

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 quelques colorants sur la biomasse morte
« *Streptomyces rimosus* »

Amira OTHMANI et Soulaf TOUATI

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

Présenté et soutenu publiquement le 21/06/2018

Composition du Jury :

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

ENP 2018

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 quelques colorants sur la biomasse morte
« *Streptomyces rimosus* »

Amira OTHMANI et Soulaf TOUATI

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

Présenté et soutenu publiquement le 21/06/2018

Composition du Jury :

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

ENP 2018

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. Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments. Que dieu vous accorde la santé et une longue vie et que votre bénédiction m'accompagne toujours.

Je le dédie aussi :

A Malak ma sœur

Je te souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité. Que dieu te préserve et te procure la santé et une longue vie.

A Amir

La lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur

A Soulaf

Celle qui a été toujours à mes côtés, qui a accompli avec moi ce modeste travail et qui m'a accompagnée durant mon chemin d'études supérieures, mon aimable amie, collègue d'études, et soeur de cœur.

A tous mes amis et toute personne que je chérie

Amira

Dédicaces

Je dédie le fruit de ce modeste travail comme un geste de gratitude à :

Mes très chers parents

Que je remercie énormément pour leurs sacrifices, leur soutien et leurs encouragements durant toutes ces années, Que Dieu les garde pour moi.

Mes chères sœurs et mes chers frères

Les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous. Je vous souhaite un avenir plein de joie.

Ma deuxième famille OTHMANI

Qui m'a accueillie, aucun mot ne pourrait exprimer ma gratitude et mes remerciements pour leurs soutien et tendresse. Je vous souhaite un avenir plein de joie, de Bonheur et de réussite.

Amira

Mon âme sœur et ma binôme, celle qui m'a toujours encouragée, qui a rendu l'ambiance des études agréable et avec qui j'ai partagé des moments inoubliables.

Tous mes amis notamment Rayane

Soulaf

Remerciements

Tout d'abord nous remercions Dieu tout puissant de nous avoir guidé sur 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 du Dr Y. TCHOULAK

Nous remercions nos encadreurs : Mme Y. TCHOULAK et M A. SELATNIA pour la confiance qu'ils nous ont accordé, pour leur permanente disponibilité, pour leurs conseils, leurs orientations et pédagogie. C'était un immense privilège de travailler avec eux et grâce à eux nous avons pu faire nos premiers pas dans le monde de la recherche. Qu'ils trouvent dans ce travail l'expression de notre profond respect et sincère gratitude.

Nous adressons également nos remerciements au Pr. F. MOHELLEBI pour l'honneur qu'elle nous a fait de présider ce jury, nous remercions aussi Pr. BOUARAB et Dr. HADDOUM pour le temps qu'ils ont accordé à l'évaluation de ce travail.

Nous tenons à remercier très chaleureusement Mr M. OULD-HAMOU, chef de Département Génie Minier, Melle A. Merchichi, responsable du laboratoire du Génie Minier et Melle H. Benagroubala technicienne de ce département pour nous avoir bien reçues et nous avoir permis de réaliser nos analyses par spectrophotométrie UV-visible.

Nous remercions aussi notre ingénieure du département Génie Chimique Melle R. Benghoulis et notre secrétaire Mme F. Benaïcha pour toutes les facilitations qu'elles nous ont accordées.

Et surtout, un grand merci à nos parents, source d'inspiration qui nous ont permis de travailler dans les meilleures conditions possibles, et sans qui, nous ne serions jamais arrivées à un tel niveau.

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 حول إمتزاز بعض الملونات فوق الكتلة الحيوية الميتة الستريبتوميس ريموزيس. وجود الأصباغ في المياه الملوثة بات مصدر قلق بيئي من قبل الباحثين. هذه الأصباغ لها العديد من التطبيقات في مجال الصناعة. إزالتها بالطرق التقليدية باتت غير كافية بعض الأحيان بسبب سوء تحللها البيولوجي. هذه الدراسة أجريت في سياق تعزيز النفايات وحماية البيئة الهدف منها القضاء على ملوث صبغي مجهري في البيئة المائية، عن طريق الامتزاز على النفايات الصيدلانية الوفيرة جدا في الجزائر.

هذا العمل يهدف الى دراسة قدرة إمتزاز الكتلة الحيوية الستريبتوميس ريموزيس الناتجة من الفطريات لإزالة الصبغ التالية: أحمر الكونغو، متيل البرتقالي، فثسين، أزرق الميتلان. وقد أجريت هذه الدراسة بناء على عدة معايير منها (كتلة الستريبتوميس ريموزيس، زمن التفاعل، درجة الحرارة، درجة الحموضة الأولية للمحلول و الكتلة الأولية للصبغ). نمذجة الإزوتارم وفقا لنموذج لونقمير، فراندليش، تيمكين و ديبونان بينت أن نموذج لونقمير هو الأنسب لوصف عملية الإمتزاز. و هذه الدراسة بينت أن طبيعة الإمتزاز هو إمتزاز كيميائي.

الكلمات المفتاحية : الإمتزاز؛ الأصباغ؛ الستريبتوميس ريموزيس

Abstract: comparative study on the adsorption of different dyes by *Streptomyces rimosus* biomass

This study, undertaken in a context of waste valorisation and environment protection, consisted in the elimination of a micro-pollutant present in the aquatic ecosystem, dyes, by adsorption on a very abundant pharmaceutical waste in Algeria.

In this study, the use of low cost adsorbents such as *Streptomyces rimosus* biomass as an alternative substitution of other adsorbents for removal of dyes from waste water. The *Streptomyces rimosus* biomass was utilized as adsorbent to remove Methylene Blue, Fuchsine, Methyl Orange, Congo Red by adsorption. Batch experiments were conducted to study the effect of pH, initial dye concentration, various adsorbent dosage, contact time, temperature and these were analyzed using both pseud-first order and pseud-second order equation. The equilibrium adsorption data were analyzed by using Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Raduchkevich isotherm. The Langmuir equation is the best fit equilibrium isotherm for the sorption of dye Methylene Blue, Fuchsine, Methyl Orange and Congo Red. These results shows that the adsorption nature was chemisorption.

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

Résumé : Etude de l'adsorption de quelques colorants sur la biomasse morte *Streptomyces rimosus*

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.

L'élimination des colorants par les procédés conventionnels s'avère parfois insuffisante ceci est due à leur faible biodégradabilité.

L'objectif de notre travail est l'étude de la capacité d'adsorption de quatre colorants sur une biomasse morte la *Streptomyces rimosus*. Cette dernière peut être utilisée comme une alternative aux adsorbants conventionnels afin d'éliminer les colorants.

Au cours de cette étude nous avons examiné l'influence de plusieurs paramètres notamment la concentration initiale des colorants, la masse de l'adsorbant, le temps de contact, la température, ainsi que le pH du milieu sur la capacité d'adsorption de la biomasse. La cinétique d'adsorption pour les quatre colorants est du pseudo second ordre. Des modèles d'isothermes d'adsorption de Langmuir, de Freundlich, de Temkin et de Dubinin-Radushkevich ont été utilisés pour modéliser les données expérimentales d'équilibre.

Les résultats montrent que les données expérimentales d'équilibre peuvent être décrites par le modèle de Langmuir. L'estimation de l'énergie mise en jeu au cours de l'adsorption montre le processus est de nature chimique (chimisorption).

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

Table de matières

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des nomenclatures	
Liste des abréviations	
Introduction générale	17
Partie 1 : Revue bibliographique	18
Chapitre 1 : Généralités sur les colorants	19
1.1. Généralités sur les colorants	20
1.1.1. La chimie des colorants	20
1.1.2. Différents types des colorants	21
1.2. Classification des colorants	21
1.2.1. Les colorants solubles dans l'eau	22
a. Les colorants acides	22
b. Les colorants directs ou substantifs	22
c. Les colorants à mordant	23
d. Les colorants basiques	23
e. Les colorants métallifères	24
1.2.2. Les colorants insolubles dans l'eau.....	24
a. Les colorants de cuve	24
b. Les colorants azoïques insolubles	25
c. Les colorants formés par oxydation	25
d. Les colorants platosolubles	25
e. Les colorants réactifs	26
1.2.3. Les colorants pigmentaires	26
1.3. Applications des colorants	26
1.4. Toxicité des colorants	27
1.5. Procédés de traitement des colorants	28
Chapitre 2 : L'adsorption	29
2.1. Définition	30
2.1.1. Adsorption physique	30
2.1.2. Adsorption chimique	30
2.2. Calcul des quantités adsorbées	31
2.3. Mécanisme d'adsorption	32

2.4.	Cinétique d'adsorption	33
2.4.1.	Modèle cinétique du pseudo-premier ordre	33
2.4.2.	Modèle cinétique du pseudo-second ordre	33
2.5.	Isothermes d'adsorption	34
2.5.1.	Types d'isotherme d'adsorption selon Giles	34
	a. Courbe de type S	34
	b. Courbe de type L	34
	c. Courbe de type H	34
	d. Courbe de type C	35
2.5.2.	Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC	35
	a. Isotherme de type I	35
	b. Isothermes de types II et III	35
	c. Isothermes de types IV et V	35
	d. Isotherme de type VI	35
2.6.	Modélisation des isothermes d'adsorption	36
2.6.1.	Modèle de LANGMUIR	36
2.6.2.	Modèle de FREUNDLICH	36
2.6.3.	Modèle de TEMKIN	37
2.6.4.	Modèle de DUBININ-RADUSHKEVICH (D-R)	37
2.7.	Etude thermodynamique	38
2.8.	Paramètres influençant l'adsorption	38
2.8.1.	Caractéristiques de l'adsorbat	38
	a. La polarité	38
	b. La solubilité	38
2.8.2.	Caractéristiques de l'adsorbant	39
	a. Nature de l'adsorbant	39
	b. La surface spécifique	39
	c. La structure de l'adsorbant	39
2.8.3.	Caractéristiques du milieu (pH)	39
2.8.4.	Les facteurs physiques	40
	a. La température	40
	b. L'agitation	40
2.9	Domaine d'application de l'adsorption	40

Chapitre 3 : Biosorption et description de la biomasse <i>Streptomyces rimosus</i>	41
3.1. Définition	42
3.2. Mécanisme de biosorption	42
3.3. Sources et provenances des biosorbants	42
3.4. Avantages de l'utilisation des biosorbants.....	43
3.5. Domaines d'application des biosorbants	43
3.6. Les biosorbants	43
3.7. La biomasse sélectionnée <i>Streptomyces rimosus</i>	43
3.7.1. Description de la biomasse <i>Streptomyces rimosus</i>	44
3.7.2. Structure chimique de la paroi cellulaire de la <i>Streptomyces rimosus</i>	44
3.7.3. Origine de la biomasse	46
3.7.4. Détermination des caractéristiques structurales	46
a. Analyse par spectroscopie Infra Rouge (IR) de la surface des biomasses	46
b. Analyse structurale par Spectrométrie de Fluorescence X	48
c. Analyse par le microscope électronique à balayage	49
Partie 2 : Partie expérimentale	50
Chapitre 4 : Caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbat et l'adsorbant	51
4.1 Détermination des caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbat Colorant	52
4.2 Détermination des caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant Biomasse	56
4.2.1. Prétraitement physique des biomasses	56
a. Lavage	56
b. Séchage	56
c. Broyage et tamisage	56
4.2.2. Caractéristiques physico-chimiques du biosorbant	56
a. Analyse granulométrique	56
b. pH de point de charge nulle (pHzpc)	57
c. Humidité	60
d. Porosité	60
e. pH	60
f. Masse volumique apparente	61
g. Masse volumique réelle	61
h. Surface spécifique par unité de volume de la solution	62
i. Surface spécifique par unité de masse des particules	62

4.3	Description de La technique d'analyse	63
4.3.1	Spectrophotométrie UV-visible	63
a.	Principe	63
b.	Loi de Beer Lambert	64
4.4	Détermination des courbes d'étalonnage	65
4.5	Dispositif expérimental	66
Chapitre 5 : Résultats et discussion		67
5.1.	Adsorption des colorants sur une biomasse « <i>Streptomyces rimosus</i> »	68
5.2.	Etablissement de la courbe d'étalonnage	68
5.3.	Description des essais d'adsorption	70
5.3.1.	Etude de l'influence de pH sur l'adsorption des colorants	71
5.3.2.	Etude de l'influence de la concentration d'adsorbant	74
5.3.3.	Cinétique d'adsorption des colorants sur la « <i>Streptomyces rimosus</i> »	77
a.	Détermination du temps d'équilibre	77
b.	Modélisation de la cinétique d'adsorption	80
b.1.	Modèle cinétique de pseudo-premier ordre	80
b.2.	Modèle cinétique de pseudo-second ordre	80
5.3.4.	Isotherme d'adsorption des colorants sur une biomasse « <i>Streptomyces rimosus</i> »	83
a.	Modèle de LANGMUIR	86
b.	Modèle de FREUNDLICH	86
c.	Modèle de TEMKIN	86
d.	Modèle de DUBININ-RADUSHKEVICH	87
5.3.5	Etude de l'influence de la température	90
Conclusion générale		95
Références bibliographiques		97

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante	21
Tableau 1.2 : Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et inconvénients	28
Tableau 2.1 : Caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption.....	31
Tableau 3.1 : Bande d'absorption infra-rouge et leurs groupements fonctionnels correspondants.....	47
Tableau 4.1 : Caractérisation du Bleu de Méthylène.....	52
Tableau 4.2 : Caractérisation de la Fuchsine.....	53
Tableau 4.3 : Caractérisation du Méthyle Orange.....	54
Tableau 4.4 : Caractérisation du Rouge Congo.....	55
Tableau 4.5 : Caractéristiques de la biomasse « <i>Streptomyces rimosus</i> ».....	63
Tableau 5.1 : Valeurs des pH optimaux relatives à l'adsorption des différents colorants.....	73
Tableau 5.2 : Valeurs optimales de concentration d'adsorbant relative à chaque colorant.....	76
Tableau 5.3 : Les paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre.....	83
Tableau 5.4 : Paramètres des isothermes de LANGMUIR et de FREUNDLICH.....	89
Tableau 5.5 : Paramètres des isothermes de TEMKIN et DUBININ-RADUSHKEVICH.....	90
Tableau 5.6 : Influence de la température sur la quantité adsorbée et sur l'efficacité de l'adsorption.....	91
Tableau 5.7 : Propriétés thermodynamiques de l'adsorption des colorants sur la biomasse « <i>Streptomyces rimosus</i> ».....	94

Liste des figures

Figure 1.1 : Structure de rouge congo.....	22
Figure 1.2 : Structure de rouge janus et l'orangé II.....	22
Figure 1.3 : Structure de l'alizarine.....	23
Figure 1.4 : Structure de bleu capri.....	23
Figure 1.5 : Structure de gris Irgalane BL.....	24
Figure 1.6 : Structure de L'indigo.....	24
Figure 1.7 : Structure de 1-amino-2-hydroxy-anthraquinone.....	25
Figure 1.8 : Structure de rouge permanent R.....	26
Figure 2.1 : Schéma représentatif du mécanisme d'adsorption.....	32
Figure 2.2 : Les différents types d'isothermes selon Giles.....	34
Figure 2.3 : Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC.....	35
Figure 3.1 : Enveloppe des bactéries Gram-positives.....	44
Figure 3.2 : Architecture du peptidoglycane.....	45
Figure 3.3 : Structure chimique de l'acide teichoïque.....	45
Figure 3.4 : Observation en microscopie optique de la « <i>Streptomyces rimosus</i> »....	46
Figure 3.5 : Spectre Infrarouge de la biomasse brute « <i>Streptomyces rimosus</i> ».....	47
Figure 3.6 : Histogramme de l'analyse de la biomasse « <i>Streptomyces rimosus</i> » par spectrométrie fluorescence X.....	48
Figure 3.7 : la biomasse brute observée par le microscope électronique à balayage (x 5000).....	49
Figure 4.1 : Analyse granulométrique de la biomasse « <i>Streptomyces rimosus</i> ».....	57
Figure 4.2 : Le pH de charge nulle de la biomasse mise en contact avec le Bleu de Méthylène ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$ et $C_b = 10 \text{ g. L}^{-1}$).....	58
Figure 4.3 : Le pH de charge nulle de la biomasse mise en contact avec la Fuchsine ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$ et $C_b = 10 \text{ g. L}^{-1}$).....	58
Figure 4.4 : Le pH de charge nulle de la biomasse mise en contact avec le Méthyle Orange ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$ et $C_b = 10 \text{ g. L}^{-1}$).....	59
Figure 4.5 : Le pH de charge nulle de la biomasse mise en contact avec le Rouge de Congo ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$ et $C_b = 10 \text{ g. L}^{-1}$).....	59
Figure 4.6 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau....	64
Figure 4.7 : Schéma de principe de la loi de Beer-Lambert.....	64
Figure 5.1 : Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène.....	68

Figure 5.2 : Courbe d'étalonnage de la Fuchsine.....	69
Figure 5.3 : Courbe d'étalonnage du Méthyle Orange.....	69
Figure 5.4 : Courbe d'étalonnage du Rouge de Congo.....	70
Figure 5.5 : Dispositif expérimental.....	70
Figure 5.6 : Influence du pH du milieu sur l'adsorption du Bleu de Méthylène ($C_0 = 20$ mg.L ⁻¹ et $C_b = 10$ g.L ⁻¹).....	71
Figure 5.7 : Influence du pH du milieu sur l'adsorption de la Fuchsine ($C_0 = 20$ mg.L ⁻¹ et $C_b = 10$ g.L ⁻¹).....	72
Figure 5.8 : Influence du pH du milieu sur l'adsorption du Méthyle Orange ($C_0 = 20$ mg.L ⁻¹ et $C_b = 10$ g.L ⁻¹).....	72
Figure 5.9 : Influence du pH du milieu sur l'adsorption du Rouge de Congo ($C_0 = 20$ mg.L ⁻¹ et $C_b = 10$ g.L ⁻¹).....	73
Figure 5.10 : Influence de la concentration d'adsorbant sur l'adsorption du Bleu de Méthylène ($C_0 = 20$ mg.L ⁻¹ et pH = 4).....	74
Figure 5.11 : Influence de la concentration d'adsorbant sur l'adsorption de la Fuchsine ($C_0 = 20$ mg.L ⁻¹ et pH = 5).....	75
Figure 5.12 : Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du Méthyle Orange ($C_0 = 20$ mg.L ⁻¹ et pH = 3).....	75
Figure 5.13 : Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du Rouge de Congo ($C_0 = 20$ mg.L ⁻¹ et pH = 6).....	76
Figure 5.14 : Cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène sur la <i>Streptomyces rimosus</i> ($C_0 = 20$ mg.L ⁻¹ , $C_b = 10$ g.L ⁻¹ et pH = 4).....	77
Figure 5.15 : Cinétique d'adsorption de la Fuchsine sur la <i>Streptomyces rimosus</i> ($C_0 = 20$ mg.L ⁻¹ , $C_b = 10$ g.L ⁻¹ et pH = 5).....	78
Figure 5.16 : Cinétique d'adsorption du Bleu de Méthyle Orange sur la <i>Streptomyces rimosus</i> ($C_0 = 20$ mg.L ⁻¹ , $C_b = 10$ g.L ⁻¹ et pH = 3).....	78
Figure 5.17 : Cinétique d'adsorption du rouge de congo sur la <i>Streptomyces rimosus</i> ($C_0 = 20$ mg.L ⁻¹ , $C_b = 10$ g.L ⁻¹ et pH = 6).....	79
Figure 5.18 : Modélisation des données expérimentales de la cinétique d'adsorbtion du bleu de methylène ($C_0 = 20$ mg.L ⁻¹ , $C_b = 10$ g.L ⁻¹ et pH = 4).....	81
Figure 5.19 : Modélisation des données expérimentales de la cinétique d'adsorbtion de la fuchsine ($C_0 = 20$ mg.L ⁻¹ , $C_b = 10$ g.L ⁻¹ et pH = 5).....	81
Figure 5.20 : Modélisation des données expérimentales de la cinétique d'adsorbtion du methyle orange ($C_0 = 20$ mg.L ⁻¹ , $C_b = 10$ g.L ⁻¹ et pH = 3).....	82
Figure 5.21 : Modélisation des données expérimentales de la cinétique d'adsorbtion du rouge de congo ($C_0 = 20$ mg.L ⁻¹ , $C_b = 10$ g.L ⁻¹ et pH = 6).....	82
Figure 5.22 : Isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène sur la <i>Streptomyces rimosus</i> ($C_0 = 20$ mg.L ⁻¹ , $C_b = 10$ g.L ⁻¹ , t = 2h et pH = 4).....	84
Figure 5.23 : Isotherme d'adsorption de la Fuchsine sur la <i>Streptomyces rimosus</i> ($C_0 = 20$ mg.L ⁻¹ , $C_b = 10$ g.L ⁻¹ , t = 2h et pH = 5).....	84
Figure 5.24 : Isotherme d'adsorption du Méthyle Orange sur la <i>Streptomyces rimosus</i> ($C_0 = 20$ mg.L ⁻¹ , $C_b = 10$ g.L ⁻¹ , t = 2h et pH = 3).....	85

Figure 5.25 : Isotherme d'adsorption du Rouge de Congo sur la <i>Streptomyces rimosus</i> ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $C_b = 10 \text{ g. L}^{-1}$, $t = 2\text{h}$ et $\text{pH} = 6$).....	85
Figure 5.26 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène sur la <i>Streptomyces rimosus</i> ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $C_b = 5 \text{ g. L}^{-1}$, $t = 2\text{h}$ et $\text{pH} = 4$).....	87
Figure 5.27 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la Fuchsine sur la <i>Streptomyces rimosus</i> ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $C_b = 5 \text{ g. L}^{-1}$, $t = 2\text{h}$ et $\text{pH} = 5$).....	88
Figure 5.28 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Méthyle Orange sur la <i>Streptomyces rimosus</i> ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $C_b = 5 \text{ g. L}^{-1}$, $t = 2\text{h}$ et $\text{pH} = 3$).....	88
Figure 5.29 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Rouge de Congo sur la <i>Streptomyces rimosus</i> ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $C_b = 5 \text{ g. L}^{-1}$, $t = 2\text{h}$ et $\text{pH} = 6$).....	89
Figure 5.30 : Influence de la température sur l'adsorption du Bleu de Méthylène sur la biomasse ($c_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $C_b = 10\text{g. L}^{-1}$, $t = 2\text{h}$ et $\text{pH} = 4$).....	92
Figure 5.31 : Influence de la température sur l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $C_b = 10\text{g. L}^{-1}$, $t = 2\text{h}$ et $\text{pH} = 5$).....	92
Figure 5.32 : Influence de la température sur l'adsorption du Méthyle Orange sur la biomasse ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $C_b = 10\text{g. L}^{-1}$, $t = 2\text{h}$ et $\text{pH} = 3$).....	93
Figure 5.33 : Influence de la température sur l'adsorption du Bleu de Méthylène sur la biomasse ($c_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $c_b = 10\text{g. L}^{-1}$, $t = 2\text{h}$ et $\text{pH} = 6$).....	93

Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité
A	Surface spécifique par unité de masse des particules	$m^2 \cdot g^{-1}$
C_b	Concentration de l'adsorbant	$mg \cdot L^{-1}$
C_e	Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre	$mg \cdot L^{-1}$
C_t	Concentration du soluté en solution au temps t	$mg \cdot L^{-1}$
C_0	Concentration initiale du soluté	$mg \cdot L^{-1}$
d_p	Diamètre de la particule	μm
E	Energie de biosorption	$J \cdot mol^{-1}$
E(%)	Efficacité	%
E_{D-R}	Energie moyenne de distribution	$J \cdot mol^{-1}$
I_0	Intensité du faisceau incident	cd
I	Intensité du faisceau transmis	cd
H	Taux d'humidité	%
K_1	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier-ordre	min^{-1}
K_2	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo second-ordre	$g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$
K_d	Constante de distribution d'adsorption	$L \cdot g^{-1}$
K_L	Constante de LANGMUIR	$L \cdot mg^{-1}$
K_F	Constante de FREUNDLICH	$(mg \cdot g^{-1})(L \cdot mg^{-1})^{1/n}$
K_T	Constante de l'isotherme de TEMKIN	$L \cdot mol^{-1}$
n	Constante caractéristique de l'adsorbant	--
M_0	Masse d'adsorbant avant séchage	mg
M_1	Masse d'adsorbant après séchage	mg
M_E	Masse du méthanol versé	mg
q_e	Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre	$mg \cdot g^{-1}$
$q_{e,cal}$	Quantité adsorbée à l'équilibre calculée	$mg \cdot g^{-1}$
$q_{e,exp}$	Quantité adsorbée à l'équilibre expérimentale	$mg \cdot g^{-1}$
q_{max}	Quantité adsorbée maximale	$mg \cdot g^{-1}$
$q_{max,exp}$	Quantité d'adsorption maximale expérimentale	$mg \cdot g^{-1}$
$q_{max,cal}$	Quantité d'adsorption maximale calculée	$mg \cdot g^{-1}$
q_t	Quantité de soluté adsorbée à un instant t	$mg \cdot g^{-1}$
R	Constante des gaz parfaits	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
S	Surface spécifique par unit de volume de la solution	$m^2 \cdot m^{-3}$
T	Température	K
t	Temps	Min
V	Volume de la solution	mL
V_{poreux}	Volume des pores de la biomasse	mL
V_{total}	Volume total de la biomasse	mL
w	Vitesse d'agitation	$tr \cdot min^{-1}$
ΔG°	Variation d'enthalpie libre standard	$J \cdot mole^{-1}$
ΔH°	Variation d'enthalpie standard	$J \cdot mole^{-1}$
ΔQ	Quantité de chaleur dégagée	$J \cdot mole^{-1}$
ΔS°	Variation d'entropie standard	$J \cdot mole^{-1} \cdot K^{-1}$
β	Constante liée à l'énergie d'adsorption	$mol^2 \cdot k \cdot J^{-2}$
ρ_{app}	Masse volumique apparente	$g \cdot cm^{-3}$
ρ_r	Masse volumique réelle	$g \cdot cm^{-3}$
ρ_M	Masse volumique du méthanol	$g \cdot cm^{-3}$

ε	Porosité	--
\mathcal{E}_{D-R}	Potentiel de polanyi	--
V_0	Volume du pycnomètre	mL
λ_{\max}	Longueur d'onde maximale	nm
l	Longueur du trajet optique	cm

Liste des abréviations

Abréviations	Significations
Cal	Calculé
Exp	Expérimental
IR	Infrarouge
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
pHzpc	pH zéro charge nulle
UV	Ultraviolet
MEB	Microscope Electronique à Balayage

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'histoire du développement industriel s'est construite en partenariat avec l'eau. Les usines se sont toujours implantées au bord de l'eau (rivière, canal, mer) pour des raisons diverses.

La plupart des procédés génèrent des rejets polluants qui renferment tous les sous-produits et les pertes de matières premières qui n'ont pu être récupérées, ni recyclées. La nature et composition des rejets sont très variables d'une industrie à une l'autre ; il en est de même de leur impact sur le milieu naturel.

L'industrie textile figure parmi les principaux pollueurs industriels. Les effluents colorés sont considérés comme une menace de la dégradation de l'écosystème.

En Algérie, le secteur de l'industrie du textile consomme une quantité assez importante de colorants et de pigments ainsi que des produits chimiques auxiliaires. Des quantités énormes d'effluents colorés sont engendrées par ces activités industrielles.

Reconnue pour son efficacité, l'adsorption est l'une des techniques de traitement mises en place permettant de diminuer la toxicité des effluents avant leur déversement dans la nature.

Par ailleurs, dans un souci de réduction des coûts de traitement tout en respectant l'environnement, de nouveaux matériaux naturels d'origine végétale ou animale font guise d'adsorbants, ils sont connus sous le nom de biosorbants.

Dans le cadre de ce travail, on s'est intéressés à l'adsorption de quatre colorants sur la biomasse *Streptomyces rimosus*. Les quatre colorants choisis pour notre étude sont : le Bleu de Méthylène, le Rouge Congo, la Fuschine et le Methyle Orange.

La première partie porte sur une synthèse bibliographique rassemblant des généralités sur les colorants et l'adsorption et enfin sur la description de la biomasse utilisée.

Dans une seconde partie, après avoir présenté les propriétés physico-chimiques de la biomasse *Streptomyces rimosus*, nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres notamment la concentration initiale des quatre colorants, la masse de l'adsorbant, le temps de contact, la température ainsi que le pH du milieu sur la capacité d'adsorption de la biomasse.

Les résultats expérimentaux obtenus vont nous permettre de modéliser les cinétiques d'adsorption et de tester l'applicabilité des différents modèles d'isothermes d'adsorption.

Notre étude se termine par une conclusion générale.

Partie 1

Revue bibliographique

Chapitre 1

Généralités sur les colorants

1. Les colorants

1.1 Généralités sur les colorants

De tout temps, l'homme a utilisé des colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son intérieur. Dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille, ceci a permis le développement du commerce des colorants à cette époque ; Les colorants naturels furent utilisés jusqu'à la première moitié du XIX^{ème} siècle. Ensuite, ils furent remplacés progressivement par des colorants synthétiques à base d'amines benzéniques (anilines, naphtylamine) [1]. Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support.

1.1.1 La chimie des colorants

Les colorants sont des composés organiques de structure complexe. Ils sont largement utilisés dans différents domaines tels que les industries du textile, du caoutchouc, de la céramique et de l'alimentation. Toutefois, l'utilisation intensive ou anarchique de ces colorants a engendré une pollution très marquée dans les eaux de rejet [2].

La couleur résulte d'une part, de l'interaction entre le rayonnement du spectre visible et de la matière, et d'autre part elle est le complément de la radiation absorbée.

Autrement dit, la couleur observée résulte de la superposition des radiations non absorbées, se traduisant par des transitions d'électrons des orbitales moléculaires de l'état fondamental vers celles de l'état excité. La coloration d'une substance est due à sa structure conjuguée et à ses insaturations qui lui confère le caractère chromophore.

Les groupements tels que $>C=C<$, $>C=O$, $-N=N-$, $N=O$, $>C=S...$ et les cycles aromatiques sont des chromophores. Ce qui relève une structure assez complexe des colorants. Ces chromophores possèdent souvent des auxochromes tels que OH, NH₂, ... pouvant modifier la fréquence d'adsorption des chromophores.

Les matières colorantes ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le domaine du visible (400 à 800 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par les chromophores, la molécule colorante étant le chromogène.

Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense.

