

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



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

**LAVALEF**

Département de Génie Chimique  
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de projet de fin d'études  
pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'état en Génie Chimique

**Etude de l'adsorption du rouge bezacryl sur les biomasses  
*Streptomyces rimosus* et *Pleurotus mutilus***

Ghizlène FERNANE , Fatima Bahria MEZIOUD

Sous la direction de : M. A. SELATNIA Professeur  
Mme Y.TCHOULAK MAA

Présenté et soutenu publiquement le (19/06/2017)

**Composition du Jury :**

|              |                  |            |     |
|--------------|------------------|------------|-----|
| Président    | M. C.E. CHITOUR  | Professeur | ENP |
| Examinatrice | Mme F. MEZIANI   | MAA        | ENP |
| Examinatrice | Mme S. HADDOUM   | MCB        | ENP |
| Promoteur    | M. A. SELATNIA   | Professeur | ENP |
| Promotrice   | Mme. Y. TCHOULAK | MAA        | ENP |

ENP 2017



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



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

**LAVALEF**

Département de Génie Chimique  
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de projet de fin d'études  
pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'état en Génie Chimique

**Etude de l'adsorption du rouge bezacryl sur les biomasses  
*Streptomyces rimosus* et *Pleurotus mutilus***

Ghizlène FERNANE , Fatima Bahria MEZIOUD

Sous la direction de : M. A. SELATNIA Professeur  
Mme Y.TCHOULAK MAA

Présenté et soutenu publiquement le (19/06/2017)

**Composition du Jury :**

|              |                  |            |     |
|--------------|------------------|------------|-----|
| Président    | M. C.E. CHITOUR  | Professeur | ENP |
| Examinatrice | Mme F. MEZIANI   | MAA        | ENP |
| Examinatrice | Mme S. HADDOUM   | MCB        | ENP |
| Promoteur    | M. A. SELATNIA   | Professeur | ENP |
| Promotrice   | Mme. Y. TCHOULAK | MAA        | ENP |

ENP 2017

# *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes chers parents, qui m'ont tout donné, qui ont toujours veillé à ce que je ne manque de rien. Pour leurs efforts, leur présence, leur soutien et leur amour...*

*A mon adorable petit frère, à qui je fais la promesse de décrocher un jour la lune,*

*A ma seconde famille : Lyes, Fella, Naziha, Khaled, moh, Racha, fawzi*

*A mes amies Yasmine, Radia, Meriem et Amina sans qui l'aventure polytechnicienne n'aurait pas pu être la même.*

*A ma chère binôme, pour tous ces moments passés ensemble à rire ou à pleurer notre sort, et aux cotés de qui le travail a toujours semblé plus agréable.*

*Aux "ingénieurs", au "club d'activités polyvalentes", et enfin au Département du génie chimique*

*FERNANE GHIZLENE*



# *Dédicaces*

*A mes chers parents, à qui je dois tout ; ma vie, ma réussite et mon épanouissement. Eux qui ont tout donné pour faire de moi celle que je suis aujourd'hui,*

*A ma famille,  
Qui m'ont toujours soutenu et aidé à  
Réaliser mon rêve...*

*A Ghizléne, ma binôme, celle qui m'a toujours encouragé, qui a rendu l'ambiance des études agréable et avec qui j'ai partagé des moments inoubliables;*

*A mes meilleures amies ;*

*A tous mes amis;*

*A tous ceux et celles qui me sont chers...*

*MEZIOUD FATIMA BAHRIA*

# Remerciements

*Avant tout nous remercions DIEU tout puissant qui, de par sa grâce et son infinie bonté, a éclairé nos chemins, et nous a permis de surmonter tous les obstacles inhérents à nos études.*

*Le présent travail a été réalisé au sein du laboratoire de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique-El Harrach.*

*Ce travail n'aurait pas pu être mené à bien sans la formation de qualité et le savoir qui nous a été transmis tout au long de ces trois dernières années de spécialité par tous les enseignants du département du Génie Chimique.*

*Nous tenons à remercier chaleureusement nos encadreurs Pr A. SELATNIA et Mme Y. TCHOULAK pour leur aide précieuse, leur présence, leurs conseils, et l'intérêt qu'ils ont porté pour ce travail.*

*Un merci particulier à Mme MOHELLEBI et Mme HADDOUM pour leur soutien et leurs précieuses suggestions.*

*Nous tenons aussi à remercier Pr C.E CHITOUR, pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de cette soutenance. Ainsi qu'à Mme F. MEZIANI et Mme S. HADDOUM.*

*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 arrivés à un tel niveau.*

## ملخص

وجود الأصباغ في مياه الصرف الصحي بات مصدر قلق بيئي من قبل الباحثين. هذه الأصباغ لها العديد من التطبيقات في مجال الصناعة. إزالتها بالطرق التقليدية غير كافية في بعض الأحيان بسبب سوء تحللها البيولوجي.

الغرض من هذا العمل قائم على دراسة قدرة امتصاص الكتلة الحيوية الستراتوميسيس ريموزوس الناتجة من الفطريات و التي تستخدم كبديل لإزالة الصبغ أحمر بيزاكريل. وقد أجريت هذه الدراسة بناء على عدة معايير منها كتلة الستراتوميسيس ريموزوس، مدة الاتصال ودرجة الحموضة الأولية للمحلول. نمذجة نتائج الأيسوثرم وفقا لنموذج لنجميور وفروندليتش تقول ان نموذج فروندليتش هو الأنسب لوصف عملية الامتزاز. لتركيز 3 مغ / لتر معدل الإزالة المتحصل عليها مرتفع نسبيا وهو عبارة عن 98%.

**الكلمات المفتاحية:** الامتزاز، الأصباغ، الستراتوميسيس ريموزوس، تأثير درجة الحموضة، أيسوثرم الامتزاز

## Abstract

Dyes have many applications in the industry. However, the presence of the dyes in the waste water will affect the environment. Their removal by conventional methods is difficult due to their low biodegradability.

The aim of this work is to study the adsorption capacity of the bezacryl red dye by the biomass of *Streptomyces rimosus*. The adsorption of the bezacryl red dye was studied in a batch system. The influence of several parameters (contact time, initial pollutant concentration, initial pH) on the sorption capacity of the *Streptomyces rimosus* biomass was studied. Different equilibrium models such as Langmuir and Freundlich models was used to describe the experimental equilibrium data. At initial concentration of 20 mg / L, 98% of the bezacryl red dye was removed.

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

## Résumé

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. Leur élimination par les procédés conventionnels s'avère parfois insuffisant due à leur faible biodégradabilité.

L'objectif de notre travail est l'étude de la capacité d'adsorption d'un colorant par une biomasse morte la *Streptomyces rimosus*. Elle est utilisée comme alternative aux adsorbants conventionnels afin d'éliminer le colorant rouge bezacryl. Au cours de cette étude nous avons examiné l'influence de plusieurs paramètres notamment la masse de l'adsorbant, le temps de contact, ainsi que le pH du milieu sur la capacité d'adsorption de la biomasse. Des modèles d'isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich ont été utilisé à l'examen des données expérimentale d'équilibre. Les résultats montrent que les données expérimentales d'équilibre peuvent être décrites par le modèle de Freundlich. Pour une concentration de 20mg/L, le taux d'élimination obtenu est relativement élevé qui est de l'ordre de 98%.

**Les mots clés :** adsorption, colorants, *Streptomyces rimosus*, pH, isothermes d'adsorption.

## Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale.....16

### Chapitre 1 : Pollution des eaux et industries textiles

|          |   |    |
|----------|---|----|
| 1.1.1.   | Introduction.....                                   | 18 |
| 1.1.2.   | Classification de la pollution.....                 | 19 |
| 1.1.2.1. | Classification selon le type de polluant.....       | 19 |
| 1.1.2.2. | Classification selon l'origine de la pollution..... | 19 |
| 1.1.3.   | Polluants présents dans l'eau.....                  | 20 |
| 1.2.     | La pollution Industrielle.....                      | 22 |
| 1.2.1.   | Introduction.....                                   | 22 |
| 1.2.2.   | Différents types de rejets industriels.....         | 22 |
| 1.3.     | L'industrie textile.....                            | 25 |
| 1.3.1.   | Introduction.....                                   | 25 |
| 1.3.2.   | Activités de l'industrie textile.....               | 25 |
| 1.3.2.1. | L'activité mécanique.....                           | 25 |
| 1.3.2.2. | La finition textile (ou ennoblissement).....        | 25 |
| 1.3.3.   | Les effluents des industriels textiles.....         | 26 |

### Chapitre 2 : Généralités sur les colorants

|        |  |    |
|--------|--|----|
| 2.1.   | Historique des colorants.....                              | 29 |
| 2.2.   | Généralités sur les colorants.....                         | 29 |
| 2.3.   | Classification des colorants.....                          | 30 |
| 2.3.1. | Classification technologique ou (appellation usuelle)..... | 30 |
| 2.3.2. | Classification technique.....                              | 31 |
| 2.3.3. | Classification chimique.....                               | 32 |
| 2.3.4. | Classification tinctoriale.....                            | 35 |
| 2.4.   | Utilisation des colorants.....                             | 37 |

### Chapitre 3 : Généralités sur l'adsorption

|      |                   |    |
|------|-------------------|----|
| 3.1. | Introduction..... | 39 |
|------|-------------------|----|

|          |  |    |
|----------|--|----|
| 3.2.     | Définition de l'adsorption.....                                      | 39 |
| 3.3.     | Origine et type du phénomène d'adsorption.....                       | 39 |
| 3.3.1.   | Origine .....  | 39 |
| 3.3.2.   | Type d'adsorption.....   | 40 |
| 3.3.2.1. | Adsorption Physique .....  | 40 |
| 3.3.2.2. | Adsorption chimique (chimisorption) .....                            | 40 |
| 3.4.     | Mode de mise en œuvre de l'adsorption .....                          | 41 |
| 3.4.1.   | Adsorption en batch .....  | 41 |
| 3.4.2.   | Adsorption dynamique.....  | 41 |
| 3.5.     | Les adsorbants.....  | 41 |
| 3.5.1.   | Quelques types d'adsorbants .....                                    | 42 |
|          | Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants ..... | 42 |
| 3.5.1.1. | Charbons actifs .....  | 42 |
| 3.5.1.2. | Zéolithes .....  | 42 |
| 3.5.1.3. | Gels de silice .....   | 42 |
| 3.5.1.4. | Adsorbants à base de polymères .....                                 | 43 |
| 3.5.1.5. | Les alumines activées .....  | 43 |
| 3.5.2.   | Les propriétés des adsorbants .....                                  | 43 |
| 3.5.2.1. | Structure poreuse.....   | 43 |
| 3.5.2.2. | La surface spécifique .....  | 44 |
| 3.6.     | Mécanisme d'adsorption.....  | 44 |
| 3.7.     | Les facteurs influençant l'adsorption .....                          | 45 |
| 3.7.1.   | Nature de L'adsorbat .....   | 45 |
| 3.7.2.   | Caractéristiques de l'adsorbant.....                                 | 46 |
| 3.7.3.   | La nature du milieu.....   | 46 |
| 3.7.4.   | Les facteurs physiques.....  | 46 |
| 3.8.     | La cinétique d'adsorption .....                                      | 47 |
| 3.8.1.   | Le modèle du premier ordre .....                                     | 47 |
| 3.8.2.   | Le modèle de pseudo-second ordre.....                                | 48 |
| 3.9.     | Modèle de transfert de matière .....                                 | 48 |
| 3.9.1.   | Modèle de transfert de matière externe .....                         | 48 |
| 3.9.2.   | Modèle de transfert de matière intraparticulaire.....                | 49 |
| 3.9.2.1. | Modèle de WEBER et MORRIS .....                                      | 50 |
| 3.9.2.2. | Modèle d'URANO et TACHIKAWA.....                                     | 50 |

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| 3.10.     | Les Isothermes d'adsorption .....               | 51 |
| 3.10.1.   | Classification des isothermes d'adsorption..... | 51 |
| 3.10.2.   | Description des isothermes d'adsorption .....   | 52 |
| 3.10.3.   | Modèles d'isothermes d'adsorption .....         | 54 |
| 3.10.3.1. | Isotherme de Langmuir .....                     | 54 |
| 3.10.3.2. | Isotherme de Freundlich .....                   | 55 |

## **Chapitre 4 : La biosorption**

|          |   |    |
|----------|---|----|
| 4.1.     | Introduction.....   | 57 |
| 4.2.     | Définition de la biosorption.....                         | 57 |
| 4.3.     | Mécanisme de biosorption.....                             | 57 |
| 4.4.     | Nature et types de biosorbants.....                       | 57 |
| 4.4.1.   | Types de biosorbants.....                                 | 57 |
| 4.4.2.   | Nature de la biomasse utilisée dans la biosorption .....  | 58 |
| 4.5.     | Les avantages de la biosorption .....                     | 58 |
| 4.6.     | Description des biomasses utilisées.....                  | 59 |
| 4.6.1.   | <i>Pleurotus Mutilus</i> .....                            | 59 |
| 4.6.1.1. | Origine et traitement.....                                | 59 |
| 4.6.1.2. | Morphologie de la biomasse <i>pleurotus mutilus</i> ..... | 59 |
| 4.6.1.3. | Composition de la paroi cellulaire.....                   | 60 |
| 4.6.2.   | <i>Streptomyces rimosus</i> .....                         | 64 |
| 4.6.2.1. | Origine et traitement.....                                | 64 |
| 4.6.2.2. | Structure de la paroi cellulaire .....                    | 64 |

