

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



**LAVALEF**

Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique

**Etude de l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse « *Streptomyces  
rimosus* » imprégnée par un tensioactif**

Ismahane MEZIANE et Halima Essadia SAHRAOUI

Sous la direction de : Mme .Yamina TCHOULAK      Maitre Assistante A  
M. Ammar SELATNIA      Professeur

Présenté et soutenu publiquement le (18/06/2019)

**Composition du Jury :**

Présidente	Mme .Faroudja MOHELLEBI,	Pr	ENP
Rapporteurs	Mme .Yamina TCHOULAK, M. Ammar SELATNIA,	MAA Pr	ENP ENP
Examinatrice	Mme Saliha HADDOUM,	MCB	ENP
Examinatrice	Mme Souad TOUAZI,	MCB	ENP



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



**LAVALEF**

Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique

**Etude de l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse « *Streptomyces  
rimosus* » imprégnée par un tensioactif**

Ismahane MEZIANE et Halima Essadia SAHRAOUI

Sous la direction de : Mme .Yamina TCHOULAK

Maitre Assistante A

M. Ammar SELATNIA

Professeur

Présenté et soutenu publiquement le (18/06/2019)

**Composition du Jury :**

Présidente	Mme .Faroudja MOHELLEBI,	Pr	ENP
Rapporteurs	Mme .Yamina TCHOULAK, M .Ammar SELATNIA,	MAA Pr	ENP ENP
Examinatrice	Mme .Saliha HADDOUM,	MCB	ENP
Examinatrice	Mme .TOUAZI,	MCB	ENP

**ENP 2019**

# ***Dédicaces***

*Je dédie ce modeste travail*

## ***Particulièrement à mes chers parents***

*Qui ont consacré leur existence à bâtir la mienne. Pour leur soutien, leur patience, leur tendresse, leur affection et tous leurs sacrifices qui m'ont permis d'être ce que je suis aujourd'hui, je leur suis très reconnaissante. J'espère qu'ils sont fiers de moi.*

## ***A mes sœurs Chahinez et Safinez***

*Les mots ne suffisent pas pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous je vous aime beaucoup.*

## ***A mon unique frère Abdou***

*Qui est souvent fier de moi, je te souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité.*

## ***A mon beau-frère Khireddine***

*Qui m'a toujours encouragée et guidée avec sa sagesse et ses précieux conseils.*

## ***A mon adorable neveu Amir***

*Qui a apporté le bonheur et la joie à ma vie.*

## ***A ma grande mère Mames***

*La source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a jamais cessé de m'encourager et de prier pour moi.*

## ***A la mémoire de mon grand-père Yahia***

*Que Dieu ait ton âme dans sa sainte miséricorde.*

## ***A toute ma famille***

*A ma chère tante, cousins et cousines. Merci pour votre affection et votre soutien.*

## ***A mon binôme Halima***

*Qui a accompli avec moi ce modeste travail dans la bonne ambiance.*

*A tous mes amis et toute personne que je chérie, Imene et Mahmoud.*

*Ismahane*

# *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail*

*À celle qui m'a donnée la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma très chère mère Dieu te garde pour toute la famille.*

*À la mémoire de mon père et mes grands-parents. Que Dieu ait leur âme dans leur sainte miséricorde*

*À mes chères sœurs Sara et Khadija modèles de rigueur, de force et de combativité, qui ont toujours répondu présentes et qui ont toujours veillé sur moi.*

*À mon fiancé Oussama qui n'a jamais cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Dieu te protège et t'offre la chance et le bonheur et te garde pour moi*

*À mon frère Mohammed et mes beaux-frères Bachir et Abdellatif.*

*À mes deux adorables nièces Maria et Maïssa et mon neveu Badis qui ont apporté la joie et gaieté à ma vie.*

*À ma famille BOUTALEB (cousines, oncles et tante), mes proches et à ceux qui me donnent de l'amour et de vivacité.*

*À ma deuxième famille BOUGHAZI et ma belle-mère en particulier que Dieu te garde et préserve ta santé*

*Sans oublier mon binôme Ismahane pour son soutien moral, sa patience et compréhension tout au long de ce projet*

*Toute personne qui a participé à mon PFE de près ou de loin,*

*Halima Essadia.*

# *Remerciements*

Tout d'abord, nous remercions Dieu tout puissant de nous avoir guidé sur le chemin du savoir, et de nous avoir donné la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Ce Projet de Fin d'Etudes a été réalisé au sein du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles du département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction du Pr A. Selatnia et de Mme Y. Tchoulak MA.

Nous remercions nos encadreurs : Mme Y. Tchoulak M A. et Pr. Selatnia pour la confiance qu'ils nous ont accordée, pour leur permanente disponibilité, pour leurs conseils qui ont été bien utiles, notamment pour la rédaction de ce mémoire.

Nous adressons également nos remerciements au Pre. F. Mohellebi pour l'honneur qu'elle nous a fait de présider ce jury, nous remercions aussi Dre. Haddoum et Dre. Touazi pour le temps qu'elles ont accordé à l'évaluation de ce travail.

Nous tenons aussi à remercier Mr M. Ould-Hamou, chef de Département Génie Minier, Melle A. Merchichi, responsable de laboratoire du Génie Minier ainsi Melle H. Benagroubala technicienne de ce département et les techniciens de ce département pour nous avoir permis de réaliser nos analyses par spectrophotométrie UV-visible au sein de leur laboratoire.

Nous remercions aussi l'ensemble du corps professoral et administratif de la spécialité Génie Chimique, qui ont assuré notre formation et nous ont encouragées durant nos années d'études au département.

Et surtout, un grand merci à nos parents, qui sans eux nous n'aurions pas pu atteindre ce stade, à nos proches, nos amis qui nous ont encouragées.

Dans l'impossibilité de citer tous les noms, nos sincères remerciements vont à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de notre projet de fin d'études.

**ملخص:** دراسة امتزاز الفوشسين على الكتلة الحيوية الميتة الستريبتومييس ريموزيس المشربة مع الفاعل بالسطح.

الأصبغ لها العديد من التطبيقات في الصناعة ومع ذلك، فإن وجود هذه في مياه الصرف الصحي يؤدي إلى تدهور البيئة الغرض من هذا العمل هو تنقية المياه المحملة بالصبغة باستخدام النفايات الصيدلانية الوفيرة وغير المكلفة الستريبتومييس ريموزيس المشربة مع الفاعل بالسطح كبديل عن المواد الماصة التقليدية لإزالة الصبغة (الفوشسين). من خلال دراسة تأثير العديد من العوامل، لا سيما التركيز الأولي للمحلول كمتزازات، مدة الاتصال، درجة الحرارة، وكذلك درجة الحموضة المتوسطة على أداء العملية. يتم الحصول على أفضل معدل إزالة (حوالي 97 %) باستخدام 2 غ/ل من الكتلة الحيوية لتركيز ملوث أولي قدره 20 مغ/ل. يُظهر نمذجة النتائج أن حركية الامتزاز تتبع نموذج الطلب الزائف وأن الأيسوترم يمكن وصفه بواسطة نموذج لونجموير. بالإضافة إلى ذلك، أثبتت الدراسة الحرارية أن هذه الظاهرة طاردة للحرارة وعفوية في ظل الظروف المعتدلة وأخيرا يظهر تقدير الطاقة التي تنطوي عليها أثناء الامتزاز أن العملية كيميائية بطبيعتها (كيميائي).

**الكلمات المفتاحية:** الإمتزاز؛ الأصبغ؛ الستريبتومييس ريموزيس؛ الفاعل بالسطح.

### **Abstract: Study of Fuchsin Adsorption on Dead Biomass *Streptomyces rimosus* impregnated with a surfactant**

Dyes have many applications in the industry. However, the presence of these in waste-water results in environmental degradation. The purpose of this work is to purify dye-laden waters by using an abundant and inexpensive pharmaceutical waste (*Streptomyces rimosus*) impregnated with a surfactant, as an alternative to conventional adsorbents to remove dye (Fuchsin).

The study of the adsorption of Fuchsin to dead biomass (*Streptomyces rimosus*) impregnated with a surfactant was carried out by studying the influence of several parameters including the initial concentration of the solution, the mass of the adsorbent, the contact time, the temperature, and the pH of the medium on the performance of the process. Best disposal rate (almost 97%) is obtained using 2 mg/L of biomass for an initial pollutant concentration of 20 mg/L. Modelling of the results shows that adsorption kinetics follow the pseudo-first order model and that the Langmuir model can describe isotherms. Moreover, the thermodynamic study established that the phenomenon is exothermic and spontaneous under the conditions considered and finally the estimate of the energy involved during adsorption shows that the process is of a chemical nature (chemisorption).

**Keywords:** adsorption, dyes, *Streptomyces rimosus*, adsorption isotherm, surfactant.

### **Résumé : Etude de l'adsorption de la Fuchsin sur la biomasse morte *Streptomyces rimosus* imprégnée par un tensioactif**

Les colorants ont de nombreuses applications dans l'industrie. Cependant la présence de ces derniers dans les eaux résiduaires a pour conséquence la détérioration de l'environnement.

Le but de ce travail consiste à la purification des eaux chargées en colorants en utilisant un déchet pharmaceutique abondant et non coûteux (*Streptomyces rimosus*) imprégnée par un tensioactif, comme alternative aux adsorbants conventionnels afin d'éliminer le colorant (Fuchsin).

L'étude de l'adsorption de la Fuchsin sur la biomasse morte (*Streptomyces rimosus*) imprégnée par un tensioactif a été effectuée en étudiant l'influence de plusieurs paramètres notamment la concentration initiale de la solution, la masse de l'adsorbant, le temps de contact, la température, ainsi que le pH du milieu sur la performance du procédé. Le meilleur taux d'élimination (près de 97%) est obtenu en utilisant 2 mg/L de la biomasse pour une concentration initiale du polluant de 20 mg/L. La modélisation des résultats montre que les cinétiques d'adsorption suivent le modèle de pseudo premier ordre et que les isothermes peuvent être décrites par le modèle de Langmuir. Par ailleurs, l'étude thermodynamique établie que le phénomène est exothermique et spontané dans les conditions considérées et enfin l'estimation de l'énergie mise en jeu au cours de l'adsorption montre que le processus est de nature chimique (chimisorption).

**Les mots clés :** adsorption, colorants, tensioactif, *Streptomyces rimosus*.

# Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

symboles

Abréviations

Introduction générale.....	16
Partie1 : Revue bibliographique.....	18
1 Colorants et problématique environnementale .....	20
1.1. Généralités sur la pollution .....	20
1.1.1. Définitions de la pollution.....	20
1.1.2. Types de pollution .....	20
1.1.3. Types de polluants .....	21
1.1.4. Classification des polluants .....	23
a) Les matières biodégradables.....	24
b) Les matières non biodégradables .....	24
1.2. Mesure de la teneur en matière organique d'une solution .....	25
1.2.1. Demande Chimique en Oxygène (DOC).....	25
1.2.2. Demande Biochimique en Oxygène (DBO).....	25
1.2.3. Les composés azotés .....	25
1.3. Législation sur l'environnement.....	26
1.4. Les colorants .....	26
1.4.1. Introduction .....	26
1.4.2. Définition des colorants .....	27
1.4.3. Nature des colorants.....	27
a) Groupements chromophores .....	27
b) Groupements auxochromes.....	28
1.4.4. Classifications des colorants.....	29
1.4.4.1. Classification selon la constitution chimique .....	29
a) Les colorants azoïques .....	29
b) Les colorants anthraquinoniques .....	29
c) Les colorants indigoïdes .....	30
d) Les colorants xanthène.....	30
e) Les phtalocyanines .....	30
f) Les colorants nitrés et nitrosés .....	31
g) Les colorants diphenylméthane et ces dérivés.....	31
1.4.4.2. Classification selon l'usage et la méthode d'application .....	31

## Table des matières

1.4.4.2.1. Les colorants solubles dans l'eau .....	32
a) Les colorants cationiques ou basiques .....	32
b) Les colorants anioniques ou acides .....	32
c) Les colorants directs .....	32
d) Les colorants réactifs .....	32
1.4.4.2.2. Les colorants insolubles dans l'eau .....	33
a) Les colorants de cuves .....	33
a) Les colorants d'oxydation .....	33
b) Les colorants pigmentaires .....	33
1.4.5. Application des colorants .....	33
1.4.6. Les colorants et leurs impacts environnementaux .....	34
1.4.6.1. Dangers potentiels et évidents .....	34
a) Eutrophisation.....	34
b) Sous-oxygénation .....	35
c) Couleur, turbidité, odeur .....	35
1.4.6.2. Dangers à long terme.....	35
a) Persistance .....	35
b) Bioaccumulation .....	35
c) Cancer .....	36
1.4.7. Procédés de traitement des colorants .....	37
1.4.7.1. Méthodes physiques .....	37
a) Adsorption.....	37
b) Filtration membranaire.....	37
c) Coagulation/floculation.....	37
1.4.7.2. Méthodes chimiques.....	38
1.4.7.3. Méthodes biologiques.....	38
2. Généralités sur la biosorption, biomasse « <i>streptomyces rimosus</i> » et les tensioactifs .....	41
2.1. La biosorption .....	41
2.1.1. Définition de la biosorption.....	41
2.1.2. Mécanisme de biosorption.....	41
2.1.3. Sources et provenances des biosorbants.....	41
2.1.4. Avantages de l'utilisation des biosorbants.....	42
2.1.5. Domaines d'application des biosorbants .....	42
2.2. La biomasse « <i>Streptomyces rimosus</i> » .....	42
2.2.1. Description de la biomasse« <i>Streptomyces rimosus</i> ».....	42
2.2.2. Origine de la biomasse .....	42
2.2.3. Structure chimique de la paroi cellulaire de la « <i>Streptomyces rimosus</i> » .....	43

## Table des matières

2.2.4.	Détermination des caractéristiques structurales.....	45
a)	Analyse par spectroscopie Infra Rouge (IR) de la surface des biomasses .....	45
b)	Analyse structurale par Spectrométrie de Fluorescence X.....	46
c)	Analyse par le microscope électronique à balayage .....	47
2.3.	Les tensioactifs .....	48
2.3.1.	Définition .....	48
2.3.2.	Classification des tensioactifs.....	49
a)	Les tensioactifs anioniques.....	49
b)	Les tensioactifs cationiques.....	49
c)	Les tensioactifs zwitterioniques.....	50
d)	Les tensioactifs non ioniques :.....	50
2.3.3.	Voies d'obtention des tensioactifs .....	51
2.3.3.4.	Tensio-actifs naturels .....	51
2.3.3.5.	Tensioactifs synthétiques.....	52
2.3.4.	Applications Des tensioactifs .....	53
3.	Généralités sur l'adsorption.....	56
3.1.	Définition.....	56
3.2.	Types d'adsorption .....	56
3.2.1.	L'adsorption physique.....	56
3.2.2.	L'adsorption chimique .....	56
3.3.	Méthodes d'adsorption .....	57
3.3.1.	Adsorption statique .....	57
3.3.2.	Adsorption dynamique.....	57
3.4.	Mécanismes d'adsorption .....	57
3.5.	Isothermes d'adsorption.....	58
3.5.1.	Classification d'isothermes d'adsorption .....	59
3.5.2.	Modélisation des isothermes d'adsorption .....	60
3.6.	Cinétique d'adsorption.....	61
3.6.1.	Modélisation des cinétiques d'adsorption .....	61
3.7.	Paramètres influençant l'adsorption .....	63
3.7.1.	Propriétés de l'adsorbat (Arthur et Adamson, 1997) .....	63
3.7.2.	Propriétés de l'adsorbant.....	63
3.7.3.	Caractéristiques du milieu .....	64
4.	Caractérisation de l'adsorbat et de l'adsorbant .....	67
4.1.	Généralités sur l'adsorbat (Fuchsine) .....	67
4.2.	Caractéristiques du tensioactif SDS.....	69

## Table des matières

4.2.1.	Définition .....	69
4.3.	Détermination des caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant .....	70
4.3.1.	Préparation de la biomasse « <i>Streptomyces rimosus</i> » utilisée .....	70
4.4.	Caractérisation physico-chimique de la biomasse traitée .....	71
4.4.1.	Détermination du pH de point de charge nulle (pHzpc) .....	71
4.4.2.	Détermination du taux d'humidité .....	72
4.4.3.	Détermination de la masse volumique apparente .....	72
4.4.4.	Détermination de la Porosité .....	73
4.4.5.	Détermination du pH.....	73
4.4.6.	Masse volumique réelle.....	73
4.4.7.	Surface spécifique par unité de masse des particules.....	74
4.5.	Description de la technique d'analyse .....	75
4.5.1.	Spectrophotométrie UV-visible .....	75
4.5.2.	Détermination de la courbe d'étalonnage.....	78
4.5.3.	Dispositif expérimental .....	78
5.	Adsorption de la Fuchsine sur une biomasse « <i>Streptomyces rimosus</i> » imprégnée par un tensio-actif .....	80
5.1.	Etablissement de la courbe d'étalonnage .....	80
5.2.	L'analyse du spectre Infrarouge : .....	81
5.2.1.	L'analyse du spectre infrarouge du tensioactif SDS : .....	81
5.2.2.	L'analyse du spectre infrarouge de la biomasse imprégnée par un tensioactif SDS :....	82
5.2.3.	L'analyse du spectre infrarouge du mélange (biomasse + tensioactif + colorant).....	82
5.3.	Etude de l'influence des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption .....	83
5.3.1.	Etude de l'influence de la concentration d'adsorbant .....	83
5.3.2.	Etude de l'influence de pH sur l'adsorption du colorant.....	84
5.3.3.	Détermination de la quantité adsorbée à l'équilibre .....	86
5.3.3.1.	Cas de la biomasse brute .....	86
5.3.3.2.	Cas de la biomasse traitée.....	87
5.3.4.	Étude de l'influence de la concentration initiale de l'adsorbat.....	89
5.3.5.	Etude de l'influence de la température.....	91
Conclusion.....		94

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1.1</b> : Principaux polluants et leurs effets .....	22
<b>Tableau 1.2</b> : Classification des composés de l'effluent suivant la taille de leur particule. ....	23
<b>Tableau 1.3</b> : Classification des composés de l'effluent suivant leur nature chimiques. ....	25
<b>Tableau 1.4</b> : Norme algérienne (décret N°06-141,2006) des rejets d'effluents textile. ....	26
<b>Tableau 1.5</b> : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante. ....	28
<b>Tableau 1.6</b> : Colorants azoïques révélés mutagènes et/ou carcinogènes. ....	36
<b>Tableau 1.7</b> : Comparaison de technologies physiques et chimiques, de dépollution des effluents textiles chargés de colorants synthétiques. ....	39
<b>Tableau 2.1</b> : Bande d'absorption infra-rouge et leurs groupements fonctionnels correspondants.....	46
<b>Tableau 3.1</b> : Principales différences entre les deux types d'adsorption physique et chimique. ....	57
<b>Tableau 4.1</b> : Les caractéristiques de la Fuchsine. ....	68
<b>Tableau 4.2</b> : Caractéristiques du tensioactif SDS. ....	69
<b>Tableau 4.3</b> : l'optimisation de la masse du tensioactif SDS .....	70
<b>Tableau 4.4</b> : Caractéristiques de la biomasse <i>Streptomyces rimosus</i> traitée .....	75
<b>Tableau 5.1</b> : Quantités adsorbées et efficacités à l'équilibre des deux biomasses. ....	88
<b>Tableau 5.2</b> : Paramètres cinétiques de l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse .....	89
<b>Tableau 5.3</b> : Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse traitée.....	91
<b>Tableau 5.4</b> : Influence de la température sur la quantité adsorbée et sur l'efficacité de la biomasse traitée.....	92
<b>Tableau 5.5</b> : Propriétés thermodynamiques de l'adsorption de la Fuchsine sur la.....	93

## Liste des figures

<b>Figure 1.1</b> : Structure d'un colorant azoïque .....	29
<b>Figure 1.2</b> : Structure d'anthraquinone .....	29
<b>Figure 1.3</b> : Structure du carmin d'indigo. ....	30
<b>Figure 1.4</b> : Structure du xanthène. ....	30
<b>Figure 1.5</b> : Structure de la phtalocyanine .....	30
<b>Figure 1.6</b> : Structure de colorant Nitrosé. ....	31
<b>Figure 1.7</b> : Aspects visuels de l'eutrophisation .....	34
<b>Figure 2.1</b> : Observation en microscopie optique de la « <i>Streptomyces rimosus</i> ». ....	43
<b>Figure 2.2</b> : Enveloppe des bactéries Gram-positives. ....	43
<b>Figure 2.3</b> : Architecture du peptidoglycane.....	44
<b>Figure 2.4</b> : Structure chimique de l'acide teichoïque. ....	44
<b>Figure 2.5</b> : Spectre Infrarouge de la biomasse brute « <i>Streptomyces rimosus</i> ». ....	45
<b>Figure 2.6</b> : Histogramme de l'analyse de la biomasse « <i>Streptomyces rimosus</i> » par spectrométrie fluorescence X.....	47
<b>Figure 2.7</b> : La biomasse brute observée par le microscope électronique à balayage.....	47
<b>Figure 2.8</b> : Représentation schématique d'un tensioactif conventionnel. ....	48
<b>Figure 2.9</b> : Structures possibles de tensioactifs .....	48
<b>Figure 2.10</b> : Exemples de tensioactifs anioniques .....	49
<b>Figure 2.11</b> : Exemples de tensioactifs cationiques. ....	49
<b>Figure 2.12</b> : Exemples de tensioactifs zwitterioniques. ....	50
<b>Figure 2.13</b> : Tensioactif non ioniques. ....	50
<b>Figure 2.14</b> : Représentation schématique des types de tensioactifs.....	51
<b>Figure 3.1</b> : Schéma représentatif du mécanisme d'adsorption .....	58
<b>Figure 3.2</b> : Types d'isothermes .....	59
<b>Figure 4.1</b> : La fleur de fuchsia. ....	67
<b>Figure 4.2</b> : La coloration de gram. ....	67
<b>Figure 4.3</b> : Le pH de charge nulle de la biomasse traitée mise en contact avec la Fuchsine ( $C_0 = 20$ mg/L et $C_b=2$ g/L). ....	71
<b>Figure 4.4</b> : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau.....	76
<b>Figure 4.5</b> : Schéma de principe de la loi de Beer-Lambert. ....	77
<b>Figure 5.1</b> : Courbe d'étalonnage de la Fuchsine.....	80
<b>Figure 5.2</b> : Spectre infrarouge du tensioactif SDS (Gao.X et Chorover.J, 2010).....	81
<b>Figure 5.3</b> : Spectre infrarouge de la biomasse " <i>streptomyces rimosus</i> " imprégnée par le tensioactif SDS.....	82
<b>Figure 5.4</b> : Spectre infrarouge de la biomasse traitée et le colorant .....	82
<b>Figure 5.5</b> : Influence de la concentration d'adsorbant sur l'adsorption de la Fuchsine ( $C_0 = 20$ mg /L ; $V= 50$ mL ; $pH =6,57$ ; $T=19^\circ C$ ).....	84
<b>Figure 5.6</b> : Influence du pH du milieu sur l'adsorption de la Fuchsine ( $C_b=2$ g/L ; $C_0 = 20$ mg/L ; $V=50$ mL ; $T=20^\circ C$ ; $w=300$ tr/min).....	85
<b>Figure 5.7</b> : Cinétique d'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse brute ( $C_b=2$ g/L et $C_b=4$ g/L ; $C_0=20$ mg/L ; $V=50$ mL ; $T=21^\circ C$ ; $pH=5$ ; $w=300$ tr/m).....	86
<b>Figure 5.8</b> : Cinétique d'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse traitée ( $C_b=2$ g/L ; $C_0=20$ mg/L ; $V=50$ mL ; $T=21^\circ C$ ; $pH=5$ ; $w=300$ tr/m).....	87

## Liste des figures

<b>Figure 5.9</b> : Modélisation de la cinétique d'adsorption la Fuchsine sur la « Streptomyces rimosus » traitée ( $C_0=20$ mg/L ; $C_b=2$ g/L ; $V=50$ mL ; $T=19^\circ\text{C}$ ; $w=300$ tr/min).....	88
<b>Figure 5.10</b> : Isotherme d'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse traitée ( $C_b=2$ g/L ; $V=50$ mL ; $\text{pH}=5$ ; $w=300$ tr/min).....	90
<b>Figure 5.11</b> : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse ( $C_b=2$ g/L ; temps de contact = 60min ; $T=20^\circ\text{C}$ ; $w=300$ tr/min). ....	90
<b>Figure 5.12</b> : Influence de la température sur l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse traitée ( $C_b=2$ g/L ; $C_0=20$ mg/L ; $w = 360$ tr/min). ....	93

## Symboles

Symbole	Signification	Unité
A	Surface spécifique par unité de masse des particules	m <sup>2</sup> /g
C <sub>b</sub>	Concentration de l'adsorbant	mg/L
C <sub>e</sub>	Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre	mg/L
C <sub>t</sub>	Concentration du soluté en solution au temps t	mg/L
C <sub>0</sub>	Concentration initiale du soluté	mg/L
d <sub>p</sub>	Diamètre de la particule	µm
E(%)	Efficacité	%
I <sub>0</sub>	Intensité du faisceau incident	cd
I	Intensité du faisceau transmis	cd
H	Taux d'humidité	%
K <sub>1</sub>	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier-ordre	min <sup>-1</sup>
K <sub>2</sub>	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo second-ordre	g/mg/min
K <sub>d</sub>	Constante de distribution d'adsorption	L/g
K <sub>L</sub>	Constante de LANGMUIR	L/mg
K <sub>F</sub>	Constante de FREUNDLICH	(mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup>
K <sub>T</sub>	Constante de l'isotherme de TEMKIN	L/mole
n	Constante caractéristique de l'adsorbant	--
M <sub>0</sub>	Masse d'adsorbant avant séchage	mg
M <sub>1</sub>	Masse d'adsorbant après séchage	mg
M <sub>E</sub>	Masse du méthanol versé	mg
q <sub>e</sub>	Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre	mg/g
q <sub>e,cal</sub>	Quantité adsorbée à l'équilibre calculée	mg/g
q <sub>e,exp</sub>	Quantité adsorbée à l'équilibre expérimentale	mg/g
q <sub>max</sub>	Quantité adsorbée maximale	mg/g
q <sub>max,exp</sub>	Quantité d'adsorption maximale expérimentale	mg/g
q <sub>max,cal</sub>	Quantité d'adsorption maximale calculée	mg/g
q <sub>t</sub>	Quantité de soluté adsorbée à un instant t	mg/g
R	Constante des gaz parfaits	J/mole/K
S	Surface spécifique par unité de volume de la solution	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
T	Température	K
t	Temps	min
TA	Tensioactif	--
V	Volume de la solution	mL
V <sub>poreux</sub>	Volume des pores de la biomasse	mL
V <sub>T</sub>	Volume total de la biomasse	mL
w	Vitesse d'agitation	tr/min
ΔG°	Variation d'enthalpie libre standard	J/mole
ΔH°	Variation d'enthalpie standard	J/mole
ΔQ	Quantité de chaleur dégagée	J/mole
ΔS°	Variation d'entropie standard	J/mole/K
ρ <sub>app</sub>	Masse volumique apparente	g/cm <sup>3</sup>
ρ <sub>r</sub>	Masse volumique réelle	g/cm <sup>3</sup>
ρ <sub>M</sub>	Masse volumique du méthanol	g/cm <sup>3</sup>
ε	Porosité	%
V <sub>0</sub>	Volume du pycnomètre	mL
λ <sub>max</sub>	Longueur d'onde maximale	nm
l	Longueur du trajet optique	cm

## Abréviations

<b>Abréviations</b>	<b>Significations</b>
Cal	Calculé
IR	Infrarouge
IUPAC	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
MEB	Microscope Electronique à Balayage
pH <sub>zpc</sub>	pH au point de charge nulle
UV	Ultra-Violet
Exp	Expérimental
MES	Matière En Suspension
DBO <sub>5</sub>	Demande Biochimique en Oxygène au bout de 5 jours
DBO <sub>21</sub>	Demande Biochimique en Oxygène au bout de 21 jours
DCO	Demande chimique en Oxygène
DCOS	Demande chimique en Oxygène soluble
DCOP	Demande chimique en Oxygène particulaire
PPM	Partie Par Million 10 <sup>-6</sup>
RFEA	Réseaux Francophone sur l'Eau et l'Assainissement
RNB	Réseau National de Bassin

# Introduction générale

## Introduction générale

La question de l'eau, problématique récurrente, est l'une des plus stratégiques de notre temps et des plus difficiles parce qu'elle est associée à la vie et qu'elle n'est pas le produit de l'homme. De ce fait, la pollution des eaux, accidentelle ou volontaire, devient un fléau universel qui entraîne la dégradation de l'environnement, la diminution de la qualité de l'eau et constitue une menace pour la santé publique. Elle suscite actuellement un intérêt majeur partout dans le monde de la part de divers opérateurs (fournisseurs, scientifiques, législateurs, associations,...).