Le tableau (1.1) regroupe les groupements chromophores et auxochromes.

Tableau 1.1 : Groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [1].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitrozo (-NO- ou -N-OH)	Méthyl amino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthyl amino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (>C==C<)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

La principale différence, entre les colorants, résulte de la combinaison des orbitales moléculaires. Les transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre les niveaux d'énergie propres à chaque molécule sont responsables de la coloration.

1.1.2 Différents types de colorants

Le premier colorant synthétique connu est la mauvéine. Il a été réalisé par Perkin en 1856. Il a été utilisé pour teindre la soie et le coton, son succès a stimulé les scientifiques de l'époque à synthétiser d'autres colorants. Ils sont désignés par des noms de plantes ou de minerais dont on cite quelques exemples de chaque type :

- Plantes (amarante, fuchsine, garance, mauvéine ...)
- Minerais (vert de malachite, auramine ...)

Actuellement, les colorants sont répertoriés selon les critères suivants :

- La couleur et la marque commerciale
- Le procédé d'application
- Le code qui caractérise le colorant est composé de chiffres et de lettres, (par exemple B pour Bleuâtre, R pour Rougeâtre et J pour Jaunâtre) [3,4].

1.2 Classification des colorants

Les colorants sont classés en fonction de leurs origines [5]:

- **Origine naturelle :**
 - végétale : indigo, garance, roucon, safran, orseille, cachou, curcuma, naprum, pastel, noix de galle, gaude,...
 - animale : cochenille, kernès, pourpre,...
 - minérale : oxyde de fer, bleu de prusse, graphite,

- **Origine synthétique :**

La classification chimique des colorants se base sur la structure de leurs molécules et en particulier sur la nature des groupes actifs qu'elles comportent. Le composé coloré doit en outre pouvoir se fixer sur la fibre et, une fois fixé, y rester en résistant au lavage. Ce sont alors les propriétés tinctoriales des différents textiles qui conduisent à choisir telle ou telle classe de colorants [6].

Ainsi, on distingue trois types de colorants :

1.2.1 Les colorants solubles dans l'eau

Dans cette classe de colorants, on a plusieurs sous classes :

a. Les colorants acides

Comme leur nom l'indique, ce sont des « acides ». La molécule comporte une ou plusieurs fonctions acides (SO_3H^- et COOH) [7]. Leur nature acide explique leur affinité pour les fonctions basiques des fibres, comme les polyamides [5]. Comme élément représentatif de cette famille de colorants, on peut citer le rouge congo [6].

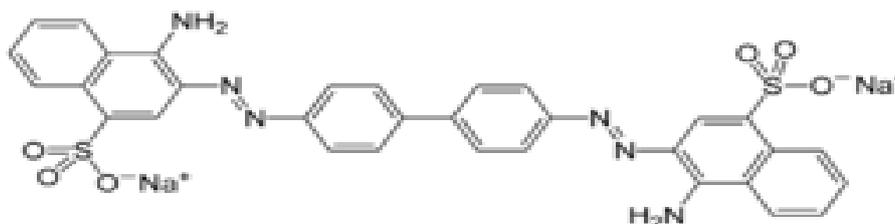


Figure 1.1 : Structure de rouge congo.

b. Les colorants directs ou substantifs

Ce sont des colorants acides comme ceux du groupe précédent, toutefois contrairement à ces derniers, ils n'adhèrent pas chimiquement mais physiquement à la fibre. Ainsi, ils peuvent teindre directement le coton, le lin, la viscose, la laine et la soie. Cette possibilité de teindre simultanément les fibres végétales et animales est précieuse car elle permet de les utiliser sur les tissus mixtes [5]. Malheureusement, ces colorants ne sont pas toujours très solidement fixés sur le coton, pour résoudre ce problème, un traitement de solidification est nécessaire. Comme exemples, on peut citer le rouge janus et l'orangé II dont les structures sont les suivantes [6] :

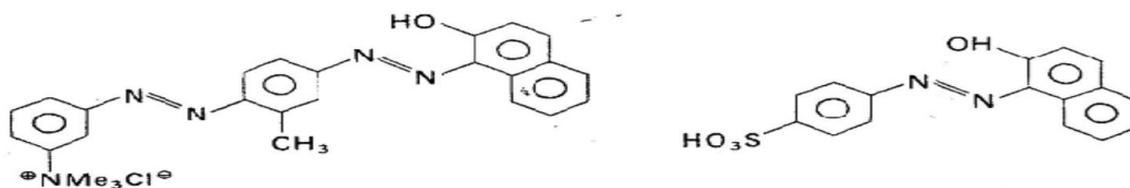


Figure 1.2 : Structure de rouge janus et l'orangé II.

c. Les colorants à mordant

On aide souvent la fixation du colorant en le complexant avec un cation comme Al^{+3} , Cr^{+3} , qui sert de liant avec la fibre. Les hydroxydes métalliques correspondant sont appelés mordants, d'où le nom de colorants à mordant. Pour que la complexation se fasse efficacement, on cherche à former des chélates. A titre d'exemple, on peut citer le cas de l'alizarine [6] dont la structure est la suivante :

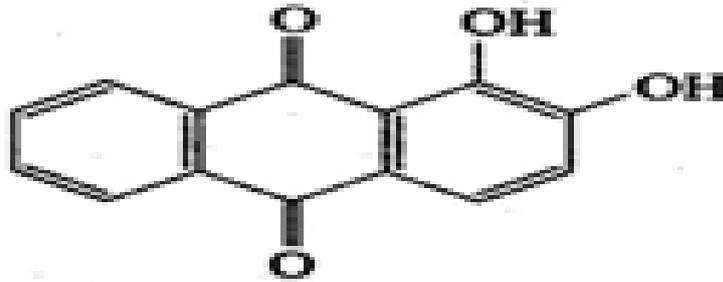


Figure 1.3 : Structure de l'alizarine.

Les colorants « au chrome » constituent une famille particulière des colorants à mordant, ce type de colorants présente la propriété particulière de se combiner avec le chrome pour former des laques insolubles. Du fait que certaines fibres : laine, soie, ont la propriété de retenir énergétiquement le chrome, on obtient par ce moyen des teintures très solides. La fixation initiale de chrome se nomme mordantage [5].

d. Les colorants basiques

Leur appellation découle de leur nature chimique : ce sont des bases. Les groupements basiques peuvent s'unir aux fonctions acides des fibres animales. Ces colorants peuvent teindre directement la laine, la soie et les fibres acryliques. Bien que ces colorants n'aient pas d'affinité naturelle pour les fibres cellulosiques, après mordantage de ces dernières avec des « tannins », on peut obtenir une teinture assez solide [5]. Comme exemple de colorants basiques fournissant des teintes très brillantes, on peut citer le Bleu Capri [6] dont la structure est la suivante :

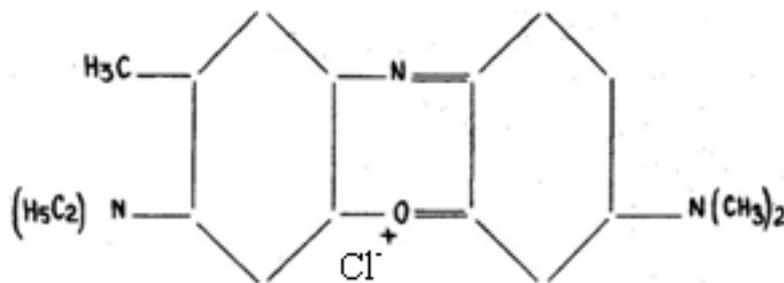


Figure 1.4 : Structure de bleu capri.

e. Les colorants métallifères

Dans ce cas, l'élément métallique est inclus dans la molécule de colorant, qui est par lui-même un complexe. Par rapport aux colorants à mordants, la teinture se trouve donc simplifiée puisque l'une des phases de l'opération a été réalisée au cours de la fabrication du colorant. Les nuances obtenues sont très solides à la lumière et à l'eau. Comme exemple, on peut citer le gris Irgalane BL [6] dont la structure est la suivante (figure 1.5) :

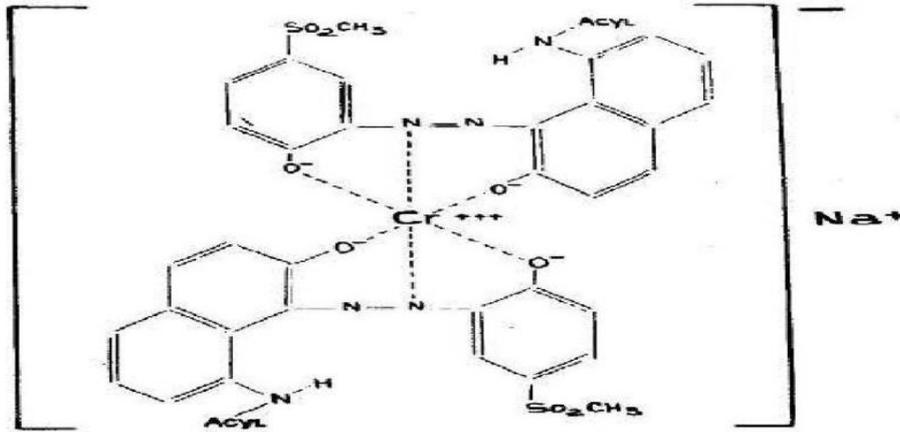


Figure 1.5 : Structure de gris Irgalane BL.

1.2.2 Les colorants insolubles dans l'eau

Dans le but d'effectuer la teinture sur les fibres d'acétates de cellulose, il a donc fallu essayer des colorants solubles dans des milieux autres que l'eau, car la molécule d'acétate est assez hydrophobe [6].

a. Les colorants de cuve

Ce sont les colorants les plus anciennement connus, leur emploi se base sur une technique particulière de teinture. Dans un premier temps, la matière colorante est ramenée à l'état de produit incolore (leuco-dérivé), par réduction.

Cette opération se réalise en milieu alcalin dans une cuve, ce qui explique la désignation de ces colorants. Le dérivé incolore caractérisé par sa solubilité en réducteur, présente une grande affinité pour les fibres textiles. Lorsque celles-ci sont imprégnées, elles sont abandonnées à l'air, et l'euco-dérivé se réoxyde lentement. Le colorant est donc régénéré, mais entre-temps il est emprisonné au sein de la fibre et il devient insoluble. Les teintures obtenues sont très solides. L'indigo est un colorant de cuve le plus connu depuis longtemps [6], et dont la structure est la suivante :

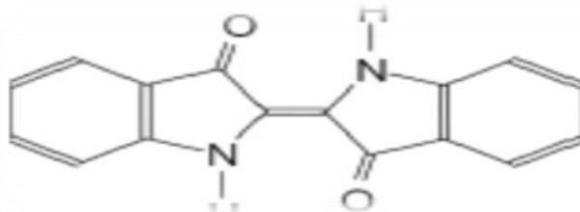


Figure 1.6 : Structure de L'indigo.

Les colorants de cuve [5] sont souvent subdivisés en :

- Indigoïdes : Ce groupe doit son nom à l'indigo. Tous les indigoïdes présentent la même disposition de groupement d'atomes entre deux noyaux hétérocycliques.
- Anthraquinoniques : Dérivé d'un hydrocarbure (l'anthracène constitué de trois noyaux benzéniques accolés), c'est le plus important sous-groupe de colorants de cuve.
- Au soufre : Même principe de préparation : action du soufre ou du sulfure de sodium sur diverses molécules organiques, d'où leur nom d'origine.
- phtalocyanines : Assimilables aux colorants de cuve, ils s'en différencient par leur application en milieu neutre.

b. Les colorants azoïques insolubles

Appelés aussi les colorants développables ou colorants naphthol-base, ils sont faits par une réaction chimique entre un constituant déjà fixé sur la fibre et un constituant dissous dans une solution [6]. Primitivement, le processus de formation se décompose en deux parties [5] :

- Imprégnation de la fibre par un phénol ou une amine suivie d'un bain dans un composé diazoïque aromatique « le diazo ».
- Par une réaction nommée copulation, le phénol et le diazo ou l'amine et le diazo se lient entre eux pour former un colorant insoluble, le colorant azoïque.

c. Les colorants formés par oxydation

Certains corps tels que l'aniline, peuvent être absorbés directement ou après mordantage des fibres végétales ou animales, et donner après oxydation (traitement à l'eau oxygénée par exemple) des produits quinoniques colorés. Le plus connu est le « noir d'aniline » [5].

d. Les colorants platosolubles

Appelés encore colorants dispersés, ils sont utilisés pour teindre les fibres hydrophobes, c'est-à-dire n'ayant aucune affinité pour l'eau (acétate et triacétate, polyamides, chlorofibres) [5,6]. A titre d'exemple, on peut citer le 1-amino-2-hydroxy-anthraquinone dont la structure est la suivante (figure 1.7):

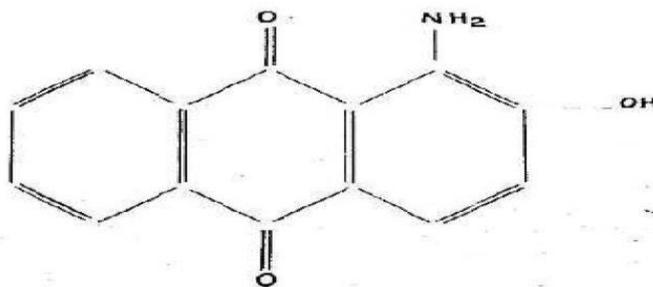


Figure 1.7 : Structure de 1-amino-2-hydroxy-anthraquinone.

e. Les colorants réactifs

C'est la plus récente classe de colorants. Elle résulte de la découverte de produits intermédiaires obtenus au cours de la synthèse de certains colorants, susceptibles de former des combinaisons stables avec la cellulose et pouvant être utilisés comme matières colorantes. C'est le fait de réagir avec la matière constituée de la fibre qui les a fait nommer « colorants réactifs » [5].

1.2.3 Les colorants pigmentaires

Ce sont des composés insolubles dans tous les solvants usuels. A la différence des produits précédents, ils ne sont plus absorbés sur les fibres, mais en quelques sortes appliqués sur leur surface. La liaison pigment-fibre est réalisée au moyen d'un liant approprié, par exemple : une résine synthétique. Ces pigments peuvent également être dispersés au sein de la masse filable (par exemple un collodion d'acétate). La coloration qui est en somme intégrée dans la fibre, est particulièrement solide. Le rouge permanent R est un exemple de tels colorants [6], dont la structure est la suivante (figure 1.8):

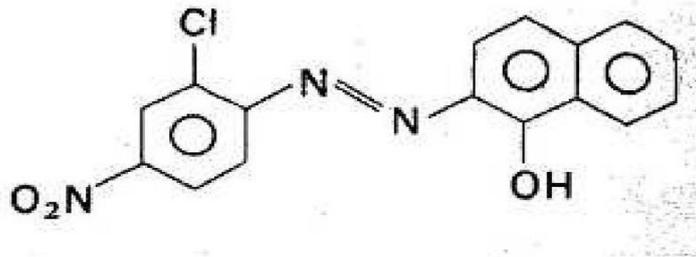


Figure 1.8 : Structure de rouge permanent R

1.3 Domaines d'application des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...);
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments);
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques...;
- Dans l'imprimerie (encres, papier);
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants);
- Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires);
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires...) [7].

1.4 Toxicité des colorants

L'utilisation intensive ou anarchique des colorants a engendré une pollution très marquée notamment les eaux de rejets.

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [8, 9]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux, où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [10].

D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL50 au-dessous du poids corporel de 250 mg. kg⁻¹. Par conséquent, le risque de mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très faible. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques [11]. Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention. Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observé chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques.

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre [12]. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues muta géniques et cancérigènes.

En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique [13].

La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement le Chlore). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité. Des travaux de recherche faisant objet de l'étude de l'effet mutagénique et cancérigène des amines aromatiques sulfonées, ont montré qu'ils ne présentent aucun ou un très faible effet génotoxique et cancérigène, contrairement à leurs analogues non sulfonés [14].

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

1.5 Procédés de traitement des colorants

Des systèmes technologiques pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant

Généralités sur les colorants

les traitements physiques (adsorption, les technologies membranaires et les procédés de séparation solide-liquide: précipitation, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par: oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂, réduction (Na₂S₂O₄), ...), et biologiques (traitement aérobie et anaérobie) [15].

Tableau 1.2 : Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et inconvénients [15].

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	Chaux, FeCl ₃ , polyélectrolyte.	-Equipement 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)
Réduction chimique	Chlorure d'étains, hydrosulfite	-Décoloration efficace des azoïques	-Formation d'amines aromatiques -Dégradation incomplète
Procédés biologiques	Aérobie Anaérobie	-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 l'adsorption

2. L'adsorption

2.1 Définition

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, nous reportons dans ces paragraphes les plus usuels :

- L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de concentration à l'interface entre les deux phases non miscible : (liquide / solide) ou (gaz / solide). On parlera donc de couple (adsorbat / adsorbant).
- L'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface de ce solide.
- L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges [16].
- L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques [17].
- De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases [18].

2.1.1 Physisorption

Elle résulte des forces de Van Der Waals. La molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface. La physisorption est prédominante à basses températures. Elle est caractérisée par une énergie d'adsorption faible (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée) [19].

2.1.2 Chimisorption

Elle résulte d'une interaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle conduit à la formation, entre la surface du solide et les molécules adsorbées, de liaisons covalentes ou électrovalences du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule. Les molécules chimisorbées ne peuvent pas, dans ce cas, bouger librement à la surface. Elle génère de fortes énergies d'adsorption [19].

Le tableau suivant présente les deux types d'adsorption.

Tableau 2.1 : Caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption [20].

	Physisorption	Chimisorption
Les couches formées	Mono ou multicouches	Monocouche
La molécule d'adsorbat	Reste intacte	Dissociation de la molécule
Les liaisons mises en jeu	Type Van der Waals (faibles liaisons)	Liaisons chimiques (fortes liaisons)
Les sites concernés	Pas de spécification	Très spécifique
Enthalpie de l'adsorption	Entre 5 et 40 kJ.mole ⁻¹	Entre 40 et 800 kJ.mole ⁻¹
Vitesse de l'adsorption	Rapide	Lente
La désorption	Facile par augmentation de température (ou diminution de la pression)	Très difficile (généralement impossible)

2.2 Calcul des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en (μmoles, μg ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par l'équation (2.1) :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (2.1)$$

Avec

- q_t (mg.g⁻¹) : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant,
- C_0 (mg.L⁻¹) : concentration initiale,
- C_t (mg.L⁻¹) : concentrations à l'instant t,
- V (L) : volume de l'adsorbat,
- m (g) : masse de l'adsorbant,

La quantité adsorbée à l'équilibre est :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2.2)$$

Avec

- C_e (mg.L⁻¹) : concentrations à l'équilibre.

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe présentant l'évolution de (q_e) en fonction de (C_e) [21].

2.3 Mécanisme d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant est mis en contact avec une phase fluide contenant l'adsorbat, il s'établit, après un temps t , un équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'adsorption ne se fait pas directement mais elle 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 (Figure 2.1). L'étape de diffusion la plus lente va limiter la cinétique de l'adsorption [22].

- 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'adsorbat de la surface 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'adsorbat 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'adsorbat 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.

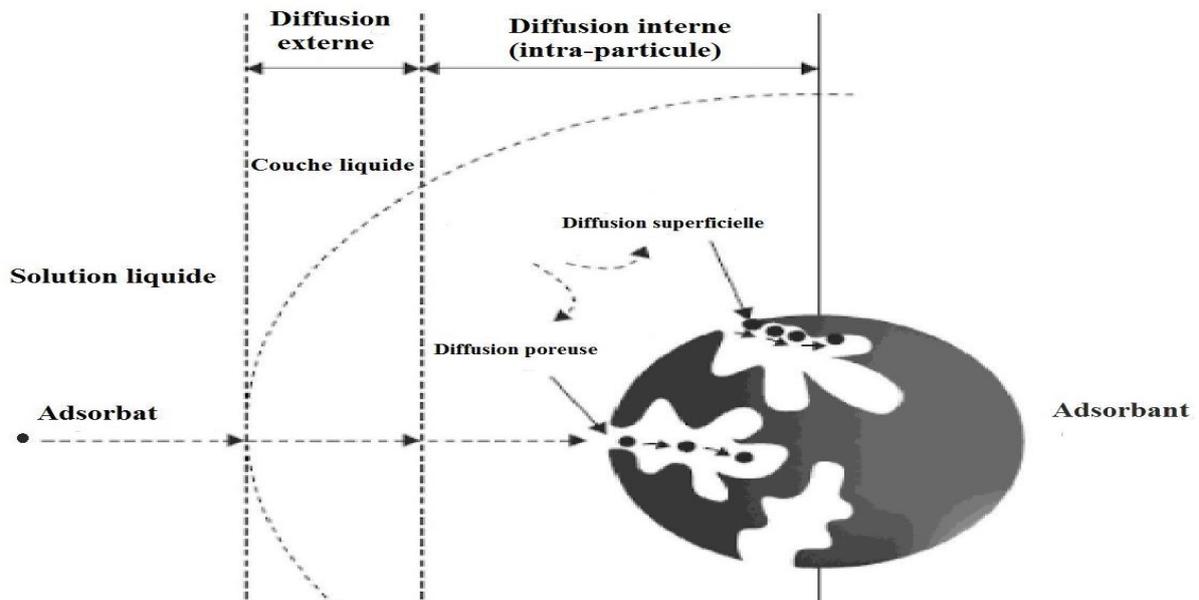


Figure 2.1 : Schéma représentatif du mécanisme d'adsorption.

Après le transport de l'adsorbat, 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'adsorbat, la cinétique sera limitée par la chimisorption vu qu'elle est plus lente que les étapes de diffusion [8].

2.4 Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption est importante pour déterminer le temps d'équilibre nécessaire pour atteindre la quantité maximale adsorbée par le solide et pour évaluer la vitesse de l'adsorption.

2.4.1 Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

En 1898, Lagergren [23] a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par l'équation (2.3).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (2.3)$$

Avec

- t (min) : temps,
- k_1 (mn^{-1}) : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre,
- q_t (mg.g^{-1}) : quantité adsorbée en adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t ,
- q_e (mg.g^{-1}) : quantité adsorbée de l'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre.

L'intégration de l'équation (2.3) donne la forme linéaire suivante.

$$q_t = q_e \cdot (1 - \exp(-K_1 \cdot t)) \quad (2.4)$$

2.4.2 Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Ce modèle prend en considération que l'étape limite peut être la chimisorption [24]. L'équation du modèle s'écrit selon l'équation (2.5).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (2.5)$$

Avec

- t (min) : temps de contact,
- K_2 ($\text{g.min}^{-1}.\text{mg}^{-1}$) : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo second ordre,
- q_t (mg.g^{-1}) : quantité adsorbée en adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t ,
- q_e (mg.g^{-1}) : quantité adsorbée de l'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre.

L'intégration de l'équation (2.5) donne la forme linéaire suivante.

$$q_t = q_e \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + q_e \cdot K_2 \cdot t}\right) \quad (2.6)$$

2.5 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 $q_e = f(C_e)$ [25].

2.5.1 Types d'isothermes d'adsorption selon Giles

Les isothermes d'adsorption en solution ont été classées par Giles en quatre types comme le montre la figure 2.2 [22].

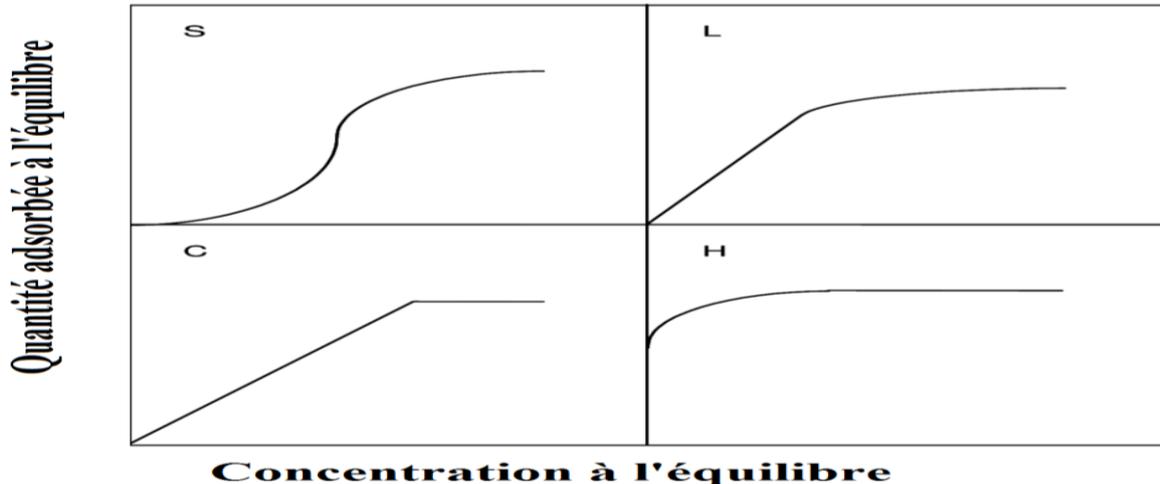


Figure 2.2 : Les différents types d'isothermes selon Giles

a. Courbe de type S

La courbe de type S est obtenue lorsque les molécules du soluté s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement et lorsque les molécules se trouvent en compétition d'adsorption avec le solvant. L'adsorption devient plus facile lorsque la quantité adsorbée croît, ce qui indique que les molécules adsorbées facilitent l'adsorption ultérieure des autres molécules (adsorption coopérative).

b. Courbe de type L (dites de LANGMUIR)

Ce type est le plus fréquent. L'adsorption devient plus difficile avec la diminution des sites libres et la saturation du solide. Les isothermes de type L sont observées lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement et dans le cas où l'adsorption du solvant est faible.

c. Courbe de type H (Haute affinité)

La courbe traduit l'existence d'une forte affinité entre le solide et les molécules de l'adsorbat. Elle est rencontrée lorsqu'il y a chimisorption du soluté et également dans certains cas d'échange d'ions.

d. Courbe de type C

L'isotherme de type C est caractérisée par une partition constante du soluté entre la surface du solide et la solution. La linéarité signifie que de nouveaux sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui est interprété par le fait que les molécules adsorbées initialement ont causé la dilatation des pores du solide, ce qui permet à d'autres molécules de pénétrer. La pente de la courbe représente le coefficient de partition (K_d).

2.5.2 Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC

Pour les systèmes gaz-solide, la classification des isothermes donnée par l'IUPAC est représentée par la figure 2.3 [22].

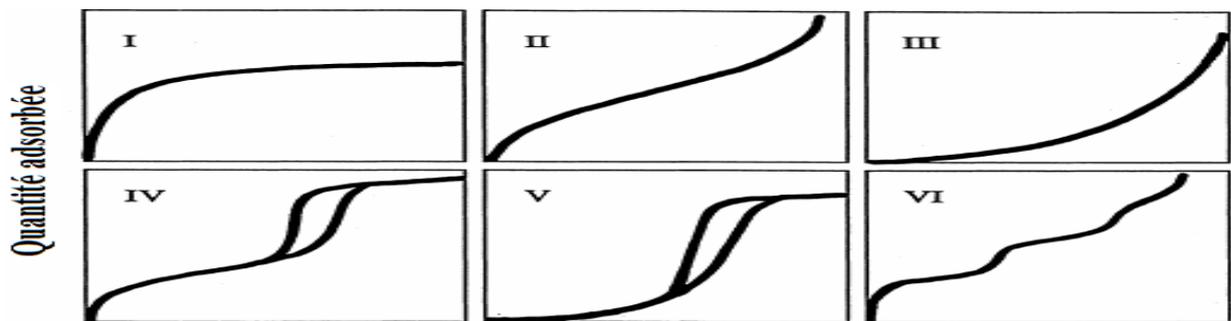


Figure 2.3 : Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC.

a. Isotherme de type I

Elle est observée pour les solides présentant des micropores.

b. Isothermes de types II et III

Elles sont associées à des solides ne présentant pas de porosité ou ayant des macropores. Pour le type III, l'adsorption se fait en multicouches et les interactions entre le solide et le gaz sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré. Pour l'isotherme de type II, il y a d'abord formation de la monocouche puis les poly couches.

c. Isothermes de types IV et V

Observées pour les solides présentant des méso-pores, la boucle d'hystérésis signifie un phénomène de condensation capillaire. La forme de la boucle d'hystérésis nous renseigne sur la géométrie des pores. L'isotherme de type V est caractérisée par une faible interaction entre le solide et le gaz.

Isotherme de type VI

Les paliers correspondent à des familles de sites d'adsorption homogènes en termes d'énergie. Ce type d'isotherme est observé dans l'adsorption des gaz rares.

2.6 Modélisation des isothermes d'adsorption

2.6.1 Modèle de LANGMUIR

L'équation proposée par LANGMUIR en 1918 décrit l'adsorption en monocouche, L'équation de l'isotherme de LANGMUIR est donnée par la relation (2.7) [25].

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (2.7)$$

Avec

- K_L ($L \cdot mg^{-1}$) : constante de LANGMUIR,
- q_e ($mg \cdot g^{-1}$) : quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre,
- q_{\max} ($mg \cdot g^{-1}$) : capacité maximale d'adsorption,
- C_e ($mg \cdot L^{-1}$) : concentration de l'adsorbat à l'équilibre.

La forme linéaire de l'isotherme de langmuir est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_e} \quad (2.8)$$

2.6.2 Modèle de FREUNDLICH

C'est une équation empirique proposée en (1926) qui prend en considération l'hétérogénéité énergétique de la surface et la distribution non uniforme des sites. L'isotherme d'adsorption de FREUNDLICH repose sur l'équation empirique (2.9) [26].

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.9)$$

- K_F ($L \cdot g^{-1}$) et n sont des constantes associées respectivement à la capacité d'adsorption et à l'affinité de l'adsorbat vis-à-vis de l'adsorbant qu'il faut évaluer pour chaque température par le tracé du graphe $\ln q_e = f(\ln C_e)$.

L'équation de FREUNDLICH (2.10) sous sa forme logarithmique est plus utile :

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \ln C_e \quad (2.10)$$

2.6.3 Modèle de TEMKIN

Le modèle de TEMKIN est basé 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. L'équation d'isotherme de TEMKIN équation (2.11) [27].