## **Chapitre 5 : Caractérisation des biomasses utilisées**

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 5.1.   | Provenance des biomasses utilisées .....                                    | 68 |
| 5.2.   | Prétraitement physique des biomasses .....                                  | 68 |
| 5.3.   | Caractérisation physico-chimique des biomasses.....                         | 68 |
| 5.4.   | Détermination des caractéristiques structurales .....                       | 70 |
| 5.4.1. | Analyse par spectroscopie Infra Rouge (IR) de la surface des biomasses..... | 70 |
| 5.4.2. | Analyse structurale par Spectrométrie de Fluorescence X : .....             | 73 |
| 5.5.   | Titration potentiométrique.....   | 75 |
| 5.6.   | La charge globale de la biomasse .....                                      | 76 |

## Chapitre 6 : Matériels et méthodes

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 6.1.   | Description de l'adsorbat .....                         | 80 |
| 6.2.   | Description de La technique d'analyse.....              | 80 |
| 6.2.1. | Principe de fonctionnement du colorimètre utilisé ..... | 81 |
| 6.2.2. | Détermination des courbes d'étalonnage.....             | 81 |
| 6.3.   | Dispositif expérimental .....                           | 82 |

## Chapitre 7 : Résultats et discussion

|          |  |     |
|----------|--|-----|
| 7.1.     | Introduction.....  | 84  |
| 7.2.     | Choix de la Biomasse.....  | 84  |
| 7.2.1.   | Étude de l'influence du rapport solide/liquide de l'adsorbant : .....  | 84  |
| 7.2.1.1. | Cas de la biomasse <i>Pleurotus mutilus</i> .....  | 84  |
| 7.2.1.1. | Cas de la biomasse <i>Streptomyces rimosus</i> .....   | 86  |
| 7.2.2.   | Étude de l'influence du temps de contact.....  | 88  |
| 7.2.2.1. | Cas de la biomasse <i>Pleurotus mutilus</i> .....  | 88  |
| 7.2.2.2. | Cas de la biomasse <i>Streptomyces rimosus</i> .....   | 89  |
| 7.2.3.   | Comparaison des résultats obtenus sur les deux biomasses .....   | 90  |
| 7.2.3.1. | Comparaison de l'influence du rapport solide/liquide.....  | 90  |
| 7.2.3.2. | Comparaison de l'influence du temps de contact.....  | 92  |
| 7.3.     | Détermination du temps d'équilibre pour les différentes concentrations initiales du colorant en utilisant la <i>Streptomyces rimosus</i> ..... | 93  |
| 7.4.     | Modélisation de la cinétique d'adsorption .....  | 94  |
| 7.4.1.   | Étude de la cinétique d'adsorption : .....   | 94  |
| 7.4.1.1. | Étude de la cinétique du pseudo premier ordre .....  | 94  |
| 7.4.1.2. | Étude de la cinétique du pseudo second ordre.....  | 95  |
| 7.4.2.   | Modèles de transfert de matière .....  | 98  |
| 7.4.2.1. | Calcul du coefficient de transfert de matière externe : .....  | 98  |
| 7.4.2.2. | Calcul du coefficient de diffusion intraparticulaire .....   | 99  |
| 7.5.     | Influence du pH initial .....  | 102 |
| 7.6.     | Isotherme d'adsorption.....  | 103 |
| 7.6.1.   | Détermination expérimentale des isotherme d'adsorption .....   | 103 |
| 7.6.2.   | Modélisation des isothermes d'adsorption .....   | 104 |

|                                  |   |            |
|----------------------------------|---|------------|
| 7.6.2.1.                         | Application du modèle de Langmuir .....   | 104        |
| 7.6.2.2.                         | Application du modèle de Freundlich ..... | 104        |
| <b>Conclusion générale .....</b> |   | <b>108</b> |
| <b>Bibliographie.....</b>        |   | <b>110</b> |



## Liste des tableaux

|   |     |
|---|-----|
| Tableau 1- 1 : Classification des effluents industriels par grandes branches industrielles avec mise en évidence de l'origine et des caractéristiques principales des rejets..... | 23  |
| Tableau 1- 2 : Présentation des différentes activités d'une entreprise textile et les effluents associés.....   | 27  |
| Tableau 2- 1 : Groupe chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.....   | 30  |
| Tableau 3- 1 : Principales différences entre la physisorption et la chimisorption.....  | 41  |
| Tableau 3- 2 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants.....   | 43  |
| Tableau 4- 1 : Types de biomasse utilisés pour la préparation des biosorbants.....  | 57  |
| Tableau 5- 1 : Les caractéristiques des biomasses <i>Pleurotus mutilus</i> et <i>Streptomyces rimosus</i> .....   | 70  |
| Tableau 5- 2 : Bande d'absorption infra-rouge et leurs groupements fonctionnels correspondants.....   | 72  |
| Tableau 5- 3 : Bande d'absorption infra-rouge et leurs groupements fonctionnels correspondants.....   | 74  |
| Tableau 6- 1 : Caractéristiques du colorant rouge bezacryl.....   | 81  |
| Tableau 7- 1 : Comparaison de l'efficacité d'adsorption relative aux deux biomasses lors de l'adsorption du colorant sur les biomasses.....                                       | 92  |
| Tableau 7- 2 : Comparaison de la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) relative aux deux biomasses lors de l'adsorption du colorant sur les biomasses.....        | 93  |
| Tableau 7- 3 : Quantités adsorbées à l'équilibre en fonction de la concentration initiale du colorant.....  | 95  |
| Tableau 7- 4 : Paramètres du modèle du pseudo-premier ordre appliqués aux résultats expérimentaux.....  | 96  |
| Tableau 7- 5 : Paramètres du modèle du pseudo-second ordre appliqués aux résultats expérimentaux.....   | 97  |
| Tableau 7- 6 : Valeurs des coefficients de diffusion intraparticulaire $K_w$ et $D_w$ .....   | 101 |
| Tableau 7- 7 : Les différentes valeurs des coefficients de transfert externe et intraparticulaire.....  | 102 |
| Tableau 7- 8 : Les différents paramètres des modèles appliqués.....   | 106 |

## Liste des figures

|   |    |
|---|----|
| Figure 2- 1 : Exemple de colorant azoïque.....  | 32 |
| Figure 2- 2 : La molécule anthraquinone.....  | 32 |
| Figure 2- 3 : La molécule triphénylméthane.....   | 33 |
| Figure 2- 4 : Jaune 11.....   | 33 |
| Figure 2- 5 : Structure de l'indigo.....  | 34 |
| Figure 2- 6 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.....   | 34 |
| Figure 2- 7 : Structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre.....  | 34 |
| Figure 2- 8 : Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.....   | 35 |
| Figure 2- 9 : Monochlorotriazine.....   | 35 |
| Figure 3- 1 : Représentation schématique des différents types de pores.....   | 44 |
| Figure 3- 2 : Mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un solide, 1-diffusion externe, 2-diffusion interne (dans les pores), 3- migration en surface..... | 45 |
| Figure 3- 3 : Les formes des types des isothermes.....  | 51 |
| Figure 3- 4 : Classification des isothermes d'adsorption.....   | 52 |
| Figure 4- 1 : Schéma de préparation de la biomasse <i>Pleurotus Mutilus</i> .....   | 58 |
| Figure 4- 2 : morphologie de la biomasse <i>Pleurotus mutilus</i> .....   | 59 |
| Figure 4- 3 : Représentation schématique de la paroi cellulaire fongique.....   | 60 |
| Figure 4- 4 : Structure chimique de la chitine, chitosane et cellulose.....   | 61 |
| Figure 4- 5 : Structure de la $\beta$ -Glucane.....   | 63 |
| Figure 4- 6 : Observation microscopique.....  | 64 |
| Figure 4- 7 : Enveloppe des bactéries Gram-positives.....   | 65 |
| Figure 4- 8 : Structure des peptidoglycanes.....  | 65 |
| Figure 4- 9 : Structure chimique de l'acide teichoïque.....   | 66 |
| Figure 5- 1 : Spectre Infrarouge de la biomasse brute <i>Streptomyces rimosus</i> .....   | 72 |
| Figure 5- 2 : Spectre infrarouge de la biomasse <i>Pleurotus mutilus</i> .....  | 73 |

|   |    |
|---|----|
| Figure 5-3 : Histogramme de l'analyse de la biomasse <i>Streptomyces rimosus</i> par spectrométrie fluorescence X.....  | 75 |
| Figure 5- 4 : Histogramme de l'analyse de la biomasse <i>Pleurotus mutilus</i> par spectrométrie fluorescence X.....  | 75 |
| Figure 5- 5 : Variation du pH en fonction des volumes de l'acide HCl et de la base.....   | 76 |
| Figure 5- 6 : Evolution de la charge globale de la biomasse <i>Streptomyces rimosus</i> en fonction du pH du milieu.....  | 78 |
| Figure 5- 7 : Evolution de la charge globale de la biomasse <i>Pleurotus mutilus</i> en fonction du pH du milieu.....   | 78 |
| Figure 7- 1 : Variation de la quantité adsorbée ( $q_t$ ) en fonction du rapport solide/liquide (R).....  | 86 |
| Figure 7- 2 : Influence du rapport solide/liquide sur le taux d'élimination de colorant.....  | 87 |
| Figure 7- 3 : Variation de la quantité adsorbée en fonction du rapport solide/liquide.....  | 88 |
| Figure 7- 4 : Influence du rapport solide/liquide sur le taux d'élimination du colorant.....  | 88 |
| Figure 7- 5 : Variation de la quantité de colorant adsorbée en fonction du temps de contact..   | 90 |
| Figure 7- 6 : Variation de la quantité de colorant adsorbée en fonction du temps de contact..   | 90 |
| Figure 7- 7 : Comparaison de l'influence du rapport solide/liquide sur la <i>Streptomyces rimosus</i> et la <i>Pleurotus mutilus</i> dans l'adsorption du colorant..... | 92 |
| Figure 7- 8 : Variation de la quantité de colorant adsorbée ( $q_t$ ) par <i>Streptomyces rimosus</i> et <i>Pleurotus mutilus</i> en fonction du temps de contact.....  | 93 |
| Figure 7- 9 : Variation de la quantité de colorant adsorbée ( $q_t$ ) en fonction du temps de contact.....  | 94 |
| Figure 7- 10 : Application du modèle de cinétique de pseudo-premier ordre aux résultats expérimentaux.....  | 96 |
| Figure 7- 11 : Application du modèle cinétique de pseudo-second ordre aux résultats expérimentaux.....  | 97 |
| Figure 7- 12 : Comparaison entre les cinétiques expérimentales et théoriques ( $C_0=20$ mg/L).....  | 98 |
| Figure 7- 13 : Comparaison entre les cinétiques expérimentales et théoriques ( $C_0=50$ mg/L).....  | 98 |
| Figure 7- 14 : Comparaison entre les cinétiques expérimentales et théoriques ( $C_0=80$ mg/L).....  | 99 |

|   |     |
|---|-----|
| Figure 7- 15 : Détermination du coefficient de transfert de matière externe du rouge bezacryl.....                                    | 100 |
| Figure 7- 16 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire du rouge bezacryl selon le modèle de Weber et Morris.....  | 101 |
| Figure 7- 17 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire du rouge bezacryl selon le modèle d'Urano et Tchikawa..... | 102 |
| Figure 7- 18 : Influence de la variation du PH sur la quantité adsorbée de colorant par la biomasse streptomyces rimosus.....         | 103 |
| Figure 7- 19 : Données d'équilibres expérimentales relatives à l'adsorption du colorant sur la biomasse Streptomyces rimosus.....     | 104 |
| Figure 7- 20 : Application du modèle de Langmuir aux données expérimentales d'équilibre.....  | 105 |
| Figure 7- 21 : Application du modèle de Freundlich aux données expérimentales d'équilibre.....  | 106 |
| Figure 7- 22 : Tracé des courbes d'équilibre expérimentale et celles obtenus à partir du modèle de Langmuir et de Freundlich.....     | 107 |

# INTRODUCTION GENERALE

---

## Introduction générale

---

La pollution représente une menace de plus en plus inquiétante vis-à-vis de l'homme et des écosystèmes. En effet les effluents industriels chargés d'agents contaminants constituent les causes majeures de pollution de l'environnement.

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 des produits chimiques auxiliaires. Des quantités énormes d'effluents colorés sont engendrées par ces activités industrielles.

Afin de pallier cette pollution, différentes techniques de traitement ont été mises en place permettant de diminuer la toxicité des effluents avant leur déversement dans la nature. Parmi ces techniques, nous pouvons citer l'adsorption qui est la méthode la plus utilisée et reconnue pour son efficacité. De plus, 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, notre choix s'est porté sur la biosorption pour l'élimination d'un colorant synthétique très utilisé en industrie textile qui est : le rouge bezacryl.

