, les catalyseurs ont été prétraités dans un flux d'air à 550 °C pendant 5 h. L'ammoniac a été physisorbé pendant 30 mn à 100 °C puis il a été éliminé par évacuation de l'échantillon à 120 °C pendant 30 mn, dans un courant d'hélium sec. La désorption de l'ammoniac a été effectuée dans un courant d'hélium à un taux de chauffage de 10 °C min⁻¹ jusqu'à 600 °C. Les analyses TPD-NH₃ ont été réalisées sur un appareil Micromeritics équipé d'un détecteur TCD pour surveiller la quantité d'ammoniac désorbée.

VI. 3.9. Spectroscopie photoélectron aux rayons X

La connaissance de la composition superficielle du catalyseur est une étape importante de sa caractérisation pour la compréhension des propriétés de surface.

L'analyse de la surface des catalyseurs par spectroscopie de photoélectrons aux rayons X permet :

- L'identification des atomes présents en surface grâce à la spécificité des énergies de liaison des électrons de cœur.
- L'identification de l'environnement chimique des atomes grâce aux déplacements chimique des niveaux de cœur.

- L'identification du dosage des éléments présents en surface grâce à l'analyse quantitative des spectres des niveaux de cœur.

Le spectromètre utilisé est un ESCALAB 250 (Thermo Electron) avec une source de raie $K\alpha$ de l'aluminium à 1486,6 eV.

VI.4. Etude de l'adsorption des ions de Cr(VI) sur *Enteromorpha Compressa L.*

VI.4.1. Protocole expérimental

Les expériences d'adsorption des ions Cr(VI) sur les broyats d'algue brut ainsi que l'influence des différents paramètres ont été réalisées en mode batch. Pour cela, nous avons utilisé un réacteur en verre à double paroi contenant le mélange réactionnel, relié à un bain thermostaté pour maintenir la température constante. L'ensemble est mis sous agitation pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

VI.4.2. Etude paramétrique

L'effet des paramètres tels que le temps de contact, le pH initial, la concentration initiale en Cr(VI), le rapport solide/liquide (S/L) et la température ont été étudiés. Afin d'obtenir la valeur optimale de chaque paramètre, on fait varier ce dernier en gardant les autres constants.

VI.4.2.1 Effet du pH

Le pH a une influence remarquable sur le procédé d'élimination des cations métalliques dans les solutions aqueuses par adsorption, car il influe directement sur la charge de la surface et la nature des espèces ioniques des adsorbats. Dans ce cas l'influence du pH initial sur l'adsorption des ions de Cr (VI) a été étudiée sur une gamme de pH variant entre 2 et 7, une concentration initiale de 25 mg/L, un rapport (S/L) de 1 g/L et à une température de 25 °C.

VI.4.2.2. Effet du temps de contact

La connaissance du temps d'équilibre est nécessaire à l'établissement des modèles cinétiques d'adsorption. Les expériences d'adsorption ont été réalisées avec des temps de contact allant

de 5 à 120 mn avec une concentration initiale de 25 mg/L, un pH optimal, un rapport (S/L) de 1 g/L et une température de 25 °C.

Le mélange a été agité à une vitesse de 350 tr/mn à la température ambiante pendant 2 h. Des prises d'essai de 2 ml ont été prélevées à différents temps (5, 15, 30, 45, ...120 mn), puis filtrées avant d'être analysées pour la détermination de la concentration résiduelle à l'équilibre.

VI.4.2.3. Effet du rapport solide/ liquide

Pour étudier l'influence du rapport (S/L) sur l'adsorption des ions de Cr (VI), des essais ont été menés avec des rapports de 1 à 6 g/L, en faisant varier la quantité du biosorbant tout en gardant le volume de la solution de chrome constant (25 ml), un pH optimal, une concentration initiale de 25 mg/L et à une température 25 °C.

VI.4.2.4. Effet de la concentration initiale en Cr(VI)

Il est connu que la concentration initiale du polluant est un paramètre très influant sur l'adsorption. Dans le but d'étudier son effet les valeurs suivantes : 25, 50, 75, 100, 125 mg/L ont été considérées, un rapport (S/L) de 6 g/L, un pH optimal et à une température 25 °C.

VI.4.2.5. Effet de la température

La température du milieu est un paramètre important dans le procédé d'adsorption, car elle exerce une influence considérable sur le rendement d'élimination. Les températures utilisées dans cette étude varient de 25 à 50 °C. Au-delà, la vaporisation devient importante. Les expériences ont été réalisées à une concentration optimale, pH optimal, et un rapport (S/L) de 6 g/L.

VI.4.3. Méthode d'analyse du chrome par spectrophotométrie UV-Visible

Dans le cadre de cette étude, les analyses des échantillons après adsorption ont été réalisées par spectrophotométrie UV- Visible type OPTIZEN (2120 UV) en utilisant la loi de Beer Lambert [220] :

$$\text{Abs} = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \varepsilon C L \quad (\text{VI.5})$$

Où :

Abs : Absorbance ;

ε : Le coefficient d'absorption molaire ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) ;

L : La largeur de la cellule optique (cm) ;

C : La concentration de l'ion métallique complexé (mol/L).

Pour le dosage du chrome, nous avons utilisé la méthode de complexation par le diphenyl-1,5-carbazide (DPC), le Cr(VI) donne avec le (DPC) en milieu acide un complexe rose violacé, absorbant à 540 nm (figure VI.5) [221].

La concentration finale du Cr(VI) a été déterminée à partir de la courbe d'étalonnage, construite à partir de concentrations en Cr(VI) variant de 10 à 50 mg/L (figure VI.7).

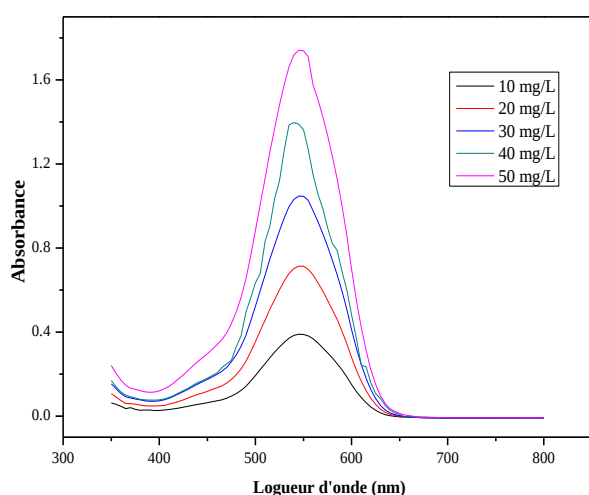


Figure VI.6 : Spectre d'absorption du Cr(VI) en présence de DPC.

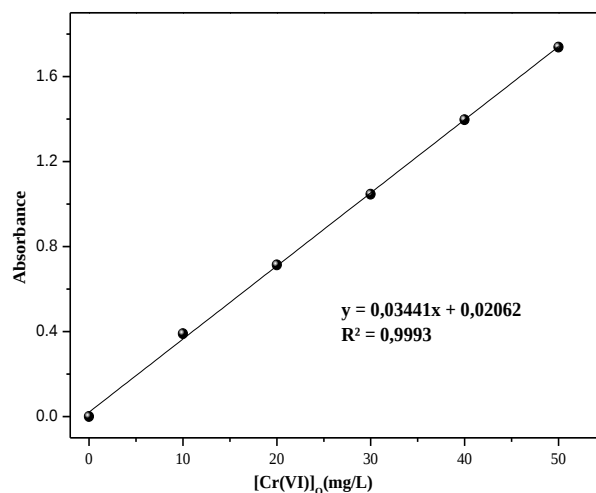


Figure VI.7 : Courbe d'étalonnage du Cr(VI).

Le taux d'adsorption et la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) sont déterminés par les relations suivantes :

$$\text{Taux d'adsorption}(\%) = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (\text{VII.6})$$

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) V}{m} \quad (\text{VII.7})$$

Où :

C_o : concentration initiale de l'ion métallique (mg/L) ;

C_e : concentration à l'équilibre de l'ion métallique (mg/L) ;

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

m : masse de l'adsorbant (g) ;

V : volume de la solution (L).

VI.5. Réaction d'oligomérisation de l'éthylène

VII.5.1. Réacteur et montage

La réaction d'oligomérisation de l'éthylène avec les trois catalyseurs élaborés a été menée dans un réacteur à lit fixe équipé d'un four électrique et des éléments de contrôle et de régulation de la température et de la pression. Dans notre cas, nous avons travaillé en l'absence de solvant, le système étudié est biphasique : gaz (éthylène + oléfines) – solide (catalyseurs).

Le réacteur, fabriqué par TOP INDUSTRIE S.A., est un réacteur tubulaire en acier inoxydable austénitique (X6NiCrTiMoVB25-15-2) d'un diamètre interne D_r de $7,10^{-3}$ m et de $173,10^{-3}$ m de hauteur avec un fritté (60 μm) en inox situé à 46 mm du fond (soit un volume utile de 5 ml) (Figure VI.8). Ce réacteur fonctionnant en flux descendant peut travailler jusqu'à 600 °C et 70 bars. Il est équipé d'une mesure de la température par un thermocouple au contact du lit catalytique et d'un système de régulation de la température qui se compose de deux colliers chauffants.

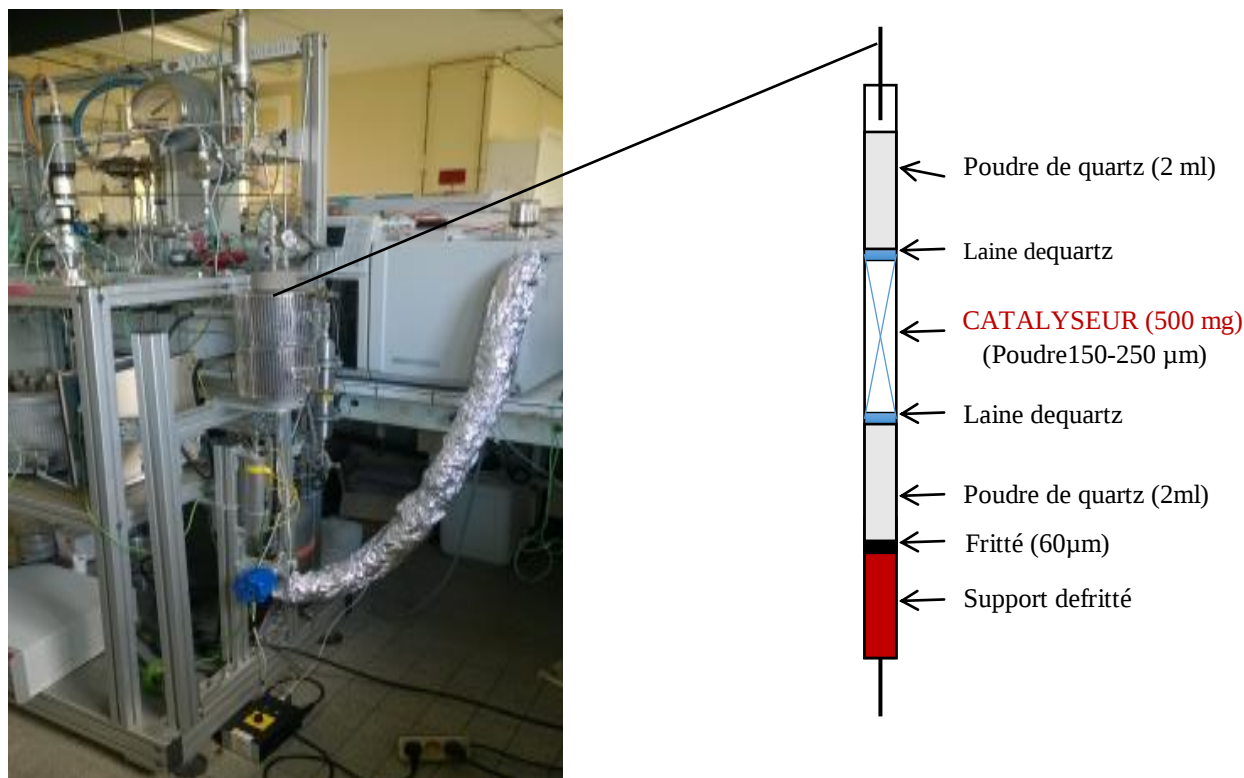


Figure VI. 8 : Réacteur à lit fixe : à gauche le montage expérimental, à droite le schéma du réacteur.

Ce réacteur est intégré dans un montage comprenant :

- Un système d'alimentation gazeux composé de trois débitmètres massiques Brooks 5850 HP pour l'air (0 à 2 NL h^{-1}), l'éthylène (0 à 15 NL h^{-1}) et azote (0 à 6 NL h^{-1}).
- Un système de régulation de la pression composé d'un déverseur TESCOM 26-1700 et d'un refroidisseur qui a pour but de refroidir le mélange gazeux avant son passage sur la membrane du déverseur.
- Un fil chauffant pour maintenir la température constante à 100 °C jusqu'à l'entrée dans le chromatographe phase gazeuse CG.

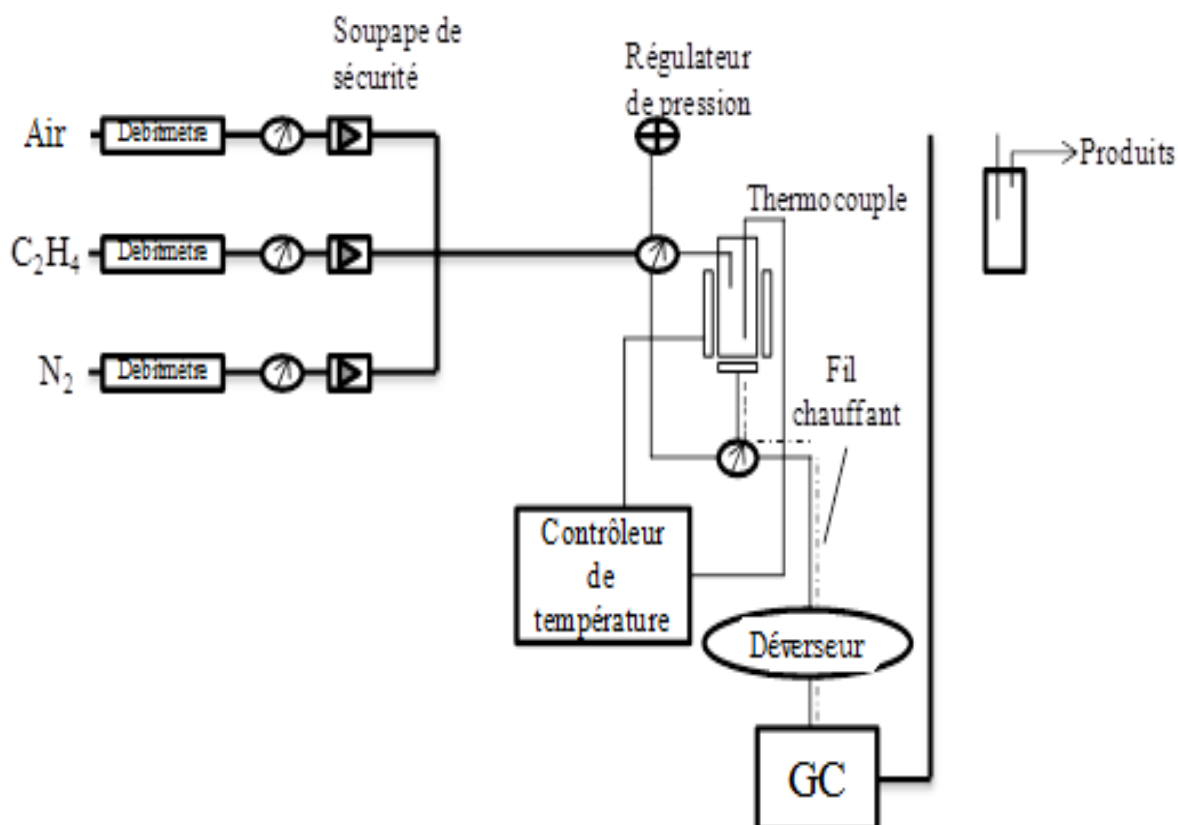


Figure VI. 9 : Schéma du montage intégrant le réacteur continu à lit fixe [222].

VI.5 .2. Mise en forme des catalyseurs

Avant d'introduire les catalyseurs dans le réacteur, une mise en forme de ces derniers est primordiale, l'usage des catalyseurs en poudre ne sera pas possible, la mise en forme consiste à :

- compacter le catalyseur en pastilles de $2,54 \text{ cm}^2$ et de 1 mm d'épaisseur, en utilisant une pression de 5 MPa (cette pression est utilisée pour ne pas détruire la structure des matériaux mésoporeux),
- concasser les pastilles en particules dans un mortier en agate,
- tamiser les particules de façon à recueillir la fraction 150- 250 μm .

Une fois le catalyseur prêt, il pourra être introduit dans le réacteur de la manière suivante :

- Poudre de quartz (2 mL)
- Laine de quartz ($\sim 0,2 \text{ mL}$)

- Catalyseur
- Laine de quartz (~0,2 mL)

Une fois le catalyseur placé dans le réacteur, il subira une étape d'activation qui consiste en un traitement thermique sous flux d'azote (qualité U – Air Liquide) à 550 °C pendant 8 h (avec une rampe de 120 °C h⁻¹). Si le catalyseur a été utilisé dans une réaction précédente, la réalisation d'une étape de calcination à 550 °C pendant 6 h (rampe à 120 °C h⁻¹) est nécessaire, afin de libérer les pores du produit de la réaction, puis effectuer l'étape d'activation.

La température du réacteur est ensuite diminuée à 150 °C (température de réaction). Une fois cette température atteinte, le réacteur est mis sous flux constant d'éthylène (qualité N25 – Air Liquide). La pression est maintenue constante durant toute la durée de la réaction à l'aide du déverseur. Une fois la pression désirée atteinte, le flux sortant passe par la boucle d'injection du CG pour être analysé.

VI.5.3. Oligomérisation de l'éthylène

L'oligomérisation de l'éthylène par chacun des catalyseurs élaborés a été effectuée sur le réacteur précédemment décrit, en utilisant 1g de catalyseur. Avant chaque essai le catalyseur avait été activé dans le réacteur à 550°C sous un débit d'azote pendant 8h.

Les essais catalytiques ont été effectués séquentiellement à 150, 200, 250, 300, et 350 °C, en maintenant le réacteur à chacune de ces températures pendant 1 h à une pression de 3,0 MPa et à une vitesse massique (WHSV) de 3,75 h⁻¹.

WHSV est l'inverse du temps de contact et a été calculée avec la formule suivante [222] :

$$WHSV = \frac{1}{t_c} = \frac{D_{mC_2H_4}}{M_{Catalyseur}} \quad (VI.8)$$

Où :

$D_{m C_2H_4}$: débit massique (g h⁻¹).

$M_{catalyseur}$: masse de catalyseur (g).

VI.5.4. Analyse des produits par chromatographie phase gazeuse

Les analyses des produits de la réaction ont directement été réalisées en chromatographie phase gazeuse (GC) en utilisant un chromatographe Varian CP-3800 équipé d'une colonne Poraplot Q (Varian, 25 m x 0,53 mm), d'un détecteur FID et d'une boucle d'injection de 2 μL , le tout est contrôlé par un ordinateur de type (Star Toolbar V6). Les conditions opératoires sont :

- Le four est chauffé de 70 à 260 $^{\circ}\text{C}$ (10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$).
- Les températures d'injection et de détection sont respectivement de 240 et 260 $^{\circ}\text{C}$.
- Le gaz vecteur est l'hydrogène (qualité U – Air Liquide) à 1 mL min^{-1} .

Un chromatogramme typique est donné sur la Figure VI.8. Pour toutes les réactions, la sélectivité en oléfines à nombre pair d'atomes de carbone est supérieure à 99,9% (les traces d'oléfines à nombre impair d'atomes de carbones représentent moins de 0,1%).

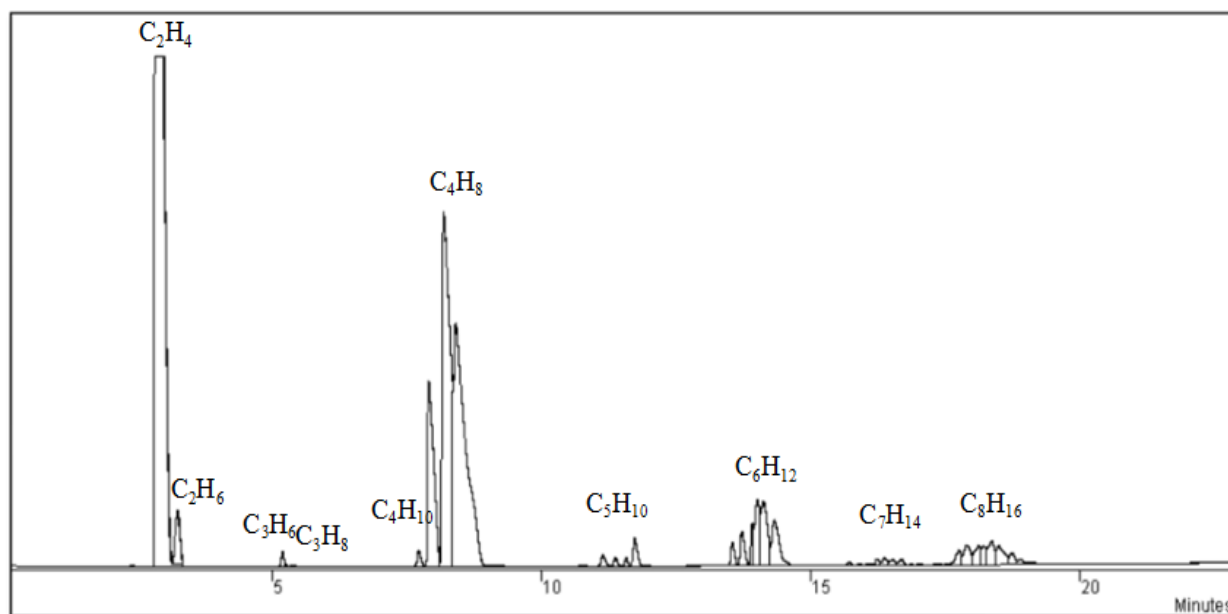


Figure VI. 10 : Chromatogramme de référence des produits issus de la réaction d'oligomérisation de l'éthylène.

Dans les analyses, les différents pourcentages d'aires des produits de réactions sont sommés par familles ($\text{C}_2=$, $\text{C}_4=$, ... $\text{C}_{14}=$).

La conversion de l'éthylène ainsi que la sélectivité S_n en oléfine à n de carbone ont été calculées avec les formules suivantes [222] :

$$C = 100 \times (\text{éthylène initiale} - \text{éthylène finale}) / \text{éthylène initiale} \quad (\text{VI.9})$$

$$S_n = \frac{n/2 C_n}{\sum_{n=3}^{10} n/2 C_n} \times 100 \quad (\text{VI.10})$$

Où :

n : le nombre d'atomes de carbone de l'oléfine

C_n: le pourcentage d'aire du pic de l'oléfine à n atomes de carbone

Les valeurs des fréquences de rotation en anglais TOF (turnover frequency) ont été calculées à partir de la formule suivante :

$$TOF = \frac{A/28}{\%m_{Ni}/58.69} \quad (\text{VI.11})$$

Où, A est l'activité (g_{produits} . g⁻¹_{catalyseur} . h⁻¹) et %m_{Ni} est la quantité de Ni dans le catalyseur (g).

RESULTATS

ET

DISCUSSION

CHAPITRE VII : Etude de l'élimination des ions Cr(VI) par l'algue *Enteromorpha Compressa L.*

VII.1. Introduction

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux seront présentés comme suit : d'abord la caractérisation du biosorbant par diverses techniques d'analyses, telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie d'énergie dispersive, la spectroscopie infrarouge, Analyse thermogravimétrique ATG/ DTG, pH au point de charge nulle (pH_{PZC}), Adsorption- désorption d'azote.

Ensuite, l'aptitude de l'algue native à adsorber le Cr (VI), en système batch sera étudiée, la modélisation des résultats de l'adsorption du Cr(VI) est justifiée à partir de l'application des modèles de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich, l'aspect thermodynamique sera discuté, et en fin, dans l'objectif d'optimiser les paramètres de l'adsorption du Cr(VI) sur l'algue ECL, le plan factoriel complet à deux niveaux sera établie.

VII.2. Caractérisation du biosorbant

VII.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

La figure VII.1 représente le diffractogramme RX de l'algue brute qui par sa large bande située à 20° montre une structure amorphe. D'autre part les pics qui apparaissent entre 15° à 65° prouvent l'existence de certaines phases cristallines dans le matériau. Comme il a été mentionné dans la partie bibliographique, la paroi cellulaire de l'algue et de la majorité des biomasses est constituée majoritairement de cellulose, lignine et d'hémicellulose.

En effet, les biomasses présentent des défauts de structure offrant la présence des monocristaux appelés Whiskers qui représentent les microfibrilles, constituant de fibre de cellulose [223] (Figure VII.2), l'arrangement cristallin des chaînes individuelles au niveau de la microfibrille détermine la cristallinité du matériau, de ce fait il existe des zones ordonnées dites zones cristallines et des zones non ordonnées dites zones amorphes [224].

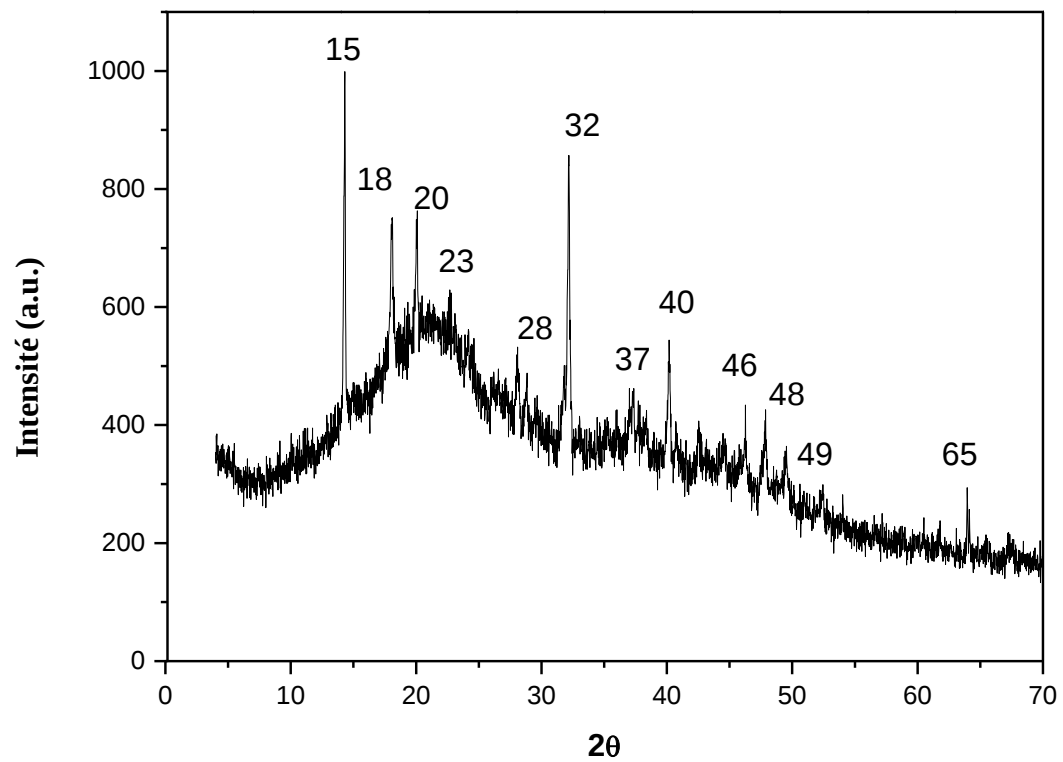


Figure VII. 1 : .Diffractogramme des rayons X de l'algue ECL.

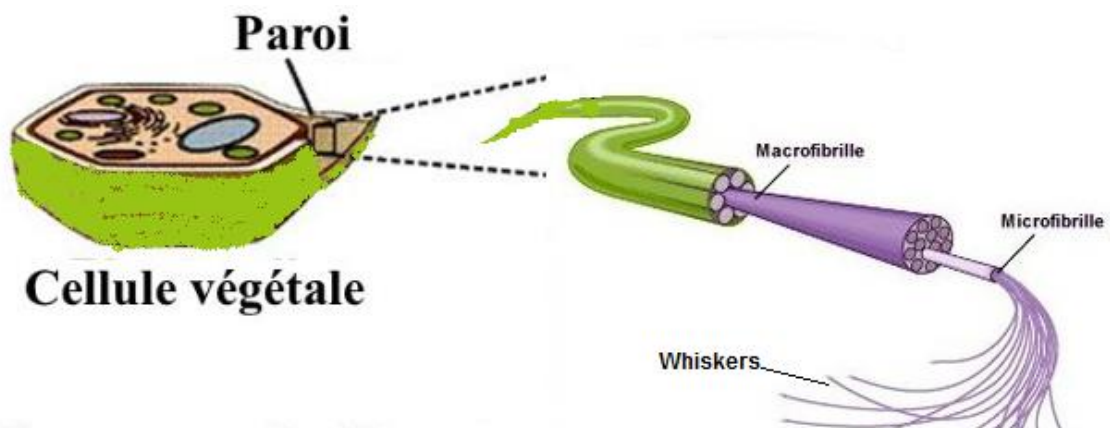


Figure VII.2 : Représentation de la microfibrille de la paroi cellulaire.

VII.2.2. Etude de la morphologie par microscope électronique à balayage

La figure VII.3 illustre des micrographies de la surface de l'*Enteromorpha Compressa* L. brute obtenues par MEB. Les résultats obtenus montrent d'une part des structures très irrégulières et distinctement poreuses (a), et d'autre part une hétérogénéité des formes des pores sur toute la surface de l'ECL (b).