Qu'elle soit douce, salée, de pluie, souterraine ou superficielle, l'eau peut être souillée par des matières qui peuvent la rendre nocive. Polluée, elle est à l'origine de différentes maladies et peut altérer gravement la santé et le bien-être des êtres vivants.

Cette pollution est due au rejet de certains composés chimiques dangereux peu ou non-biodégradables (hydrocarbures, composés phénoliques, métaux lourds, colorants, insecticides...) par différentes industries : chimiques, textiles, tannerie, agroalimentaires, pharmaceutiques, etc. L'impact de ces effluents d'origine industrielle sur la faune et la flore est très néfaste. Une sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public, accompagnée d'une sévère réglementation en rapport avec les rejets, contribueraient à lutter contre cette dérive et permettraient ainsi de sauvegarder ce qui peut encore l'être.

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution de l'eau sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, nous citons les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ion, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption.

Notre travail s'inscrit dans une optique de valorisation d'un déchet de l'industrie pharmaceutique « *Streptomyces rimosus* », par son utilisation dans le traitement d'eaux chargées en colorants.

La démarche scientifique adoptée consiste à mener des expériences d'adsorption en système batch.

Ce travail est structuré comme suit :

- Une première partie qui consiste en une revue bibliographique qui traite les points suivants :
  - les généralités sur les colorants et leur toxicité ainsi que les techniques appliquées pour la dépollution de ces polluants émergents,
  - les aspects théoriques de l'adsorption,
  - les généralités sur la biomasse morte *Streptomyces rimosus*, son origine et son traitement par un tensioactif.
- Une deuxième partie expérimentale qui traite de :
  - La caractérisation du colorant et du tensioactif,
  - L'imprégnation de la biomasse utilisée par un tensioactif,

## Introduction générale

- L'étude de l'influence de plusieurs paramètres physico-chimiques (la concentration de l'adsorbant, le pH du milieu réactionnel, le temps de contact, la concentration initiale de l'adsorbat et la température) sur la capacité sorptionnelle de la biomasse traitée.

Et enfin, une conclusion qui permet de dégager l'ensemble des résultats de ce travail.

L'objectif de ce travail est de :

- Valoriser un déchet pharmaceutique la *Streptomyces rimosus* qui n'a jamais été exploitée industriellement.

- Purifier des eaux chargées en colorants en utilisant un déchet abondant et non coûteux.

- Faciliter le mode de traitement des eaux polluées en utilisant une méthode simple et pas coûteuse.

- Améliorer la qualité et le rendement du traitement des eaux de rejet en améliorant les propriétés sorptionnelles du support.

- Sauvegarder l'environnement des effets néfastes des polluants.

Partie 1 :  
Revue  
bibliographique

# **Chapitre 1**

## **Colorants et problématique environnementale**

# 1 Colorants et problématique environnementale

## 1.1. Généralités sur la pollution

### 1.1.1. Définition de la pollution

La pollution se définit comme l'introduction dans un milieu naturel de substances étrangères conduisant à son altération. Les effets néfastes peuvent avoir lieu à tous les niveaux (sanitaire, écologique et économique). La plupart des effluents pollués sont des mélanges très complexes dont la composition varie suivant leur provenance industrielle, agricole ou urbaine. L'évaluation de la pollution est donc basée sur des classifications selon les propriétés globales de l'effluent.

### 1.1.2. Types de pollution

#### a) La pollution chimique :

C'est une pollution due au déversement de substances chimiques telles que les hydrocarbures, les détergents, les biocides, les pesticides (DDT, Lindane,...), les métaux lourds (Pb, Cd, Hg...) (GIS, 1996).

#### b) La pollution physique :

On parle de pollution physique lorsque le milieu marin est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Il peut s'agir d'un rejet d'eau douce qui fera baisser la salinité d'un lieu (par une centrale hydroélectrique), d'un rejet d'eau réchauffée ou refroidie (par une centrale électrique ou une usine de regazéification de gaz liquide), d'un rejet liquide ou solide de substances modifiant la turbidité du milieu (boue, limon, macro-déchets...), d'une source de radioactivité (GIS, 1996 ; Gravez et Bernard, 2006).

Cependant, le rejet de chaleur dans l'environnement constitue de nos jours une forme de pollution physique du milieu naturel capable de provoquer de vrais bouleversements, car d'un point de vue écologique, il existe un paramètre incontournable qui est la température du milieu. Or, dans certains pays industrialisés, l'augmentation de température en aval des centrales électriques peut atteindre 7 à 8°C, ce qui engendre une modification totale des communautés aquatiques et de leurs modes de fonctionnement (Vincent, 2006).

#### c) La pollution biologique :

Il peut s'agir de pollution par des micro-organismes (bactéries, virus, champignons) provenant des égouts qui peuvent proliférer à leur arrivée dans le milieu marin, même s'il est vrai qu'il s'agit d'un milieu qui ne favorise pas la vie de la plupart des agents pathogènes (Gravez et Bernard, 2006).

## Chapitre 1 : Colorants et problématique environnementale

Cette pollution peut résulter du rejet dans les eaux continentales ou littorales d'une grande variété de substances organiques fermentescibles d'origines diverses (effluents urbains, matières fécales, industries, élevages,...) et se traduit par une forte contamination bactériologique. Elle soulève, dans bien des cas, de redoutables problèmes d'hygiène publique: qualité des eaux potables, salubrité des plages, qui ne sont pas limités aux seuls pays du tiers monde. Cette extension incessante de la pollution microbiologique des eaux continentales et littorales a pour conséquence une recrudescence d'affections pathogènes (colibacilles, hépatites, virus entériques,...) (Vincent, 2006).

### 1.1.3. Types de polluants

Un polluant est tout agent physique, chimique ou biologique dans un hydrosystème, qui y provoque, par sa concentration dans l'eau, des perturbations préjudiciables au bon équilibre de l'écosystème et en réduit les possibilités d'usages de l'eau. Le comportement dans l'environnement d'une substance est difficile à appréhender car il dépend de ses propriétés et de la nature du milieu dans lequel elle se trouve. Par exemple, sa capacité à se retrouver dans l'atmosphère dépend à la fois de son degré de volatilité et de sa solubilité dans l'eau (RNB, 1999).

Selon Mouchel et Thevenot (Mouchel et Thevenot, 2003) on distingue :

#### a) Les macropolluants

Ce sont des molécules naturelles qui se trouvent dans l'environnement à des concentrations différentes de celles habituellement observées, ce qui entraîne une augmentation de la cinétique des réactions biochimiques.

#### b) Les micropolluants

C'est un produit actif minéral ou organique susceptible d'avoir une action toxique à des concentrations infimes (de l'ordre du  $\mu\text{g/L}$ ). Ils sont susceptibles de contaminer les différents compartiments eau/air/sol puisqu'ils sont directement introduits au sein même de l'écosystème.

Les mécanismes de transfert de ces polluants, depuis leur émission et les zones de traitement jusqu'aux sols, aux eaux de surface et aux eaux souterraines, font intervenir leur cycle de vie couplé au cycle de l'eau.

Par leurs propriétés intrinsèques, les micropolluants sont dangereux. L'intensité et la durée de leur présence dans les eaux (facteurs d'exposition) conditionnent le risque pour les milieux aquatiques et les écosystèmes, ainsi que pour la santé humaine (RNB, 1999).

Les différents polluants circulants dans le milieu marin ont des effets néfastes pour les organismes marins et par conséquent sur la santé humaine. Les effets de ces polluants sont résumés dans le tableau 1.1

## Chapitre 1 : Colorants et problématique environnementale

**Tableau 1.1 Principaux polluants et leurs effets (RFEA, 1990)**

<b>Nature</b>	<b>Paramètres</b>	<b>Effets</b>	<b>Origine</b>
<b>Mécanique</b>	Matière en suspension (MES)	-colmatage du lit de la rivière, des zones de reproduction des poissons.	-Erosion des sols (orages) -Travaux en rivière vidanges de retenues.
<b>Organique</b>	-Oxygène dissous (O <sub>2</sub> dissous) -Demande biochimique en oxygène (DBO <sub>5</sub> ) -Demande chimique en oxygène (DCO)	-Diminution de la photosynthèse. -Consommation d'oxygène dissous au détriment des poissons.	-Rejets domestiques et industriels. -Elevages intensifs.
<b>Thermique</b>	Température	-Diminution de l'oxygène dissous -Perturbe les poissons	Eau de refroidissement des usines.
<b>Azote</b>	-Azote organique -Ammoniaque NH <sub>4</sub> -Nitrites NO <sub>2</sub> -Nitrates NO <sub>3</sub>	-Perturbe la production d'eau potable. -Toxique pour les poissons. -Contribue à l'eutrophisation.	-Rejets domestiques et industriels. -Elevages intensifs. -Excès d'engrais, -rejets domestiques.
<b>Phosphore</b>	Phosphore total Phosphates PO <sub>4</sub>	-Augmente les risques d'eutrophisation= asphyxie de la rivière par prolifération d'algues.	-Rejets domestiques essentiellement. -Elevages et excès d'engrais.
<b>Toxiques et micropolluants</b>	- Cyanures -Métaux lourds : Cd, Hg, Cr, Pb, métaux toxiques -Solvant et divers : phénols, fluor, solvants chlorés	-inhibiteur de la vie aquatique. -Compromettent la fabrication d'eau potable si normes réglementaires dépassées.	1) Rejets d'industries : - Traiteurs de surfaces - Utilisateur de solvants divers.  2) Rejets provenant du traitement des cultures.

# Chapitre 1 : Colorants et problématique environnementale

## 1.1.4. Classification des polluants

La classification la plus immédiate des polluants est de les répertorier en fonction de leur taille (Tableau 1.2)

**Tableau 1.2 : Classification des composés de l'effluent suivant la taille de leur particule (Sperandio, 1998).**

<b>Classification</b>	<b>Diamètre des particules (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Caractéristique</b>	<b>Exemple de composé</b>	<b>Exemples d'entreprises</b>
<b>Soluble</b>	<0.08		Carbohydrates simples, acides aminés, acides Gras volatils, protéines, polysaccharides (amidon, cellulose),....	
<b>Colloïdale</b>	0.08-1	Limite entre phase solide et soluble	Graisses, bactéries libres, débris cellulaires,...	
<b>Supra colloïdale</b>	1-100	Matière fines en suspension visible à l'œil nu, contribue à la turbidité de l'eau	Fibres cellulosiques, agrégats lipidiques, flocs bactériens, macroprotéines	Entreprise nationale des peintures ENAP
<b>Particule</b>	>100	Composés grossiers	Fibres cellulosiques, agrégats lipides, flocs bactériens.	AGENOR

## Chapitre 1 : Colorants et problématique environnementale

Une autre classification très importante est fondée sur la capacité des polluants à être dégradés. On distingue deux classes principales

### a) Les matières biodégradables

Elles sont dégradées par les micro-organismes, et peuvent être structurées en deux groupes :

- ❖ **Matières rapidement biodégradables** : composées de substances solubles, elles sont directement assimilées par les bactéries ;
- ❖ **Matières lentement biodégradables** : composées de substrats particuliers formés par un mélange de substances organiques solides, colloïdales et solubles. Ces matières sont soumises à certains processus intermédiaires avant d'être assimilées par les populations bactériennes

### b) Les matières non biodégradables

Ces substances inertes ne subissent aucun phénomène biologique de transformation. Elles peuvent être de nature aussi variée que des métaux lourds ou des composés issus de la mortalité des micro-organismes par exemple.

Les polluants nécessitant un traitement biologique sont d'une part les matières carbonées ou organiques biodégradables qui constituent de loin la première cause de pollution des ressources en eau et, d'autre part, les matières azotées qui sont principalement présentes dans les eaux usées urbaines ou industrielles de type agro-alimentaire. Leurs conséquences sur le milieu naturel sont :

- ❖ Pour les matières carbonées ou organiques (qui ont la particularité commune de posséder au moins un atome de carbone), d'être polluantes lorsque leur quantité dépasse la capacité d'auto épuration naturelle du milieu récepteur. En effet, la dégradation de ces substances (oxydation par des micro-organismes) provoque une consommation d'oxygène au détriment des organismes aquatiques. Nous noterons également l'existence de matières inorganiques carbonées pouvant être dégradées ;
- ❖ Pour les matières azotées qui sont des éléments nutritifs, d'entraîner la prolifération d'algues et de végétaux aquatiques, ce qui génère le phénomène d'eutrophisation. La présence de phosphates et des nitrates dans l'eau accélère ce phénomène.

La structure chimique des polluants permet de distinguer les matières organiques des matières inorganiques selon le Tableau 1.3

# Chapitre 1 : Colorants et problématique environnementale

**Tableau 1.3 : Classification des composés de l'effluent suivant leur nature chimiques (Bassompierre, 2007).**

Classification	Caractérisation	Exemple des composés
<b>Matière organique</b>	Possède au moins un atome de carbone non lié à un atome d'hydrogène	Hydrate de carbone, protéine, matière grasse huiles, pesticides, phénols, azote organiques....
<b>Matière inorganique ou minérale</b>	Ne contient pas de carbone	Métaux lourds, azote ammoniacal, nitrate et nitrites, phosphates, sulfates, chlorures, carbonates....

## 1.2. Mesure de la teneur en matière organique d'une solution

### 1.2.1. Demande Chimique en Oxygène (DCO)

Cette mesure permet la quantification de l'ensemble des composés organiques, présents sous forme solide, colloïdale ou dissoute ainsi que celle des minéraux oxydables. Lorsque l'ensemble des composés est pris en considération, on parle de DCO totale (DCOT) et lorsque seuls les composés solubles sont analysés, il s'agit de la DCO soluble (DCOS). La différence entre ces deux mesures constitue la DCO particulière (DCOP).

### 1.2.2. Demande Biochimique en Oxygène (DBO)

La DBO permet de quantifier la matière organique, dissoute ou particulière, pouvant être consommée par la biomasse dans un échantillon. Le résultat sera obtenu au bout d'une durée de 5 (DBO5) ou 21 jours (DBO21).

### 1.2.3. Les composés azotés

L'azote est présent dans les effluents sous différentes formes : azote organique (Norg) ou ammoniacale (ammoniac  $\text{NH}_3$ , ion ammonium), nitrates, nitrites. Plusieurs analyses sont possibles :

- Azote total : représente la somme de tous ces composés.
- Azote kjeldahl (NTK) : généralement utilisé sur les sites urbains et industriels, cette mesure représente l'azote organique et l'azote ammoniacal.
-

# Chapitre 1 : Colorants et problématique environnementale

## 1.3. Législation sur l'environnement

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation (décret n° 06-141 du 19 avril 2006) sur les rejets d'effluents dans le milieu hydrique. Le tableau 1.4 précise les limites réglementaires de ces rejets. Certaines substances à risques ont été réglementées par le législateur européen, et parfois par les législateurs nationaux, afin d'imposer aux professionnels des obligations visant à protéger le consommateur.

**Tableau 1.4 : Norme algérienne (décret N°06-141,2006) des rejets d'effluents textile.**

Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérances aux valeurs limites installations
Température (°C)	(°C)	30	35
pH	-	6.5-8.5	6-9
DBO <sub>5</sub>	(mg/L)	150	200
DCO	(mg/L)	250	300
Matière décantable	(mg/L)	0.4	0.5
Matière non dissoute	(mg/L)	30	40
Oxydabilité	(mg/L)	100	120
Permanganate	(mg/L)	20	25

## 1.4. Les colorants

### 1.4.1. Introduction

Les découvertes archéologiques ont montré que l'art de la teinture et par conséquent la connaissance des colorants remonte aux périodes les plus reculées de la préhistoire (Zollinger, 2003).

La longue histoire des matières colorantes a connu deux périodes. Pendant la première, période les colorants utilisés étaient uniquement des colorants naturels empruntés aux trois règnes : Végétal, animal et minéral. Ils étaient, peu nombreux : une trentaine environ dont les

## Chapitre 1 : Colorants et problématique environnementale

Noms des plus importants sont :

- L'indigo pour les bleus,
- La garance, l'orseille, la cochenille, le kermès pour les rouges, violets, bruns,
- La gaude, le safran, les grains de Perse ou d'Avignon pour les jaunes,
- Le campêche pour les noirs.

L'année 1856 sépare les deux grandes périodes de l'histoire des colorants est celle qui vit naître, en Grande-Bretagne, le premier colorant de Synthèse : La Mauvéine, découvert par William Henry Perkin (Zollinger, 2003 ; Hunguer, 2003).

Peu après ce fut en France, la découverte de la Fuchsine en 1858. Dès lors les synthèses se succédèrent rapidement.

Les colorants synthétiques furent tout d'abord baptisés de noms de plantes (amarante, Fuchsine, garance, etc.), puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Les colorants furent ensuite désignés selon leur constitution chimique (Bleu de méthylène, Violet de méthyle, Vert naphthalène, etc.).

Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées pour les différentes classes de colorants en fonction de leur procédé d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code le caractérisant (Donze, 1988).

### 1.4.2. Définition des colorants

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires (John Wiley et Sons, 1975)

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380-750nm). (Witt, 1876)

### 1.4.3. Nature des colorants

La couleur est intimement liée à la structure et à la composition des molécules du colorant. C'est ainsi qu'en 1978 le chimiste Witt avait remarqué que les colorants comportaient dans leurs molécules des groupements dits « chromophores », la molécule qui les contient devient chromogène (Flandrin-Bletty, 1991).

Selon Witt, ces groupements apportaient la couleur, mais pour l'intensifier et pour que le produit ait des propriétés tinctoriales, il fallait encore que la molécule chromogène comporte d'autres groupements dits « auxochromes » (Mioque et al., 1990 ; Flandrin-Bletty, 1991).

#### a) Groupements chromophores

Ce sont des groupements fonctionnels insaturés ayant des électrons mobiles (électrons  $\pi$  et/ ou des doublets libres) qui sont à l'origine de l'absorption des radiations lumineuses vers les grandes longueurs d'ondes, c'est-à-dire vers le domaine du spectre visible. Un seul chromophore est insuffisant pour faire apparaître la coloration mais il doit être conjugué avec

## Chapitre 1 : Colorants et problématique environnementale

d'autres groupements chromophores pour que la molécule soit colorée (Guillemonat et Traynard, 1970 ; Perrin et Scharff, 1999).

### b) Groupements auxochromes

Ce sont en général des groupements donneurs d'électrons qui interfèrent avec le système conjugué. Ils renforcent les effets des groupements chromophores dans le sens de la coloration. Ils favorisent la délocalisation électronique ce qui favorise l'apparition de la couleur (Guillemonat et Traynard, 1970). Ces groupes peuvent être :

- Forts : c'est le cas des groupes « amino » et « hydroxyde » qui développent fortement les couleurs.
- Faibles : c'est le cas des groupes « sulfoniques » (-SO<sub>3</sub>H) et « carboxyliques » (-COOH) qui n'interviennent pas dans la coloration du composé mais le solubilise (Mioque et al., 1990 ; Dos Santos et al., 2007).

Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau 1.5 (Guivarch, 2004).

**Tableau 1.5 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante (Guivarch, 2004).**

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

# Chapitre 1 : Colorants et problématique environnemental

## 1.4.4. Classifications des colorants

La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, etc.) ou selon le domaine d'application (tinctoriale).

### 1.4.4.1. Classification selon la constitution chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

#### a) Les colorants azoïques

Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes (Bauer et al., 2001) que sur le plan de la multiplicité des structures étudiées. Ils sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo. Les colorants azoïques sont surtout utilisés pour les couleurs : Jaune, orange et rouge (Christie, 2001). Ils sont utilisés également comme indicateurs colorés et présente un impact dangereux sur l'environnement et sur la santé humaine puisqu'ils sont stables et résistants à la biodégradation (Pagga et Brown, 1986)

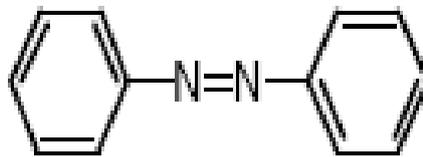


Figure 1.1 : Structure d'un colorant azoïque

#### b) Les colorants anthraquinoniques

Ils constituent la deuxième classe la plus importante des colorants textiles après les colorants azoïque (Baughman et Weber, 1994). Ils représentent 20 à 25% du marché des colorants textiles (Crepuy, 2004). Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines. Ils sont communément utilisés pour les couleurs : Violet, bleu et gris (Christie, 2001 ; Fontenot, 2003).

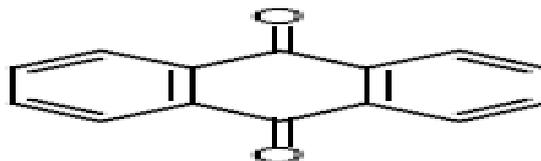


Figure 1.2 : Structure d'anthraquinone

## Chapitre 1 : Colorants et problématique environnemental

### c) Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

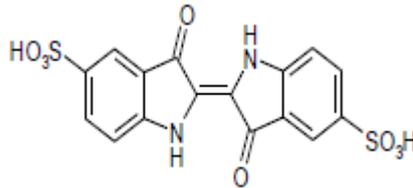


Figure 1.3 : Structure du carmin d'indigo.

### d) Les colorants xanthène

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.

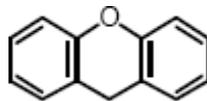


Figure 1.4 : Structure du xanthène.

### e) Les phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

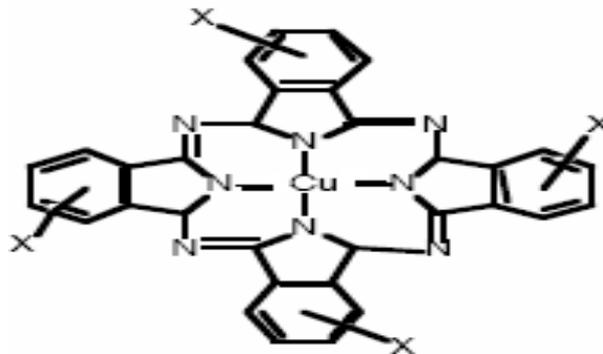


Figure 1.5 : Structure de la phtalocyanine

# Chapitre 1 : Colorants et problématique environnemental

## f) Les colorants nitrés et nitrosés

Ils forment une classe de colorant très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire.

Les colorants nitrosés doivent leur nom à la présence dans leurs molécule d'un ou plusieurs groupes nitroso (-NO), par contre les colorants nitrés sont caractérisés par la présence d'un ou plusieurs groupes nitro (-NO<sub>2</sub>) (Myebeck, 1963).

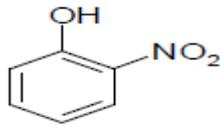


Figure 1.6: Structure de colorant Nitrosé.

## g) Les colorants diphenylméthane et ses dérivés

Ils constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importante que les colorants azoïques ou anthraquinoniques. Le diphenylméthane et ses homologues constituent les carbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes tels que la Fuchsine, le vert de malachite, cristal violet, etc.

### 1.4.4.2. Classification selon l'usage et la méthode d'application

Appelé aussi classification tinctoriale, elle permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant et donc ses domaines d'utilisations et ses propriétés. Ainsi il est renseigné sur sa solubilité, son affinité pour tel fibres ou matériaux, la nature de sa fixation, etc. La confidentialité de la composition chimique peut être préservée.

Elle comprend trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application,
- La couleur,
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au Colleur Index

Le Disperse Blue106, par exemple, est un colorant de couleur bleue, de la classe d'application Disperse, inséré en 106<sup>ème</sup> position parmi les colorants bleus disperses.

les colorants peuvent se ranger en deux grandes catégories : solubles dans l'eau et insolubles dans l'eau (Perrin et Scharff, 1999 ; Kacha et al., 1997).

# Chapitre 1 : Colorants et problématique environnemental

## 1.4.4.2.1. Les colorants solubles dans l'eau

Ils sont généralement utilisés dans leur exclusivité pour la teinture et l'impression des fibres textiles. Ils comprennent :

### a) Les colorants cationiques ou basiques

Ce sont des sels d'amines organiques (chlorhydrates, nitrates, oxalates, sulfates, etc) (Wahl, 1957), ce qui leur confèrent une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres (Guivarch, 2004). Ces colorants sont presque exclusivement utilisés pour teindre de la laine et de la soie en milieu légèrement neutre ou basique, et du coton (Myebeck, 1963).

### b) Les colorants anioniques ou acides

Ce sont des ou des carboxylates alcalins, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide.

L'affinité (colorant-fibre) est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.

Ils sont aussi utilisés dans une certaine mesure pour le papier, le cuir, l'impression à jet d'encre et la cosmétique (Hunguer, 2003).

### c) Les colorants directs

Appelés également colorants substantifs. Ils contiennent toujours des groupes de solubilisation (principalement des groupes acides sulfoniques, mais également des groupes hydroxyles) qui sont ionisés en solution aqueuse. Ils teignent les fibres cellulosiques et plus particulièrement le coton en bain neutre ou alcalin, en présence de sels neutres (chlorures ou sulfates de sodium) (Wahl, 1957).

Ces colorants se caractérisent par de longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose, les molécules de colorant étant maintenues en place par des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogène.

### d) Les colorants réactifs

Ces colorants représentent environ 13% du marché mondial et 20% des colorants utilisés sur la cellulose (Pilliere et al., 2001). Ils ont la particularité de posséder des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons covalentes avec les groupements hydroxyles de la molécule cellulosique (Laing et al., 1991). Ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanique (Guivarch, 2004; Kacha et al., 1997). Solubles dans l'eau, ils sont utilisés principalement pour la teinture de fibres cellulosiques telles que : Le coton et la viscose, mais également ils sont employés de plus en plus pour la teinture de la laine et le polyamide.

# Chapitre 1 : Colorants et problématique environnemental

## 1.4.4.2.2. Les colorants insolubles dans l'eau

### a) Les colorants de cuves

De constitution chimique différente (ils peuvent être dérivés de l'indigo ou de l'antraquinone (Hunguer, 2003 ; CAR/PP 2002). Ils sont solubles en milieu réducteur. Ils se transforment par réduction en milieu alcalin en leuco-dérivés incolores ou blancs et solubles dans l'eau.

On les appelle ainsi car, en terme de métier, la solution réductrice est appelée cuve. Le textile à teindre est plongé dans cette solution puis oxydé à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre.