La première partie porte sur une synthèse bibliographique rassemblant des généralités sur la pollution des eaux, sur les colorants, sur les théories de l'adsorption et enfin sur la biosorption .

Après avoir présenté la caractérisation des biomasses utilisées, nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres notamment la masse de l'adsorbant, le temps de contact, ainsi que le pH du milieu sur la capacité d'adsorption de la biomasse.

Les résultats obtenus vont nous permettre d'une part l'applicabilité des modèles d'adsorption de Langmuir et de Freundlich, et d'autre part d'évaluer les coefficients de transfert de matière pour décrire le processus d'adsorption.

# Chapitre 1



## **POLLUTION DES EAUX ET INDUSTRIE TEXTILE**

## 1.1. La pollution des eaux

### 1.1.1. Introduction

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation gênante ou nuisible pour les usages humains et (ou) perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Elle se manifeste principalement dans les eaux de surface par :

✚ Une diminution de la teneur en oxygène dissous :

Des substances tel que les sous-produits issus de l'industrie laitière, le sang rejeté par l'industrie de la viande, ou les déchets contenus dans les eaux usées domestiques en sont souvent responsables, ce qui a pour conséquence un bouleversement de la vie aquatique.

✚ La présence de produits toxiques :

Rejetées sous différentes formes, ces substances provoquent des effets qui peuvent être de deux formes : effet immédiat ou à court terme conduisant à un effet toxique brutal et donc à la mort rapide de différents organismes et effet différé ou à long terme, par accumulation au cours du temps, des substances chez certains organismes. La plupart des produits toxiques proviennent de l'industrie chimique, de l'industrie des métaux, de l'activité agricole et des décharges de déchets domestiques ou industriels [1].

✚ Une prolifération d'algues :

Bien que la présence d'algues dans les milieux aquatiques soit bénéfique pour la production d'oxygène dissous, celles-ci peuvent proliférer de manière importante et devenir extrêmement gênantes en démarrant le processus d'eutrophisation [2]. Les algues se nourrissent de matières minérales c'est-à-dire phosphore sous forme de phosphate et d'azote (ammonium, nitrates et azote gazeux), carbone (gaz carbonique) et d'autres éléments minéraux. La présence excessive de ces éléments est essentiellement liée aux activités humaines, à l'agriculture et à l'industrie [3].

✚ Une modification physique du milieu récepteur :

Cette perturbation peut se manifester par : une augmentation de la turbidité de l'eau, modification de la salinité, augmentation de la température.

✚ La présence de bactéries ou virus dangereux :

Les foyers domestiques, les hôpitaux, les élevages et certaines industries agro-alimentaires rejettent des germes pouvant nuire gravement à la santé humaine.



### 1.1.2. Classification de la pollution

La classification peut reposer sur différents critères : l'origine, la nature des polluants, la nature des nuisances créées (répercussions sur la santé publique, sur l'équilibre écologique en rivière ou en lac...), ou encore d'autres critères.

#### 1.1.2.1. Classification selon le type de polluant

- **Pollution physique**

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution nucléaire (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires).

- **Pollution chimique**

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables.

- **Pollution biologique**

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons...etc).

#### 1.1.2.2. Classification selon l'origine de la pollution

- **La pollution naturelle**

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds [4]. Des irrptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures...etc peuvent aussi être à l'origine des pollutions.

- **Pollution urbaine**

Les agglomérations produisent une part importante de la pollution de l'eau, générée par les habitations et les activités qui s'y trouvent [5]. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industriels rejetés par les entreprises en quantités variables selon l'importance de l'agglomération et son activité [6].

## Pollution des eaux et industrie textile

---

Le « tout –à- l'égout » est une expression significative ; elle exprime cette diversité. On trouve les excréments, les restes d'aliments, les déversements d'abattoirs, les déversements hospitaliers, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques [6].

- **Pollution agricole**

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épandus dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou pas de cours d'eau [7]. Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé. La concentration des élevages entraîne un excédent de déjections animales qui finissent par enrichir les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés, encourageant ainsi une source de pollution bactériologique. L'utilisation massive des engrais chimiques (nitrates et phosphates) altèrent aussi la qualité des nappes souterraines vers lesquelles ils sont entraînés.

- **Pollution industrielle**

L'eau réunit un ensemble exceptionnel de propriétés physiques et chimiques : elle peut devenir solvant, fluide thermique ou tout simplement liquide facile à manipuler. C'est ce qui explique pourquoi l'eau est impliquée dans la plupart des fabrications industrielles.

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante, celle-ci devenant de plus en plus massive, variée et insidieuse. En effet, souvent, Les effluents résultant d'activités industrielles diverses sont déversés sans traitement appropriés entraînent des changements indésirables dans le milieu récepteur et des pollutions très néfastes.

### 1.1.3. Polluants présents dans l'eau

On distingue plusieurs catégories de polluants dans l'eau tels que :

- **Les matières organiques :** Bon nombre de rejets industriels, en particulier, ceux issus de l'industrie agroalimentaire, renferment des matières organiques non toxiques par elles-mêmes, mais dont la dégradation par voie bactérienne consommera l'oxygène dissout dans le cours d'eau en entraînant la mort des poissons par asphyxie et le développement (par le dépôt des matières organiques au fond des rivières) de fermentations anaérobies (putréfaction) génératrices de nuisances olfactives [8].
- **Les déchets solides divers :** Ce sont des objets divers d'origines variées, qui posent des problèmes d'esthétique (rejet sur les rives et les plages) et de gêne (avarie à des engins de pêche) et peuvent, en se déposant sur les fonds, causer préjudice à la faune et à la flore aquatique [9].

## Pollution des eaux et industrie textile

---

- **Les détergents synthétiques** : Ils comprennent un groupe de produits qui sont à la fois émulsionnants et moussants. Ils ont plusieurs inconvénients tels que la formation de mousse sur les rivières qui apparaît à partir de 0,3 à 1 mg/L. Leur dégradation par les bactéries peut aboutir à des molécules non moussantes mais non biodégradables qui peuvent s'accumuler dans les organismes. De même, le goût de savon peut apparaître à des doses très faibles (quelques µg/L) [10].
- **Les matières en suspension** : Elles désignent toutes les matières minérales ou organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau. Les matières en suspension confèrent à l'eau un aspect trouble au fur et à mesure que les sédiments se déposent au fond ; elles diminuent la luminosité dans l'eau, donc freinent la photosynthèse. Les espèces végétales se développent plus difficilement, l'oxygène qu'elles produisent diminue dans le milieu, et les espèces animales en souffrent [11].
- **Les sels minéraux** : Ils nuisent à la potabilité des eaux superficielles et aux usages industriels si leur concentration est importante [8].
- **Les acides et les alcalins** : Déchargés par l'industrie chimique et d'autres installations industrielles, ils sont indésirables non seulement pour les activités récréatives (nage, pêche, navigation), mais aussi pour la vie aquatique. Il est généralement admis que pour la survie des poissons, le pH doit se situer dans une fourchette comprise entre 4,5 et 9,5. En théorie, le pH devrait être neutre pour que l'eau soit considérée comme pure. Le fonctionnement d'une station d'épuration est également perturbé par la présence de ces polluants [9].
- **Les matières colorantes** : Leur déversement dans le milieu aquatique même à de très faibles concentrations, a un grand impact. Elles modifient la transparence et l'éclairement du milieu. L'action chlorophyllienne s'en trouve ralentie, la production d'oxygène en est diminuée et il y a tendance à l'installation des conditions anaérobies [9] et d'eutrophisation.
- **La pollution thermique** : Elle est due aux rejets des eaux utilisées pour le refroidissement d'installations industrielles diverses. Cet échauffement engendre de nombreux inconvénients tels qu'appauvrissement des eaux en oxygène, l'action stimulante sur la vitesse de multiplication d'algues, croissance de l'activité stimulante sur la vitesse de multiplication d'algues, croissance de l'activité bactérienne...etc. [11].
- **La pollution radioactive** : C'est celle occasionnée par une éventuelle radioactivité artificielle des rejets qui trouve sa source dans l'utilisation de l'énergie nucléaire sous toutes ses formes (installations et centrales nucléaires, exploitation de mines d'uranium, traitement des déchets radioactifs...) [8].

## 1.2. La pollution Industrielle

### 1.2.1. 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 :

- commodités du transport des matières premières et produits finis et aussi de rejet des sous-produits ou des déchets générés au cours des procédés de fabrication ;
- possibilités de faire accomplir à l'eau des tâches industrielles multiples et variées.

### 1.2.2. Différents types de rejets industriels

Dans toute activité industrielle, l'eau entre en contact avec des gaz, solides et liquides, qu'elle dissout ou entraîne. 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 l'autre ; il en est de même de leur impact sur le milieu naturel. Nous pouvons classer ces eaux résiduaires en fonction de leur utilisation dans l'usine en différentes catégories :

- **Eaux des circuits de refroidissement**

Ces eaux ne sont généralement non polluées car elles ne sont pas directement en contact avec les produits fabriqués, cependant le problème se pose au niveau des rejets des purges des circuits d'eau de réfrigération, souvent très minéralisées et pouvant contenir une quantité plus ou moins grande de produits chimiques ayant servi à leur traitement ;

- **Eaux de lavage des sols et machines**

La qualité et le débit des eaux de lavage sont très variables. Ces eaux sont chargées de produits divers : matières premières ou liqueurs de fabrication, hydrocarbures et huiles de machines, produits détergents, bactéricides ou bactériostatiques utilisés en désinfection. La production et le degré de pollution de ces effluents résiduaires sont souvent importants à la fin de la période de travail et au cours des nettoyages de fin de semaine et des périodes de congés.

- **Eaux de fabrication**

La nature de ces eaux est très variable d'une industrie à l'autre ; la plupart des procédés industriels conduisent à des rejets polluants qui proviennent du contact de l'eau avec des solides, des liquides ou des gaz. C'est dans l'industrie alimentaire, l'industrie chimique, celle des pâtes et papiers, ainsi que dans certaines branches de l'industrie textile qu'on trouve l'essentiel de la pollution organique dissoute, qui peut avoir un caractère plus ou moins biodégradable et un degré de pollution plus ou moins important. En outre, certaines eaux de fabrication contiennent des produits toxiques dont la présence peut masquer la valeur réelle de la pollution biodégradable ;

## Pollution des eaux et industrie textile

- **Rejets des services généraux**

Ce sont essentiellement les eaux usées domestiques de l'usine qui présentent des caractéristiques particulières et sont biodégradables. La présence de chasses automatiques peut entraîner une dilution assez forte ; par contre, il faut noter des pointes très accentuées, dues aux rejets des cuisines et cantines, généralement très chargés en graisses et débris très hétérogènes, produits au moment des repas. Il faut prendre en compte, également, dans les différents effluents de services généraux :

- les eaux de chaufferie (purge de chaudière) ;
- les boues du traitement des eaux d'appoint et les purges d'eaux de réfrigération [8].

Le tableau 1-1 met en évidence quelques grandes branches industrielles ainsi que l'origine et les caractéristiques des principaux rejets qui leur sont associés [12].