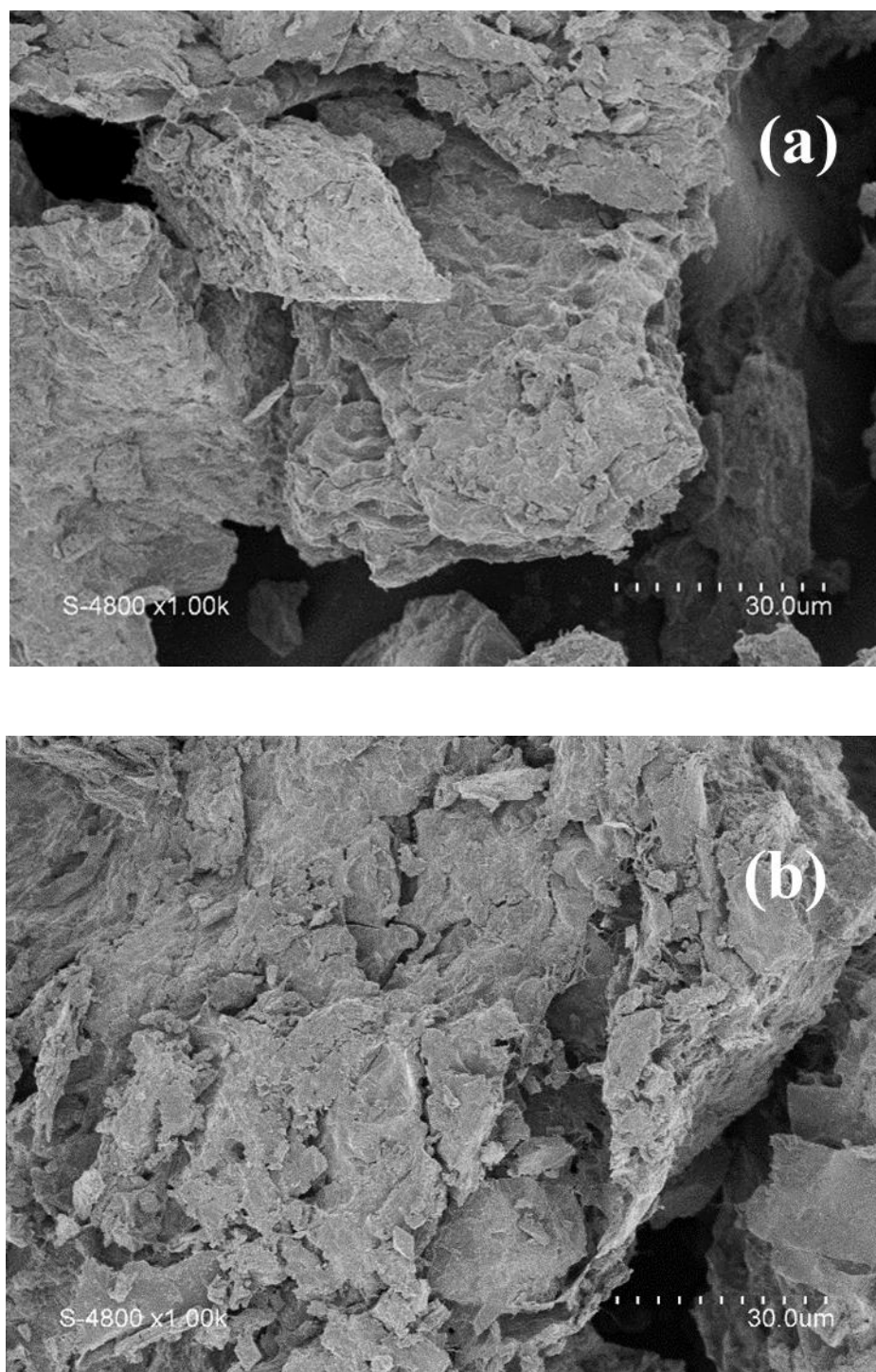


Figure VII. 3 : Micrographies électroniques à balayage de l'algue ECL.

VII.2.3. Détermination de la composition chimique par spectroscopie d'énergie dispersive

Le spectre d'énergie obtenue par la technique de spectroscopie d'énergie dispersive associée au MEB révèle l'existence des principaux éléments composants la biomasse tels que : le carbone, l'oxygène, le sodium, le magnésium, le soufre, le chlore, le calcium, le soufre, le silicium, le potassium et le fer (Figure VII.4).

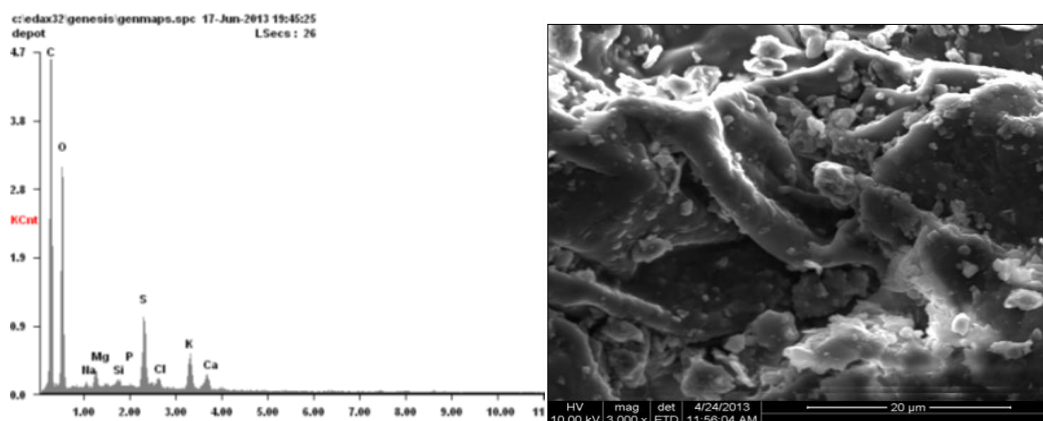


Figure VII.4 : Spectre d'énergie dispersive de l'algue *Enteromorpha Compressa L.*

La composition chimique de l'algue brute obtenue à l'aide du spectre d'énergie est regroupée dans le tableau VII.1.

Tableau VII.1 : Composition chimique de l'algue *Enteromorpha Compressa L.*

<i>Element</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>
<i>Wt%</i>	60,75	33,94	0,37	0,73	0,21	0,08	1,88	0,30	1,17	0,57
<i>At%</i>	68,85	28,87	0,22	0,41	0,10	0,03	0,80	0,12	0,41	0,19

VII.2.4. Identification par spectroscopie infrarouge

La figure VII.5 représente les spectres Infra- Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) de l'algue brute avant et après adsorption des ions Cr(VI).

Les deux spectres présentent une large bande d'adsorption dans la région de 3000- 3550 cm^{-1} qui est assignée aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles –OH. Les pics situés à 2919 et 2327 cm^{-1} sont attribués à la vibration d'élongation des groupements carboxyle C-H aliphatique (vibration d'élongation de la cellulose et hémicellulose). La disparition de ces

deux pics sur le spectre de l'algue après contact avec la solution de Cr(VI) prouve le rôle des groupements carboxyle C-H dans le mécanisme de biosorption des ions Cr(VI).

Les bandes à 1444 et 1266 cm^{-1} sont affectés à l'étirement des vibrations des liaisons C-O et C=O respectivement et d'autres des groupements hydroxyle -OH.

Les bandes à 3438 et 1652 cm^{-1} sont dûs aux vibrations d'élongation symétrique de -OH avec les ions métalliques du Cr(VI) [225] et les molécules d'eau respectivement. Meitei, M. D. & Prasad 2014 ont rapporté que les pics 2920, 1652, 1534, 1327, 1161 et 1046 cm^{-1} sont responsables de l'interaction des ions métalliques avec les groupements fonctionnels sur le matériau de biomasse pendant la biosorption [226].

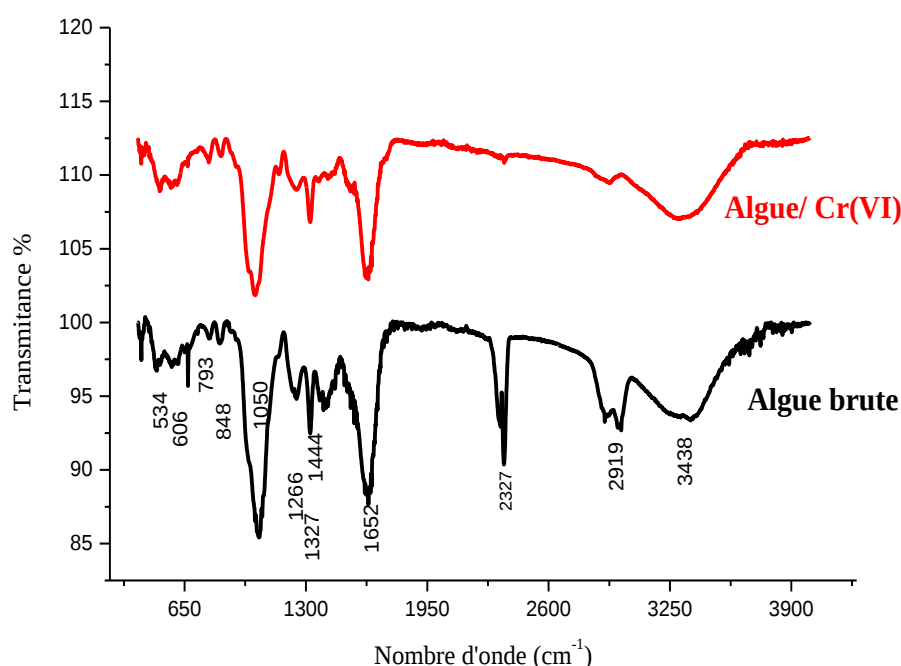


Figure VII. 5 : Spectre infrarouge de l'algue (ECL) avant et après biosorption du Cr(VI).

VII.2.5. Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle

Le thermogramme DTG résultant de la décomposition thermique sous air de l'ECL (Figure VII.6) montre plusieurs pics endothermiques situés entre différentes plages de température. La même figure montre aussi l'évolution de la perte de masse en fonction de la température. Entre 30 et 150 $^{\circ}\text{C}$ la perte de masse est très faible de l'ordre de 2% ce qui signifie que les constituants de l'algue sont thermiquement stables dans cette plage de température. Cependant il ne faudrait pas écarter la possibilité de l'élimination des composés volatils. Dans

cette plage de température on enregistre un pic DTG qui correspond justement à la perte des molécules d'eau.

Entre 150 et 600 °C, on observe une perte de masse remarquable de l'ordre de 60%. En se référant au thermogramme DTG, cette zone est caractérisée de pics liés à la décomposition de l'algue anhydride. Ils apparaissent entre 150 et 280 °C ; 280 et 425 °C et enfin 425 et 600 °C. Selon Ouajai et Shanks [227], la décomposition des hémicellulose ou des pectines a eu lieu entre 250 et 300°C et la décomposition de cellulose est entre 390 et 400 °C. Selon Tanobe et al. [228], la décomposition de la lignine est entre 280 °C et 500 °C.

Entre 650 et 800 °C, on remarque une faible variation dans la perte de masse (2%) qui peut être due à la dégradation thermique du résidu résultant de la décomposition des composants principaux de l'algue au cours de la gamme de température précédente. Ces résultats sont donc conformes à ceux des auteurs déjà cités [227, 228].

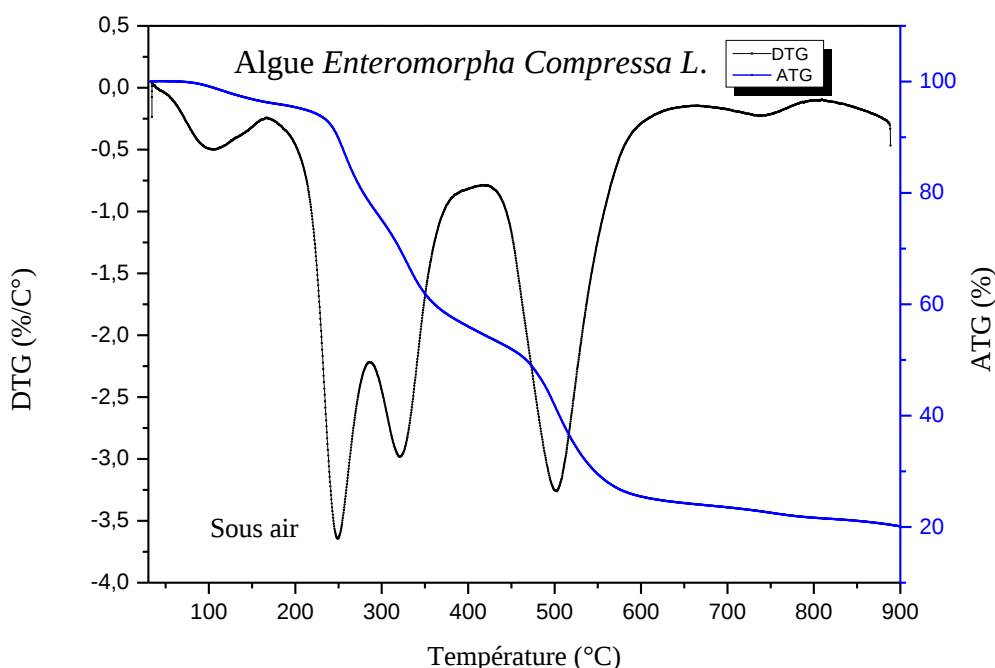


Figure VII.6 : Analyses thermogravimétrique et thermirque différentielle (DTG) de l'algue ECL.

VII.2.6. Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{PZC})

La figure VII.7 présente la courbe qui permet de donner le pH de point de charge nulle de l'algue *Enteromorpha Compressa L.* (pH_{PZC}).

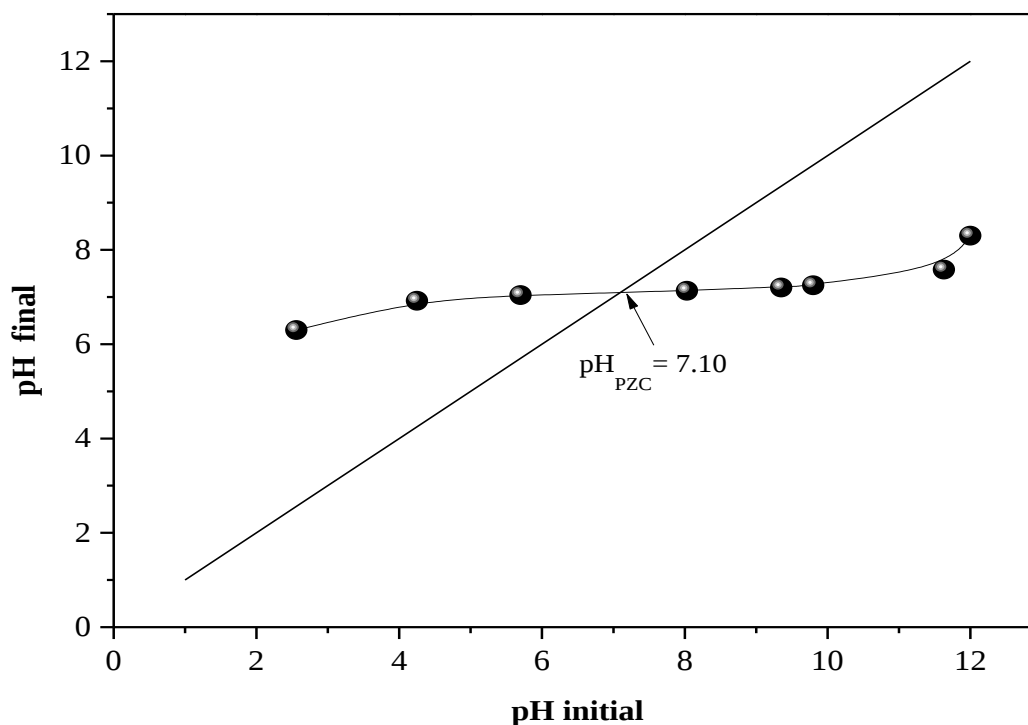


Figure. VII.7 : Détermination d pH_{PZC} de l'algue ECL.

D'après cette figure, nous remarquons que les valeurs du pH final augmentent avec l'augmentation des valeurs du pH initial dans la plage des pH initiaux de 5 à 8. Nous constatons ainsi une stabilité du pH final. Le palier formé à cette constance du pH final peut être attribué au changement de la charge du matériau.

La valeur du pH_{PZC} obtenue par cette étude est égale à 7,10. En dessous de cette valeur, la surface de l'algue est chargée positivement, tandis qu'au-delà de ce pH, elle est chargée négativement.

VII.2.7. Analyse de l'adsorption- désorption d'azote

La figure VII.8 présente l'isotherme d'adsorption- désorption d'azote sur l'algue ECL. Cette isotherme s'apparente à une isotherme de type V, ce qui laisse supposer des interactions relativement fortes adsorbant/ adsorbat entre un matériau macroporeux et le gaz adsorbé. Effectivement, la forme de l'isotherme obtenue après adsorption et désorption de l'azote montre bien le phénomène d'hystérésis. Ce dernier prouve la présence de mésopores dans l'algue ECL étudiée.

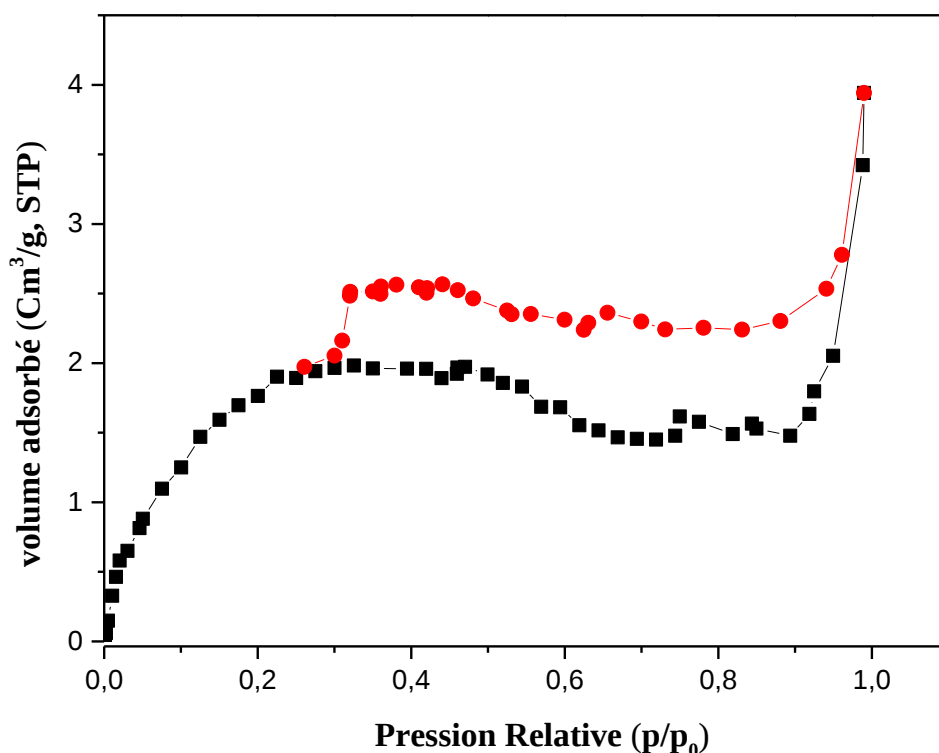


Figure VII. 8 : Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 à -196 °C de l'algue ECL.

Il ressort de ces résultats que la structure de l'algue est poreuse ayant une surface spécifique de l'ordre de $7,5\text{ m}^2/\text{g}$ et un volume poreux faible de l'ordre de $0,026\text{ cm}^3/\text{g}$. La faible valeur du volume poreux obtenue montre aussi que les pores sont présents en très petites quantités et qui correspondent beaucoup plus à des pores ouverts. Selon les résultats de l'analyse, les diamètres des mésopores dans ce cas sont nuls. Ce constat est tout à fait cohérent avec ce qui a été mis en évidence dans la synthèse bibliographique (*cf § II.5.1*), concernant le faible développement de la structure poreuse des biosorbants par rapport à celle des charbons actifs commerciaux. Ce qui consolide l'idée déjà discutée que la biosorption s'effectuera plus tôt grâce aux groupements fonctionnels tapissant la paroi cellulaire de l'algue.

VII.3. Adsorption des ions Cr(VI) sur l'algue *Enteromorpha Compressa L.*

VII.3.1. Etude paramétrique

VII.3.1.1. Effet du pH

Le pH joue un rôle important dans l'adsorption des ions métalliques à la surface de l'adsorbant, car il influe directement sur la charge de la surface des adsorbants et la nature des espèces ionique des adsorbats. De ce fait l'adsorption, évolue certainement avec le pH.

La figure VII.9 illustre l'évolution du taux d'adsorption du Cr (VI) sur la gamme de pH initial compris entre 2 et 7. Il est constaté qu'un pH acide favorise l'adsorption alors qu'à des pH basiques la diminuent, le meilleur taux d'adsorption (95,64%) est enregistré à pH 2, le taux d'adsorption diminue proportionnellement avec la croissance du pH. Ce comportement s'explique par le fait qu'à des solutions fortement acides, la forme ionique du Cr(VI) est de nature anionique telle que : chromate (CrO_4^{-2}), dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$), hydrogène chromate (HCrO_4^-) ou acide chromique (H_2CrO_4) [229].

En outre, les groupements fonctionnels présents à la surface de l'algue de ECL (les groupements hydroxyle OH, les groupements hydroxyle OH avec des liaisons d'hydrogène, et des liaisons aromatique) subissent une forte protonation qui confèrent à l'algue une charge globale positive ce qui augmente l'attraction électrostatique. En effet, plus le pH est élevé, plus la concentration en hydroxyle radical est élevée rivaliser avec les espèces anioniques de Cr (VI) sur les sites actifs disponibles sur la surface ECL. Rappelons que l'adsorption d'ions chromate chargés négativement a été facilitée à pH faible ($< \text{pH}_{\text{pzc}}$) où la charge de surface est positive, favorisant ainsi l'attraction électrostatique de HCrO_4^- des ions (espèce prédominante).

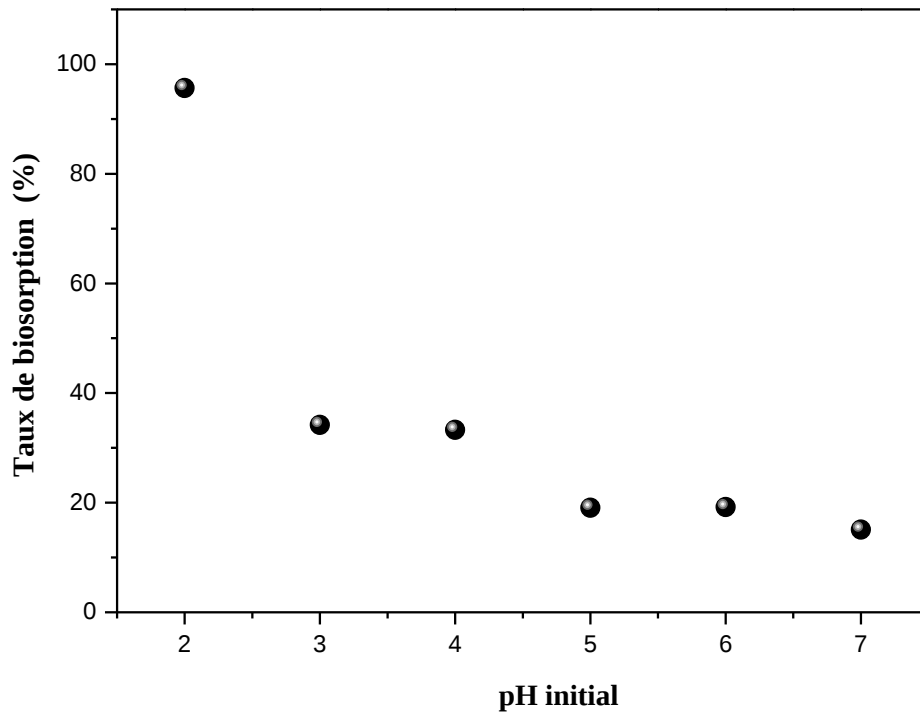


Figure VII.9 : Effet du pH sur la biosorption des ions Cr (VI) sur l'algue ECL.
($C_0 = 25$ mg/L, $R(S/L) = 6$ g/L, $T = 25 \pm 2$ °C, temps de contact = 120 mn).

VII.3.1.2. Effet du temps de contact

L'influence du temps de contact sur l'adsorption des ions Cr(VI) sur l'algue ECL a été réalisée à un pH ~ 2 , pour une concentration initiale de 25 mg/L et avec un rapport (S/L) de 1 g/L. Les résultats de cette étude sont illustrés sur les figures VII.10.

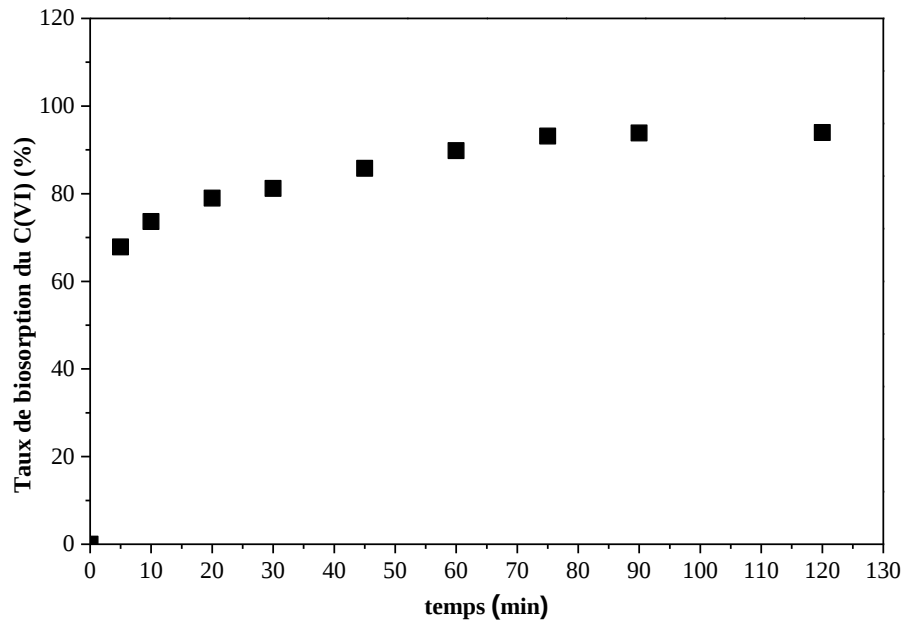


Figure VII.10 : Influence du temps de contact sur la biosorption du Cr(VI)
($C_0 = 25$ mg/L, $R(S/L) = 6$ g/L, $T = 25 \pm 2$ °C, pH initial ~ 2).

L'analyse de ce résultat montre que la cinétique de la biosorption des ions Cr (VI) est rapide. Se déroulant en deux phases, la première phase est rapide au début du processus dû à la grande disponibilité des sites actifs libres de l'algue, la deuxième phase devient un peu plus lente au cours du temps pour atteindre l'équilibre après 45 minutes avec un taux de biosorption de 94,98%.

VII.3.1.3. Effet du rapport solide/liquide

Afin d'examiner l'effet du rapport (S/L) sur l'adsorption des ions Cr (VI) sur l'algue ECL, nous avons fait varier la masse du biosorbant pour avoir des rapports (S/L) de 1 à 6. La figure VII.11 montre l'évolution du taux d'adsorption.

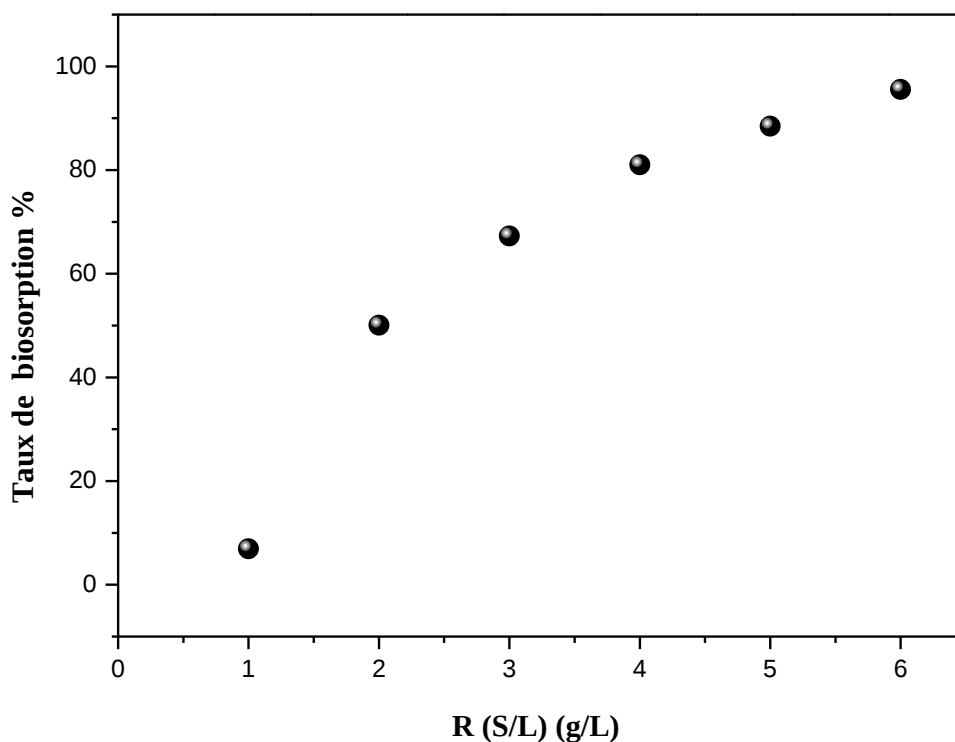


Figure VII.11 : Effet du rapport solide/liquide sur la biosorption du Cr(VI) sur l'ECL.

($C_0 = 25$ mg/L, pH initial ~ 2 , $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$).

D'après ces résultats, nous remarquons que l'augmentation du rapport (S/L) influe positivement sur le taux d'adsorption des ions du Cr(VI). En effet, le taux d'adsorption a augmenté de 6,92 % à 95,56 %. L'augmentation du taux d'adsorption en fonction du rapport (S/L) est principalement due à un accroissement conséquent du nombre de sites actifs d'adsorption à la surface de l'algue ECL. Des résultats similaires ont été trouvés par Chaker Ncibi et al. [230] et par Dakyky et al. [231] qui ont travaillé sur la biosorption du Cr(VI) sur la laine, la sciure de bois, les aiguilles de pin, les coques d'amandes et les feuilles de cactus.

VII.3.1.4. Effet de la concentration initiale

L'influence de la concentration initiale en Cr(VI) C_0 a été étudiée par la mise en contact d'un rapport (S/L) de 6 g/L et au pH optimal en utilisant la gamme de concentration C_0 variant de 25 à 125 mg/L. Les résultats de l'influence de ce paramètre sont présentés sur la figure VII.12.

Nous remarquons que le taux d'adsorption des ions de Cr(VI) sur l'algue ECL est élevé pour les concentrations faibles (25 et 50mg/L), puis il subit une faible diminution à partir de 75 mg/L, ceci peut être expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations, le rapport entre les sites actifs de la surface d'algue et les ions métalliques dans la solution est élevé, ce qui facilite la rétention des ions métalliques. Cependant à des concentrations élevées, (100 et 125 mg/L), le taux d'adsorption diminue progressivement jusqu'à 65%, ceci est probablement dû à la saturation des sites responsables de la rétention du Cr(VI). Ces résultats sont en accord avec les travaux obtenus dans la littérature [232].

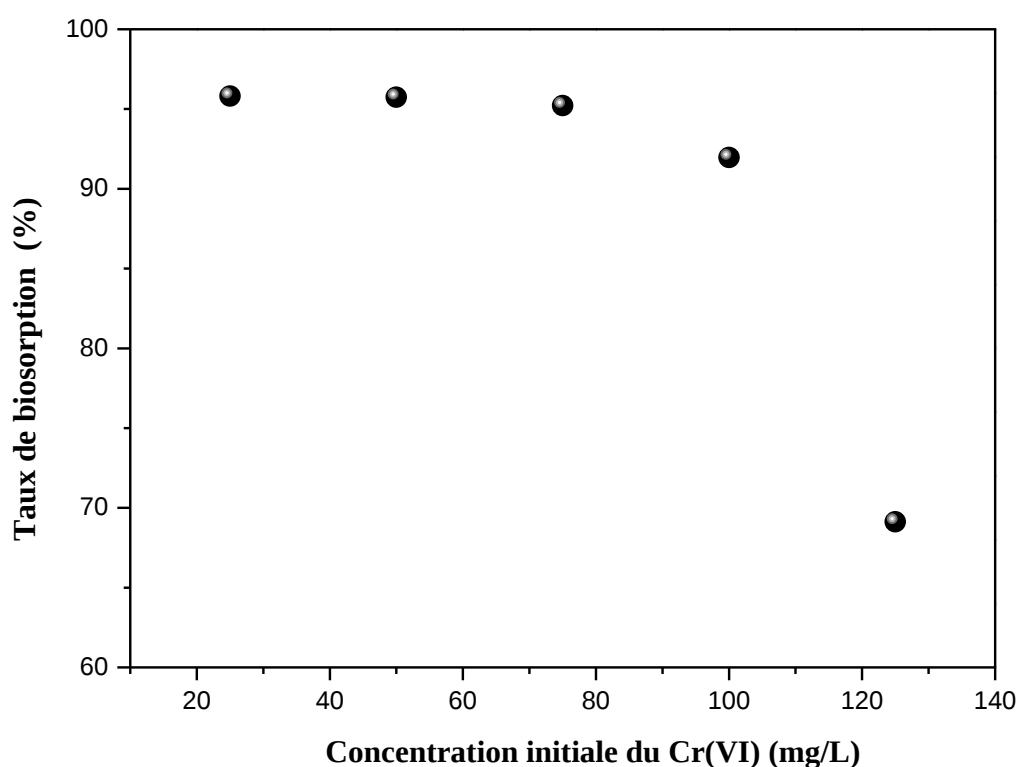


Figure VII. 12 : Effet de la concentration initiale du Cr(VI) sur le taux de biosorption sur ECL (R (S/L) = 6 g/L, T = 25 ± 2 °C, pH ~ 2).