### a) Les colorants d'oxydation

Les bases d'oxydation sont des amines aromatiques qui sont oxydés sur la fibre pour produire des composés intensément colorés. Actuellement, seule un membre de cette série ; Le noir d'aniline est encore utilisé (Giles, 1974). La coloration est assurée en trempant le tissu dans une solution contenant l'aniline, un acide minéral et un agent d'oxydation fort (par exemple le chlorate de sodium ou le bichromate de sodium). L'addition de sels de cuivre, de chrome ou de vanadium dans le mélange teignant améliore sa stabilité (Laing et al., 1991) Le noir d'aniline est utilisé pour teindre les plumes, les poils et les fourrures.

### b) Les colorants pigmentaires

Ils se présentent sous la forme de fines particules colorées insolubles dans l'eau. Celles-ci sont incorporées à des résines synthétiques qui seront appliquées sur la fibre. Une fixation thermique permettra l'adhésion du colorant sur la fibre (Flandrin, 1991).

## 1.4.5. Application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles (Winnacker et Kùchler, 1968) :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres,
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques,
- Teinture du cuir et des fourrures,
- Teinture du papier et du parchemin,
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques,
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture,
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments,
- Colorants pour l'impression des papiers peints,
- Préparation des encres,
- Colorations des denrées alimentaires,
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

# Chapitre 1 : Colorants et problématique environnemental

## 1.4.6. Les colorants et leurs impacts environnementaux

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ( $< 1$  mg/L). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels (Zollinger ; 1991). Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

### 1.4.6.1. Dangers potentiels et évidents

#### a) Eutrophisation

C'est la modification et la dégradation d'un milieu aquatique, lié en général à un apport excessif de substances nutritives (azote provenant surtout des nitrates agricoles et des eaux usées, et secondairement de la pollution automobile, et phosphore, provenant surtout des phosphates et des eaux usées), qui augmentent la production d'algues et d'espèces aquatiques. Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes (Errais, 2011).



**Figure 1.7 : Aspects visuels de l'eutrophisation (Baudrier et al., 2012)**

**(a) marée rouge (phytoplancton) ; (b) marée verte (macro-algues).**

# Chapitre 1 : Colorants et problématique environnemental

## b) Sous-oxygénation

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau (Manahan, 1994).

## c) Couleur, turbidité, odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al. ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5 \cdot 10^{-6}$  g/L (Willmott et al., 1998). En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

### 1.4.6.2. Dangers à long terme

#### a) Persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologique naturelle (Cooper, 1995). Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique :

- Les aromatiques sont plus persistants que les alcanes,
- Les composés saturés sont plus persistants que les insaturés,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

#### b) Bioaccumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

## Chapitre 1 : Colorants et problématique environnemental

### c) Cancer

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est (Ganesh, 1992). Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérogènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérogène pour les azoïques et leuco-dérivé pour les triphénylméthanés (Culp, 2002).

Le tableau 1.6 résume l'effet mutagène et carcinogène de quelques colorants :

**Tableau 1.6 : Colorants azoïques révélés mutagènes et/ou carcinogènes.**

Colorants azoïques	Effet mutagène et/ou carcinogène	Références
Soudan I : mono azoïque	Mutagène et carcinogène	Chen (2006)
Soudan II	Carcinogène	
Soudan III diazoïque	Carcinogénicité non évaluée	
Soudan IV	Mutagène	
Rouge de Para	Mutagène et carcinogène	
Colorant azoïques à base de benzidine : vert direct 1 ; noire directe 38 ; rouge direct 17 ; rouge directe 28 ; bleue directe 2	Carcinogènes	Golka et al. (2004)
Bleu disperse 373 ; violet disperse 93 et orange disperse 37	Très mutagènes et carcinogènes	Alves De Lima <i>et al.</i> (2007)
N,N-diméthyl-4-aminobenzène et N-méthyle-4-aminoazobenzène	Très mutagènes et carcinogènes	Yahagi <i>et al.</i> (1975)
Rouge de méthyle et Jaune de méthyle	Très mutagènes	Chung <i>et al.</i> (1981)
Bleu disperse 291	Mutagène	Umbuzeiro <i>et al.</i> (2005)
3-méthyl-diaminoazobenzène	Carcinogène	Medvedev <i>et al.</i> (1988) Quillardet et Hofnung
Orange de méthyle	Mutagène	(1993) ; Ben mansour <i>et al.</i> (2009a)
Acide violet 7	Mutagène et carcinogène	Ben mansour <i>et al.</i> (2009b,c) ; Ben mansour <i>et al.</i> (2010)

# Chapitre 1 : Colorants et problématique environnemental

Le traitement des effluents chargés en colorants s'avère donc indispensable pour la sauvegarde de l'environnement et de la santé de l'homme.

## 1.4.7. Procédés de traitement des colorants

### 1.4.7.1. Méthodes physiques

#### a) Adsorption

On entend par adsorption, le phénomène de fixation de molécules ou d'ions à la surface d'un corps solide appelé adsorbant. Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Ces procédés sont largement utilisés pour éliminer les matières colorantes, odorantes, des ions métalliques et la récupération des gaz (Guivarch, 2004)

La décoloration par adsorption est le résultat de deux mécanismes : adsorption et échange ionique (Slokar et Le Marechal, 1997) et elle est influencée par plusieurs facteurs physico-chimiques tels que : Affinité du colorant pour l'adsorbant, surface spécifique de l'adsorbant, taille de la molécule du colorant, la température et le pH du milieu ainsi que le temps de contact (Anjaneyulu et al., 2005).

#### b) Filtration membranaire

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques (Taylor et Jacobs, 1996), mais l'osmose inverse reste la plus répandue (Calabro et al., 1990). La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" (Van Der Bruggen et al., 2003). L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension (Anselme et Jacobs, 1996), et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

#### c) Coagulation/floculation

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant le traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement (Papic et al., 2000). Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration. les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floccs, sont : le sulfate d'aluminium (alun)  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ , l'aluminate de sodium  $NaAlO_2$ , le chlorure ferrique  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , le sulfate ferreux  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , le sulfate ferrique  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ . Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.

# Chapitre 1 : Colorants et problématique environnemental

## 1.4.7.2. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue :

### a) les procédés classiques d'oxydation chimique

Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont : ( $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ )

### b) les procédés d'oxydation avancée

Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée.

## 1.4.7.3. Méthodes biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraite

Le tableau 1.7 comparatif qui regroupe les différents procédés de dépollution des effluents textiles chargés de colorants synthétiques.

## Chapitre 1 : Colorants et problématique environnemental

**Tableau 1.7 Comparaison de technologies physiques et chimiques, de dépollution des effluents textiles chargés de colorants synthétiques (Galindo, 1998).**

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	Chaux, FeCl <sub>3</sub> , polyélectrolyte.	-Équipement simple -Décoloration relativement rapide -Réduction significative de la DCO	-Formation de boues -Adjonction de produits chimiques nécessaires -Fonctionnement onéreux -Coagulants non réutilisables -Réduction spécifique de la couleur
Filtration sur membranes	Osmose inverse, Nanofiltration, Microfiltration, Ultrafiltration.	-Utilisation simple et rapide -Pas d'addition de produits chimiques -Faible consommation énergétique -Grands volumes traités	-Investissement important -Sélectif -Encrassement rapide des membranes -Pré et post traitement nécessaires
Adsorption	Carbone activé, Silice,	-Réduction efficace de la couleur -Technologie simple -Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants	-Investissement et coût de fonctionnement élevés -Lent et limité en volume -Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible -Sélectif
Oxydation chimique	Ozone Réactifs de Fenton Chloration	-Traitement de gros volumes -Diminution nette de la chloration -Décoloration rapide et efficace -Opération simple -oxydant puissant	-Efficacité limitée pour certains colorants -Produits d'oxydation inconnus -Coût élevé -Produits d'oxydation inconnus -Formation de sous-produits de chloration (cancérigènes)
Procédés biologiques	Aérobic Anaérobic	-Approprié pour les colorants insolubles -Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction -Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site	-Spécifique à certains colorants -Grandes quantités de boues générées -Besoins énergétiques importants -Beaucoup de produits toxiques non dégradés -Nécessite de grands réservoirs d'aération

**Chapitre 2**

**Généralités sur la  
biosorption, la biomasse  
« *Streptomyces rimosus* » et  
les tensioactifs**

## **2. Généralités sur la biosorption, biomasse « *streptomyces rimosus* » et les tensioactifs**

### **2.1. La biosorption**

#### **2.1.1. Définition de la biosorption**

La biosorption est un processus physico-chimique naturel et passif (c'est-à-dire qu'il ne requiert pas d'énergie), agissant chez certaines espèces de bactéries, champignons, plante, leur permettant de bioconcentrer passivement certains métaux, radionucléides, minéraux ou molécules organiques toxiques (Volesky, 1990).

#### **2.1.2. Mécanisme de biosorption**

La biosorption correspond à une interaction entre les couches de la paroi cellulaire des micro-organismes et les ions en solution. Ce mécanisme représente la première phase de fixation des ions par les cellules. Certains micro-organismes (bactéries, champignons, algues..) ont la propriété de capter les ions en solutions par biosorption en faisant intervenir des processus dépendant du métabolisme cellulaire. Il s'agit de l'adsorption et de la complexation, ainsi que les processus qui font intervenir des interactions physico-chimiques telles que l'échange d'ions et la précipitation.

La biosorption sur les parois cellulaires s'effectue selon la nature chimique de celle-ci. Pour les micro-organismes ces parois qui sont parfois chargées négativement ou positivement, elles attirent et adsorbent ou forment un complexe avec les ions présents en solution chargée positivement ou négativement.

#### **2.1.3. Sources et provenances des biosorbants**

La majorité des cellules vivantes ou mortes peuvent être utilisées comme des biosorbants, car elles offrent un arrangement et une structure commodes aux processus appropriés pouvant être adaptés aux phénomènes de biosorption.

Ces matériaux ont généralement :

- une structure macroscopique,
- des pores de très faibles diamètres,
- une bioaccumulation de polluants.

Les divers biosorbants sont :

- obtenues gratuitement à partir des déchets industriels,
- disponibles dans la nature en quantités importantes,
- cultivées car elles ont une croissance rapide,
- conçues à partir d'autres microorganismes (Vieira et Volesky, 2000).

## Chapitre 2 : Généralités sur la biosorption, la biomasse « *streptomyces rimosus* » et les tensioactifs

### 2.1.4. Avantages de l'utilisation des biosorbants

Les biosorbants offrent plusieurs avantages, car ils ont :

- un coût très bas (généralement récupérés à partir des déchets),
- des taux d'élimination élevés,
- une sélectivité remarquable,
- une possibilité de régénération et de valorisation des ions adsorbés,
- ne nécessitant pas de nouveaux équipements,
- ne produisant pas de déchets notables (Volesky, 2001).

### 2.1.5. Domaines d'application des biosorbants

L'utilisation des biosorbants semble intéressante dans les secteurs suivants :

- La détoxification des eaux riches en métaux lourds,
- La récupération des métaux dans les solutions de traitement des minerais,
- La récupération des métaux précieux en solution très diluée,
- La décontamination des eaux usées radioactives (Ahalya et al, 2003).

## 2.2. La biomasse « *Streptomyces rimosus* »

### 2.2.1. Description de la biomasse « *Streptomyces rimosus* »

Le terme biomasse désigne en principe uniquement la matière vivante. Cependant, on l'applique souvent aussi à la matière organique morte (Frontier, 1992 ; Reetarani et al., 2001)

Elle se compose de :

- Strepto : pliant, incliné,
- myces : champignon,
- rimosus : plein de fissures (Sabaou, 1988).

La *Streptomyces rimosus* est une bactérie mycélienne gram- positive appartenant à la famille des actinomycètes. C'est une bactérie filamenteuse. Son appartenance aux bactéries n'a pas toujours été reconnue du fait de leur morphologie caractéristique du champignon (Zouaghi, 2007 ; Butter, 1995). Elle produit environ deux tiers de tous les antibiotiques connus.

Le procédé d'extraction de l'oxytétracycline à partir d'un bouillon fermenté, s'accompagne de plusieurs phases de traitement et par la formation d'un bon nombre de sous-produits. Le mycélium, biomasse de *Streptomyces rimosus* issue de la fermentation, en constitue la majeure partie (Leclerc et Tizerd, 1983).

### 2.2.2. Origine de la biomasse

La biomasse utilisée, dans notre étude, est une biomasse mycélienne de type *Streptomyces rimosus* Elle est issue du complexe d'antibiotiques « SAIDAL » de Médéa. Elle est utilisée pour la production de l'oxytétracycline. Cette biomasse constitue un rejet de l'unité de SAIDAL. A l'état brut, elle se présente sous forme de feuillets superposés de couleur marron. Avant son utilisation dans le processus de biosorption et dans un souci permanent

## Chapitre 2 : Généralités sur la biosorption, la biomasse « *Streptomyces rimosus* » et les tensioactifs

d'optimisation de sa capacité sorptionnelle, cette biomasse a subi des prétraitements physiques et chimiques.

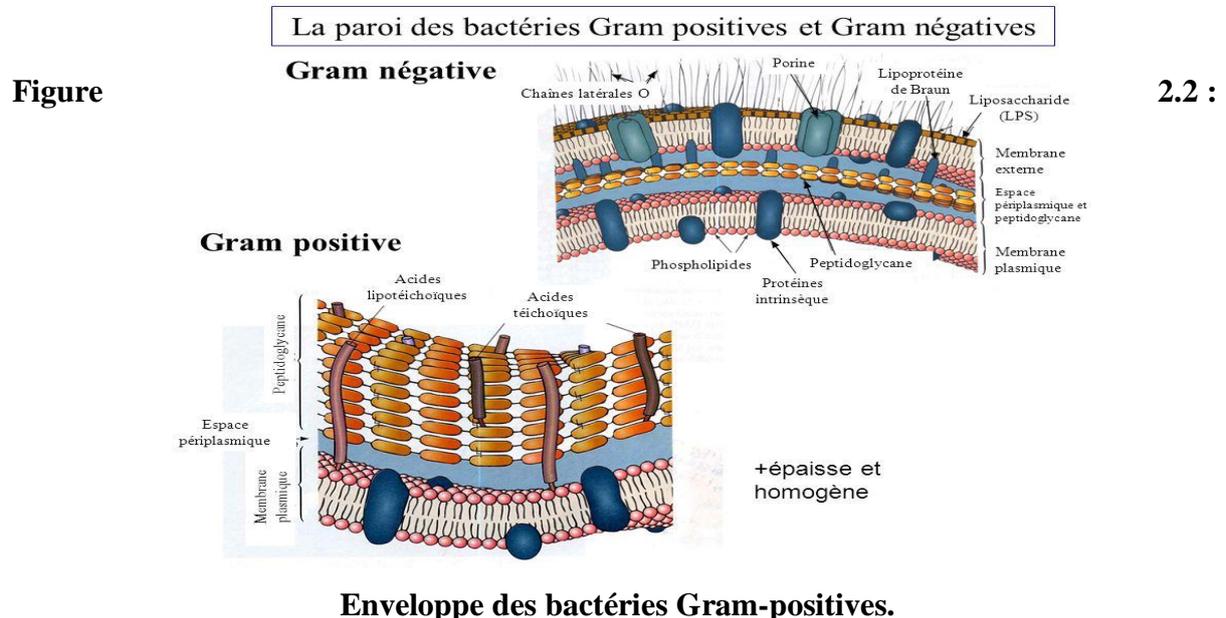


Figure 2.1 : Observation en microscopie optique de la « *Streptomyces rimosus* » (document SAIDAL, 2000).

### 2.2.3. Structure chimique de la paroi cellulaire de la « *Streptomyces rimosus* »

La paroi cellulaire est le siège du phénomène de biosorption, chez les *Streptomyces rimosus* gram- positive. Cette paroi est constituée d'un polymère appelé peptidoglycane et d'acide téichoïque comme le montre la Figure 2.2.

La structure de la paroi des bactéries gram- positives est épaisse de 15-80 nm. Elle protège la cellule et confère sa forme à la bactérie.



#### a) Le peptidoglycane

Un élément constant de la paroi bactérienne est le Peptidoglycane. C'est lui qui assure la rigidité de la paroi. C'est une énorme macromolécule réticulée faite de chaînes polysaccharidiques reliées entre elles par de courts peptides (figure 2.3).

## Chapitre 2 : Généralités sur la biosorption, la biomasse « *streptomyces rimosus* » et les tensioactifs

Les chaînes polysaccharidiques sont faites de l'alternance d'acide N-acétyl- glucosamine et d'acide N-acétyl- muramique. Sur les résidus d'acide N-acétyl- glucosamine sont fixés des tétrapéptides issus de l'alternance d'acides aminés de la série D et de la série L.

Les tétrapeptides sont reliés entre eux soit par une liaison directe, soit par des acides aminés supplémentaires constituant un pont interpeptidique (Singleton, 1999).

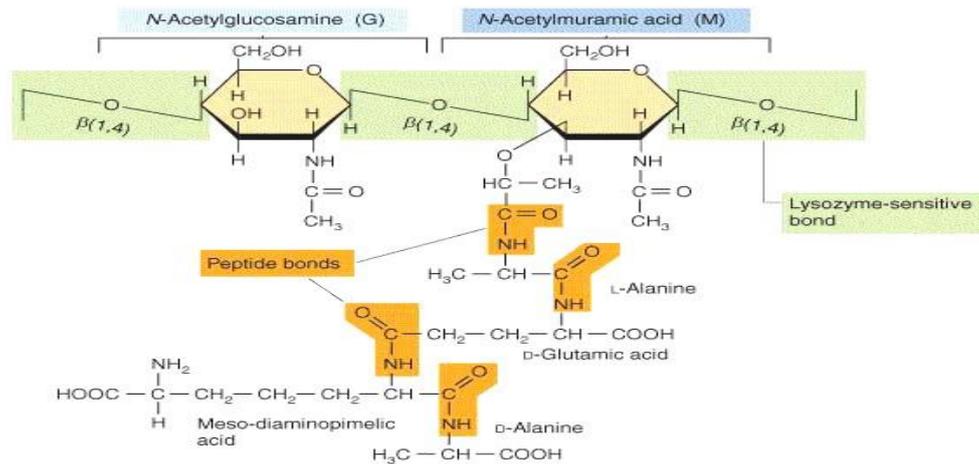


Figure 2.3 : Architecture du peptidoglycane (Université de Wisconsin, 2003)

### b) L'acide teichoïque

Les acides téichoïques représentent le deuxième composant des bactéries Gram- positive. Ils constituent jusqu'à 50 % du poids sec de la paroi et 10 % du poids de la cellule totale. Ce sont des polymères de glycérol ou de ribitol liés par des groupes de phosphate. Les acides téichoïques sont associés en plus à des sucres et à des acides aminés. La charge négative des acides téichoïques contribue également négativement à la charge de l'enveloppe gram-positive des cellules. L'acide teichoïque, se composant de glycérol, de phosphates, de ribitol d'alcool, de sucre, se produit en polymères jusqu' à 30 unités, comme montre la figure 2.4.

Du fait de sa propriété ionique, l'acide teichoïque offre des sites actifs qui adsorbent les cations métalliques, colorants et les composés organiques. Il joue donc un rôle prédominant dans les mécanismes de biosorption (Université de WISCONSIN, 2018).

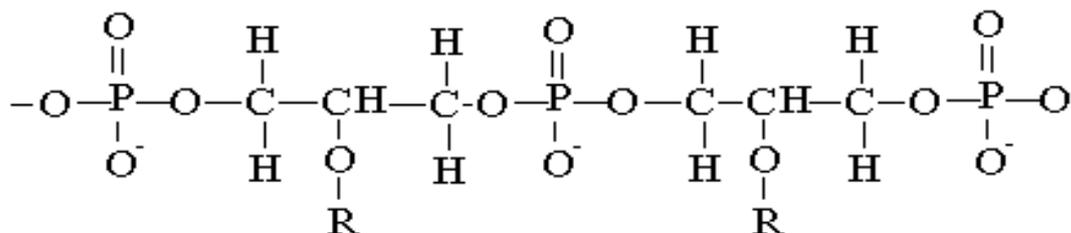


Figure 2.4 : Structure chimique de l'acide teichoïque (Université de WISCONSIN, 2003).

## Chapitre 2 : Généralités sur la biosorption, la biomasse « *streptomyces rimosus* » et les tensioactifs

### 2.2.4. Détermination des caractéristiques structurales

#### a) Analyse par spectroscopie Infra Rouge (IR) de la surface des biomasses

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

L'analyse de la biomasse par spectroscopie infrarouge (IR) a été réalisée afin d'identifier le plus complètement possible les principales fonctions chimiques présentes à la surface de la biomasse (Boulaïche, 2008 ; YOUS, 2008).

Le phénomène d'absorption dans le domaine de l'infrarouge est lié aux phénomènes de vibration moléculaire, ce qui implique une variation du moment dipolaire et donc création d'un champ magnétique. Chaque vibration de groupement donne naissance à une bande d'absorption correspondant à une certaine intensité qui varie en général d'un groupement à un autre et qu'on utilise pour l'analyse qualitative des groupements présents à la surface de la biomasse (Naib, 2006).

1mg de la biomasse est broyé avec 300 mg de KBr sec dans un petit mortier. Ce mélange est comprimé sous une pression de 5 à 6 t /cm pour la caractérisation de l'échantillon par infrarouge (Naib, 2006).

Le principe de l'analyse consiste à enregistrer les vibrations des groupements fonctionnels entre 200 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU modèle FTIR-8400 (Boulaïche, 2008).

Les résultats des analyses par spectroscopie infrarouge de la *Streptomyces rimosus* sont représentés sur la figure 2.5.

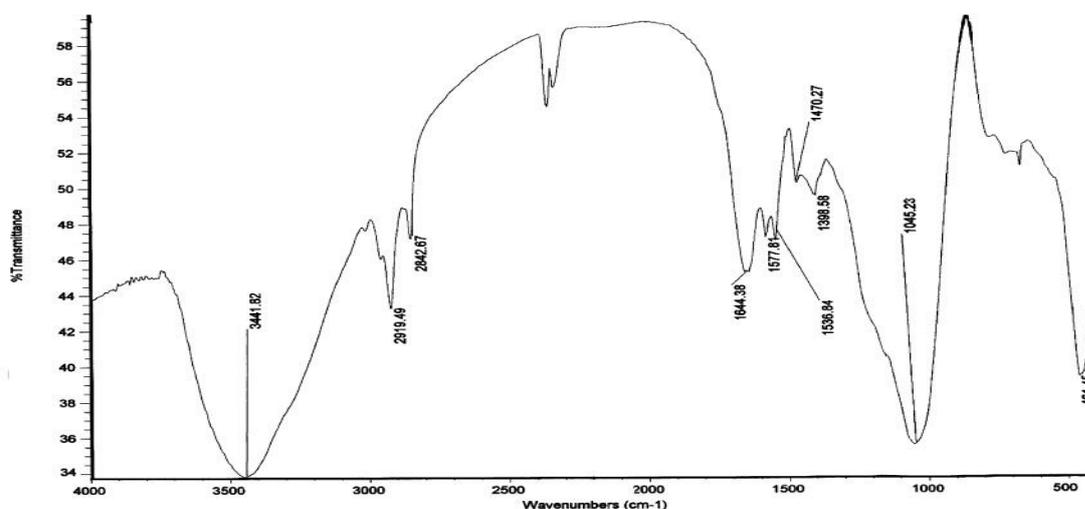


Figure 2.5 : Spectre Infrarouge de la biomasse brute « *Streptomyces rimosus* » (Boulaïche, 2008).

## Chapitre 2 : Généralités sur la biosorption, la biomasse « *streptomyces rimosus* » et les tensioactifs

Les bandes les plus intenses et leurs groupements correspondants existants sur la surface de la *Streptomyces rimosus* sont reportées dans le Tableau 2.1 :

**Tableau 2.1 : Bande d'absorption infra-rouge et leurs groupements fonctionnels correspondants (Boulaïche, 2008).**

Groupement fonctionnel	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )
O-H (alcool), N-H (amine)	3441
O=C-H (aldéhyde)	2842
N-C=C, -C-OOH (amide, acide)	1644
C-H (alcane).	1398
C-O , C-C, C-N, P=O, P-O.	1045

L'analyse spectroscopique infrarouge a permis d'identifier les groupements fonctionnels constituant la biomasse *Streptomyces rimosus*. Ces groupements sont les groupements hydroxydes -OH, -CH, carboxyles -COO- et les groupements amines -NH<sub>2</sub>. Ces groupements peuvent être responsables de la charge globale de la surface de la biomasse (SELATNIA et al, 2004).

### b) Analyse structurale par Spectrométrie de Fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres... sous forme solide ou liquide. Cependant, elle ne peut pas mesurer les éléments légers (faible numéro atomique Z).

Elle permet l'analyse de tous les éléments chimiques du Béryllium (Be) à l'Uranium (U) dans des gammes de concentration allant de quelques ppm à 100%, avec des résultats précis et surtout reproductibles (Selatnia et al, 2004).

#### • Principe

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment. Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique (Selatnia et al, 2004).

## Chapitre 2 : Généralités sur la biosorption, la biomasse « *Streptomyces rimosus* » et les tensioactifs

L'analyse élémentaire des biomasses *Streptomyces rimosus* a donné la composition en pourcentage (%) qui se trouve dans la figure 2.6.

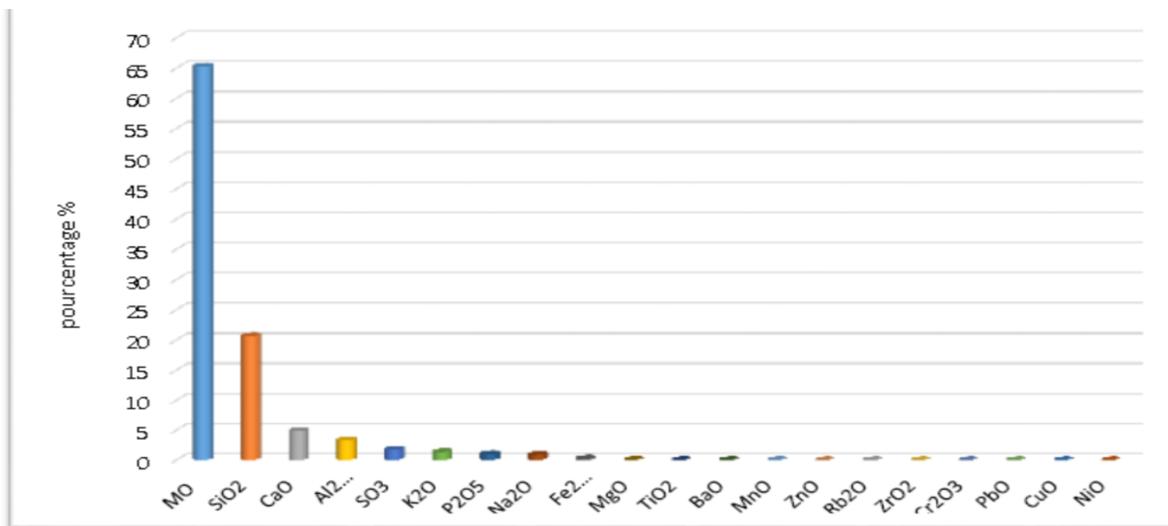


Figure 2.6 : Histogramme de l'analyse de la biomasse « *Streptomyces rimosus* » par spectrométrie fluorescence X (Selatnia et al, 2004).

Nous constatons d'après ces résultats que : *Streptomyces rimosus* contient 65,3 % en poids de matière organique.

### c) Analyse par le microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage occupe une position privilégiée dans le domaine de la caractérisation microstructurale des matériaux. Le principe de fonctionnement repose sur le fait que, sous le faisceau d'électrons incidents, l'échantillon émet divers signaux électroniques et électromagnétiques suite à l'interaction électrons-matière. La figure 2.7 suivante illustre la morphologie de la biomasse brute (Yous, 2008).