**Tableau 1- 1 : Classification des effluents industriels par grandes branches industrielles avec mise en évidence de l'origine et des caractéristiques principales des rejets [12].**

| <i>Branches industrielles, fabrications</i>                           | <i>Origine des principaux effluents polluants</i>  | <i>Caractéristiques principales des rejets</i>   |
|---|--|--|
| <b>Industries agricoles et alimentaires</b>                           |  |  |
| <b>Conserves de légumes et fruits, industrie de la pomme de terre</b> | Nettoyage, pressage, blanchissage et étuvage de fruits et légumes  | Teneur élevée en MES, matières organiques dissoutes, pH parfois alcalin,                               |
| <b>Conserves de viande et salaisons</b>                               | Parc, abattoirs, traitement du cinquième quartier, condensats, graisses et eaux de lavage                  | Forte concentration en matières organiques dissoutes et en suspension (sang, protéines) graisses, NaCl |
| <b>Aliments pour le bétail</b>  | Rejets de centrifugation, de presse, rejets d'évaporation et résidus d'eaux de lavage                      | Pollution organique très élevée, biodégradable, odeurs, solvants.                                      |
| <b>Laiteries</b>  | Dilutions de lait entier, de lait écrémé, de babeurre, de sérum  | Forte concentration en matières organiques dissoutes principalement protéines, lactose, graisses       |
| <b>Sucreries</b>  | Lavage et transport des betteraves, diffusion, transport d'écumes, condensats d'évaporation, régénérations | Forte concentration en matières organiques dissoutes et en suspension (sucres et protéines)            |
| <b>Brasseries et distilleries</b>                                     | Trempage et pressage du grain, résidus de distillation d'alcools, condensats d'évaporation                 | Teneur élevée en matières organiques dissoutes contenant du sucre et de l'amidon fermenté              |
| <b>Levureries</b>   | Résidus de filtration de levures   | Teneur élevée en matières sèches (surtout organiques), acidité forte                                   |
| <b>Huileries, margarineries</b>                                       | Extraction et raffinage  | Matières grasses, acidité et salinité fortes, teneur élevée en matières organiques                     |
| <b>Aliments déshydratés et concentrés</b>                             | Lyophilisation, procédés divers, extraits, etc.  | Matières en suspension et coloration élevées, matières grasses et huiles diverses                      |
| <b>Boissons non alcoolisées</b>                                       | <b>Lavage de bouteilles, nettoyage du plancher et du matériel, rejet des bacs de stockage de sirop</b>     | Alcalinité élevée, teneur en matières en suspension, détergents, DBO                                   |

## Pollution des eaux et industrie textile

| <i>Industries chimiques et de synthèse</i>                         |  |   |
|--|--|---|
| <b>Produits phosphatés, acide phosphorique, engrais phosphatés</b> | Lavage, dégrillage et flottation du minerai, superphosphates   | Argiles, limons et huiles, faible pH, teneur élevée en matières en suspension et produits siliceux et fluorés                                   |
| <b>Caoutchouc et polymères de synthèse</b>                         | Lavage du latex, caoutchouc coagulé, élimination des impuretés du caoutchouc brut et des produits de formulation | Teneur élevée en matière en suspension, pH variable, teneur élevée en chlorures et DCO  |
| <b>Insecticides et pesticides</b>                                  | Produits de lavage et de purification  | Teneur élevée en matières organiques, benzène, toxiques pour les bactéries et les poissons, acides  |
| <b>Raffinerie et pétrochimie</b>                                   | Eaux de procédé, dessalage, steamcracking, cracking catalytique, eaux des aires de manutention et de stockage    | Hydrocarbures aliphatiques et aromatiques plus ou moins émulsifiés, sulfures, matières en suspension, peu de DBO sauf eaux de procédé phénolées |
| <b>Explosifs</b>   | Lavage de trinitrotoluène (TNT) et de coton-poudre pour purification   | Couleur, acides, odeurs, teneur en acides organiques, en alcools et dérivés cellulose, forte DCO  |
| <b>Synthèses organiques diverses</b>                               | Composés chloroacétyléniques, alcools, aldéhydes, esters   | Alcalinité ou acidité élevée, forte teneur en matières organiques   |

| <i>Branches industrielles, fabrications</i>       | <i>Origine des principaux effluents polluants</i>  | <i>Caractéristiques principales des rejets</i>  |
|---|--|---|
| <b>Industries diverses</b>                        |  |   |
| <b>Industries du cuir, tanneries</b>              | Reverdissement, pelanage, trempage, délainage, picklage des peaux. Bains de tannage et de teinture   | Teneurs élevées en matières sèches totales, dureté, sels, sulfures, chrome, chaux précipitée et matières organiques     |
| <b>Industrie automobile</b>                       | Préparation surfaces métalliques, finition peinture  | Matières en suspension, huiles, hydrocarbures, produits organiques non biodégradables, métaux                           |
| <b>Industrie mécanique</b>                        | Usinage, rectification, polissage, ponçage   | Graisses, huiles, produits d'abrasion, huiles solubles, eaux neutres  |
| <b>Traitement de surfaces métalliques</b>         | Décapage, phosphatation, revêtements électrolytiques, anodisation, peinture, électroplacage  | Eaux acides ou alcalines, chromées, cyanurées, fluorées, chargées de produits d'attaque (Fe, Cu, Al), pigments, tensio- |
| <b>Verre et miroiterie</b>                        | Polissage et nettoyage du verre, bains d'argenture   | Couleur rouge, matières en suspension alcalines non décantables. Argent   |
| <b>Énergie nucléaire et matières radioactives</b> | Industrie du minerai, nettoyage de vêtements contaminés, rejets des laboratoires de recherche, fabrication du combustible, eaux de refroidissement | Éléments radioactifs qui peuvent être très acides et « chauds »   |
| <b>Électronique</b>                               | Traitement du verre. Élaboration des composants électroniques et des   | Acides, acide fluorhydrique, chlorure ferrique, matières en suspension, fer,  |
| <b>Sidérurgie</b>                                 | Lavage de gaz de hauts-fourneaux, eaux de granulation de laitier   | Eaux neutres chargées en cyanures et/ou en sulfures   |
| <b>Industrie du charbon</b>                       | <b>Nettoyage et triage du charbon, cokéfaction, carbochimie</b>  | Teneur élevée en matières en suspension (charbon), phénols, liqueurs ammoniacales, cyanures                             |

Parmi les grandes industries polluantes, nous pouvons aussi citer l'industrie textile qui occupe une place suffisamment importante pour être prise en compte

### 1.3. L'industrie textile

#### 1.3.1. Introduction

Le secteur textile fait partie des branches d'activités générant un flux industriel de pollution important. Les effluents issus de ce secteur peuvent être très colorés et difficiles à traiter. La coloration des eaux usées est de plus en plus perçue comme une nuisance importante. La plus grande part des effluents est représentée par l'ennoblissement qui englobe les prétraitements (désencollage, blanchissement), la teinture ou l'impression et les opérations qui confèrent aux fibres textiles des propriétés particulières. La plupart de ces traitements sont des grands consommateurs d'eau [13].

#### 1.3.2. Activités de l'industrie textile

L'industrie textile comprend essentiellement deux types d'activité : activité mécanique et activité d'ennoblissement.

##### 1.3.2.1. L'activité mécanique

Elle peut être définie comme suit :

- **La Préparation de la laine** : délainage, lavage, séchage, cardage, peignage, avant la filature [14].
- **La Filature** : on désigne sous le nom de filature, l'ensemble des opérations industrielles qui transforment la matière textile en fil [15].
- **Le Tissage** : c'est l'opération qui consiste à entrecroiser les fibres perpendiculairement les unes aux autres pour en former des tissus [15].

##### 1.3.2.2. La finition textile (ou ennoblissement)

- **Le désencollage** : est utilisé sur le tissu pour éliminer les composés appliqués aux fils pour faciliter le tissage, il s'effectue soit par l'effet de diastase (enzyme) soit par oxydation, ou encore par des solutions aqueuses basiques chaudes pour les produits d'encollage dits solubles à l'eau ;
- **Le désensimage** : a pour but d'éliminer les produits d'ensimage déposés sur la fibre pour réduire les coefficients de frottement pendant le travail de la filature ;
- **Le débouillissage** : (ou dégraissage atmosphérique) a pour but l'extraction d'impuretés présentes dans la fibre brute [14];

## Pollution des eaux et industrie textile

---

- **Le blanchissement** : c'est une opération ou un ensemble d'opérations industrielles qui ont pour but de décolorer les fibres textiles car la matière colorée ne peut être complètement éliminée par lavage et le débouillissage ;
- **La Teinture** : elle est destinée à donner à une fibre, un fil ou un tissu dans toute sa longueur et dans toute son épaisseur, une teinte uniforme, différente de sa teinte habituelle. Elle s'obtient en fixant un colorant sur la fibre d'une manière durable ;
- **Le mercerisage** : est effectué pour améliorer la résistance à la traction, la stabilité dimensionnelle et la brillance du coton. Par ailleurs, il améliore aussi la montée du colorant (une réduction de 30 à 50% de la consommation de colorant peut être atteinte grâce à un meilleur épuisement des bains de teinture) [14] ;
- **L'impression** : a pour but d'obtenir des dessins blancs ou colorés à la surface des tissus [15] ;
- **Le finissage** : permet d'améliorer la qualité des tissus. Il varie selon l'usage auquel ils sont destinés. Il est effectué mécaniquement ou chimiquement. Le traitement chimique a pour but la déshydratation, l'imperméabilisation ou l'hydrofugation. La déshydratation, qui est réalisée à l'aide de pentoxyde de phosphore, diminue la teneur en eau des fibres. L'imperméabilisation, qui est réalisée par imprégnation de solution à base d'huiles et de résines synthétiques, s'oppose à la pénétration de l'eau et de l'air dans le textile. L'hydrofugation permet l'obtention d'un tissu s'opposant à la pénétration de l'eau tout en conservant sa souplesse et sa perméabilité à l'air [14].

### 1.3.3. Les effluents des industries textiles

Les diverses activités de l'industrie textile sont fortement consommatrices en énergie et en eau mais également très polluantes. Dans le tableau 1-2 sont rassemblées les différentes étapes ainsi que les rejets associés [14].



## Pollution des eaux et industrie textile

**Tableau 1- 2 : Présentation des différentes activités d'une entreprise textile et les effluents associés.**

| <b>Activités</b>  | <b>Rejets associés</b>  |
|---|---|
| <b>Préparation de la laine</b>  | <i>Rejets liquides fortement chargés en matières en suspension et matières organiques</i>   |
| <b>Filature</b>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Aucun rejet liquide (exception pour la filature du lin dite mouillée qui permet d'obtenir des fils fins: rejets équivalents à ceux provenant de la préparation de la laine)</i></li> <li>• <i>Rejets gazeux constitués essentiellement de poussières</i></li> </ul> |
| <b>Tissage/Tricotage</b>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Présence de poussières</i></li> <li>• <i>Présence d'agents d'encollage</i><br/><i>Mais faible consommation en eau, activité considérée comme peu polluante</i></li> </ul>   |
| <b>Ennoblement:</b>   |   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Prétraitement (désencollage, désensimage, débouillissage, mercerisage)</b></li> </ul> | <p><i>Rejets contenant des huiles, des cires, de la soude, des détergents et des produits auxiliaires.</i><br/><i>Les prétraitements représentent 50% de la pollution organique liée à l'ennoblissement.</i><br/><i>7% du volume des effluents liés à l'ennoblissement.</i></p>                                 |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Le blanchissement</b></li> </ul>  | <p><i>Eaux de blanchiment (présence d'organochlorés)</i><br/><i>69% du volume des effluents liés à l'ennoblissement</i></p>   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>La teinture</b></li> </ul>  | <p><i>Essentiellement constitués d'eau, de colorants non fixés (colorants utilisés souvent insolubles dans l'eau).</i><br/><i>12% du volume des effluents liés à l'ennoblissement</i></p>   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Impression</b></li> </ul>   | <p><i>Eaux d'impression: colorants (même type qu'en teinture mais en concentrations plus importantes), liants, adjuvants (fixation des colorants), épaississant (pour éviter le coulage de la couleur)</i><br/><i>10% du volume des effluents liés à l'ennoblissement</i></p>                                   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Le finissage</b></li> </ul>   | <p><i>Eaux de vidange et nettoyage des machines (produits chimiques).</i><br/><i>2% du volume des effluents liés à l'ennoblissement</i><br/><i>Rejets gazeux</i></p>  |

# Chapitre 2



## **GENERALITES SUR LES COLORANTS**

### 2.1. Historique des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau, des vêtements, etc.

Les premiers colorants employés par l'Homme semblent avoir été d'origine minérale (terres colorées). Quand celui-ci a maîtrisé la technique du tissage, il s'est servi de teintures d'origine végétale ou animale. Jusqu'à la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo [16].

Les colorants de synthèse ont progressivement supplanté les colorants naturels. Les recherches, menées depuis le milieu du XIX<sup>e</sup> siècle, ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants, où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels. Cette recherche a joué également un rôle important dans l'essor de la chimie organique et dans la compréhension de la nature des molécules.

La mauvéine, le premier colorant de synthèse, a été découverte par hasard par William Henry Perkin en 1856. Elle a été obtenue à partir de l'aniline (tirée du goudron de houille) par action de l'acide sulfurique en présence de bicarbonate de potassium et a permis de teindre la soie en violet. Les premiers colorants dits « azoïques » furent découverts en Grande-Bretagne en 1860. Ils évincèrent rapidement les colorants à base d'aniline, dont la résistance à la lumière était faible. Mais c'est à l'industrie allemande que revient la contribution la plus importante à l'essor de l'industrie des colorants [17].

### 2.2. Généralités sur les colorants

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable et il possède des groupements qui lui confèrent la couleur [18].

Le colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes.

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [19].

## Généralités sur les colorants

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 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 certains groupes d'atomes appelés chromophores, la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le tableau suivant). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur dû au chromophore : ce sont les groupes auxochromes [20].

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, pérylène, etc.) [21].

**Tableau 2- 1 : Groupe chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.**

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

### 2.3. Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats :

#### 2.3.1. Classification technologique ou (appellation usuelle)

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée.

Cette classification comprend trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application ;

- La couleur;
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "colour index" [22].

### 2.3.2. Classification technique

On peut classer les colorants en deux catégories suivant leur synthèse :

- Colorants naturels ;
- Colorants synthétiques.

#### ➤ Les colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre.

Actuellement, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires très strictes [16].

#### ➤ Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [23].

Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [24].

La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques parce que, d'une part ce ne sont généralement pas des produits purs et que, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la composition exacte. Cela a conduit, sous une inspiration poétique, à baptiser les premiers colorants de noms de plantes (mauvéine, fushine, garance, etc.) puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Par la suite, ils furent désignés selon la constitution chimique du composé de base (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphthalène, etc.). Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = red ; Y = yellow ou G= green ; B = blue ; 2B = more blue, etc.) ou une qualité (L =résistant à la lumière) [10].