VII.3.1.5. Effet de la température

L'étude du comportement de l'adsorption des ions de Cr(VI) sur l'algue ECL sous l'effet de la température, est illustrée sur la figure VII.13, nous avons réalisé une série d'expériences à des températures comprises entre 25 et 50 °C, à pH $\sim$ 2, $C_0 = 25$ mg/L, $R(S/L) = 6$.

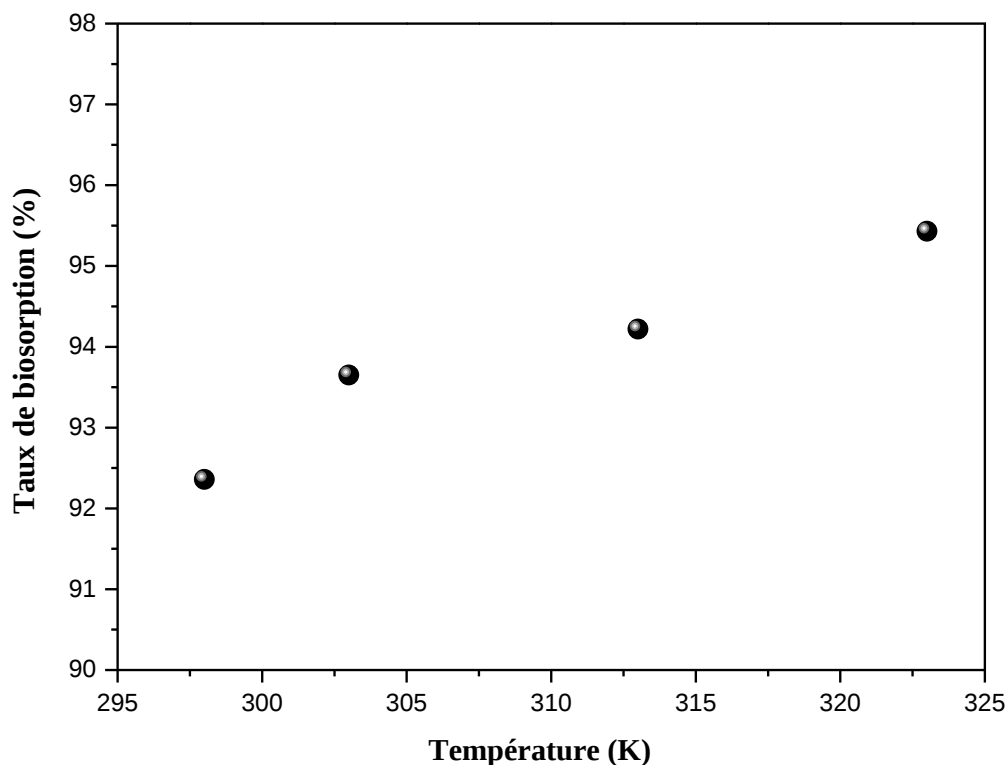


Figure VII. 13 : Effet de la température sur le taux de biosorption du Cr(VI) sur l'algue ECL.
($C_0 = 25$ mg/L, pH $\sim$ 2, $R(S/L) = 6$ g/L).

D'après la figure VII.13 on peut constater qu'il y'a une amélioration du taux d'adsorption de 89 % à 96% lorsque la température augmente de 25 à 50°C, Cela laisse penser que la biosorption des ions Cr(VI) sur l'algue ECL. est endothermique. Ce résultat peut être expliqué par l'augmentation de la mobilité des ions métallique en solutions, ce qui va améliorer leur exposition aux sites actifs d'adsorption.

VII.3.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

VII.3.2.1. Etude de la nature d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'isotherme, elles sont obtenues par la représentation graphique de q_e en fonction de C_e (Figure VII.14)

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées avec les différentes concentrations initiales pour un rapport (S/L)= 6 g/L, le temps de contact de 120 minutes, température de 25 °C et à pH ~2.

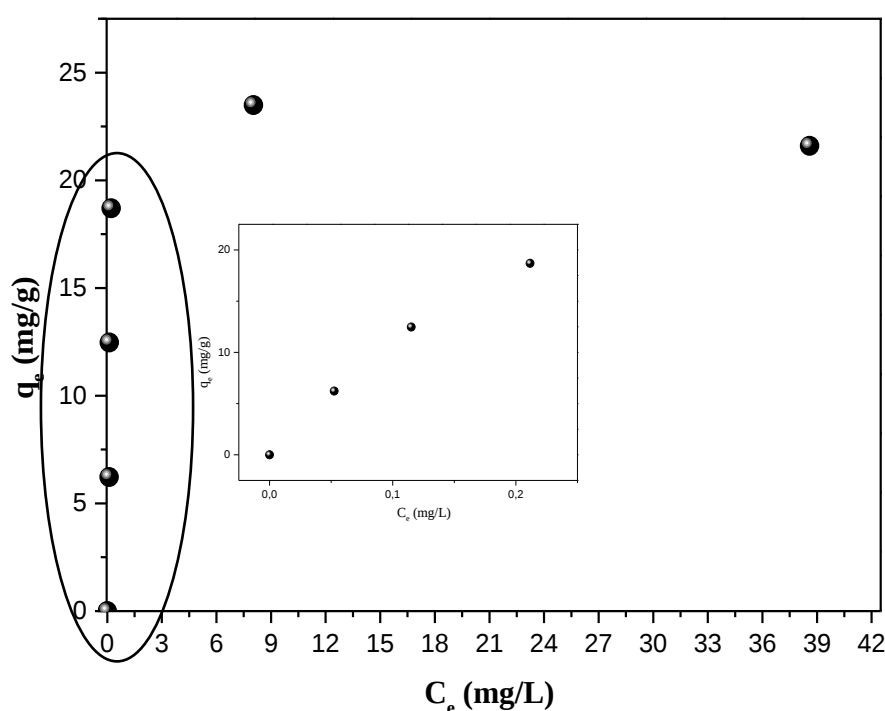


Figure VII. 14 : Isotherme d'équilibre de biosorption de Cr(VI) sur l'algue ECL.
Avec aperçu des valeurs comprises entre 0 et 0.2 mg/L.
pH~ 2, R(S/L) = 6 g/L, et T= 25 ± 2 °C).

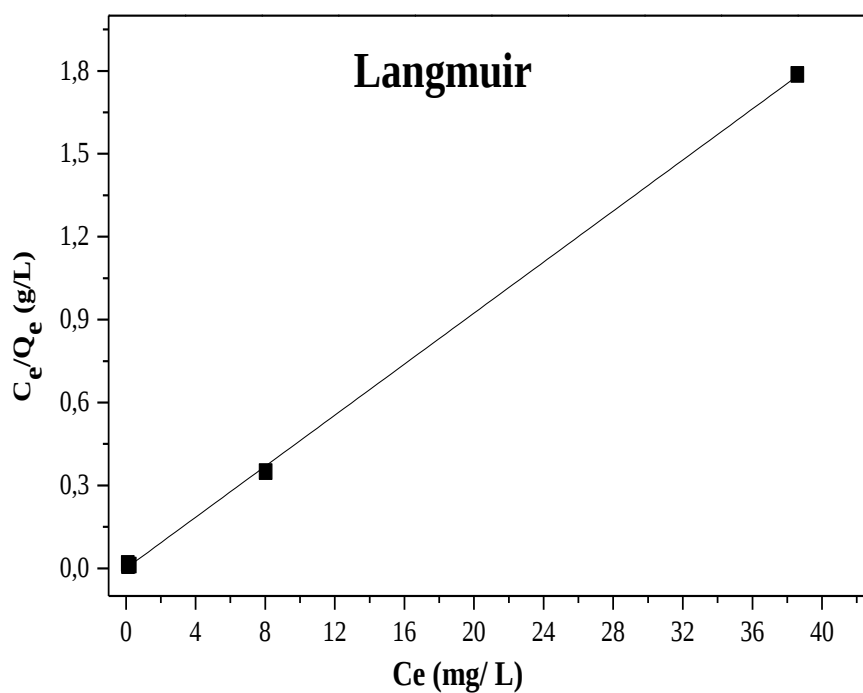
D'après la figure VII.14 nous remarquons que la quantité adsorbée augmente rapidement pour les faibles concentrations en solution, puis s'atténue pour atteindre l'équilibre correspondant à une saturation des sites actifs d'adsorption.

L'allure de l'isotherme présentée sur la figure VII.14 est probablement de type L d'après la classification de Giles qui montre que le processus d'adsorption de ces ions pourrait se produire en monocouches [82].

VII.3.2.2. Application des modèles d'adsorption

Afin d'examiner la possibilité de modélisation des résultats expérimentaux obtenus, nous avons testé les trois modèles de Freundlich, Langmuir et Dubinin Raduchkevish qui sont les plus utilisés dans la description d'élimination de divers ions métalliques. L'emploi des équations linéaires de ces trois modèles (équation II.3, II.5 et III.9) aux résultats expérimentaux obtenus, donne les représentations graphiques illustrées sur la figures VII.15.

Les constantes cinétiques et les coefficients de corrélations déduits de ces isothermes sont représentés dans le tableau VII. 2.



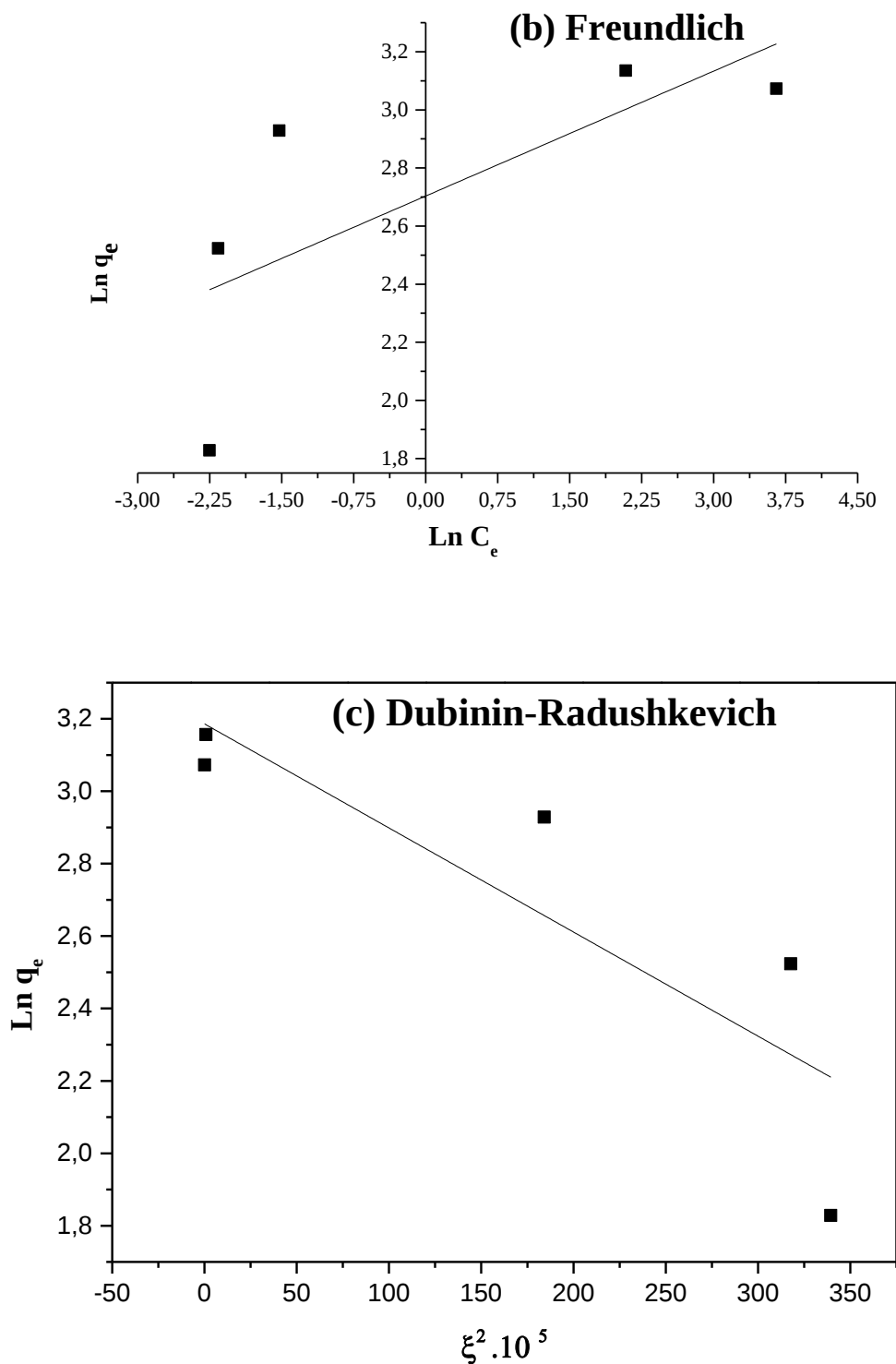


Figure VII.15 : Isotherme de Langmuir, Freundlich et (D-R) de la biosorption des ions Cr(VI) sur l'algue ECL ($C_0 = 25$ à 125 mg/L, $pH \sim 2$, $R (S/L) = 6$ g/L et $T = 25 \pm 2^\circ C$).

Tableau VII.2 : Paramètres de Langmuir, de Freundlich et de Dubinin- Raduchkevitch pour la biosorption des ions Cr(VI) sur l'algue ECL.

	Paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich			Paramètres de D- R		
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)	(1/n)	R^2	q_m (mg/g)	K (mol ² /KJ ²)	R^2
ECL	21,66	0,89	0,9640	1,96	0,267	0,7124	24,04	2,88	0,6689

L'examen des résultats regroupés dans le tableau VII.2 montre que les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) des isothermes d'adsorption de Langmuir (0,964) sont supérieures à celles de Freundlich et de Dubinin- Radushkevich. Ceci implique que le modèle de Langmuir représente mieux le processus d'adsorption du Cr(VI) sur algue *Enteromorpha Compressa L.*

Pour confirmer que le modèle de Langmuir s'adapte bien à nos résultats expérimentaux, nous avons calculé les valeurs du facteur adimensionnel (R_L) (équation II.6) à différentes concentrations initiales de l'adsorption des ions Cr(VI) et qui sont regroupés dans le tableau VII.3.

Tableau VII.3 : Facteur adimensionnel R_L de la biosorption des ions Cr (VI) sur l'algue ECL.

Concentration initiale Cr(VI) (mg/L)	Facteur adimensionnel (R_L)
25	0,0428
50	0,0218
75	0,0146
100	0,0110
125	0,0088

Les valeurs de R_L pour l'adsorption des ions Cr(VI) par l'algue *Enteromorpha Compressa L.* sont inférieures à 1, indiquent que le processus d'adsorption est favorable [87].

VII.3.2.3. Cinétique d'adsorption

Afin d'examiner la cinétique de transfert de masse du Cr (VI) à la surface de l'algue ECL, deux modèles cinétiques ont été utilisés pour tester les résultats expérimentaux en cinétique

de : pseudo-premier ordre et pseudo- deuxième ordre. Cette étude a été réalisée à différentes concentrations initiales pour un $\text{pH} \sim 2$, $R(S/L) = 6 \text{ g/L}$ et une température 25°C .

a) Modèle du pseudo-premier ordre

A partir de l'équation du modèle pseudo-premier ordre (équation II.11), nous avons tracé la variation de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps illustré sur la figure VII.18 pour les différentes concentrations initiales.

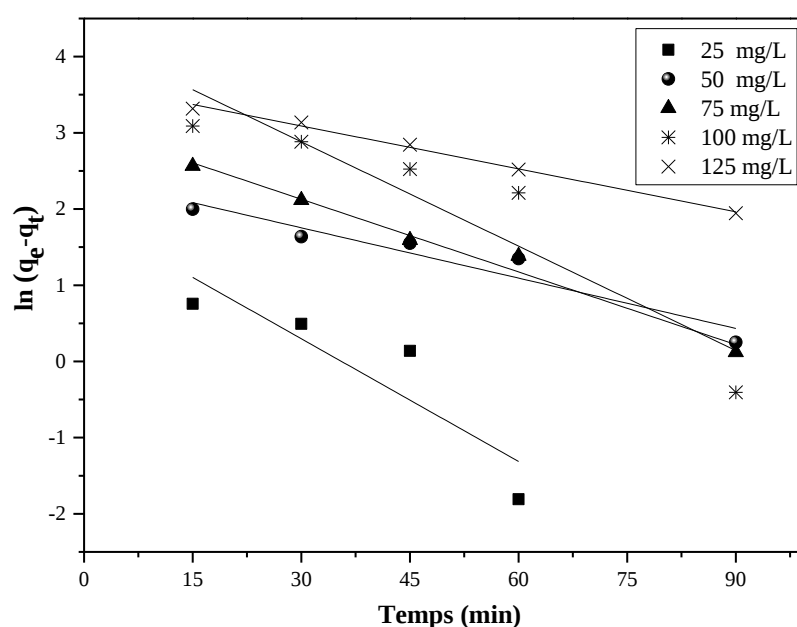


Figure VII.16 : Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre pour la biosorption des ions Cr(VI) sur l'algue ECL. ($R(S/L) = 6 \text{ g/L}$, $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH} \sim 2$).

b) Modèle du pseudo-deuxième ordre

A partir de la représentation graphique de la variation de t/q_t en fonction du temps (II.12) illustrée sur la figure VII.19, nous pouvons déterminer K_2 et q_e (cal) à différentes concentrations initiales.

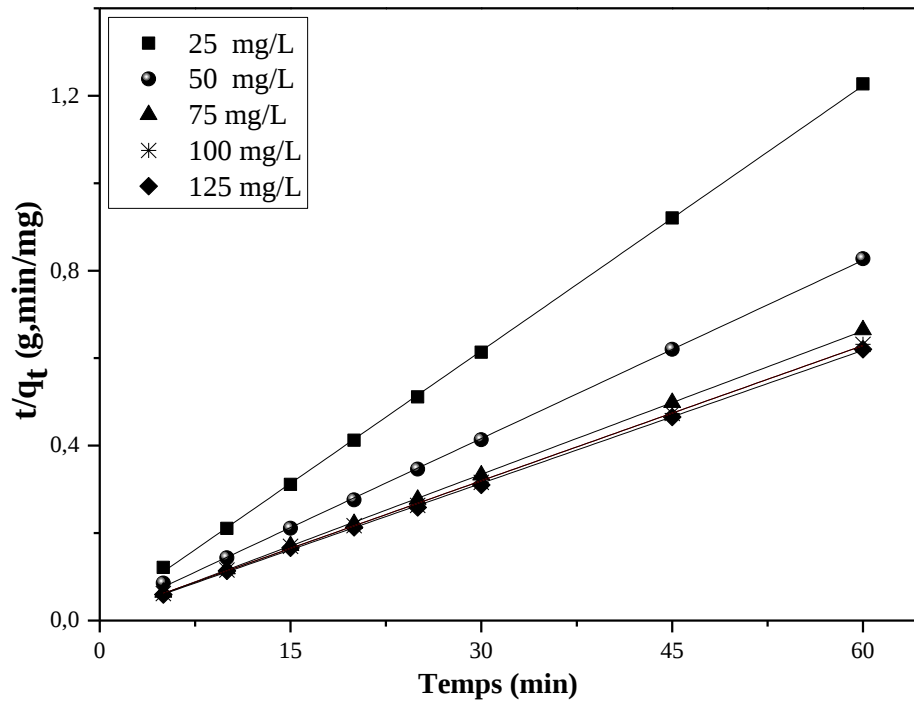


Figure VII.17 : Application du modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour la biosorption des ions Cr(VI) sur l'algue ECL. (R (S/L) = 6 g/L, $T = 25 \pm 2$ °C, $pH \sim 2$).

Selon les résultats de régression linéaire des deux modèles correspondants aux résultats expérimentaux, la cinétique serait plus tôt favorable au modèle du pseudo- deuxième ordre, les valeurs des constantes de vitesses k_1 (min^{-1}), k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$), les coefficients de corrélation (R^2), les quantités adsorbées expérimentales q_e (exp) et calculées q_e (cal) ainsi que l'écart entre les deux sont présentés sur le tableau VII.4.

Tableau VII.4 : Paramètres des modèles cinétiques pseudo- premier et deuxième ordre de la biosorption du Cr (VI) sur l'algue ECL à différentes concentrations.

Pseudo-premier ordre						Pseudo-deuxième ordre			
C_0 (mg/L)	q_e (exp) (mg/g)	q_e (cal) (mg/g)	Ecart 1	R^2	$k_1 \times 10^2$ (min^{-1})	q_e (cal) (mg/g)	Ecart 2	R^2	$k_2 \times 10^3$ (g/mg min)
25	6,238	0,302	5,9357	0,470	0,057	6,250	0,0119	0,9999	1,828
50	12,471	0,884	11,5870	0,630	0,184	12,500	0,0288	0,999	0,711
75	12,445	0,229	12,2157	0,0041	0,001	13,008	0,0544	0,999	2,133
100	17,24	2,983	14,2568	0,842	0,053	18,182	0,9418	0,996	0,009
125	21,60	4,178	17,4213	0,470	0,062	24,390	2,7902	0,991	0,003

Les résultats indiqués dans le tableau VII.4 confirment que le modèle de pseudo deuxième ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption du Cr(VI) sur l'algue ECL, et qui représente un bon coefficient de corrélation ($R^2 > 0,99$) pour toutes les concentrations initiales étudiées. De même, nous remarquons que l'écart entre q_e calculée et q_e déterminée expérimentalement pour le pseudo- deuxième ordre est très petit par rapport à celui calculé pour le pseudo- premier ordre.

La bonne adaptation des résultats expérimentaux au modèle du pseudo second ordre suggère que la fixation des ions de Cr (VI) sur l'algue ECL étudiée est en majeure partie imputable à la chimisorption, qui impliquerait des forces et des échanges d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Cette hypothèse a été décrite par plusieurs auteurs dans le cas d'une cinétique du pseudo-second ordre [98 ; 233].

VII.3.3. Etude thermodynamique du processus d'adsorption

Les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption, l'enthalpie libre (ΔG°) (équation II.13.), l'enthalpies (ΔH°) et l'entropies (ΔS°) expliquent la nature du processus d'adsorption. La variation de l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) peut être obtenue à partir de la pente et l'interception du tracé de $\ln K_d$ en fonction de ($1/T$) (équation (II.14), illustrée sur la figure VII.20. La valeur de l'enthalpie libre d'adsorption est directement déduite par l'équation II.13.

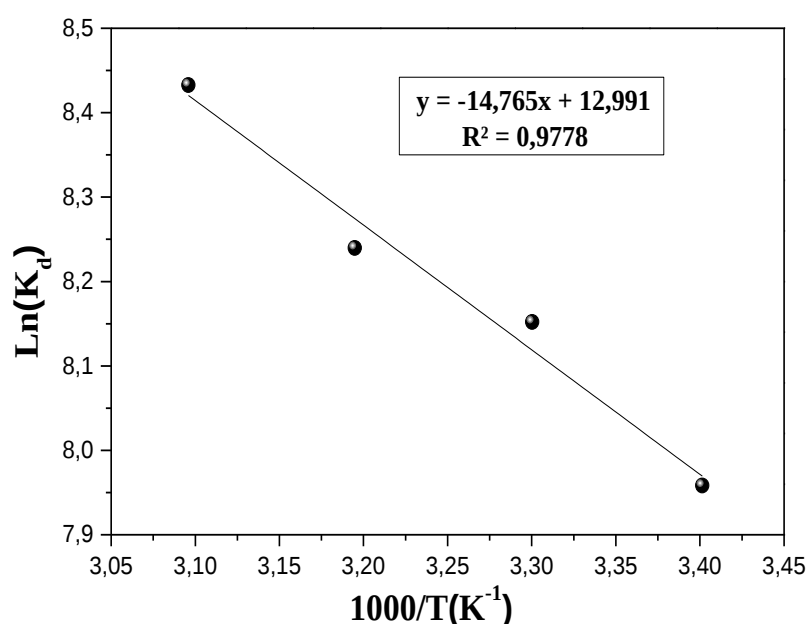


Figure VII.18 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$. ($C_o = 25$ mg/L, $R(S/L) = 6$ g/L, pH initial ~ 2).

Les valeurs de l'enthalpie libre (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) sont récapitulées dans le tableau VII.5.

Tableau VII.5 : Paramètres thermodynamiques relatifs à la biosorption du Cr(VI) sur ECL.

	Enthalpie libre $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ (KJ/mol)					
	$\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ_{\text{ads}}$ (J/molK)	298 K	303 K	313 K	323 K
Cr(VI)	17,657	108,132	-14,116	-15,008	-16,169	-17,251

La valeur positive de ΔS° montre que les molécules à l'interface solide – liquide sont désordonnées. Les valeurs négatives de ΔG° indiquent la spontanéité et la faisabilité du processus d'adsorption avec un degré d'affinité élevé entre les molécules du Cr(VI) et la surface du biosorbant, des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature [234]. De plus la diminution de ΔG° du système avec l'élévation de la température augmente la spontanéité du processus et indique que la biosorption est favorable à haute température, la valeur positive de ΔH° prouve la nature endothermique du phénomène d'adsorption du Cr(VI) sur l'*Enteromorpha Compressa L.* Le même comportement a été rapporté par Hamadi et al. [235].

VII.3.4. Détermination de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation est un critère de distinction entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique qui est calculée à partir de la loi d'Arrhenius [236] :

$$k_2 = A_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{VII.1})$$

Où:

k_2 : Constante de vitesse d'adsorption du pseudo deuxième ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

A_0 : Facteur de fréquence ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

E_a : Energie d'activation de la réaction (kJ/mol).

T : Température de la solution (K).

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

L'énergie d'activation E_a est déterminée en traçant ($\ln K_2$) en fonction de l'inverse de la température ($1/T$). Pour avoir ce tracé, il faut étudier d'abord la cinétique d'adsorption de pseudo-deuxième ordre à différentes températures : 294, 303, 313, 323 K. La figure VII.20 représente l'évolution (t/q_t) en fonction du temps à différentes températures en appliquant le modèle cinétique du pseudo- deuxième ordre. Les paramètres de ce modèle sont regroupés dans le tableau VII.6.

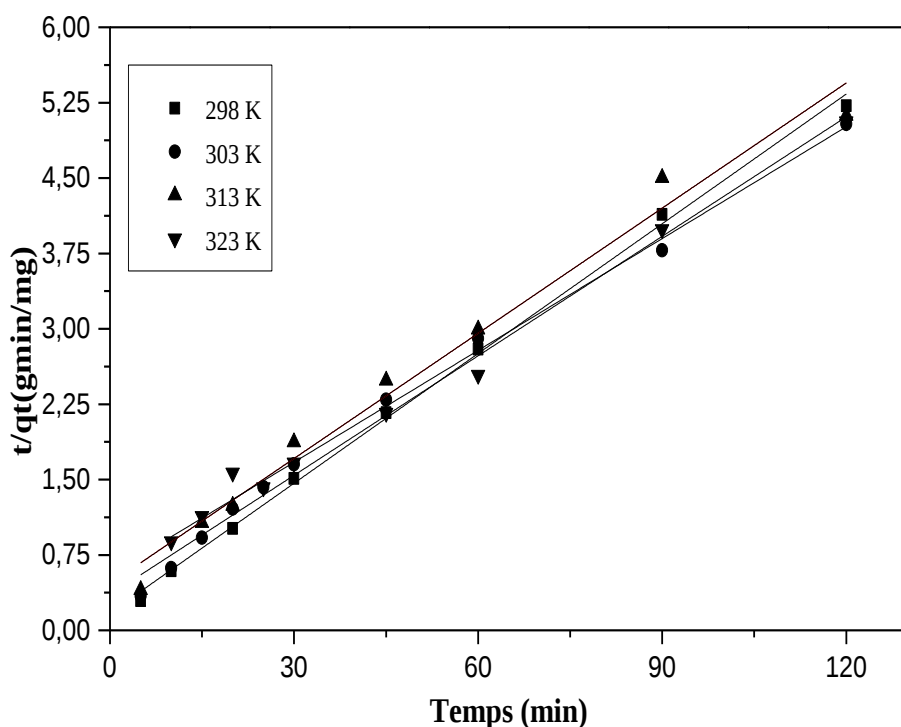


Figure VII. 19 : Application du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour la biosorption du Cr(VI) sur l'algue ELC à différentes températures. ($C_0 = 25$ mg/L, $R(S/L) = 6$ g/L, pH initial ~ 2).

Tableau VII.6 : Paramètres de pseudo-deuxième ordre correspondants à différentes températures pour la biosorption du Cr(VI) sur l'algue ECL.

Paramètres pseudo- deuxième ordre				
Cr (VI)	T(K)	q_e (exp) (mg/g)	$k_2 \times 10^2$ (g/mg min)	R^2
	298	23,25	1,072	0,998
	303	25,25	0,443	0,992
	313	24,09	0,371	0,983
	323	29,32	0,148	0,938

La linéarisation de l'équation VII.1 nous permet d'obtenir :

$$\ln k_2 = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{VII.2})$$

A partir des résultats obtenus dans le tableau VII.8, nous pouvons tracer $(\ln K_2)$ en fonction de $(1/T)$ représenté sur la figure VII.21.

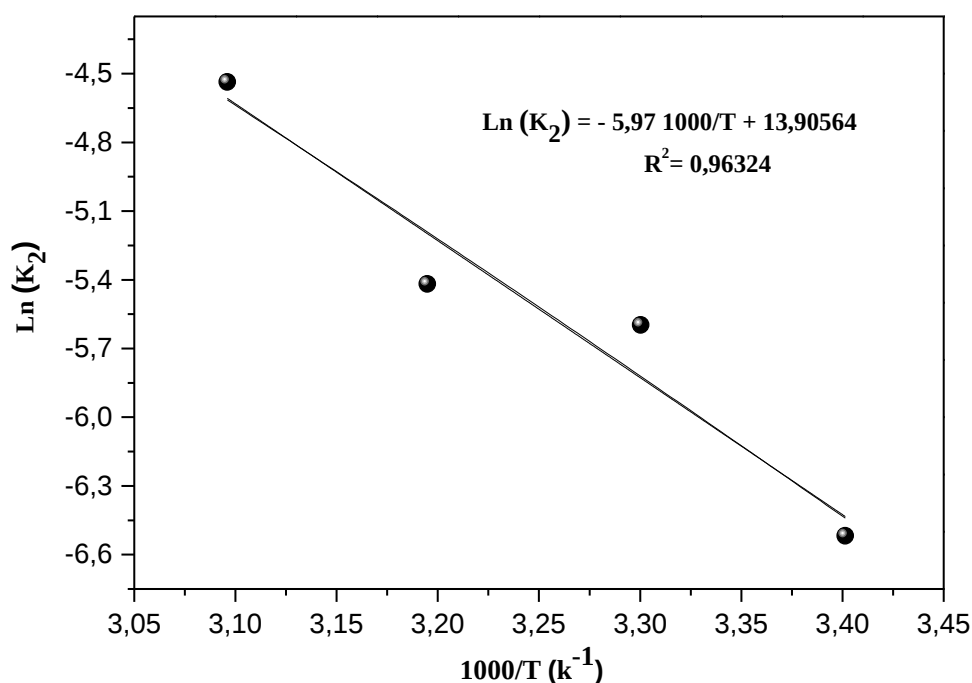


Figure VII.20 : Courbes caractéristiques d'Arrhenius pour la biosorption des ions Cr(VI) sur l'algue ECL.