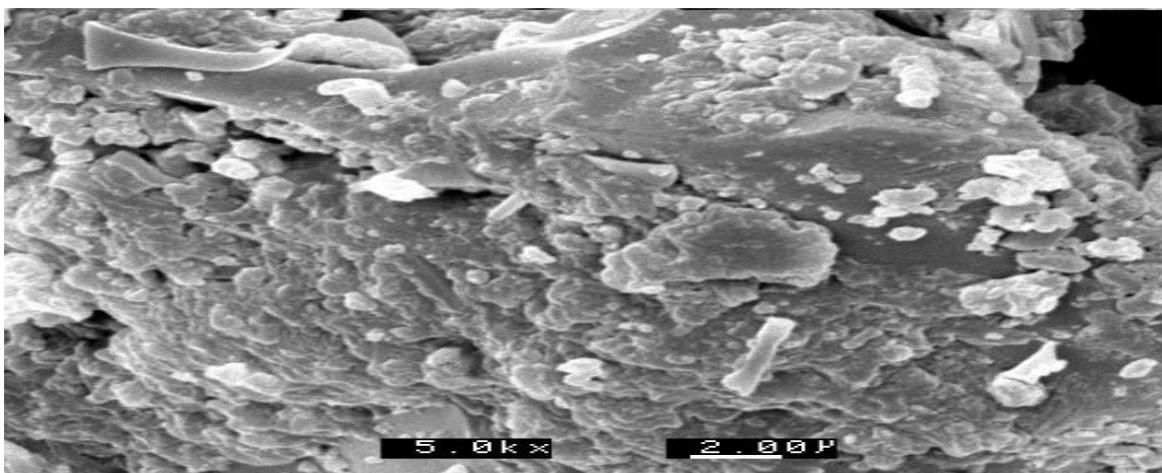


Figure 2.7 : La biomasse brute observée par le microscope électronique à balayage (x 5000) (Yous, 2008).

## Chapitre 2 : Généralités sur la biosorption, la biomasse « *streptomyces rimosus* » et les tensioactifs

### 2.3. Les tensioactifs

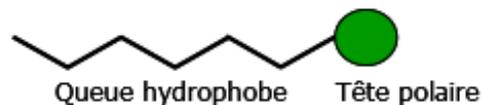
#### 2.3.1. Définition

Les molécules tensioactives sont aussi appelées agents de surface ou encore surfactifs du terme anglais « surfactant », abréviation de « Surface Active Agent ». Leur origine est double : elles peuvent provenir soit de substances naturelles, soit de substances synthétiques (Gagnaire, 1967).

Ces molécules sont amphiphiles (amphi : les 2, philos : aimant) car elles contiennent à la fois des zones présentant une forte affinité pour les solvants polaires, constituant la partie hydrophile, et des zones apolaires ou peu polaires, qualifiées d'hydrophobes présentant un comportement tout à fait opposé au précédent (Larpen, 1995).

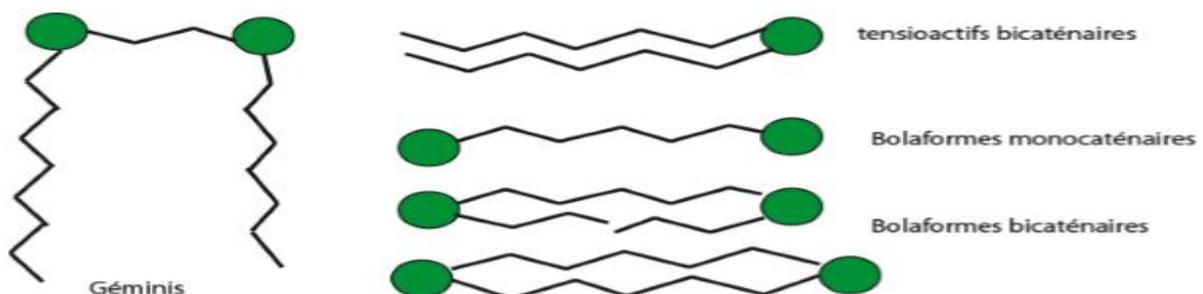
La partie hydrophile qui comporte généralement des hétéroatomes tels que l'oxygène, le soufre, l'azote ou encore le phosphore, est aussi appelée tête polaire ; la zone apolaire, le plus souvent hydrocarbonée, est désignée par le terme de queue hydrophobe.

La formule générale la plus simple peut être schématisée de la manière suivante (Figure 2.8) :



**Figure 2.8 : Représentation schématique d'un tensioactif conventionnel.**

Ces « constructions moléculaires » peuvent avoir plusieurs variantes. Il peut y avoir plusieurs têtes polaires de taille plus ou moins importante, ou plusieurs queues hydrophobes greffées sur un même corps et celles-ci peuvent être de différentes natures. Quelques exemples de familles de tensioactifs sont schématisés dans la Figure 2.9.



**Figure 2.9 : Structures possibles de tensioactifs**

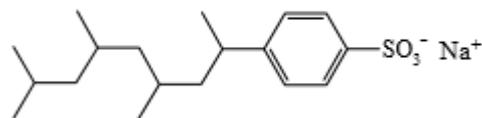
## Chapitre 2 : Généralités sur la biosorption, la biomasse « *streptomyces rimosus* » et les tensioactifs

### 2.3.2. Classification des tensioactifs

Les tensioactifs peuvent être classés suivant la nature de leur tête polaire comme suit :

#### a) Les tensioactifs anioniques

Ce sont des tensioactifs qui s'ionisent dans l'eau pour donner un anion organique. Ils sont les plus utilisés et ils correspondent la plupart du temps à des carboxylates, à des sulfonates ou à des sulfates. Leur activité est limitée aux milieux basiques. Ils peuvent être associés à un cation minéral ou organique (Greek, 1990 ; Pezron et al., 1996 ; Savostionnof, 1998 ; Wu et Schork, 2001 ; Behler et al., 2001) .



4-(4,6,8-triméthyl-2-nonyl) benzène sulfonate de sodium.

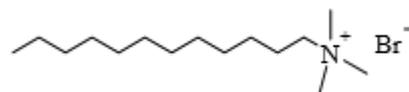


Le dodécylsulfate de sodium (SDS)

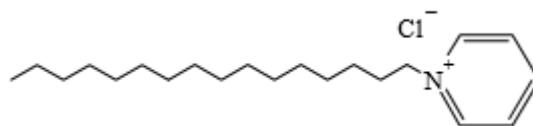
**Figure 2.10 : Exemples de tensioactifs anioniques**

#### b) Les tensioactifs cationiques

Ce sont des tensioactifs qui s'ionisent dans l'eau pour donner un cation organique. Ils sont principalement des sels d'ammoniums quaternaires, très souvent associés à un chlorure et peuvent présenter des propriétés anti-microbiennes (Le Perchec, 1994 ; Fletcher et Pandey, 2003).



HTAB (bromure d'hexatriméthylammonium)



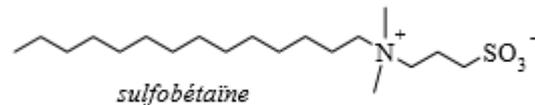
HPCl (chlorure d'hexadécylpyridinium)

**2.11 : Exemples de tensioactifs cationiques.**

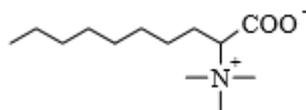
## Chapitre 2 : Généralités sur la biosorption, la biomasse « *streptomyces rimosus* » et les tensioactifs

### c) Les tensioactifs zwitterioniques

C'est des tensioactifs possédant à la fois une charge négative et une charge positive. On retrouve souvent dans cette classe de tensioactifs des composés de type bêtaines ou dérivés d'acides aminés. Ils sont analogues aux phospholipides naturels, et constituent une famille de produits peu irritants et peu agressifs sur le plan biologique (Laughlin, 1981 ; Wang et al., 2005).



Sulfobétaïne



Carboxybétaïne

Figure 2.12 : Exemples de tensioactifs zwitterioniques.

### d) Les tensioactifs non ioniques :

Ce sont des tensioactifs qui ne présentent aucune charge lorsqu'ils sont dans un solvant polaire tel que l'eau, et ce, quel que soit le pH. Ce dernier point constitue l'intérêt le plus important de ce type de composés. Ces composés sont compatibles avec les trois autres types de tensioactifs et sont donc souvent utilisés en association avec d'autres amphiphiles pour des formulations à usages spécifiques. Les têtes polaires les plus fréquemment rencontrées comportent des fonctions éther, alcool, carbonyle ou amide. Les exemples les plus importants correspondent à des esters d'acides gras ou des éthers obtenus par éthoxylation d'acides gras ou d'alkylphénols ou encore des dérivés de sucres ou de polyols de manière générale (Host et Rocher, 2001 ; Gao et al., 2003).



Figure 2.13 : Tensioactif non ioniques.

## Chapitre 2 : Généralités sur la biosorption, la biomasse « *streptomyces rimosus* » et les tensioactifs

La figure 2-14 : représente les différentes structures possibles des tensioactifs

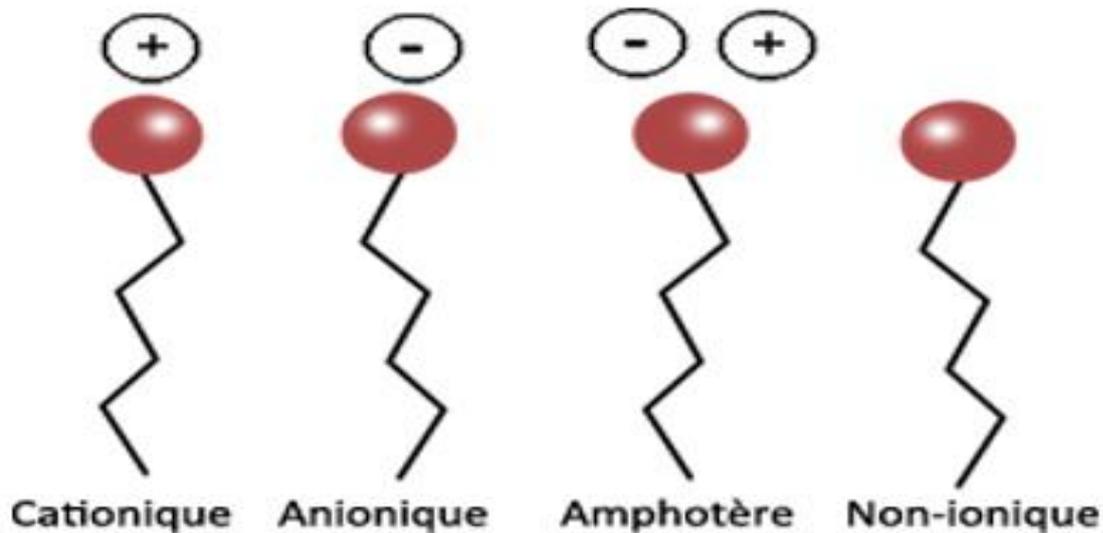


Figure 2.14 : Représentation schématique des types de tensioactifs.

### 2.3.3. Voies d'obtention des tensioactifs

#### 2.3.3.4. Tensio-actifs naturels

Le terme de tensioactif naturel est ambigu. Pris au sens strict, un tensioactif naturel est issu de ressources naturelles. Cette source peut être d'origine animale ou végétale. Les tensioactifs naturels doivent être obtenus par des procédés de séparation tels que l'extraction, la précipitation ou la distillation qui n'introduisent pas de pollution. Aucun procédé de synthèse organique ne doit être réalisé. En réalité, il y a très peu de tensioactifs qui remplissent ces conditions. Les phospholipides, tels que les lécithines, obtenues à partir du soja ou du jaune d'œuf, sont les meilleurs exemples de tensioactif réellement naturel. Le facteur limitant la production de ces tensioactifs naturels est leur coût de production beaucoup plus élevé que celui des tensioactifs synthétiques aux propriétés équivalentes, car ces produits sont généralement présents en faibles quantités et les procédés de séparations sont laborieux.

Les termes de tensioactif naturel et de bio-tensioactif sont donc souvent utilisés dans un sens plus large. En effet, les tensioactifs synthétisés à partir de matière première naturelle sont généralement qualifiés de naturels. Ainsi un tensioactif dont l'une de ses parties, hydrophobe ou hydrophile, est obtenue à partir d'une source naturelle est appelé tensioactif naturel (Dolkemeyer, 2000).

## Chapitre 2 : Généralités sur la biosorption, la biomasse « *streptomyces rimosus* » et les tensioactifs

### 2.3.3.5. Tensioactifs synthétiques

Les tensioactifs sont fabriqués à partir des produits de base tels que l'éthylène, le propylène, les benzènes et les paraffines comme illustré sur la figure 2.15. La chaîne carbonée lipophile peut être synthétisée à partir d'éthylène via les procédés SHOP (Shell's Higher Olefin Process) et Ziegler, ou bien être obtenue directement à partir d'oléfines linéaires extraites des paraffines via le procédé Oxo. Ainsi sont obtenus majoritairement des alcools gras à chaîne moyenne (12 et 14 atomes de carbone). Pour former le tensioactif, un groupement hydrophile, sulfate, sulfonate ou éthoxylat, est ensuite greffé.

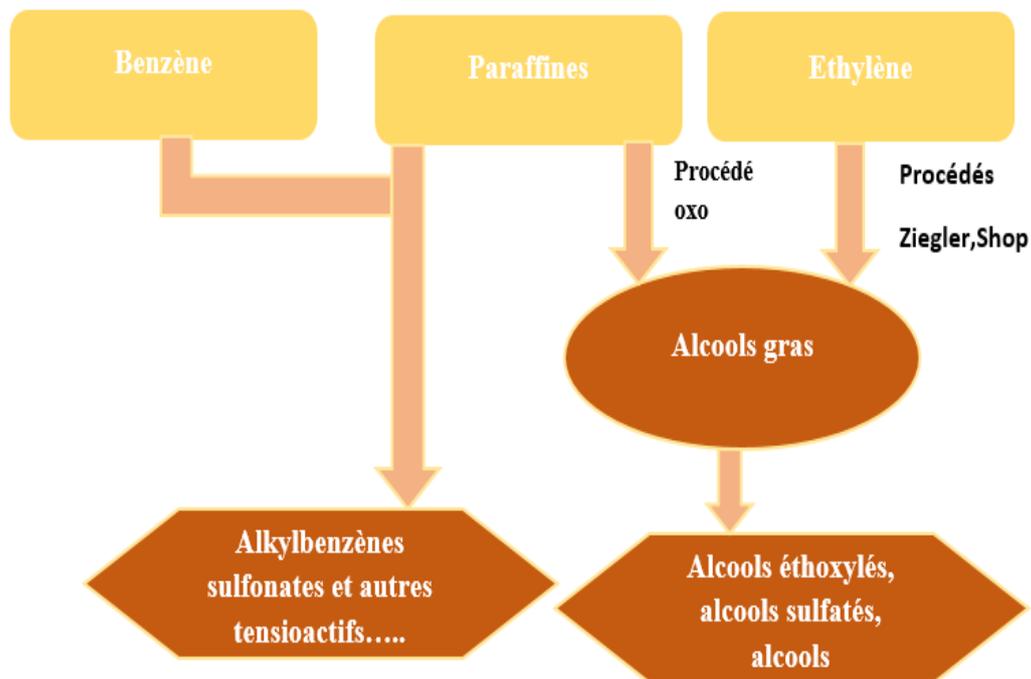


Figure 2-15 : Voie de synthèse des tensioactifs synthétiques (ADME, 2011).

Les alkyl-benzènes-sulfonates sont les tensioactifs les plus utilisés, à raison d'environ 50 % de la production totale (Parant, 1999). Les tensioactifs issus d'alcools gras représentent également une part importante (environ 40 %). Les alcools gras constituent un intermédiaire chimique également synthétisé à partir d'huiles végétales.

Les intermédiaires chimiques de base utilisés pour la synthèse des tensioactifs sont principalement les acides gras, les esters méthyliques, les amines grasses et les alcools gras, tels qu'illustré sur la figure 2.16.

## Chapitre 2 : Généralités sur la biosorption, la biomasse « *streptomyces rimosus* » et les tensioactifs

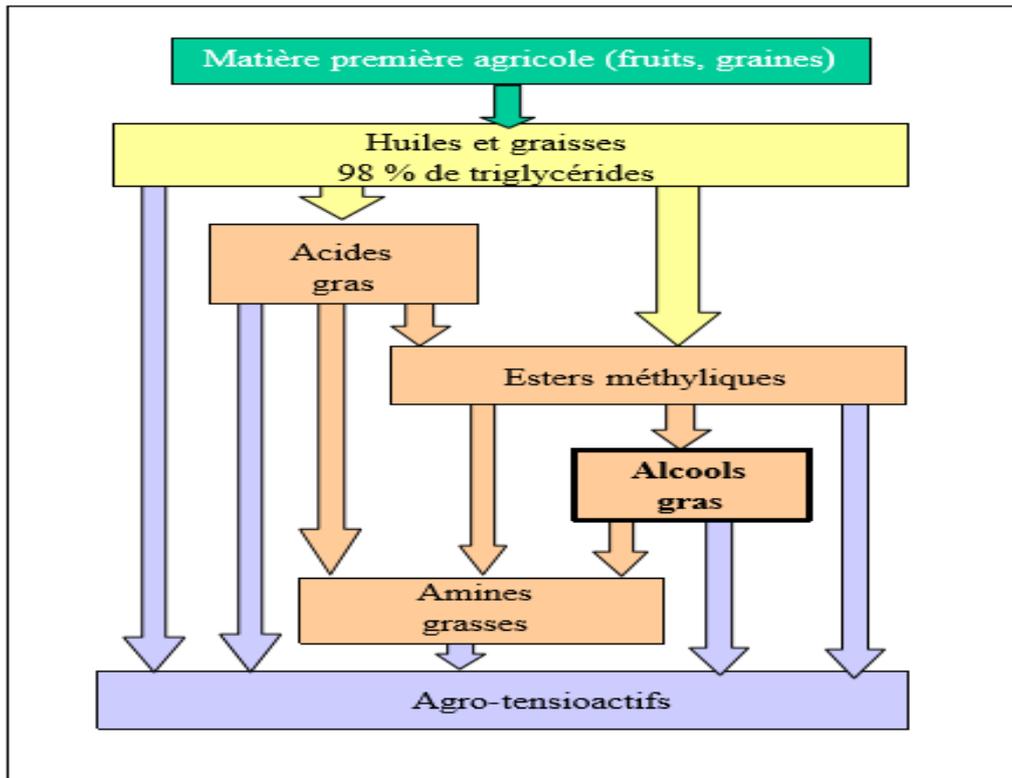


Figure 2-16 : Les intermédiaires de la synthèse de tensioactifs d'origine végétale (Adme, 2011).

### 2.3.4. Applications Des tensioactifs

Les domaines d'application des tensioactifs sont multiples. Ils jouent le rôle :

- Soit de matière première de base pour la formulation de produits détergents ou cosmétiques,
- Soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication dans l'industrie textile, des métaux, du cuir ou du pétrole.

Plusieurs grands secteurs d'activité se partagent le marché, à savoir les secteurs de la détergence, de la cosmétique et des usages industriels.

#### ❖ Industrie pétrolière

Les agents de surface sont utilisés dans de nombreuses opérations de l'industrie pétrolière, depuis l'extraction du pétrole brut jusqu'à l'obtention des produits finis. Ils sont utilisés comme des émulsionnants, lors de l'extraction, qui permet la séparation très rapide du pétrole de l'eau, comme agents moussant, dispersants dans les liquides de forage, pour suspendre les particules solides et comme agents anticorrosion. (Schwartz et Perry, 1955).

## Chapitre 2 : Généralités sur la biosorption, la biomasse « *streptomyces rimosus* » et les tensioactifs

### ❖ **Textile**

Les opérations générales des industries textiles offrent des possibilités nombreuses d'usages intéressants des tensioactifs. En règle générale chaque type de tensioactifs possède quelques propriétés saillantes qui peuvent être utilement mises à profit ; ce sera un grand pouvoir mouillant ou pénétrant, ou effet spécifique dans la teinture ; ou sa compatibilité avec les sels ou autre produits chimiques ou une certaine affinité pour les fibres, ..., etc. (Schwartz et Perry, 1955).

### ❖ **Détergence**

Les tensioactifs entrent dans la formulation de tous les détergents et représentent en moyenne 20% de leur composition. Il convient de distinguer la détergence ménagère et la détergence industrielle, cette dernière concernant en grande partie le secteur de l'agroalimentaire. La détergence ménagère quant à elle regroupe plusieurs classes de produits tels que les lessives, les adoucissants, les produits vaisselle et les produits d'entretien. À noter que le secteur des lessives est le plus gros consommateur de tensioactifs avec plus de 50% du marché. (Virginie , 2007).

### ❖ **Industrie cosmétique**

On distingue deux grands domaines, la cosmétique rincée (produits d'hygiène) et la cosmétique blanche (produits de beauté). La cosmétique rincée utilise les tensioactifs pour leur propriété détergente tandis que la cosmétique blanche privilégie le pouvoir adoucissant et émulsifiant.

# **Chapitre 3 :**

# **Généralités sur**

# **l'adsorption**

### 3. Généralités sur l'adsorption

#### 3.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption est un phénomène de surface tandis que l'absorption est un phénomène de profondeur et de volume. (Vannice, 2005). Elle définit la propriété de certains matériaux (adsorbants) de fixer à leur surface (gaz, ion métallique, molécules organiques, constituants indésirables ou toxiques..., etc.).

#### 3.2. Types d'adsorption

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface géométrique du solide mais aussi à sa surface interne développée dans sa porosité.

Toute molécule ou atome qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison par deux phénomènes, physique ou chimique.

##### 3.2.1. L'adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide. Ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van Der Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques Kilocalories par mole. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température (Kouloughli, 2007).

##### 3.2.2. L'adsorption chimique

L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant parfois une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide (C.E.Chitour, 1992).

Le tableau 3.1 regroupe les principales caractéristiques différenciant l'adsorption physique et l'adsorption chimique (C.E.Chitour, 1981).

## Chapitre 3 : Généralités sur l'adsorption

**Tableau 3.1 : Principales différences entre les deux types d'adsorption physique et chimique.**

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
<b>Température du processus</b>	Relativement basse	Plus élevée
<b>Chaleur d'adsorption</b>	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
<b>Liaisons</b>	Physique de Van Der Waals	Chimique
<b>Désorption</b>	Facile	Difficile
<b>Spécificité</b>	Processus non spécifique	Processus spécifique

### 3.3. Méthodes d'adsorption

On distingue deux méthodes d'adsorption (De Kalbermatten, 1953) :

#### 3.3.1. Adsorption statique

Dans ce type d'adsorption, seul l'équilibre final stable est étudié et est rendu par "l'isotherme d'adsorption", c'est-à-dire la fonction exprimant le rapport entre la concentration de l'adsorbant et de l'adsorbant pour une température donnée. Elle est effectuée en système fermé, où l'adsorbant et l'adsorbant sont dans un mélange homogène et uniforme.

#### 3.3.2. Adsorption dynamique

Dans ce cas, le facteur temps intervient en entraînant avec lui d'autres paramètres. L'équilibre n'est alors plus stable puisqu'il est variable durant l'adsorption. La chaleur d'adsorption dégagée prend ici toute son importance par l'action directe qu'elle a sur phénomène de l'adsorption. Il nous faut donc, dans le procédé dynamique, tenir compte de la "capacité d'adsorption" de la "vitesse d'adsorption".

Ce type d'adsorption est applicable généralement dans le cas du traitement continu des effluents.

### 3.4. Mécanismes d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant est mis en contact avec une phase fluide contenant l'adsorbant, il s'établit, après un temps  $t$ , un équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbant. L'adsorption dépend de trois étapes de transfert de matière : Transfert de matière à travers le film liquide vers la surface du solide, diffusion externe et diffusion interne. L'étape de diffusion la plus lente va limiter la cinétique de l'adsorption (Benefield et al., 1982).

## Chapitre 3 : Généralités sur l'adsorption

- Diffusion externe : Le transfert de matière rencontre une résistance à travers la couche du liquide appelée « Couche limite hydrodynamique ». Ce transfert se fait par diffusion moléculaire due à une différence de concentration.
- Diffusion interne (intra-particule) : C'est le transfert des molécules de l'adsorbant à l'intérieur de la particule. Cette étape dépend essentiellement de la taille et de la forme des pores. Ce transfert de l'adsorbant peut avoir lieu par diffusion poreuse, qui est la diffusion moléculaire du soluté dans des pores remplis de fluide, ou par diffusion superficielle, qui est le déplacement de la molécule de l'adsorbant tout le long de la surface interne des pores. La diffusion à travers le pore est observée dans les macropores, tandis que la diffusion surfacique se fait dans les micropores.

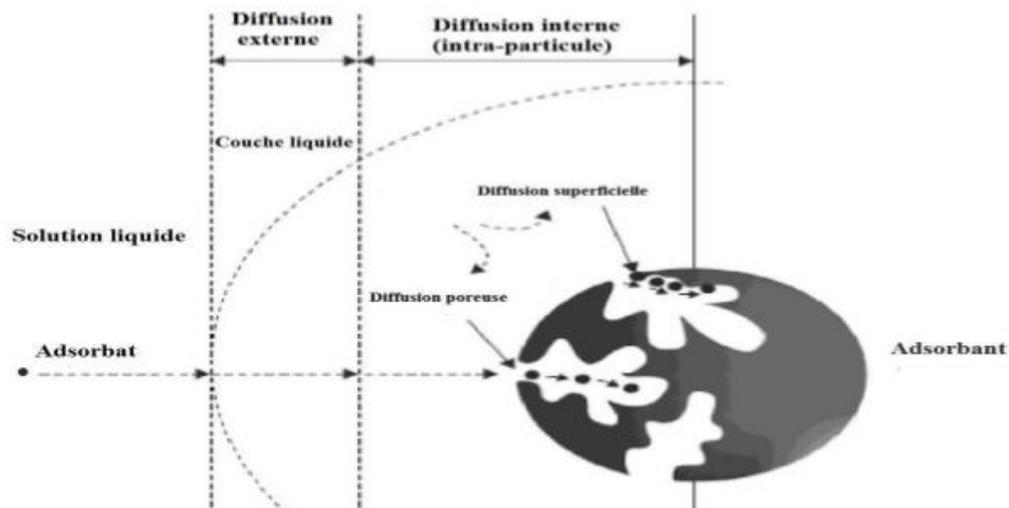


Figure 3.1 : Schéma représentatif du mécanisme d'adsorption

Après le transport de l'adsorbant, la dernière étape est l'adsorption, qui se fait par la fixation de la molécule par des liaisons qui peuvent être physiques ou chimiques. Dans le cas où se produit une réaction chimique entre les groupements fonctionnels de la surface et l'adsorbant, la cinétique sera limitée par la chimisorption vu qu'elle est plus lente que les étapes de diffusion (Greene et Buagman, 1996)

### 3.5. Isothermes d'adsorption

La relation mettant en évidence l'équilibre d'adsorption est appelée 'isotherme', qui est une représentation de la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  en fonction de la concentration  $C_e$  de la solution à l'équilibre à une température constante  $q_e = f(C_e)$ .

## Chapitre 3 : Généralités sur l'adsorption

### 3.5.1. Classification d'isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs, dont Giles ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale (Giles, 1974(a) ; Giles, 1974(b)). La revue de (Limousine, 2007) présente une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification. Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent (Figure 3.2) :

- la forme H, dite de « haute affinité ».
- la forme L, dite de « Langmuir ».
- la forme C, dite de « partition constante ».
- la forme S, dite « sigmoïdal ».