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \left(\frac{R.T}{\Delta Q}\right) \cdot \ln(K_T \cdot C_e) \quad (2.11)$$

Avec

- ΔQ (J.mol⁻¹) et K_T (L.mol⁻¹): constantes de l'isotherme de TEMKIN,
- R (8.314 J. k⁻¹ mol⁻¹): constante des gaz parfaits,
- C_e (mg.L⁻¹) : concentration à l'équilibre,
- T (K) : température absolue.

2.6.4 Modèle de DUBININ-RADUSHKEVICH (D-R)

L'isotherme de DUBININ-RADUSHKEVICH suppose une surface hétérogène et elle est exprimée par l'équation (2.12) [28].

$$q_e = q_{\max} \cdot \exp(-\beta \cdot \epsilon_{D-R}^2) \quad (2.12)$$

- ϵ_{D-R} : Potentiel de Polanyi = $R \cdot T \cdot \ln \frac{C_0}{C_e}$,
- q_e (mg.g⁻¹) : quantité du polluant adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre,
- q_{\max} (mg.g⁻¹) : quantité maximale d'adsorption,
- C_e (mg.L⁻¹) : concentration à l'équilibre du polluant en solution,
- β (mol² k.J⁻²) : constante liée à l'énergie d'adsorption,
- R (8.314 J.K⁻¹ . mol⁻¹) : constante des gaz parfaits,
- T (K) : température absolue.

L'isotherme de D-R peut être exprimée par sa forme linéaire équation suivante.

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - \beta \cdot \epsilon_{D-R}^2 \quad (2.13)$$

- β : est calculé à partir de la pente du tracé de $\ln q_e$ en fonction de ϵ_{D-R}^2 .

Et l'énergie moyenne d'adsorption E_{D-R} (J.mol⁻¹) [29, 30] peut être obtenue à partir des valeurs de β en employant l'équation (2.14).

$$E_{D-R} = \frac{1}{(\beta)^{1/2}} \quad (2.14)$$

Les constantes d'isotherme de LANGMUIR n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique, mais l'énergie moyenne d'adsorption (E_{D-R}) calculée à partir de l'isotherme de D-R fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés [31].

- Si $E_{D-R} < 8$ kJ.mol⁻¹, la physisorption domine le mécanisme de sorption.
- Si E_{D-R} est entre 8 et 16 kJ.mol⁻¹, l'échange ionique est le facteur dominant.
- Si $E_{D-R} > 16$ kJ.mol⁻¹, la sorption est dominée par un processus chimique [30].

2.7 Etude thermodynamique

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) ou endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) [32].

La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

L'énergie de Gibbs ΔG° (J.mole⁻¹) équation (2.15) est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH° en J.mole⁻¹) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique ΔS° (J.mole⁻¹.K⁻¹) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2.15)$$

La variation d'énergie libre pour la physisorption est généralement comprise entre - 20 et 0 KJ.mol⁻¹. Par contre, pour la chimisorption elle est comprise dans une gamme de -400 à - 80 KJ.mol⁻¹.

La relation thermodynamique (équation 2.15) associée à la relation de Vant' Hoff (équation 2.16) nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring (équation 2.17) [31,33 ,34].

$$\Delta G^\circ = -R. T. \ln K_d \quad (2.16)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R.T} \quad (2.17)$$

Avec

- $K_d = \frac{q_e}{C_e}$ (L.g⁻¹) : constante de distribution de sorption,
- q_e (mg.g⁻¹) : quantité adsorbée d'adsorbant à l'équilibre,
- C_e (mg.L⁻¹) : concentration à l'équilibre,
- R (8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹) : constante des gaz parfaits,
- T (K) : température absolue.

2.8 Les facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [35] :

2.8.1 Cas de l'adsorbat

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.

2.8.2 Cas de l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques.

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 et ce, afin d'avoir une bonne surface spécifique. 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.

b. La surface spécifique

La surface spécifique est une mesure de capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé.

c. La structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, il n'y aura pas d'adsorption de ce composé, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.

2.8.3 Caractéristique du milieu (pH)

Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important,

Le pH possède un effet sur le rendement d'adsorption, les meilleurs résultats sont obtenus aux pH acides pour les adsorbats cationiques et aux pH basiques pour les adsorbats anioniques en tenant compte du point isoélectrique de l'adsorbant [36,37].

2.8.4 Les facteurs physiques

a. La température

Selon qu'elle soit physique ou chimique, l'adsorption peut être endothermique ou exothermique. Ainsi l'influence de la température sur l'adsorption peut être positive ou négative.

b. 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.

Néanmoins, selon les travaux de SELATNIA [57] et ABBAS [2], il existe une limite de vitesse qui favorise l'adsorption sur la biomasse, au-delà de cette limite une désorption peut se produire.

2.9 Domaine d'application de l'adsorption

La technologie de séparation par procédé d'adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Parmi les applications industrielles typiques figurent les traitements des eaux et des effluents pour l'élimination de polluants. En effet, les procédés d'adsorption permettent d'éliminer un grand nombre de molécules polluantes et s'appliquent à de larges gammes de concentrations allant d'émissions à fortes teneurs à des ambiances hyper diluées [38].

Chapitre 3
Biosorption et description de
la biomasse *Streptomyces*
rimosus

3. Biosorption et description de la biomasse *Streptomyces rimosus*

3.1 Définition

La biosorption est le terme généralement utilisé pour décrire les propriétés que possèdent certaines biomasses (bactéries, algues, champignons) à capter des ions métalliques, des composés organiques ou inorganiques et des radionucléides (uranium, thorium,) à leur surface par complexation ou par échange d'ions [39].

3.2 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, mais il ne nécessite pas la viabilité cellulaire. Certains micro-organismes (bactéries, champignons, algues..) ont la propriété de capter les métaux 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 tel 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 sont chargées négativement, elles attirent et adsorbent ou complexent des ions présents en solution chargée positivement [40].

3.3 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 [41].

3.4 Avantages de l'utilisation des biosorbants

Les biosorbants offrent plusieurs avantages, car ils sont :

- 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 [42].

L'utilisation des biomasses mortes offre encore certains avantages par rapport aux vivantes :

- une meilleure capacité d'adsorption,
- une insensibilité à la toxicité des métaux lourds,
- stockables à l'état sec,
- ne nécessitant pas une culture délicate et souvent coûteuse,
- possibilité des recyclages multiples sans dégradation [43].

3.5 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 [43].

3.6 Les biosorbants

Il existe un grand choix de biosorbants utilisables dans l'élimination des polluants. Ces matériaux sont classés selon l'origine ou le mode d'obtention [41].

- Les algues,
- les bactéries,
- les champignons filamenteux,
- les divers levures.

3.7 La biomasse sélectionnée « *Streptomyces rimosus* »

Le terme biomasse désigne en principe uniquement la matière vivante. Cependant, on l'applique souvent aussi à la matière organique morte [44,45].

3.7.1 Description de la biomasse « *Streptomyces rimosus* »

Les termes « *Streptomyces rimosus* » se composent de :

- Strepto : pliant, incliné,
- myces : champignon,
- rimosus : plein de fissures [46].

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 [47,48].

En 1950, on a découvert que les *Streptomyces rimosus* élaboraient l'oxytétracycline qui est un bactériostatique vis-à-vis de nombreuses bactéries gram- positives et gram- négative.

Les *Streptomyces rimosus* produisent environ deux tiers de tous les antibiotiques connus. L'abondance et la diversité structurale des antibiotiques synthétisés par ces bactéries ne se retrouvent dans aucun autre genre bactérien [49].

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 [50,51].

3.7.2 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 teichoïque comme le montre la Figure 3.1.

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.

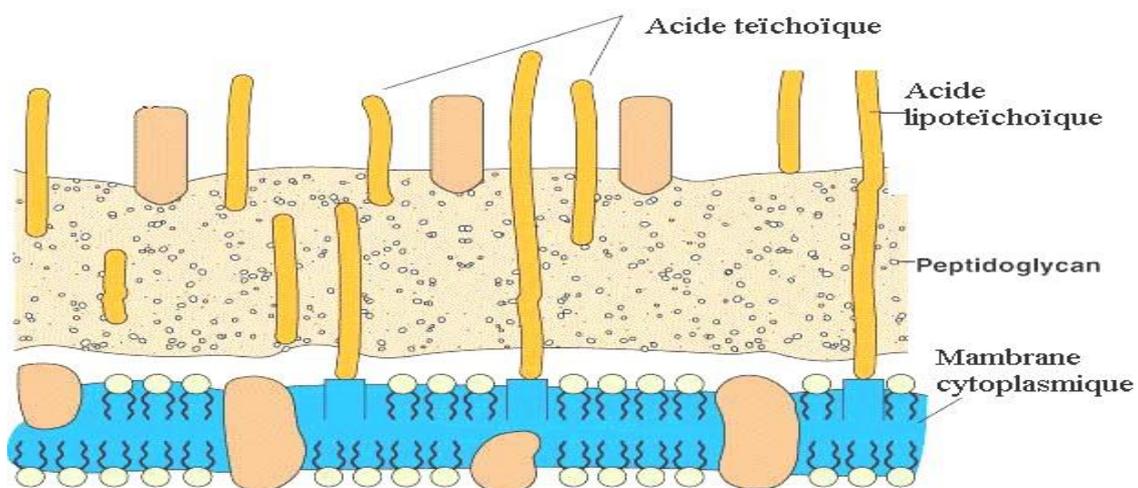


Figure 3.1 : Enveloppe des bactéries Gram-positives [6].

a. Le peptidoglycane

C'est l'élément structural de base. Il s'agit d'un glucosaminopeptide comportant une molécule de N acétylglucosamine (NAG) et une molécule d'acide acétylmuramique (RAM) reliées entre elles par une liaison β-glucosidique comme montre la figure 3.2.

L'acide acétyl muramique (RAM) est en outre associé à une courte chaîne peptidique de quatre acides aminés appelés térapeptide. Il comporte deux alanines (Ala), un acide glutamique (Glu) et un acide L.L diaminopimélique (DAP) [50].

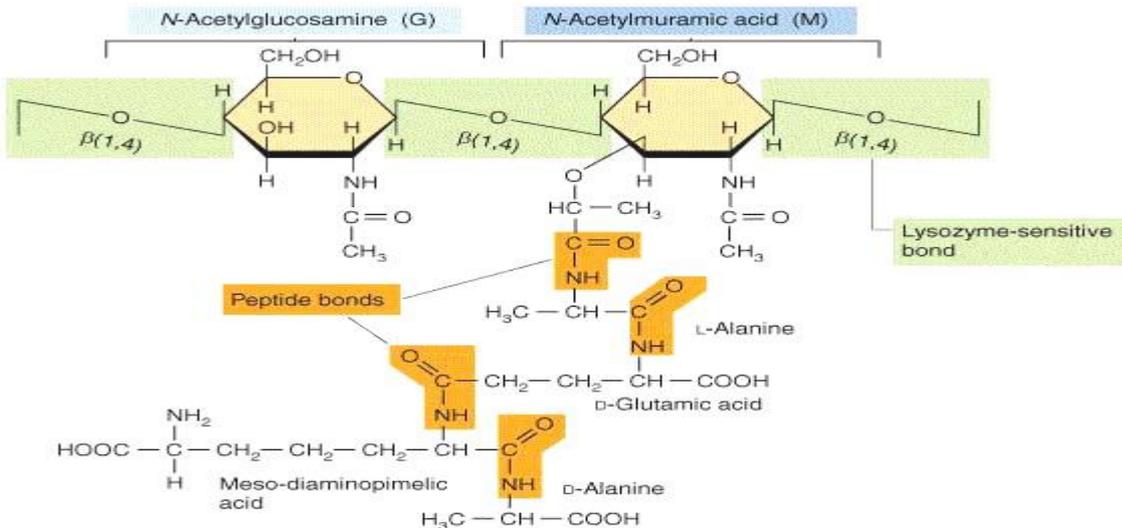


Figure 3.2 : Architecture du peptidoglycane [49]

b. L'acide teichoïque

Les acides teichoïques 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 teichoïques sont associés en plus à des sucres et à des acides aminés. La charge négative des acides teichoïques 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 3.3.

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 [51].

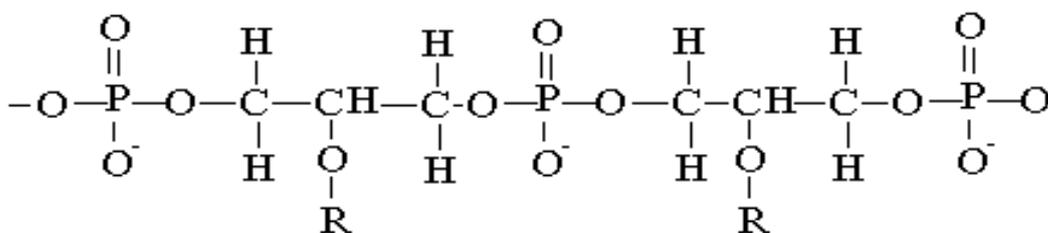


Figure 3.3 : Structure chimique de l'acide teichoïque [51].

3.7.3 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 d'optimisation de sa capacité sorptionnelle, cette biomasse a subi des prétraitements physiques et chimiques [52].



Figure 3.4 : Observation en microscopie optique de la *Streptomyces rimosus* [52]

Compte tenu des résultats satisfaisants obtenus lors des travaux précédents [47, 54, 57] et pour les raisons suivantes, notre choix s'est porté sur cette biomasse :

- La biomasse a une morphologie filamenteuse, ce qui facilite la formation de floc ainsi que leur séparation de la phase aqueuse figure 3.4,
- La biomasse peut être régénérée, ce qui permet sa réutilisation,
- La paroi cellulaire rigide de ces bactéries gram- positives contient de nombreux radicaux négatifs qui servent de sites actifs,
- La biomasse est disponible en grande quantité et à bon marché.

3.7.4 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-adsorbat.

L'analyse de la biomasse par spectroscopie infrarouge (IR) [53,54], a été réalisée afin d'identifier le plus complètement possible les principales fonctions chimiques présentes à la surface de la biomasse.

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 [55].

Biosorption et description de la biomasse *Streptomyces rimosus*

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 [56].

Le principe de l'analyse consiste à enregistrer les vibrations des groupements fonctionnels entre 200 et 4000 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU modèle FTIR-8400 [53].

Les résultats des analyses par spectroscopie infrarouge de la *Streptomyces rimosus* sont représentés sur la figure 3.5.

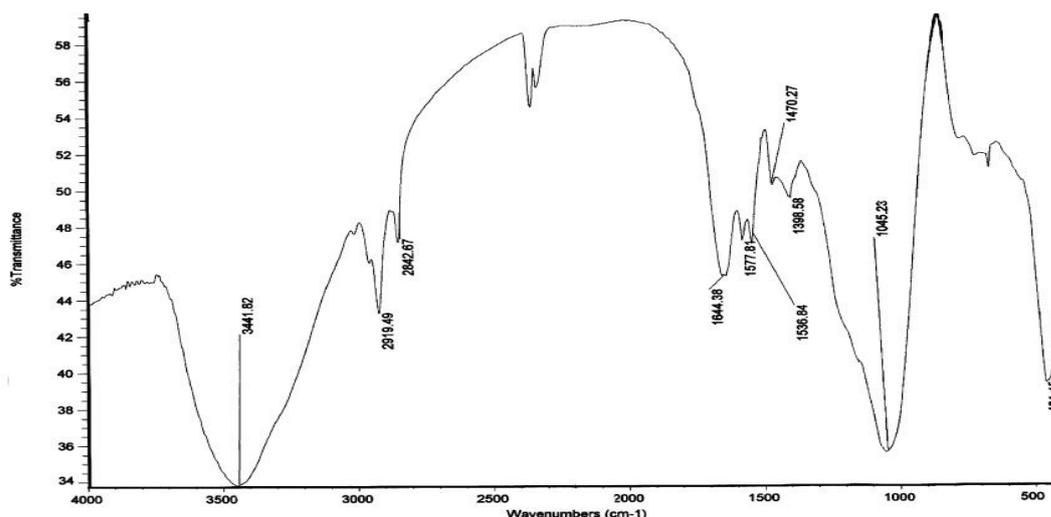


Figure 3.5 : Spectre Infrarouge de la biomasse brute *Streptomyces rimosus* [53].

Les bandes les plus intenses et leurs groupements correspondants existants sur la surface de la *Streptomyces rimosus* sont reportées dans le Tableau 3.2 :

Tableau 3.1 : Bande d'absorption infra-rouge et leurs groupements fonctionnels correspondants [53].

Groupement fonctionnel	Fréquences (cm^{-1})
O-H (alcool), N-H (amine)	3441
C-H (aldéhyde)	2842
C=C,-C=O (amide, acide)	1644
C-H (CH_2 alcane).	1398
C-O (alcool), 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 $-\text{OH}$, $-\text{CH}$, carboxyles $-\text{COO}-$ et les groupements amines $-\text{NH}_2$. Ces groupements peuvent être responsables de la charge globale de la surface de la biomasse [57].

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 [57].

• **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 [57].

L'analyse élémentaire des biomasses *Streptomyces rimosus* a donné la composition en pourcentage (%) qui se trouve dans les figures 3.6.

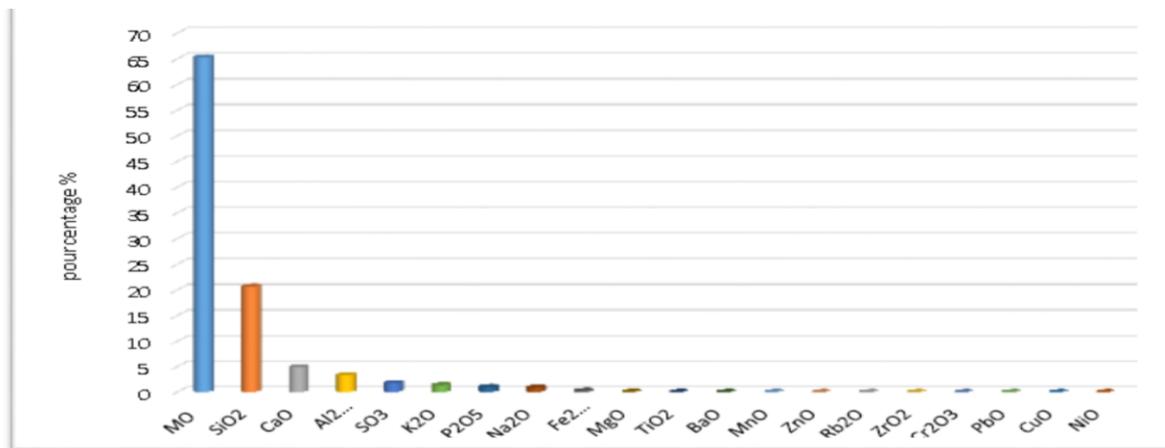


Figure 3.6 : Histogramme de l'analyse de la biomasse *Streptomyces rimosus* par spectrométrie fluorescence X [57].

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

Biosorption et description de la biomasse *Streptomyces rimosus*

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 suivante illustre la morphologie de la biomasse brute [54].

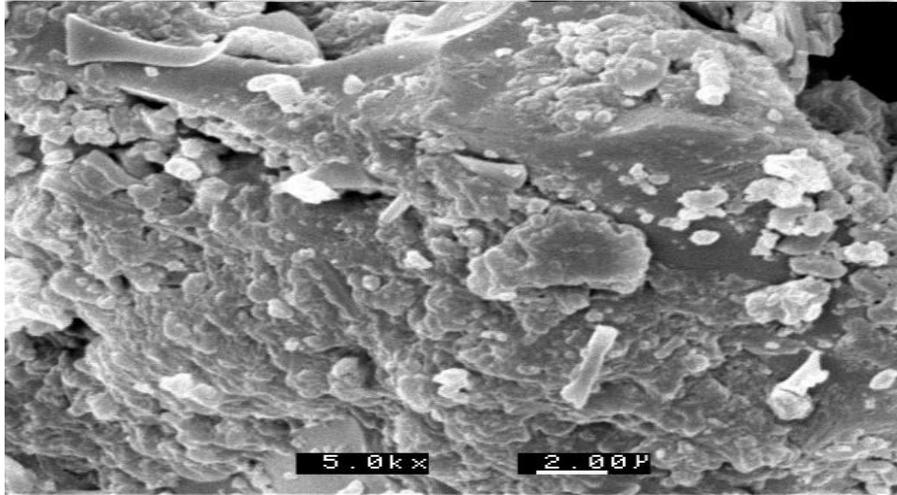


Figure 3.7 : la biomasse brute observée par le microscope électronique à balayage (x 5000) [54].

Partie 2

Partie expérimentale

Chapitre 4
Caractéristiques physico-
chimiques de l'adsorbat et de
l'adsorbant

4.1 Détermination des caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbat « Colorants »

L'objectif de ce travail est l'élimination des colorants « Bleu de Méthylène, Fuchsine, Méthyle Orange et Rouge Congo ». Ces types des colorants se distinguent dans la pratique par les caractéristiques suivantes :

- Colorations intenses.
- Bon niveau de solidité.
- Préparation produisant peu de poussière.
- Bonne solubilité.

L'ensemble des caractéristiques des colorants utilisés « Bleu de Méthylène, Fuchsine, Méthyle Orange et Rouge Congo » sont rassemblées dans les tableaux 4.1 à 4.4.

Tableau 4.1 : caractérisation du Bleu de Méthylène [58].

Nom Usuel	Bleu de Méthylène
Structure	
Masse Molaire (g.mol⁻¹)	319,85
Solubilité dans l'eau à 20°C (g.L⁻¹)	40
Utilité	Désinfectant et colorant en bactériologie
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ Cl N ₃ S
Type	Cationique
pH	5,9
λ_{max} (μm)	664

Tableau 4.2 : caractérisation de la Fuchsine [60].

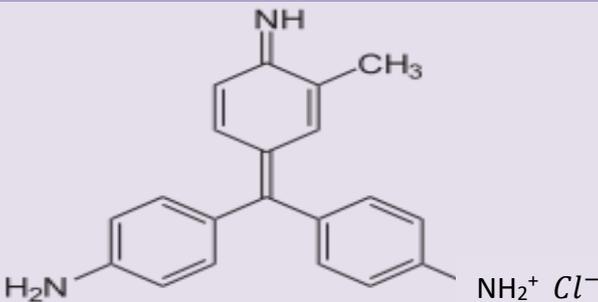
Nom Usuel	Fuchsine
Structure	
Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	337.9
Solubilité dans l'eau à 20°C (g.L ⁻¹)	2.65
Utilité	Coloration de Gram
	Radiothérapie externe
Formule brute	C ₂₀ H ₂₀ Cl N ₃
Type	cationique
pH	6,4
λ _{max} (μm)	542

Tableau 4.3 : caractérisation du Méthyle Orange [59].

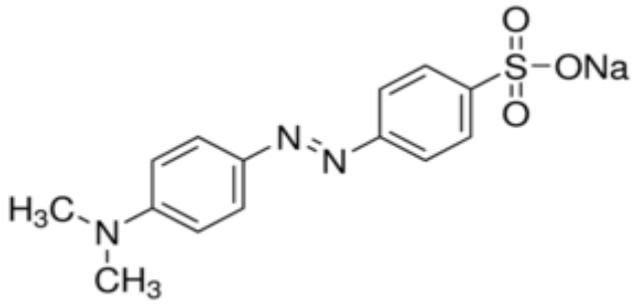
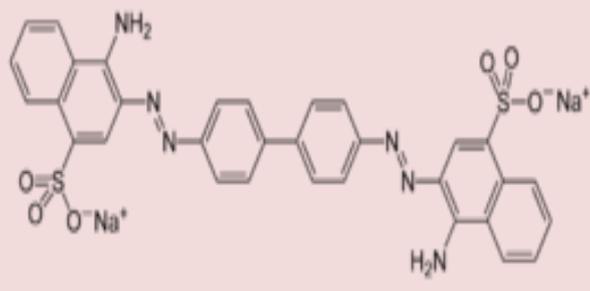
Nom Usuel	Methyle orange
Structure	
Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	305.4
Solubilité dans l'eau à 20°C (g.L ⁻¹)	5.2
Utilité	Indicateur coloré lors de l'acidification
Formule brute	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S
Type	Anionique
pH	4,1
λ _{max} (μm)	460

Tableau 4.4 : caractérisation du Rouge Congo [58].

Nom Usuel	Rouge Congo
Structure	
Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	696
Solubilité dans l'eau à 20°C (g.L ⁻¹)	25
Utilité	Textile
Formule brute	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂
Type	anionique
pH	3,8
λ _{max} (μm)	500

4.2 Détermination des caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant

« *Streptomyces rimosus* »

4.2.1 Prétraitement physique des biomasses

Le traitement de cette biomasse a nécessité différentes étapes successives:

a. Lavage

La biomasse brute est lavée à l'eau du robinet puis à l'eau distillée. Ce lavage a pour but d'éliminer les impuretés issues des procédés d'extraction d'antibiotiques.

b. Séchage

La biomasse est par la suite séchée dans une étuve pour éliminer l'humidité présente sous une température de 40°C pendant 24h jusqu'à un poids constant.

c. Broyage et tamisage

La biomasse ainsi séchée se présente sous forme de flocons. Elle subit d'abord un broyage mécanique ensuite un tamisage afin d'obtenir différentes granulométries comprises entre 50 et 160 µm. La biomasse séchée est tamisée puis conservée dans des boîtes en polyéthylène en fonction de leur granulométrie.

4.2.2 Caractérisation physico-chimique du biosorbant

a. Analyse granulométrique

Par tamisage à travers un certain nombre de tamis de dimensions de mailles différentes, nous avons recueilli différentes fractions de biomasse que nous avons pesées. Le tamisage a été réalisé sous agitation mécanique continue.

La figure 4.1, donne une représentation de la courbe de poids de la poudre de biomasse en fonction de l'ouverture des mailles des tamis comprise entre 50 et 160 µm.

Les conditions opératoires adoptées sont :

- La prise d'essai = 100 g de biomasse,
- Le nombre de tamis = 5 avec des ouvertures de (50, 80, 100, 125,160) µm,
- La durée d'agitation = 15 minutes,
- Le mode d'agitation : mécanique.

Caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbat et de l'adsorbant

Les résultats obtenus sont représentés par la figure 4.1.

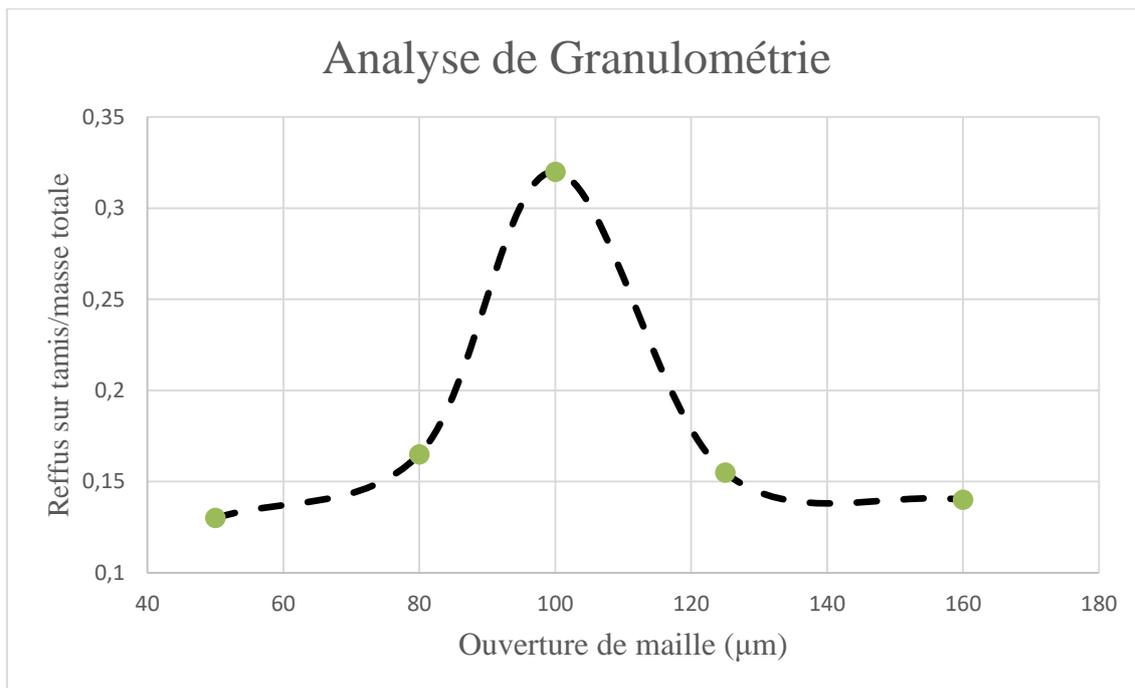


Figure 4.1 : Analyse granulométrique de la biomasse « *Streptomyces rimosus* ».

A partir la Figure 4.1, nous pouvons constater que le diamètre moyen pour la biomasse brute, est égal à 100 µm. Ce type de représentation (forme cloche) signifie que la poudre est homogène.

b. pH de point de charge nulle (pHzpc).

➤ 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 pHzpc. Cette valeur caractérise l'adsorbant et permet d'expliquer l'influence du pH sur l'adsorption. Pour des valeurs de pH inférieures à pHzpc, la surface de l'adsorbant est chargée positivement et pour des valeurs de pH supérieures à pHzpc, la surface est chargée négativement. Le pHzpc est considéré comme un indicateur de l'acidité ou de la basicité de la surface [61].

➤ Mode opératoire

Des volumes de 50 mL d'une solution de colorant (20 mg.L^{-1}), dont le pH a été ajusté de façon à balayer le domaine de pH allant de 2 à 10, ont été mis en contact avec 10 g.L^{-1} de biomasse *Streptomyces rimosus*. Après 48h d'agitation continue, le pH final de ces solutions est mesuré. Le pHzpc est le pH pour lequel la valeur du pH initial est égale à celle du pH final, autrement dit c'est l'intersection de la courbe $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}} = f(\text{pH}_{\text{initial}})$ avec l'axe des abscisses. Les résultats expérimentaux sont représentés par les figures 4.2.à 4.5.

Caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbat et de l'adsorbant

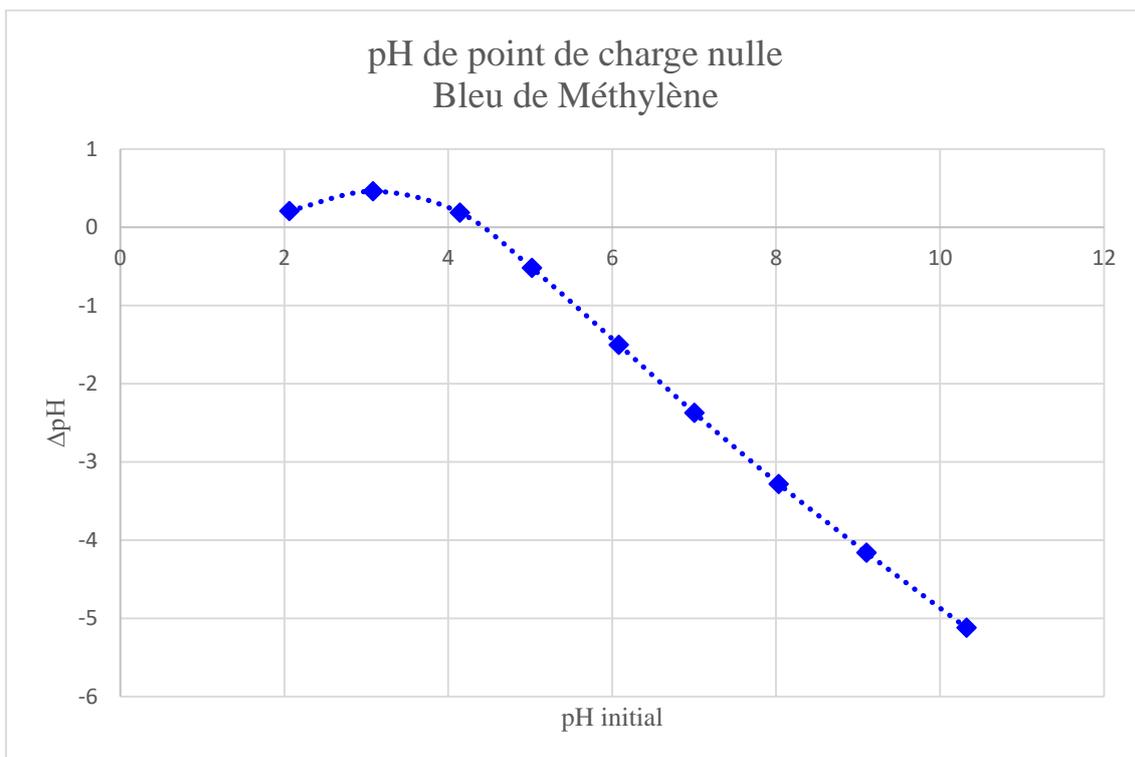


Figure 4.2 : Le pH de charge nulle de la biomasse mise en contact avec le Bleu de Méthylène ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$ et $C_b = 10 \text{ g. L}^{-1}$).

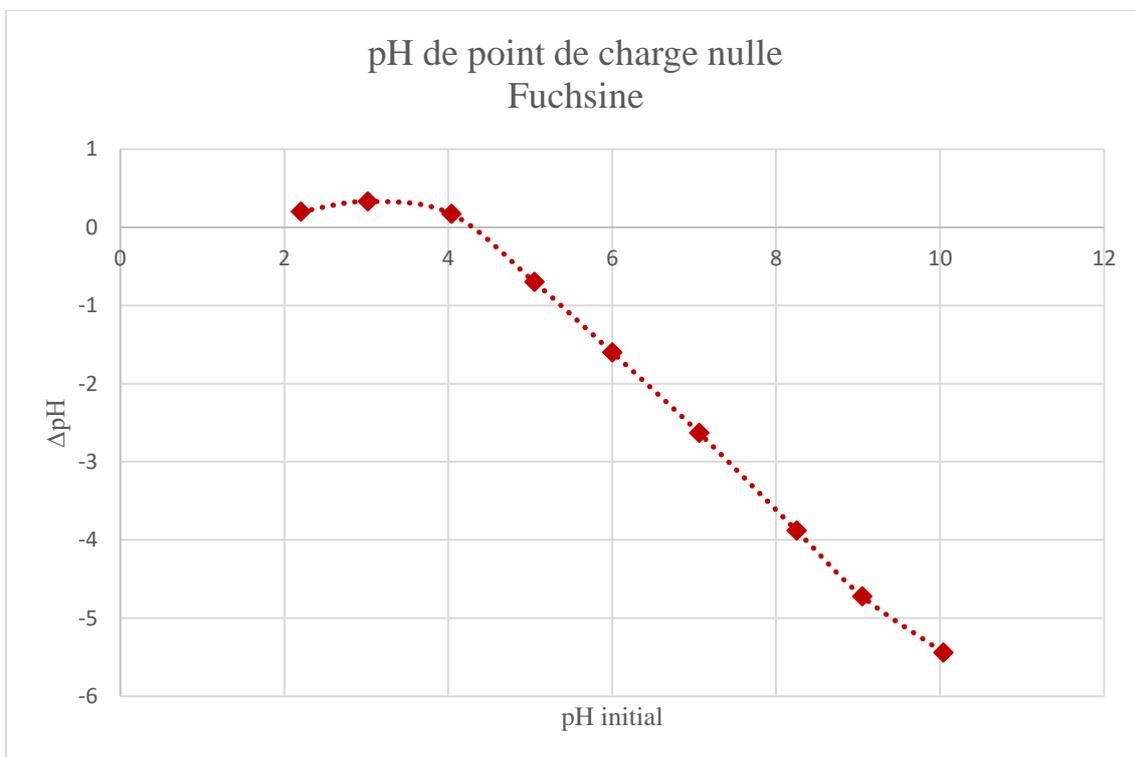


Figure 4.3 : Le pH de charge nulle de la biomasse mise en contact avec la Fuchsine ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$ et $C_b = 10 \text{ g. L}^{-1}$).

Caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbat et de l'adsorbant

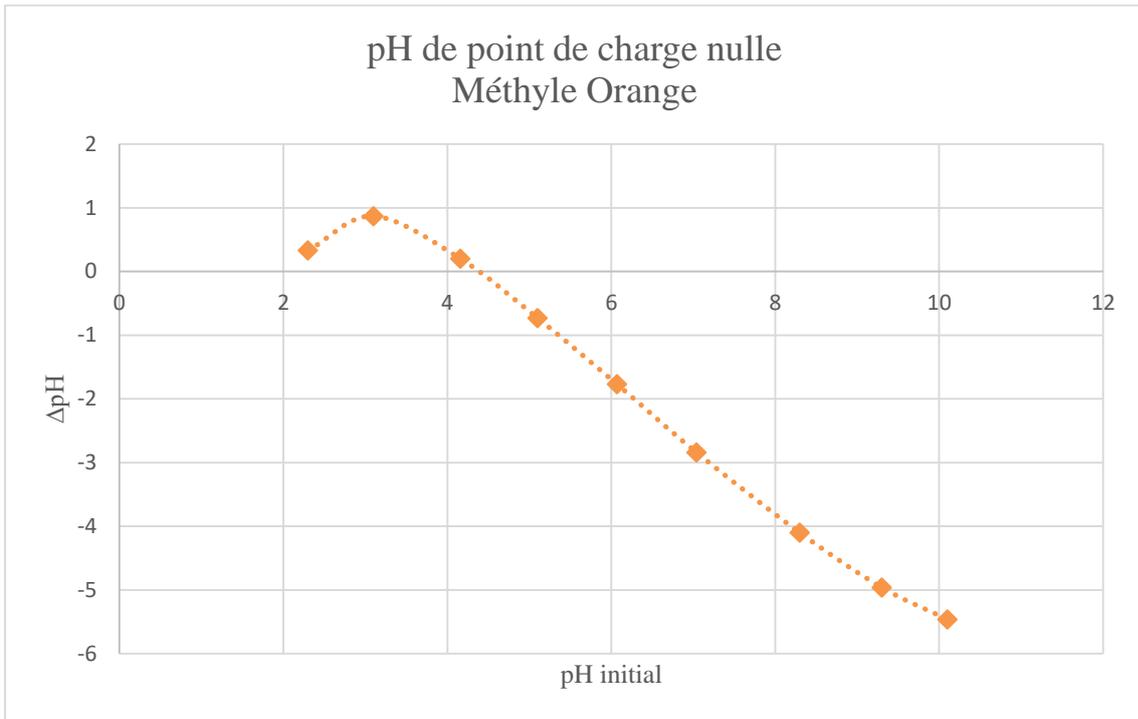


Figure 4.4 : Le pH de charge nulle de la biomasse mise en contact avec le Méthyle Orange ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$ et $C_b = 10 \text{ g. L}^{-1}$).

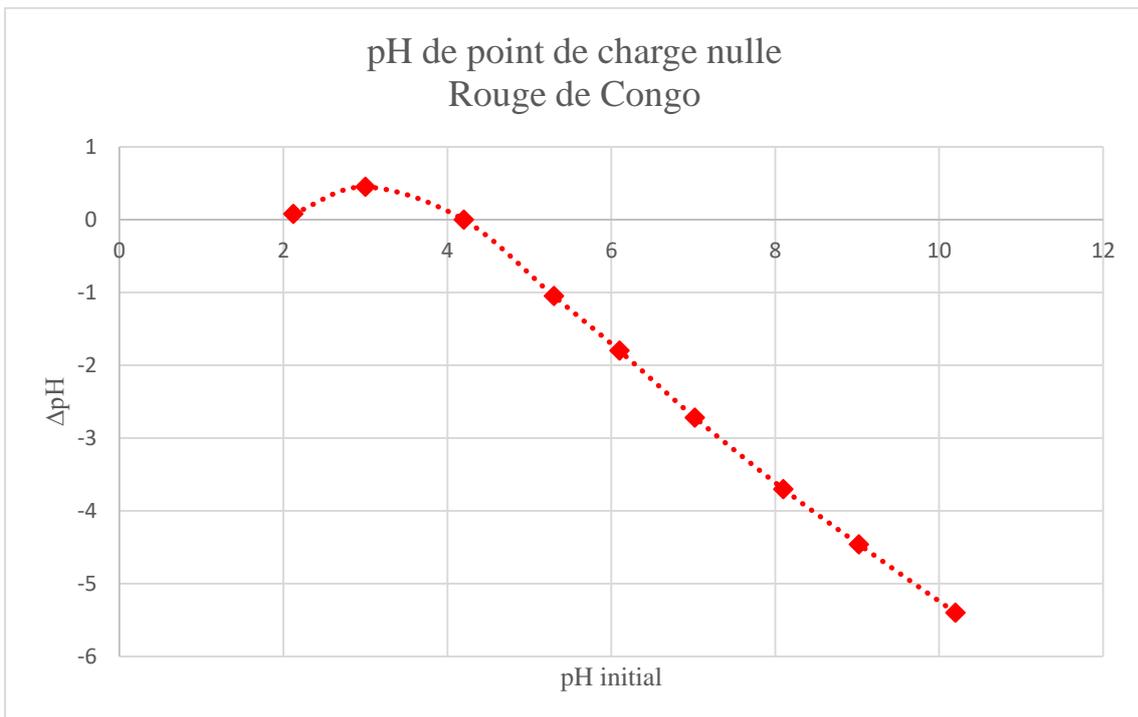


Figure 4.5 : Le pH de charge nulle de la biomasse mise en contact avec le Rouge de Congo ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$ et $C_b = 10 \text{ g. L}^{-1}$).

Les essais montrent que le point de charge nulle ou point isoélectrique de la biomasse mis en contact avec les différents colorants est de l'ordre de $pH_{pzc} = 4,2$. Pour des valeurs supérieures à cette dernière la surface de la biomasse est chargée négativement et en dessous, elle est positivement chargée.

Caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbat et de l'adsorbant

c. 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 105°C jusqu'à poids constant.

Pour un $M_0 = 1$ g choisi, nous avons obtenu $M_1 = 0.9689$ g et donc une humidité de l'ordre de 3.1%.

$$\text{Humidité (\%)} = 3.1 \%$$

d. Porosité

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, relation (4.5).

$$\epsilon = \frac{V_{\text{poreux}}}{V_{\text{total}}} \quad (4.2)$$

Avec

- V_{poreux} (mL) : volume des pores de la biomasse,
- V_{total} (mL) : volume total de la biomasse.

Une masse de biomasse, équivalente à un volume (5 mL), a été introduite dans une éprouvette de 10 mL à laquelle a été rajouté un volume d'éthanol (2,95 mL) jusqu'à recouvrement de la biomasse.

$$\text{La porosité externe : 59\%}$$

e. pH

Le potentiel hydrogène, noté pH, est une mesure de l'activité chimique des ions hydrogène 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 en la mélangeant avec 50mL d'eau distillée. L'ensemble est mis ensuite sous agitation pendant 30 minutes pour homogénéiser la solution. Après décantation de 3 heures, le pH du surnageant est mesuré à l'aide d'un pH-mètre de marque Hanna Instruments (pH 210) et d'une électrode combinée verre, Ag, AgCl.

$$\text{Le pH : 4,46.}$$

Caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbat et de l'adsorbant

f. Masse volumique apparente

La détermination de la masse volumique apparente consiste à introduire une masse M_0 du biosorbant, broyé et séché, dans un pycnomètre de volume V_0 égal à 10 mL. La masse volumique apparente est calculée par la relation suivante :

$$\rho_{app} = \frac{M_0}{V_0} \quad (4.3)$$

Avec

- ρ_{app} (g.cm^{-3}): masse volumique apparente,
- M_0 (g): la masse du biosorbant,
- V_0 (cm^3): volume du pycnomètre.

Masse du biosorbant pesée $M_0 = 4.3$ g.

Masse volumique apparente ρ_{app} (g.cm^{-3}) : 0.43.

g. Masse volumique réelle

La masse volumique réelle a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre de volume $V_0 = 10$ mL, dans lequel nous avons introduit une masse M_0 de biosorbant broyé et séché.

Le vide existant entre les particules a été comblé par un liquide, l'éthanol de masse volumique $0,8172 \text{ g/cm}^3$ à la température d'expérience qui est égale à $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. 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

- ρ_E (g/cm^3) : masse volumique de l'éthanol,
- ρ_r (g/cm^3) : 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 biosorbant utilisée $M_0 = 4,3\text{g}$,

Masse d'éthanol utilisée $M_E = 4,8382\text{g}$.

Masse volumique réelle (g.cm^{-3}) : 1,05.

Caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbat et de l'adsorbant

h. Surface spécifique par unité de volume de la solution

La surface spécifique d'une particule est le rapport entre la surface de cette particule et son volume. Cependant, ces particules sont supposées sphériques. La valeur de la surface peut s'évaluer, à partir de la relation suivante :

$$S = \frac{6.C_B}{\rho_{app}} \quad (4.5)$$

Avec

- S ($m^2.m^{-3}$) : surface spécifique de la particule adsorbée par unité de volume de la solution,
- C_b ($g.m^{-3}$) : concentration de la biomasse,
- d_p (m) : diamètre moyen du grain du biosorbant,
- ρ_{app} ($g.cm^{-3}$): masse volumique apparente du biosorbant.

La concentration de la biomasse $C_b = 3.10^3$ $g.m^{-3}$,

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

$$S = 418,60 \text{ m}^2.m^{-3}$$

i. 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 :

$$A = \frac{6}{\rho_{app} \times d_p} \quad (4.6)$$

Avec

- d_p (m) : diamètre moyen du grain du biosorbant,
- ρ_{app} ($g.cm^{-3}$) : masse volumique apparente du biosorbant,
- A ($m^2.g^{-1}$): surface spécifique de la biomasse.

Masse volumique apparente du biosorbant $\rho_{app} = 0.43$ $g.cm^{-3}$,

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

$$A = 0,139 \text{ m}^2.g^{-1}$$

Cette surface représente la surface externe de la biomasse.

Caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbat et de l'adsorbant

Les résultats de cette caractérisation sont regroupés dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5 : Caractéristiques de la biomasse *Streptomyces rimosus*

Type de biomasse	<i>Streptomyces rimosus</i>
Granulométrie (μm)	50-160
pH_{zpc}	4,2
Humidité (%)	3.10
Masse volumique apparente (g.cm^{-3})	0,43
Masse volumique réelle (g.cm^{-3})	1,05
Porosité (%)	59
pH	4,46
Surface spécifique par unité de volume de la solution ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$)	418,60
Surface spécifique par unité de masse de la particule ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	0,139

4.3 Description de La technique d'analyse

4.3.1 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 (6700/05/15).

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

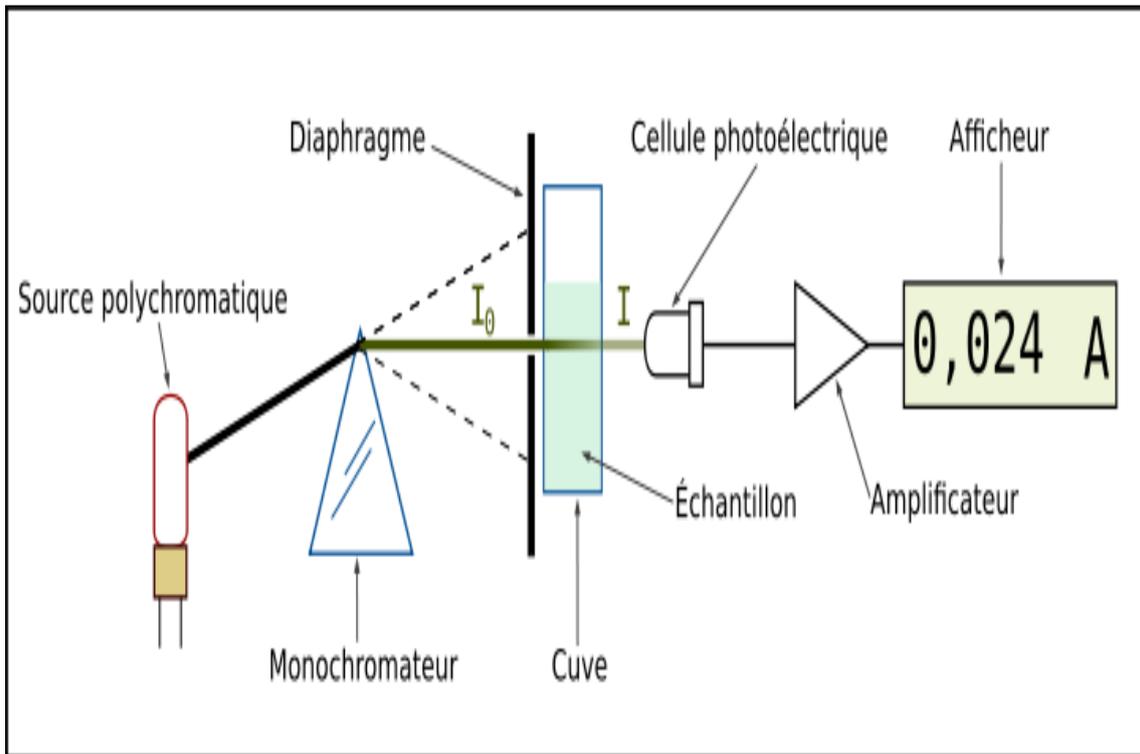


Figure 4.6 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau.

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 4.7). On définit l'absorbance de la solution par la relation (4.7)

$$A = \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (4.7)$$

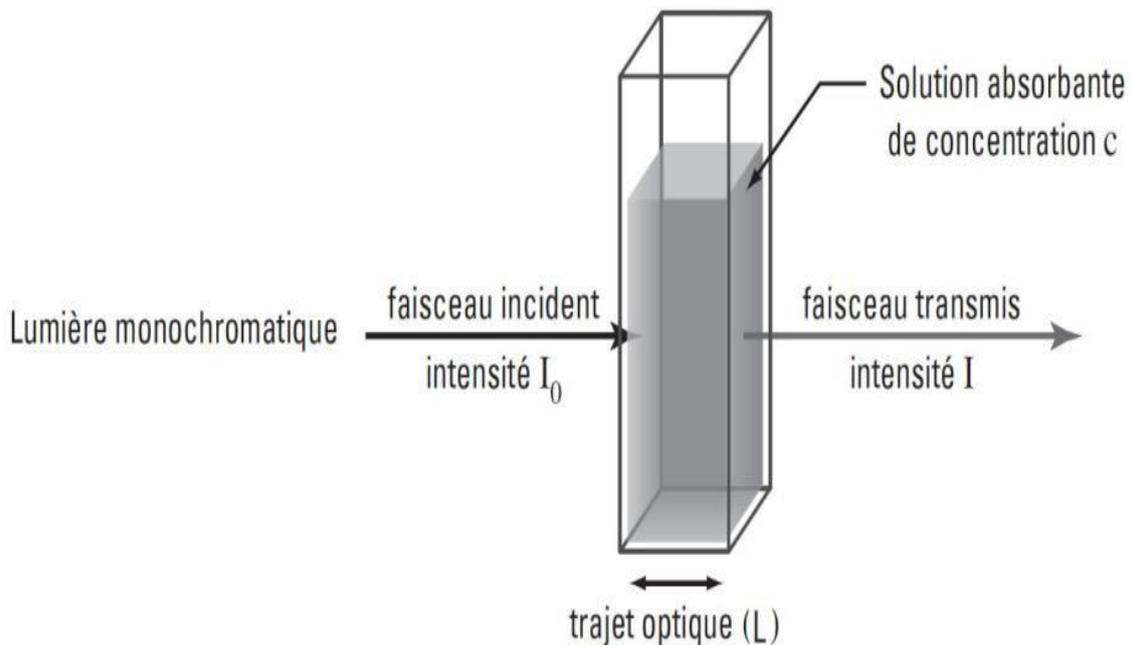


Figure 4.7 : Schéma de principe de la loi de Beer-Lambert.

Caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbat et de l'adsorbant

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 λ 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 (4.8).

$$A = \varepsilon \lambda C \quad (4.8)$$

- A (sans unité) : l'absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde λ ,
- C (mg.L^{-1}) : la concentration de la substance absorbante,
- l (cm) : la longueur du trajet optique ou épaisseur de la cuve,
- ε_λ ($\text{L.mg}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) : 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 λ .

Connaissant le spectre d'absorption d'une substance chimique, on peut mesurer, à l'une de ses longueurs d'onde λ_{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**.

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 $A = f(C)$.

4.4 Détermination des courbes 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 des colorants « Bleu de Méthylène, Fuch sine, Méthyle Orange et Rouge de Congo » (λ_{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 664, 542, 460 et 500 nm respectivement, donc L'absorbance maximale est observée à ces longueur d'onde pour chaque colorant selon la littérature [58, 59, 60]. Le colorimètre doit être référencé avec un échantillon témoin (eau distillée), avant chaque mesure.

4.5 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 photodégradation 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 photospectromètre UV-visible.

Chapitre 5

Résultats et discussion

5.1 Adsorption des colorants sur une biomasse « *Streptomyces rimosus* »

L'objet de cette étude est de tester la capacité de sorption de la biomasse « *Streptomyces rimosus* » vis-à-vis de quelques colorants. Les concentrations résiduelles des colorants après adsorption ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de marque Jenway (6700/05/15). Une courbe d'étalonnage est nécessaire pour la détermination de ces concentrations résiduelles.

5.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Les courbes d'étalonnage qui représentent la variation de l'absorbance en fonction de la concentration en colorant ont été établies à une valeur λ_{max} en utilisant une spectrophotométrie UV-visible pour une série de solutions de concentrations connues obtenues par dilution à partir d'une solution mère ($C_0 = 100\text{mg.L}^{-1}$) pour chaque colorant. Les résultats obtenus sont représentés par les figures 5.1 à 5.4.

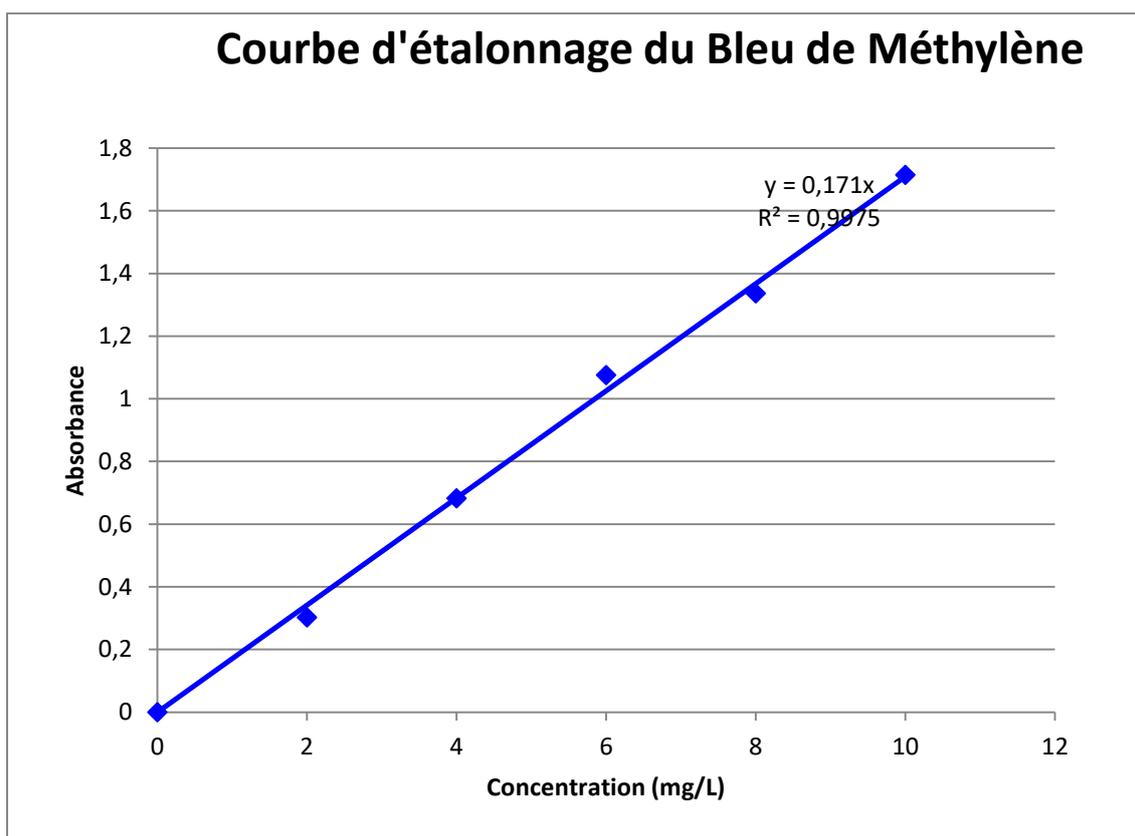


Figure 5.1 : Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène.

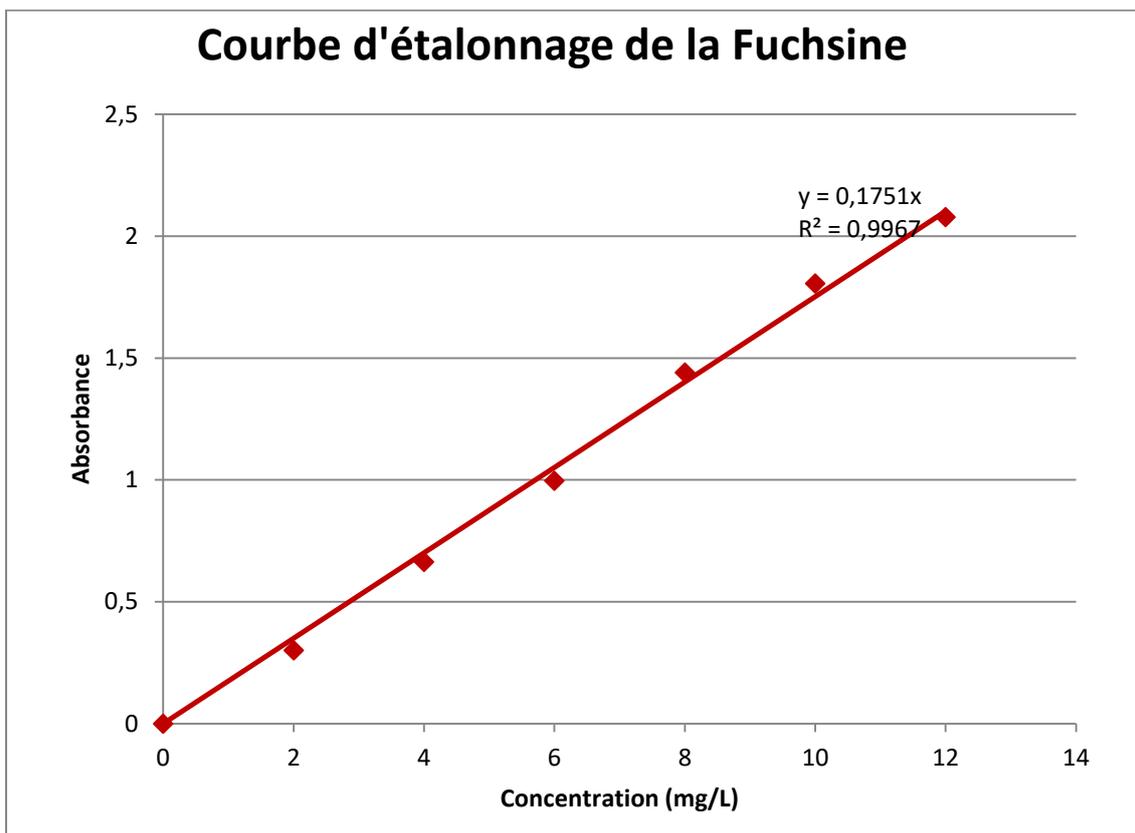


Figure 5.2 : Courbe d'étalonnage de la Fuchsine.