La courbe $\ln K_2$ en fonction de $1000/T$ obtenue est une droite qui ne passe pas par l'origine, permet la détermination de l'énergie d'activation qui est égale à 49,715 KJ/mol cette valeur est supérieur à 40 KJ/mol, cela nous permet de déduire que le processus de biosorption des ions Cr(VI) sur l'*Enteromorpha Compressa L.* est de nature chimique.

VII.4. Modélisation par planification factoriel la biosorption du Cr(VI) sur ECL

Le plan d'expériences est une suite d'essais organisée de manière à déterminer avec un minimum d'essais et avec un maximum de précision l'influence de plusieurs paramètres (facteurs) sur une ou plusieurs réponses.

La conception des expériences est une technique puissante utilisée pour découvrir un ensemble de variables (ou de facteurs) qui sont les plus importants pour un processus. Les plans d'expériences sont généralement utilisés pour mieux organiser les expériences et surtout celles qui nous apportent la meilleure information expérimentale que nous puissions espérer.

Dans le but d'optimiser le nombre d'essais dans le procédé de biosorption, l'étude d'un plan factoriel complet consiste à étudier toutes les combinaisons possibles des facteurs pris en considération dans l'expérience. Nous notons ce plan X^k qui signifie que cette expérimentation concerne un système comportant k facteurs à X niveaux. Le nombre d'expériences nécessaire pour l'ensemble des combinaisons est assez facile à calculer.

Parmi les plans factoriels les plus utilisés est le plan factoriel complet à deux niveaux. Ce type de plans possède un nombre de niveau limité à deux pour chaque facteur, un niveau bas désignant la borne inférieure retenue par l'expérimentateur (indiqué par -1) et un niveau haut, indiquant la borne supérieure (indiqué par +1). Cette stratégie de choix des valeurs extrêmes pour chaque paramètre conduit à une meilleure estimation des effets principaux et des interactions des variables considérées.

Toutes les combinaisons de niveaux sont effectuées au cours de l'expérimentation. Ces plans peuvent être utilisés indistinctement pour les variables continues et pour les variables discrètes. Nous aurons donc 2^k expériences au total (k étant le nombre de facteurs sélectionné dans le système).

Dans la matrice d'expérience d'un plan factoriel complet à deux niveaux 2^k , elle comporte K colonne (k étant le nombre de facteur) et 2^k lignes (2^k étant le nombre d'essai). D'après la notation de Yates toutes les colonnes de la matrice commence par (-1) et on alterne les (-1) et les (+1) toute les 2^{j-1} lignes pour la $j^{\text{ème}}$ colonne [237].

Dans notre étude, nous avons choisi d'étudier l'influence des quatre facteurs précédemment définies dans l'étude paramétrique pouvant influencer le phénomène de biosorption du Cr(VI)

sur l'algue ECL (pH initial de la solution, la concentration initiale en Cr(VI), le rapport (S/L) et la température), le domaine de variation de ces paramètres selon les deux niveaux est représenté dans le tableau VII.7. Les facteurs sont représentés en variables réelles et variables codées. Où nous avons rapporté leur définition dans l'annexe 1. Autres facteurs tels que le temps de contact a été maintenu à 120 minutes, et les expériences ont été réalisés à une moyenne vitesse d'agitation.

Tableau VII.7 : Domaine expérimental et facteurs étudiés.

Facteurs	X	Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
pH initial	X1	2	7
C ₀ (mg/L)	X2	25	125
R(S/L) (g/L)	X3	1	6
T °C	X4	25	50

Les effets de ces facteurs et leurs interactions ont été mesurés en effectuant une série de 20 expériences contenant quatre points centraux, la répétition du point central permet l'évaluation de l'écart-type de chaque facteur.

Les facteurs étudiés et les taux de biosorption (réponses) mesurés avec la notation de Yates sont regroupés dans le tableau VII.8.

Tableau VII.8 : Matrices d'expérience des facteurs étudiés en valeurs réels et codés.

Expériences	pH	X ₁	C (mg/L)	X ₂	R (g/L)	X ₃	T (°C)	X ₄	Y(%) _{exp}
1	2	-1	25	-1	1	-1	25	-1	82,92
2	7	+1	25	-1	1	-1	25	-1	26,50
3	2	-1	125	+1	1	-1	25	-1	48,14
4	7	+1	125	+1	1	-1	25	-1	22,80
5	2	-1	25	-1	6	+1	25	-1	92,74
6	7	+1	25	-1	6	+1	25	-1	36,99
7	2	-1	125	+1	6	+1	25	-1	75,60
8	7	+1	125	+1	6	+1	25	-1	35,36
9	2	-1	25	-1	1	-1	50	+1	81,96
10	7	+1	25	-1	1	-1	50	+1	22,81
11	2	-1	125	+1	1	-1	50	+1	53,01
12	7	+1	125	+1	1	-1	50	+1	30,57
13	2	-1	25	-1	6	+1	50	+1	96,29
14	7	+1	25	-1	6	+1	50	+1	53,88
15	2	-1	125	+1	6	+1	50	+1	86,33
16	7	+1	125	+1	6	+1	50	+1	79,71
17	4,5	0	75	0	3,5	0	37,5	0	53,98
18	4,5	0	75	0	3,5	0	37,5	0	57,63
19	4,5	0	75	0	3,5	0	37,5	0	57,70
20	4,5	0	75	0	3,5	0	37,5	0	56,11

Plan factoriel complet 2⁴ avec 4points au centre. Le temps de contact fixé à 2h, la vitesse d'agitation est moyenne.

Dans les plans factoriels complets, le modèle mathématique utilisé est du premier degré par rapport à chaque facteur. L'équation mathématique qui décrit les variations de la réponse en fonction des différents facteurs et interactions s'écrit sous la forme suivante [238] :

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_4 X_4 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{14} X_1 X_4 + a_{24} X_2 X_4 + a_{34} X_3 X_4 + a_{123} X_1 X_2 X_3 + a_{124} X_1 X_2 X_4 + a_{134} X_1 X_3 X_4 + a_{234} X_2 X_3 X_4 + a_{1234} X_1 X_2 X_3 X_4. \quad (VII.3)$$

À partir du tableau VII.8, nous avons déterminé les valeurs des 16 coefficients inconnus à l'aide du logiciel JMP8, et en remplaçant chaque coefficient par sa valeur. Nous avons obtenu le modèle mathématique (en unité codé) suivant :

$$Y_{Cr(VI)} = 57,70 - 19,46 X_1 - 4,09 X_2 + 11,94 X_3 + 5,40 X_4 + 7,63 X_1 X_2 + 0,95 X_1 X_3 + 3,36 X_2 X_3 + 2,75 X_1 X_4 + 3,05 X_2 X_4 + 4,40 X_3 X_4 - 0,84 X_1 X_2 X_3 + 1,80 X_1 X_2 X_4 + 2,73 X_1 X_3 X_4 + 0,89 X_2 X_3 X_4 + 1,10 X_1 X_2 X_3 X_4. \quad (VII.4)$$

L'analyse linéaire du modèle obtenu, nous a donné le graphique des valeurs expérimentales (mesurées) en fonction des valeurs calculées par le modèle (Figure.VII.22).

Les points représentant la fonction $y_{exp}=f(y_{mod})$ sont regroupés autour de la première bissectrice ($y=x$) avec un coefficient de détermination : $R^2 = 0,99$.

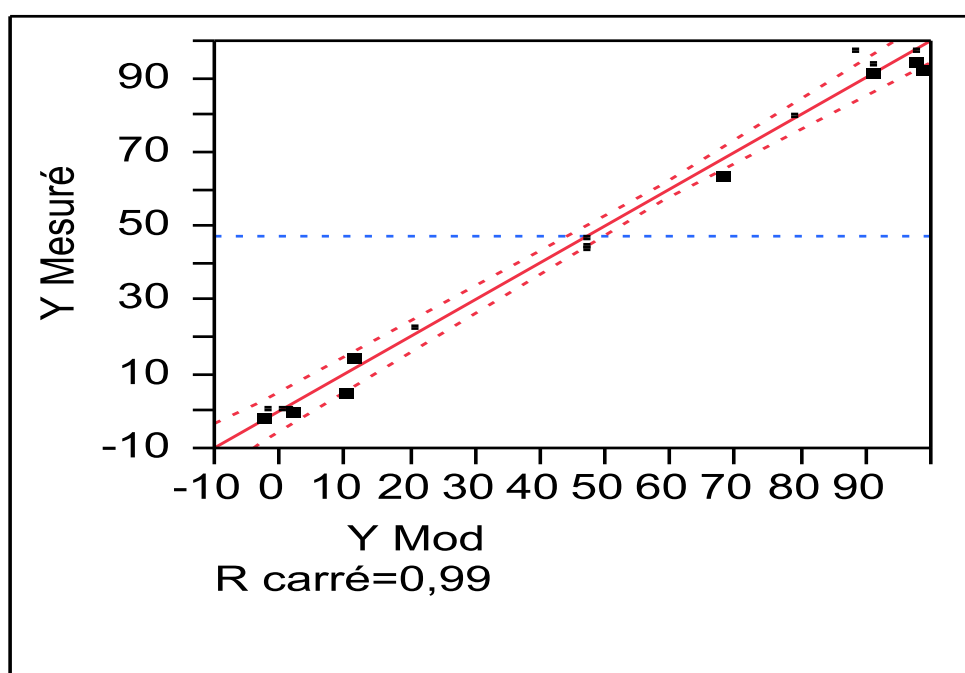


Figure VII.21 : Diagramme de validation du modèle de biosorption du chrome (VI) sur l'algue ECL.

Pour juger l'importance de chaque coefficient du modèle, nous avons effectué le test de Student réalisé au seuil $\alpha = 0,05$ et donc l'intervalle de confiance sera $1-\alpha = 0,95$ (95% d'intervalle de confiance) [239] (Annexe 2). Puis un second test a été effectué test F de Fisher-Snedecor pour montrer l'adaptation des résultats avec 95% d'intervalle de confiance [240] (Annexe 3).

Les résultats de test de Student montrent que seulement les coefficients : $a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_{12}, a_{23}, a_{14}, a_{24}, a_{34}, a_{124}, a_{134}$ sont significatifs, les autres coefficients seront éliminés.

Après élimination des coefficients non significatifs, l'expression finale du modèle générale qui décrit le phénomène de biosorption du Cr(VI) sur l'algue ECL prend la forme suivante :

$$Y_{Cr(VI)} (\%) = 57.70 - 19.46 X_1 - 4.09 X_2 + 11.94 X_3 + 5.40 X_4 + 7.63 X_1 X_2 + 3.36 X_2 X_3 + 2.75 X_1 X_4 + 3.05 X_2 X_4 + 4.40 X_3 X_4 + 1.80 X_1 X_2 X_4 + 2.73 X_1 X_3 X_4 \quad (VII.5)$$

Le nouveau modèle obtenu (équation VII.5) contenant que les coefficients significatifs, doit passer lui aussi par les tests pour vérifier sa validité en effectuant les mêmes étapes que nous avons effectuées pour la validité du 1^{er} modèle (équation VII.4).

VII.4.1. Validation du modèle simplifié

Le nouveau modèle obtenu (VII.5) contenant que les coefficients significatifs, doit passer lui aussi par les testes pour vérifier sa validité, la Figure VII.23 représente les valeurs expérimentales en fonction des valeurs calculées par le modèle simplifié $y_{exp} = f(y_{mod})$.

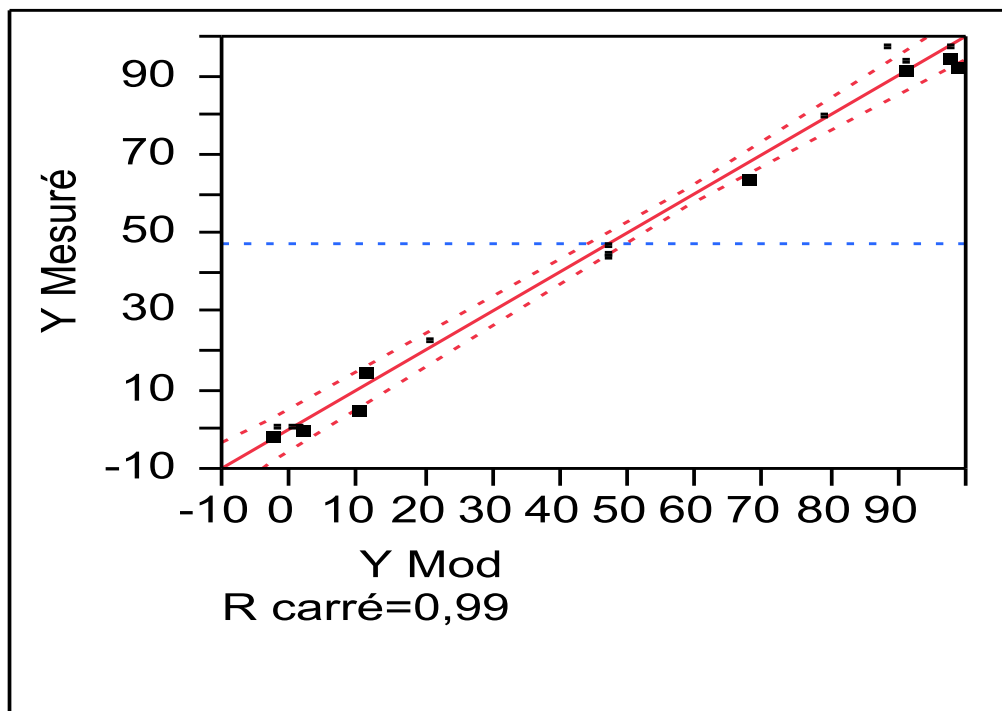


Figure.VII.22 : Les valeurs expérimentales en fonction des valeurs calculées du modèle simplifié.

Nous remarquons que les points sont proches de la première bissectrice avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,993$ proche de 1. Ainsi le modèle est validé.

Le modèle générale représentant la biosorption du Cr(VI) sur l'algue ECL validé par les deux autres tests s'écrit sous la forme :

$$Y_{Cr(VI)} (\%) = 57.70 - 19.46 X_1 - 4.09 X_2 + 11.94 X_3 + 5.40 X_4 + 7.63 X_1 X_2 + 3.36 X_2 X_3 + 2.75 X_1 X_4 + 3.05 X_2 X_4 + 4.40 X_3 X_4 + 1.80 X_1 X_2 X_4 + 2.73 X_1 X_3 X_4 \quad (VII.5)$$

VII.4.2. L'influence des paramètres et fonction de désirabilité

Une conception factorielle détermine les facteurs qui ont un effet important sur une réponse aussi bien que la façon dont l'effet d'un facteur varie avec les niveaux des autres facteurs. Les effets sont des quantités différentielles exprimant comment la réponse change lorsque les niveaux d'un ou de plusieurs facteurs sont changés. Comme le montre la figure VII.23.

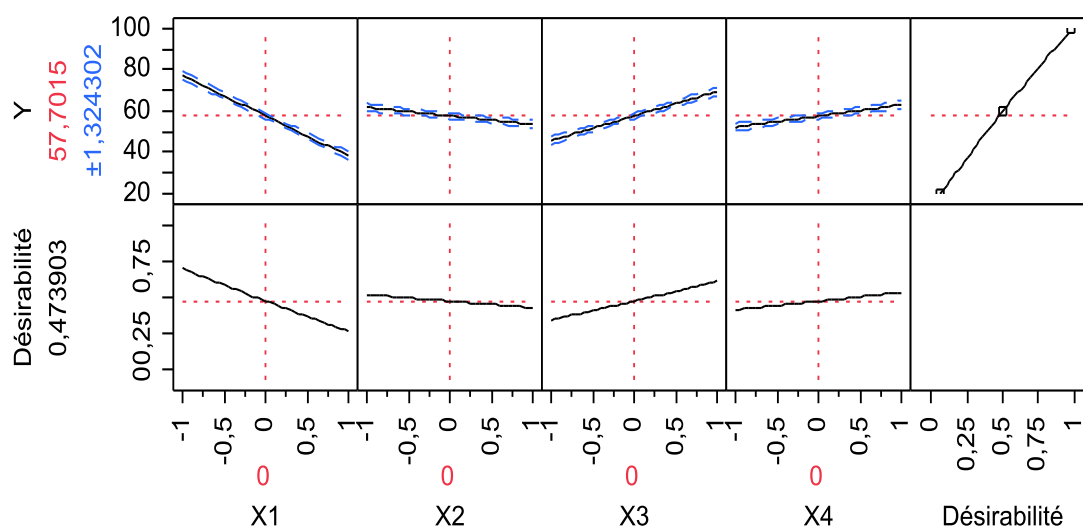


Figure VII.23 : Diagramme des effets des quatre paramètres.

La figure VII.24 montre que les quatre facteurs étudiés ont une influence sur le phénomène d'adsorption du Cr(VI). Les deux facteurs les plus influant sont le pH et le rapport (solide/liquide) suivis par les deux facteurs température et concentration initiale en Cr(VI) qui représentent une légère influence sur le phénomène. Mais, il reste très nécessaire de tenir compte de leurs interactions.

Les deux diagrammes correspondants au facteur pH et la concentration C_0 possèdent des pentes négatives ce qui montre que les deux paramètres influent négativement sur le phénomène. Contrairement aux deux autres paramètres, nous remarquons que leurs pentes sont positives alors ils influent positivement sur le phénomène.

La figure VII.24 montre comment varie le taux d'adsorption en variant les paramètres entre leurs niveaux bas (-1) et niveau haut (+1).

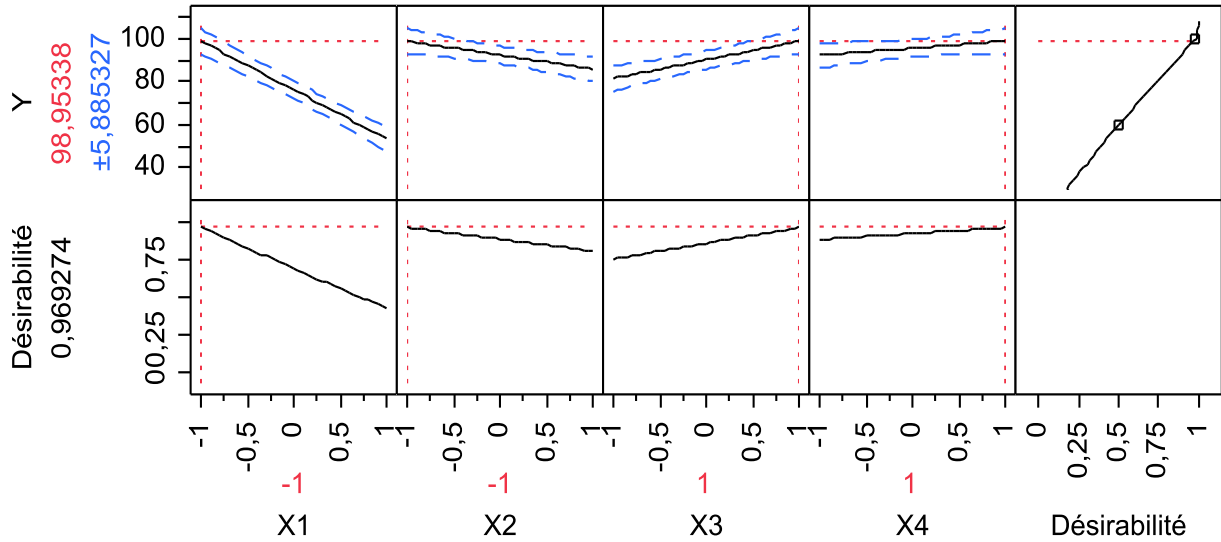


Figure VII.24 : Influence des facteurs sur le taux d'adsorption $Y_{Cr(VI)}$ à leurs deux niveaux bas (-1) et haut (+1).

Nous remarquons que le taux d'adsorption est d'autant plus important que la solution ait un pH faible (milieu acide) (niveau bas), une concentration initiale C_0 en Cr(VI) faible (niveau bas) avec un rapport (solide/liquide) élevé (niveau haut) et aussi lorsque la température du milieu d'adsorption soit élevée (niveau haut). Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans l'étude paramétrique.

La fonction de désirabilité permet d'optimiser la réponse Y. Elle est définie par [241] :

$$D = \begin{cases} 0 & y_i \leq y_{i \min} \\ \left[\frac{y_i - y_{i \min}}{y_{i \max} - y_{i \min}} \right] & y_{i \min} < y_i < y_{i \max} \\ 1 & y_i \geq y_{i \max} \end{cases} \quad (VII.6)$$

Les valeurs de cette fonction sont comprises entre 0 et 1. La valeur de 0 est attribuée lorsque les facteurs conduisent à une réponse inacceptable et celle de 1 lorsque la réponse représente la performance maximale désirée pour les facteurs considérés.

Un taux maximal de biosorption de Cr(VI) de 98,95%, correspond à une valeur de désirabilité $D = 0,969$ (figure VII.24) et est obtenue pour les conditions opératoires suivantes :

- pH initial= 2
- Concentration initiale en Cr (VI)= 25 mg/L
- Rapport (S/L)= 6 g/L
- Température= 50 °C.

VII.5. Optimisation de l'adsorption du Cr (VI) sur l'*Enteromorpha Compressa L.*

Afin d'avoir toutes les combinaisons possibles des facteurs qui engendrent la même réponse, et de localiser la zone d'obtention du meilleur taux de biosorption. La recherche du point optimum à partir du modèle établi peut se faire de plusieurs manières : par la méthode de la plus grande pente, la méthode de Newton-Raphson, par le tracé des courbes d'isoréponses. Dans notre travail nous avons fait appel à la méthode des courbes isoréponses parce qu'elle présente un double avantage : elle ne nécessite pas des moyens de calcul sophistiqués même pour des modèles relativement complexes, graphes simples à tracer et permettent de plus de repérer visuellement la région du domaine expérimental où la réponse est optimale.

Le modèle réduit étant de la forme $y = f(X_1, X_2, X_3, X_4)$, deux variables X_i et X_j seront choisies pour tracer les courbes isoréponses et tous les autres facteurs seront maintenus constants. Donc, en fixant y , il est possible de tracer $X_j = f(X_i)$.

A partir du modèle réduit précédemment établie (VII.5), nous avons pu tracer les courbes d'isoréponse à l'aide du logiciel JMP 8 en faisant varier à la fois deux facteurs tout en maintenant les deux autres à leurs niveaux haut et bas, il va y'avoir quatre combinaisons entre ces deux derniers comme le présentent les figures VII.25, VII.26, VII.27, VII.28.

VII.5.1. Optimisation de la concentration initiale en Cr(VI) du rapport (Solide/Liquide)

Afin d'optimiser les deux facteurs choisis C_0 (Cr) et $R(S/L)$, nous avons tracer les courbes iso réponses (figures VII.25, VII.26, VII.27, et VII.28) qui représentent X_2 (C_0 (CrVI)) en fonction de X_3 (R (Solide/Liquide)), en considérant 4 combinaisons entre les facteurs X_1 (pH initial) et X_4 (température) fixés aux niveaux indiqués dans les cas suivants :

1^{er} cas : ($X_1 = -1$, $X_4 = -1$)

Pour ce premier cas, la variation de la concentration initiale en fonction du Rapport (S/L) est représentée sur la figure VII.25.

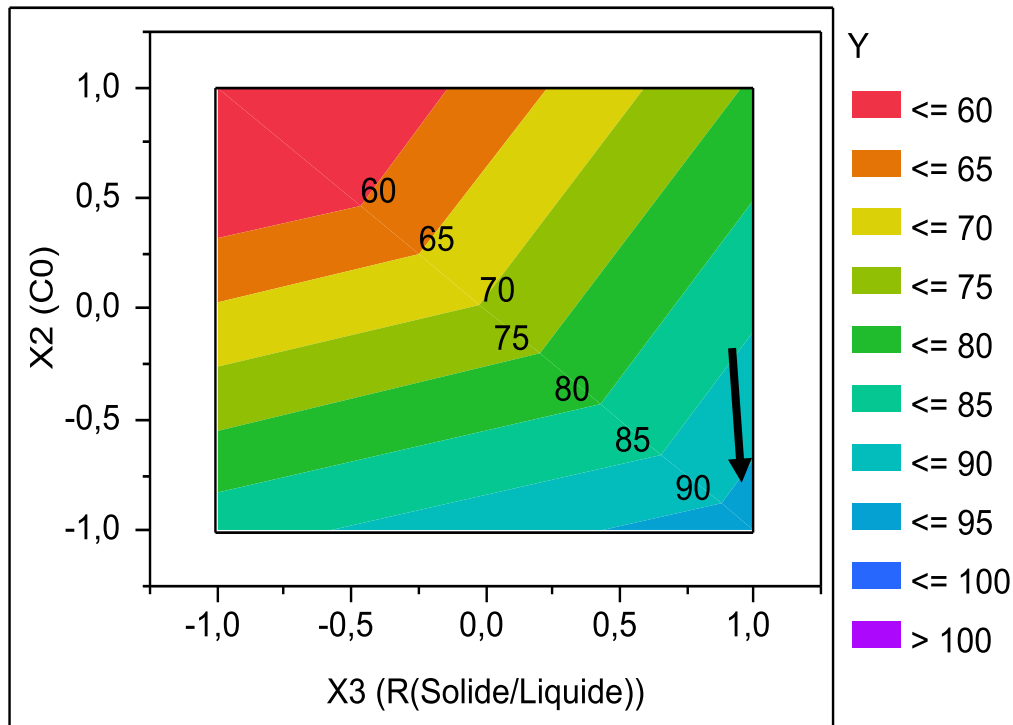


Figure VII.25 : Courbe isoréponse, évolution de la concentration en fonction du rapport (Solide/Liquide) avec un pH et température fixés à leurs niveaux bas (-1).

Au vu des résultats de la figure VII.25, nous pouvons remarquer que lorsque nous fixons les paramètres pH et la température à leurs niveaux minimaux ($\text{pH} = 2$, $T = 25^\circ\text{C}$), le taux de bioorption du chrome (VI) peut atteindre une valeur maximale ($Y_{\text{Cr(VI)}}\% = 95\%$) dans les conditions opératoires suivantes : une solution faiblement chargée en Cr(VI), un rapport (S/L) élevé, un pH faible et une température ambiante (niveau faible 25°C).

2^{ème} cas : ($X_1 = -1$, $X_4 = +1$)

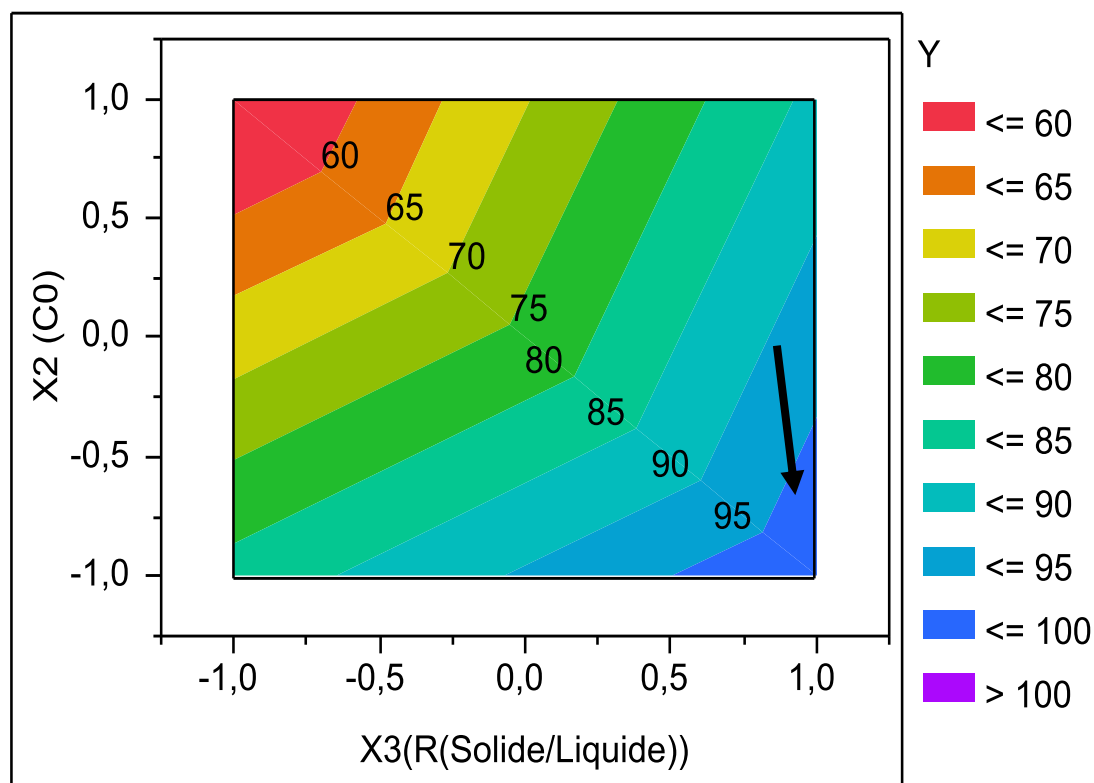


Figure VII.26 : Courbe isoréponse, évolution de la concentration en fonction du Rapport (S/L) avec un pH minimal et une température maximale.

Nous remarquons une grande similitude entre cette figure et celle du premier cas, cependant le taux d'adsorption du Cr(VI) peut atteindre une valeur maximale proche de 100%, les conditions les plus favorables pour obtenir cette valeur sont : une solution faiblement chargée en Cr(VI), Rapport (Solide /Liquide) élevé, milieu acide, et une température élevée (50 °C).