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

- 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 « 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 « 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

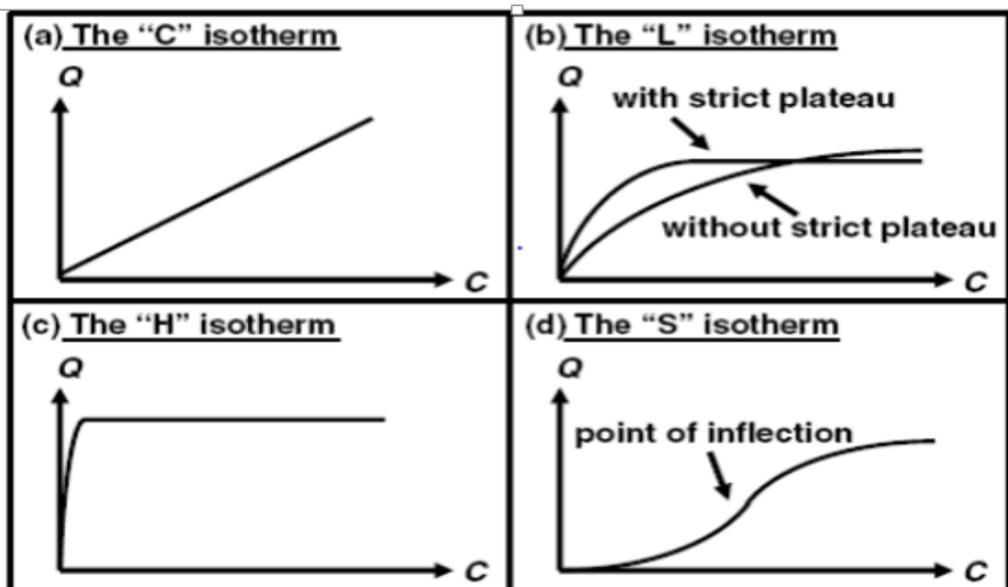


Figure 3.2 : Types d'isothermes (Limousine, 2007)

## Chapitre 3 : Généralités sur l'adsorption

### 3.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Une Isotherme d'adsorption est l'ensemble des états d'équilibre, pour une température T donnée. La modélisation mathématique fournit une relation entre la concentration du soluté en solution et la quantité adsorbée par unité de masse.

Il existe un nombre important de modèles dans la littérature, les modèles les plus utilisés sont les isothermes de Langmuir et de Freundlich (Almardani, 2008).

#### a) Modèle de Langmuir

Le modèle le plus connu est celui dû à Langmuir (Langmuir, 1918), qui sert en général de base pour la représentation des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse.

Dans ce modèle, on suppose que le nombre de sites d'adsorption à la surface du matériau est fixé et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule. On néglige de plus l'interaction entre particules adsorbées ce qui permet de considérer une énergie d'adsorption constante.

L'isotherme de Langmuir est donnée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (3.1)$$

Avec

- $q_e$  : la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg/g),
- $q_m$  : la quantité adsorbée nécessaire pour former une monocouche (mg/g),
- $C_e$  : la concentration du soluté à l'équilibre en (mg/L),
- $K_L$  : la constante de Langmuir liée à la chaleur d'adsorption en (L/mg).

#### b) Modèle de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich (Freundlich, 1906) est aussi très souvent utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption en multicouches avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées (Limousin, 2007)

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.2)$$

- $q_e$  : la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g),
- $C_e$  : la concentration du soluté à l'équilibre (mole/L),
- $K_f$  et  $1/n$  : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis un soluté donné.

La linéarisation de l'équation (3.2) aboutit à l'équation (3.3) :

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \ln C_e \quad (3.3)$$

### c) Modèle de Temkin

Cette équation est basée sur l'effet indirect d'interaction adsorbant adsorbé menant à déduire que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules sur l'adsorbant diminue linéairement avec le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant. (TEMKIN et PYZHEV, 1940)

$$\frac{q_e}{q_{max}} = \left(\frac{R.T}{\Delta Q}\right) \cdot \ln(K_T \cdot C_e) \quad (3.4)$$

Avec :

- $\Delta Q$  (J/mol) et  $K_T$  (L/mol) : constantes de l'isotherme de TEMKIN,
- $R$  (8.314 J/k/mol) : constante des gaz parfaits,
- $C_e$  (mg/L) : concentration du soluté en solution à l'équilibre,
- $T$  (K) : température absolue,
- $q_{max}$  (mg/g) : quantité maximale d'adsorption.

## 3.6. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

### 3.6.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Puisque l'adsorption correspond à un phénomène de transfert de matière d'une phase liquide ou gazeuse vers une phase solide, l'établissement du bilan matière de l'adsorbant permet de rendre compte de la répartition de la masse de polluant entre les deux phases en fonction du temps (t).

La capacité d'adsorption (càd la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant) à l'instant (t) est donnée par l'équation (3.5).

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{C_b} \quad (3.5)$$

Où :

## Chapitre 3 : Généralités sur l'adsorption

- $q_t$  : capacité d'adsorption à l'instant  $t$  (mg /g),
- $C_0$  : concentration initiale en solution (mg/L),
- $C_t$  : concentration du soluté en solution à l'instant  $t$  (mg/L),
- $C_b$  : concentration de l'adsorbant en solution (g/L).

Outre la fixation proprement dite, l'adsorption d'un soluté en phase liquide ou gazeuse peut comporter différentes étapes pouvant inclure, entre autres, les phénomènes de diffusion. De nombreux modèles théoriques, rapportés dans la littérature, permettent de rendre compte du phénomène de transfert et de diffusion de matière entre les phases liquide et solide. Au nombre des modèles cinétiques, figurent le modèle de pseudo premier ordre, le modèle de pseudo second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire proposé par Weber et Morris (1963).

### a) Le modèle du pseudo-premier ordre :

Ce modèle repose sur les hypothèses qu'à l'instant  $t$ , la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) et celle à l'instant  $t$  ( $q_t$ ) et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse  $k_1$  est alors déduite par l'équation de Lagergren. (Lagergren, 1898) L'équation de la vitesse est donnée par la relation (3.6)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (3.6)$$

Avec

- $q_e$  : la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g),
- $q_t$  : la quantité d'adsorbat fixée par gramme d'adsorbant à l'instant  $t$  (mg/g),
- $t$  : le temps de contact (min),
- $k_1$  : constante de vitesse pour le premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation (3.6) nous donne la relation (3.7)

$$q_t = q_e \cdot (1 - \exp(-k_1 \cdot t)) \quad (3.7)$$

### b) Le modèle du pseudo-second ordre (Ho et Mckay, 1998)

Le modèle du second ordre est souvent utilisé avec succès pour décrire la cinétique de réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant, généralement d'origine biologique. Il permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. L'équation de vitesse s'écrit comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (3.8)$$

Avec

- $q_e$  : la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g),
- $q_t$  : la quantité d'adsorbat fixée par gramme d'adsorbant à l'instant  $t$  (mg/g),
- $t$  : le temps de contact (min),
- $k_2$  : constante de vitesse du second ordre (g/mg/min).

L'intégration de l'équation (3.8) aboutit à la relation (3.9)

$$q_t = q_e \cdot \left( 1 - \frac{1}{1 + q_e \cdot K_2 \cdot t} \right) \quad (3.9)$$

### 3.7. Paramètres influençant l'adsorption

L'adsorption dépend de plusieurs facteurs et paramètres dont les principaux sont énumérés si après :

#### 3.7.1. Propriétés de l'adsorbat (Arthur et Adamson, 1997)

##### a) La polarité

En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires, par contre, les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires.

##### b) La solubilité

L'adsorption décroît lorsque la solubilité augmente. Puisque souvent quand la solubilité décroît, l'hydrophobicité croît

##### c) La taille des molécules

Plus la taille des molécules est importante plus l'adsorption est favorisée

#### 3.7.2. Propriétés de l'adsorbant

##### a) Nature de l'adsorbant

Les adsorbants sont choisis en fonction de leur pouvoir de séparation vis-à-vis des mélanges de substances et de leur inertie vis-à-vis des solutés à retenir. Les adsorbants doivent être poreux et sous forme de particules de faible diamètre qui leurs confèrent une bonne activité spécifique (Burgot, 2011). En règle générale, les solides de nature polaire, tels que l'alumine et le silicagel, adsorbent préférentiellement des corps polaires. Les solides de nature non polaire, tels que le charbon actif, adsorbent de préférence des substances non polaires.

## Chapitre 3 : Généralités sur l'adsorption

### b) Surface spécifique et diamètre du pore de l'adsorbant

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en ( $m^2/g$ ).

L'adsorption est proportionnelle à cette surface. Toutefois, il faudrait que le diamètre du pore soit supérieur à la taille de la molécule à adsorber afin de permettre la diffusion dans le volume poreux et l'atteinte des sites d'adsorption (Naib, 2006).

Selon la classification I.U.P.A.C, les tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

- Les macropores : permettent au fluide d'accéder à la surface interne,
- Les mésopores : favorisent le transport du fluide,
- Les micropores : sont les sites de l'adsorption.

### 3.7.3. Caractéristiques du milieu

#### a) La température

L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les adsorptions sont dans leurs grande majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid. La physisorption est toujours exothermique, la chimisorption est usuellement exothermique. Cependant, il est possible de rencontrer des processus de chimisorption endothermique. (C.E.Chitour, 1992).

#### b) Le pH

Ce paramètre agit sur la capacité de fixation des adsorbants naturels. Généralement, plus la solution est acide plus l'adsorption diminue, une molécule neutre est alors mieux adsorbée qu'une acide. Dans le cas des colorants adsorbés sur des écorces d'orange plusieurs études ont montré l'influence de ce paramètre. Un pH initial acide n'a pas d'influence sur le comportement chimique des colorants qui sont souvent polaires ou ioniques. Lorsque le pH augmente, la capacité d'adsorption diminue, ceci est probablement dû à l'excès des ions  $OH^-$  qui viennent en compétition avec les anions des colorants en question dans les sites d'adsorption (Namasivayamet al., 1996 ; Sivaraj et al., 2001;Azza et al., 2009).

#### c) L'agitation

L'utilisation de l'agitation mécanique diminue la résistance au transfert de matière externe, par conséquent le processus de transfert de matière par diffusion s'accroît, ce qui se traduit par une augmentation de la capacité d'adsorption.

Partie 2 :  
Les résultats  
expérimentaux

# **Chapitre 4**

## **Caractérisation de l'adsorbant et de l'adsorbant**

### 4. Caractérisation de l'adsorbat et de l'adsorbant

#### 4.1. Généralités sur l'adsorbat (Fuchsine)

La Fuchsine est un colorant de couleur rouge violacé découvert par François Emmanuel en 1858. La Fuchsine est préparée par action à froid d'une solution de bichromate quelconque sur des composés nitrés, réduits en amine dans une première étape, son nom commercial est magenta et aussi rouge d'aniline (Hofman, 1862). Il évoque la couleur proche de celle des fleurs de fuchsia.

Elle est utilisée dans la coloration de Gram, une coloration qui permet d'obtenir des informations sur les bactéries présentes dans une substance. En radiothérapie, elle sert à réaliser des tracés (tatouages). On distingue trois types de Fuchsines : la Fuchsine basique, la Fuchsine de Schiff L et la Fuchsine de Schiff C. Elle contient une concentration élevée d'acide arsénieux. (Jean-François, 2014).



Figure 4.1 : La fleur de fuchsia (Jean-François, 2014).

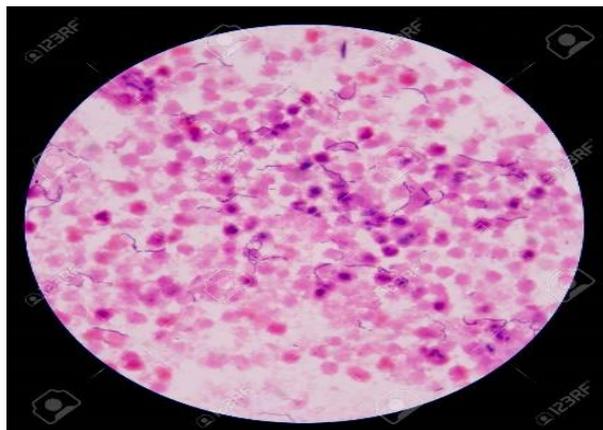
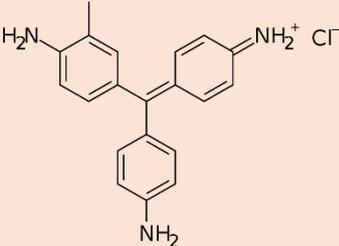


Figure 4.2 : La coloration de gram.

## Chapitre 4 : Caractérisation de l'adsorbat et de l'adsorbant

Les caractéristiques du colorant utilisé sont rassemblées dans le tableau 4.1.

**Tableau 4.1 : Les caractéristiques de la Fuchsine (Perrin, 1999).**

Nom usuel	Fuchsine
Formule brute	$C_{20}H_{20}ClN_3$
Marque	BIOCHEM
Structure	
UIPAC	4-[(4-Aminophenyl)-(4-imino-1-cyclohexa-2,5-dienylidene)methyl]aniline hydrochloride
Masse Molaire (g/mol)	337,86
Solubilité dans l'eau à 20°C (g/L)	2,65
Type	cationique
pH	6,4
Longueur d'onde (nm)	$\lambda_{max} = 540$
Apparence	Poudre verte foncée
Fuchsine solide	
Fuchsine aqueuse	

## Chapitre 4 : Caractérisation de l'adsorbat et de l'adsorbant

### 4.2. Caractéristiques du tensioactif SDS

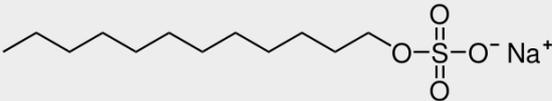
#### 4.2.1. Définition

Le laurylsulfate de sodium ou dodécylsulfate de sodium (SDS) est un détergent et surfactant ionique fort, couramment utilisé en biochimie et biologie moléculaire. On le qualifie aussi d'agent tensioactif ou d'agent mouillant.

La molécule est composée d'une chaîne de 12 atomes de carbone, rattachée à un groupement sulfate conférant à la molécule les propriétés amphiphiles requises pour un détergent.

Voici un tableau qui regroupe les caractéristiques du SDS (tableau 4.2)

**Tableau 4.2 : Caractéristiques du tensioactif SDS.**

Nom usuel	SDS
Formule brute	$\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$
marque	MERCK
Structure	
UIPAC	Sodium lauryl sulfate
Synonymes	Sodium monododecylsulfate, Sodium lauryl sulfate, Sodium monolauryl sulfate, Sodium dodecanesulfate ....
Masse Molaire (g/mol)	288,372
CMC à 25°C (mM)	8,2
Densité	1,01
Indice de réfraction	1,461
Apparence	solide blanc ou crème

## Chapitre 4 : Caractérisation de l'adsorbat et de l'adsorbant

### 4.3. Détermination des caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant

#### 4.3.1. Le choix de la quantité du tensioactif :

Pour optimiser la quantité sur laquelle nous nous sommes basées pour le choix de la masse du tensioactif, les tests suivants ont été faits, en fixant une quantité de 10g de biomasse brute :

**Tableau 4.3 : l'optimisation de la masse du tensioactif SDS**

	Masse du tensioactif (g)	Quantité adsorbée (mg/g)	Efficacité (%)
Test 1	20	9,77	97,7
Test 2	10	9,62	96,2
Test 3	5	9,28	92,8

D'après le tableau 4.3, on constate que le bon choix est celui du premier test puisque il présente la plus grande efficacité de 97,7%.

#### 4.3.2. Préparation de la biomasse « *Streptomyces rimosus* » utilisée

##### a) l'imprégnation de la biomasse par le SDS

Une masse de 20g de tensioactif SDS est dissoute avec 10g de la biomasse « *Streptomyces rimosus* » dans un volume de 250 mL d'eau distillée. Le mélange est porté sous une agitation continue pendant 24h. Par la suite, le mélange est soumis à une filtration sous vide.

##### b) le séchage

Le filtrat (biomasse traitée) récupéré est par la suite séché dans une étuve à une température de 55°C pendant 24h afin d'éliminer l'humidité présente jusqu'à un poids constant.

##### c) Broyage

La biomasse traitée a été broyée moyennant une machine à café afin d'obtenir une poudre.

##### d) Tamisage

Le tamisage est réalisé à l'aide d'une tamiseuse (Retsch AS 200) pour avoir une poudre de biomasse traitée d'une granulométrie inférieure ou égale à 100 µm.

## Chapitre 4 : Caractérisation de l'adsorbat et de l'adsorbant

### 4.4. Caractérisation physico-chimique de la biomasse traitée

#### 4.4.1. Détermination du pH de point de charge nulle (pH<sub>ZPC</sub>)

- **Définition**

Le pH de point de charge nulle représente la valeur du pH pour laquelle la surface externe de l'adsorbant est électriquement neutre (charge nulle) noté pH<sub>ZPC</sub>. Cette valeur caractérise l'adsorbant et permet d'expliquer l'influence du pH sur l'adsorption. Pour des valeurs de pH inférieures à pH<sub>ZPC</sub>, la surface de l'adsorbant est chargée positivement et pour des valeurs de pH supérieures à pH<sub>ZPC</sub>, la surface est chargée négativement (Yedla et Dikshit, 2005 ; Yang, 2003). Le pH<sub>ZPC</sub> est considéré comme un indicateur de l'acidité ou de la basicité de la surface.

- **Mode opératoire**

La détermination du pH de charge nulle (pH<sub>ZPC</sub>) a été effectuée en ajoutant 0,1 g de biomasse à une solution de 50 mL de KNO<sub>3</sub> (0,01 N) dont le pH initial a été mesuré et ajusté avec du HCl (0.5 N) ou des solutions de NaOH 0,1 M. Les récipients ont été scellés et placés sur un agitateur pendant 48 h à température ambiante avant de mesurer le pH finale de la solution. Le pH<sub>ZPC</sub> est repéré lorsqu'il n'y a pas de changement de pH après le contact avec la biomasse traitée.

Le point de charge nulle (pH<sub>ZPC</sub>) est la valeur à laquelle la courbe  $\text{pH}_{\text{initial}} - \text{pH}_{\text{final}} = f(\text{pH}_{\text{initial}})$  croise l'axe initial du pH (Gorgievski et al., 2013 ; Blanes et al., 2016)

Les résultats expérimentaux sont représentés par la figure 4.3.

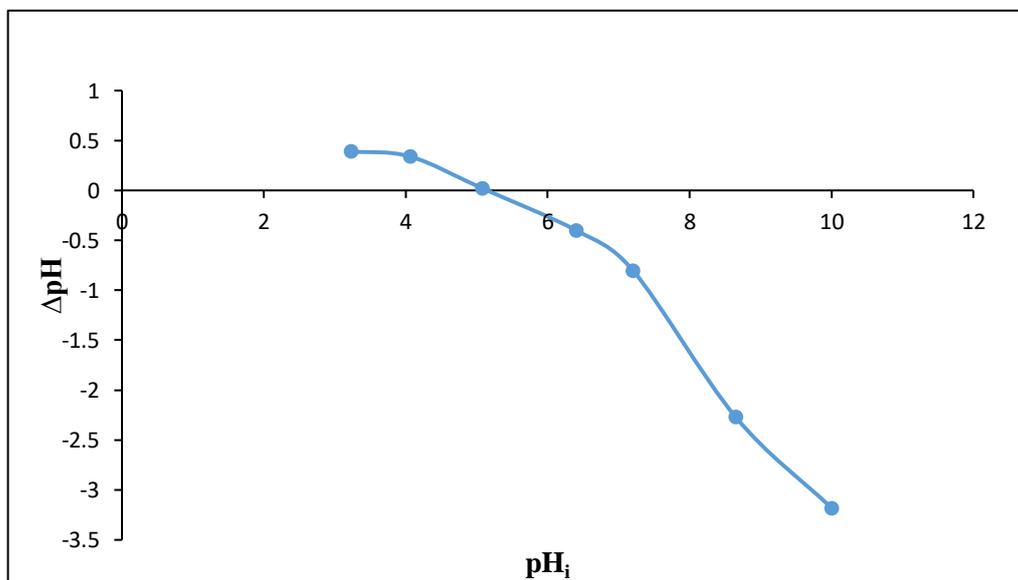


Figure 4.3 : Le pH de charge nulle de la biomasse traitée mise en contact avec la Fuchsine ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$  et  $C_b = 2 \text{ g/L}$ ).

## Chapitre 4 : Caractérisation de l'adsorbat et de l'adsorbant

Les essais montrent que le point de charge nulle ou point isoélectrique de la biomasse mis en contact avec le colorant est de l'ordre de  $pH_{pzc} = 5$ .

### 4.4.2. Détermination du taux d'humidité

C'est le pourcentage de la masse d'eau contenue dans la biomasse.

L'humidité est calculée à partir de la formule suivante :

$$H(\%) = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100 \quad (4.1)$$

Avec

- $H(\%)$  : l'humidité,
- $M_0(g)$  : masse du biosorbant avant séchage,
- $M_1(g)$  : masse du biosorbant après séchage.

Le séchage s'est effectué à une température de  $55^\circ\text{C}$  jusqu'à poids constant.

Pour une masse initial de la biomasse traitée  $M_0 = 1$  g choisi, nous avons obtenu  $M_1 = 0,972$  g

$$\text{Humidité (\%)} = 2,8\%.$$

### 4.4.3. Détermination de la masse volumique apparente

La détermination de la masse volumique apparente consiste à introduire une masse  $M_0$  de la biomasse traitée, broyé et séché, dans un pycnomètre de volume  $V_0$  égal à 5 mL.

La masse volumique apparente est calculée par la relation suivante :

$$\rho_{app} = \frac{M_0}{V_0} \quad (4.2)$$

Avec

- $\rho_{app} (g/cm^3)$  : masse volumique apparente,
- $M_0(g)$  : la masse de l'adsorbat,
- $V_0 (cm^3)$  : volume du pycnomètre.

Masse de la biomasse traitée  $M_0 = 2,12$  g.

## Chapitre 4 : Caractérisation de l'adsorbat et de l'adsorbant

$$\rho_{\text{app}}=0,42\text{g/cm}^3.$$

### 4.4.4. Détermination de la Porosité externe

La porosité est l'ensemble des vides (pores) d'un matériau solide. Ces vides peuvent être remplis par des fluides (liquide ou gaz). C'est une grandeur physique qui conditionne les capacités d'écoulement et de rétention d'un substrat. Elle est définie comme étant le rapport entre le volume des vides et le volume total.

$$\varepsilon = \frac{V_2}{V_1} \times 100 \quad (4.3)$$

Avec

- $V_2$  (mL) : volume des pores de la biomasse,
- $V_1$  (mL) : volume total de la biomasse.

Une masse biomasse traitée, équivalente à un volume  $V_1$ , est introduite dans une éprouvette de 10 mL. Un volume de méthanol  $V_2$  est versé jusqu'à recouvrement de biomasse traitée.

La porosité est calculée par la formule (4.3)

**La porosité externe : 61%.**

### 4.4.5. Détermination du pH

Le potentiel hydrogène, noté pH, est une mesure de l'activité chimique des ions hydrogène  $\text{H}^+$  en solution. En solution aqueuse, ces ions sont présents sous la forme de l'ion oxonium. Plus souvent le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution.

La procédure adoptée pour mesurer ce paramètre consiste à mettre en solution une masse de 5g de biomasse traitée en la mélangeant avec 50mL d'eau distillée et ceci selon la norme NSX 31-103. L'ensemble est mis ensuite sous agitation pendant 30 minutes pour homogénéiser la solution. Après décantation, le pH du surnageant est mesuré à l'aide d'un pH-mètre et d'une électrode combinée verre, Ag, AgCl.

**Le pH : 4,85.**

### 4.4.6. Masse volumique réelle

La masse volumique réelle a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre de volume  $V_0=5$  mL dans lequel nous avons introduit une masse  $M_0$  la biomasse traitée broyée et séchée

Le vide existant entre les particules a été comblé par un liquide, l'éthanol de masse volumique

## Chapitre 4 : Caractérisation de l'adsorbat et de l'adsorbant

0,8172 g/cm<sup>3</sup> à la température d'expérience qui est égale à 23°C. La masse volumique est déterminée par la relation suivante :

$$\rho_r = \frac{M_0}{V_0 - V_T} = \frac{M_0}{V_0 - \frac{M_E}{\rho_E}} \quad (4.4)$$

Avec

- $\rho_E$ (g/cm<sup>3</sup>) : masse volumique de l'éthanol,
- $\rho_r$ (g/cm<sup>3</sup>) : masse volumique réelle,
- $M_0$ (g) : masse de biomasse qui occupe le volume  $V_0$  du pycnomètre,
- $M_E$ (g) : masse de l'éthanol rajouté pour remplir le pycnomètre,

Masse de la biomasse traitée utilisée  $M_0 = 1,008$ g,

Masse d'éthanol utilisée  $M_E = 3,248$ g.

$$\rho_r = 0,98 \text{ g/cm}^3.$$

### 4.4.7. Surface spécifique par unité de masse des particules

La connaissance de la surface spécifique est d'une grande importance dans la caractérisation d'un solide. La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit. Elle est calculée à partir de l'expression suivante :

$$A = \frac{6}{\rho_{app} \times d_p} \quad (4.5)$$

Avec

- $d_p$  (m) : diamètre moyen du grain du biosorbant,
- $\rho_{app}$ (g/cm<sup>3</sup>) : masse volumique apparente du biosorbant,
- $A$  (m<sup>2</sup>/g): surface spécifique de la biomasse.

Masse volumique apparente du biosorbant  $\rho_{app} = 0,42$  g/cm<sup>3</sup>,

Le diamètre moyen de la biomasse  $d_p = 100 \cdot 10^{-6}$  m.

$$A = 0,143 \text{ m}^2/\text{g}$$

Cette surface représente la surface externe de la biomasse.

Les résultats de cette caractérisation sont regroupés dans le tableau 4.3.

**Chapitre 4 : Caractérisation de l'adsorbat et de l'adsorbant**  
**Tableau 4.4 : Caractéristiques de la biomasse *Streptomyces rimosus* traitée**

Type de biomasse	<i>Streptomyces-rimosus</i> traitée
Granulométrie (µm)	100
pH <sub>zpc</sub>	5
Humidité (%)	2.8
Masse volumique apparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,42
Masse volumique réelle (g/cm <sup>3</sup> )	0,98
Surface spécifique par unité de masse de la particule (m <sup>2</sup> /g)	0,143
pH	4,84
Porosité(%)	61

## 4.5. Description de la technique d'analyse

### 4.5.1. Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert (Henkel, 1978).

La densité optique des échantillons est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de la substance à étudier. Dans notre étude, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-visible de marque Jenway (6705 UV/Vis).

#### a) Principe

Un spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Un dispositif monochromateur permet de générer, à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette, une lumière monochromatique, dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur (figure 4.4). La lumière monochromatique incidente d'intensité  $I_0$  traverse alors une cuve contenant la solution étudiée, et l'appareil mesure l'intensité  $I$  de la lumière transmise. La valeur affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance à la longueur d'onde étudiée. Le spectrophotomètre peut être utilisé pour mesurer de manière instantanée une absorbance à une longueur d'onde donnée, ou pour produire un spectre d'absorbance (spectrophotomètre à balayage). Dans ce dernier cas, le dispositif monochromateur décrit en

## Chapitre 4 : Caractérisation de l'adsorbat et de l'adsorbant

un temps court l'ensemble des longueurs d'onde comprises entre deux valeurs choisies par l'opérateur.