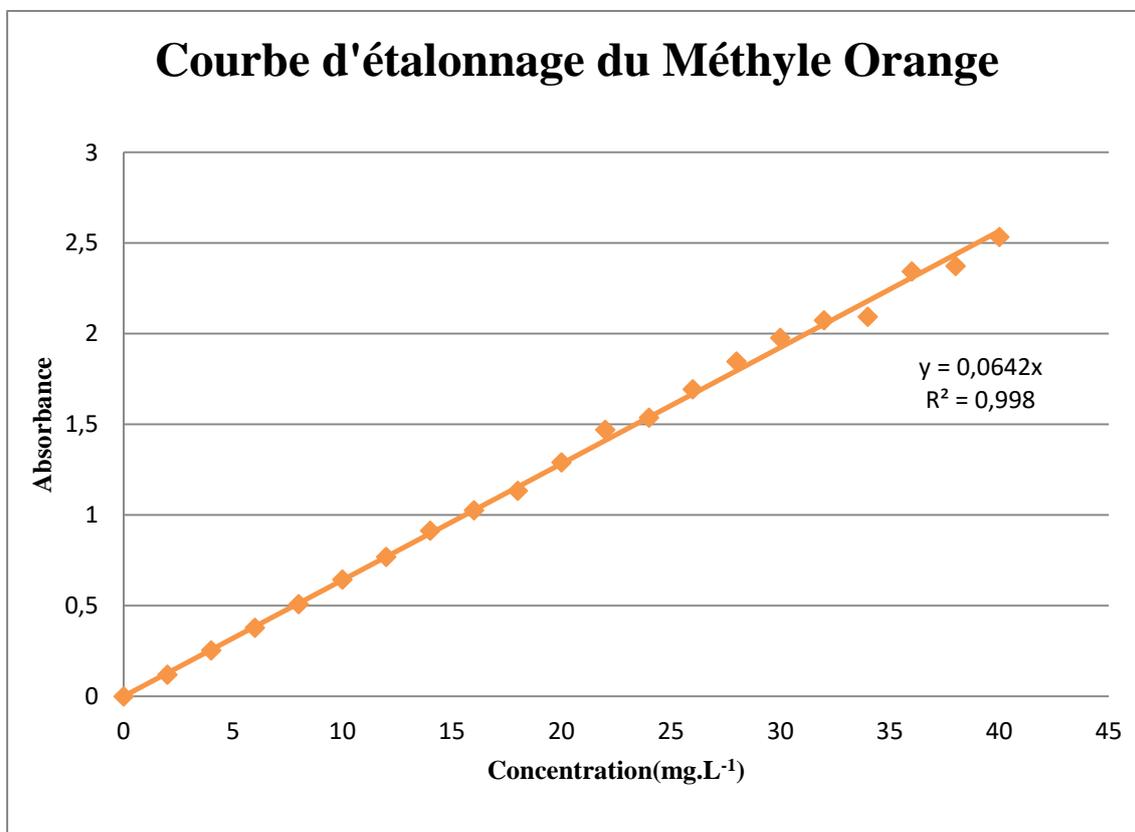


Figure 5.3 : Courbe d'étalonnage du Méthyle Orange.

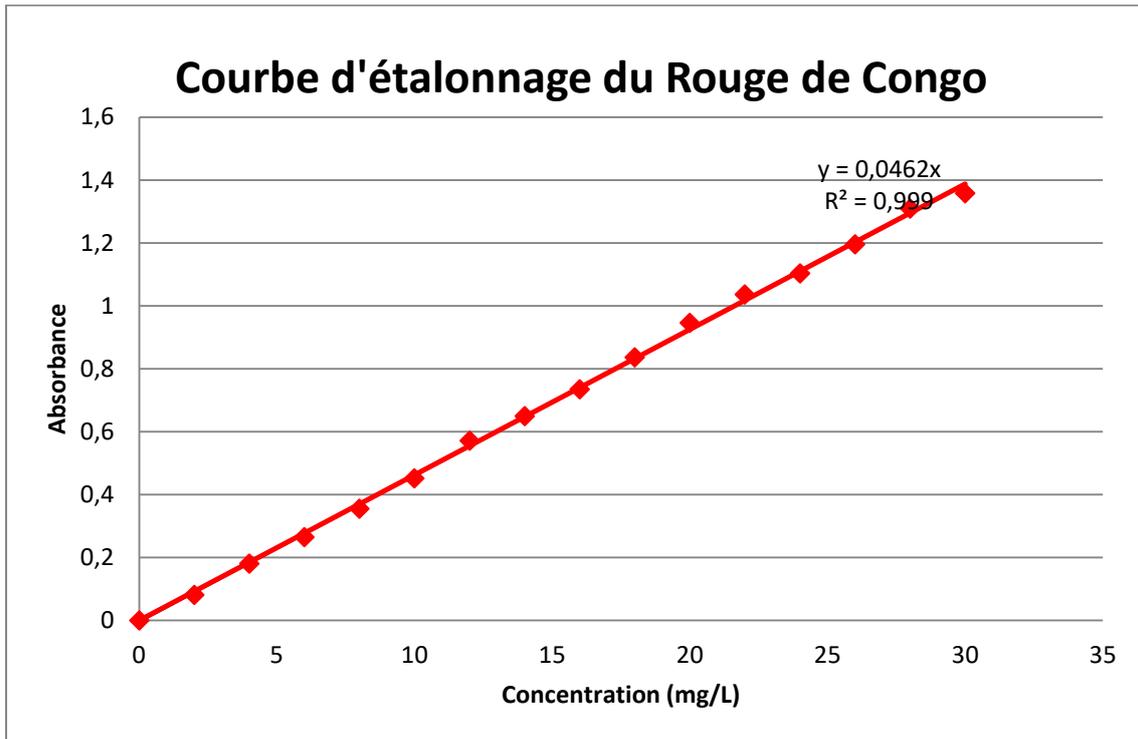


Figure 5.4 : Courbe d'étalonnage du Rouge de Congo.

5.3 Description des essais d'adsorption

Les essais d'adsorption des colorants sur la biomasse utilisée ont été réalisés en mode batch (Figure 5.5). A cet effet, un volume de 50mL d'une solution de colorant de concentration connue est mis en contact avec une masse déterminée de biomasse porté à agitation de $300\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$. A la fin de l'essai, les échantillons sont filtrés puis analysés par spectrophotométrie UV-visible. L'influence de différents paramètres (pH, concentration de biomasse, temps de contact, concentration initiale en colorant et température) sur la capacité de sorption de la biomasse a été étudiée.

Les essais ont été reproduits au moins deux fois avec une erreur expérimentale qui ne dépasse pas 10%.

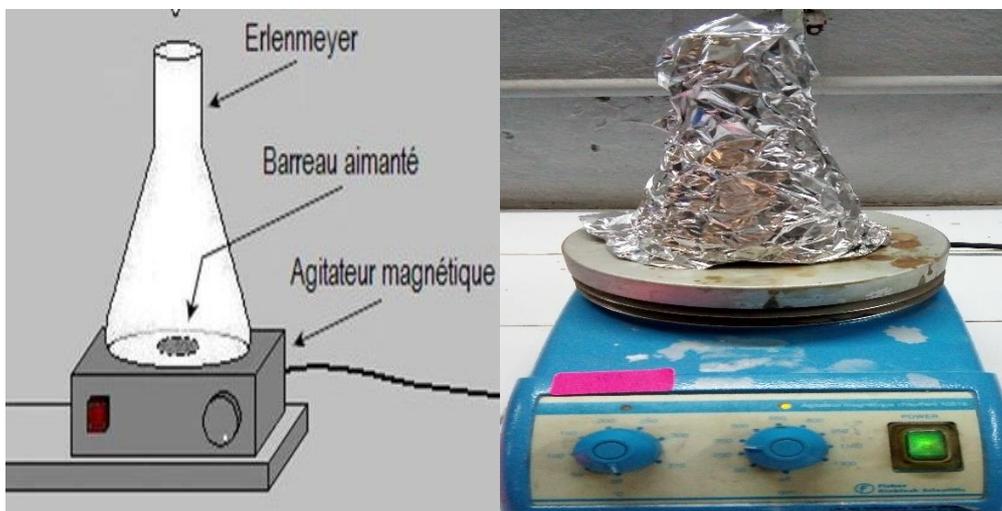


Figure 5.5 : Dispositif expérimental.

5.3.1 Etude de l'influence de pH sur l'adsorption des colorants

Le pH possède un effet sur le rendement d'adsorption. Ce paramètre a été étudié dans un intervalle allant de 2 à 10 par ajustement du pH initial de la solution de colorant à l'aide d'une solution HCl (2N) ou de NaOH (2N). Les expériences ont été menées sous les conditions suivantes:

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

La quantité du colorant adsorbée à l'équilibre est calculée à partir de l'équation (5.1).

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{C_b} \quad (5.1)$$

Avec

- $q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$: quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre,
- $C_0 \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$: la concentration initiale d'adsorbat,
- $C_e \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$: la concentration d'adsorbat à l'équilibre,
- $C_b \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$: la concentration d'adsorbant.

Les figures ci-dessous (Figure 5.6 à 5.9), donnent le pH correspondant à une meilleure adsorption (q_e) relative aux différents colorants.

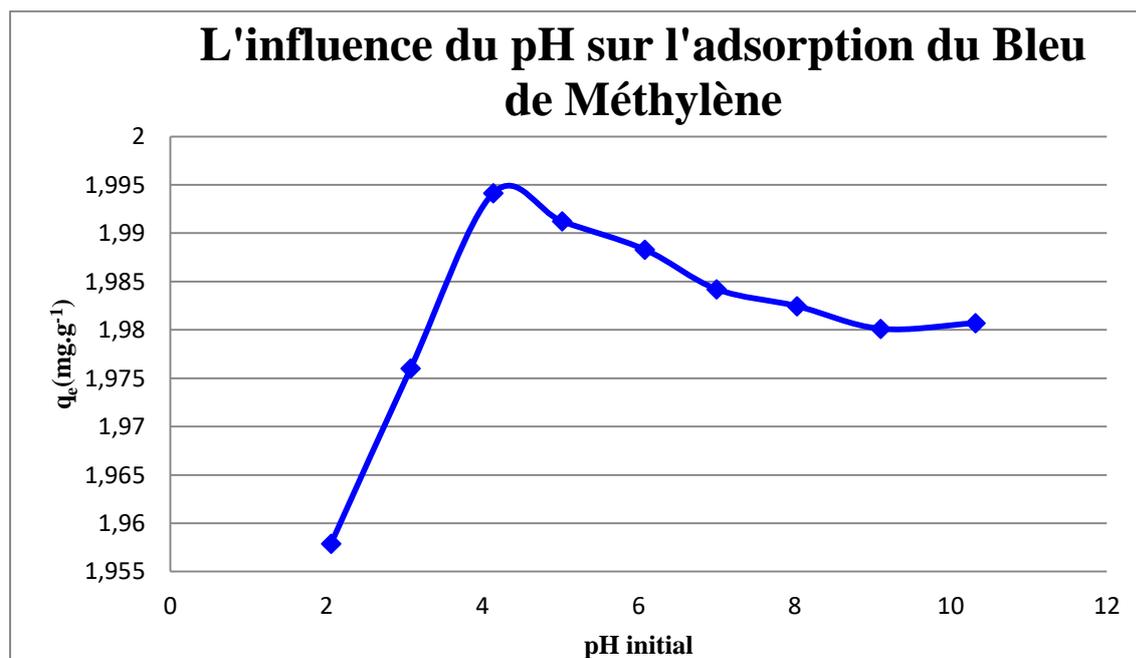


Figure 5.6 : Influence du pH du milieu sur l'adsorption du Bleu de Méthylène ($C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ et $C_b = 10 \text{ g.L}^{-1}$).

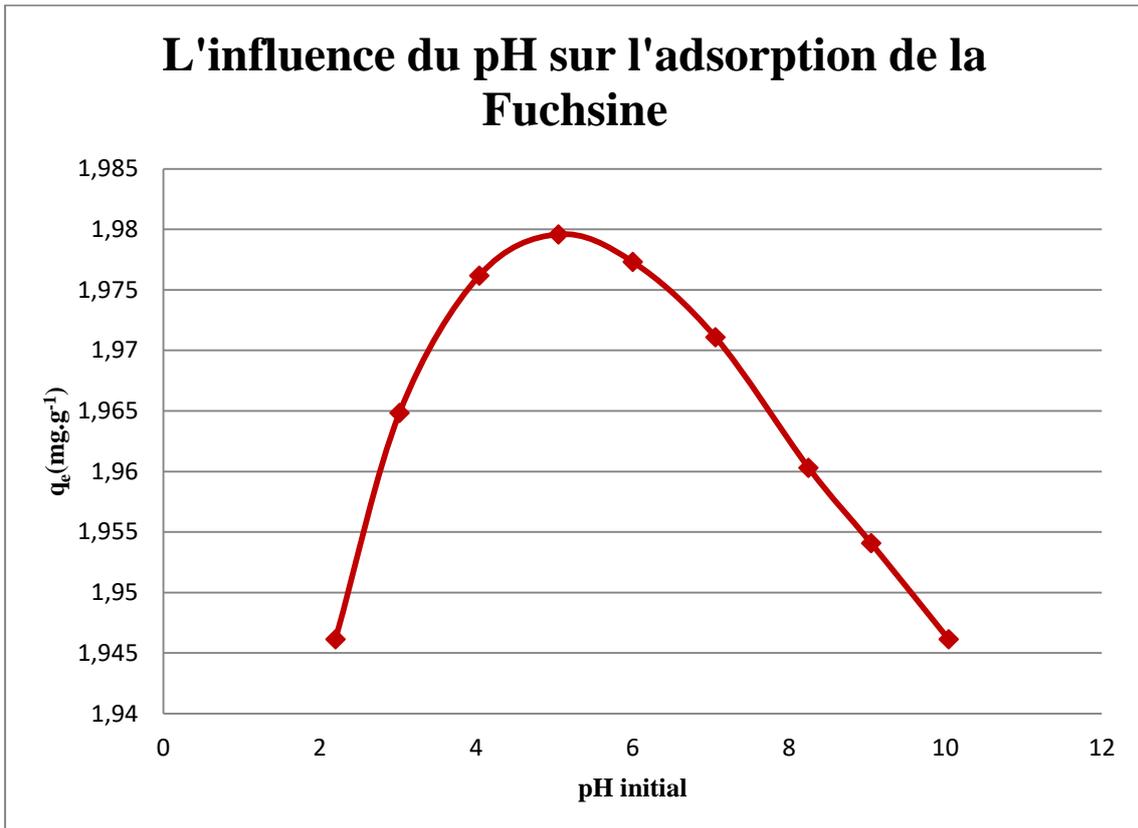


Figure 5.7 : Influence du pH du milieu sur l'adsorption de la Fuchsine
 ($C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ et $C_b = 10 \text{ g.L}^{-1}$).

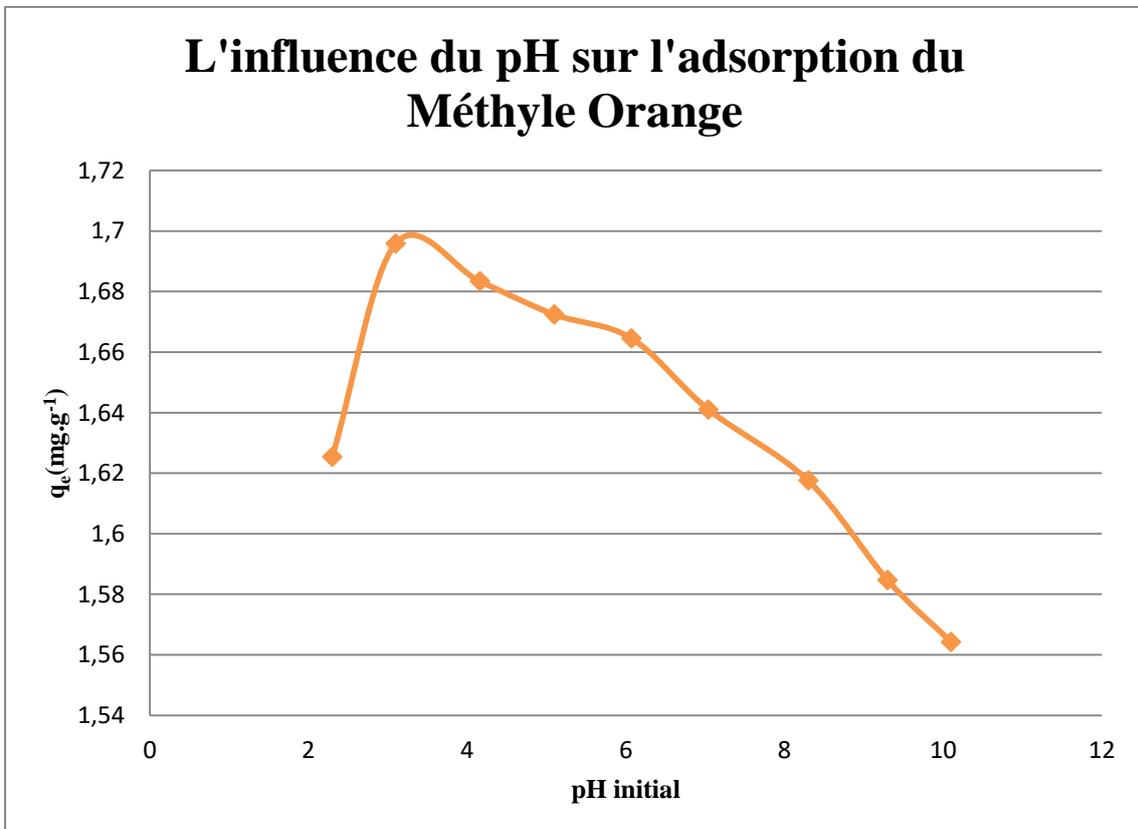


Figure 5.8 : Influence du pH du milieu sur l'adsorption du Méthyle Orange
 ($C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ et $C_b = 10 \text{ g.L}^{-1}$).

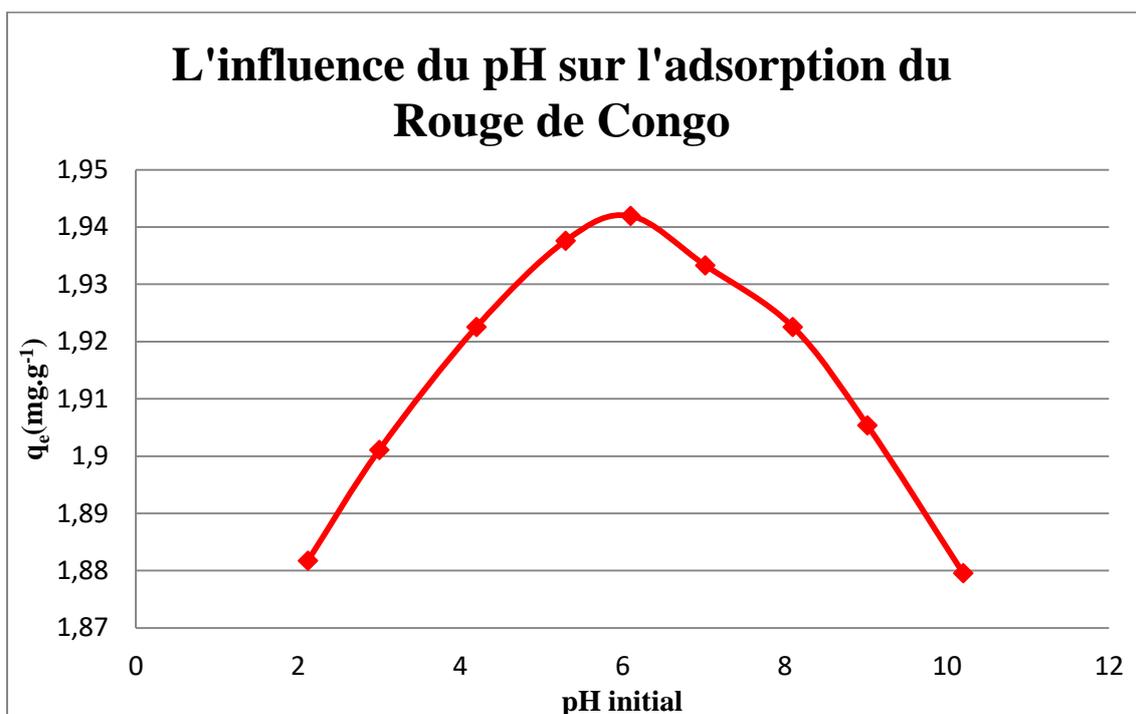


Figure 5.9 : Influence du pH du milieu sur l'adsorption du Rouge de Congo ($C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ et $C_b = 10 \text{ g.L}^{-1}$).

Le tableau ci-dessous (Tableau 5.1) rassemble les différentes valeurs des pH correspondant à la quantité maximale adsorbée des différents colorants.

Tableau 5.1 : valeurs des pH optimaux relatives à l'adsorption des différents colorants.

Colorant	pH optimal	q_e (mg.g ⁻¹)
Bleu de méthylène	4	1,995
Fuchsine	5	1,98
Méthyle Orange	3	1,695
Rouge de Congo	6	1,942

5.3.2 Etude de l'influence de la concentration d'adsorbant

Dans le but d'étudier au mieux l'efficacité de la biomasse « *Streptomyces rimosus* » et sa capacité d'élimination des différents colorants, nous avons procédé à l'adsorption des colorants avec différentes masse du biosorbant. Les essais ont été réalisés sous les conditions opératoires suivantes:

- Concentration de l'adsorbant variante de 1 à 15 g. L⁻¹,
- Concentration initiale de l'adsorbat C₀ = 20 mg. L⁻¹,
- pH dépendant du colorant,
- Temps de contact t = 2h,
- Température T= 20 ± 1°C,
- V= 50mL,
- Vitesse d'agitation w = 300 tr.min⁻¹.

Le taux d'élimination est calculé par la relation (5.2)

$$E (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (5.2)$$

Avec

- E (%) : le taux d'élimination du colorant,
- C₀ (mg. L⁻¹) : la concentration initiale d'adsorbat,
- C_e (mg. L⁻¹) : la concentration d'adsorbat à l'équilibre.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 5.10 à 5.13.

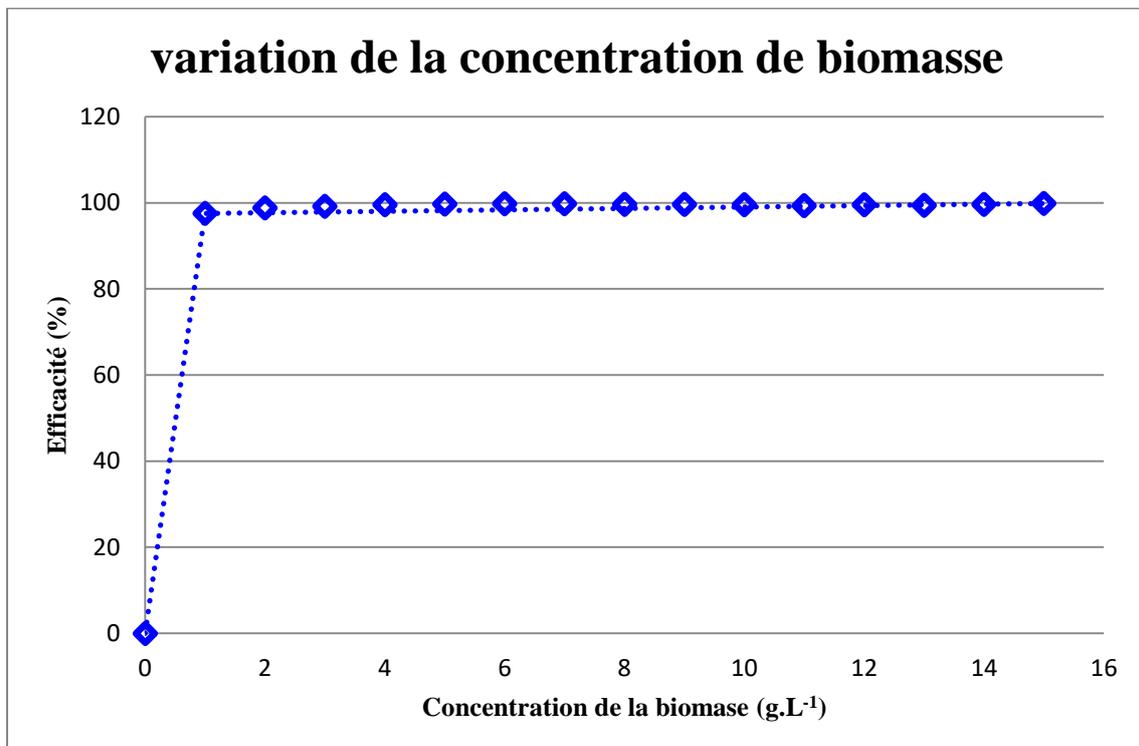


Figure 5.10 : Influence de la concentration d'adsorbant sur l'adsorption du Bleu de Méthylène (C₀ = 20 mg. L⁻¹ et pH = 4).

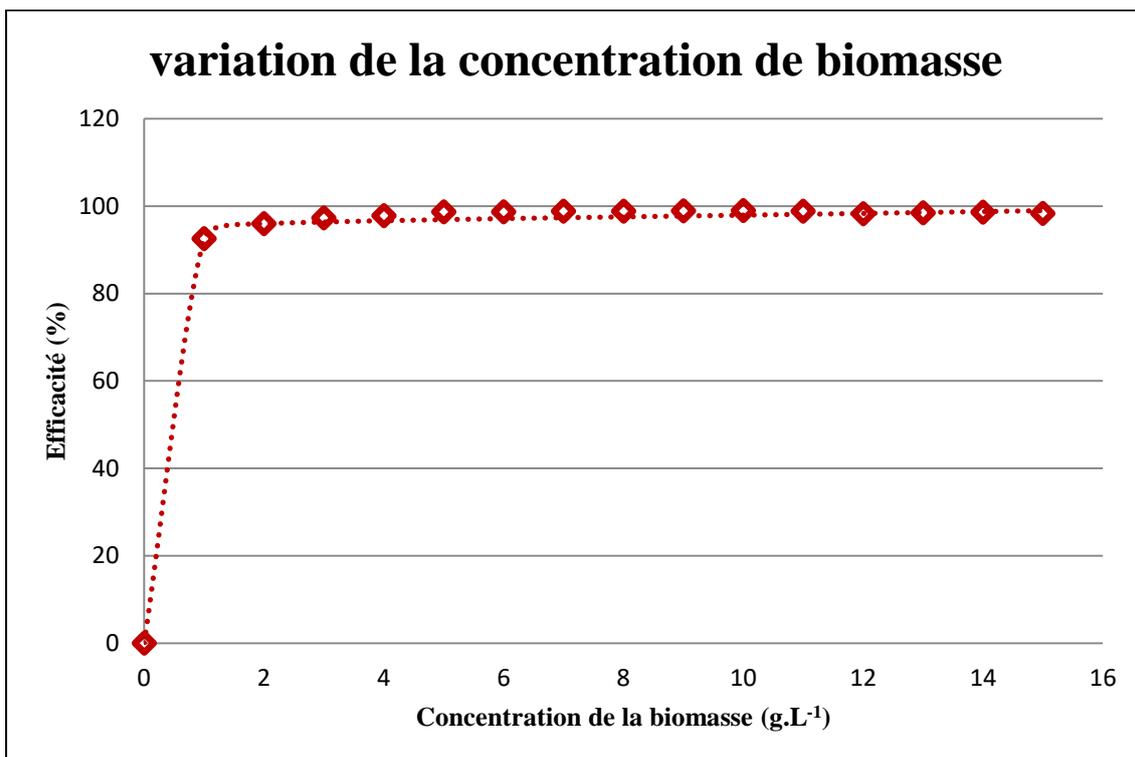


Figure 5.11 : Influence de la concentration d'adsorbant sur l'adsorption de la Fuch sine ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$ et $\text{pH} = 5$).

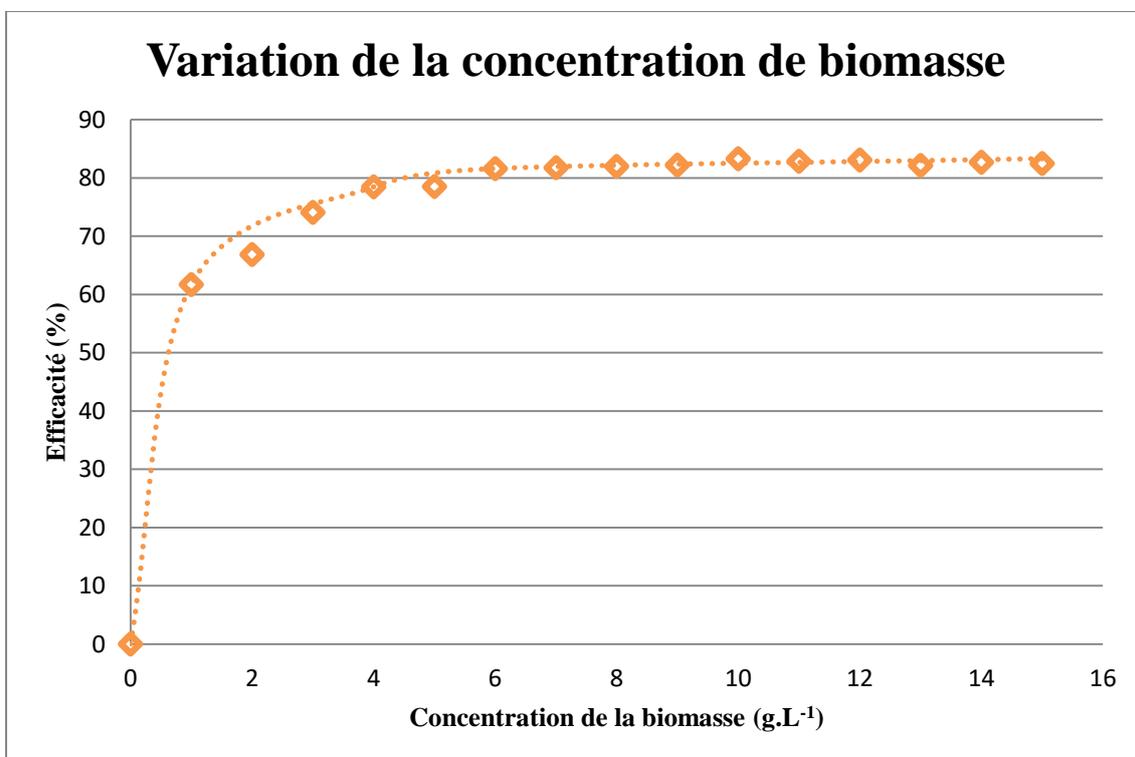


Figure 5.12 : Influence de la concentration d'adsorbant sur l'adsorption du Méthyle Orange ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$ et $\text{pH} = 3$).