3^{ème} cas : ($X_1 = +1$, $X_4 = -1$)

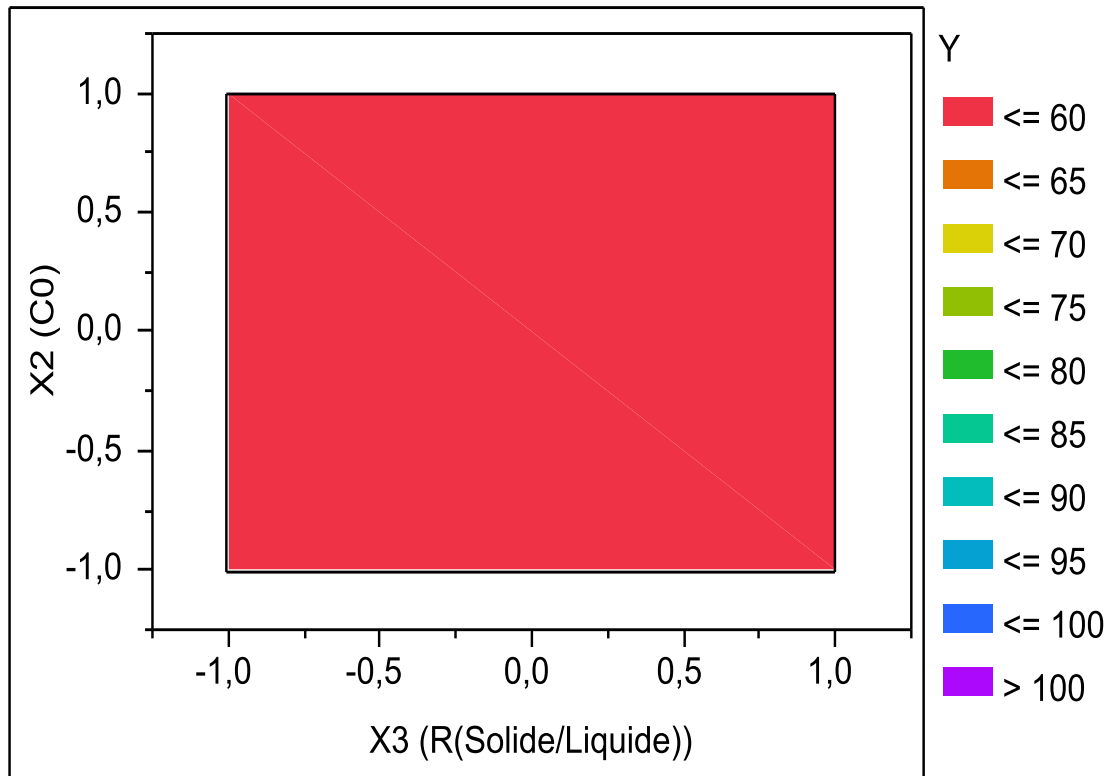


Figure VII.27 : Courbe isoréponse, évolution de la concentration en fonction du Rapport (Solide/Liquide) avec un pH maximal et une température minimale.

La Figure VII.27 montre que si on fixe les paramètres pH de la solution et la température à leurs niveaux haut et bas respectivement, le taux de biosorption des ions Cr (VI) ne pourra pas dépasser les 60% quelle que soit la valeur de la concentration initiale ou du Rapport(S/L) dans le domaine d'étude. Au vu de ce résultat nous pouvons confirmer que le paramètre pH initial influe négativement sur le processus de biosorption, cependant le paramètre de la température influe positivement sur le processus, il ressort aussi que le paramètre C_0 et R(S/L) ont une faible influence sur le processus de biosorption.

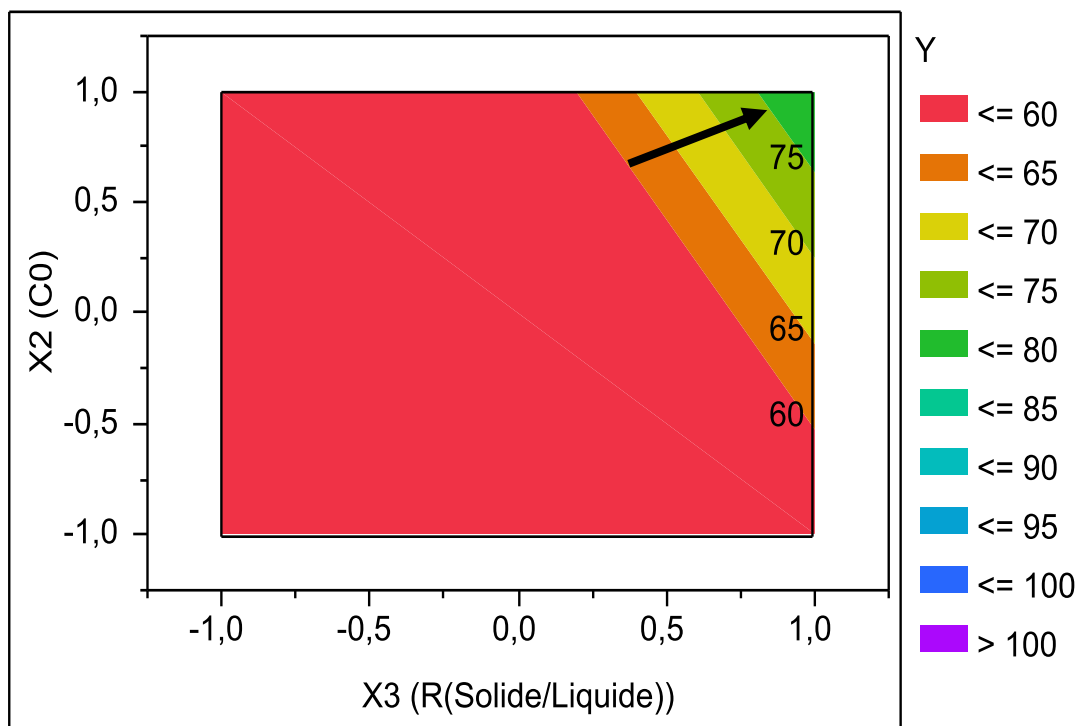
4^{ème} cas : (X1=+1, X4= +1)

Figure VII.28 : Courbe isoréponse, évolution de la concentration en fonction du Rapport (Solide/Liquide) avec un pH et température fixés à leurs niveaux hauts (+1).

Lorsque nous fixons les paramètres pH initial de la solution et la température à leurs niveaux maximaux le taux d'adsorption peut atteindre la valeur de 80% pour des conditions opératoires suivantes : une concentration élevée et un rapport (S/ L) élevé.

VII.6. Conclusion

D'après l'étude de l'élimination des ions Cr(VI) par le procédé de biosorption sur l'algue *Entéromorpha Compressa L.* nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

La caractérisation des broyats d'algue *Entéromorpha Compressa L.* a montré que le matériau répond aux critères des biosorbants des ions métalliques dans les solutions aqueuses en raison de sa richesse en fonctions superficielles qui lui confère sa paroi cellulaire.

Le taux de biosorption semble être fortement influencé par le paramètre pH initial et le rapport (Solide/ Liquide) suivi par les paramètres concentration initiale en Cr(VI) et la température, ce même comportement a été vérifié par la méthode du plan factoriel complet à deux niveaux.

Les données expérimentales de l'étude de l'isotherme d'adsorption sont représentées très correctement par le modèle de Langmuir, à en juger par la valeur du coefficient de corrélation très proche de l'unité. La capacité d'adsorption maximale déduite à partir de l'isotherme de Langmuir est de 21,66 mg/g.

La modélisation des données expérimentales relatives aux cinétiques a montré que le modèle de pseudo-deuxième ordre décrit d'une façon satisfaisante l'adsorption du Cr(VI) sur l'algue ECL, vérifié par le coefficient de corrélation et l'écart entre la capacité d'adsorption expérimentale et calculée.

L'optimisation des paramètres influençant le phénomène de biosorption du Cr(VI) par la méthodes des tracés des courbes iso- réponses a permis de cerner les conditions opératoires suivantes pour un meilleur taux de biosorption de Cr(VI) ~100: pH initial acide ~ 2, Concentration initiale C_0 Cr (VI) faible (25-75 mg/L), rapport (Solide/Liquide) élevé, et une température élevé (45-50 °C).

Les paramètres thermodynamiques ΔH° , ΔG° , ont montré que le processus de biosorption des ions Cr(VI) est endothermique et spontané.

CHAPITRE VIII : REACTION D'OLIGOMERISATION DE L'ETHYLENE

VIII.1. Caractérisation des matériaux élaborés

Les catalyseurs élaborés Ni-Bent, Ni-K10 et Ni-PILC ont été caractérisés par une série de techniques d'analyses : fluorescence des rayons X, diffraction des rayons X, adsorption-désorption d'azote à -196 °C, thermo-désorption programmée d'ammoniac (TPD), spectroscopie photo-électronique des rayons X (ESCA), analyse thermogravimétrique (ATG)

VIII.1.1. Composition chimique des catalyseurs

Le tableau VIII.1 regroupe la teneur en Ni des catalyseurs Ni-Bent, Ni-K10 et Ni-PILC, obtenus par échange ionique, ainsi que les compositions chimiques de chaque catalyseur élaboré.

Tableau VIII.1 : Composition chimiques des catalyseurs échangés au Nickel (% gr.).

Catalyseur	Ni	Si	Al	Mg	Fe	K	Na	Ti
Ni-Bent	3,15	31,03	11,85	1,54	2,67	0,27	0,24	0,10
Ni-K10	1,14	34,05	9,91	0,74	2,00	1,49	0,04	0,29
Ni-PILC	1,07	31,40	13,52	1,68	0,78	0,18	0,24	0,10

La quantité de Ni contenue dans les catalyseurs Ni-K10 et Ni-PILC est d'environ 1,1 % en poids alors que dans le catalyseur Ni-Bent, elle est trois fois plus élevée. Le rapport molaire Si/Al, est un indicateur important pour les matériaux de type aluminosilicate, il est de 2,6 ; 3,3 et 2,2 dans Ni-Bent, Ni-K10 et Ni-PILC respectivement.

VIII.1.2. Diffraction des rayons X

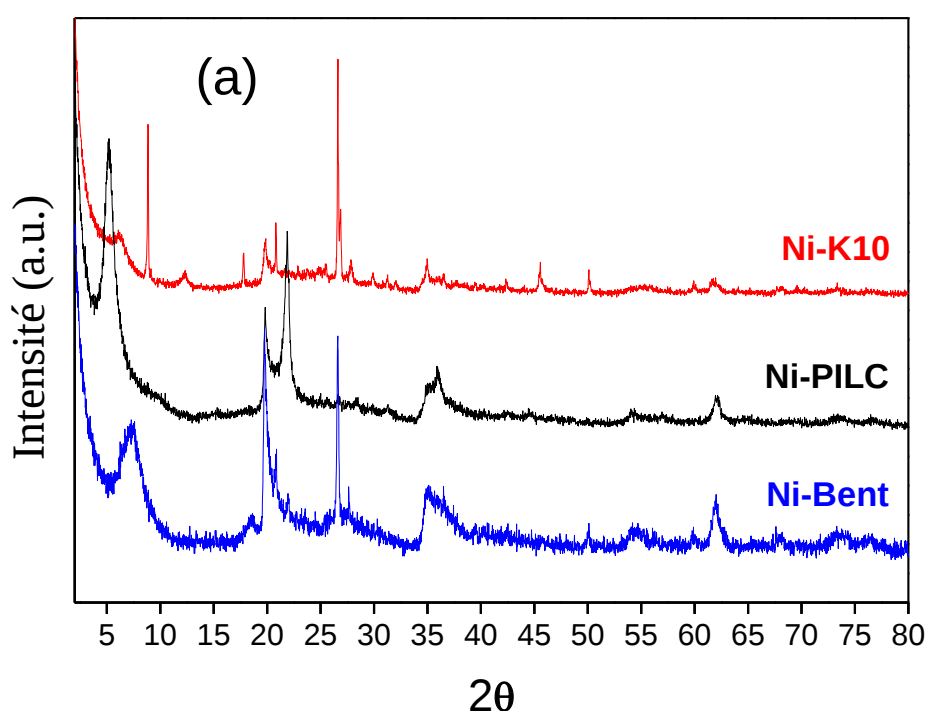
Comme indiqué précédemment Lallemand et al. [204], les sites de nickel d'un catalyseur ne deviennent actifs qu'après un traitement thermique à haute température. Pour cela avant la réaction d'oligomérisation de l'éthylène, les argiles échangées au nickel utilisées comme catalyseurs ont été calcinées à 550 °C.

La figure VIII.1 représente les résultats de diffraction des rayons X des argiles échangées au Ni, avant et après calcination. Les échantillons non calcinés ont montré des diffractogrammes

typiques à la montmorillonite qui est distinguée par sa structure en feuillets, les distances basales des trois échantillons sont de l'ordre de 1,20, 1,71 et 1,44 nm pour Ni-Bent, Ni-PILC, et Ni-K10 respectivement. La faible intensité de signal référée à la Ni-K10 est probablement due au désordre causé au niveau de sa structure lors de son traitement à l'acide.

Le quartz représente l'impureté essentielle pour les trois échantillons, enregistré ($2\theta = 26,68$ et $26,5^\circ$). L'échantillon Ni-K10 contient aussi de l'illite comme impureté ($2\theta = 8,8^\circ$).

Les diffractogrammes des échantillons Ni-PILC et Ni-Bent calcinés ont très légèrement changé, ce qui signifie que leur structure reste stable à haute température, en revanche l'échantillon Ni-K10 calciné a perdu sa structure en feuillet.



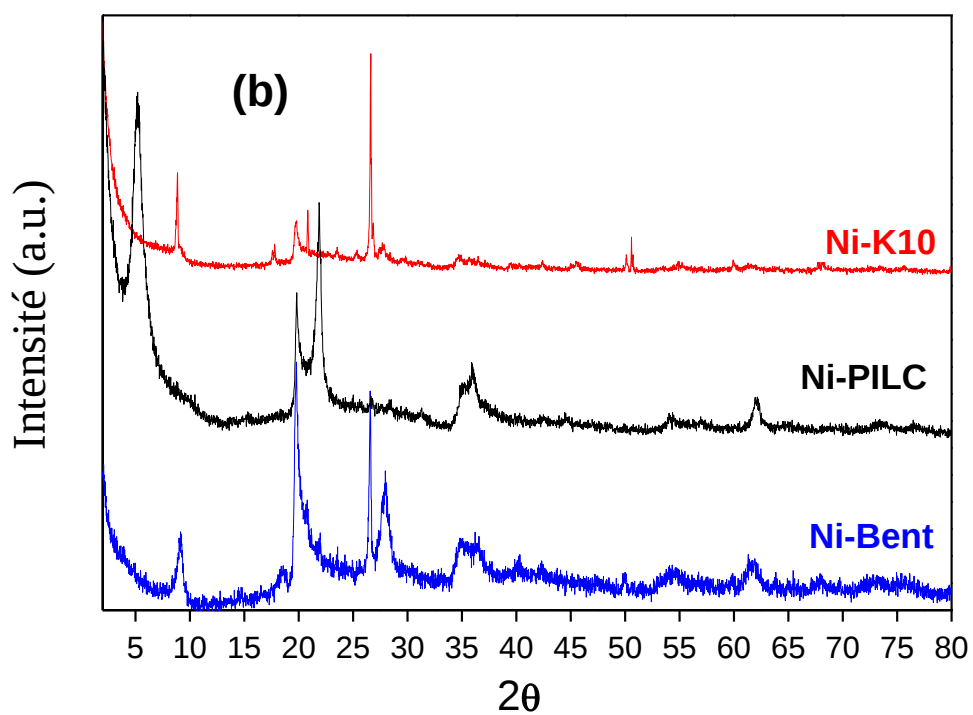


Figure VIII.1 : Diffractogrammes des rayons X de Ni-K10, Ni-PILC, et Ni-Bent :
(a) avant calcination, (b) après calcination.

VIII.1.3. Adsorption- désorption d'azote

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote à -196°C des Ni-Argiles calcinées sont représentées dans la figure VIII.2.

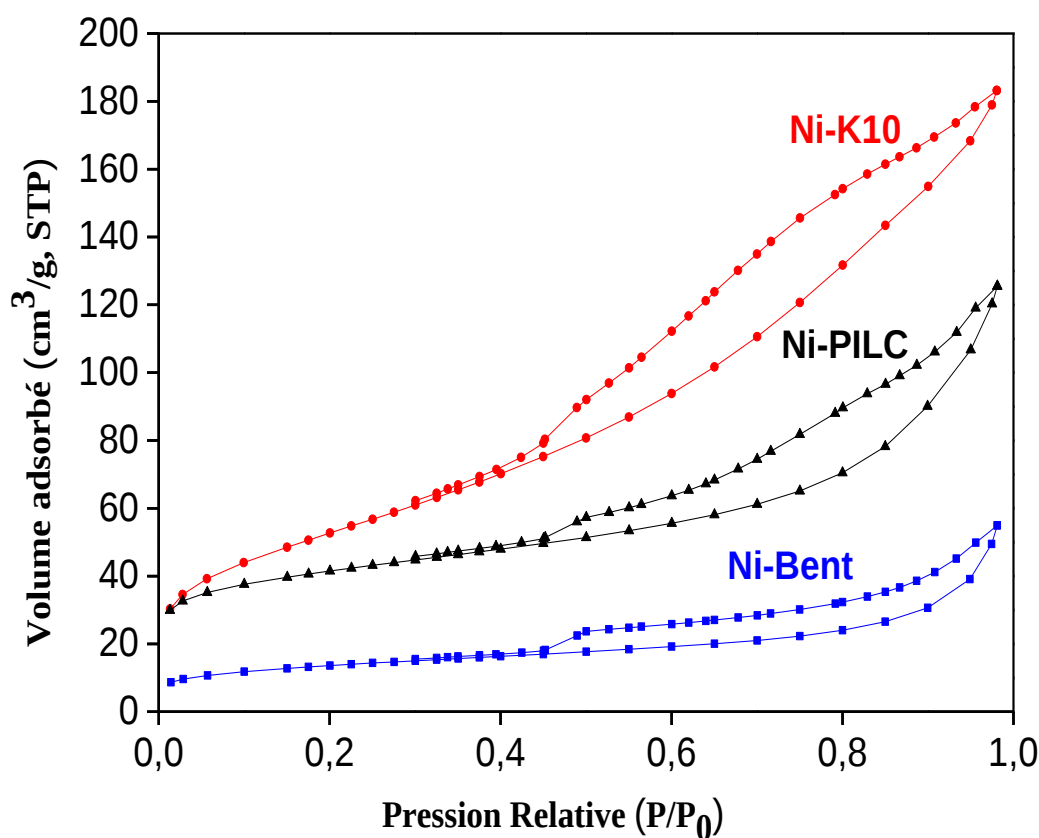


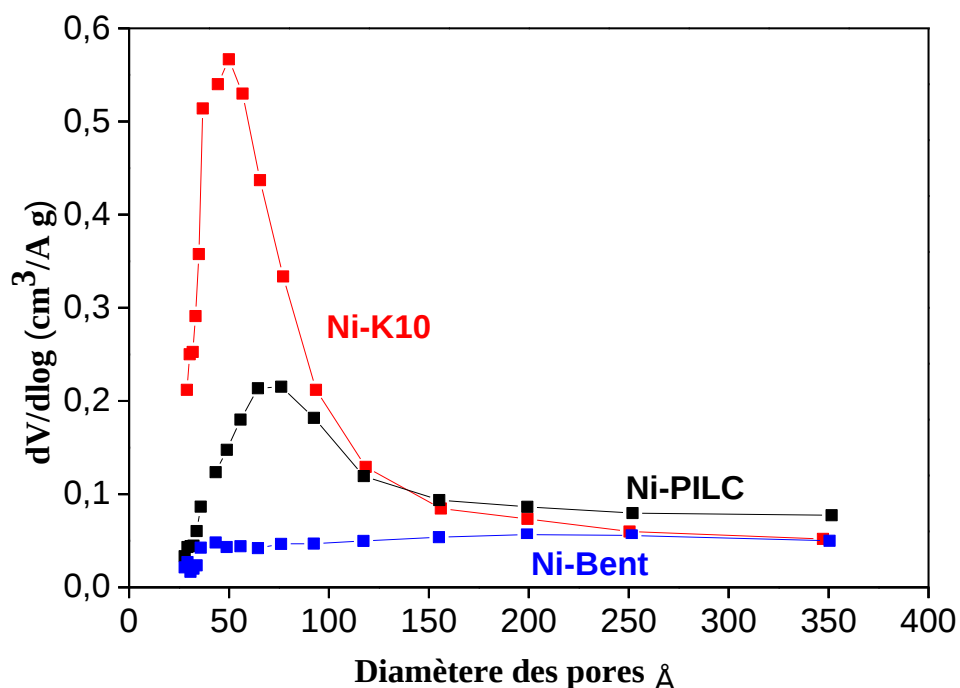
Figure VIII.2 : Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ de Ni-K10, Ni-PILC et Ni-Bent calcinés.

Dans le cas de Ni-Bent la boucle hystérésis peut être qualifiée de type H4, qui correspond à des pores ouverts, présents en petite quantité. Les isothermes de Ni-PILC et Ni-K10 combinent le type I et le type IV avec une hystérésis de type H3, indiquant une structure microporeuse et mésoporeuse. A partir des isothermes d'adsorption/ désorption, nous avons évalué les propriétés texturales, notamment la surface spécifique, le volume total des pores, et le diamètre des mésopores, qui sont résumés dans le tableau VIII.2.

Tableau VIII.2 : Propriétés texturales des catalyseurs.

Catalyseur	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume poreux ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diamètre mésoporeux (nm)
Ni-K10	191	0,29	5-6
Ni-PILC	142	0,15	6-7
Ni-Bent	48	0,07	-

Ni-Bent représente une surface spécifique trois à quatre fois plus petite ($48 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$) que celle de la Ni-PILC ($142 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$) et Ni-K10 ($191 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$), et une différence considérable entre la taille des pores. Le volume poreux de Ni-K10 est égal à $0,29 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ ce qui est trois ou quatre fois plus grand que Ni-PILC et Ni-Bent respectivement. Le diamètre mésoporeux des catalyseurs Ni-K10 et Ni-PILC est compris entre 5 et 7 nm (figure VIII.3).


Figure VIII.3 : Distribution des tailles des pores des matériaux catalytiques au Ni.

VIII.1.4. Acidité des matériaux par TPD

L'acidité des surfaces des argiles originales et modifiées a été analysée par désorption thermo-programmée d'ammoniac. L'évaluation quantitative montre que le nombre total des sites acides présents sur la surface de la Ni-Bent est de $0,06 \text{ mmol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$, une valeur beaucoup plus petite que celles de la Ni-PILC et Ni-K10, estimées à $0,25 \text{ mmol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$ et $0,15 \text{ mmol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$,

respectivement (tableau VIII.3). Les argiles échangées au nickel contiennent une acidité globale un peu plus importante que celle des argiles non échangées, ce qui est concordant avec les résultats obtenus par Hulea et Fajula, 2004 [213] avec le catalyseur Ni-MCM-41, et par Lallemand et al., 2006 [190] avec le catalyseur Ni-Y.

Table VIII.3 : L'acidité des solides évaluée par la TPD d'ammoniac

Matériaux	Bent	Ni-Bent	K10	Ni-K10	PILC	Ni-PILC
Acidité, $\text{mmol}_{\text{NH}_3}\text{g}^{-1}$	0,05	0,06	0,12	0,15	0,22	0,25

Les profils TPD des argiles non échangées et échangées au Ni sont tracés sur les figures VIII.4 et VIII.5, respectivement. Dans les deux cas, on observe une grande proportion de sites acides à faible force (bande de désorption d'ammoniaque centrée autour de 200-250 °C) et une faible quantité de sites acides à résistance moyenne et forte (désorption à $T > 350$ °C). On peut aussi observer qu'une partie de sites d'une force moyenne vers forte (bande à 400 °C, figure VIII.5) a disparue après l'échange ionique. Pendant l'échange ionique, les ions Ni^{2+} remplacent la majeure partie des ions H^+ initiales, et après calcination des catalyseurs bi fonctionnels ayants des sites H^+ et Ni^{2+} sont obtenus. Les sites de nickel ont un comportement de sites acides vis-à-vis de l'ammoniac, mais leur acidité est moins forte que celle des sites de type proton, H^+ .

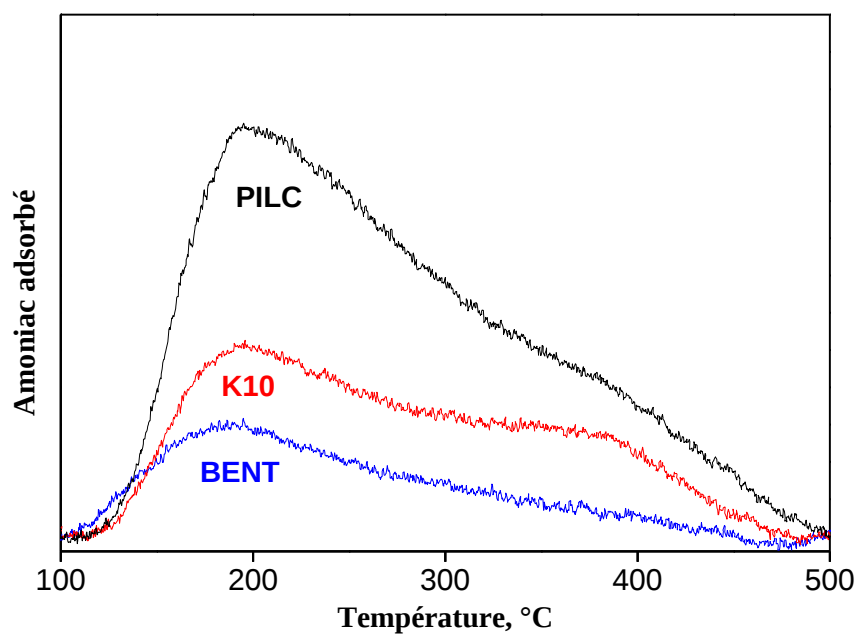


Figure VIII.4 : Profil TDP-NH₃ des argiles non-échangées au Ni.

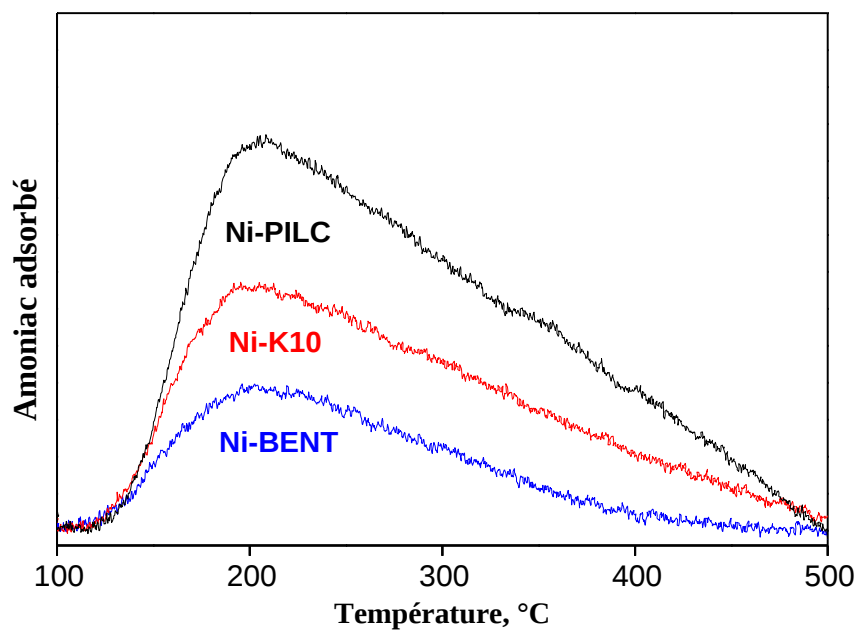


Figure VIII.5 : Profil TDP-NH₃ des catalyseurs échangés au Ni.

VIII.1.5. Spectroscopie photoélectron aux rayons X (XPS)

Afin de différencier les types des espèces de nickel présents dans les catalyseurs, nous avons utilisé la spectroscopie photoélectron aux rayons X. Dans la figure VIII.6 les spectres de niveau Ni2p du catalyseur Ni-K10 et Ni-PILC sont comparés à celui de l'oxyde de nickel pur NiO.

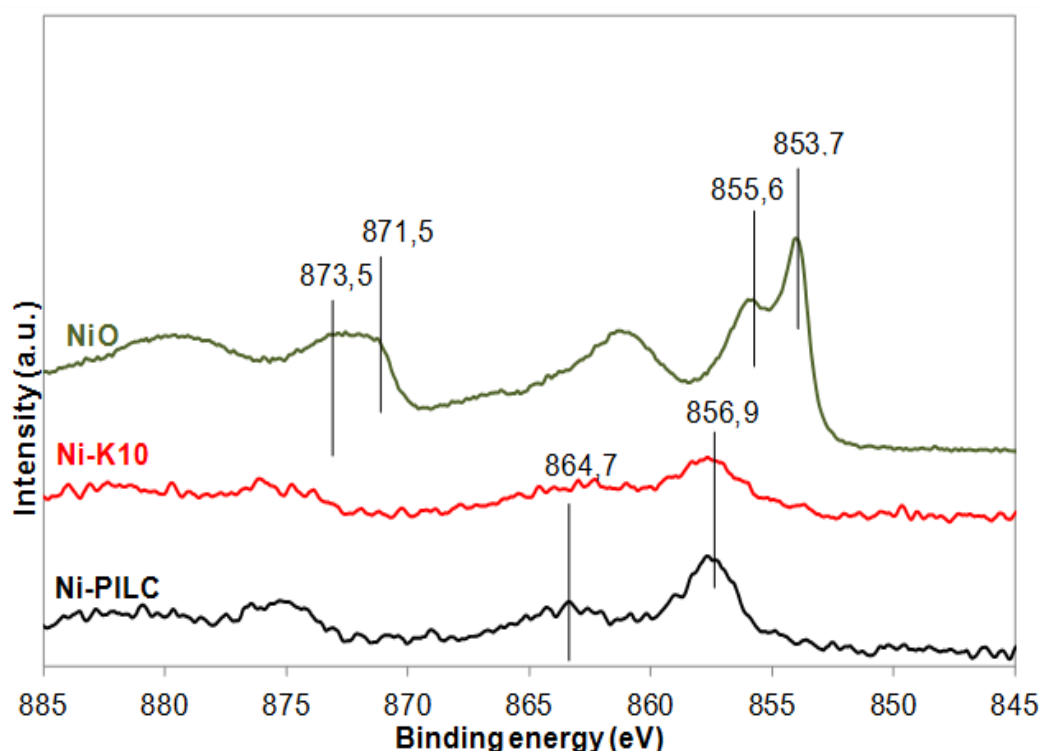


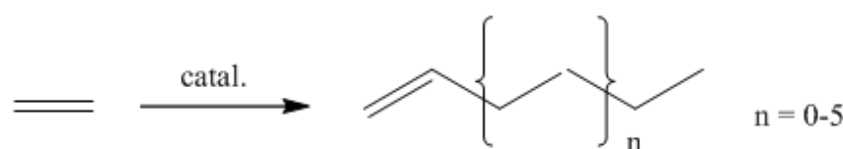
Figure VIII. 6 : Spectres XPS du Ni 2p pour les matériaux catalytiques Ni-PILC, Ni-K10 et pour le NiO

En accord avec la littérature Garbarino et al. [242], le spectre XP de NiO divise à la fois le pic principal de Ni 2p_{3/2} à 853,7, avec un épaulement à 855,6 eV et leur doublet Ni 2p_{1/2} à 871,5 et 873,5 eV. En revanche, les spectres plus simples, composés de deux bandes à 856,9 et 864,7 eV (2p_{3/2} et 2p_{1/2}, respectivement) ont été obtenus pour les catalyseurs Ni-K10 et Ni-PILC. Ces valeurs des énergies de liaison sont semblables à celles rapporté par Sohn et al. [208] et sont attribués aux ions d'échange Ni⁺². Ces résultats suggèrent que dans les catalyseurs Ni-K10 et Ni-PILC, les espèces Ni sont essentiellement des cations Ni²⁺ isolés (les espèces d'oxyde de nickel ne sont pas présents). Il est important de noter que les ions Ni²⁺

isolés sont considérés comme des cations précurseurs pour les sites actifs dans la réaction d'oligomérisation [203 ; 205].

VIII.2. Oligomérisation de l'éthylène

Les argiles échangées au nickel ont été testées comme catalyseurs dans la réaction d'oligomérisation de l'éthylène. Les comportements catalytiques des catalyseurs élaborés, Ni-Bent, Ni-K10 et Ni-PILC ont été évalués en mode continu, en utilisant un réacteur dynamique à lit fixe, comme décrit dans la section expérimentale.