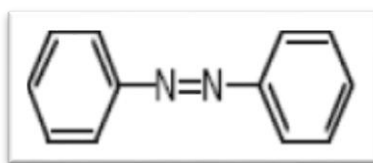
### 2.3.3. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore (Tableau 2- 1).

- **Les Colorants azoïques**

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques.

Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [26] [27].

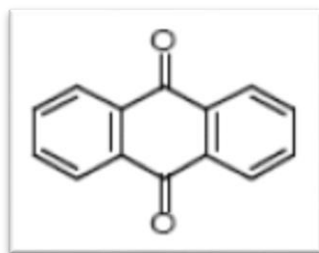


**Figure 2- 1 : Exemple de colorant azoïque.**

On estime que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents [12]. Ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [19].

- **Les colorants anthraquinoniques**

La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ( $>C=O$ ) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène [28].

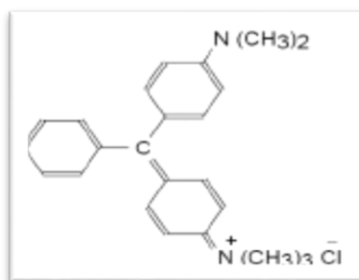


**Figure 2- 2 : La molécule anthraquinone.**

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Ils sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques [16].

- **Les colorants du triphénylméthane**

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane qui possède trois cycles phényle liés à un carbone central.

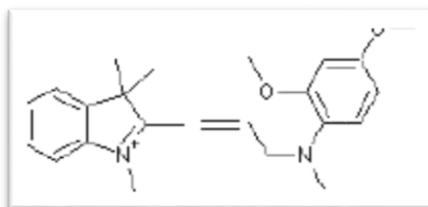


**Figure 2- 3 : La molécule triphénylméthane.**

Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie, le coton et le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques [16].

- **Les colorants polyméthiniques**

Un exemple important de colorant polyméthinique pour lequel le groupe chromophore est (-CH=) ou (-CR=) est le jaune 11 dont la formule est la suivante [16] :



**Figure 2- 4 : Jaune 11**

Ils possèdent une faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques.

- **Colorants indigoïdes**

Un colorant indigoïde a une résistance remarquable aux traitements de lavage et une solidité à la lumière très moyenne. Ce dernier est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine [29].

Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, qui a la structure suivante :

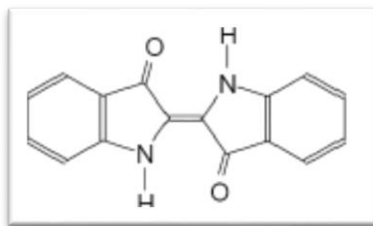


Figure 2- 5 : Structure de l'indigo.

- **Les colorants xanthènes**

Ce sont des composés dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines [30].

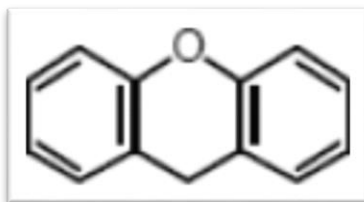


Figure 2- 6 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.

- **Phtalocyanines**

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Ils sont très stables et les applications les plus importantes concernent le domaine des pigments [28].

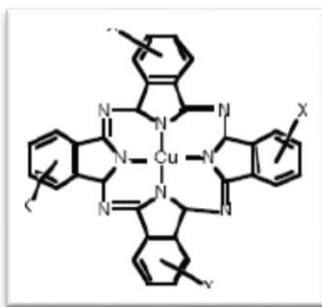


Figure 2- 7 : Structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre.

- **Les colorants nitrés et nitrosés**

C'est une classe de colorants ancienne et limitée en nombre. Leur prix est très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [16].



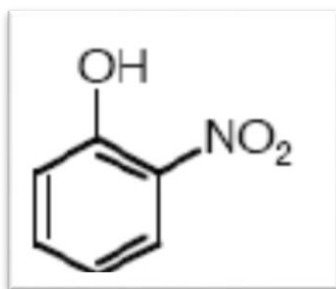


Figure 2- 8 : Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.

- **Colorants au soufre**

Ce sont des colorants de haut poids moléculaire, ils ont une bonne résistance à la lumière ainsi qu'à l'eau ; par contre, ces colorants ne sont pas résistants au chlore [28].

- **Les colorants d'alambic**

Ces colorants donnent une couleur bleue (bleu-ciel intense), stable à la lumière et à différentes actions chimiques et thermiques. Ayant des groupements carbonyles, ils sont insolubles dans l'eau [31].

### 2.3.4. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation.

- **Colorants réactifs**

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement. Contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanine [32].

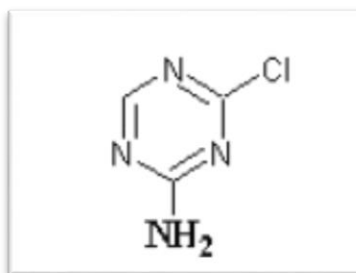


Figure 2- 9 : Monochlorotriazine.

- **Colorants directs**

Ce sont des colorants à caractères anioniques ( $R-SO_3Na$ ) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles [33].

- **Colorants dispersés**

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse. Pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupement acides ou basique et ils sont essentiellement adsorbés sur la fibre polyamide.

Ils sont importants pour la teinture de l'acétate de cellulose et des fibres synthétiques et ne renferment pas de groupement solubilisant ( $-SO_3Na$ ) [34].

- **Les colorants acides ou anioniques**

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) [16].

- **Les colorants basiques ou cationiques**

Ces colorants sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres [16].

- **Les colorants à mordants**

Ce sont des colorants qui contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [16].

- **Colorants de cuve**

Ce sont des colorants insolubles dans l'eau, sauf sous action d'un réducteur (dithionite de sodium). Ils appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [32].

### 2.4. Utilisation des colorants

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

- Pigments (industrie des matières plastiques) ;
- Encre, papier (imprimerie) ;
- Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ;
- Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment) ;
- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique)
- Carburants et huiles (industrie automobile et...) ;
- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc [34].

# Chapitre 3



## **GENERALITES SUR L'ADSORPTION**

### 3.1. Introduction

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 [35].

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 hyperdiluées.

Dans ce chapitre nous aborderont les aspects théoriques du phénomène d'adsorption.

### 3.2. Définition de l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour désigner une absorption qui ne se fait qu'en surface du solide, sans pénétration. L'adsorption phénomène de surface, se distingue donc de l'absorption, phénomène de profondeur.

L'adsorption, parfois appelée sorption, est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (liquide/solide) ou (gaz/solide) on parlera donc de couple (adsorbat/ adsorbant). Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [38]. Il résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

### 3.3. Origine et type du phénomène d'adsorption

#### 3.3.1. Origine

Le phénomène d'adsorption se manifeste lorsqu'on met en contact un fluide et un solide avec une différence de composition entre la phase adsorbée au voisinage immédiat du solide et la phase fluide [36].

Ce phénomène résulte des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, qui mettent en jeu des forces de natures différentes, de type physiques et/ ou chimiques.

### 3.3.2. Type d'adsorption

Les forces mises en jeu et la nature des liens qui unissent les molécules adsorbées au solide varient dans une grande proportion selon les systèmes. Il est cependant possible de séparer ces adsorptions en deux types.

#### 3.3.2.1. Adsorption Physique (physisorption)

Dans ce cas, les interactions entre les molécules de l'adsorbat et de l'adsorbant sont essentiellement de type de Van Der Waals. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) sans modification de la structure moléculaire avec des chaleurs d'adsorption souvent faibles.

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- La diminution de la capacité de l'adsorption avec l'élévation de la température
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.
- Une énergie d'interaction est faible, il n'y a pas de formation de liaison chimique [37].

#### 3.3.2.2. Adsorption chimique (chimisorption)

C'est une adsorption du type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons ; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieures à l'adsorption physique ;
- La non-réversibilité ;
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats (propriété utilisée par la catalyse hétérogène) [38].

Le tableau 3-1 regroupe les principales caractéristiques différenciant la physisorption et la chimisorption.

## Généralités sur l'adsorption

Tableau 3- 1 : Principales différences entre la physisorption et la chimisorption [39].

| Propriétés                      | Physisorption  | Chimisorption  |
|---------------------------------|--|--|
| Température de processus        | Relativement basse   | Plus élevée  |
| Quantité adsorbé                | Possibilité de superposition de plusieurs couches d'adsorption | Déterminée par le nombre de sites de la surface, une monocouche au maximum |
| Liaison entre liquide et solide | Physique, De type Van Der Waals                                | Chimique, type covalent plus caractère ionique                             |
| Cinétique                       | Très rapide  | Très lente   |
| Energie                         | Faible   | Plus élevé   |
| Désorption                      | Facile   | Difficile  |

### 3.4. Mode de mise en œuvre de l'adsorption

#### 3.4.1. Adsorption en batch

Le simple contact d'un fluide avec un adsorbant dans une cuve agitée provoque une diminution de la concentration du composé adsorbé.

Ce type d'adsorption est appliqué dans le but d'effectuer une étude du phénomène d'adsorption avec un parfait contrôle des différents paramètres expérimentaux [36].

#### 3.4.2. Adsorption dynamique

Dans ce type d'adsorption, l'adsorbant percole en continu à travers un lit d'adsorbant, contenu soit dans un filtre industriel, soit dans des mini colonnes de laboratoire.

En conditions dynamiques, l'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbant dépend non seulement de tous les paramètres en adsorption, mais aussi d'autres facteurs tels que la vitesse de percolation et les cinétiques de diffusion et d'adsorption désorption. On est alors amené dans ce type d'adsorption à établir obligatoirement une courbe de saturation pour pouvoir dimensionner les colonnes d'adsorption et ceci en faisant des prélèvements de l'échantillon à différents niveaux tout le long de la colonne [36].

### 3.5. Les adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de  $100\text{m}^2/\text{g}$ , atteignant même quelques milliers de  $\text{m}^2/\text{g}$ . Ces adsorbants sont nécessairement **microporeux** avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC) [35].

### 3.5.1. Quelques types d'adsorbants

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants

#### 3.5.1.1. Charbons actifs

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, margine, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés. Les charbons actifs sont composés de microcristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. Ils sont fréquemment utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la décoloration de sucres, la purification d'eau, l'élimination d'odeur [40].

#### 3.5.1.2. Zéolithes

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ . Les zéolithes se distinguent par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme, d'où le nom de tamis moléculaire [41]. Les zéolithes ont généralement des structures ioniques en raison de la présence d'aluminium car chaque atome d'aluminium introduit une charge négative qui doit être compensée par un cation échangeable. Les principaux cations sont des cations alcalins tels que le sodium ( $\text{Na}^+$ ), le potassium ( $\text{K}^+$ ), le calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), le lithium ( $\text{Li}^+$ ), etc. La nature des cations ainsi que leur positionnement dans les zéolithes ont une grande importance sur les propriétés d'adsorption. En règle générale, une zéolite riche en aluminium a une grande affinité pour l'eau et d'autres molécules polaires tandis qu'une zéolite pauvre en aluminium est plutôt hydrophobe et adsorbe les hydrocarbures [40]. Les ions contenus dans les zéolithes peuvent être substitués par d'autres types d'ions et cette modification peut changer les propriétés d'adsorption des zéolithes pour les rendre plus adéquates à des applications spécifiques.

#### 3.5.1.3. Gels de silice

Les gels de silice ( $\text{SiO}_{2n}$ ,  $n\text{H}_2\text{O}$ ) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (acide sulfurique ou chlorure d'hydrogène). Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé. La structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniforme comprise entre 2 et 20 nm. La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools. Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques, le traitement du gaz naturel [40].



## Généralités sur l'adsorption

### 3.5.1.4. Adsorbants à base de polymères

Les adsorbants à base de polymères organiques ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques, la purification des eaux ou la fabrication des médicaments. Les polymères de base sont des polystyrènes, des esters polyacryliques ou des résines phénoliques [40].

### 3.5.1.5. Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine. Comme les gels de silice, les alumines activées sont très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage [42].

Tableau 3- 2 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants [43].

| Adsorbant                      | Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) | Taille des pores (nm) | Porosité interne | Masse volumique apparente (kg.m <sup>-3</sup> ) |
|--------------------------------|---|-----------------------|------------------|---|
| Charbons actifs                | 400 à 2000  | 1,0 à 4,0             | 0,4 à 0,8        | 300 à 600                                       |
| Tamis moléculaires carbonés    | 300 à 600   | 0,3 à 0,8             | 0,35 à 0,5       | 500 à 700                                       |
| Zéolithes                      | 500 à 800   | 0,3 à 0,8             | 0,3 à 0,4        | 600 à 750                                       |
| Gels de silice                 | 600 à 800   | 2,0 à 5,0             | 0,4 à 0,5        | 700 à 800                                       |
| Alumines activées              | 200 à 400   | 1,0 à 6,0             | 0,3 à 0,6        | 800 à 950                                       |
| Adsorbants à base de polymères | 100 à 700   | 4,0 à 20              | 0,4 à 0,6        | 400 à 700                                       |

### 3.5.2. Les propriétés des adsorbants

#### 3.5.2.1. Structure poreuse

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide. Ce volume poreux, en cm<sup>3</sup>/g, est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte (Figure 3-1). Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

- Les micropores de diamètre inférieur à 2 nm ;
- Mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm ;
- Macropores de diamètre supérieur à 50 nm.