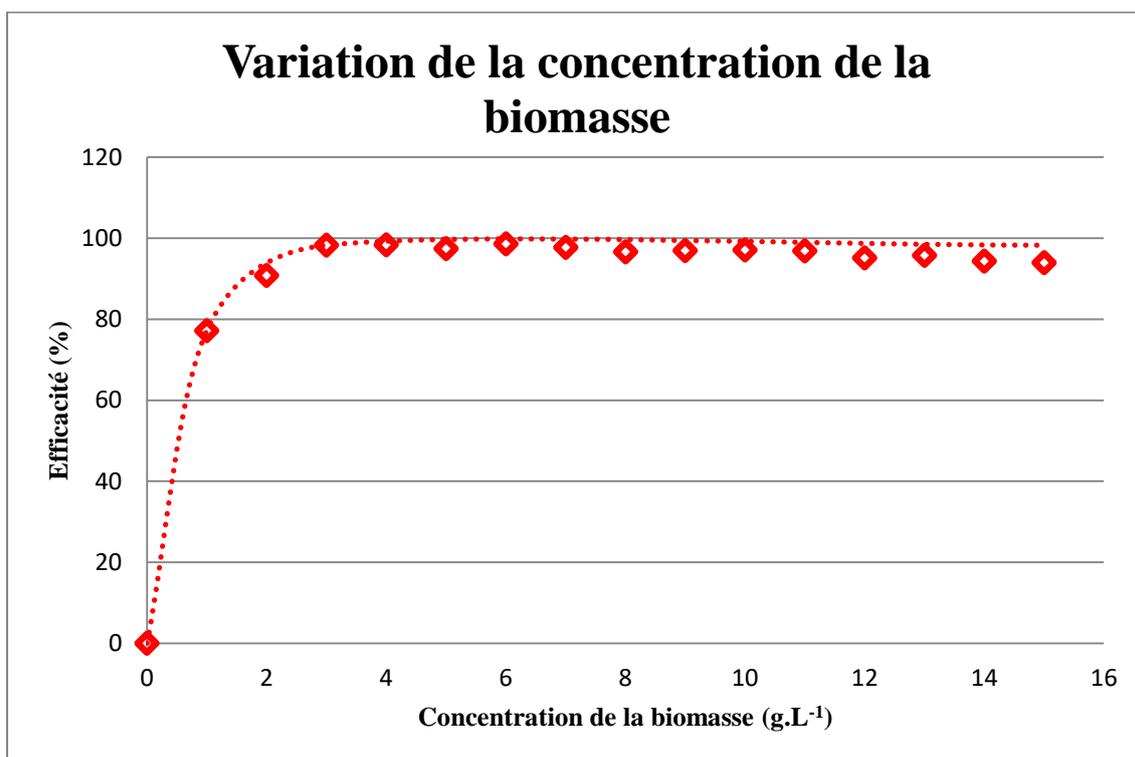


Figure 5.13 : Influence de la concentration d’adsorbant sur l’adsorption du Rouge de Congo ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$ et $\text{pH} = 6$).

Comme le montre les figures 5.10 à 5.13, nous remarquons que le taux d’élimination augmente avec l’augmentation de la concentration de la biomasse jusqu’à atteindre 99% d’efficacité pour le bleu de méthylène, 98% pour la Fuchsine et le Rouge de Congo et à 83% pour le Méthyle Orange. Ce phénomène peut être justifié par le fait que l’augmentation de la concentration d’adsorbant permet d’avoir plus de sites actifs d’adsorption où les molécules d’adsorbat vont pouvoir se lier à l’adsorbant. Nous constatons aussi que la quantité de la biomasse utilisée dépend du colorant ainsi que de sa concentration.

A partir des Figures 5.10 à 5.13, nous avons déterminé la concentration de la biomasse permettant une meilleure élimination de chaque colorants. Ces concentrations sont représentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 5.2 : Valeurs optimales de concentration d’adsorbant relative à chaque colorant.

colorant	$C_{b \text{ optimal}}(\text{g. L}^{-1})$	E(%)
Bleu de Méthylène	3	99%
Fuchsine	5	98%
Méthyle Orange	10	83%
Rouge de Congo	3	98%

5.3.3 Cinétique d'adsorption des colorants sur la « *Streptomyces rimosus* »

a. Détermination du temps d'équilibre

Le but de cette partie est de déterminer le temps pour lequel l'équilibre d'adsorption est atteint. Des échantillons de solutions sont prélevés à des intervalles de temps bien définis. Ces essais ont été conduits sous les conditions opératoires suivantes:

- Temps de contact variant entre 5 et 120min,
- Concentration de l'adsorbant : $C_b = 10 \text{ g. L}^{-1}$,
- Concentration initiale de l'adsorbant $C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$,
- pH dépendant du colorant.
- Température ambiante $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$,
- $V = 50\text{mL}$,
- Vitesse d'agitation $w = 300 \text{ tr.min}^{-1}$,

La quantité du colorant adsorbée à l'instant t est calculée à partir de l'équation (5.3).

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{C_b} \quad (5.3)$$

Avec

- $q_t \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$: quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t,
- $C_0 \text{ (mg. L}^{-1}\text{)}$: la concentration initiale d'adsorbant,
- $C_t \text{ (mg. L}^{-1}\text{)}$: la concentration d'adsorbant à l'instant t,
- $C_b \text{ (g. L}^{-1}\text{)}$: la concentration d'adsorbant.

Les résultats obtenus pour une concentration de biomasse de 10 g/L et pour les différents colorants sont représentés par les figures 5.14 à 5.17.

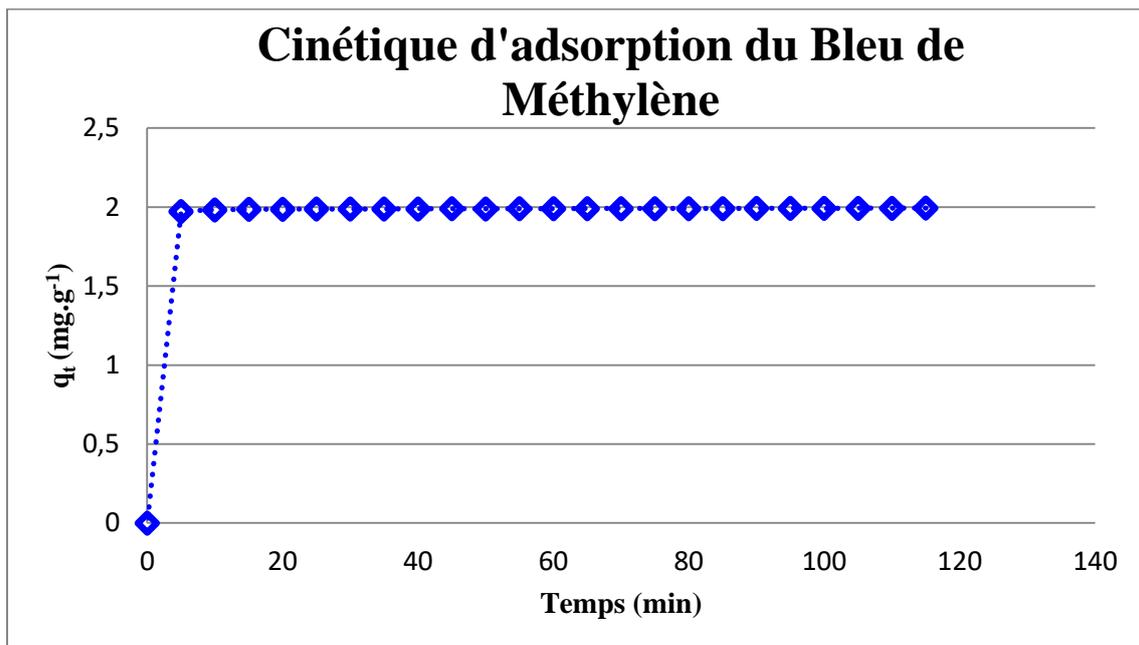


Figure 5.14 : Cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène sur la *Streptomyces rimosus* ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $C_b = 10 \text{ g. L}^{-1}$ et $\text{pH} = 4$).

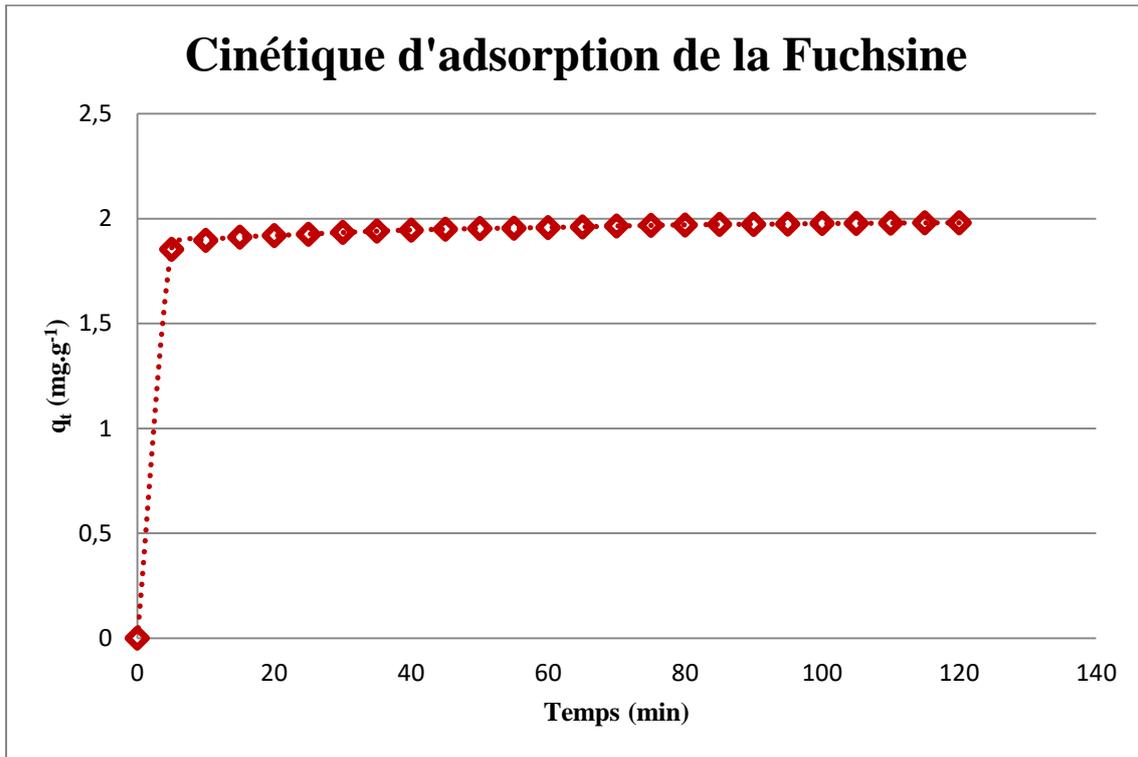


Figure 5.15 : Cinétique d'adsorption de la Fuchsine sur la *Streptomyces rimosus* ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $C_b = 10 \text{ g. L}^{-1}$ et $\text{pH} = 5$).

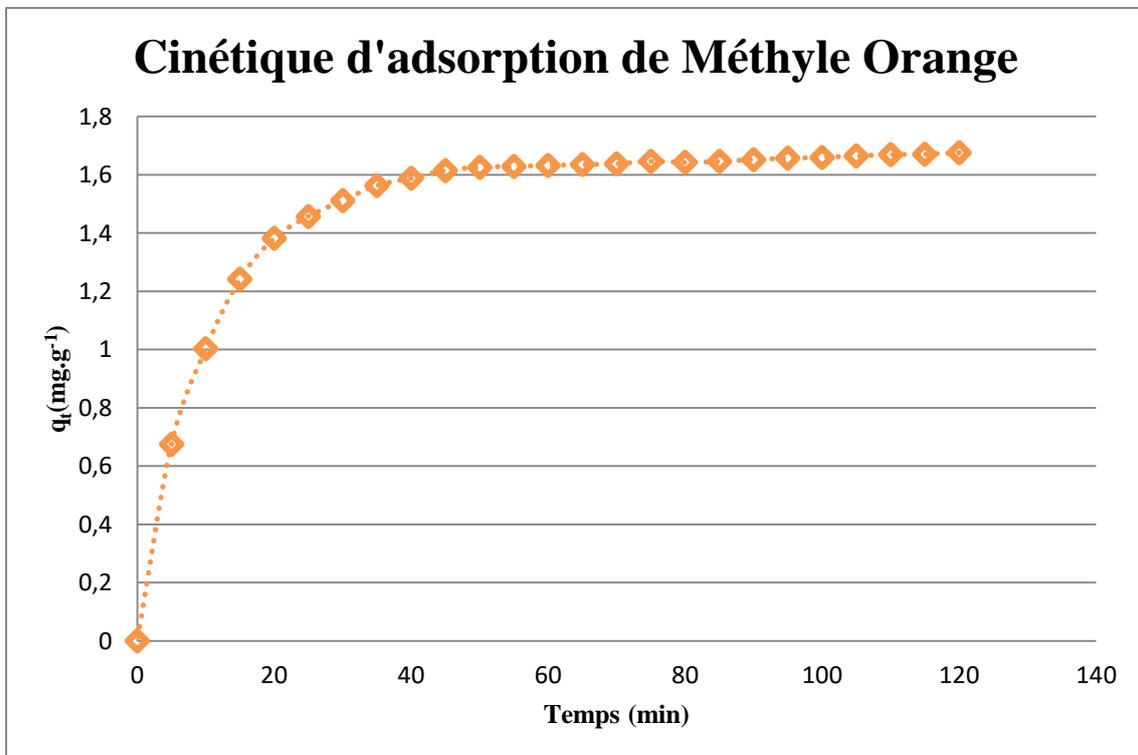


Figure 5.16 : Cinétique d'adsorption du Bleu de Méthyle Orange sur la *Streptomyces rimosus* ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $C_b = 10 \text{ g. L}^{-1}$ et $\text{pH} = 3$).

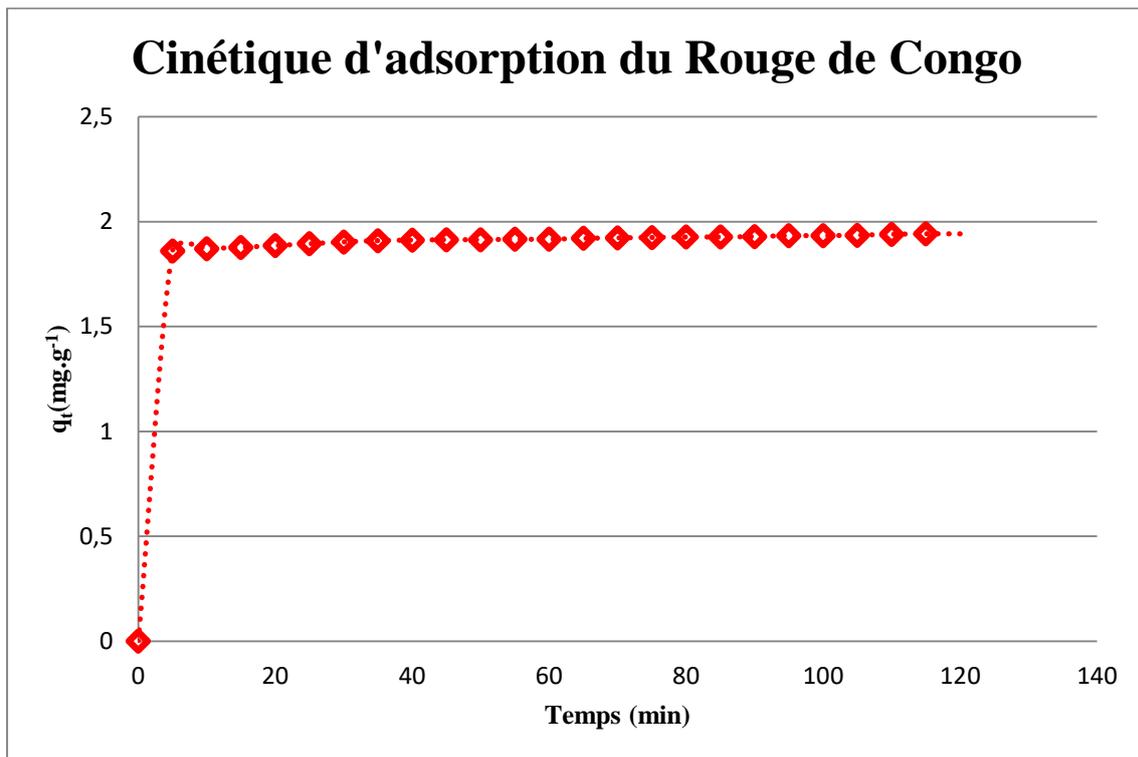


Figure 5.17 : Cinétique d'adsorption du rouge de congo sur la *Streptomyces rimosus* ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $C_b = 10 \text{ g. L}^{-1}$ et $\text{pH} = 6$).

Les figures 5.14 et 5.17 mettent en évidence une adsorption rapide lors des 5 premières minutes. Au-delà, l'adsorption tend vers un palier. L'augmentation rapide de la quantité adsorbée, au début, est due à la disponibilité instantanée d'une grande surface et à la présence de sites libres sur cette dernière. Le ralentissement de la cinétique, après les 5 minutes de contact, peut être dû à la saturation des sites sur la surface de la biomasse. A la lumière de ces résultats, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Pour les 10 g. L^{-1} de biomasse :

- La quantité adsorbée du Bleu de Méthylène augmente avec le temps de contact. En passant de 5 minutes à 120 minutes de temps de contact et à une concentration de 20 mg. L^{-1} en colorant, la quantité adsorbée a augmenté de $1,83 \text{ mg. g}^{-1}$ à $1,98 \text{ mg. g}^{-1}$, ce qui correspond à un taux d'élimination supérieur à 99 %.
- La quantité adsorbée de la Fuchsine augmente avec le temps de contact. En passant de 5 minutes à 120 minutes de temps de contact et à une concentration de 20 mg. L^{-1} en colorant, la quantité adsorbée a augmenté de $1,97 \text{ mg. g}^{-1}$ à $1,99 \text{ mg. g}^{-1}$, ce qui correspond à un taux d'élimination supérieur à 99 %.

- La quantité adsorbée du Méthyle Orange augmente avec le temps de contact. En passant de 5 minutes à 120 minutes de temps de contact et à une concentration de 20 mg. L⁻¹ en colorant, la quantité adsorbée a augmenté de 0,67 mg.g⁻¹ à 1,67mg.g⁻¹, ce qui correspond à un taux d'élimination supérieur à 84 %.
- La quantité adsorbée du Rouge de Congo augmente avec le temps de contact. En passant de 5 minutes à 120 minutes de temps de contact et à une concentration de 20 mg. L⁻¹ en colorant, la quantité adsorbée a augmenté de 1,86 mg.g⁻¹ à 1,94mg.g⁻¹, ce qui correspond à un taux d'élimination supérieur à 97 %.

b. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La modélisation permet d'identifier les mécanismes contrôlant la vitesse d'adsorption et elle a pour but de comparer les résultats expérimentaux à ceux calculés en utilisant un modèle théorique donné. Un bon accord entre les deux permet de choisir le modèle qui décrit au mieux le phénomène d'adsorption étudié. A cet effet, deux modèles cinétiques ont été testés à savoir le modèle de pseudo-premier ordre et le modèle de pseudo-second ordre.

b.1 Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

Ce modèle a été proposé par Lagergreen (1898). L'équation de ce modèle est donnée par la relation :

$$q_t = (1 - e^{-K_1 t}) \quad (5.4)$$

Avec

- t (min) : le temps de contact,
- K_1 (min⁻¹) : La constante de vitesse du modèle,
- q_e (mg.g⁻¹) : La quantité adsorbée à l'équilibre,
- q_t (mg.g⁻¹) : La quantité adsorbée à un temps t.

b.2 Modèle cinétique de pseudo-second ordre

La cinétique d'adsorption peut également être décrite par un modèle cinétique de pseudo-second ordre. L'équation de ce modèle est donnée par la relation (2.4).

$$q_t = q_e \left(1 - \frac{1}{1 + q_e K_2 t}\right) \quad (5.5)$$

Avec

- t (min) : le temps de contact,
- K_2 (g.mg⁻¹.min⁻¹) : la constante de vitesse du modèle,
- q_e (mg.g⁻¹) : la quantité adsorbée à l'équilibre,
- q_t (mg.g⁻¹) : la quantité adsorbée à un temps t.

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 les Figures 5.18 à 5.21:

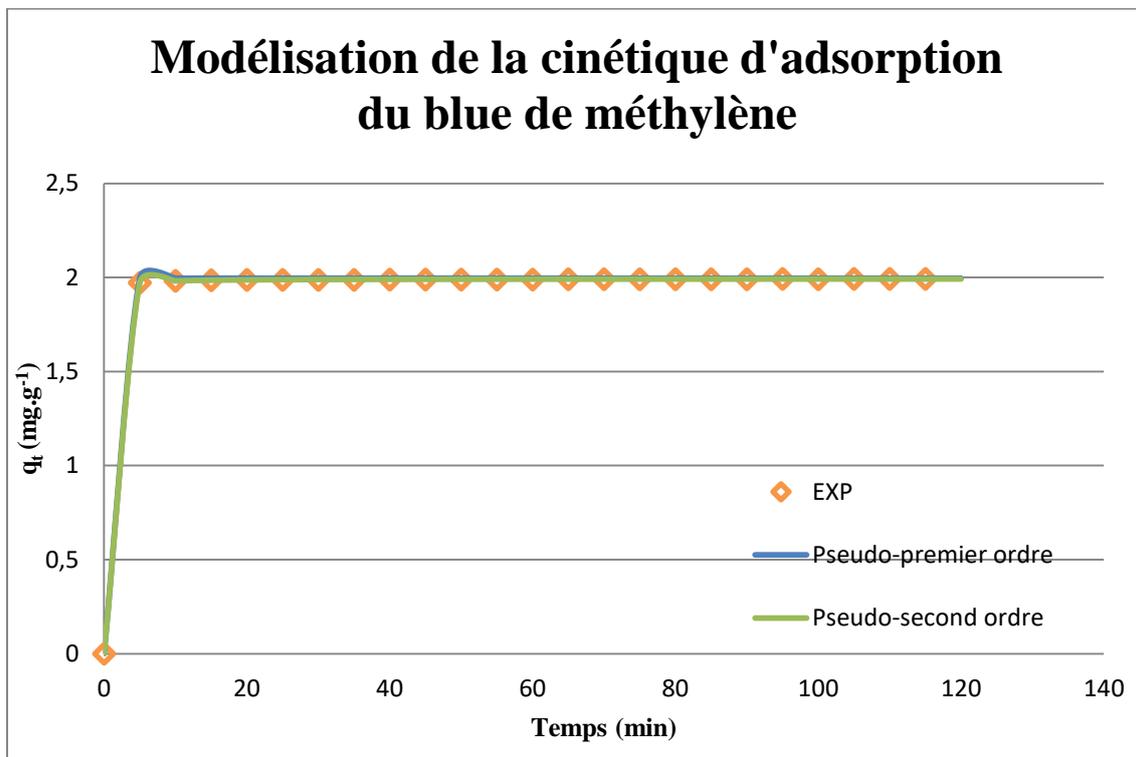


Figure 5.18 : Modélisation des données expérimentales de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $C_b = 10 \text{ g. L}^{-1}$ et $\text{pH} = 4$).

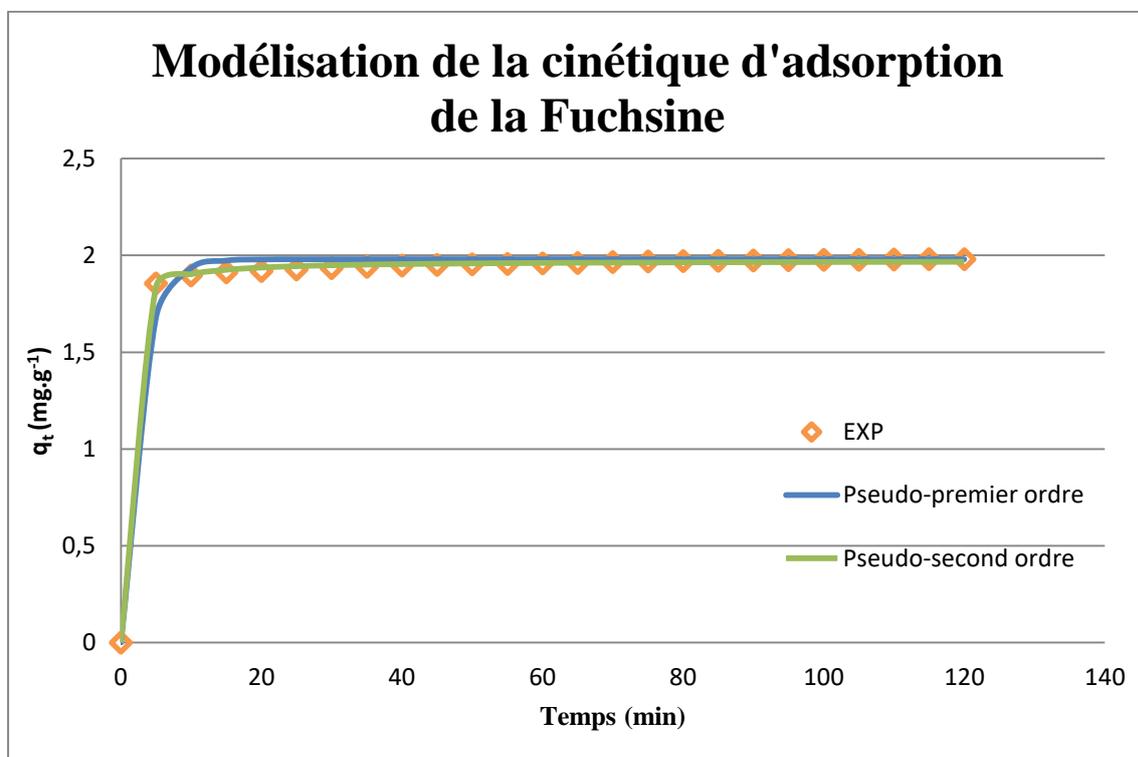


Figure 5.19 : Modélisation des données expérimentales de la cinétique d'adsorption de la fuchsine ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $C_b = 10 \text{ g. L}^{-1}$ et $\text{pH} = 5$).

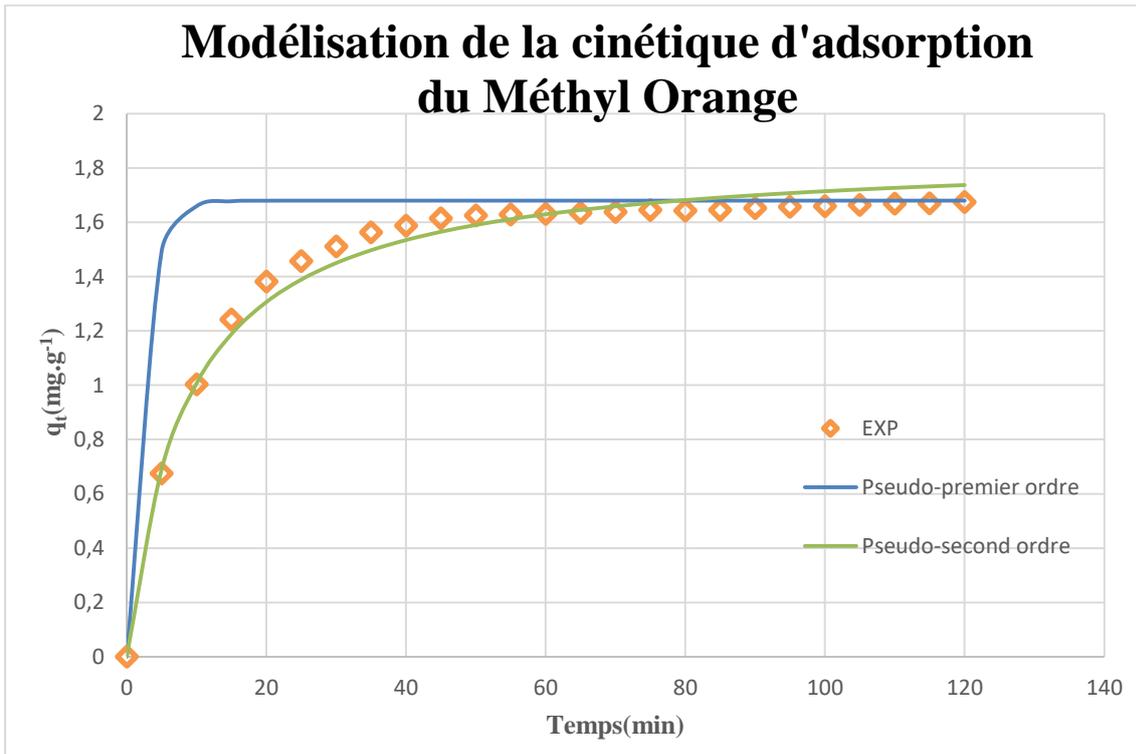


Figure 5.20 : Modélisation des données expérimentales de la cinétique d'adsorption du methyle orange ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $C_b = 10 \text{ g. L}^{-1}$ et $\text{pH} = 3$).

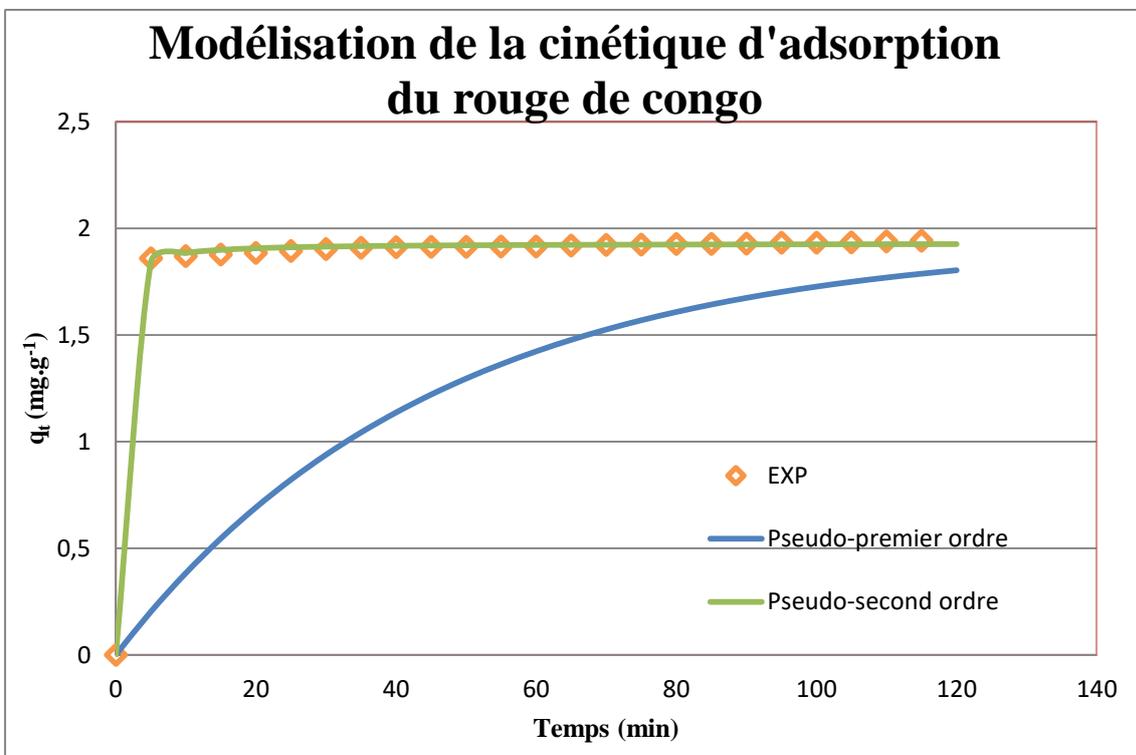


Figure 5.21 : Modélisation des données expérimentales de la cinétique d'adsorption du rouge de congo ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $C_b = 10 \text{ g. L}^{-1}$ et $\text{pH} = 6$).