Réaction d'oligomérisation

Un essai à blanc, utilisant du K10 sans nickel comme catalyseur, était effectué. Avec l'échantillon exempté de nickel, la conversion de l'éthylène variait de 1 à 3 % lorsque la température a augmenté de 150 à 350 °C. Ce résultat indique qu'en absence de nickel les matériaux ne sont pas des catalyseurs d'oligomérisation d'éthylène. De plus, les sites présents sur la surface de ce matériau tels que les sites acides et les espèces : Fe, Mg, K, Na, Ti, ne sont pas capables de catalyser convenablement cette réaction.

VIII.2.1. Activité catalytique

L'activité catalytique des catalyseurs Ni-Bent, Ni-K10 et Ni-PILC a été évaluée dans le domaine de température de 150 à 350 °C, à une vitesse horaire WHSV = 3,75 h⁻¹ et une pression d'éthylène p = 3,0 MPa (environ 30 bars). Les profils des conversions d'éthylène obtenues avec les trois catalyseurs sont tracées dans la figure VIII.7.

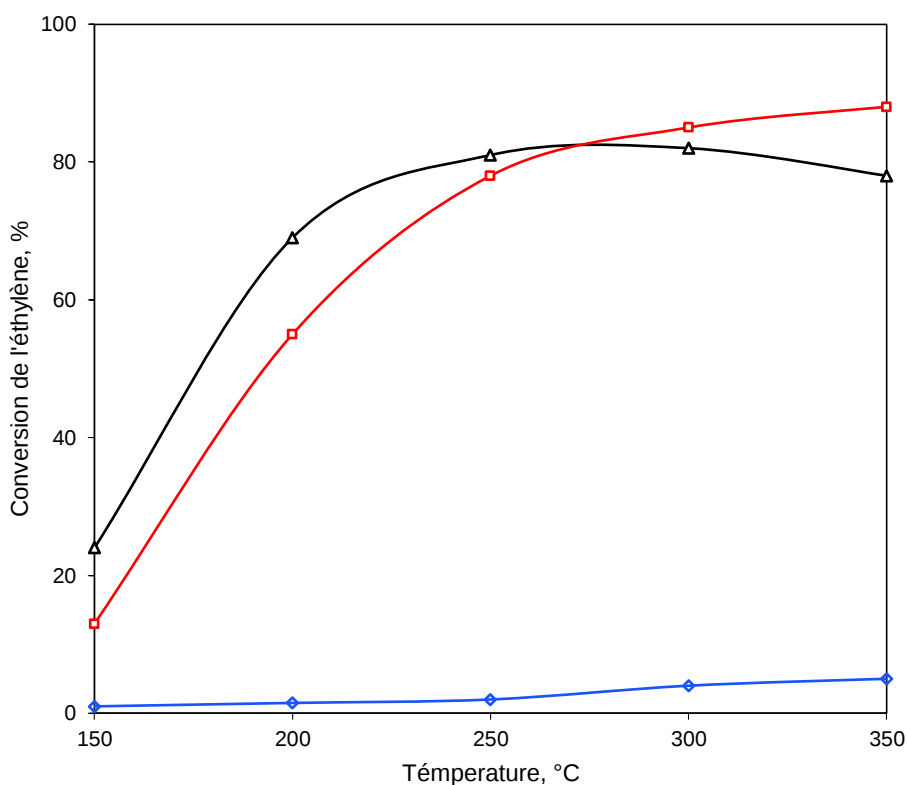


Figure VIII.7 : Effet de la température réactionnelle sur la conversion de l'éthylène sur Ni-K10 (□), Ni-PILC (Δ) et Ni-Bent (◇). Conditions : WHSV = 3,75 h⁻¹, p = 3,0 MPa.

La conversion de l'éthylène sur Ni-Bent, est très faible, un taux de conversion d'environ de 3 % est enregistré en allant jusqu'à une température de 350 °C malgré sa forte teneur en nickel (3,15% en poids, (tableau VIII. 1)). Très probablement, les sites Ni ne sont pas accessibles pour les molécules réactives en raison de la distance inter lamellaire trop étroite ou du diamètre des petits pores du matériau. En revanche, les catalyseurs Ni-PILC et Ni-K10 ont montré des propriétés catalytiques remarquables. Dans l'intervalle de température 150 à 350 °C, la conversion de l'éthylène augmente avec l'augmentation de la température dans le cas de Ni-K10, pour atteindre 88 % à 350 °C. En présence de Ni-PILC, la conversion de l'éthylène augmente fortement jusqu'à 200-250 °C, et atteint son maximum à environ 80%. Un tel comportement à une température plus élevée pourrait être attribué à une légère désactivation subite au catalyseur lors du test catalytique.

Sur la base des résultats de la figure VIII. 7, nous avons déterminé la valeur de la fréquence de rotation TOF à 250 °C, elle est d'environ 570 h⁻¹ pour les catalyseurs Ni-PILC et Ni-K10. A titre de comparaison, cette valeur est proche de la valeur TOF obtenue par Andrei et al. [211] à la même température en utilisant le catalyseur Ni-ALSBA-15 (diamètre des pores de

9,5 nm) qui est de 750 h^{-1} . Ce dernier résultat obtenu par cette équipe a été le meilleur rapporté dans la littérature avec des catalyseurs poreux à base de Ni sans utilisation d'alkylaluminium comme co-catalyseur.

VIII.2.2. Produits d'oligomérisation (sélectivité)

Dans les conditions expérimentales utilisées et pour tous les catalyseurs, les principaux produits se composent d'oléfines C4, C6 et C8. La fraction C4 est exclusivement linéaire, avec une composition moyenne de 18% en 1-C4, 38% en *trans*-2-C4 et 44% en *cis*-2-C4. Les oligomères C6 sont principalement des 2-hexènes linéaires ($\sim 75\%$), tandis que les C8 sont principalement des hydrocarbures ramifiés.

Pour les applications industrielles, le défi est de produire sélectivement des alpha-oléfines. Malheureusement, en présence de catalyseurs solides à base de nickel, les 1-oléfines se transforment facilement en 2-oléfines. Cependant, la formation de 2-butènes et de 2-hexènes pourrait être considérée comme un résultat positif. Andrei et al., 2015, ont rapporté que l'éthylène peut être directement converti en propylène par des réactions catalytiques en cascade, en utilisant deux catalyseurs hétérogènes [243-244]. Dans un seul réacteur à flux, l'éthylène est d'abord dimérisé /isomérisé sélectivement sur le catalyseur à base de nickel pour former des 2-butènes qui réagissent alors avec l'excès d'éthylène dans une réaction de métathèse catalysée par des Mo-support d'oxydes pour produire du propylène. Cette technologie est déjà utilisée pour faire face au taux de croissance plus élevé de la demande de propylène par rapport à l'éthylène.

Dans notre cas, l'oligomérisation de l'éthylène sur les trois catalyseurs élaborés, en plus de la formation des butènes, hexènes, et octène, des oléfines à nombre de carbone impair (C3, C5, C7) et des alcanes ont également été formés. Certaines traces d'hydrocarbures C10+ ont été aussi produites, des espèces carbonées lourdes (désignées sous le nom de coke) ont été formées sur la surface du catalyseur.

Le nombre et la nature des produits d'oligomérisation dépendent fortement de la température de la réaction, comme le montre la figure VIII.8 qui représente les chromatogrammes typiques des distributions d'hydrocarbures obtenues sur les Ni-K10 à 150, 200 et 250 °C.

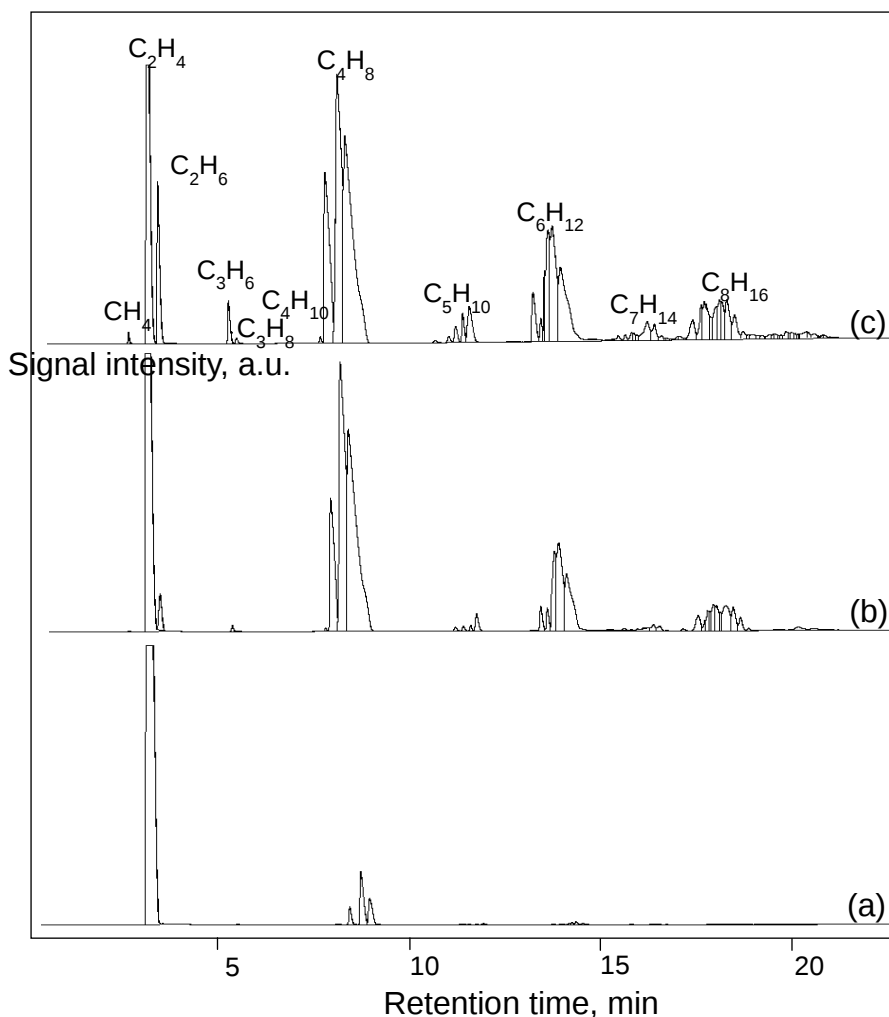


Figure VIII. 8 : Chromatogrammes typiques des produits obtenus sur le catalyseur Ni-K10 à T=150 °C (a), 200 °C (b) et 250 °C (c).

La distribution des produits de la réaction à différentes températures, est regroupée dans le tableau VIII.4. À basse température, C_4H_8 est le majeur produit de la réaction (> 90 mol %), alors que pour des températures élevées, l'oligomérisation est menée vers la formation des oléfines C_6 (16 -18 mol %) et d'oléfines C_8 (6 -8 mol %). Particulièrement à des températures élevées, la formation d'alcane et des oléfines C_3 , C_5 , C_7 , indique que à côté de la réaction d'oligomérisation de l'éthylène, il y'a eu d'autre réaction telles que, le transfert d'hydrogène et le craquage des hydrocarbures.

Tableau VIII. 4 : Effet de la température dans la distribution des produits^a.

Catalyseur	T(°C)	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ ^b	C ₆ ^b	C ₇ ^b	C ₈ ^b
Ni-K10	150	0	0,4	0,1	0	93,2	0,4	1,2	3,9	0,3	0,5
	250	<0,1	3,5	0,2	<0,1	71,7	0,1	1,2	16,3	0,7	6,2
	300	0,1	5,9	0,7	<0,1	64,2	<0,1	1,7	17,8	1,1	8,4
	350	0,5	9,8	1,6	0,2	56,9	0,1	3,1	17,7	2,2	7,9
Ni-PILC	150	0	0,4	0,2	0,2	90,1	<0,1	0,4	6,7	0,5	1,4
	250	<0,1	1,8	<0,1	0,3	71,6	<0,1	0,6	17,9	0,8	6,9
	300	0,1	3,7	<0,1	0,6	69,8	<0,1	0,8	16,4	1,2	7,3

^a mol (%).

^b oléfines +alcanes.

Ces résultats expérimentaux sont en cohérence avec ceux obtenus avec d'autres catalyseurs à base de Ni [213; 202 ;190 ;191] Ils confirment l'existence de différents types de réactions, comme le montre la figure VIII.9. La réaction initiale catalysée par Ni est l'oligomérisation de l'éthylène, donnant 1-butène. Le nickel sert également de site catalytique pour une autre oligomérisation des réactions impliquant le butène-éthylène et l'hexène-éthylène pour former C6 et C8 oléfines. Lorsque les 1-oléfines désorbées migrent sur un site acide, elles sont facilement transformées en oléfines internes à double liaison. Notez que le changement de double de liaison dans les alcènes est une réaction extrêmement facile, présentant des fréquences de rotation TOF jusqu'à 10^7 s^{-1} en catalyse acide hétérogène [245].

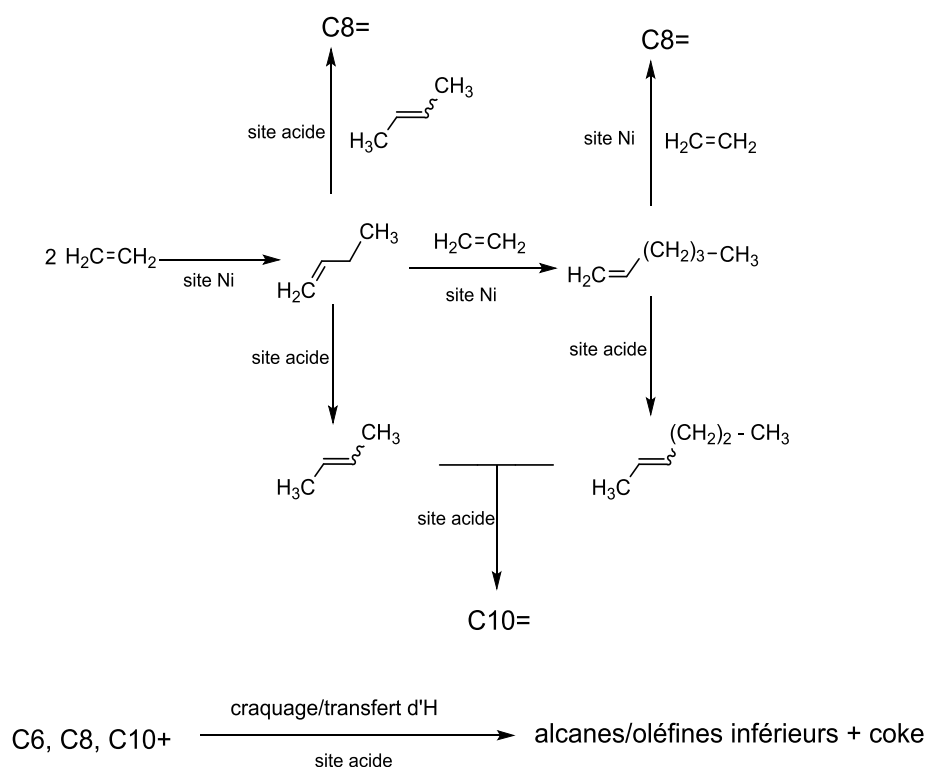


Figure VIII.9 : Schéma des réactions principales dans le procédé d'oligomérisation d'éthylène.

Les oléfines de type C4 et C6 peuvent être consommées par les réactions de dimérisation pour donner des oligomères C8 et C10+. Ces produits lourds sont impliqués dans des réactions de craquage des catalyseurs -acides pour former des hydrocarbures inférieurs, en particulier à haute température, les réactions de transfert d'hydrogène, généralement associées aux réactions de craquage (Abbot et Wojciechowski 1987) [246] se produisent également sur les sites acides. Elles sont responsables de la formation d'hydrocarbures saturés (principalement CH₄, C₂H₆, C₃H₈ et C₄H₁₀) et du coke.

VIII.2.3. Stabilité des catalyseurs à la désactivation. Régénération

L'oligomérisation de l'éthylène sur le catalyseur Ni-K10 puis Ni-PILC a été réalisée pour une durée de plus de 20 h afin d'examiner leurs performances. La réaction a été effectuée à 250 °C, à une pression en éthylène de 3 MPa et une WHSV = 3,75 h⁻¹. La figure VIII.11 représente les conversions de l'éthylène en fonction du temps pour les deux catalyseurs. Le catalyseur Ni-Bent n'a pas subi ce test en vu de sa faible activité catalytique.

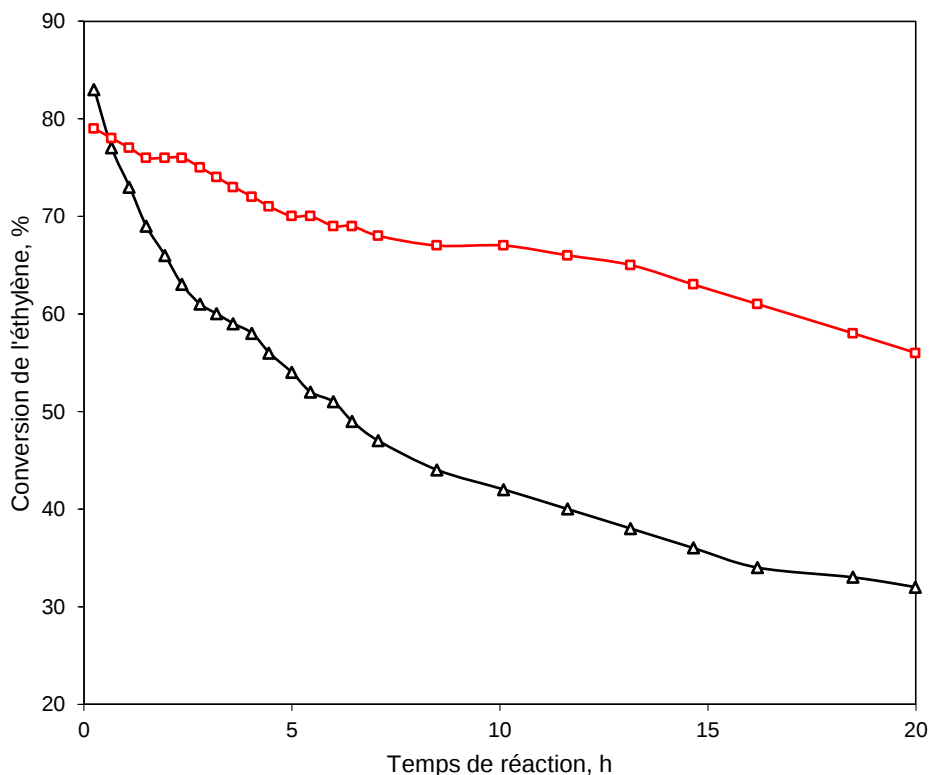


Figure VIII.10 : La conversion de l'éthylène en fonction du temps de réaction pour Ni-K10 ($\square$) et Ni-PILC (Δ). Conditions : $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 3,75\text{ h}^{-1}$, $p = 3,0\text{ MPa}$.

Initialement les catalyseurs ont montré une activité élevée, puis après certain temps elle s'est atténuée. Le catalyseur Ni-PILC montre une durée de vie relativement faible, la conversion est réduite de 50 % après une durée de 8,5 h, avec un taux moyen de désactivation du catalyseur de $3,1\text{ }10^{-2}\text{ h}^{-1}$. En revanche, le catalyseur Ni-K10 a présenté une légère diminution de la conversion durant les 20 h, et un taux moyen de désactivation égale à $1,2\text{ }10^{-2}\text{ h}^{-1}$.

Ces résultats sont meilleurs par rapport à ceux trouvés en utilisant le catalyseur Ni-Y, qui a présenté un taux moyen de désactivation de $1,9\text{ }10^{-2}\text{ h}^{-1}$ durant 20 h de réaction [198]. En même temps, ils sont inférieurs à ceux obtenus par Andrei et al. [211] en utilisant le catalyseur Ni-ALSBA-15 qui a montré un taux moyen de désactivation de $1,6\text{ }10^{-3}\text{ h}^{-1}$.

La désactivation des catalyseurs est un inconvénient majeur en catalyse hétérogène. Après un service de 20 h, les catalyseurs usés ont été analysés par la thermogravimétrie (TG) afin d'évaluer les produits confinés dans leurs pores. La figure VIII.12 représente les courbes TG des trois catalyseurs après réaction.

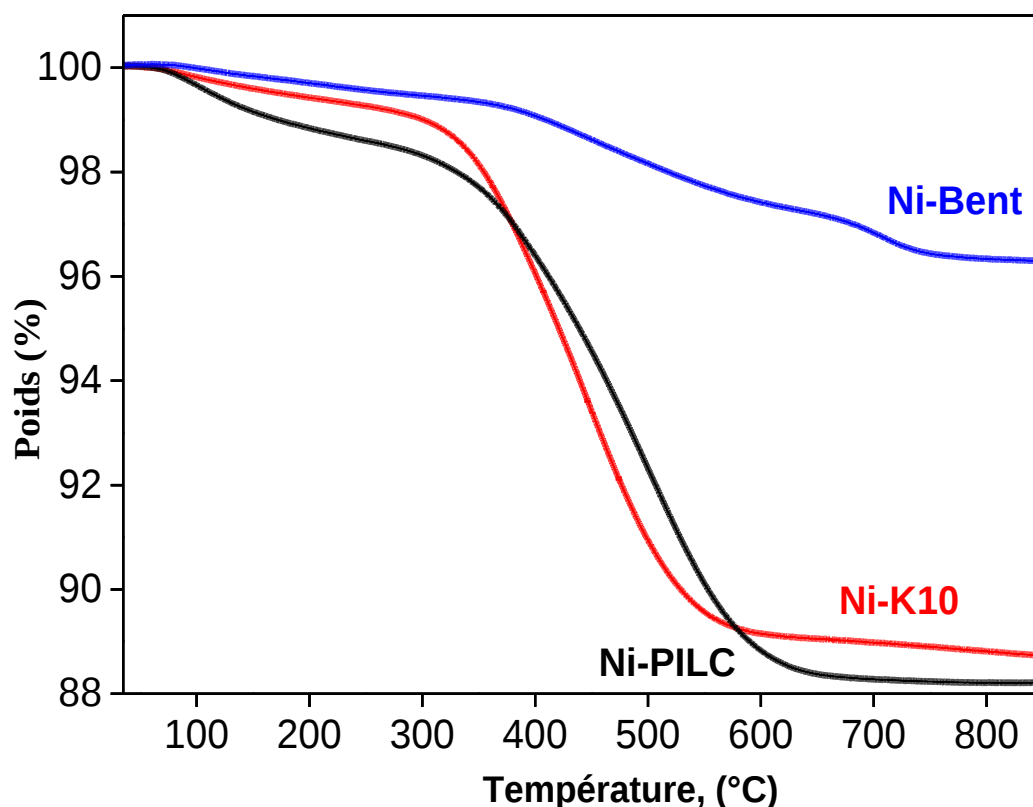


Figure VIII.11 : Courbe ATG de Ni-argiles usées.

Pour notre cas, nous avons une perte de poids total de seulement 3,5 % qui a été enregistrée pour le catalyseur épuisé Ni-Bent. Cela prouve l'absence de la réaction dans le catalyseur. En revanche pour les catalyseurs épuisés Ni-K10 et Ni-PILC, la perte en poids est de 10 % et 17 %, respectivement. La perte en masse pour les deux catalyseurs consiste en deux parties : 1-2 % dans la gamme de 50 – 300 °C (produits légers d'oligomérisation) et une perte principale dans la gamme de 300 - 650 °C, correspondant aux produits lourds, espèces nommées coke. Le taux moyen de coke formé (en mg de coke par g de catalyseur, par heure) était de 8,5 pour Ni-PILC et seulement 5,0 pour Ni-K10. Cette différence peut être expliquée par les différences des surfaces spécifiques et des volumes des pores des catalyseurs. Ces paramètres sont plus élevés pour le catalyseur Ni-K10 qui a montré un taux de désactivation plus faible. En effet, comme récemment montré pour le catalyseur Ni-*Al*SBA-15 [247 ; 211 ; 248] les mésopores facilitent la diffusion de l'oligomérisation des produits, en particulier les plus volumineux, ce qui entraîne une baisse en taux de désactivation des catalyseurs. De l'autre côté, la densité élevée des sites acides dans Ni-PILC pourrait être responsable de la formation des produits lourds et de la désactivation rapide de ce catalyseur. Un effet similaire

de l'acidité élevée sur la désactivation du catalyseur a également été signalé par Lallemand et al. [190] pour l'oligomérisation de l'éthylène catalysée par les Ni-zéolithes.

Comme le montre le tableau VIII. 5, pour les catalyseurs Ni-K10 et Ni-PILC la distribution des produits dépend du temps écoulé. À des valeurs élevées de temps de réaction et lorsque les catalyseurs ont été partiellement désactivés, le rapport $C_4/(C_6 + C_8)$ a augmenté. En outre, dans le tableau VIII.6, le rapport 1-butène/2-butènes a augmenté. Ces résultats suggèrent que les sites désactivés sont principalement les sites acides, qui sont responsables de l'isomérisation à double liaison et réactions de co-oligomérisation.

Tableau VIII.5 : Effet du temps de réaction sur la distribution des produits.

Temps (h)	Catalyseur	Distribution des produits, mol%							
		C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	C5	C6	C7	C8	Autres
1,1	Ni-K10	2,9	0,3	74,5	0,6	14,8	0,2	0,6	0,3
7,5		2,1	0,1	74,7	0,6	15,3	0,2	6,8	0,2
15,1		1,5	0,1	76,8	0,3	14,3	0,1	6,5	0,4
19,6		0,3	0,1	84,8	0,1	9,5	0,1	4,1	0,4
1,1	Ni-PILC	3,5	0,3	76,6	0,9	14,1	0,7	3,6	0,3
4,1		1,6	0,1	78,6	0,2	14,1	0,8	3,7	0,3
7,7		1,0	0,1	83,6	0,1	10,7	0,5	3,8	0,2

Tableau VIII.6 : Effet du temps de réaction sur la distribution des butènes.

Temps (h)	Catalyseurs	Distribution des butènes, mol%		
		1-C ₄ H ₈	2- <i>trans</i> -C ₄ H ₈	2- <i>Cis</i> -C ₄ H ₈
1,1	Ni-K10	17	38	45
7,5		17	39	44
15,1		19	39	42
19,6		21	40	39
1,1	Ni-PILC	18	37	45
4,1		27	35	38
7,7		34	34	32

La capacité d'être régénéré est une propriété importante des catalyseurs hétérogènes. L'efficacité de la régénération a été étudiée en utilisant les catalyseurs Ni-K10 et Ni-PILC. Il s'agissait de calcination à 550 °C pendant 8 h avec un mélange air-azote (25v/75v), afin de brûler les espèces lourdes (coke) déposées sur les catalyseurs. Les catalyseurs régénérés ont présenté des propriétés catalytiques (activité et distribution de produits) analogues à ceux des catalyseurs d'origine. À titre d'exemple, la figure VIII.12 compare les conversions d'éthylène pour le Ni-K10 frais et régénéré.

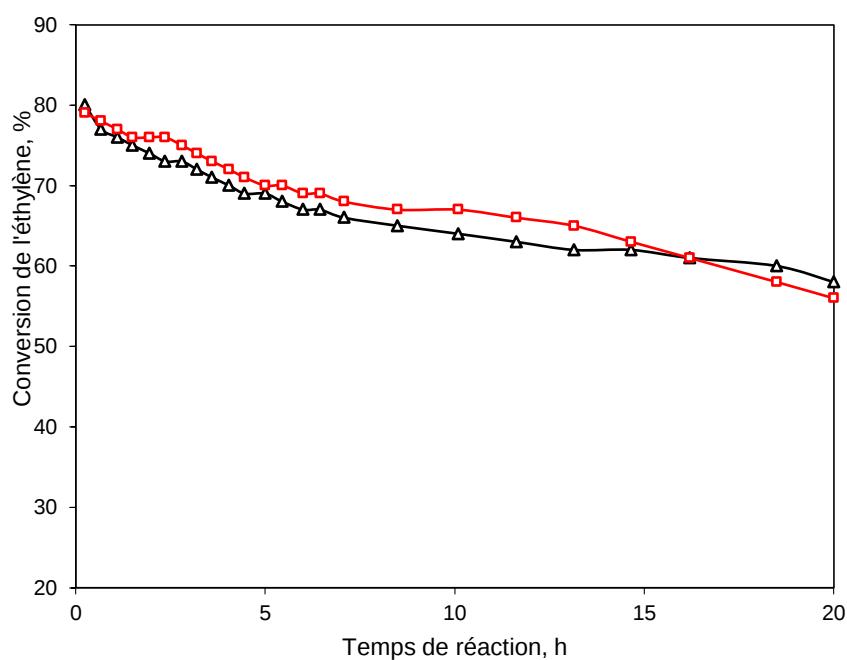


Figure VIII.12 : Comparaison de la conversion d'éthylène entre Ni-K10 frais (□) et Ni-K10 régénéré (Δ) Conditions : T = 250 °C, WHSV = 3,75 h⁻¹, P= 3,0 MPa.

VIII.3. Conclusion

Cette étude a montré que les catalyseurs poreux peu coûteux peuvent être préparés avec succès à partir d'argiles commerciales par échange d'ions avec le nickel. Les catalyseurs Ni-K10 et Ni-PILC préparés (1,1 % en poids de Ni), présentent à la fois des micropores et des mésopores, et des surfaces spécifiques élevées, ont révélé des propriétés prometteuses pour l'oligomérisation d'éthylène. En revanche, la conversion de l'éthylène sur le catalyseur Ni-Bent n'a pas eu lieu malgré sa forte teneur en poids de Ni, cela est probablement dû au faible nombre total des sites acides présents sur la surface de ce dernier.

À l'aide d'un réacteur à écoulement à lit fixe, les catalyseurs Ni-K10 et Ni-PILC ont montré une bonne activité et une haute stabilité. De plus, la réaction est hautement sélective pour les oléfines avec un nombre pair d'atomes de carbone. Cependant, le comportement catalytique (activité, sélectivité, stabilité) des catalyseurs dépend fortement de leurs textures et de leurs propriétés acides. Ainsi, le K10 échangé avec du Ni, qui combine une accessibilité élevée aux pores et une densité de site acide plus faible, présente un comportement catalytique supérieur par rapport au catalyseur Ni-PILC, il s'est révélé être un catalyseur robuste et efficace pour l'oligomérisation sélective de l'éthylène.

Conclusion générale et perspectives

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de la présente thèse est la valorisation de deux ressources naturelles très disponibles et bon marché. Notre investigation comporte donc deux volets : le premier s'est axé vers une application environnementale de l'étude de biosorption du Chrome hexavalent sur un matériau préparé à partir d'une algue marine locale. Tandis que le deuxième volet est axé sur l'élaboration de nouveaux catalyseurs hétérogènes préparés à partir d'argiles échangées au nickel pour l'oligomérisation de l'éthylène.

L'algue ECL a été testée brute en biosorption en mode batch pour la fixation du Cr (VI) reconnu pour sa toxicité et les risques sanitaires souvent irréversibles qui en découlent sur la flore et la faune y compris l'homme.

La caractérisation physico- chimique et de surface du biosorbant prédit son emploi en biosorption des métaux lourds. La surface spécifique faible ($\sim 7 \text{ m}^2/\text{g}$) mais riche en sites actifs, (en groupements fonctionnels) responsable de la biosorption des métaux confirmés par la spectroscopie infrarouge. L'image MEB a montré que la surface est hétérogène, irrégulière et poreuse. La technique diffraction des rayons X a montré que le biosorbants présente une phase cristalline et une phase amorphe.