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne. Les mesopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. Les micropores

## Généralités sur l'adsorption

déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un adsorbant : ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption [44].

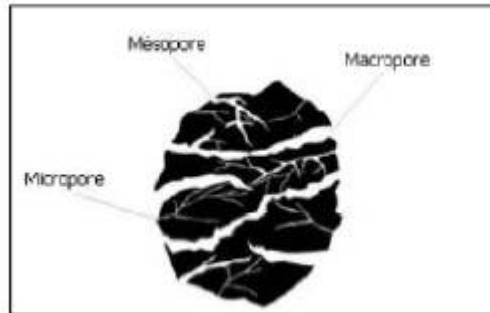


Figure 3- 1 : Représentation schématique des différents types de pores.

### 3.5.2.2. La surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique (en  $m^2/g$ ) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant. La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon [35].

## 3.6. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption est un phénomène mettant en jeu un transfert de masse d'une phase liquide ou gazeuse vers la surface du matériau adsorbant. Ceci se fait selon 3 étapes principales telles que représentées sur la figure 3- 2.

1. Diffusion externe : Elle correspond au transfert du soluté (molécule de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.
2. Diffusion interne : Les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.
3. Diffusion de surface : Elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

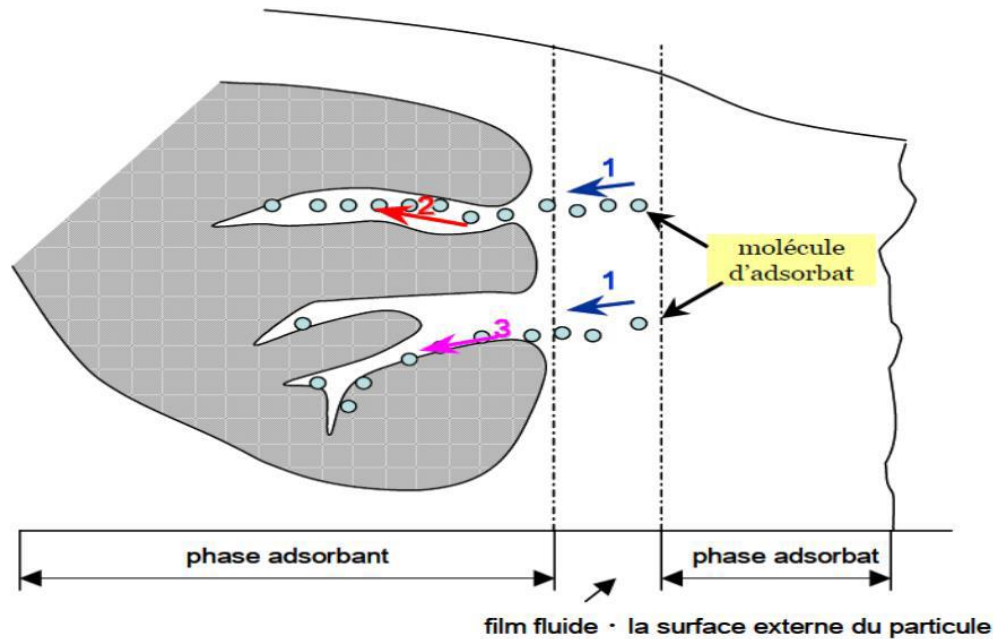


Figure 3- 2 : Mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un solide, 1-diffusion externe, 2-diffusion interne (dans les pores), 3- migration en surface.

### 3.7. Les facteurs influençant l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifestent une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont Concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant.

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support. Il s'agit des paramètres suivants :

#### 3.7.1. Nature de l'adsorbat

- **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 [45].
- **La solubilité** : l'adsorption décroît lorsque la solubilité augmente. Puisque souvent quand la solubilité décroît, l'hydrophobicité croît [47].

### 3.7.2. Caractéristiques de l'adsorbant

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

- **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 activité spécifique [48]. 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.

- **La surface spécifique**

La surface spécifique est une mesure essentielle de la 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.

- **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, l'adsorption de ce composé sera négative, 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 [49].

### 3.7.3. La nature du milieu

Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles [50].

### 3.7.4. Les facteurs physiques

- **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 [51]. L'adsorption physique étant exothermique, elle est par conséquent favorisée à basses températures.

- **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 [52].

### 3.8. La cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible. En effet la cinétique d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur les modes de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. À cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption, dont les principaux sont basés sur :

- ✓ La composition des milieux où la vitesse de sorption à un instant  $t$  est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant  $t$  et son état à l'équilibre ;
- ✓ La diffusion, la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire.

Parmi les modèles de cinétique d'adsorption les plus utilisés dans la littérature, nous pouvons citer :

#### 3.8.1. Le modèle du premier ordre

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

L'équation de la vitesse est donnée par :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (1.1)$$

Avec :

$q_t$ : Quantité adsorbée à l'instant  $t$  (mg/g) ;

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

$t$  : Temps de contact (min) ;

$k_1$ : Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation donne :

## Généralités sur l'adsorption

$$q_t = q_e (1 - \exp(-k_1 \cdot t)) \quad (1.2)$$

La forme linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (1.3)$$

### 3.8.2. Le modèle de pseudo-second ordre

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

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (1.4)$$

L'intégration de l'équation donne :

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad (1.5)$$

La forme linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t} + \frac{1}{q_e} \quad (1.6)$$

Avec :

$k_2$ : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre (g/mg.min).

$q_e$ : Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

## 3.9. Modèle de transfert de matière

### 3.9.1. Modèle de transfert de matière externe

Le premier modèle de transfert de matière externe proposé repose sur l'application de la loi de FICK, en considérant les hypothèses simplificatrices suivantes :

- La concentration de soluté à la surface de la particule est négligeable à  $t=0$  ;
- La concentration de la solution tend vers la concentration initiale  $C_0$  ;
- La diffusion intra particulaire est négligeable [52].

$$\frac{dC}{dt} = -\beta_L S (C - C_S) \quad (1.7)$$

Tel que :

$$S = \frac{6 m}{d_p \rho_{app}} \quad (1.8)$$

## Généralités sur l'adsorption

Avec :

$C$  : Concentration du soluté en solution en temps  $t$  (mg/L) ;

$C_s$  : Concentration du soluté à la surface de la particule (mg/L) ;

$\beta_L$  : Coefficient de transfert de matière externe (m/s) ;

$S$  : L'aire de surface externe par unité de volume de solution ( $m^{-1}$ ) ;

$m$  : Concentration en biomasse ( $kg/m^3$ ) ;

$d_p$  : Diamètre moyen du grain de la biomasse (m) ;

$\rho_{app}$  : Masse volumique apparente ( $kg/m^3$ ).

L'équation peut être simplifiée à :

$$\left[ \frac{d(C/C_0)}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = -\beta_L S \quad (1.9)$$

Le coefficient global de transfert de matière  $-\beta_L S$  est déterminé par la pente de la courbe d'équation suivante à  $t=0$ .

$$\frac{C}{C_0} = \beta_L S t \quad (1.10)$$

Pour déterminer le terme  $\beta_L S$  on trace la pente à  $t=0$  de la courbe  $\frac{C}{C_0} = f(t)$ .

### 3.9.2. Modèle de transfert de matière intraparticulaire

Les molécules du soluté sont probablement transportées dans les particules des adsorbants par un processus de diffusion intraparticulaire à cause de la porosité de la biomasse. Généralement trois étapes sont impliquées durant le processus d'adsorption par l'adsorbant poreux :

- Transfert de la molécule adsorbée du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant (diffusion externe) ;
- Pénétration de la molécule adsorbée à l'intérieur des pores de l'adsorbant (diffusion intraparticule, dans les pores) ;
- Adsorption de la molécule sur la surface interne de pore [53].

Pour comprendre le mécanisme d'adsorption du colorant on utilise deux modèles (WEBBER et MORRIS) et (URANO et TACHIKAWA) qui ont pour but d'examiner l'existence de la diffusion intraparticulaire.

## Généralités sur l'adsorption

---

### 3.9.2.1. Modèle de WEBER et MORRIS

WEBER et MORRIS ont établi un modèle pour décrire la diffusion intra particulaire et qui nous permet de déterminer le coefficient de vitesse de diffusion interne  $K_w$ . Pour calculer le coefficient de diffusion intra particulaire à partir de ce modèle il faut d'abord déterminer graphiquement le coefficient de diffusion global dans la particule solide, en traçant la courbe de l'équation ci-dessous :

$$q = K_w \cdot t^{1/2} \quad (1.11)$$

Avec :

$q$ : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à un instant  $t$  (mg/g) ;

$K_w$ : Coefficient de diffusion intraparticulaire (mg/g.s<sup>1/2</sup>).

$$K_w = \left[ \frac{12q_e}{d_p} \right] \left[ \frac{D_w}{\pi} \right] \quad (1.12)$$

$D_w$ : Coefficient de diffusion intraparticulaire (m<sup>2</sup>/s).

Si la courbe  $q = f(t)$  est linéaire et passe par l'origine. La diffusion intra particulaire sera l'étape déterminante de la vitesse d'adsorption. Dans ce modèle, la vitesse d'adsorption est considérée comme étant indépendante de la vitesse d'agitation et la diffusion externe négligeable par rapport à la vitesse globale d'adsorption [54].

### 3.9.2.2. Modèle d'URANO et TACHIKAWA

URANO et TACHIKAWA ont proposé un autre modèle pour le calcul du coefficient de diffusion intra particulaire pour un temps long, dans ce modèle la vitesse d'adsorption est considérée comme étant indépendante de la vitesse globale de sorption [3]. Ce modèle est décrit par l'équation ci-dessous :

$$\text{Log} \left[ 1 - \left( \frac{q}{q_e} \right)^2 \right] = - \frac{4\pi D_i}{2,3 d_p^2} t \quad (1.13)$$

Avec :

$q$  : Quantité du soluté adsorbé au temps  $t$  (mg/g) ;

$q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

$d_p$  : Diamètre de la particule d'adsorbant (m) ;

$D_i$  : Coefficient de diffusion intraparticulaire (m<sup>2</sup>/s).



### 3.10. Les isothermes d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est un processus non stationnaire qui s'arrête au moment où s'établit un équilibre thermodynamique entre adsorbat et adsorbant [38].

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportant pas de la même manière, Les phénomènes d'adsorption qui leur sont relatifs seront souvent abordés par leur comportement isotherme.

#### 3.10.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (Partition Constante). La figure 3.4 illustre la forme de chaque type d'isotherme [55].

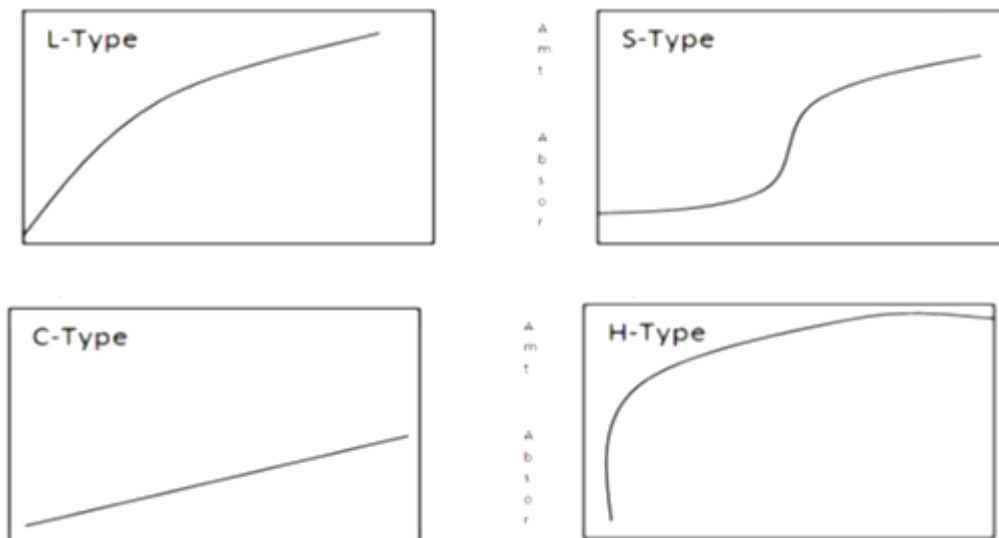


Figure 3- 3 : Les différents types des isothermes.

- **Les isothermes de classe S**

La courbe est sigmoïdale et présente un point d'inflexion, les isothermes de cette classe sont rencontrées lorsque les molécules du soluté se fixent au solide par l'intermédiaire d'un seul groupe fonctionnel. Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant est en compétition avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Les molécules dans ce cas sont tassées verticalement. L'isotherme de S traduit une affinité variable de l'adsorbant par rapport à la substance adsorbée [56].