Les paramètres cinétiques découlant des deux modèles sont résumés dans le tableau 5.3

Tableau 5.3 : Les paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre.

Pseudo-premier ordre				
colorant	Bleu de Méthylène	Fuchsine	Méthyle Orange	Rouge de Congo
$K_1(\text{min}^{-1})$	0,9411	0,5871	0,44	0,7072
$q_{e,exp}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	1,996	1,98	1,675	1,942
$q_{e,cal}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	1,99	1,958	1,642	1,916
$\Delta q(\%)$	0	0	0,29	7,8
R^2	0,7299	0,7101	0,902	0,5024
Pseudo-second ordre				
Colorant	Bleu de Méthylène	Fuchsine	Méthyle Orange	Rouge de Congo
$K_2(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	10,05	1,652	0,0634	3,172
$q_{e,exp}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	1,996	1,98	1,675	1,942
$q_{e,cal}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	1,992	1,968	1,65	1,926
$\Delta q(\%)$	0,2	0,71	3,1	0,83
R^2	0,973	0,9196	0,9869	0,7449

D'après les figures 5.18 à 5.21 et le tableau 5.3, le modèle de pseudo-second ordre est celui qui modélise ou représente au mieux les résultats expérimentaux obtenus lors de l'adsorption des quatres colorants sur la biomasse *Streptomyces rimosus*.

5.3.4 Isotherme d'adsorption des colorants sur une biomasse « *Streptomyces rimosus* »

Pour l'obtention de l'isotherme d'adsorption des solutions de chaque colorant de différentes concentrations ont été mises en contact avec une masse déterminée de biomasse sous les conditions opératoires ci-dessous :

- Concentration initiale de l'adsorbat allant de 5 à 200 mg. L⁻¹,
- Concentration de l'adsorbant : $C_b = 5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,
- pH dépend du colorant.
- Temps de contact $t = 2 \text{ h}$,
- Température $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$.
- $V = 50 \text{ mL}$,
- Vitesse d'agitation $w = 300 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$.

Les différentes isothermes obtenues expérimentalement sont représentés par les figures 5.22 à 5.25 ci-dessous :

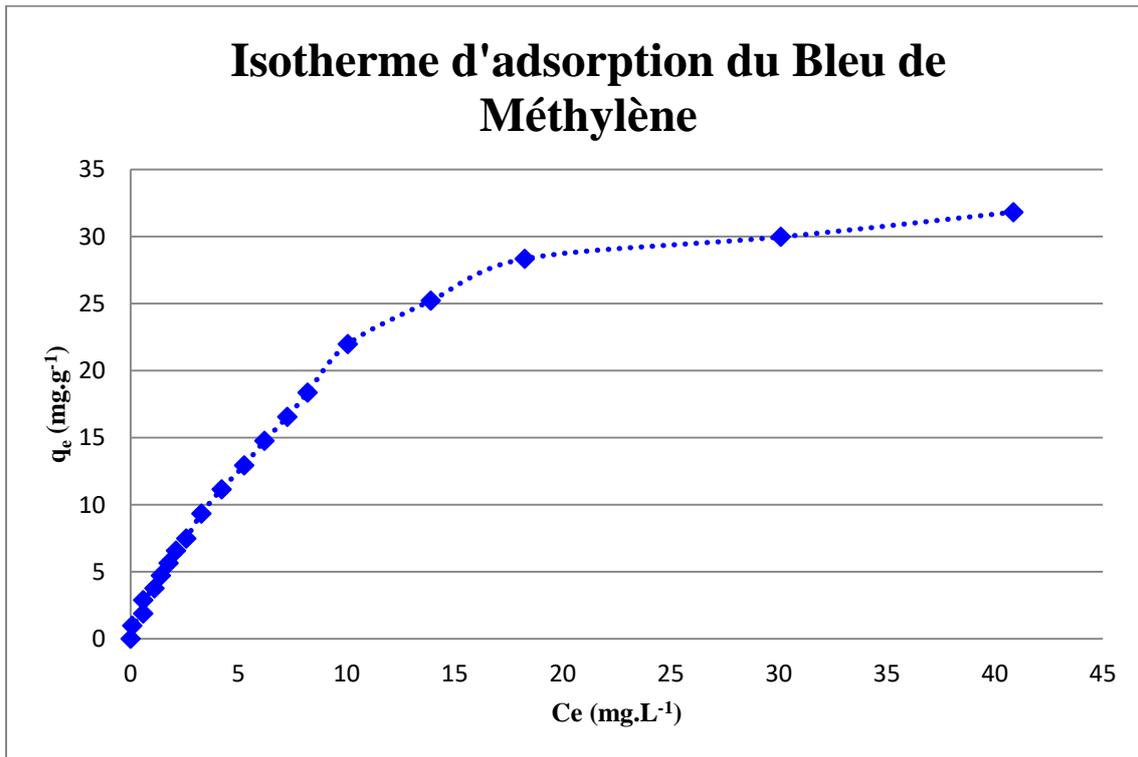


Figure 5.22 : Isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène sur la *Streptomyces rimosus* ($C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_b = 5 \text{ g.L}^{-1}$, $t = 2\text{h}$ et $\text{pH} = 4$).

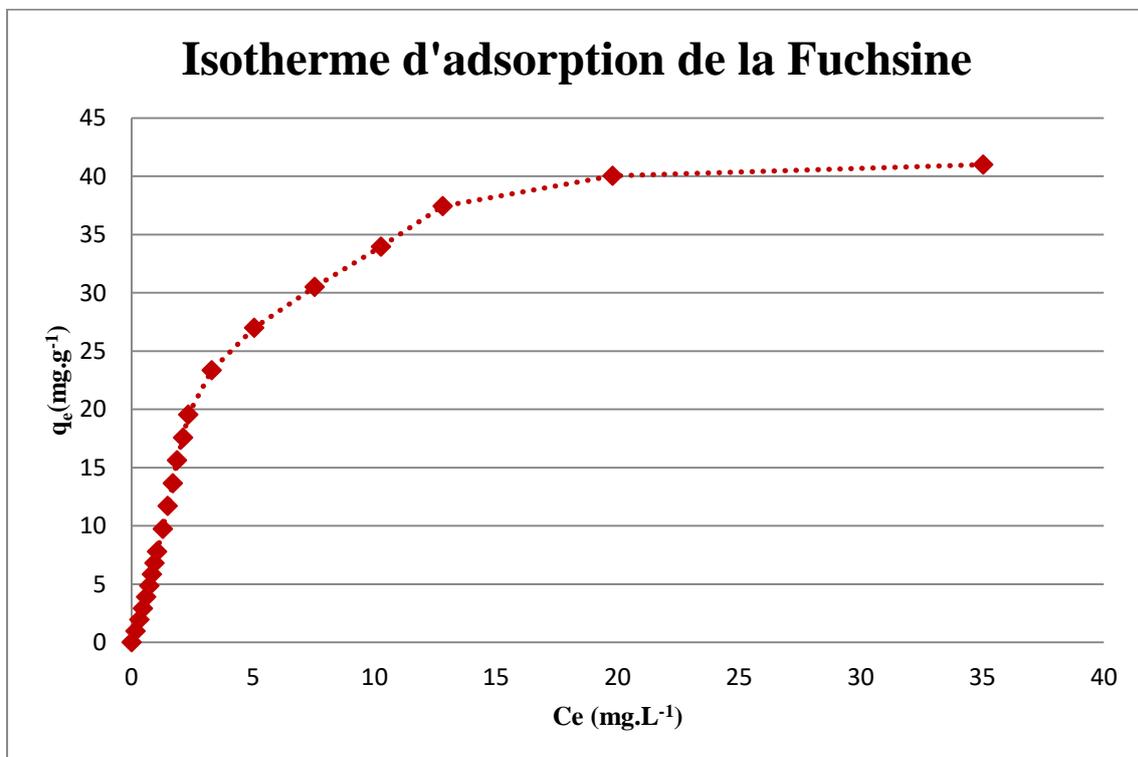


Figure 5.23 : Isotherme d'adsorption de la Fuchsine sur la *Streptomyces rimosus* ($C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_b = 5 \text{ g.L}^{-1}$, $t = 2\text{h}$ et $\text{pH} = 5$).

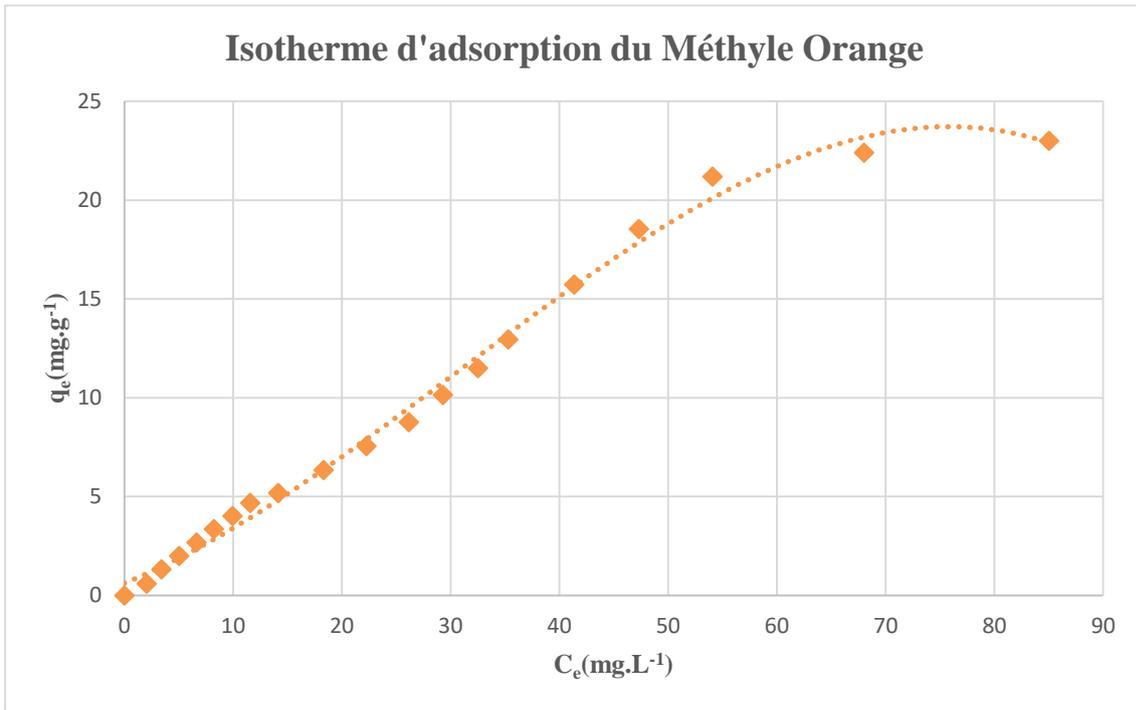


Figure 5.24 : Isotherme d’adsorption du Méthyle Orange sur la *Streptomyces rimosus* ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $C_b = 5 \text{ g. L}^{-1}$, $t = 2\text{h}$ et $\text{pH} = 3$).

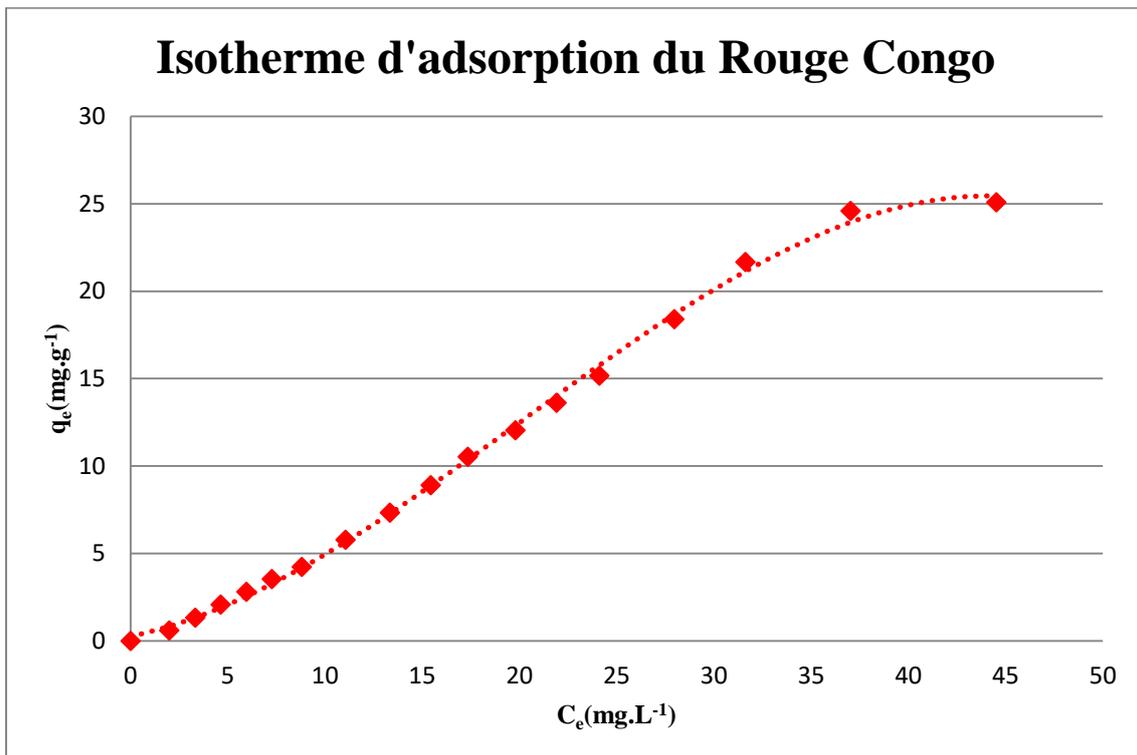


Figure 5.25 : Isotherme d’adsorption du Rouge de Congo sur la *Streptomyces rimosus* ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $C_b = 5 \text{ g. L}^{-1}$, $t = 2\text{h}$ et $\text{pH} = 6$).

Il existe de nombreux modèles dans la littérature qui permettent de modéliser l’isotherme d’adsorption. Pour cette étude, quatre modèles ont été exploités pour décrire les données d’équilibres expérimentales à savoir le modèle de LANGMUIR, FREUNDLICH, TEMKIN et DUBININ-RADUSHKEVICH.

a. Modèle de LANGMUIR

Ce modèle se traduit par la relation (5.6).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5.6)$$

Avec

- q_e (mg. g⁻¹) : la quantité adsorbée à l'équilibre,
- C_e (mg. L⁻¹) : la concentration de la solution à l'équilibre,
- q_m (mg. g⁻¹) : la quantité adsorbée nécessaire pour former une monocouche,
- K_L (L. mg⁻¹) : la constante de LANGMUIR liée à la chaleur d'adsorption.

b. Modèle de FREUNDLICH

Ce modèle se traduit par la relation (5.7).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5.7)$$

Avec

- q_e (mg. g⁻¹) : la quantité adsorbée à l'équilibre,
- C_e (mg. L⁻¹) : la concentration de la solution à l'équilibre,
- K_F (mg. g⁻¹). (L. mg⁻¹)^{1/n} et n : sont des constantes qui caractérisent le couple adsorbant-adsorbat.

c. Modèle de TEMKIN

Ce modèle se traduit par la relation (5.8)

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \frac{R.T}{\Delta Q} \ln (K_T \cdot C_e) \quad (5.8)$$

- q_e (mg. g⁻¹) : la quantité adsorbée à l'équilibre,
- q_m (mg. g⁻¹) : la quantité adsorbée nécessaire pour former une monocouche,
- C_e (mg. L⁻¹) : la concentration de la solution à l'équilibre,
- R (J.mol⁻¹. K⁻¹) : constante des gaz parfait,
- T (K) : température,
- K_T (L.mg⁻¹) : la constante de TEMKIN liée à la chaleur d'adsorption,
- ΔQ (J.mol⁻¹) : quantité de chaleur de biosorption.

d. Modèle de DUBININ-RADUSHKEVICH

Ce modèle se traduit par la relation (5.9).

$$\frac{q_e}{q_{max}} = \exp(-\beta \cdot \varepsilon^2) \tag{5.9}$$

$$\beta = \frac{1}{E^2} \text{ et}$$

$$\varepsilon = RT \ln \frac{C_0}{C_e}$$

Avec

- q_e (mg. g⁻¹) : la quantité adsorbée à l'équilibre,
- q_m (mg. g⁻¹) : la quantité adsorbée nécessaire pour former une monocouche,
- C_0 (mg. L⁻¹) : la concentration initiale de la solution,
- C_e (mg. L⁻¹) : la concentration de la solution à l'équilibre,
- R (J.mol⁻¹. K⁻¹) : constante des gaz parfait,
- T (K) : température,
- E (J.mol⁻¹) : l'énergie de biosorption.

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 les figures 5.26 et 5.29.

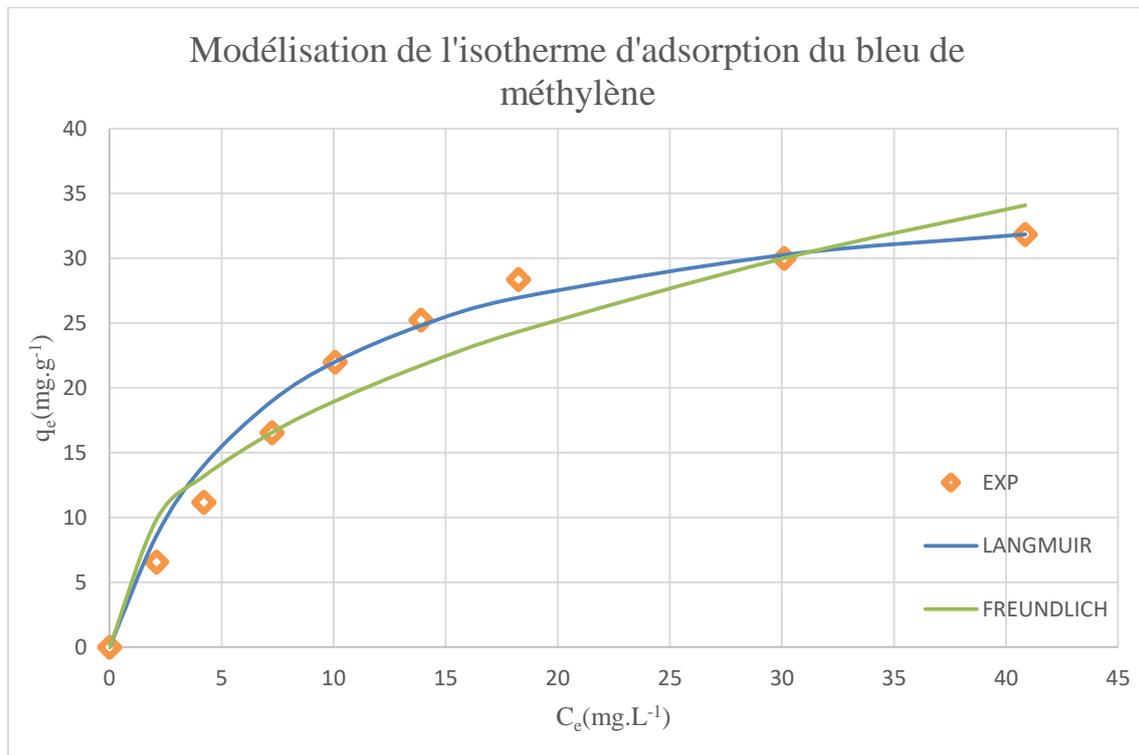


Figure 5.26 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène sur la *Streptomyces rimosus* ($C_0 = 20$ mg. L⁻¹, $C_b = 5$ g. L⁻¹, $t = 2$ h et pH = 4).

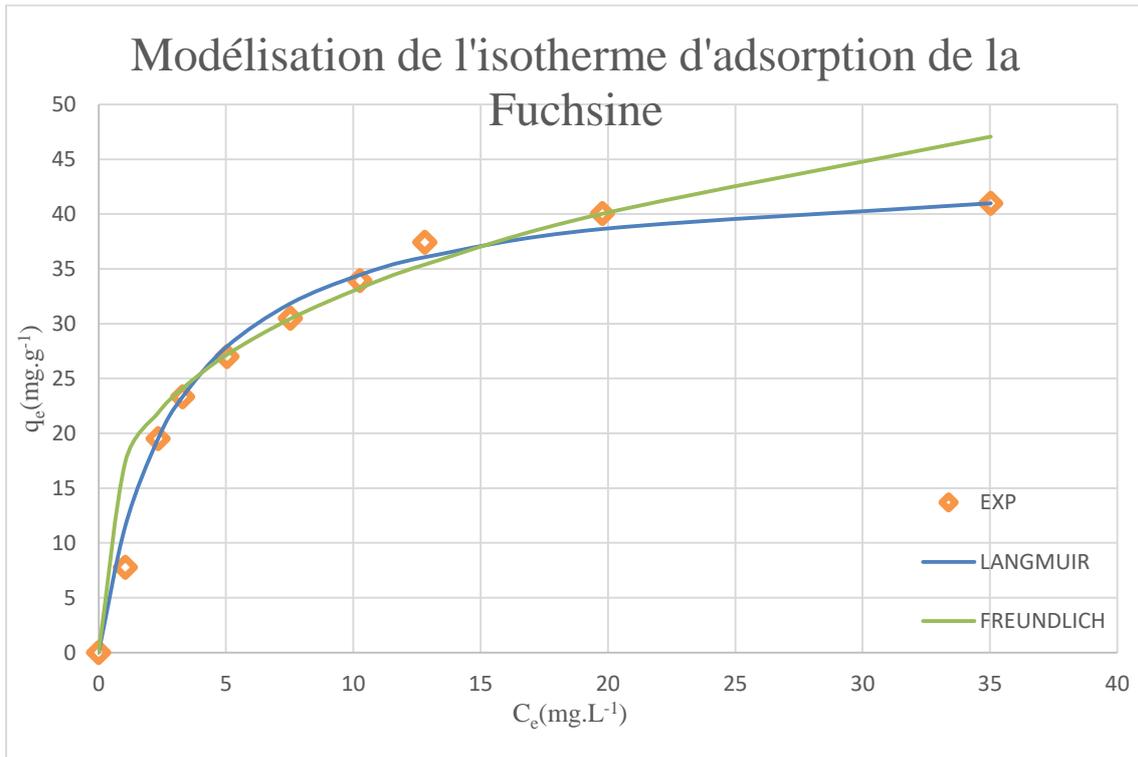


Figure 5.27 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la Fuchsine sur la *Streptomyces rimosus* ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $C_b = 5 \text{ g. L}^{-1}$, $t = 2\text{h}$ et $\text{pH} = 5$).

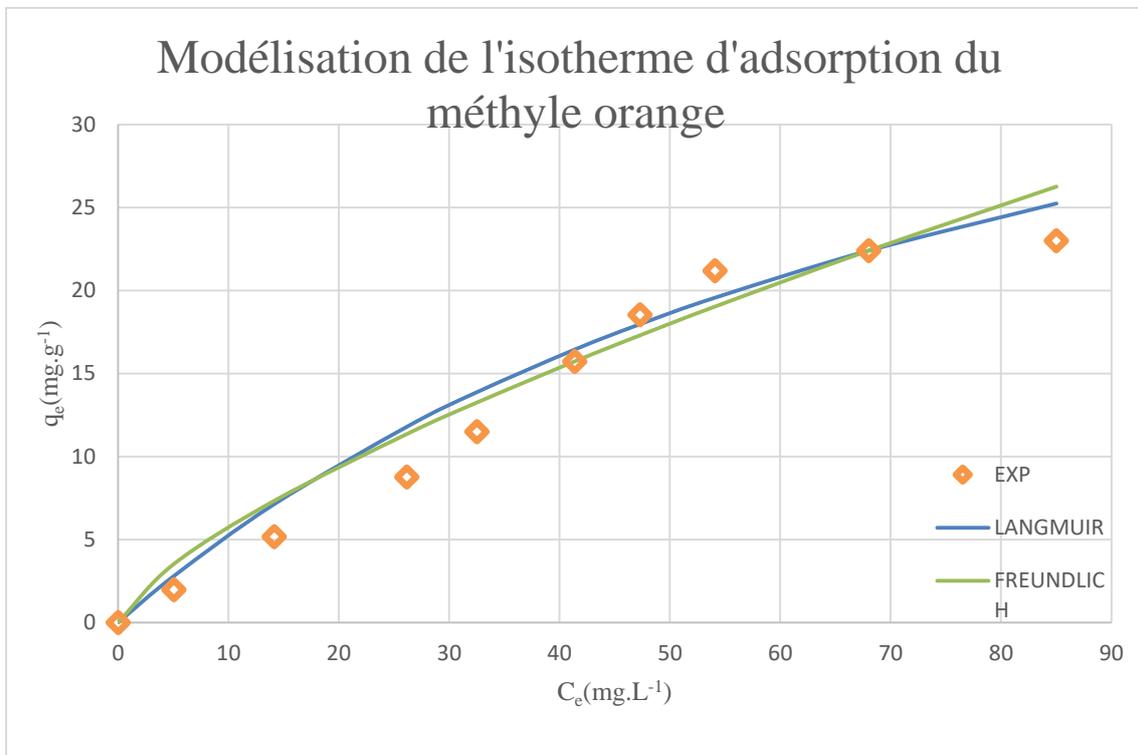


Figure 5.28 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Méthyle Orange sur la *Streptomyces rimosus* ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $C_b = 5 \text{ g. L}^{-1}$, $t = 2\text{h}$ et $\text{pH} = 3$).

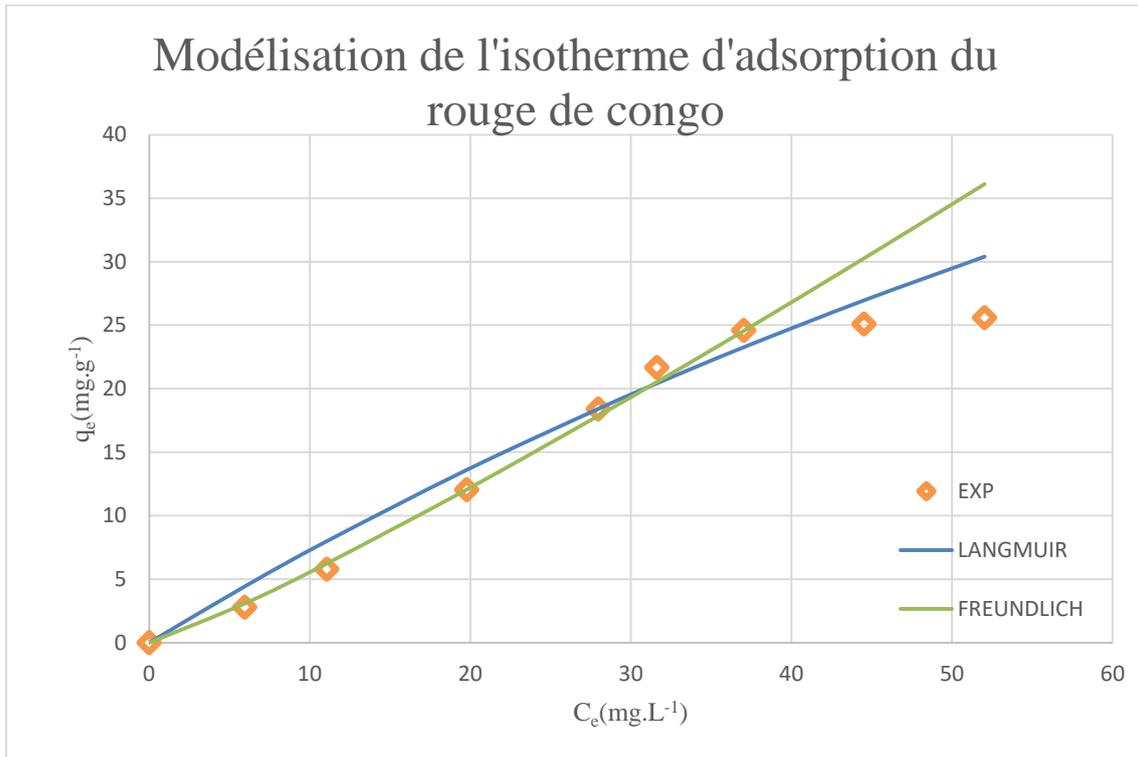


Figure 5.29 : Modélisation de l’isotherme d’adsorption du Rouge de Congo sur la *Streptomyces rimosus* ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $C_b = 5 \text{ g. L}^{-1}$, $t = 2\text{h}$ et $\text{pH} = 6$).

Tableau 5.4 : Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich.

Modèle de LANGMUIR				
Colorants	Bleu de Méthylène	Fuchsine	Méthyle Orange	Rouge de Congo
$q_{\max, \text{exp}} (\text{mg. g}^{-1})$	31,8266	40,9936	22,9949	25,5934
$q_{\max, \text{cal}} (\text{mg. g}^{-1})$	37,27	44,48	51,198	125,08
$K_L (\text{L. mg}^{-1})$	0,1431	0,3345	0,00653	0,00617
R^2	0,9964	0,9955	0,9749	0,9493
Modèle de FREUNDLICH				
Colorants	Bleu de Méthylène	Fuchsine	Méthyle Orange	Rouge de Congo
$K_F (\text{mg. g}^{-1}). (\text{L. mg}^{-1})^{1/n}$	7,234	17,19	1,112	0,4087
$1/n$	0,4177	0,2832	0,7116	1,134
R^2	0,9426	0,9913	0,9563	0,9832

L'allure des courbes des isothermes obtenues nous fournit des informations intéressantes concernant l'adsorption des quatre colorants sur la biomasse *Streptomyces rimosus*.