Les résultats d'optimisation de la biosorption, ont montré qu'à un $\text{pH} = 2$, un rapport solide/ liquide = 6, une concentration initiale en Cr(VI) = 25 mg/L et une température = 50 °C suffisent à réduire la concentration initiale en métal avec un taux considérable de l'ordre de 96 %. La modélisation ainsi que les données thermodynamiques révèlent que l'adsorption du Cr(VI) sur l'algue ECL suit le modèle de Langmuir et endothermique. La cinétique d'adsorption est du type pseudo- deuxième ordre.

Les catalyseurs poreux peu coûteux peuvent être préparés avec succès à partir d'argiles commerciales par échange d'ions avec le nickel. Les catalyseurs Ni-K10 et Ni-PILC préparés (1,1 % en poids de Ni) ont été évalués dans la réaction d'oligomérisation de l'éthylène, réalisée dans un réacteur dynamique à lit fixe, les catalyseurs élaborés présentent à la fois des micropores et des mésopores, et des surfaces spécifiques élevées, ont révélé des propriétés prometteuses pour l'oligomérisation d'éthylène.

À l'aide d'un réacteur à écoulement à lit fixe, les catalyseurs ont montré une bonne activité et une haute stabilité. De plus, la réaction était hautement sélective pour les oléfines avec un nombre pair d'atomes de carbone.

Cependant, le comportement catalytique (activité, sélectivité, stabilité) des catalyseurs dépendait fortement de leurs textures et de leurs propriétés acides. Ainsi, le K10 échangé avec du Ni, qui combine une accessibilité élevée aux pores et une densité de site acide plus faible, présente un comportement catalytique supérieur par rapport au catalyseur Ni-PILC, il s'est révélé être un catalyseur robuste et efficace pour l'oligomérisation sélective de l'éthylène.

Les travaux réalisés dans ce manuscrit apportent une nouvelle contribution à la recherche menée dans notre laboratoire concernant la valorisation de nouveaux supports à partir de biomasse locale et d'argile pour le traitement des effluents aqueux chargés en métaux lourds.

Nous proposons comme perspectives, de tester la capacité de biosorption de l'algue vis-à-vis d'autres ions métalliques, nous proposons également l'essai de traitement des effluents réels contaminés en métaux lourds, concernant la partie oligomérisation de l'éthylène, les résultats intéressants obtenue avec les catalyseurs Ni- argiles, incitent aux études complémentaires, telque :

- l'oligomérisation du propylène afin d'obtenir des coupes d'hydrocarbures C6-C9, compatibles avec les carburants de type essence.
- Utiliser les catalyseurs Ni- argiles pour effectuer la conversion catalytique d'un mélange de produits légers de raffinerie. Un tel gaz contient de l'éthylène (15- 20%) du propylène (10- 15%), ainsi que des alcanes et d'hydrogène. Le but sera de l'obtention des hydrocarbures à chaine longue.

Références bibliographiques

- [1]. El hadj Mekatel, Samira Amokrane, **Asma Aid**, Djamel Nibou, Mohamed Trari, adsorption of methyl orange on nanoparticles of a synthetic zeolite NaA/ CuO, *Comptes rendus chimie*, 18, 2015, pp 336-344.
- [2]. Ozer,A.,H.S.Altundogan,M.erdem and,F.Tumen, A study on the Cr(VI) removal from aqueous solutions by steel wool, *Environ. Pollut.*, 1997, pp 107-112.
- [3]. Rengaraj, S., C.K.JOO, Y.kim, J.yi,Kinectics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500Hand IRN97H, *journal Hazard.Mater*, 2003, pp 257-275.
- [4]. Padilla,A.P.,E.L.Tavani, Treatment of industrial effluent bye reverse osmosis,*Desalination*, 1999, pp 219-226.
- [5]. Yuan, H., Zhang, J., Lu, Z., Min, H., Wu, C., Studies on biosorption equilibrium and kinetics of Cd^{2+} by *Streptomyces* sp. K33 and HL-12. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 2009, pp 423-431.
- [6]. K. Weissmermel, H.J. Arpe, *Industrial organic chemistry*, 4th ed. Translated by C.R.Hindley, Wiley-VCH Germany, 2003, 372.
- [7]. J. Skupinska, Oligomerization of Alpha-Olefins to Higher Oligomers, *Chem Rev*, 91 1991, pp 613-648.
- [8]. NilandjanaDas,RVimala and P Karthika,Biosorption of haveay metals-An overview,*Indian Journal of Biotechnology*, 2008, pp 159-169
- [9]. R. GILBIN, Caractérisation de l'exposition des écosystèmes aquatiques a des produits phytosanitaires : spéciation, biodisponibilité et toxicité, Thèse de Doctorat de l'université Montpellier 1, 2001, Montpellier, France
- [10]. L.K. Wang. *HeavyMetals in the Environment*, CRC Press Taylor & Francis Group, pp 490, 2009.
- [11]. S. Malamis, E. Katsou, A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite : Examination of process parameters, kinetics and isotherms, *Journal of Hazardous Materials* 252– 253, 2013, pp 428– 461
- [12]. M. Abbas, S. Kaddour, M. Trari, Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption on apricot stone activated carbon, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, 2014, pp 745-751
- [13]. Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie Aouel 1427, correspondant au 19 Avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquids industriels, *Journal official de la République Algerienne* N° 26.
- [14]. S.B.Lalvani, T.Wiltowski, A.Hubner, A.Weston, N. Mandich, Removal of hexavalentchromium and metal cations by a selective and novelcarbon adsorbent, *carbon*, 36(7-8), 1998, pp 1219-1226
- [15]. Mekatel H., Amokrane S., Bellal B., Trari M., Nibou D., Photocatalytic reduction of Cr (VI) on nanosized Fe_2O_3 supported on natural Algerian clay: Characteristics, kinetic and thermodynamic study. *Chem. Eng. J.*, 200-202, 2012, pp 611-618
- [16]. Barkat M., Nibou D., Chegrouche S., Mellah A., Kinetics and thermodynamics studies of chromium (VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions, *Chemical Engineering Processing*. 48 (1),2009, pp 38-47
- [17]. U. Farooq, J.A. Kozinski, M.A. Khan, M. Athar, Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – a review of the recent literature, *Bioresour. Technol.* 101, 2010, pp 5043–5053
- [18]. V. Coman, B. Robotin, P. Ilea, Nickel recovery/removal from industrial wastes : A

- review, *Resources, Conservation and Recycling* 73, 2013, pp 229-238
- [19]. V.O. Arief, K. Trilestari, J. Sunarso, N. Indraswati, S. Ismadji, Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: characterization, biosorption parameters and mechanism studies, *Clean Soil Air Water* 36, 2008, pp 937–962
- [20]. F. Karas, J. Hnat, M. Paidar, J. Schauer, K. Bouzek, Determination of the ion-exchange capacity of anion-selective membranes, *International journal of hydrogen energy* 39, 2014, pp 5054-5062
- [21]. K. Bensadok, M. Belkacem, G. Nezzal, Treatment of cutting oil/water emulsion by coupling coagulation and dissolved air flotation, *Desalination* 206, 2007, pp 440-448.
- [22]. S.S. Madaeni, Y. Mansourpanah, COD removal from concentrated wastewater using membranes, *Filtration and Separation* 40 (6), 2003, pp 40-46.
- [23]. M. Abbas, S. Kaddour, M. Trari, Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption on apricot stone activated carbon, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, 2014, pp 745-751.
- [24]. Elhadj Mekatel, Elimination des éléments toxiques par des tamis moléculaires de types zéolithes et argile, Thèse de doctorat, 2015, USTHB.
- [25]. S. Bouafia Chergui, N. Oturan, H. Khalaf, M.A. Oturan, A Photo-Fenton treatment of a Mixture of Three Cationic Dyes, *Procedia Engineering* 33, 2012, pp 181-187.
- [26]. E. Romera, F. Gonza'lez, A. Ballester, M.L. Bla'zquez, J.A. Mun'oz, Etude comparative de la biosorption des métaux lourds utilisant différents types d'algues, *BioresourceTechnology* 98, 2007, pp 3344–3353
- [27]. Gadd, G.M. Biosorption : criticalreview of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 84,2009, pp 13–28
- [28]. M. Khotimchenko, V. Kovalev, Y. Khotimchenko, Equilibriumstudies of sorption of lead(II) ions by differentpectin compound. *Journal of HazardousMaterials*, 149, 2007, pp 693–699
- [29]. G. Tondi, C.W. Oo, A. Pizzi, A. Trosa, M. F. Thevenon, Metal adsorption of tannin basedrigidfoams. *IndustrialCrops and Products*, 29, 2009, pp 336–340
- [30]. X. Guo, S. Zhang, X. Shan, Adsorption of metal ions on lignin, *Journal of HazardousMaterials*, 151, 2008, pp 134–142
- [31]. Fomina, M., Gadd, G.M. Biosorption : current perspectives on concept, definition and application. *BioresourceTechnology*, vol. 160, 2014, pp 3–14
- [32]. Robalds, A., Naja, G.M., Klavins, M. Highlighting inconsistencies regarding metal biosorption. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 304, 2015, pp 553–556
- [33]. Al-Gheethi, A.A.S., Lalung, J., Ali Noman, E., Bala, J.D., Norli, I. Removal of heavymetals and antibioticsfromtreatedsewage effluent by bacteria. *Clean Technologies and Environmental Policy*, vol. 17, 2015, pp 2101–2123
- [34]. Tran, V.S., Ngo, H.H., Guo, W., Zhang, J., Liang, S., Ton-That, C., Zhang, X. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. *Bioresource Technology*, vol. 182, 2015, pp 353–363.
- [35]. Mishra, V., Tadeipalli, S. Biosorption of Toxic Heavy Metals on Sawdust. *CLEAN – Soil, Air, Water*, vol. 43, 2015, pp 360–367
- [36]. Anastopoulos, I., Kyzas, G.Z. Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae. *Journal of MolecularLiquids*, vol. 209, 2015, pp 77–86
- [37]. N. Kuyucak and B. Volesky, Biosorbents for recovery of metals fromindustrial solutions, *Biotechnol. Lett.*, vol. 10, 1988, pp 137-142
- [38]. H. Eccles, Treatment of metal-contaminated wastes: Why select a biological process, *Trends in Biotechnology*, vol. 17, 1999, pp 462-465
- [39]. Salman H. Abbas, Ibrahim M. Ismail, Tarek M. Mostafa, Abbas H. Sulaymon, Biosorption of Heavy Metals: A Review, *Journal of Chemical Science and*

- Technology, Vol. 3 Iss. 4, 2014, pp 74-102
- [40] Sandro Alténor, Etude physico-chimiques d'algues et de charbons actifs issus de déchets lignocellulosiques de la caraïbe et faisabilité de leur application pour le traitement des eaux, thèse de doctorat, université Antilles-Guyane, 2008
 - [41]. Pablo Lodeiro, Mika Sillanpää, Gold reduction in batch and column experiments using silica gel derivatives and seaweed biomass, Chemical Engineering Journal, Volume 230, 15 August 2013, pp 372-379
 - [42]. Quatrano, R., structure of the cell walls of marine algae and ecophysiological functions of the matrix polysaccharides, Oceanogr. Mar. Biol. Annu. Rev, 26, 1988, pp 259-315
 - [43]. Cassab, G.I. Plant cell wall proteins, , Annu. Rev. Physiol. Plant mol. Biol. 49, 1990, pp 281-309
 - [44]. Sandrine GARON-LARDIERE, Etude structurale des polysaccharides pariétaux de l'algue rouge *Asparagopsis armata* (Bonnemaisoniales), thèse de doctorat de l'université Bretagne occidentale, 2004.
 - [45]. P. King, K. Anuradha, S. Beena Lahari, Y. Prasanna Kumar, V. S. R. K. Prasad, Biosorption of zinc from aqueous solution using *Azadirachta indica* bark: Equilibrium and kinetic studies. Journal of Hazardous Materials, 152, 2008, pp 324-329
 - [46]. P. Lodeiro, J.L. Barriada, R. Herrero, M.E. Sastre de Vicente, The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium (II) and lead (II) removal : kinetic and equilibrium studies, Environmental Pollution, 142, 2006, pp 264-273.
 - [47]. A.L. Zouboulis, K.A. Matis, and I.C. Hancock, Biosorption of metals from dilute aqueous solutions, *Sep. Purif. Meth.*, , vol. 26, 1997, pp 255-295
 - [48]. Nicolas Genevois, Biosorption de l'arsenic et du césium par des écorces forestières activées : Etude de l'optimisation des propriétés de biosorption par modification chimique, thèse de doctorat, 2016, université de Limoges, France
 - [49]. N. Goyal, S.C. Jain, and U.C. Banerjee, Comparative studies on the microbial adsorption of heavy metals, Adv. Environ. Res., vol. 7, 2003, pp 311-319
 - [50]. N. Ahalya, T. V. Ramachandra, and R. D. Kanamadi, Biosorption of Heavy Metals, Research Journal of Chemistry and Environment, vol. 7, 2003, pp 71-79
 - [51]. JUANG R.-S., WU F.-C., TSENG R.-L. Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. Colloids and Surfaces, vol. 201, 2002, , pp 191-199.
 - [52]. AN H. K., PARK B. Y., KIM D. S. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. Water Research, 2001, vol. 35, pp. 3551-3556.
 - [53]. PHAN N. H., RIO S., FAUR C., LE COQ L., LE CLOIREC P., NGUYEN T. H. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. Carbon, vol. 44, 2006, pp 2569-2577.
 - [54]. GENDRAULT DERVEAUX S., Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine. Thèse de doctorat, spécialité Sciences et Techniques du déchet : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004, page 234
 - [55]. REDDAD Z., Procédés d'élimination des ions métalliques par adsorption sur un polysaccharide naturel - Etude expérimentale et modélisation. Thèse de doctorat, spécialité Sciences pour l'ingénieur : Ecole Nationale Supérieure des Techniques industrielles et des Mines de Nantes, 2002, page 287
 - [56]. AN H. K., PARK B. Y., KIM D. S. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. Water Research, vol. 35, 2001, pp 3551-3556
 - [57]. FIOL N., VILLAESCUSA I., MARTINEZ M., MIRALLES N., POCH J., SERAROLS J. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. Separation and Purification Technology, vol. 50, 2006, pp 132-140.
 - [58]. AYDIN H., BULUT Y., CIGDEM Y. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. Journal of Environment Management, , vol.

- 87, 2008, pp 37-45
- [59]. S.Brunauer, P.H.Emmet and E.Teller, Journal of the American Chemical Society, 60, 1938, pp 309.
 - [60]. KANG K. C., KIM S. S., CHOI J. W., KWON S. H. Sorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} onto acid- and base-pretreated granular activated carbon and activated carbon fiber samples. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 14, 2007, pp 131-135
 - [61]. ALLEN S. J., GAN Q., MATTHEWS R., JOHNSON P. A. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. Bioresource Technology, vol. 88, 2003, pp 143-152
 - [62]. ERLICH C., ÖHMAN M., BJÖRNBOM E., FRANSSON T. H. Thermochemical characteristics of sugar cane bagasse pellets. Fuel, vol. 84, 2005, pp 569-575
 - [63]. Ould abdellahi Lella, ElyahyaouOuafae ,KerrouriSaloua,SammamaAmal, Bouabid Bahia, Elimination d'aluminium par des supports preparees à partir de deuxalgues marines : sargassummuticum (yendo) fensholt, 1955 et cystoseiratamariscifolia (hudson), European Scientific Journal vol.11, No.36 ISSN, 2015, pp 1857 – 7881
 - [64]. Lopez-ramon m. v., stoecklif.moreno-castilla c.carasco-marin f. on the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. carbon, vol. 37, 1999, pp 1215-1221.
 - [65]. SHIN S., JANG J., YOON S.-H., MOCHIDA I. A study on the effect of heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR. Carbon, vol. 35, 1997, pp 1739-1743
 - [66]. PRADHAN B. K., SANDLE N. K. Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. Carbon, vol. 37,1999, pp 1323-1332
 - [67]. B. Volesky, Advances in biosorption of metals : selection of biomass types, FEMS Microbiol. Review, 1994, vol. 14, pp 291-302
 - [68]. B. Volesky and Holan Z, Biosorption of heavy metals, 1,Biotechnol. Progr., vol. 11, 1995, pp 235-250
 - [69]. Gadd G.M., Heavy metal accumulation by bacteria and oth microorganisms, Experiential, vol. 46, 1990, pp 834-840
 - [70]. Volesky B and Holan Z, Biosorption of heavymetals, Biotechnol. Progr., vol. 11, 1995, pp. 235-250
 - [71]. A. Malik, Metalbioremediationthroughgrowingcells, Environ. Int., vol. 30, 2004, pp. 261-278
 - [72]. E. Romera, F. Gonzalez, A. Ballester, ML. Blazquez and JA. Munoz, Biosorption with algae: a statistical review, Crit. Rev. Biotechnol., vol. 26, 2006, pp. 223-235
 - [73]. S.S. Ahluwalia and D. Goyal, "Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater," Bioresource Technology, vol. 98, 2004, pp. 2243-2257
 - [74]. M.H.Khani, Uranium biosorption by Padinasp. Algae biomass: kinetics and thermodynamics, *Environmental Science and Pollution Research (International)*, vol. 18, 2011, pp 1593-1605
 - [75]. N. Kuyicak and B. Volesky, Biosorption by fungal biomass, Volesky, B. (editor), Biosorption of heavy metals, Florida, CRC press, 1990, pp 173-198
 - [76]. J. Rincon, F. Gonzalez, A. Ballester, M.L. Blazquez, and J.A. Munoz, Biosorption of heavy metals by chemically-activated alga Fucusvesiculosus, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, vol. 80, 2005, pp 403-1407
 - [77]. L. Brinza, M.J. Dring, and M. Gavrilescu, "Marine micro- and macro-algal species as biosorbents for heavy metals," Environ. Eng. Manage J., vol. 6, 2007, pp 237-51
 - [78]. S kanchana, J jeyanthi, R kathiravan, K suganya, biosorption of heavymetalsusingalgae : areview, int. j. pharm. med. & bio. sc. 2014, pp 2278 – 5221
 - [79]. R.H. Crist, K. Oberholser, K. Shank, and M. Nguyen, "Nature of bondingbetweenmetallic ions and algal cellwalls," Environ. Sci. Technol., vol. 15,

- 1981, pp 1212-1217
- [80]. T.A.Oyedepo, Biosorption of Lead (II) and Copper (II) metal ions on *Calotropis procera* (Ait.), *Science Journal of Pure & Applied Chemistry*, 2011, pp 1-7
 - [81]. Hanbali, M., Holail, H., Hammud, H. Remediation of lead by pretreated red algae: adsorption isotherm, kinetic, column modeling and simulation studies. *Green Chemistry Letters and Reviews*, vol. 7, 2014, pp 342–358.
 - [82]. Giles C.H., Smith D., Huitson A. (1974), A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, *Colloid Interface Science*, 47, 1974, pp 755–765.
 - [83]. Hinz C., Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma*, 99, 2001, pp 225- 243
 - [84]. Limousin G., Gaudet J. P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M., Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement, *Applied Geochemistry*, 22, 2007, pp 249-275
 - [85]. L. Tofan, C. Teodosiu, C. Paduraru, R. Wenkert, Cobalt (II) removal from aqueous solutions by natural hemp fibers : Batch and fixed-bed column studies, *Applied Surface Science* 285P, 2013, pp 33-39
 - [86]. Y.S. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research*. 34 (3), 2000, pp 735-742
 - [87]. K.R. Hall, L.C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen, Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant patterns conditions, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 5 (2), 1966, pp 212-223.
 - [88]. A. Gunay, E. Arslankaya, I. Tosun Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics, *J. Hazard. Mater.* 146, 2007, pp 362–371
 - [89]. A. Dabrowski, Adsorption from theory to practice, *Adv. Colloid Interface Sci.* 93, 2001, pp 135–224
 - [90]. K.Y. Foo and B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherms systems, *Review Chemical Engineering Journal* 156, 2010, pp 2–10
 - [91]. Zhu CS, Wang LP, Chen WB, Removal of Cu (II) from aqueous solution by agricultural by-product: peanut hull. *J Hazard Mater* 168, 2009, pp 739–746
 - [92]. Zhang J, Fu H, Lv X, Tang J, Xu X, , Removal of Cu(II) from aqueous solution using the rice husk carbons prepared by the physical activation process. *Biomass Bioenergy* 35, 2011, pp 464–472
 - [93]. Y. Ho, J. Ng, and G. McKay, Kinetics of pollutant sorption by biosorbents : review, *Sep. Purif. Methods.*, vol. 29, 2000, pp 189-232
 - [94]. B. Guo, L. Hong, and H.X. Jiang, Macroporous poly (calcium acrylate-divinylbenzene) bead-selective orthophosphate sorbent, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, 2003, pp 5559-5565.
 - [95]. M. Khraisheh, Y.S. Al-Degs, S.J. Allen, and M.N. Ahmad, Elucidation of controlling steps of reactive dye adsorption on activated carbon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, 2002, pp 1651-1657
 - [96]. Y. Khambhaty, K. Mody, S. Basha, Efficient removal of Brilliant Blue G (BBG) from aqueous solutions by marine *Aspergillus wentii*: Kinetics, equilibrium and process design, *Ecological Engineering* 41, 2012, pp 74-83
 - [97]. S. Lagergren, À propos de la théorie de l'adsorption des substances solubles, *Kung Seventeen Hand*, vol. 24, 1989, pp 1-39,
 - [98]. D. Nibou, H. Mekatel, S. Amokrane, M. Barkat, M. Trari, Adsorption of Zn^{2+} ions onto NaA and NaX zeolites: kinetic, equilibrium and thermodynamic studied, *Journal of Hazardous Materials* 173, 2010, pp 637-646
 - [99]. Hopkins, W.G., 2003. *Physiologie végétale*. In: Hopkins, W.G. (Eds.). Belgique, Bruxelles, De Boeck Université, pp 512

- [100]. RAVEN P. H., EVERT R. F., EICHHORN S. E., EVRARDT C. Biologie végétale. 2007
- [101]. Wen, Z., Johnson, M. B. Microalgae as a feedstock for biofuel production, Virginia Cooperative Extension Publication, 2009, pp 442-886.
- [102]. Dawes, C.J., Mathieson, A.C. The Seaweeds of Florida. University Press of Florida, Gainesville. 2008
- [103]. Radmer, R.J., & Parker, B.C., Commercial application of algae: opportunities and constraints. *Journal of Applied Phycology*. 6, 1994, pp 93-98
- [104]. Indra Suryata. Geothermal CO₂ bio-mitigation techniques by utilizing microalgae at the Blue Lagoon. 34th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University, February 1-3, 2010
- [105]. Reviers, B., Biologie et phylogénie des algues, tome 1 : cours. *In*: Belin (Eds.). France, Paris, Belin Sup. Sciences, 2002, p 351
- [106]. Guillaume PIERRE, Caractérisation biochimique d'exopolymères d'origine algale du bassin de Marennes-Oléron et étude des physico-chimiques Propriétés de surface de impliquées micro-organismes Dans Leur adhésion, thèse de doctorat ,Université de la Rochelle, 2010, pp 26
- [107]. Kornprobst, J.M., Substances naturelles d'origine marine : chimiodiversité, pharmacodiversité, biotechnologies. *In*: Kornprobst, J.M (Eds.). France, Paris, Tec & Doc, 2005, pp 1830
- [108]. Pérez, R., Ces algues qui nous entourent. *In*: Arbault, S., Barbaroux, O., Philiponeau, P., Rouxel, C. (Eds.). France, Plouzané, Editions IFREMER, 1997, 272 p
- [109]. IPCC. Climate Change. Fourth Assessment Report. Intergovernment Panel on ClimateChange, 2007, Valencia.
- [110]. Falciatore, A., D'Alcala, M.R., Croot, P., Bowler, C., 2000. Perception of environmental signals by a marine diatom. *Science*. 288, 2363-2366., [Stoodley, P., Sauer, K., Davies, D.G., Costerton, J.W., Biofilms as complex differentiated communities. *Annual Reviews in Microbiology*. 56, 2002., pp 187-209.
- [111]. Patil, J.S., & Anil, A.C., Biofilm diatom community structure: influence of temporal substratum variability. *Biofouling*. 21, 2005, pp 189-206
- [112]. Armbrust, E.V., The life of diatoms in the world's oceans. *J. Nature*. 459, 2009, pp 185-192
- [113]. Le secteur de la pêche et de l'aquaculture en Algérie, Ministère de la pêche et des ressources halieutiques, 2011.
- [114]. Loi n° 15-08 du 12 Joumada Ethania 1436 correspondant au 2 avril 2015 modifiant et complétant la loi n° 01-11 du 11 Rabie Ethani 1422 correspondant au 3 juillet 2001 relative à la pêche et à l'aquaculture. article 37. journal officiel de la républiquealgérienne n° 18,8Avril 2015
- [115]. Ourida Aissaoui, Malek Amiali, Nora Bouzid, Khaled Belkacemi & Arezki Bitam, Effect of *Spirulina platensis* ingestion on the abnormal biochemical and oxidative stress parameters in the pancreas and liver of alloxan-induced diabetic rats, *Pharmaceutical Biology*, Volume 55, 2017 - Issue 1
- [116]. Mc Hugh, D.J., A guide to the seaweed industry, T441. *In*: FAO Fisheries Technical Paper (Eds.). Italia, Rome, FAO Fisheries Department & FAO Regional Fisheries Officers, 2003, pp 118.
- [117]. Zemke-White, W.L., & Ohno, M., World seaweed utilization: an end-of-century summary. *Journal of Applied Phycology*. 11, 1999, pp 369-376
- [118]. Nakajima, K., Yokoyama, A., Nakajima, Y., Anticancer effects of a tertiary sulfonium compound, dimethylsulfoniopropionate, in green sea algae on Ehrlich ascites carcinoma-bearing mice. *Journal of Nutritional Science and Vitaminology*. 55, 2009, pp 434-438

- [119]. Boisson-Vidal, C., Zemani, F., Calliguiri, G., Galy-Fauroux, I., Collic-Jouault, S., Helley, D., Fisher, A.M., Neoangiogenesis induced by progenitor endothelial cells: effect of fucoïdan from marine algae. *Cardiovascular and Hematological Agents in Medicinal Chemistry*. 5, 2007, pp, 67-77.
- [120]. Ponce, N.M.A., Pujol, C.A., Damonte, E.B., Flores, M.L., Stortz, C.A., Fucoïdane from the brown seaweed *Adenocystis utricularis*: extraction methods, antiviral activity and structural studies. *Carbohydrate Research*. 338, 2003, pp 153-165
- [121]. Santos, M.G.M., Lagrota, M.H.C., Miranda, M.M.F.S., Yoneshigue-Valentin, Y., Wiggdoi, M.D., A screening for the antiviral effect of extracts from Brazilian marine algae against acyclovir resistant Herpes Simplex Virus Type 1. *Botanica marina*. 44, 1999, pp 227-230
- [122]. Abrantes, J.L., Barbosa, J., Cavalcanti, D., Pereira, R.C., Frederico Fontes, C.L., Teixeira, V.L., Moreno Souza, T.L., Paixão, I.C.P., The effects of the diterpenes isolated from the Brazilian brown algae *Dictyota paffii* and *Dictyota menstrualis* against the herpes simplex type-1 replicative cycle. *Planta Medica*. 76, 2010, pp 339-344
- [123]. A.A. El Gamal. Biological importance of marine algae, *Saudi Pharmaceutical Journal*, Vol 18, 2010, pp 1–25.
- [124]. Spolaore, P., Joannis-Cassan, C., Duran, E., Isambert, A., Commercial applications of microalgae. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 101, 2006, pp 87-96
- [125]. Perez R, Les algues qui nous entourent conception actuelle, rôle dans la biosphère, utilisation, culture, aquaculture. 1997, IFREMER. Nantes, pp 272
- [126]. PERSON J. *Algues, Livre Turquoise : Algue filière du futur* .Edition : Adabiotech, Romainville, juillet 2011
- [127]. Tamilarasan Suganya, Sahadevan Renganathan, Optimization and kinetic studies on algal oil extraction from marine macroalgae *Ulva lactuca*, *Bioresource Technology* 107, 2012, pp 319–326
- [128]. Demirbas, O., Use of algae as biofuel sources. *Energy Conversion and Management*. 51, 2010, pp 2738-2749.
- [129]. Ayhan Demirbas, M. Fatih Demirbas, Importance of algae oil as a source of biodiesel, *Energy Conversion and Management* 52, 2011, pp 163–170
- [130]. Tamilarasan Suganya, Nagarajan Nagendra Gandhi, Sahadevan Renganathan, Production of algal biodiesel from marine macroalgae *Enteromorpha compressa* by two step process : Optimization and kinetic study, *Bioresource Technology* 128, 2013, pp 392–400
- [131]. Piyushi Nautiyal, K.A. Subramanian, M.G. Dastidar, Production and characterization of biodiesel from algae, *Fuel Processing Technology* 120, 2014, pp 79–88.
- [132]. Piyushi Nautiyal, K.A. Subramanian, M.G. Dastidar, Kinetic and thermodynamic studies on biodiesel production from *Spirulina platensis* algae biomass using single stage extraction–transesterification process, *Journal Fuel* 135, 2014, 228–234
- [133]. Wang, J., Chen, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, 27, 2009, pp 195-226
- [134]. Chojnacka, K.. Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications. *Environment International*, 36, 2010, pp 299-307.
- [135]. Chojnacka, K., Chojnacki, A., Górecka, H., Biosorption of Cr^{3+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} ions by blue–green algae *Spirulina* sp.: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process. *Chemosphere*, 59, 2005, pp 75-84
- [136]. Kaduková, J., Virčíková, E. Comparison of differences between copper bioaccumulation and biosorption. *Environment International*, 31, 2005, pp 227-232.
- [137]. Veglio, F., Beolchini, F. Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, 44, 1997, pp 301-316.
- [138]. Volesky, B., Schiewer, S., *Biosorption, metals*. Encyclopedia of Bioprocess