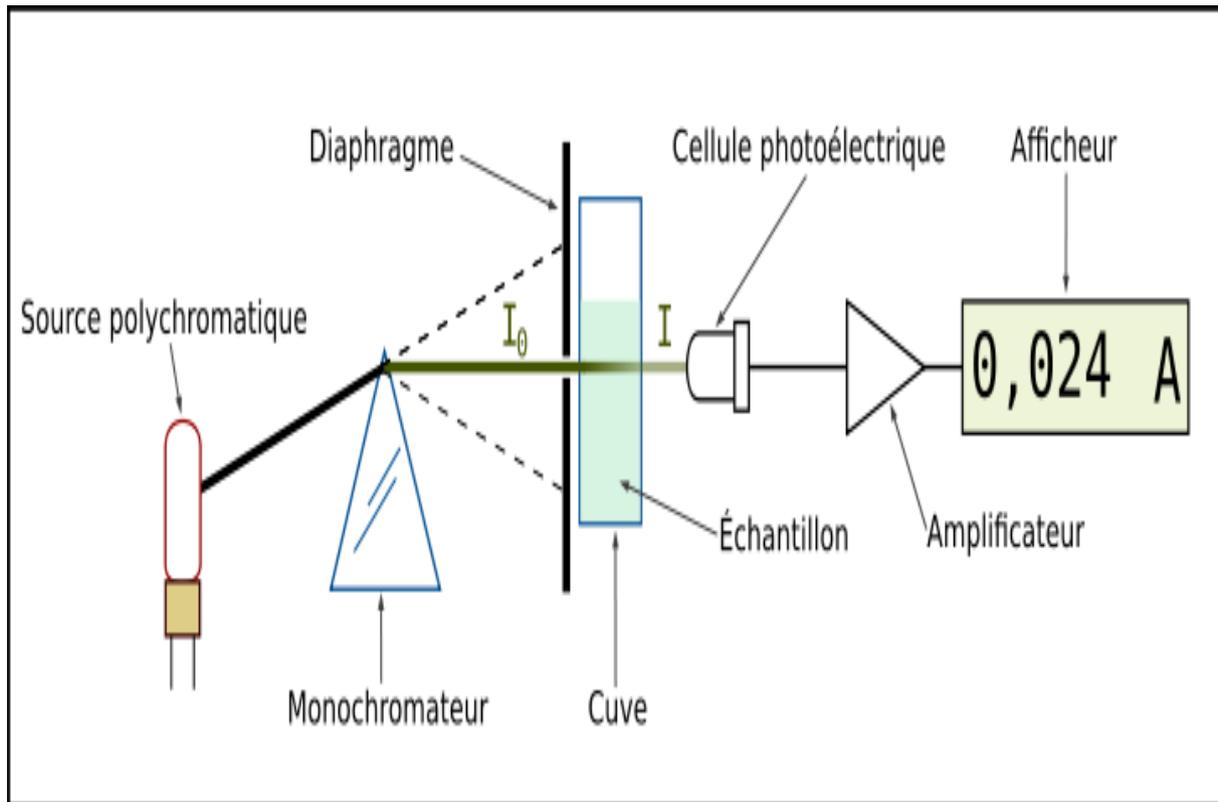


Figure 4.4 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau.

### b) Loi de Beer-Lambert

Lorsqu'une lumière d'intensité  $I_0$  passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s). L'intensité  $I$  de la lumière transmise est donc inférieure à  $I_0$  (figure 4.5). On définit l'absorbance de la solution par la relation (4.6).

$$A = \ln \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (4.6)$$

## Chapitre 4 : Caractérisation de l'adsorbat et de l'adsorbant

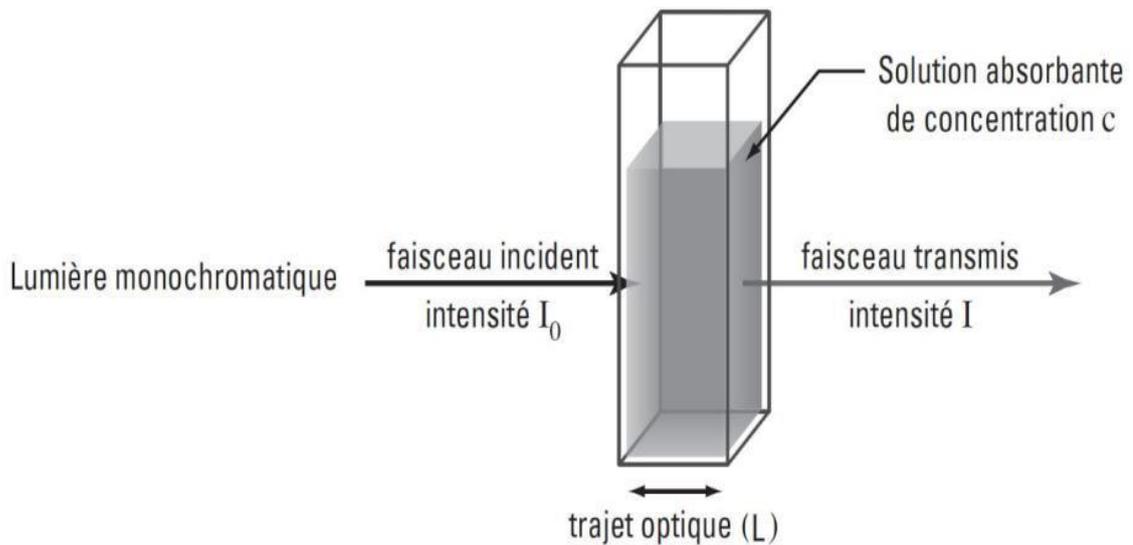


Figure 4.5 : Schéma de principe de la loi de Beer-Lambert.

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible. La relation de Beer-Lambert décrit que, à une longueur d'onde  $\lambda$  donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution).

Alors, pour une solution limpide contenant une seule substance absorbante, l'absorbance est donnée par la relation (4.7).

$$A = \varepsilon_{\lambda} I C \quad (4.7)$$

- A (sans unité) : l'absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde  $\lambda$ ,
- C (mg/L) : la concentration de la substance absorbante,
- l (cm) : la longueur du trajet optique ou épaisseur de la cuve,
- $\varepsilon_{\lambda}$  (L/mg/cm) : le coefficient d'extinction massique de la substance absorbante en solution. Il rend compte de la capacité de cette substance à absorber la lumière, à la longueur d'onde  $\lambda$ .

Connaissant le spectre d'absorption d'une substance chimique, on peut mesurer, à l'une de ses longueurs d'onde  $\lambda_{\max}$  (là où l'absorption est maximale), les variations de l'intensité  $I$  d'un faisceau lumineux traversant une même épaisseur  $l$  de solutions de concentrations diverses.

Ceci permet d'établir expérimentalement la courbe  $A=f(C)$  reliant l'absorbance et la concentration de la substance étudiée, en effectuant les mesures de  $A$  pour diverses concentrations. Cette courbe est une courbe d'étalonnage.

## Chapitre 4 : Caractérisation de l'adsorbat et de l'adsorbant

La courbe expérimentale d'étalonnage permet ensuite de déterminer la concentration inconnue d'une solution de cette substance par simple mesure de son absorbance et report sur le graphe  $A = f(C)$ .

### 4.5.2. Détermination de la courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage consiste à comparer l'absorbance de la solution de concentration inconnue à l'absorbance de solutions de concentrations connues de la même entité, à la même longueur d'onde, en portant la transmittance /absorbance en fonction de concentrations connues d'une série de solutions diluées.

Avant l'établissement de cette courbe lors de cette étude, la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale de la Fuchsine, ( $\lambda_{\max}$ ) est déterminée en faisant un balayage spectral entre 440 nm et 680 nm d'une solution de colorant à 20 mg/L.

Le résultat de ce balayage indique qu'il y'a un pic apparent à la longueur d'onde 540 nm, donc l'absorbance maximale est observée à cette longueur d'onde (BAGHRICHE, 2005 ; BEJARANO et al., 2007 ; PERRIN et SHARFF, 1999). Le colorimètre doit être référencé avec un échantillon témoin (eau distillée), avant chaque mesure.

### 4.5.3. Dispositif expérimental

Les expériences d'adsorption des colorants sont réalisées en batch en mettant en contact une quantité de biomasse avec la solution du colorant dans un erlenmeyer de 200 mL recouvert par du papier aluminium afin d'éviter la photo-dégradation du colorant. Cette solution est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique afin d'homogénéiser le mélange solide liquide et d'augmenter ainsi la surface d'échange entre les deux phases d'adsorption. L'adsorption est réalisée à température ambiante ( $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

Après un temps d'agitation précis le mélange biomasse et solution colorée a été séparé par filtration à l'aide de filtre seringue ( $0.45\mu\text{m}$ ) dans le but de séparer les particules de biomasse en suspension et d'obtenir des solutions limpides pouvant être analysées par photo-SpectromètreUV-visible.

# **Chapitre 5**

## **Etude expérimentale de l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse**

**« *Streptomyces rimosus* »  
imprégnée par un tensio-actif**

## Chapitre 5 : Etude expérimentale de l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse « *Streptomyces rimosus* » imprégnée par un tensioactif

### 5. Adsorption de la Fuchsine sur une biomasse « *Streptomyces rimosus* » imprégnée par un tensio-actif

L'objet de cette étude est de tester la capacité sorptionnelle de la biomasse « *Streptomyces rimosus* » imprégnée par un tensioactif (dodécylsulfate de sodium) vis-à-vis la Fuchsine qui est un colorant cationique. Les concentrations résiduelles de la Fuchsine après adsorption ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de marque (Jenway6700). Une courbe d'étalonnage a été établie pour la détermination de ces concentrations résiduelles.

#### 5.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage représente l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration en colorant. Les mesures de l'absorbance ont été réalisées à une valeur  $\lambda_{\max}=542$  nm en utilisant une spectrophotométrie UV-visible pour une série de solutions de concentrations connues obtenues par dilution à partir d'une solution mère ( $C_0=100$ mg/L). Les résultats obtenus sont représentés par la figure 5.1.

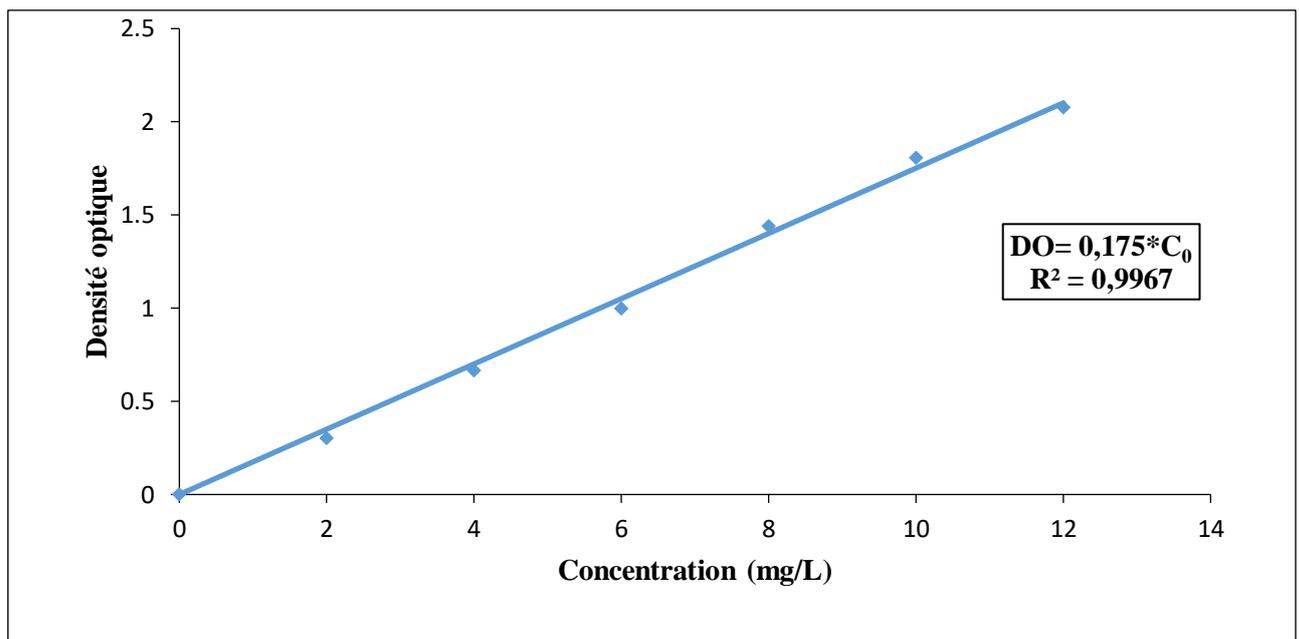


Figure 5.1 : Courbe d'étalonnage de la Fuchsine.

## Chapitre 5 : Etude expérimentale de l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse « *Streptomyces rimosus* » imprégnée par un tensioactif

### 5.2. L'analyse du spectre Infrarouge :

#### 5.2.1. L'analyse du spectre infrarouge du tensioactif SDS :

Le spectre infrarouge contient deux majeurs spectres correspondant à la partie hydrophobe (2800-3000)  $\text{cm}^{-1}$  et une partie hydrophile la chaîne sulfonate (950-1250)  $\text{cm}^{-1}$ .

Dans la région 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ , est dominé par les bandes de vibrations asymétriques et symétriques (stretching) des groupements  $-\text{CH}_2$  et  $-\text{CH}_3$  de la chaîne hydrocarbonée. (Gao.X et Chorover.J, 2010)

La bande d'adsorption à 1461  $\text{cm}^{-1}$  est due à la déformation symétrique (bending) des groupements  $-\text{CH}_2$  et à 1377  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la formation des groupements  $-\text{CH}_3$ .

De 950  $\text{cm}^{-1}$  à 1250  $\text{cm}^{-1}$  le spectre montre plusieurs différences entre les vibrations de bandes asymétriques et symétriques du groupement ( $-\text{OSO}_3^-$ ) le doublet fort à 1200  $\text{cm}^{-1}$  et 1237  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations asymétriques des groupements (S-O) or les pics à 1060  $\text{cm}^{-1}$  et 974  $\text{cm}^{-1}$  résulte des vibrations symétriques des groupements (S-O). (Gao et Chorover, 2010)

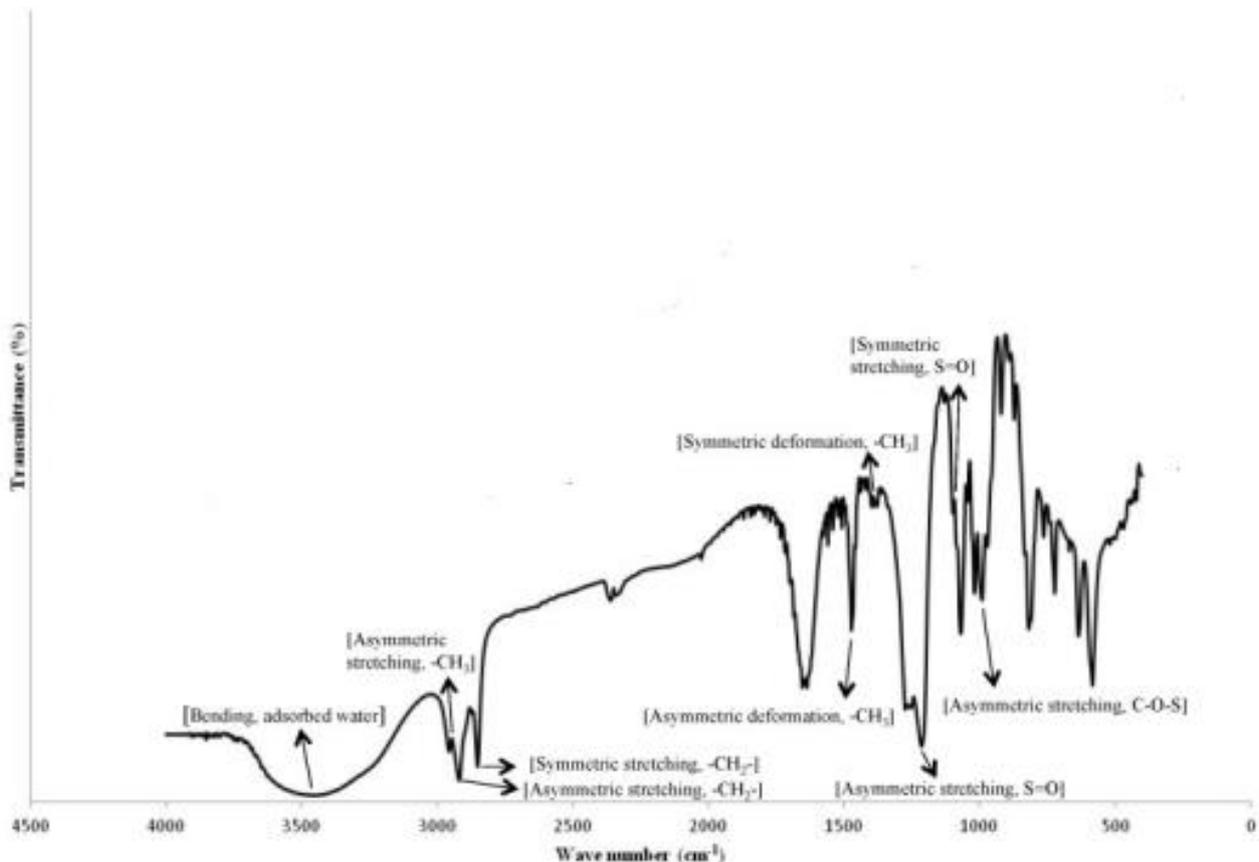
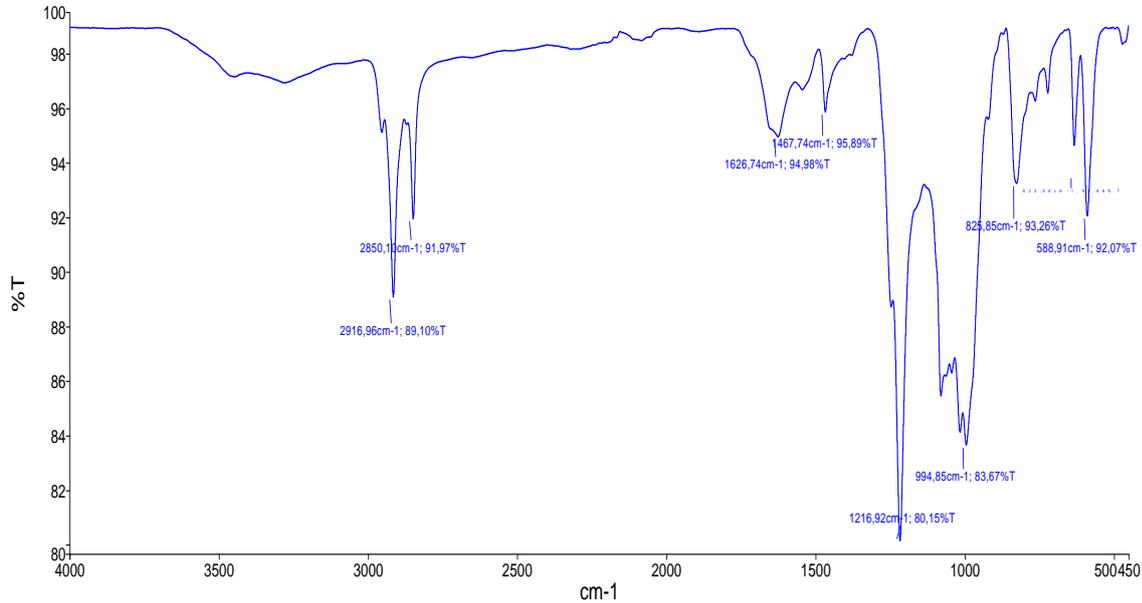


Figure 5.2 : Spectre infrarouge du tensioactif SDS (Gao et Chorover, 2010)

# Chapitre 5 : Etude expérimentale de l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse « *Streptomyces rimosus* » imprégnée par un tensioactif

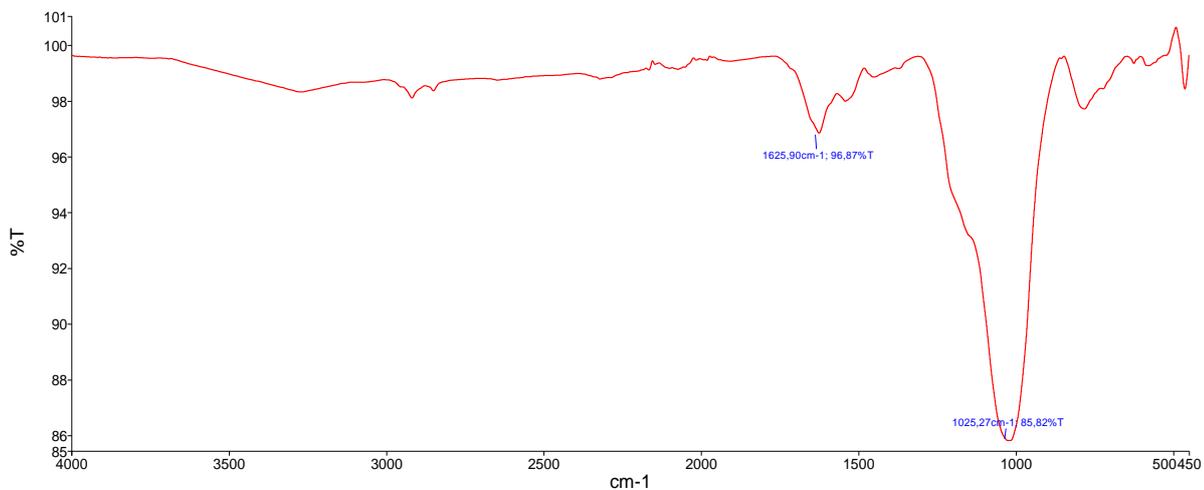
## 5.2.2. L'analyse du spectre infrarouge de la biomasse imprégnée par un tensioactif SDS :



**Figure 5.3 : Spectre infrarouge de la biomasse "*streptomyces rimosus*" imprégnée par le tensioactif SDS**

A partir des spectres infrarouges du SDS et la biomasse imprégnée par un tensioactif SDS, nous constatons une ressemblance quasi-totale, ce qui amène à conclure que la biomasse est totalement recouverte par le tensioactif.

## 5.2.3. L'analyse du spectre infrarouge du mélange (biomasse + tensioactif + colorant)



**Figure 5.4 : Spectre infrarouge de la biomasse traitée et le colorant**

## Chapitre 5 : Etude expérimentale de l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse « *Streptomyces rimosus* » imprégnée par un tensioactif

D'après la figure 5.4, nous constatons que les groupements (-OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>) n'apparaît pas sur le spectre ceci confirme que ces groupements (-OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>) sont masqués après avoir fixés le colorant Fuchsine et sont par conséquent responsables de l'adsorption du colorant.

### 5.3. Etude de l'influence des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption

Notre objectif est l'étude de l'influence de différents paramètres physico-chimiques sur l'adsorption de la Fuchsine. Les paramètres étudiés sont : la concentration de l'adsorbant, le pH du milieu réactionnel, le temps de contact, la concentration initiale de l'adsorbat et la température.

#### 5.3.1. Etude de l'influence de la concentration d'adsorbant

La recherche de la concentration de l'adsorbant nécessaire et suffisante d'un matériau pour adsorber un polluant donné, est une étape primordiale à toute étude sur l'adsorption pour cela nous avons réalisé l'expérience sous les conditions opératoires suivantes :

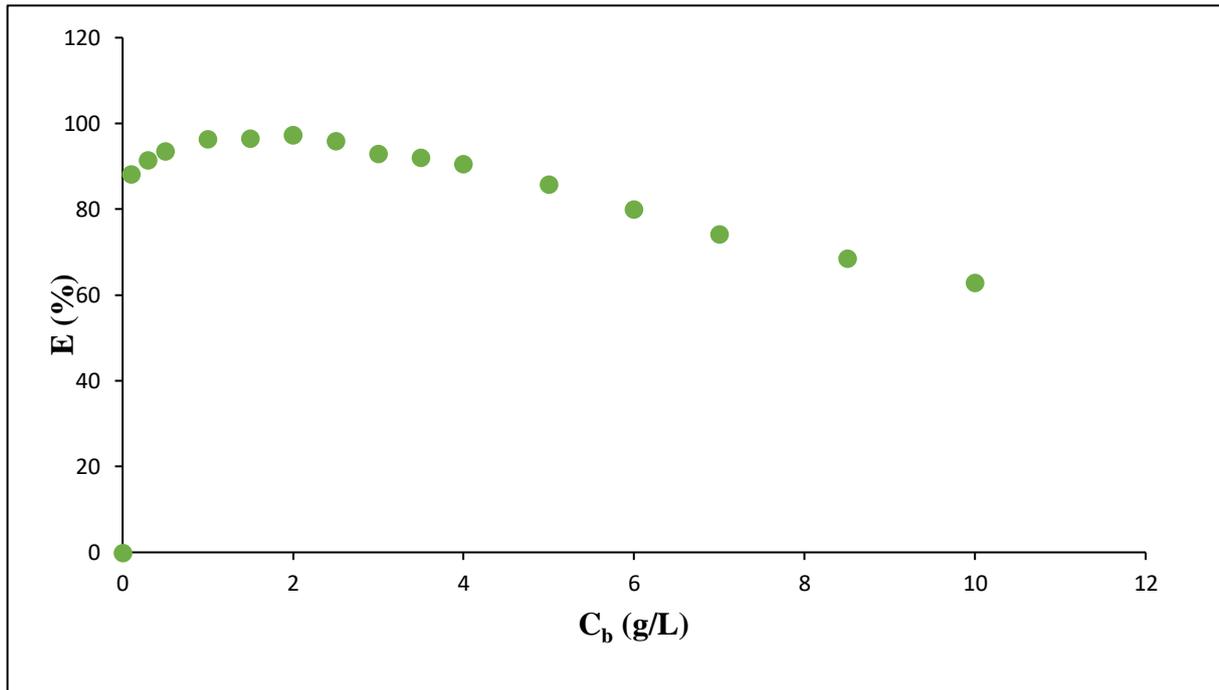
- Concentration de l'adsorbant  $C_b$  varie de 0,1 à 10 g/L,
- Concentration initiale de l'adsorbat  $C_0 = 20$  mg/L,
- Volume de la solution de colorant  $V = 50$  mL,
- Temps de contact  $t = 120$  min,
- Température  $T = 19 \pm 1$  °C,
- pH = 6,57 (libre),
- Vitesse d'agitation  $w = 300$  tr/min.

Le taux d'élimination est calculé par la relation (5.1)

$$E (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (5.1)$$

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 5.5.

## Chapitre 5 : Etude expérimentale de l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse « *Streptomyces rimosus* » imprégnée par un tensioactif



**Figure 5.5 : Influence de la concentration d'adsorbant sur l'adsorption de la Fuchsine ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$  ;  $V = 50 \text{ mL}$  ;  $\text{pH} = 6,57$  ;  $T = 19^\circ\text{C}$ ).**

Comme le montre la figure 5.5, nous remarquons que le taux d'élimination augmente avec l'augmentation de la concentration de la biomasse ceci est peut être dû à la disponibilité d'une grande surface active en sites jusqu'à atteindre un maximum de 97% avec une concentration de 2 g/L qui correspond à la concentration optimale pour laquelle nous observons alors une décoloration quasi-totale de la solution. Au-delà de ce maximum, le taux d'élimination diminue. Ceci est expliqué selon certains auteurs (Sakr et al, 2015) l'augmentation de la quantité d'adsorbant provoque des agglomérations de particules réduisant ainsi la surface de contact entre les particules en suspension et le colorant.

### 5.3.2. Etude de l'influence de pH sur l'adsorption du colorant

Le pH de la solution aqueuse est un facteur important qui affecte le processus d'adsorption du colorant car il influence la charge de surface de l'adsorbant, le comportement d'ionisation de l'adsorbant et du colorant (Zhao et al, 2015).