Le modèle de LANGMUIR décrit d'une manière très satisfaisante les données expérimentales d'équilibres pour les différents colorants. A partir de ces résultats, nous pouvons déduire que l'adsorption se fait en monocouche et les sites d'adsorption sont homogènes.

L'application des isothermes d'adsorption de TEMKIN et de DUBININ-RADUSHKEVICH aux données expérimentales d'équilibre permet d'estimer la quantité d'énergie mis en jeu lors de la fixation des colorants sur l'adsorbant.

A partir du tableau 5.5, nous constatons que les énergies mises en jeu lors de la fixation des colorants sur l'adsorbant sont supérieures à 16 kJ/mol, ce qui nous amène à conclure que le procès d'adsorption est de nature chimique (chimisorption).

Tableau 5.5 : Paramètres des isothermes de Temkin et Dubinin-Radushkevich.

TEMKIN				
Colorants	Bleu de Méthylène	Fuchsine	Méthyle Orange	Rouge de Congo
ΔQ (J.mol ⁻¹)	17767,08	44407,12	68949,81	124706,64
DUBININ-RADUSHKEVICH				
Colorants	Bleu de Méthylène	Fuchsine	Méthyle Orange	Rouge de Congo
E (J.mol ⁻¹)	18364,68	41657,4	62941,05	98675,6

5.3.5 Etude de l'influence de la température

Ces essais ont été conduits sous trois températures différentes selon les conditions opératoires ci-dessous.

- Température $T = 20, 30$ et $50 \pm 1^\circ\text{C}$,
- Concentration initiale $c_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$,
- Concentration de l'adsorbant : $c_b = 10\text{g. L}^{-1}$,
- pH dépendant du colorant,
- Temps de contact $t = 2\text{h}$,
- $V = 50 \text{ mL}$,
- Vitesse d'agitation $w = 300 \text{ tr.min}^{-1}$.

Tableau 5.6 : Influence de la température sur la quantité adsorbée et sur l'efficacité de l'adsorption.

Bleu de Méthylène			
Température (K)	297	307	327
q_e (mg. g⁻¹)	1,99	1,35	0,09
Efficacité (%)	99,7	67,83	4,5
Fuchsine			
Température (K)	297	307	327
q_e (mg. g⁻¹)	1,97	1,36	0,467
Efficacité (%)	98,97	68,11	23,35
Méthyle Orange			
Température (K)	297	307	327
q_e (mg. g⁻¹)	1,68	0,34	0,02
Efficacité (%)	84,00	17,39	1,01
Rouge de Congo			
Température (K)	297	307	327
q_e (mg. g⁻¹)	1,94	1,37	0,231
Efficacité (%)	97,07	68,83	11,58

Les paramètres thermodynamiques sont déterminés à partir de l'équation (5.10).

$$\ln \left(\frac{q_e}{C_e} \right) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T}$$

Avec

- R (J. mol⁻¹. K⁻¹) : la constante des gaz parfaits,
- T (K) : la température en Kelvin,
- ΔH⁰ (J.mol⁻¹) : L'enthalpie standard,
- ΔS⁰ (J.mol⁻¹. K⁻¹) : L'entropie standard,
- C_e (mg. L⁻¹) : la concentration de la solution à l'équilibre.

La représentation graphique de $\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour les quatre colorants est illustrée par les figures 5.30 et 5.33 suivantes :

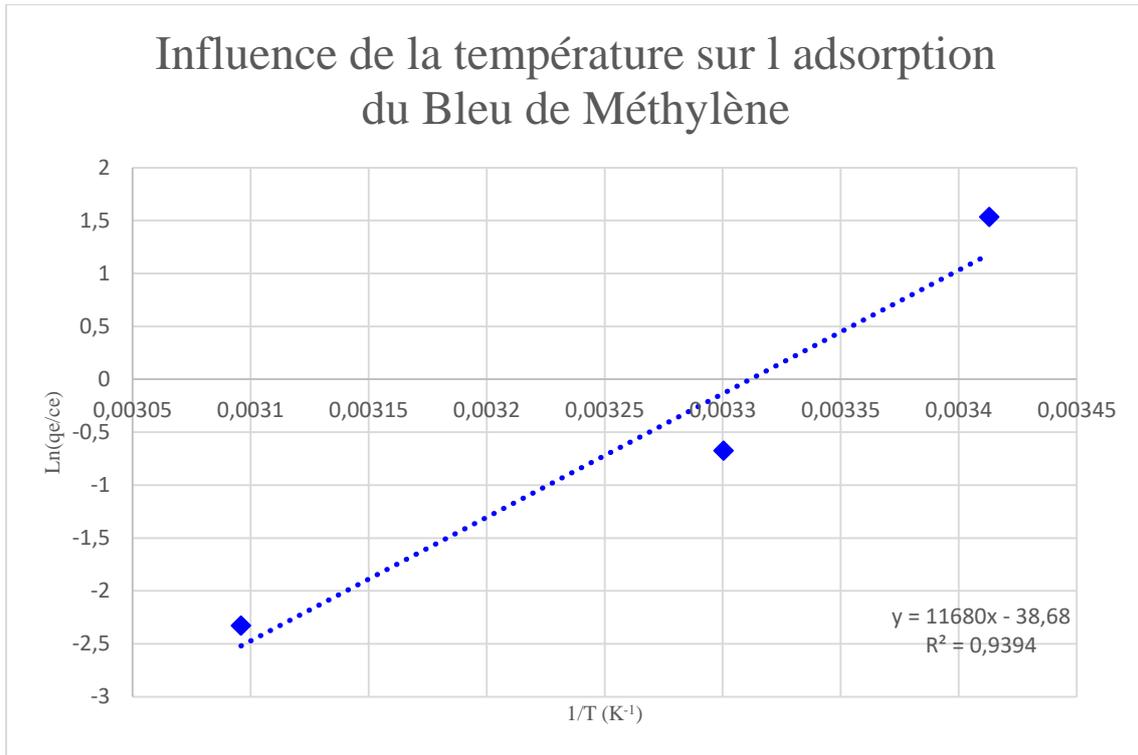


Figure 5.30 : Influence de la température sur l'adsorption du Bleu de Méthylène sur la biomasse ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $C_b = 10\text{g. L}^{-1}$, $t = 2\text{h}$ et $\text{pH} = 4$).

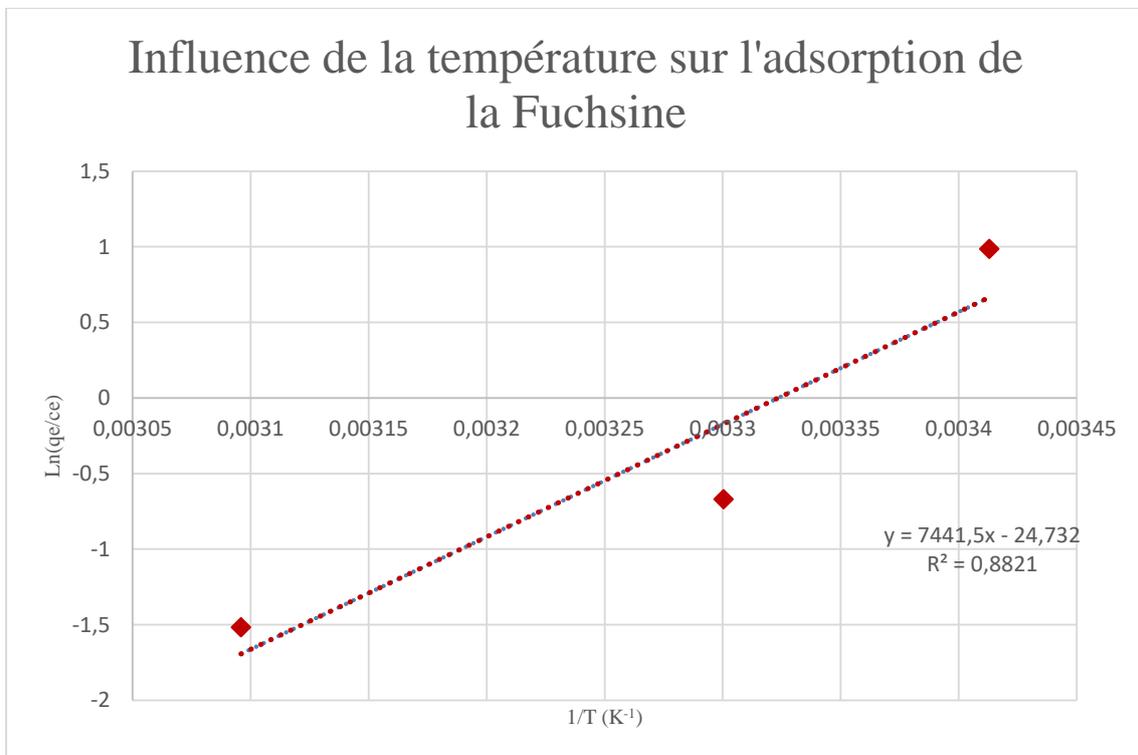


Figure 5.31 : Influence de la température sur l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $C_b = 10\text{g. L}^{-1}$, $t = 2\text{h}$ et $\text{pH} = 5$).

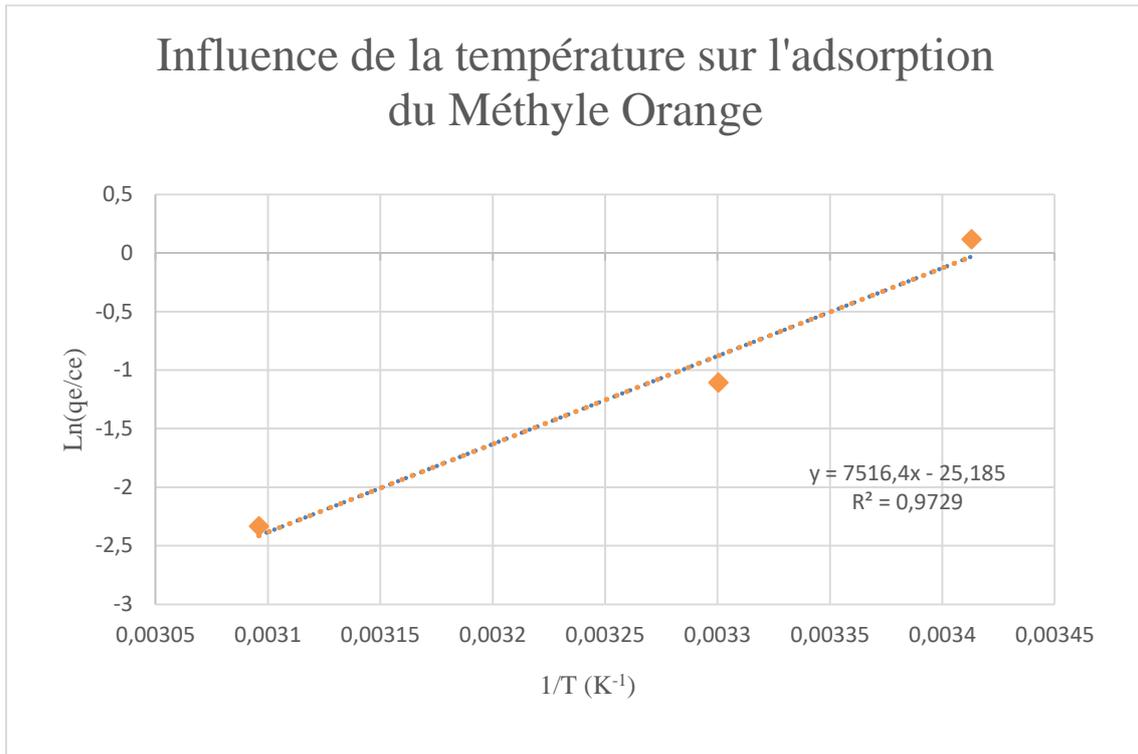


Figure 5.32 : Influence de la température sur l'adsorption du Méthyle Orange sur la biomasse ($C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $C_b = 10\text{g. L}^{-1}$, $t = 2\text{h}$ et $\text{pH} = 3$).

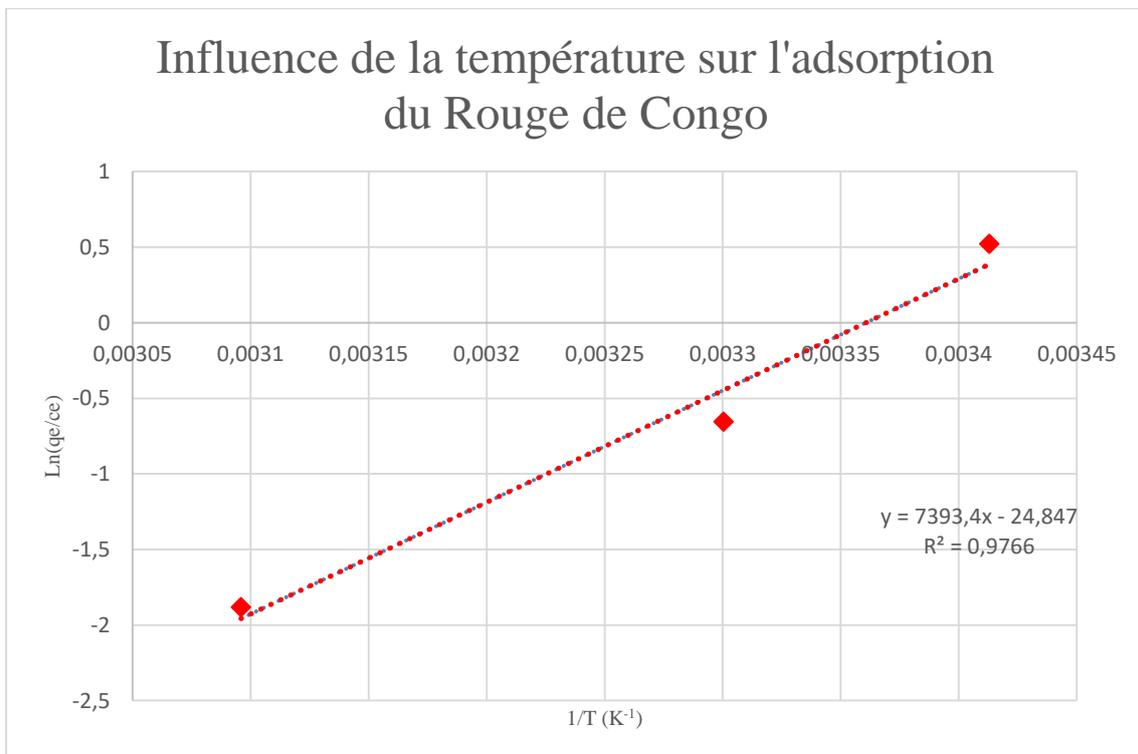


Figure 5.33 : Influence de la température sur l'adsorption du Bleu de Méthylène sur la biomasse ($c_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $c_b = 10\text{g. L}^{-1}$, $t = 2\text{h}$ et $\text{pH} = 6$).

Le calcul de ΔG° s'est fait à partir de la relation de Gibbs (5.11).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (5.11)$$

Le tableau 5.7 regroupe les valeurs des grandeurs thermodynamiques trouvés

Tableau 5.7 : Propriétés thermodynamiques de l'adsorption des colorants sur la biomasse *Streptomyces rimosus*.

	Bleu de Méthylène			Fuchsine			Méthyle Orange			Rouge de Congo		
$\Delta S^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-277,34			-205,605			-209,4			-206,5		
$\Delta H^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	-82826,56			-61868,63			-62491,35			-61468,7		
T (K)	297	307	327	297	307	327	297	307	327	297	307	327
$\Delta G^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	-452,1	2321	7868,5	-803,9	1252,2	5364,3	-303	1790,8	5978,5	-124,9	1940,5	6071,4

Suite à ces calculs, nous pouvons conclure que le processus d'adsorption est thermodynamiquement possible à la température ($T = 20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$) car les valeurs de l'énergie libre de Gibbs sont négatives par contre à une température élevée de 30°C et de 50°C . Ces valeurs de l'énergie libre de Gibbs sont positives ce qui montre que l'adsorption à ces températures est thermodynamiquement impossible. Les valeurs négatives obtenues de l'enthalpie (ΔH°) indiquent que le système étudié est exothermique et que nous sommes en présence d'une chimisorption ($\Delta H^\circ > \text{à } 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Conclusion générale

La biosorption a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches au cours des dernières années et présente une option intéressante pour le traitement des divers types d'effluents contenant de faibles concentrations de polluants.

Notre étude a porté sur l'adsorption de quatre colorants Bleu de Méthylène, Fuchsine, Méthyle Orange et rouge de congo sur la biomasse « *Streptomyces rimosus* ».

La caractérisation de ce biomatériau est faite par plusieurs techniques d'investigation et a montré que la surface spécifique de la biomasse est de l'ordre de **0,139 m².g⁻¹**.

L'élimination des colorants en mode batch s'est faite sur la base de l'étude de l'influence de plusieurs paramètres (pH, la concentration d'adsorbant, le temps de contact, la concentration initiale en colorant et la température) sur la capacité de sorption de la biomasse « *Streptomyces rimosus* ». Les principaux résultats de cette étude peuvent être résumés comme suit :

- Le pH du point de charge nulle pH_{PZC} de la biomasse en présence des différents colorants avoisine la valeur de 4,2.
- Les pH relatives aux capacités d'adsorption maximale des colorants Bleu de Méthylène, Fuchsine, Méthyle Orange et Rouge de Congo sont respectivement 4,14 ; 5,05 ; 3,1 et enfin 6,15.
- Les concentrations optimales de biosorbants pour l'adsorption des colorants à savoir Bleu de Méthylène, Fuchsine, Méthyl Orange et Rouge de Congo sont respectivement de l'ordre de 3 g. L⁻¹, 5 g. L⁻¹, 10 g. L⁻¹ et 3 g. L⁻¹.
- A partir des essais d'adsorption effectués sur des solutions de concentrations initiales de (20 mg. L⁻¹) de colorants, à des $pH_{optimaux}$ relatives à chaque colorant, une concentration initiale de biomasse de 10 g. L⁻¹ et un temps de contact de 2h, nous avons des capacités d'adsorption de colorants à l'équilibre respectivement BM ($q_e=1,994$ mg. g⁻¹), FS ($q_e=1,797$ mg. g⁻¹), MO ($q_e=1,695$ mg. g⁻¹) et RC ($q_e=1,942$ mg. g⁻¹). De plus le modèle du pseudo-second ordre est le modèle le plus adapté pour décrire les cinétiques d'adsorption pour les quatre colorants utilisés.
- L'influence de la concentration initiale du colorant dans les conditions opératoires suivantes à savoir temps de contact 2h, $pH_{optimal}$ relative à chaque colorant, concentration initiale en biomasse de 10 g. L⁻¹ permet de dégager les conclusions ci-dessous :

Conclusion générale

- Les capacités d'adsorption maximale de la biomasse vis-à-vis des différents colorants à savoir $q_{e,max} = 31,8266 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (BM), $q_{e,max} = 40,9936 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (FS), $q_{e,max} = 22,9949 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (MO) et $q_{e,max} = 25,5934 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (RC).
 - Les isothermes d'adsorptions expérimentales relatives aux quatre colorants sont bien représentés par le modèle de LANGMUIR.
 - A partir des modèles d'isotherme d'adsorption de TEMKIN et DUBININ-RADUSHKEVICH, les énergies mises en jeu au cours du processus d'adsorption sont supérieures à $16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ce qui montre que le processus d'adsorption peut être décrit par la chimisorption.
- L'étude de l'effet de la température sur la capacité d'adsorption de différents colorants par la biomasse « *Streptomyces rimosus* » a permis de conclure que la capacité d'adsorption de la biomasse diminue lorsque la température augmente. L'estimation des grandeurs thermodynamiques à savoir ΔH^0 et ΔG^0 montre que l'adsorption est exothermique et possible à température ambiante. Les valeurs de $|\Delta H^0| > 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ montre que le processus d'adsorption est la chimisorption.

Les résultats obtenues sont prometteurs et nous paraissent intéressants d'étendre cette étude à des effluents de différentes industries agro-alimentaire, textile etc.

Bibliographie

- [1] ARNAULD, P. Cours de chimie organique. 15^{ème} édition. Dunod Editeur, 1990.
- [2] ABBAS, M. Valorisation du noyau d'abricot dans la dépollution des eaux. 165 p.
Thèse de Doctorat : Chimie des Matériaux : Boumerdes, Université Mhamed Bougara : 2015.
- [3] Recueil des normes françaises de textiles : Code de solidité de teinture et impression.
4^{ème} édition AFNOR, 1985.
- [4] LEDERER, J. Encyclopédie de l'hygiène alimentaire. IV Edition Nauwelaerts, 1986.
- [5] LEMONNIER, M. VIGUIER, M. Les textiles et leur entretien. Editions Jacques Lanore,
Paris, 2002. 104-105.
- [6] MAJAULT, J. Textiles chimiques fibres modernes. Editions Eyrolles, 161.
- [7] WINNACKER, K. KÜCHLER, L. Traite de chimie appliquée. Tome 7. Editions Eyrolles,
Paris, 1968. 165-166.
- [8] GREENE, J.C. BAUGHMAN, G.L. Effects of 46 dyes on population growth of freshwater
green alga *Selenastrum capricornutum*. 1996, vol. 28, p. 23-30.
- [9] LITTLE, L.W. CHILLINGWORTH, M.A. Textile dyeing wastewaters : Characterization
and treatment, New York : 1978. 292 p. ISBN EPA-600 /2-78-098.
- [10] SPECHT, K. PLATZEK, T. Textile dyes and finishes : Remarks to toxicological and
analytical aspects, U.S.A : 1995. 352-359 p.
- [11] BROWN, M.A. DEVITO, S.C. Predicting azo dye toxicity, U.S.A : 1993. 249-324 p.
- [12] REID, T.M. MORTON, K.C. WANG, C.Y. KING, C.M. Mutagenicity of azo dyes
following metabolism by different reductive/oxidative systems, Canada : 1984. 705-717 p.
- [13] CHUNG, K.T. CERNIGLIA, C.E. Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity
relationships, Canada : 1992. 277 p.
- [14] JUNG, R. STEINLE, D. ANLIKER, R. Compilation of genotoxicity and carcinogenicity
data on aromatic amino sulphonc acids. 1992, vol. 30, p. 635-660.

- [15] MADANI, M.A. Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite). 55 p. Thèse de Master : Génie chimique : Biskra, Université Mohamed Khaider : 2001.
- [16] DAOUD, T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « *La Streptomyces Rimosus* ». 78 p. Thèse d'ingénieure d'état : Génie chimique : Alger, Ecole nationale polytechnique : 2007.
- [17] CHIKHI, K. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia. 18 p. Thèse de Master : Génie de l'environnement : Ouargla, Université Kasdi Merbah : 2013.
- [18] KHALFAOUI, A. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels : Application aux Peaux d'Orange et de Banane. 143 p. Thèse de Doctorat : Génie des procédés : Constantine, Université Mentouri : 2012.
- [19] COLOMBANI, B. Elimination du chrome hexavalent par adsorption et adsorption réduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux. 147 p . Thèse de Doctorat : Chimie : France, Université de Pau et des pays de l'Adour : 1997.
- [20] CHITOUR, C.E. Physico-chimie des surfaces : Tome 2. OPU, 2004.
- [21] WORCH, E. Adsorption technology in water treatment. De Gruyter, 2012.
- [22] BENEFIELD L.D. JUDKINS J.F. et EEAND B.L. Process Chemistry for Water and Waste water Treatment. 1982.
- [23] LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Handlingar Band, 1898, vol. 24, p. 1-39.
- [24] YS, H. MCKAY, G. The sorption of Lead (II) ion on peat-Water Research, 1999, vol. 33, p. 578-584.
- [25] LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. 1918, vol. 40, p. 1361-140.
- [26] FREUNDLICH, H.M.F. Over the adsorption in solution. J. Phy. Chem. 1906, vol. 57, p. 385-470.
- [27] TEMKIN, M.J. PYZHEV, V. Recent modifications to Langmuir isotherms-Acta Physicochimica. 1940, vol. 12, p. 217-222.
- [28] ARGUN, M.E. DURSun, S. OZDEMIR, C. KARATAS, M. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust : Thermodynamics and kinetics. 2007, vol. 141, p. 77-85.
- [29] AXTELL, N.R. STERNBERG, S.P.K. CLAUSSEN, K. Lead and nickel removal using microspora and lemna minor, Bioresource Technology. 2003, vol. 89, p. 41-48.
- [30] HAMD AOUI, O. NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. 2007, vol. 147, p. 381-394.

- [31] SAWALHA, F.M. PERALTA-VIDEA, J.R. ROMERO-GONZALEZ, J. DUARTE-GARDEA, M. JORGE, L. Gardea-Torresdey, Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu (II), Pb (II), and Zn (II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*). 2007, vol. 3, p. 488-492.
- [32] MECHAELS, A. Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed ion exchange. Edition 8. Cambridge, 1952. 1922-1930 p.
- [33] BOUREGHDA, M. Valorisation d'un déchet alimentaire: le marc de café, transformé en charbon actif. Etude de son comportement dynamique lors de l'adsorption des colorants textiles. 78 p. Thèse de Magister : Génie alimentaire : Boumrdes, Université M'Hamed Bougara : 2001.
- [34] CHAKIR, A. BESSIERE, J. EL KACEMI, k. BOUCHAIB, M. A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. 2002, vol. 95, p. 29-46.
- [35] ARTHUR.W. ADAMSON. Physical Chemistry of Surfaces. New York. [en ligne]. [consulté le 1997]. Disponible sur <[https://www.uni-ulm.de/physchem/praktikum/media/literatur/Physical_Chemistry_Of_Surfaces_\(Adamson,_Gast,_6Ed,_Wiley,_1997\).pdf](https://www.uni-ulm.de/physchem/praktikum/media/literatur/Physical_Chemistry_Of_Surfaces_(Adamson,_Gast,_6Ed,_Wiley,_1997).pdf)>
- [36] MASSCHELEIN, W.J. Processus unitaire du traitement de l'eau potable. Cebedoc. 1996. 704 p. ISBN 10:2870800355.
- [37] XIAO, B. SUN, X.F. SUN, R. The chemical modification of lignins with succinic anhydride in aqueous systems. 2001, vol. 71, p. 223-231.
- [38] SUN, L.M. MEUNIER, F. Adsorption : aspects théoriques Techniques de l'ingénieur. 2007, vol. 2, p. 273.
- [39] ZUMIYE, A. GONEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, Process Biochemistry. 2004, vol. 39, p. 599-613.
- [40] TAOUES, C. Valorisation d'une biomasse mycélienne pré traitée dans le traitement par biosorption des eaux chargées en Cobalt et / ou Chrome. 2000, vol. 7, p. 92.
- [41] VIEIRA, R. VOLESKY, B. Biosorption : a solution to pollution ? International Microbio. 2000, vol. 3, p. 17-24.
- [42] VOLESKY, B. Detoxification of metal bearing effluents : biosorption for the next century. 2001, vol. 59, p. 203-216.
- [43] AHALYA, N. RAMACHANDRA, T.V. KANAMADI, R.D. Biosorption of Heavy Metals. INDIA., 2003, vol. 7, p. 71-78.
- [44] FRONTIER, S. PICHODVIAL, V. Ecosystèmes : Structure, Fonctionnement, Evolution. 2^{ème} cycle. Paris, 1992, vol. 17, p. 443-444.
- [45] REETARANI, P. VANDANA, S, G. MUKUND, D. Chitinolytic enzymes: an exploration. Enzyme and Microbial Technology, 2000, vol. 26, p. 473-483.

- [46] SABAOU, N. Contribution à l'étude des actinomycètes des sols des palmerais Algériennes : systématique et écologique. 123 p. Thèse de Doctorat : Génie de l'environnement : Alger, USTHB : 1988.
- [47] ZOUAGHI, A. Optimisation de la production de l'oxytetracycline par *Streptomyces rimosus*. Projet de fin d'étude : Tunisie, Université 7 Novembre de Carthage : 2007.
- [48] BUTTER, T.J. EVISION, L.M. HANCOCK, T.C. HOLLAND, F.C. Removal and recovery of cadmium from dilute aqueous streams by biosorption, elution and electrolysis. 9th forum for appl, biotechnol, Gent, 1995, p. 2581-2583
- [49] Université de WISCONSIN. The Differences in Gram Positive and Gram Negative Cell Walls. [en ligne]. [consulte le 24 octobre 2003]. Disponible sur <<http://www.arches.uga.edu/~emilyd/theory.html>>
- [50] L. LECLERC, D. TIZERD. Microbiologie générale. 1983, vol. 71, p. 345.
- [51] Université de WISCONSIN. le revêtement cellulaire des cellules procaryotes. [en ligne]. [consulte le 15 mars 2018]. Disponible sur <http://www.bact.wisc.edu/MicrotextBook/BactérialeStructure/CellWall.html>.
- [52] Document SAIDAL Média, 2000.
- [53] BOULAÏCHE, W. Biosorption des ions Ni²⁺ et Cd²⁺ par la biomasse *Pleurotus mutilus*. 120 p. Thèse de magister : Génie chimique : Alger, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger : 2008.
- [54] YOUS, R. Biosorption des ions Cd²⁺ et Ni²⁺ sur une biomasse morte la *Streptomyces rimosus*. 69 p. Thèse de Majister : Génie chimique : Alger, Ecole Nationale Polytechnique : 2008.
- [55] NAIB, N. Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience. 85 p. Thèse de Magister : Boumerdes, Université M'Hamed Bougara : 2006.
- [56] HENINI, G. AL. Study of adsorption of copper on biomass *Pleurotus mutilus* and the possibility of its regeneration by desorption. 2011, vol. 6, p. 92.
- [57] SELATNIA, A. BOUKAZOULA, A. KECHID, N. BAKHTI, M.Z. CHERGUI, A. KERCHICH, Y. Biosorption of lead (II) from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass. 2004, vol. 19, p. 127–135.
- [58] BAGHRICHE, O. Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse. 133 p. Thèse de Magister : Chimie : Constantine, Université Mentouri : 2005.
- [59] BEJARANO-PEREZ, N.J. SUAREZ-HERRERA, M.F. Sonophotocatalytic degradation of congo red and methyl orange in the presence of TiO₂ as a catalyst. 2007, vol. 14, p. 589-595.

[60] PERRIN, R. PIERRE, S.J. Chimie industrielle. 2 ème édition, 1999.

[61] MORENO-CASTILLA, C. CARRASCO-MARIN, F. MUEDEN, A. The creation of acid carbon surfaces by treatment with $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Carbon. 1997, vol. 35, p. 10-11.