- **Les isothermes de classe L**

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les

## Généralités sur l'adsorption

molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [57].

- **Les isothermes de classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [58].

- **Les isothermes de classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [58].

### 3.10.2. Description des isothermes d'adsorption

Brunauer a classé les isothermes d'adsorption en cinq types généraux mis en évidence dans la figure 3-5.

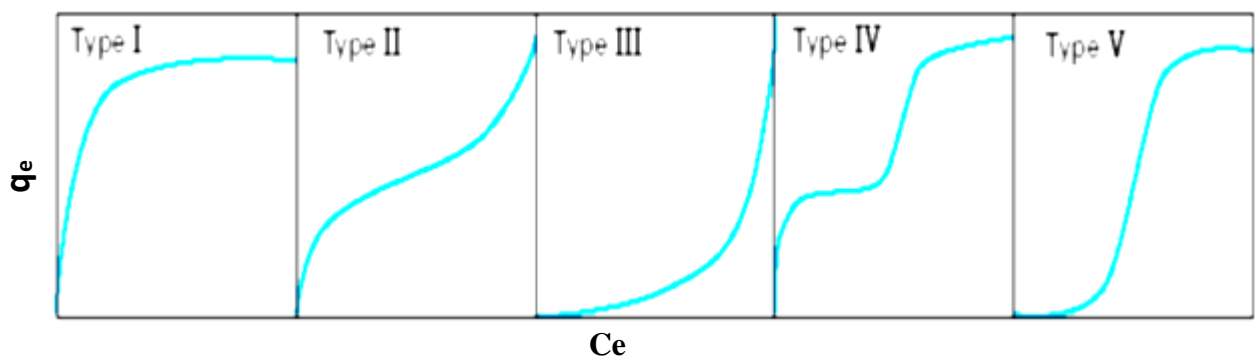


Figure 3- 4 : Classification des isothermes d'adsorption.

- **Isotherme de type I**

Ces isothermes sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression [59].

- **Isotherme de type II**

Ce type d'isotherme est le plus fréquemment rencontré, le milieu est non poreux ou macroporeux. Notons que le point d'inflexion de l'isotherme indique que la première couche est totalement saturée, et lorsque la pression relative du milieu augmente, le nombre de couches augmente.

- **Isotherme de type III**

Le milieu est du même type que pour les isothermes de type II mais les interactions milieu poreux sont faibles. Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant. Ce type d'isotherme est rarement rencontré [57].

- **Isotherme de type IV**

Les isothermes de ce type sont semblables à celles de type II mais la quantité adsorbée de fluide atteint une valeur finie, le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarités.

- **Isotherme de type V**

Dans ce type, il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie. Les interactions intermoléculaires sont importantes et les interactions adsorbant/adsorbant sont faibles.

### 3.10.3. Modèles d'isothermes d'adsorption

Afin de décrire les caractéristiques d'un système adsorbant/adsorbé, des modèles théoriques et empiriques ont été développés décrivant la relation entre la masse d'adsorbé fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu à température constante.

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

#### 3.10.3.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir, proposé en 1918, est l'un des modèles les plus utilisés dans la littérature pour les phénomènes d'adsorption en phase liquide. Il est applicable à l'adsorption mono-moléculaire du soluté à la surface de l'adsorbant à l'équilibre [60], Il repose sur les hypothèses suivantes :

- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins ;
- La réaction est instantanée et réversible ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées ;

## Généralités sur l'adsorption

- La chaleur d'adsorption est indépendante de la surface et donc indépendante du nombre de molécules déjà adsorbées ;
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule.

Pour une température donnée, la quantité adsorbée  $q_e$  est liée à la capacité maximale d'adsorption  $q_m$ , à la concentration à l'équilibre  $C_e$  du soluté et à la constante d'affinité  $K_L$  par l'équation :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.14)$$

Où :

$q_e$  : Quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g) ;

$q_m$  : Quantité maximum d'adsorbat fixée par gramme d'adsorbant (mg/g) ;

$K_L$  : Constante de Langmuir relative à l'énergie d'adsorption (L/mg) ;

$C_e$  : Concentration du soluté à l'équilibre (mg/L).

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité maximale d'adsorption  $q_m$ , on obtiendra l'équation :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.15)$$

### 3.10.3.2. Isotherme de Freundlich

Ce modèle proposé en 1926 est l'indicatif d'une surface hétérogène. Contrairement à l'isotherme de Langmuir où les sites sont énergétiquement équivalents, l'isotherme de Freundlich admet la coexistence de sites d'énergies différentes, la possibilité d'interactions entre les particules adsorbées et ne prévoit pas de limites supérieures à l'adsorption. Ce modèle est peu satisfaisant pour des concentrations élevées de solutés mais représente bien l'adsorption des solutions diluées. Il repose sur l'équation empirique suivante :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.16)$$

Où :

$q_e$  : Quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g) ;

$C_e$  : Concentration d'adsorption à l'équilibre (mg/L) ;

$K_F$  et  $n$  : les constantes de Freundlich caractéristiques d'un adsorbant donné pour un soluté donné.

## Généralités sur l'adsorption

---

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\mathbf{Ln}(q_e) = \mathbf{Ln}(K_F) + \frac{1}{n}\mathbf{Ln}(C_e) \quad \mathbf{(1.17)}$$

# Chapitre 4

---

## **LA BIOSORPTION**

## 4.1. Introduction

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques « biosorbant » ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses [61].

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. Le pouvoir de rétention est à peu près le même que la cellule soit vivante ou morte, c'est pourquoi on travaille généralement sur des biomasses mortes [36].

## 4.2. Définition de la biosorption

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 [62].

## 4.3. 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-organisme (bactéries, champignons, algues..) ont la propriété de concentrer les métaux par biosorption en faisant intervenir des processus qui dépendent 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 [36]. 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 [36].

## 4.4. Nature et types de biosorbants

### 4.4.1. Types de biosorbants

Étant donné que tous les matériaux biologiques ont une affinité pour les colorants et bien d'autres polluants, les types de biomasse potentiellement disponible pour la biosorption sont énormes, Le tableau 4-1 donne les types de biomasses utilisées pour la préparation des biosorbants.

## La biosorption

**Tableau 4- 1 : Types de biomasse utilisés pour la préparation des biosorbants [63].**

| Catégorie                      | Exemples   |
|--------------------------------|--|
| <b>Bactéries</b>               | Les bactéries Gram positif ( <i>Bacillus sp</i> , <i>Corynebacterium sp...</i> etc), Gram négatif ( <i>Escherichia sp.</i> , <i>Pseudomonas sp</i> etc.) et les cyanobactéries ( <i>Anabaena sp.</i> , <i>Synechocystis sp...</i> etc.)  |
| <b>Fonges</b>                  | Moules ( <i>Aspergillus sp</i> , <i>Rhizopus sp</i> , etc..) champignons ( <i>Agaricus sp.</i> , <i>Trichaptum sp.</i> , etc.) et levure ( <i>Saccharomyces sp.</i> , <i>Candida sp...</i> etc.)   |
| <b>Algues</b>                  | Micro-algues ( <i>Clorella sp.</i> , <i>Chlamydomonas sp...</i> etc.), macro-algues: algues vertes ( <i>Enteromorpha sp.</i> , <i>Codium sp...</i> etc.), algues brunes ( <i>Sargassum sp</i> , <i>Ecklonia sp...</i> etc.) et algues rouges ( <i>Geildium sp.</i> , <i>Porphyra sp...</i> etc.) |
| <b>Les déchets industriels</b> | Les déchets de fermentation, les déchets alimentaires / boissons, boues activées, boues anaérobies...etc.  |
| <b>Les déchets agricoles</b>   | Fruits / déchets végétaux, les pailles de riz, le son de blé, les coques de soja...etc.  |
| <b>Résidus naturels</b>        | Les résidus de plantes, les sciures, les écorces, les mauvaises herbes...etc.  |

### 4.4.2. Nature de la biomasse utilisée dans la biosorption

- **Biosorption par des cellules vivantes**

Dans les procédés qui utilisent des biomasses actives pour l'élimination des polluants, l'apport d'éléments nutritifs nécessaires à la croissance cellulaire, et la connaissance approfondie du métabolisme microbien, sont d'une importance cruciale. L'inconvénient d'utiliser des cellules vivantes, est que ces dernières sont plus ou moins sensibles à la toxicité des métaux ou des composés organiques, et cela limite leurs capacités. On peut réduire cette sensibilité de différentes façons, mais le mieux est d'utiliser des cellules mortes.

- **Biosorption par des cellules mortes**

Les biomasses mortes présentent l'avantage d'être insensibles à la toxicité des éléments polluants. Dans ce cas, la fixation est totalement passive. Les microorganismes peuvent être recyclés plusieurs fois sans être dégradés.

### 4.5. Les avantages de la biosorption

La biosorption offre plusieurs avantages, Nous pouvons citer :

- Une capacité d'adsorption même à faible concentration.
- Sélectivité remarquable.
- Une possibilité de régénération et de valorisation des ions adsorbés,



## La biosorption

- Une réutilisation du biosorbant plusieurs fois après sa régénération.
- La disponibilité de biosorbant à bon marché (ou gratuitement généralement récupérés à partir des déchets,).

### 4.6. Description des biomasses utilisées

#### 4.6.1. *Pleurotus mutilus*

##### 4.6.1.1. Origine et traitement

La *Pleurotus mutilus* est la biomasse utilisée pour notre recherche, récupérée au niveau de l'unité Antibiotique de Médéa relevant de l'entreprise SAIDAL, elle constitue le résultat des résidus de fermentation industrielle d'un antibiotique vétérinaire.

Les échantillons de cette biomasse subissent un traitement préalable avant utilisation, afin d'augmenter leurs capacités adsorbantes selon le schéma de préparation ci-dessous :

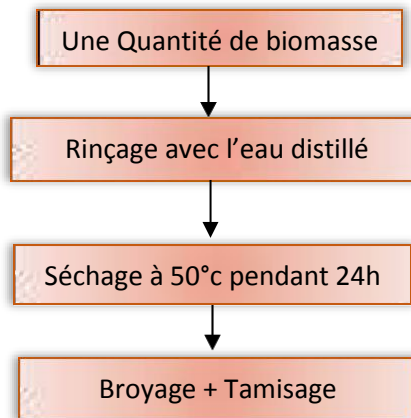


Figure 4- 1 : Schéma de préparation de la biomasse *Pleurotus mutilus*.

##### 4.6.1.2. Morphologie de la biomasse *pleurotus mutilus*

La morphologie de la biomasse *Pleurotus mutilus* peut être décrite comme suit :

- Chapeau 0,5-3cm de diamètre, plan convexe parfois à aspect pétaloïde ;
- Lamelles décurrentes, assez serrées, étroites, plus ou moins fourchues, mais assez épaisses ;
- Marge onduleuse plus ou moins incisée, lisse, blanc ou jaunâtre, très soyeux ;
- Stipe plus ou moins vertical 0,5-1,5 cm de longueur, 0,2-0,4 cm d'épaisseur, cylindrique, un peu épaissi à la base ;
- Chair blanche, mince et fragile, insipide et inodore [65].



**Figure 4- 2 : morphologie de la biomasse Pleurotus mutilus.**

### **4.6.1.3. Composition de la paroi cellulaire**

La cellule fongique est encapsulée par une matrice extracellulaire, la paroi cellulaire, qui la protège de la pression osmotique et du stress environnemental, elle détermine aussi la forme des cellules.

La paroi cellulaire a été décrite d'une part comme une couche rigide de glycoprotéines et des polysaccharides, et d'autre part en tant que structure dynamique suffisamment souple pour faire face à la croissance cellulaire.

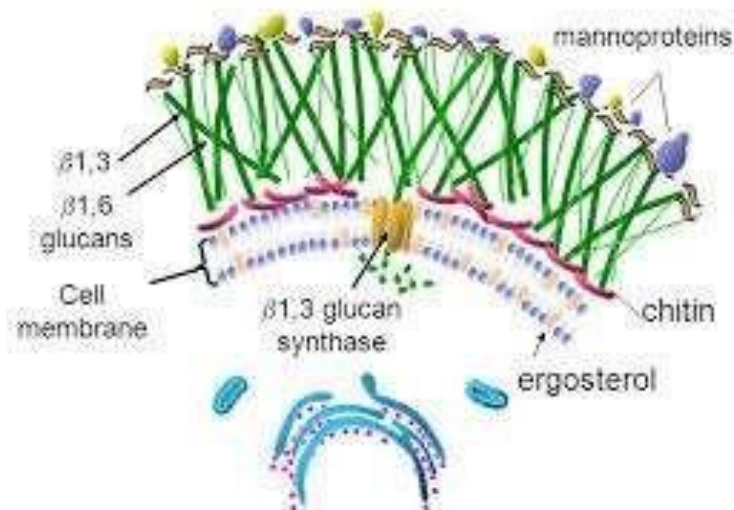
Un des facteurs importants affectant la capacité à piéger les métaux ou ions métalliques est la composition de la paroi cellulaire [66].