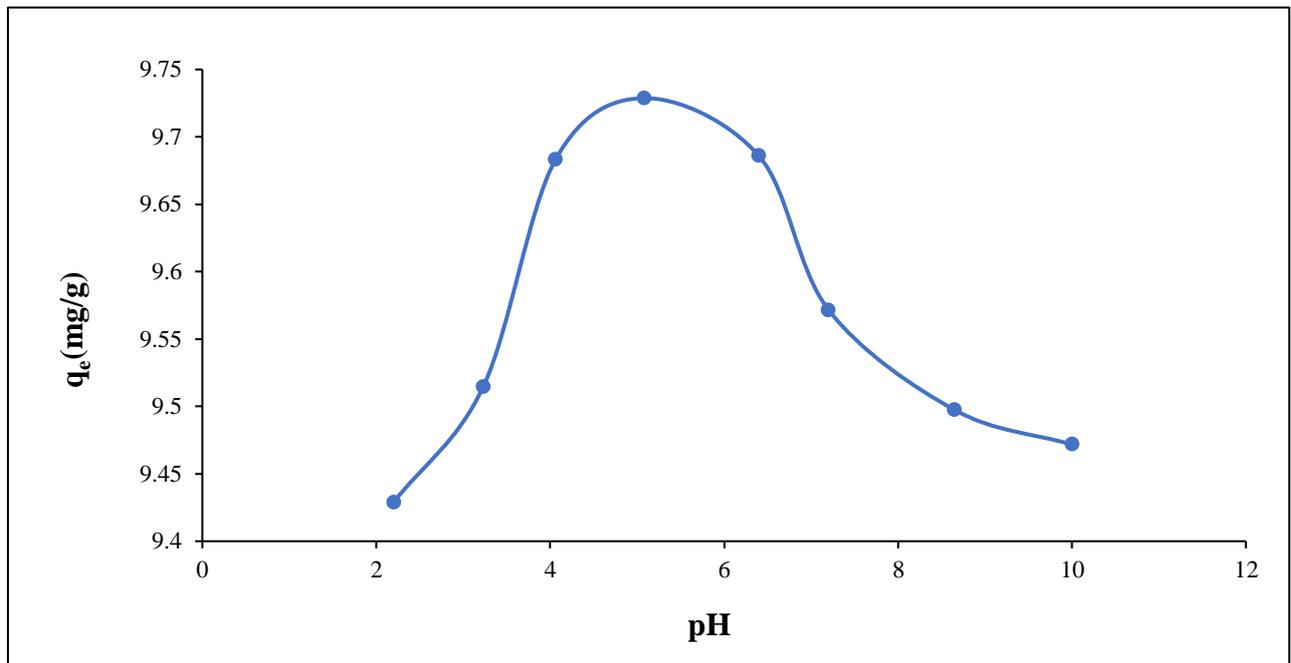
L'effet de ce facteur sur l'évolution de la capacité d'adsorption a été analysé sur une gamme de pH allant de 2 à 10 par ajustement du pH initial de la solution de colorant à l'aide d'une solution HCl (1N) et de NaOH (0,1N).

## Chapitre 5 : Etude expérimentale de l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse « *Streptomyces rimosus* » imprégnée par un tensioactif

Les expériences ont été menées sous les conditions suivantes :

- Concentration de l'adsorbant  $C_b=2\text{g/L}$ ,
- Concentration initiale de l'adsorbat  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ,
- Volume de la solution de colorant  $V= 50\text{mL}$ ,
- Temps de contact  $t =120 \text{ min}$ ,
- Température  $T= 20\pm 1^\circ\text{C}$ ,
- $\text{pH}=2 \text{ à } 10$ ,
- Vitesse d'agitation  $w = 300 \text{ tr/min}$ .

Les résultats expérimentaux obtenus sont donnés sur la figure (5.6).



**Figure 5.6 : Influence du pH du milieu sur l'adsorption de la Fuchsine ( $C_b=2\text{g/L}$  ;  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$  ;  $V=50\text{mL}$  ;  $T=20^\circ\text{C}$  ;  $w=300\text{tr/min}$ ).**

Les résultats présentés sur la figure 5.6, montrent que la quantité maximale sorptionnelle est à  $\text{pH}=5$  avec un pourcentage d'élimination de 97,28% et diminue en dessous d'un  $\text{pH}= 4$  et au-delà d'un  $\text{pH} = 6$ .

Lorsque le  $\text{pH}$  augmente de 2 à 5 nous constatons une augmentation de la quantité adsorbée et ceci peut s'expliquer par une diminution de la concentration en ions  $\text{H}^+$  présents en solution facilitant ainsi l'accès du colorant à la surface de l'adsorbant.

Au-delà du  $\text{pH}=5$ , la diminution de la quantité adsorbée est probablement dû à l'augmentation de la concentration en ions  $\text{OH}^-$  présents en solution entourant ainsi le colorant et réduisant l'accès du colorant à la surface de l'adsorbant.

## Chapitre 5 : Etude expérimentale de l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse « *Streptomyces rimosus* » imprégnée par un tensioactif

Ce comportement similaire a été observé par Hameed et Bagane, qui ont étudié l'effet du pH sur l'adsorption de bleu de méthylène (colorant cationique) par l'écorce de fruit du jacquier et un matériau argileux respectivement (Hameed et Hazard, 2009 ; Bagane, 2000).

### 5.3.3. Détermination de la quantité adsorbée à l'équilibre

La cinétique d'adsorption représente la variation de la quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction du temps de contact. Elle permet de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Les essais ont été réalisés sous les conditions suivantes :

- Concentration de l'adsorbant  $C_b=2\text{g/L}$ ,
- Concentration initiale de l'adsorbat  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ,
- Volume de la solution de colorant  $V= 50\text{mL}$ ,
- Temps de contact variant entre 5 et 120min,
- Température ambiante  $T = 21\pm 1^\circ\text{C}$ ,
- $\text{pH}=5$ ,
- Vitesse d'agitation  $w = 300 \text{ tr/min}$ .

#### 5.3.3.1. Cas de la biomasse brute

Les résultats obtenus pour une masse de biomasse « *Streptomyces rimosus* » de 2g et 4g sont schématisés par la figure 5.7.

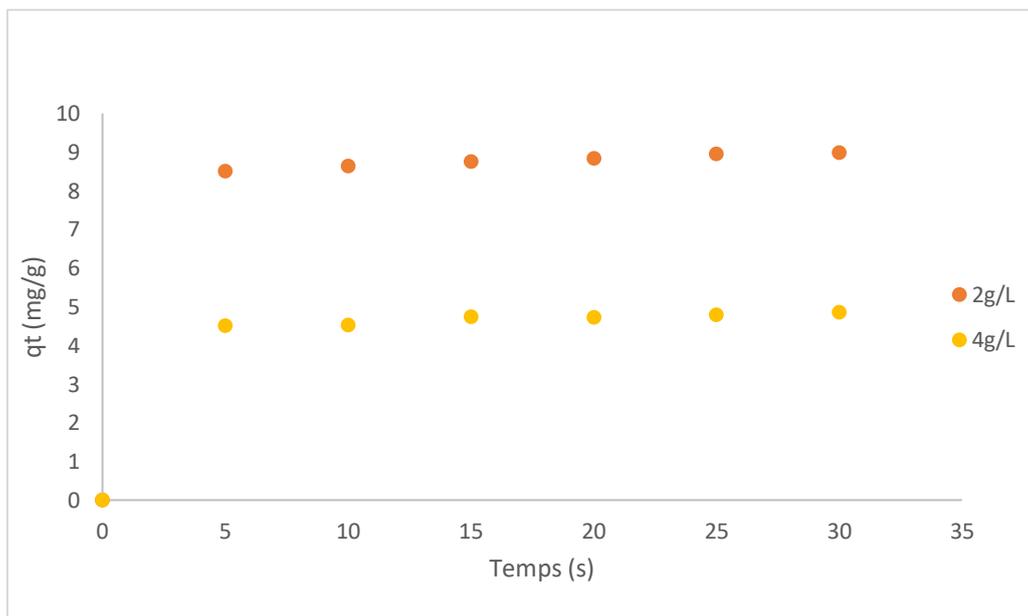
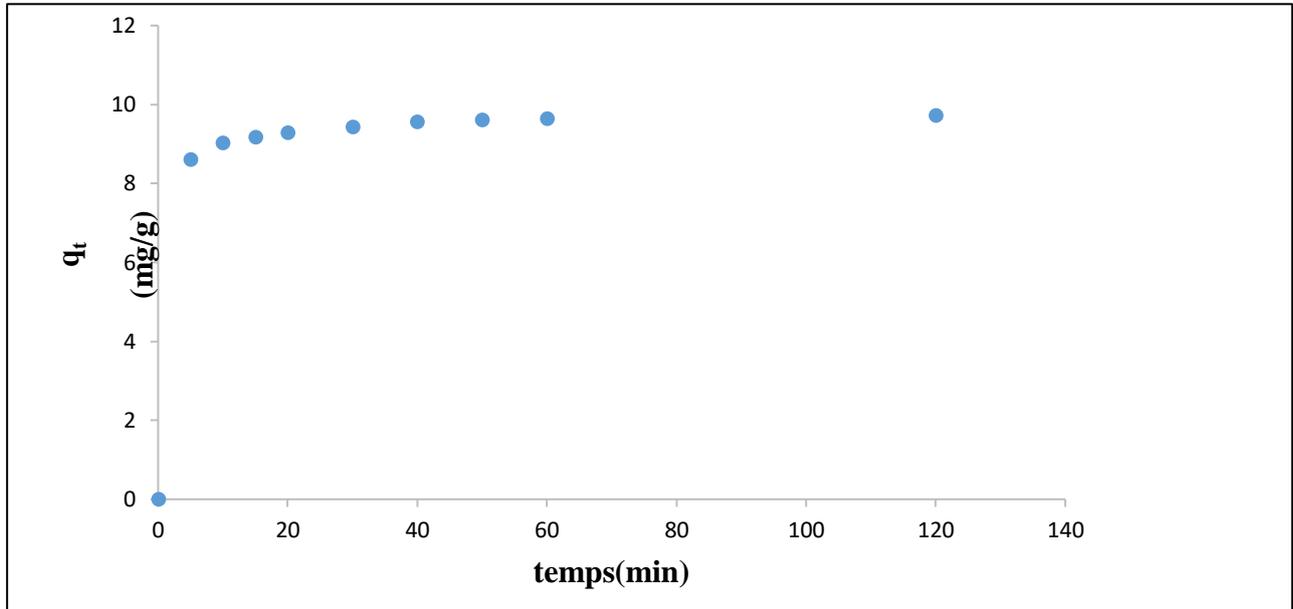


Figure 5.7 : Cinétique d'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse brute ( $C_b=2\text{g/L}$  et  $C_b=4\text{g/L}$  ;  $C_0=20\text{mg/L}$  ;  $V=50\text{mL}$  ;  $T=21^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH}=5$  ;  $w=300\text{tr/m}$ ).

## Chapitre 5 : Etude expérimentale de l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse « *Streptomyces rimosus* » imprégnée par un tensioactif

### 5.3.3.2. Cas de la biomasse traitée

Le résultat de l'effet du temps de contact sur l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse « *Streptomyces rimosus* » traitée est présenté par la figure 5.8.



**Figure 5.8 : Cinétique d'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse traitée ( $C_b=2\text{g/L}$  ;  $C_0=20\text{mg/L}$  ;  $V=50\text{mL}$  ;  $T=21^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH}=5$  ;  $w=300\text{tr/m}$ )**

La figure 5.8 montre que le temps nécessaire à l'adsorption de la Fuchsine par la biomasse traitée est autour de 30 min, ce qui indique la rapidité de l'adsorption de ce colorant et son affinité vis-à-vis les sites de la biomasse « *Streptomyces rimosus* » traitée, une agitation prolongée au-delà de ce temps n'a entraîné aucune augmentation de l'adsorption du colorant.

Sur la base de ce résultat, les autres expériences d'adsorption ont été effectuées avec une vitesse d'agitation de 300 tr / min pendant 30 min. A l'équilibre tous les sites d'adsorption sont saturés.

Les quantités adsorbées à l'équilibre ( $q_e$ ) et les efficacités ( $E$ ) de la séparation, pour les deux biomasses sont reportées dans le tableau 5.1.

## Chapitre 5 : Etude expérimentale de l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse « *Streptomyces rimosus* » imprégnée par un tensioactif

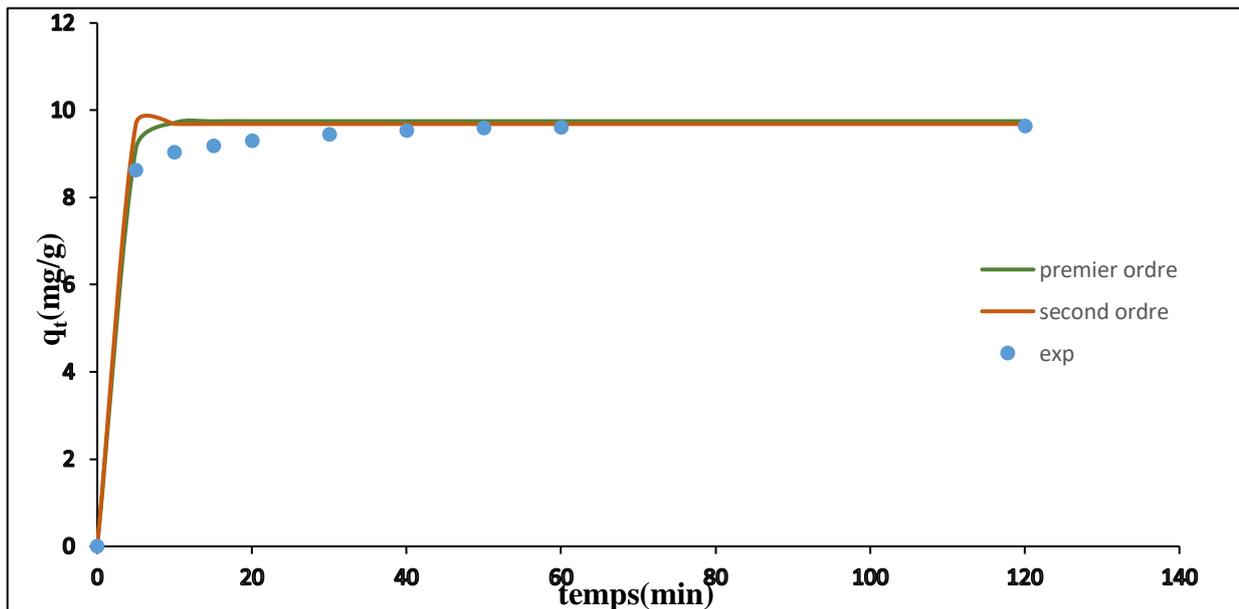
**Tableau 5.1 : Quantités adsorbées et efficacités à l'équilibre des deux biomasses.**

Type de la biomasse	Biomasse brute		Biomasse traitée
$C_b$ (g/L)	2	4	2
$q_e$ (mg/g)	8,97	4.85	9,71
E(%)	89,7	97	97

Le tableau ci-dessus illustre de manière significative que pour un même résultat d'efficacité d'adsorption de 97% la biomasse traitée a nécessité deux fois moins de masse (2g) par rapport à la biomasse brute (4g).

### b. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les résultats obtenus, en utilisant la régression non linéaire de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963) et en appliquant les deux modèles pour les systèmes solides liquides utilisés, sont schématisés par la Figure 5.9 :



**Figure 5.9 : Modélisation de la cinétique d'adsorption la Fuchsine sur la « *Streptomyces rimosus* » traitée ( $C_0=20$  mg/L ;  $C_b=2$ g/L ;  $V=50$  mL ;  $T=19^\circ\text{C}$  ;  $w=300$  tr/min).**

## Chapitre 5 : Etude expérimentale de l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse « *Streptomyces rimosus* » imprégnée par un tensioactif

Les paramètres cinétiques déduits par les deux modèles sont résumés dans le tableau 5.2.

**Tableau 5.2 : Paramètres cinétiques de l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse « *Streptomyces rimosus* » traitée.**

<b>Modèle du pseudo premier ordre</b>	<b><math>q_e</math> (exp) (mg/g)</b>	<b><math>q_e</math> (cal) (mg/g)</b>	<b><math>K_1</math> (min<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>R^2</math></b>
	9,634	9,750	0,549	0,8374
<b>Modèle du pseudo second ordre</b>	<b><math>q_e</math> (exp) (mg/g)</b>	<b><math>q_e</math> (cal) (mg/g)</b>	<b><math>K_2</math> (g/mg/min)</b>	<b><math>R^2</math></b>
	9,634	9,684	0,153	1

Les valeurs expérimentales relevées montrent une similitude très proche du modèle du pseudo-second ordre décrivant au mieux la cinétique d'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse « *Streptomyces rimosus* » traitée. A noter que selon certains auteurs (Özacar, 2004 ; Lakshmi, 2009 ; Salleh, 2011), la cinétique d'adsorption des colorants de type anionique ou cationique sont mieux représentées par le modèle du second ordre pour l'adsorption.

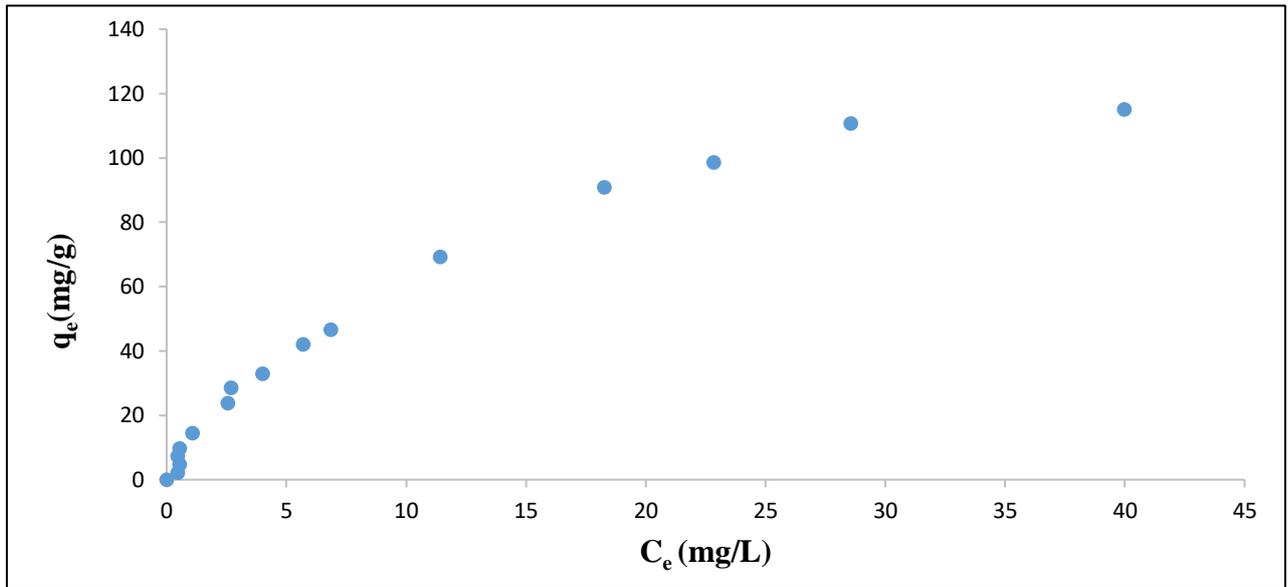
### 5.3.4. Étude de l'influence de la concentration initiale de l'adsorbat

L'influence de la concentration initiale du colorant sur la biomasse traitée a été étudiée dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentration de l'adsorbant  $C_b=2\text{g/L}$ ,
- Concentration initiale de l'adsorbat allant de 5 à 300 mg/L,
- $V = 50 \text{ mL}$
- Temps de contact  $t = 60 \text{ min}$ ,
- Température  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ .
- $\text{pH}=5$ ,
- Vitesse d'agitation  $w = 300 \text{ tr/min}$ .

Les résultats ainsi obtenus aboutissent à la courbe de la figure 5.10 :

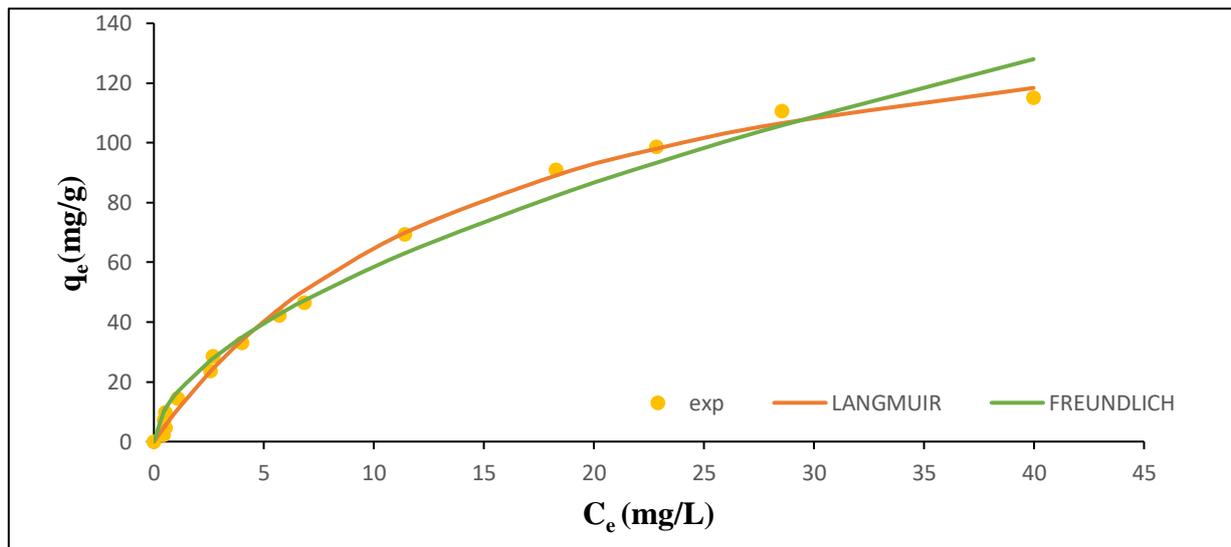
## Chapitre 5 : Etude expérimentale de l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse « *Streptomyces rimosus* » imprégnée par un tensioactif



**Figure 5.10 : Isotherme d'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse traitée ( $C_b=2\text{g/L}$  ;  $V=50\text{mL}$  ;  $\text{pH}=5$  ;  $w=300\text{tr/min}$ ).**

D'après la figure 5.10 nous remarquons que l'isotherme d'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse traitée montre une forme de type I selon la classification de BET (Brunauer et al., 1938) et une forme L selon la classification de Giles (Giles, 1974). Aussi il y a lieu de mentionner que de nombreux modèles dans la littérature permettent de modéliser l'isotherme d'adsorption. Ainsi dans cette même logique, dans notre étude nous avons utilisé les modèles de Langmuir (équation 3.1) et de Freundlich (équation 3.2).

La figure 5.11 a été obtenue après régression non linéaire de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963).



**Figure 5.11 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse ( $C_b=2\text{ g/L}$  ; temps de contact = 60min ;  $T=20^\circ\text{C}$  ;  $w=300\text{ tr/min}$ ).**

## Chapitre 5 : Etude expérimentale de l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse « *Streptomyces rimosus* » imprégnée par un tensioactif

Nous regroupons dans le tableau 5.3 les différents paramètres obtenus par les deux modèles considérés.

**Tableau 5.3: Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse traitée.**

<b>Paramètres de Langmuir</b>	<b><math>q_e</math> (cal) (mg/g)</b>	<b><math>q_e</math> (exp) (mg/g)</b>	<b><math>K_L</math> (L/mg)</b>	<b><math>R^2</math></b>
	118.36	115.01	0.0653	0.995
<b>Paramètres de Freundlich</b>	<b>1/n</b>	<b><math>K_F</math></b>		<b><math>R^2</math></b>
	0,5646	15,95		0.979

D'après la courbe de modélisation (figure 5.11) et les coefficients de régression obtenus dans le tableau 5.3, le modèle de Langmuir est le mieux adapté pour la représentation des données expérimentales ce qui suggère que seulement une molécule de colorant peut être adsorbée sur un seul site d'adsorption et que les forces intermoléculaires diminuent avec la distance.

La quantité adsorbée augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale limite représentant un palier horizontal sur la courbe d'isotherme ce qui indique que l'adsorption se fait en monocouche.

### 5.3.5. Etude de l'influence de la température

L'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse traitée a été étudiée à trois températures différentes. Les conditions opératoires sont données comme suit :

- Concentration de l'adsorbant  $C_b=2\text{g/L}$ ,
- Concentration initiale de l'adsorbat  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ,
- $V = 50 \text{ mL}$ ,
- Temps de contact  $t = 30\text{min}$ ,
- Température  $T = 20, 35 \text{ et } 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,
- $\text{pH} = 5$ ,
- Vitesse d'agitation  $w = 300 \text{ tr/min}$ .

## Chapitre 5 : Etude expérimentale de l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse « *Streptomyces rimosus* » imprégnée par un tensioactif

Les résultats expérimentaux qui décrivent l'influence de la température sur l'adsorption sont illustrés par le tableau 5.4.

**Tableau 5.4 : Influence de la température sur la quantité adsorbée et sur l'efficacité de la biomasse traitée.**

Température (°C)	q <sub>e</sub> (mg/g)	E(%)
20	9,73	97,30
35	9,23	92,31
50	8,80	8,03

D'après les résultats du tableau 5.5, nous constatons que la quantité adsorbée de la Fuchsine diminue avec l'augmentation de la température. Ces résultats montrent bien que l'augmentation de la température défavorise l'adsorption.

Les grandeurs thermodynamiques ( $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  et  $\Delta G^0$ ) peuvent être déterminées à partir des équations suivantes :

$$\ln(k_d) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} \quad (5.2)$$

$$k_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (5.3)$$

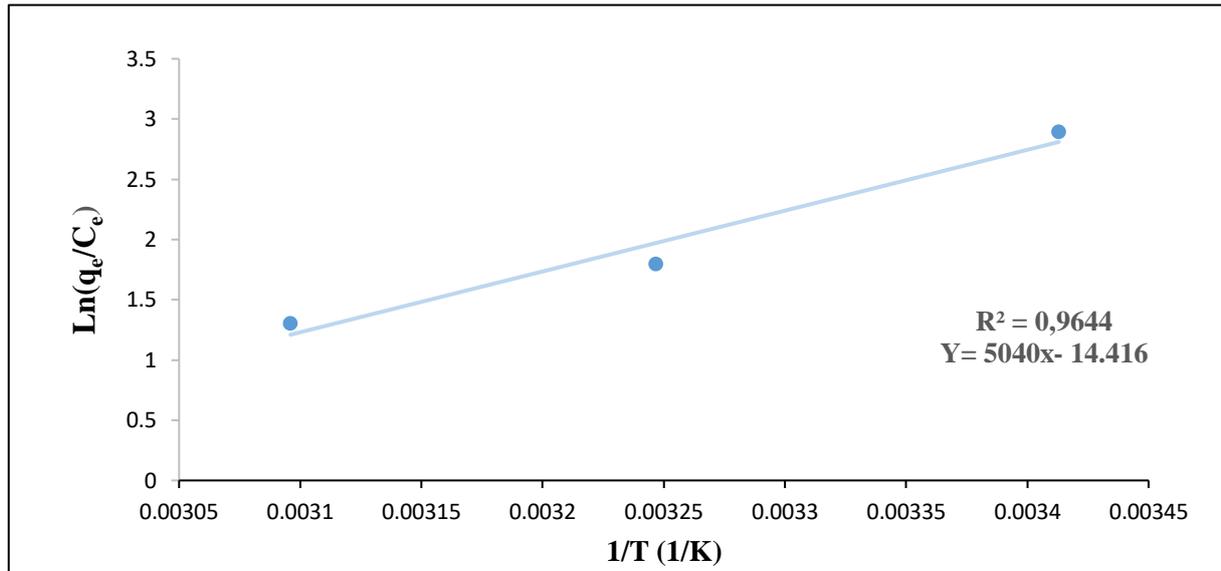
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (5.4)$$

Avec

- k<sub>d</sub> : la constante de distribution de l'adsorption,
- R : la constante des gaz parfaits (J/mole/K),
- T : la température (K),
- $\Delta H^0$  : la variation de l'enthalpie standard d'adsorption (J/mole),
- $\Delta S^0$  : la variation de l'entropie standard d'adsorption (J/mole/K),
- C<sub>0</sub> : la concentration initiale de solution (mg/L),
- C<sub>e</sub> : la concentration de la solution à l'équilibre (mg/L),
- $\Delta G^0$  : la variation de l'énergie libre d'adsorption (J/mole).
- 

Les résultats trouvés en appliquant l'équation 5.2 sont représentés sur la figure (5.12).