- Technology (Fermentation, Biocatalysis and Bioseparation), 2000, pp 433-453
- [139]. Gadd, Copper adsorption by *Rhizopus arrhizus*, *Cladosporium resinae* and *Penicillium italicum*, Springer Berlin / Heidelberg, 1986, pp 84-90
 - [140]. Volesky B, Cadmium biosorption rate in protonated *Sargassum* biomass. *Envir. Sci. Technol.* 33, 1999, pp 751-757
 - [141]. RAMANATHAN, K.R, The morphology, cytology and alternation of generation in *Enteromorpha compressa* L. Grev. Var. *tingtata* (J. Ag.) Hauck. *Ann. Bot. Lond. N.S.*, 3, 375
 - [142]. Kumar, K., Dasgupta, C.N., Nayak, B., Lindblad, P., Das, D. Development of suitable photobioreactors for CO₂ sequestration addressing global warming using green algae and cyanobacteria. *Bioresource Technology*, 102 (8), 2011, pp. 4945-53
 - [143]. Blomster, J., Back, S., Fewer, D.P., Kiirikki, M., Lehvo, A., Maggs, C.A., Stanhope, M.J., Novel morphology in *Enteromorpha* (Ulvophyceae) forming green tides. *Am. J. Bot.* 89, 2002, pp 1756–1763
 - [144]. Guiry, M.D. et Guiry, G.M. 2016 *Algaebase*. Publication électronique mondiale, Université nationale d'Irlande, Galway (<http://www.algaebase.org>).
 - [145]. Coppejans, E., Leliaert, F., Verbruggen, H., De Clerck, O., Schils, T., De Vriese, T. and Marie, D., The marine green and brown algae of Rodrigues (Mauritius, Indian Ocean). *J. Nat. Hist.* 38, 2004, pp 2959–3020.
 - [146]. Sankar Narayan Sinha, Karabi Biswas, Dipak Paul and Nilu Halder, Taxonomic study of *Enteromorpha compressa* L. Nees (Ulvales, Chlorophyceae) in West Bengal, India, *Journal of Algal Biomass Utilization*, 7 (3), 2016, pp 53-57
 - [147]. Fritsch, F.E. The structure and reproduction of the Algae, Vol. I. Cambridge Univ. Press, London, 1956, pp 1-791
 - [148]. A.A. Atia, Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite, *App. Clay. Sci.* 41, 2008, pp 73-84
 - [149]. Hongping He, Lingya Ma a, Jianxi Zhua, Ray L. Frost , Benny K.G. Theng , Faïza Bergay, Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues, *Applied Clay Science* 100, 2014, pp 22–28
 - [150]. K.L. Konan, C. Peyratout, J.P. Bonnet, A. Smith, A. Jacquet, P. Magnoux, P. Ayrault, Surface properties of kaolin and illite suspensions in concentrated calcium hydroxide medium, *Journal of Colloid and Interface Science* 307, 2007, pp 101-108
 - [151]. R.L. Anderson, I. Ratcliffe, H.C. Greenwell, P.A. Williams, S. Cliffe, P.V. Coveney, Clay swelling-A challenge in the oilfield, *Earth-Science Reviews* 98, 2010, pp 201-216
 - [152]. A. Decarreau, ouvrage collectif sous la direction de "Matériaux argileux : structure, propriétés et applications", Société Française de Minéralogie et Cristallographie, pp. 8- 21, Paris, 1990
 - [153]. G. Millot, « Géologie des argiles », édition Masson, Paris, 1964
 - [154]. S. Caillère et S. Henin, M. Rautureau, « Minéralogie des argiles », 2^{ème} édition Masson, tome II, Paris
 - [155]. G.W. Brindley, *Min. Soc Great Britain Monograph*, 345, 1951
 - [156]. E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anionique, Thèse de Doctorat, 2011, Strasbourg
 - [157]. W.C. Knigh. – Bentonite, *Journal of Engineering Min* 66, 1898, 491.
 - [158]. P.F. Luckham et S. Rossi, Propriétés colloïdales et rhéologiques des suspensions de bentonite *Adv. Colloid Interface Sci.* 82, 1999, pp 43-92.
 - [159]. J.M Dominguez et M.L. Occelli, Caractérisation TEM des argiles pilotes, Chapitre 6, *Argiles expansées et autres solides microporeux*, Volume 2, Editon 1992.
 - [160]. Basuvaraj Suresh Kumar, Amara jothi Dhakshinamoorthy et Kasi Pitchumani, K10 argiles de montmorillonite comme catalyseurs favorables à l'environnement pour les réactions organiques, *Catal. Sci. Technol.* 4, 2014, pp 2378

- [161]. W. Jones, the structure and properties of pillared clays, *catalysis today*, 2, n° 3, 1988, pp 57-36
- [162]. P.Komadel, D.Schmidt, J.Madjova, B.Cicel, Acid activated clays: Materials in continuous demand, *Applied Clay Science*, 1990, pp 113-122
- [163]. J. Ravichandran, b. Sivasankar, properties and catalytic activity of acid-modified montmorillonite and vermiculite, *clays and clay minerals*, vol. 45, 1997, n°. 6, pp 854-858
- [164]. Xiomara Yanñez, Carmen Claver, Sergio Castillonb, Elena Fernandez, Montmorillonite K10 as a suitable co-catalyst for atom economy in chelation-assisted intermolecular hydroacylation, *Tetrahedron Letters*, 44, 2003, pp 1631-1634
- [165]. Omid Marvi, Abdolhamid Alizadeh, Saeid Zarrabi, Montmorillonite K-10 Clay as an Efficient Reusable Heterogeneous Catalyst for the Solvent-Free Microwave Mediated Synthesis of 5-Substituted 1H-Tetrazoles, *Bull. Korean Chem. Soc. Vol. 32, No. 11* 4001, 2011,
- [166]. Tadjou DO REGO, Dossou Sika Salomé KPOVIESSI, Fernand GBAGUIDI, Etienne SAGBO, Euloge Nicaise YALO, Jacques POUPAERT, Georges Coffi ACCROMBESSI, Transestérification de la tributyrine catalysée par la montmorillonite K10 en présence de l'éthanol, *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 4 n°5, 2010, pp 1501-1508
- [167]. M. Eugenia Roca Jalil , Miria Baschini , Enrique Rodríguez-Castellón , Antonia Infantes-Molina , Karim Sapag, Effect of the Al/clay ratio on the thiabendazole removal by aluminum pillared clays, *Applied Clay Science* 87, 2014, pp 245–253
- [168]. Ihsan Mrad, Abdelhamid Ghorbel, Didier Tichit, Jean-Francois Lambert, Optimisation of the preparation of an Al-pillared clay: thermal stability and surface acidity, *Applied Clay Science* 12, 1997, pp 349-364
- [169]. Z. DING, J.T. KLOPROGGE AND R.L. FROST, Porous Clays and Pillared Clays-Based Catalysts. Part 2: A Review of the Catalytic and Molecular Sieve Applications, *Journal of Porous Materials*, 8, 2001, pp 273–293
- [170]. R. Burch, pillared clays, *Catal.Today*, Elsevier, New York, 2, 1988.
- [171]. Samira Amokrane, Djamel Nibou, Utilisation de matériaux à base d'argiles modifiés dans la conversion du toluène, *C. R. Chimie* 13, 2010, pp 538–543
- [172]. G. Johanson, On the Crystal Structure of Some Basic Aluminium Salts. *Acta.Chem.Scand.*, 143, 1960, pp 771-773.
- [173]. J. Aveston, Hydrolysis of the aluminium ion: ultracentrifugation and acidity measurements, *Chem.Soc.*, 1965, pp 4438.
- [174]. J. Y. Bottero, J. M. Cases, F. Fiessinger, J. E. Poirier, Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. 1. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions, *Phys.Chem*, 84, 1980, 2933
- [175]. D.Plee, L.Gatineau et J.J.Fripiat, pillaring processes of smectites with and without tetrahedral substitution, *Clays.Clay.Miner.*, 35, 1987, 81
- [176]. M.S.Tzou et T.J.Pinnavaia, chromia pillared clays, *Cata.Tod.* 2, 1988, 243
- [177]. R. A. Schoonheydt, *Surf.Sc. and Catal.*, 58, 1991, 201 - Chapter 6 Clays: From Two to Three Dimensions
- [178]. H. Auer, H. Hofmann, Acidity of montmorillonite pillared by alumina, zirconia and chromia *Appl. Catal. A* 97, 1993, 23
- [179]. Figueras, F., Pillared Clays as Catalysts, 1988. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 30, 457
- [180]. M.Ghazi, J.Barrault, caractérisation des catalyseurs à base d'argile par spectroscopie R.P.E, *Bull.Soc.Belg.* 101, n°9, 1992.
- [181]. Florent Bouxin , Stéphanie Baumberger , Brigitte Pollet , Arnaud Haudrechy , Jean-Hugues Renault , Patrice Dole, Acidolysis of a lignin model: Investigation of heterogeneous catalysis using Montmorillonite clay, *Bioresource Technology* 101, 2010, pp 736–744

- [182]. Lundquist, K., Low-molecular weight lignin hydrolysis products. Appl. Polym. Symp. 28, 1976, pp 1393–1407
- [183]. K. Weissmerl, Industrial organic chemistry, H.J. Arpe, , Wiley-VCH, 491, 2003, pp 119
- [184]. G. Chen, S. Li, F. Jiao, Q. Yuan, Catalytic Dehydration of Bioethanol to Ethylene over $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalysts in Microchannel Reactors, CatalToday, 2007, 125, pp 111-119
- [185]. Hulea, V., Fajula, F., 2004. Ni-exchanged AlMCM-41 – an efficient bi-functional catalyst for the ethylene oligomerization. J. Catal. 225, 213–222
- [186]. A. Koppl and H. G. Alt, Substituted 1-(2-pyridyl)-2-azaethene-(N,N)-nickel dibromide complexes as catalyst precursors for homogeneous and heterogeneous ethylene polymerization. J. Mol. Catal. A:Chem., 2000, 154, 45–53
- [187]. M. Sanati, C. Hornell, S.G. Jaras, The Royal Society of Chemistry, 1999, pp. 236-288.
- [188]. W.E.Garwood, J.D.Kushnerick and S.A. Tabak, Catalytic process for oligoméizing ethene.86-893522
- [189]. M. Lallemand, O. A. Rusa, E. Dumitriu, A. Finiels, F. Fajula and V. Hulea, Ni-MCM-36 and Ni-MCM-22 catalysts for the ethylene oligomerization, Stud. Surf. Sci. Catal., 2008, 174, 1139–1142
- [190]. Lallemand, M., Finiels, A., Fajula, F., Hulea, V., Catalytic oligomerization of ethylene over Ni-containing dealuminated Y zeolites. Appl. Catal. A 301, 2006, pp 196–201
- [191]. Lallemand, M., Rusu, O.A., Dumitriu, E., Finiels, A., Fajula, F., Hulea, V., 2008. NiMCM- 36 and NiMCM-22 catalysts for the ethylene oligomerization. Effect of zeolite texture and nickel cations/acid sites ratio. Appl. Catal. A 338, 37–43.
- [192]. A. L. Lapidus, A. A. Slinkin, L. N. Rudakova, T. N. Myshenkova, M. I. Loktev, T. S. Papko and Y. T. Eidus, Influence of the composition of the catalytic system $\text{NiO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ on its catalytic properties in reactions of oligomerization of ethylene and isobutylene Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1974, 9, 1956–1961
- [193]. A. L. Lapidus, V. V. Maltsev, A. A. Slinkin, M. I. Loktev and Y. T. Eidus, Izv. Akad. Nauk , Effect of component ratios and acidity of aluminosilicate catalysts on oligomerization of ethylene and isobutylene, SSSR, Ser. Khim., 1976, 4, 1080–1084
- [194]. R. L. Espinoza, R. Snel, C. J. Korf and C. P. Nicolaides, catalytic oligomerization of ethene over nickel exchanged amorphous silica aluminas; effect of the acid sites of strength of the support, Appl. Catal.,29, 1987,295–304
- [195]. J. Heveling and C. P. Nicolaides, Chain-Length Distributions Obtained over Nickel(II)-Exchanged or Impregnated Silica–Alumina Catalysts for the Oligomerization of Lower Alkenes, Catal. Lett., 2006, 107, 117–121
- [196]. C. P. Nicolaides, M. S. Scurrall and P. M. Semano, Nickel silica-alumina catalysts for ethene oligomerization - Control of the selectivity to 1-alkene products Appl. Catal., A, 2003, 245, 45–53
- [197]. R. L. Espinoza, C. P. Nicolaides, C. J. Korf and R. Snel, Correlation between acidic properties of nickel catalysts and catalytic activities for ethylene dimerization and butene isomerization Appl. Catal., 1987, 31, 259–266.
- [198]. Heveling, J., Van Der Beek, A., De Pender, M., Oligomerization of ethene over nickel-exchanged zeolite Y into a diesel-range product. Appl. Catal. A. 42,1988, pp 325–336.
- [199]. M. D. Heydenrych, C. P. Nicolaides and M. S. Scurrall,supported reagents and catalysts, J. Catal., 2001, 197, 49–57.
- [200]. M. Hartmann, A. Poppl and L. Kevan, J. Phys. Chem. Formation and Stability of Ni(I) Ions in MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves, 1996, 100, 9906–9910

- [201]. M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula and V. Hulea, Ethylene oligomerization over Ni-containing mesostructured catalysts with MCM-41, MCM-48 and SBA-15 topologies, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2007, 170, 1863–1868
- [202]. M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula and V. Hulea, Continuous stirred tank reactor for ethylene oligomerization catalyzed by NiMCM-41 *Chem. Eng. J.*, 2011, 172, 1078–1082
- [203]. Lacarriere, A., Robin, J., Swierczynski, D., Finiels, A., Fajula, F., Luck, F., Hulea, V., Distillate-range products from non-oil based sources by catalytic cascade reactions. *ChemSusChem* 5, 2012, pp 1787–1792
- [204]. Lallemand, M., Finiels, A., Fajula, F., Hulea, V., Nature of the active sites in ethylene oligomerization catalyzed by Ni-containing molecular sieves: chemical and IR spectral investigation. *J. Phys. Chem. C* 113, 2009, pp 20360–20364
- [205]. Annie Finiels, François Fajula and Vasile Hulea, Nickel-based solid catalysts for ethylene oligomerization – a review, *Catal. Sci. Technol.* 4, 2014, 2412
- [206]. J. V. Elev, B. N. Shelinov and V. B. Kazansky, the role of Ni⁺ ions in the activity of NiCaY zeolite catalysts for ethylene dimerization *J. Catal.*, 1984, 89, 470–477
- [207]. L. Bonneviot, D. Olivier et M. Che, Dimerization of olefins with nickel-surface complexes in X-type zeolite or on silica, *J. Mol. Catal.*, 1983, 21, 415–430
- [208]. Sohn, J.R., Park, W.C., Kim, H.W., Characterization of nickel sulfate supported on γ -Al₂O₃ for ethylene dimerization and its relationship to acidic properties. *J. Catal.* 209, 2002, pp 69–74
- [209]. **Asma Aid**, Radu Dorin Andrei, Samira Amokrane, Claudia Cammarano, Djamel Nibou, Vasile Hulea, Ni-exchanged cationic clays as novel heterogeneous catalysts for selective ethylene oligomerization, *Applied Clay Science* 146, 2017, pp 432–438
- [210]. A. V. Lavrenov, E. A. Buluchevskii, M. A. Moiseenko, V. A. Drozdov, A. B. Arbuzov, T. I. Gulyaeva, V. A. Likholobov and V. K. Duplyakin, Chemical composition optimization and characterization of the NiO/B₂O₃-Al₂O₃ system as a catalyst for ethylene oligomerization, *Kinet. Catal.*, 2010, 51, pp 404–409.
- [211]. Andrei, R.D, Popa, M.I., Fajula, F., Hulea, V., Heterogeneous oligomerization of ethylene over highly active and stable Ni- AlSBA-15 mesoporous catalysts. *J. Catal.* 323, 2015a., pp 76–84
- [212]. A. L. Lapidus, Y. I. Isakov, A. A. Slinkin, R. V. Avetysian, K. M. Minachev and Y. T. Eidus, Conversions of ethylene and n-butenes using amorphous and crystalline aluminosilicates containing nickel. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1971, 1904–1910
- [213]. Hulea, V., Fajula, F., Ni-exchanged AlMCM-41 – an efficient bi-functional catalyst for the ethylene oligomerization. *J. Catal.* 225, 2004, pp 213–222
- [214]. J. Jacques Rousseau, *Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie*, 2000
- [215]. Farida Kaouah, Salim Boumaza, Tarek Berrama, Mohamed Trari, Zoubida Bendjama, Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H₃PO₄ for the removal of Basic Red 46, *Journal of Cleaner Production* 54, 2013, pp 296–306.
- [216]. K.S.W.Sing, D.H.Everett, R.A.W. Haul, L.Moscou, R.A.Pierotti, J.Rouquerol and T. Siemieniowska, *Pure and Applied Chemistry*, 57, pp 1985, 603
- [217]. Rouquerol, F., *Techniques de l'ingénieur*. 2003: p. 1050.
- [218]. S.Brunauer, P.H.Emmet and E.Teller, *Journal of the American Chemical Society*, 60, 1938, 309
- [219]. André J. Lecloux, Joseph Bronckart, Francis Noville, Jean-Paul Pirard, The Generalized Broekhoff-De Boer Method, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Volume 39, 1988, pp 233–242
- [220]. Z. Marczenko, M. Balcerzak, Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis ; *Analytical Spectroscopy Library* 10, 2000, pp 3–521.

- [221]. A.E.Greenberg, R.R.Trussel, L.S.Celestery, Standard methods for the examination of water and wastewater. (APHA), 16^{eme} editions ; AWWA-WPCE, Washington, Dc
- [222]. Michael LALLEMAND, Développement de nouveaux catalyseurs mésoporeux et de nouveaux outils pour l'oligomérisation de l'éthylène, thèse de doctorat, 2007, Montpellier
- [223]. Kumar, A., Negi, Y.S., Choudhary, V., Bhardwaj, N.K. Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste. Journal of Materials Physics and Chemistry, vol. 2, 2014, pp 1–8
- [224]. Klemm D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W. 1998, Comprehensive Cellulose Chemistry Fundamentals and Analytical Methods, v.1.
- [225]. Zivorad, R. L. Design of Experiments in Chemical Engineering : A Practical Guide. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co KGaA, Weinheim. 2004
- [226]. Meitei, M. D. & Prasad, M. N. V. Adsorption of Cu (II), Mn (II) and Zn (II) by *Spirodela polyrhiza* (L.) Schleiden: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Ecological Engineering 71, 2014, pp 308–317
- [227]. S. Ouajai, R.A. Shanks, Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments, Polymer Degradation and Stability, Volume 89, Issue 2, August 2005, pp 327-335
- [228]. O.A.Tanobe, Thais Valcineide H.D.Sydenstricker, Marilda Munar, Sandro C. Amico, A comprehensive characterization of chemically treated Brazilian sponge-gourds (*Luffa cylindrica*), Polymer Testing Volume 24, Issue 4, June 2005, pp 474-482
- [229]. I. Ani, H. Nursia, M.I. Nur Suriani, M. Effaliza, Y. Noordin Mohd, N. Audrey-Flore, A. Bee, Photocatalytic magnetic separable beads for chromium (VI) reduction, Water Res. 44, 2010, pp 1683-1688
- [230]. M.Chaker Ncibi, B.Mahjoub, M.Seffen, Etude de la biosorption du chrome(VI) par une biomasse méditerranéenne : *Posidonia oceanica* L. Delile, Journal of water science, 2008, pp 441-449
- [231]. DAKIKY, M., M. KHAMIS, A. MANASSRA, M. MEREB, Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. Adv. Environ. Res., 6, 2002, pp 533-540
- [232]. Zhu Bo, Tongxiang Fan, Di Zhang. Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw. J. Hazard. Mater. 153, 2008, pp 300–308
- [233]. D. Nibou, S. Amokrane, H. Mekatel, N. Lebaili, Elaboration and Characterization of Solid Materials of Types Zeolite NaA and Faujasite NaY Exchanged by Zinc Metallic ions Zn^{2+} , Physics Procedia 2, 2009, pp 1433-1440
- [234]. M. JAMSHAD IQBAL, F. CECIL, KHALIL AHMAD, I. MUNAWAR, M. MUSHTAQ, M.A. NAEEM and T.H. BOKHARI, Kinetic Study of Cr(III) and Cr(VI) Biosorption Using *Rosa damascena* Phytomass: A Rose Waste Biomass, journal of chemistry, 25, 2013, pp 2099-20103
- [235]. HAMADI, N.K., X.D. CHEN, M.M. FARID, M.G.Q. LU, Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. Chem. Eng. J., 84, 2001, pp 95-105
- [236]. T. Mahmood, M.T. Saddique, A. Naeem, S. Mustafa, N. Zeb, K.H. Shah, M. Waseem, Kinetic and thermodynamic study of Cd(II), Co(II) and Zn(II) adsorption from aqueous solution by NiO, Chemical Engineering Journal 171, 2011, pp 935-940
- [237]. Eder C. Lima, et al, 'Adsorption of Cu(II) on *Araucaria angustifolia* wastes: Determination of the optimal conditions by statistic design of experiments', Journal of Hazardous Materials, 140, 2007, pp 211-220
- [238]. S.Akhnazarova, V.Katarov, Experiment Optimisation in Chemistry and Chemical Engineering, Ed. MIR Publishers, Moscow, 1982, pp. 151
- [239]. P.Dagnelie. Théorie et méthodes statistiques, Les presses agronomiques de Gembloux,

- vol.2, 1975, pp 23
- [240]. P.Roger, Probabilités, statistique et processus stochastiques, PEARSON Education, 2004, pp 116-153
 - [241]. Goupy, J., Creighton L. 2006. Introduction aux plans d'expériences, Paris, DONUD
 - [242]. Garbarino, G., Riani, P., Infantes-Molina, A., Rodríguez-Castellón, E., Busca, G., On the detectability limits of nickel species on NiO/ γ -Al₂O₃ catalytic materials. Appl. Catal. A 525, 2016, pp 180–189.
 - [243]. Andrei, R.D., Popa, M.I., Fajula, F., Cammarano, C., Hulea, V., Al Khudhair, A., Bouchmella, K., Mutin, P.H., Hulea, V., Ethylene to propylene by one-pot catalytic cascade reactions. ACS Catal. 5, 2015b, pp 2774–2777
 - [244]. Andrei, R.D., Popa, M.I., Cammarano, C., Hulea, V., Nickel and molybdenum containing mesoporous catalysts for ethylene oligomerization and metathesis. New J. Chem. 40, 2016, pp 4146–4152.
 - [245]. Haag, W.O., Lago, R.M., Weisz, P.B., The active site of acidic aluminosilicate catalysts. Nature 309, 1984, pp 589–591
 - [246]. Abbot, J., Wojciechowski, B.W., Hydrogen transfer reactions in the catalytic cracking of paraffins. J. Catal. 107, 1987, pp 451–462.
 - [247]. Lin, S., Shi, L., Zhang, H., Zhang, N., Yi, X., Zheng, A., Li, X., Tuning the pore structure of plug-containing Al-SBA-15 by post-treatment and its selectivity for C16 olefin in ethylene oligomerization. Microporous Mesoporous Mater. 184, 2014 pp 151–161
 - [248]. Andrei, R.D., Mureseanu, M., Popa, M.I., Cammarano, C., Fajula, F., Hulea, V., Niexchanged AlSBA-15 mesoporous materials as outstanding catalysts for ethylene oligomerization. Eur. Phys. J. Special Topics 224, 2015 c, pp 1831–1841

Résumé

Dans un contexte de raréfaction des ressources fossiles et de préservation de l'environnement, une attention toute particulière a été portée ces dernières années au développement de procédés plus respectueux de la nature ainsi qu'à la valorisation des ressources renouvelables.

Dans ce travail, une étude des voies de valorisation a été effectuée selon deux approches différentes : i) la valorisation de la biomasse algale Algérienne, ii) la valorisation des argiles. Dans la première approche, nous avons investigué le pouvoir sorbant de l'algue marine *Enteromorpha Compressa* (L.) pour la séparation des métaux lourds dans un système batch contenant des ions de Cr (VI), l'algue a été testée à l'état brute sans aucun traitement chimique préalable, ce qui montre clairement une connotation de chimie verte.

Dans la deuxième approche, trois types d'argiles ont été utilisées comme nouveaux supports catalytiques à base de nickel pour activer la réaction d'oligomérisation de l'éthylène, l'utilisation de catalyseurs solides est devenue une alternative écologique qui a attiré l'attention de plusieurs chercheurs qui s'orientent de plus en plus vers l'utilisation de catalyseurs hétérogènes respectueux de l'environnement.

La caractérisation physico-chimique et de surface des matériaux testés pour les deux procédés, a montré leurs efficacités. Les résultats des essais de biosorption du Cr (VI) sur l'algue natif ont confirmé l'aptitude de ce matériau à adsorber des métaux. Les modèles de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich ont permis une bonne description des isothermes expérimentales. L'application du modèle mathématique du plan factoriel complet décrivant le phénomène de biosorption des ions Cr(VI) a permis d'optimiser les paramètres expérimentaux (pH de la solution, concentration initiale en Cr(VI), Rapport(solide/ liquide) et température). Les paramètres thermodynamique (ΔG° , ΔH° , ΔS°) ont été évalués de même que les paramètres cinétiques, pour expliquer et mettre au point les processus de biosorption.

Nous avons proposé dans la deuxième partie de ce travail, de développer des nouveaux systèmes catalytiques hétérogènes à base de nickel capables d'activer la réaction d'oligomérisation de l'éthylène. Nous avons choisi trois types d'argiles comme matrice, possédants des propriétés texturales et acides très différentes, les matériaux catalytiques ont été obtenus par échange ionique au nickel, leurs propriétés catalytiques ont été étudiées. L'influence de la méthode de préparation, de la température d'activation, de la nature et du contenu en nickel sur les propriétés physico-chimique (composition, nature des phases) et l'acidité des catalyseurs a été étudiée. Elles ont été reliées à l'activité et la sélectivité des produits obtenus dans la réaction d'oligomérisation de l'éthylène effectuée à 3 MPa avec une vitesse spatiale horaire massique (WHSV)= $3,75 \text{ h}^{-1}$ dans un réacteur dynamique à lit fixe. Les analyses des produits de la réaction ont directement été réalisées par la chromatographie phase gazeuse (CG), Les températures d'injection et de détection sont respectivement de 240 et 260 °C. Le gaz vecteur est l'hydrogène (qualité U – Air Liquide) à 1 mL/ min.

Mot clés : Biosorption, isotherme, Cr(VI), modélisation, biomasse algale, catalyseurs, argile, nickel, éthylène, oligomérisation.

ABSTRACT

In a context of dwindling fossil resources and environmental conservation, particular attention has been paid in recent years to the development of more nature-friendly processes and the development of renewable resources. In this work, a study of the valorization routes was carried out according to two different approaches: i) the valorization of the Algerian algal biomass, ii) the valorization of the clays. In the first approach, we investigated the sorbent power of the marine alga *Enteromorpha Compressa* L. for the separation of heavy metals in a batch system containing Cr (VI) ions, the alga was tested in the raw state without any prior chemical treatment, which clearly shows a connotation of green chemistry.

In the second approach, three types of clays were used as new nickel-based catalyst supports to activate the ethylene oligomerization reaction, the use of solid catalysts became an ecological alternative that attracted attention several researchers who are moving more and more towards the use of heterogeneous catalysts respectful of the environment.

The physico-chemical and surface characterization of the materials tested for both processes, showed their effectiveness. The results of Cr (VI) biosorption tests on native algae confirmed the ability of this material to adsorb metals. The models of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Raduchkevich allowed a good description of experimental isotherms. The application of the mathematical model of the complete factorial plane describing the biosorption phenomenon of Cr (VI) ions made it possible to optimize the experimental parameters (pH of the solution, initial concentration of Cr (VI), ratio (solid / liquid) and temperature). The thermodynamic parameters (ΔG° , ΔH° , ΔS°) were evaluated as well as the kinetic parameters, to explain and develop the biosorption processes.

In the second part of this work, we proposed to develop new nickel-based heterogeneous catalytic systems capable of activating the ethylene oligomerization reaction. We chose three types of clay as a matrix, possessing very different textural and acidic properties, the catalytic materials were obtained by nickel ion exchange, their catalytic properties were studied. The influence of the preparation method, the activation temperature, the nature and the nickel content on the physicochemical properties (composition, nature of the phases) and the acidity of the catalysts was studied. They were related to the activity and the selectivity of the products obtained in the ethylene oligomerization reaction carried out at 3 MPa with a mass hourly space velocity (WHSV) = 3.75 h^{-1} in a dynamic bed reactor fixed. The analyzes of the products of the reaction were carried out directly by gas phase chromatography (GC). The injection and detection temperatures are respectively 240 and 260 ° C. The carrier gas is hydrogen (U-Air Liquide grade) at 1 mL / min.

Key words: Biosorption, isotherm, Cr (VI), modeling, algal biomass, catalysts, clay, nickel, ethylene, oligomerization.

في سياق تناقص الموارد الأحفورية والحفاظ على البيئة، أولي اهتمام خاص في السنوات الأخيرة لتطوير عمليات أكثر ملائمة للبيئة وتنمية الموارد المتجددة.

في هذا العمل، أجريت دراسة لطرق التثمين وفقاً لنهجين مختلفين: (1) تثمين الكتلة الحيوية الطحلبية الجزائرية، (2) تثمين الطين. في النهج الأول، قمنا بالتحقيق في القوة الماصة للطحالب البحرية E. asserpmoc ahpromoretne. لفصل المعادن الثقيلة في نظام دفعة تحتوي على أيونات $Cr(IV)$ ، تم اختبار الطحالب في حالة الخام دون أي معالجة كيميائية سابقة، مما يدل بوضوح على دلالة الكيمياء الخضراء.

في النهج الثاني، تم استخدام ثلاثة أنواع من الطين كما جديد محفز القائم على النيكل لتفعيل رد فعل أوليغوميريزاتيون الإيثيلين، وأصبح استخدام المحفزات الصلبة بديلاً البيئي الذي جذب الانتباه العديد من الباحثين الذين يتحركون أكثر فأكثر نحو استخدام محفزات غير متجانسة تحترم البيئة وأظهرت الخصائص الفيزيائية والكيميائية والسطحية للمواد التي تم اختبارها لكلا العمليتين فعاليتها. وأظهرت نتائج اختبارات الامتزاز $Cr(IV)$ على الطحالب المحلية قدرة هذه المادة على امتصاص المعادن. نماذج لانغمير، فريونديتش و دوينين رادوشكيفيتش سمح وصف جيد من إيسوترمز التجريبية. وقد أتاح تطبيق النموذج الرياضي للطائرة العملية الكاملة التي تصف ظاهرة الامتزاز في الأيونات $Cr(IV)$ تحسين البارامترات التجريبية (الرقم الهيدروجيني للمحلول، والتركيز الأولي ل $Cr(IV)$ ، والنسبة (الصلبة / السائلة ودرجة الحرارة). تم تقييم المعلمات الحرارية ΔG° ، ΔH° ، ΔS° وكذلك المعلمات الحركية، لشرح وتطوير عمليات الامتزاز.

في الجزء الثاني من هذا العمل، اقترحنا تطوير أنظمة حفازة غير متجانسة جديدة مستندة إلى النيكل قادرة على تفعيل رد فعل أوليغوميريزاتيون الإيثيلين. لقد اخترنا ثلاثة أنواع من الطين كمصفوفة، وامتلك خصائص نسيجية وحمضية مختلفة جداً، وتم الحصول على المواد الحفازة بواسطة تبادل النيكل الأيوني، ودرست خصائصها التحفيزية. تم دراسة تأثير طريقة التحضير ودرجة حرارة التنشيط والطبيعة ومحتوى النيكل على الخصائص الفيزيائية والكيميائية (التركيب، طبيعة الأطوار) وحموضة المحفزات. وكانت ذات صلة بالنشاط والانتقائية للمنتجات التي تم الحصول عليها في رد فعل أوليغوميريزاتيون الإيثيلين التي أجريت في 3 ميغاباسكال مع كتلة سرعة الفضاء كل ساعة = 3.75 سا⁻¹ في مفاعل سرير ديناميكي. الثابتة. تم إجراء التحاليل لمنتجات التفاعل مباشرة من خلال كروماتوغرافيا طور الغازي (غ)، ودرجات حرارة الحقن والكشف هي على التوالي 240 و 260 درجة مئوية. الغاز الناقل هو الهيدروجين (H_2) (ير ليكيد الصف) في 1 مل / دقيقة.

الكلمات الدالة: الامتزاز، الأيزوثرم، $Cr(VI)$ ، النمذجة، الكتلة الحيوية الطحالب، المحفزات، الطين، النيكل، الإيثيلين، أوليغوميريز.