## Chapitre 5 : Etude expérimentale de l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse « *Streptomyces rimosus* » imprégnée par un tensioactif



**Figure 5.12 : Influence de la température sur l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse traitée (Cb=2g/L ; C0=20mg/L ; w = 360 tr/min).**

Le tableau 5.5 regroupe l'ensemble des paramètres thermodynamiques pour la biomasse traitée.

**Tableau 5.5 : Propriétés thermodynamiques de l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse traitée.**

$\Delta S^\circ$ (J/mole/K)	<b>-118.6</b>		
$\Delta H^0$ (J/mole)	<b>-41640</b>		
Température (K)	<b>293</b>	<b>308</b>	<b>323</b>
$\Delta G^\circ$ (J/mole)	<b>-6890.2</b>	<b>-5111.2</b>	<b>-3332.2</b>

D'après notre résultat la valeur négative de  $\Delta H$  indique que le processus d'adsorption est de nature exothermique ( $\Delta H > 40$  kJ/mole), cela indique probablement que le processus d'adsorption est de nature chimique. Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  montrent que le processus d'adsorption est possible et spontané. En outre, la valeur de l'entropie est négative ce qui signifie que les molécules de colorant à l'interface solide-liquide sont plus organisées que celles dans la phase liquide.

## Conclusion

L'industrie des colorants consomme de très grandes quantités d'eau. Celles-ci une fois rejetées provoquent des altérations du milieu aquatique à cause de leurs charges en colorants stables, très toxiques et faiblement biodégradables. Par ailleurs, les biomasses sont très répondues et très connues par leur pouvoir adsorbant. Notre étude qui rentre dans le cadre de la dépollution des eaux a eu pour objectif d'étudier la réactivité et l'efficacité d'une biomasse « *Streptomyces rimosus* » imprégnée par un tensioactif qui est le SDS dans le processus d'adsorption d'un colorant cationique (la Fuchsine).

L'élimination de ce colorant en mode batch s'est faite sur la base de l'étude de l'influence de plusieurs facteurs (concentration d'adsorbant, pH, cinétique, concentration d'adsorbant, et la température) sur la capacité sorptionnelle de la « *Streptomyces rimosus* » traitée.

Les principaux résultats de cette étude peuvent être résumés comme suit :

- L'imprégnation de la biomasse « *Streptomyces rimosus* » par le tensioactif SDS contribue à l'augmentation de la vitesse d'adsorption et l'amélioration du taux d'élimination,
- La rétention de la Fuchsine par la biomasse traitée est rapide pendant les premières minutes de contact jusqu'à l'obtention d'un palier qui correspond à l'équilibre au bout de 30 min, ce qui est relatif à la disponibilité des sites actifs du support,
- Le pH et la température sont des paramètres à prendre en considération. L'efficacité est meilleure à un pH=5 et à une température ambiante,
- L'accumulation du colorant croît avec la quantité d'adsorbant introduite jusqu'à une masse de 2 g/l, ce résultat s'explique par l'augmentation de la surface de contact offerte par l'adsorbant,
- Le modèle de pseudo-premier ordre est le plus adapté pour représenter le phénomène d'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse « *Streptomyces rimosus* » traitée,
- L'isotherme d'adsorption est de type L selon la classification Gill, suit le modèle de Langmuir.

En Perspective, cette étude peut être approfondie par des essais supplémentaires, nous proposons :

- Utilisation de ce biosorbant pour l'adsorption d'autres polluants,
- L'imprégnation de la biomasse par d'autres types de tensioactifs,
- Application aux effluents industriels,
- Adsorption en colonne.

## Références bibliographiques

### A

- ABBAS, M. Valorisation du noyau d'abricot dans la dépollution des eaux. 165 p. Thèse de Doctorat : Chimie des Matériaux : Boumerdes, Université M'Hamed Bougara : 2015.
- ADME. Tensioactifs et oléagineux, Étude sur les matières premières oléagineuses disponibles sur le marché européen. 2011, vol.19. DOI /10.1051/ocl.2012.0425\_
- ALMARDANI, F. Etude de l'adsorption du pesticide Bromocil sur charbon actif en milieu aqueux : Effet compétiteur des matières organiques d'origine naturelles.132 p. Thèse doctorat : s1 France, Université de Poitiers : 2008.
- ALVES DE LIMA R.O., BAZO, A.P., FAVERO, D.M., SALVADORI, C.M., RECH, D., DE PALMA OLIVEIRA AND UMBUZEIRO, G. Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. *Mutation Res.*, janvier 2007, Vol. 626, p. 53-60. DOI 10.1016/j.mrgentox.2006.08.002
- ARTHUR, W. ADAMSON. *Physical Chemistry of Surfaces*. New York. [en ligne]. [Consulté en 1997]. Disponible sur <  
[https://www.uniulm.de/physchempraktikum/media/literatur/Physical\\_Chemistry\\_Of\\_Surfaces\\_\(Adamson,\\_Gast\\_,\\_6Ed,\\_Wiley,\\_1997\).pdf](https://www.uniulm.de/physchempraktikum/media/literatur/Physical_Chemistry_Of_Surfaces_(Adamson,_Gast_,_6Ed,_Wiley,_1997).pdf)>.

### B

- BAGANE, M., GHIZA, S. Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption. *Journal annales de chimie science des matériaux*, Décembre 2000, vol. 25, p. 615-626.
- BASSOMPIERRE Cindy. procédé à boues activées pour le traitement d'effluents papetiers : de la conception d'un pilote à la validation de modèles. 25-42 p Thèse Doctorat : Automatique : Grenoble, Institut National Polytechnique De Grenoble : 2007.
- BAUDRIER, J., BEAUVAIS, S., BLANCK A., CAMUS, P and PAILLET J. Impact global des apports en nutriments et en matière organique : eutrophisation/ SRMO, 2012
- BAUER, C., JACQUES,P., and KALT,A. Photodegradation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO<sub>2</sub>, *Journal of Photochemistry and*

## Références bibliographiques

- Photobiology Chemistry A*, avril 2001, vol.140, p. 87-92. DOI 10.1016/S1010-6030(01)00391-4.
- BAUGHMAN, G.L and WEBER, E.J. Transformation of dyes and related compounds in anoxic sediment: kinetics and products. *Journal of Environmental Science and Technology*., 1998. Vol. 28, p.267-276. DOI 10.1021/es00051a013
  - BEHLER, Ansgar., BIERMANN, Manfred., HILL, Karlheinz., RATHS, Hans-Christian., SAINT VICTOR, Marie Esther and UPHUES, Gunter. Industrial surfactant syntheses. Surfactant Science Series, 100 (Reactions and Synthesis in Surfactant Systems).2001, p. 1-44. ISBN 0-8247-0255-7
  - BEN MANSOUR H., MOSRATI, R, CORROLER, D., BARILLER, K., GHEDIRA, D., BARILLER and CHEKIR-GHEDIRA. *In vitro* study of DNA damage induced by acid orange 52 and its biodegradation derivatives. *Journal of Environmental Toxicology and Chemistry*, 2009 a, vol. 28, p. 489-495. DOI 10.1897/08-333.1
  - BEN MANSOUR H. ; MOSRATI, R ; CORROLER, D ; BARILLER, K ; GHEDIRA, D ; BARILLER ET CHEKIR-GHEDIRA. Genotoxic and anti-butyrylcholinesterase activities of acid violet 7 and its biodegradation products. *Journal of Drug and Chemical Toxicology*., 2009b, Vol. 32, p. 230-237. DOI 10.1080/01480540902862277.
  - BEN MANSOUR H. ; MOSRATI, R ; CORROLER, D ; BARILLER, K ; GHEDIRA, D ; BARILLER ET CHEKIR-GHEDIRA. Acid violet 7 and its biodegradation products induce chromosome aberration, lipid peroxidation and cholinesterase inhibition in mouse bone marrow. *Journal of Environmental Science and Pollution Research*., 2010, Vol. 17, p. 1371-177. DOI 10.1007/s11356-010-0323-1.
  - BENEFIEL L.D., JUDKINS J.F., EAND B.L., Process Chemistry for Water and Waste Water Treatment, Englewood Cliffs, N.J. : Prentice-Hall, 1982. ISBN 0137229755.
  - BOULAÏCHE, W. Biosorption des ions Ni<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup> par la biomasse pleurotus mutilus. 120 p.  
Thèse de magister : Génie chimique : Alger, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger : 2008.
  - BRUNAUER, S., EMMET, P.H and TELLER, E. Adsorption of gases in multi molecular layers. *Journal American of Chemical Society*, 1938, vol. 60, N° 2, p. 309–319.

### C

- CALABRO,V., PANTANO,G., KANG, R., MOLINARI,R and DRIOLI, E. Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, Desalination, 1990, vol. 78, N°2, p. 257-277. DOI 10.1016/0011-9164(90)80046-E.
- CAR/PP (Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre). Prévention de la pollution dans l'industrie textile de la région méditerranéenne. RAC/CP Publication, Barcelone, 2002, p. 97-102.
- CHEN, B.Y. Toxicity assessment of aromatic amines to *Pseudomonas luteola*: chemostat pulse technique and dose-response analysis. *Journal of process biochemistry* , 2006, vol. 41, N° 7, p. 1529–1538. DOI10.1016/j.procbio.2006.02.014Get
- CHITOUR, C.E. Chimie des surfaces, 1992, vol.2. 464 p.
- CHITOUR, C.E. Chimie des surfaces. Introduction à la catalyse, 1981.p
- CHRISTIE Robert. Colour Chemistry. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom, 2001, N°2.
- CHUNG, KT and FULK,E.G. Mutagenicity testing of some commonly used dyes. *Journal of Applied and Environmental Microbiology*. Andrews, 1981,Vol. 42, p. 641-648.
- COOPER, P. Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford, 1995. ISBN 0901956694.
- COPON, M., COURILLE, V and VALETTE C. chimie des odeurs, Nantes, culture et technique, 1999. ISBN 2-9502444-2-4.
- CREPY, E.N. Dermatoses professionnelles aux colorants. Document Médecine de Travail. 2004, vol. 100, p. 565-576.
- CULP, S.J., BELAND, F.A and HEFLICH, R.H. Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green Mutation research, septembre 2002, vol. 506/507, p. 55-63. DOI 10.1016/S0027-5107(02)00152-5.

### D

- DOLKEMEYER, N. Surfactant on the Eve of the Third Millenium – Challenges and opportunities, 2000, 39, 48–55.

## Références bibliographiques

- DONZE, J.J. Colorants textiles, Techniques de l'ingénieur, Paris, 1988, vol. K2, noK350.
- DOS SANTOS, A.B., CERVANTES, F.J., and VAN LIER, J.B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile waste waters : Perspectives for anaerobic biotechnology. *Journal of Bioresource Technology*, 2007, vol. 98, p. 2369-2385. DOI 10.1016/j.biortech.2006.11.013

### E

- ERRAIS, E. Réactivité de surface d'argile naturelle : Etude de l'adsorption de colorants anioniques.  
Thèse de doctorat : Géochimie de l'environnement : Université de Strasbourg :2011.

### F

- Flandrin-Bletty, M. Technologie et chimie des textiles, 1991, Ed. Cépaduès, p.182-186.
- FLETCHER, Kristin A., PANDEY, Siddharth. Determination of the formation of self-assembled molecularly ordered media within select room-temperature ionic liquids. Abstracts of Papers, 225th ACS National Meeting, New Orleans, LA, United States, 2003, p. 23-27.
- FONTENOT, E.J., LEE, Y.H., MATTHEWS, R.D., ZHU, G and PAVLOSTATHIS, S.G. Reductive decolorization of a textile reactive dyebath under methanogenic conditions. *Journal of Applied Biochemistry and Biotechnology*,2003, vol. 109, p. 207-225. DOI 10.1385/ABAB:109:1-3:207
- FREUNDLICH, H. Uber Membranen und Membranfunktionen: Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1906, 470 p. *journal of Springer-Verlag*. DOI: 10.1007/BF02321075.

### G

- G.I.S Posidonie. Groupement d'Internet Scientifique d'études et de protection de l'environnement marin : Biologie méditerranéenne, nuisance et pollution, 1996.
- GAGNAIRE, Bernard. Surfactants. *Journal of the Chemical Society*,1967,vol. 143(a) : 823-832.
- GALINDO, C. Dégradation de colorants par la méthode d'oxydation avancée UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 197 p

## Références bibliographiques

Thèse de doctorat : Mécanique des fluides : Université de Mulhouse : Energétique et Procédés : 1998.

- GANESH, R., *Fate of azo dye in sludges*. 193 p.  
Thèse de doctorat : Chimie, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, USA :1992.
- GAO, L. Y., GUO, W. Y., TU, D. M. Interfacial microstructure and withstand voltage of polyethylene for power cables. *Journal of IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2003, p.233-239.
- GILES, C.H., SMITH, D., HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. Part I. Theoretical, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1974, vol. 47, p.755–765. DOI: 10.1016/0021-9797 (74)90252-5
- GILES, C.H., A laboratory Course in Dyeing, The Society of Dyers and Colourists, Bradford, England, 1974, p. 15-25.
- GOLKA, K., KOPPS, S., and MYSLAK, Z.W. Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavaibility. *Journal of Toxicology Letters.*, 15 juin 2004, vol. 151, N° 1, p. 203-210. DOI 10.1016/j.toxlet.2003.11.016
- GRAVEZ V et BERNARD G. Pollution marine : Les définitions. [www.com.univ-mrs.fr](http://www.com.univ-mrs.fr) , 2006.
- GREEK, Bruce F. Shell Chemical's Jack St. Clair wins SCI medal. *Journal of the American Chemical Society*, 1990, p.11-12.
- GREEN, J.C., and BAUGHMAN, G.L. Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, 1996, Vol. 28, N°24, p. 23-30.
- Guillemonat, A. et Traynard, C.J. Chimie organique, tome 2, Ed. Armond Colin, Paris, 1970, p. 161-166.
- GUIVARCH E.Z. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques. 232 p.  
Thèse de doctorat : chimie :l'Université de Marne-la-Vallée : 2004.

## H

- HAMDAOUI O., NAFFRECHOUX E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol. 147, p. 381–394.

## Références bibliographiques

- HAMEED, BH. Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit peel as non-conventional low-cost adsorbent, *journal of hazardous materials*, 2009, Vol. 162, p. 344-350. DOI 10.1016/j.jhazmat.2008.05.045
- HO, Y. S., MCKRAY, G., 1998. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 76, N° 4, p. 822–827. DOI 10.1002/cjce.5450760419.
- HOFMAN, W. « *Chimie organique. Recherches sur les matières colorantes dérivées de l'aniline* », Comptes rendus hebdomadaire des séances de l'Académie des sciences, Paris, janvier 1862, vol. 54, p. 428-439
- HOST, S., ROCHER, M. Tensioactifs et oléagineux. ADEME, 2001, p.28-3.
- Hunguer, K. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Cambridge: Ed. Wiley-VC, 2003, p. 1-6. ISBN 3-527-30426-6.

### J

- JEAN, François Pillou. *Journal des Femmes Santé sante medecine*. [consulté le 19 mars 2019]. <https://sante-medecine.journaldesfemmes.fr/faq/37479-fuchsine-definition>.
- JOHN WILEY AND SONS. 1975 et Encyclopédie Encarta 2005.
- JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE N° 26. Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels, Algérie, p. 9.

### K

- KACHA, S., OUALI, M.S et ELMALEH, S. Élimination des colorants des eaux résiduelles de l'industrie textile par la bentonite et les sels d'aluminium. *Journal of Revue des sciences de l'eau.*, 1997, Vol. 10, N° 2, p. 233- 248. DOI 10.7202/705279ar.
- KALBERMATTEN, Joseph-Marie. Contribution à l'étude de l'adsorption dynamique et de la désorption sélective d'un mélange binaire de gaz. 95 p. Thèse de Doctorat : Zurich : l'École Polytechnique Fédérale : 1953.
- KOULOUGHL, S. Etude expérimentale des mélanges sable bentonite : les Performances comme Barrières de Confinement dans les CET. Thèse de Doctorat, université Mentouri Constantine : 2007.

### L

- LAGERGRE, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Vetenskapsakad. Handl.1889, Vol. 24, p. 1–39.
- LAING, D.K., DUDLEY, R.J., HARTSHORNE, A.W., HOME, J.M., RICKARD, R.A and BENNETT, D.C. The extraction and classification of dyes cotton and viscose fibres, *Journal of Forensic Science International*, Elsevier Scientific Publishers Ireland Ltd, 1991, Vol. 50, p.23-35. DOI 10.1016/0379-0738(91)90129-7.
- LAKSHMI, U.R., SRIVASTAVA, V.C., MALL, I.D and LATAYE, D.H. Rice huskash as an effective adsorbent: evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. *Journal of Environmental Managements*, 2009, Vol. 90, p. 710–720. DOI 10.1016/j.jenvman.2008.01.002.
- LARPENT, C. Tensioactifs. Techniques de l'ingénieur, traités constants physico-chimiques. 1995, Doc K 342-11.
- LAUGHLIN, R. G., MUNYON, R. L., RIES, S. K., WERT, V. Growth enhancement of plants by femtomole doses of colloiddally dispersed triacontanol. 1983, vol 19.
- LE PERCHEC, P. Les molécules de la beauté, de l'hygiène et de la protection. Dossiers documentaires, CNRS Editions, NATHAN, 1994.
- LIMOUSIN G., GAUDET J.-P., CHARLET L., SZENKNECT S., BARTHES V., KRIMISSA M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Journal of Applied Geochemistry*.2007.Vol. 22, p. 249–275. DOI /10.1016/j.apgeochem.2006.09.010.

### M

- MANAHAN, S.E. Environmental chemistry and Hazardous Waste, USA : Lewis publisher, 1994, DOI 10.1201/9780203751091.
- MARTINEZ, Vicente and SARTER, Martin. Lateralized attentional functions of cortical cholinergic inputs. *Journal of Behavioral neuroscience*, October 2004, vol. 118, n° 5, p. 984-991. DOI: 10.1037/0735-7044.118.5.984
- MEDVEDEV Z.A., CROWNE, H.M and Medvedeva, M.N. Age related variations of hepatocarcinogenic effect, *Journal of Mechanisms of Ageing and Development*, 1988, vol. 46, p. 159-174. DOI 10.1016/0047-6374(88)90123-6.

## Références bibliographiques

- MIOCQUE, M., COMBET FARNOUX, C and MOSKOWITZ, H. Abrégé de chimie organique, fonctions complexes molécules d'intérêt biologique, Tome 2, PARIS : 2ème édition Masson, 1982, p. 206-208.
- MOUCHEL J-M et THEVENOT D. Support de cours d'Ecotoxicologie du CEREV « Centre d'Enseignement et de Recherche Eau Ville environnement, 2003.
- MYEBECK, J. Les colorants, *Presse universitaire de France*, 1963, Paris. vol. 110, p. 56-102. n°4, p.23-30.

### N

- NAIB, Naima. Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive : modélisation par les plans d'expérience, Mémoire de Magister : Boumerdes, Université M'Hamed Bougara : 2006.
- NAMASIVAYAM, C., MUNIASAMY, N., GAYATRI, K and Ranganathan, M. R. Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel. *Journal of Bioresource Technology*. 1996. Vol. 57, p. 37–43. DOI 10.1016/0960-8524(96)00044-2.

### O

- ÖZACAR, M and IMAGEENGÝL, I.A. Two-stage batch sorber design using second-order kinetic model for the sorption of metal complex dyes onto pine sawdust. *Journal of Biochemical Engineering*, 2005, vol.21, p.39–45.

### P

- PAGGA, U and BROWN, D. The degradation of dyestuffs: Part ii behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Journal of Chemosphere*, 1986, vol. 15, N° 4, p. 479-491. DOI 10.1016/0045-6535(86)90542-4.
- PAPIC, S., KOPRIVANAC, N and BOZIC, A.L. Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, *Journal of Coloration Technology*, 2000, Vol. 116, N° 11, p. 352-358. DOI 10.1111/j.1478-4408.2000.tb00013.x.
- PERRIN, R ET SCHARFF, J.P. Chimie Industrielle, Paris: 2 Ed. Dunod, 1999, p. 661-678. ISBN 978-2-10-006747-3.
- PEZRON, I., BOURGAIN, G and CLAUSSE, D. Influence of 1-decanol on the surface tension and wetting power of a new anionic surfactant derived from sugar. 166p.
-

## Références bibliographiques

- Génie Chimique, France: Université de Technologie Compiègne: 1996. DOI 10.1007/BF00663449.
- PILLIERE, F., GALEY, J.F et Maison, A. Colorants réactifs dans le secteur de l'ennoblissement textile : pathologies allergiques liées à leur utilisation. Document Médecine du Travail, 2001, vol. 85, p. 33-47. ISSN 0339-6517.

### Q

- QUILLARD, P et HOFNUNG, M. The SOS chromotest: a review. *Journal of Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* , 1993, vol. 297, p. 235-279. DOI 10.1016/0165-1110(93)90019-J.

### R

- **RFEA**. Réseau Francophone sur l'Eau et l'Assainissement. Les types de pollution. Fiche d'information , 1990.
- RNB. Réseau National de Bassin. Les micropolluants dans les cours d'eau français, 3 années d'observations (1995 à 1997). Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement et les agences de l'eau. France. 1999.

### S

- SAKR, A., SENNAOUI, M., ELOUARDI, M., TAMIMI and ASSABBANE, A. adsorption study of methylene blue on biomaterial using cactus. Laboratoire de Chimie Physique. s.l.: Université Ibn Zohr. *journal of materials and environmental science*, 2015, vol. 6, N° 2, p. 397-406.
- SALLEH M.A.M. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Journal of Desalination*, 2011, vol. 280, p. 1–13. DOI 10.1016/j.desal.2011.07.019.
- SAVOSTIANOF, D. Tensioactifs : des auxiliaires indispensables. Informations Chimie, 1988, n°293, 135-151.
- SELATNIA, A., BOUKAZOULA, A., KECHID, N., BAKHTI, M.Z., CHERGUI, A. and KERCHICH, Y. Biosorption of lead (II) from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass. 2004, vol. 19, p. 127–135.
- SPERANDIO, M. développement d'une procédure de compartimentation des eaux résiduaire : urbaine et application à la modélisation dynamique de procédés à boues activées.  
Thèse de Doctorat : Génie des Procédés, Toulouse, INSA, 1998.

## Références bibliographiques

- SHON, S. VIGNESWARAN AND J. KANDASAMY, J. CHO. Water treatment membrane processes, New York: McGraw Hill Mallevialle, 1996, p.401-1087. ISBN 0-07-001559-7.

### T

- TAYLOR J.S and Jacobs,E.P. Reverse Osmosis and Nanofiltration, Water Treatment Membrane Processes, New York: American Water Works Association, McGraw Hill, 1996, p. 9-1,9-70.
- TEMKIN, M.J and PYZHEV, V. Recent modifications to Langmuir isotherms-Acta Physicochimica. 1940, vol. 12, p. 217-222.
- TOOR, M and JIN, B. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chemical Engineering Journal*, 2012, vol.187, p.79– 88.

### U

- UMBUZEIRO, G.A., FREEMAN, H., WARREN, S.H., KUMMROW, F and CLAXTON, L.D. Mutagenicity evaluation of the commercial product CI Disperse Blue 291 using different protocols of the Salmonella assay. *Journal of Food Chemical Toxicology.*, Vol. 43, p. 49-56. DOI 10.1016/j.fct.2004.08.011.

### V

- VAN DER BRUGGEN, B., LEJON, L and VANDECASTEELE, C. Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Journal of Environmental and Science technology*. 2003, vol. 37, N° 17, p. 3733-3738. DOI 10.1021/es0201754.
- VANNICE, A. Kinetic of catalytic reaction. Edition Springer, New York, 1984, p.25-117. ISBN 978-3-642-93249-6. DOI 1007/978-3-642-93247-2\_1.
- VINCENT, M. Etude d'expertise en Aquaculture Environnement, Pêche, Pollution. Saint Maximin. France, 2006.

### W

- WAHL, Henri. Précis des matières colorantes synthétiques, Paris : Presses universitaires de France, 1957, Tome 2, p. 51-55.
- HONGMIN, Wang ., CUI, Tian., JINGFENG, Yu., and FENGQI, Liu., Emulsion polymerization of styrene using SMA-g-MPEG as surfactant. Abstracts of Papers,

## Références bibliographiques

- 234th ACS National Meeting, Boston, MA, United States, August 19-23, 2007, POLY-174.
- WILLMOTT N.J., GUTHRIE J.T and NELSON G. The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 1998, vol. 114, p. 38-41. DOI 10.1111/j.1478-4408.1998.tb01943.x.
- WINNACKER, K et KÜCHLER, L. «Traité de Chimie appliquée», Tome 7 : Chimie organique, 3ème partie, Paris 5<sup>e</sup> : Editions Eyrolles, 1968, p. 165-166.
- WU, X. Q AND SCHORK, F. J. Kinetics of miniemulsion polymerization of vinyl acetate with nonionic and anionic surfactants. School of Chemical Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, USA. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, p.30–120. ISSN: 0021-8995. DOI 10.1002/app.1601.

### X

- XIAODONG, Gao and JON, Chrover. Adsorption of sodium dedecyl sulfate (SDS) at ZnSe and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surfaces : Combining infrared spectroscopy and batch uptake studies, *Journal of colloid and interface science*, 2010, vol. 348, N° 1, p. 167-178. DOI 10.1016/j.jcis.2010.04.011.

### Y

- YAHAGI, Y., MIDEGAWA, Y., SEINO, T., MATSUSHIMA, M., NAGAO, T., SUGIMURA and HASHIMOTO, Y. Mutagenicity of mutagenic azo dyes and their derivatives. *Journal of Cancer Letters*, 1975, Vol. 1, p. 91-96. DOI 10.1016/S0304-3835(75)95563-9

### Z

- ZACAR, M and ENGIL, S. Equilibrium data and process design for adsorption of disperse dyes onto alunite. *Journal of Environmental Geology*, 2004, vol. 45, p. 762–768. Doi 10.1007/s00254-003-0936-5.
- ZHAO, L., YU, B., XUE, F., XIE, J., ZHANG, X., WU, R., WANG, R., HU, Z., YANG, ST and LUO, J. Facile hydrothermal preparation of recyclable S-doped graphene sponge for Cu<sup>2+</sup> adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, Vol. 286, p. 449–456. DOI 10.1016/j.jhazmat.2015.01.021.
- ZOLLINGER, Heinrich. Color Chemistry: Syntheses, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments., New York : Verlag Helvetica Chimica Acta Publishers, 2003, p. 1-6, 92-100.