Les parois cellulaires de la plupart des champignons se composent de cinq composants principaux [66] : 1,3- $\beta$ -glucane, 1,6- $\beta$ -glucane, 1,3- $\alpha$ -glucane, la chitine et/ou le chitosane, et les glycoprotéines.

En effet, dans le monde des eucaryotes (champignons et levures), la paroi cellulaire est formée de polysaccharides arrangés en micro-fibrilles multilobées. Des études de l'ultrastructure révèlent deux phases ; une couche externe constituée de glucane, mannane ou galactane et une couche interne de micro-fibrilles. Les propriétés cristallines de cette couche sont données par un arrangement parallèle de chitine, et parfois de chaîne de cellulose [67].

## La biosorption

Comme indiqué par la figure suivante :



**Figure 4- 3 : Représentation schématique de la paroi cellulaire fongique.**

### 4.6.1.3.1. Structure de la chitine et le chitosane

- **Définition**

La chitine, un polymère polysaccharides de structure linéaire constitué d'unités de N-acétyl-D- glucosamine liés entre eux par des liaisons  $\beta$ -1,4, et le chitosane, un polymère polysaccharide composé de la distribution aléatoire de D-glucosamine liée en  $\beta$ -1,4, sont des copolymères linéaires, aléatoires.

Ils se différencient surtout par leur degré d'acétylation (DDA), qui rend compte de leur degré de solubilité. Leur structure est très proche de celle de la cellulose. Selon son environnement et sa structure, la chitine apparaît plutôt molle comme dans la chenille ou très dure dans les crustacés.

La chitine est un constituant essentiel de la paroi latérale qui entoure et protège les cellules fongiques vis-à-vis de l'environnement. Elle offre une certaine rigidité à la paroi fongique. Elle est présente dans de nombreux champignons à des concentrations allant jusqu'à 60% [68].

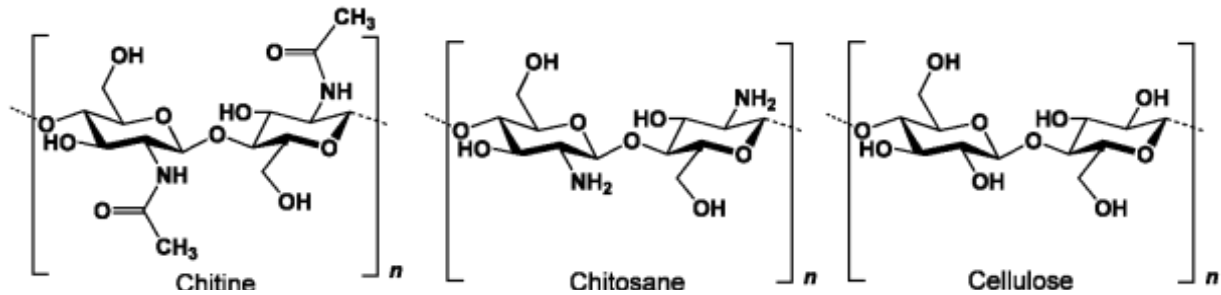


Figure 4- 4 : Structure chimique de la chitine, chitosane et cellulose.

- **Propriétés physico-chimiques et biologiques :**

La chitine et ses dérivés, principalement le chitosane, qui constitue la forme désacétylée de la chitine, ont attiré l'attention de plusieurs chercheurs et industriels depuis une trentaine d'année à cause de leurs propriétés physico-chimiques et biologiques [70].

En effet, elle est caractérisée par le degré de N-acétylation, le degré de substitution, le poids moléculaire et la solubilité [71]. En plus des propriétés biologiques telles que : la biocompatibilité, la biodégradabilité.

- a) **Le degré de N-acétylation (DA)**

La détermination du DA est essentielle pour étudier la structure chimique, les propriétés des copolymères et la relation structure chimique-propriétés [72]. Il est défini comme étant le nombre d'unités de glucopyranose (forme dans l'espace la plus courante et la plus stable, adoptée par la molécule de glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ) lorsqu'elle est en solution) de la chaîne de biopolymère ayant un groupement N-acétyle [73]. On parlera de chitine lorsque le degré d'acétylation est supérieur à 70% [74].

- b) **La solubilité**

Généralement, la chitine est soluble dans quelques solvants comme le chlorure d'hydrogène, l'acide sulfurique, l'acide acétique et l'acide phosphorique 78-97% [75]. Cependant, la solubilité dépend de la source de la chitine [76].

- c) **Le poids moléculaire**

Le poids moléculaire de la chitine est également un facteur important pour sa caractérisation [76]. La connaissance de tel paramètre est nécessaire pour les usages industriels [77]. Il varie entre 1,03 et 2,5 MDa (MégaDalton) [78].

En ce qui concerne les propriétés biologiques :

### a) La biocompatibilité

La chitine n'a aucun caractère antigénique et de ce fait elle est parfaitement compatible avec les tissus vivants. Elle peut être employée dans tous les domaines de la biologie [79].

### b) La biodégradabilité

La chitine est biodégradable, elle est hydrolysée par une série d'enzymes telles les chitinases [80], le lysozyme et les glucanases [75].

À cause de leur grande capacité d'adsorption, due à la présence de groupement acétylamine (-NHCOCH<sub>3</sub>) et le groupement amine (-NH<sub>2</sub>) sur les polymères chitine et chitosane, respectivement [81], la chitine et ses dérivés sont utilisés comme agents de chélation des cations et des ions métalliques à savoir Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> et Cu<sup>2+</sup> [82].

#### 4.6.1.3.2. Structure de la glucane:

Les glucanes sont des macromolécules constituées de chaînes de multiples glucoses liés les uns aux autres. En effet, la  $\beta$ -glucane est un polysaccharide entièrement constitué de D-glucose liés par des liaisons  $\beta$  (1,3), ou  $\beta$  (1,6).

## La biosorption

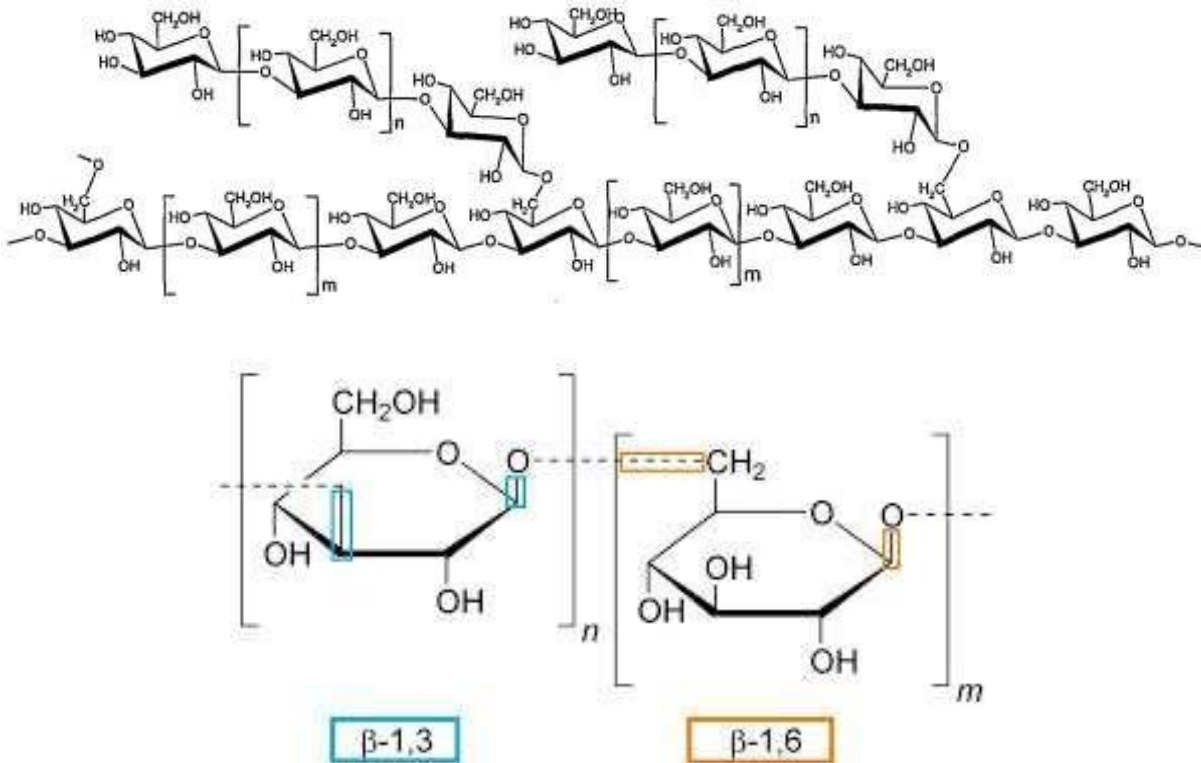


Figure 4- 5 : Structure de la  $\beta$ -Glucane.

### ➤ (1,3)- $\beta$ -Glucane

(1,3)- $\beta$ -glucane est présent dans les parois cellulaires de la quasi-totalité des champignons. En raison de cette prédominante présence, (1,3)- $\beta$ -glucane a été le mieux étudié de tous les polysaccharides de la paroi cellulaire fongique.

### ➤ (1,6)- $\beta$ -Glucane

Un second type de  $\beta$ -glucane trouvé dans un grand nombre de champignons est un polysaccharide très ramifié constitué d'un squelette lié en (1,6) avec des branches latérales lié en (1,3) [83].

#### 4.6.1.3.3. Structure de la glycoprotéine

Les glycoprotéines sont des hétéroprotéines dont une partie est constituée d'une ou de plusieurs chaînes d'acides aminés (qui possèdent un squelette carboné lié à deux fonctions ; amine (-NH<sub>2</sub>) et acide carboxylique (-COOH)), mais sur laquelle ou lesquelles viennent se greffer par des liaisons covalentes des chaînons constitués de plusieurs oses ou dérivés d'oses (oligosaccharides ou glycanes).

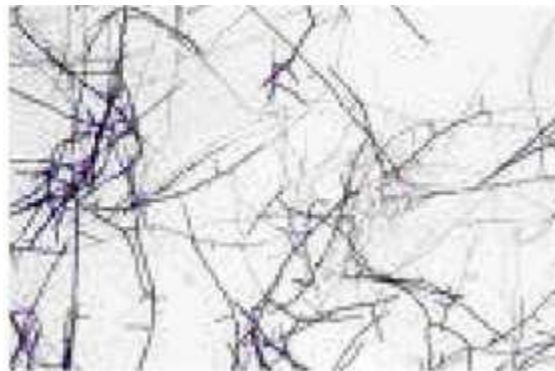
### 4.6.2. *Streptomyces rimosus*

#### 4.6.2.1. Origine et traitement

La *Streptomyces rimosus* du grec streptos, courbé, tordu, et myces qui veut dire champignon, est une bactérie mycélienne gram-positive filamenteuse.

Elle possède une morphologie caractéristique du champignon. Son développement est à la fois souterrain et aérien [84].

On connaît mieux les Streptomycètes pour le grand nombre d'antibiotiques qu'ils synthétisent. Certains de ceux-ci sont utilisés en médecine et dans des recherches biologiques [85].



**Figure 4- 6 : Observation microscopique**

Le complexe antibiotique de Médéa produit 4 à 5 tonnes par fermentation.

Le choix s'est porté sur cette biomasse pour les raisons suivantes [86] :

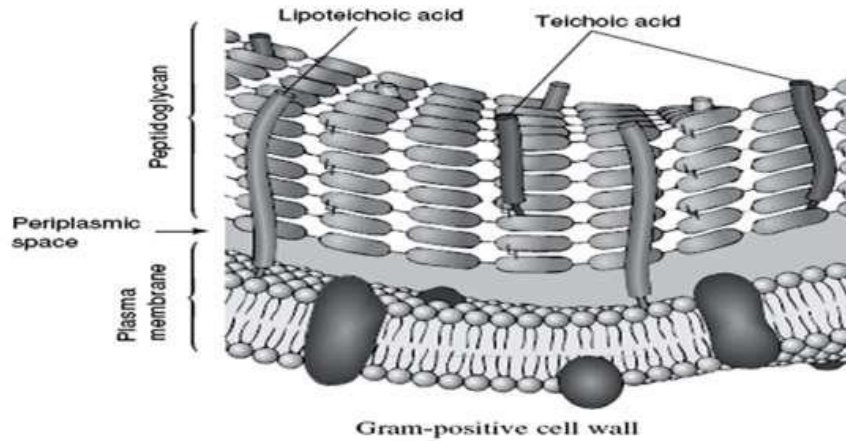
- La biomasse a une morphologie filamenteuse, ce qui facilite la formation de floc ainsi que leur séparation de la phase aqueuse,
- La biomasse peut être régénérée, ce qui permet sa réutilisation,
- La paroi cellulaire rigide de ces bactéries gram- positives contient de nombreux radicaux négatifs qui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

#### 4.6.2.2. Structure de la paroi cellulaire

Chez les *Streptomyces rimosus* gram- positive. La paroi cellulaire est constituée d'un polymère appelé peptidoglycane et d'acide teichoïque comme le montre le schéma suivant.



## La biosorption



**Figure 4- 7 : Enveloppe des bactéries Gram-positives.**

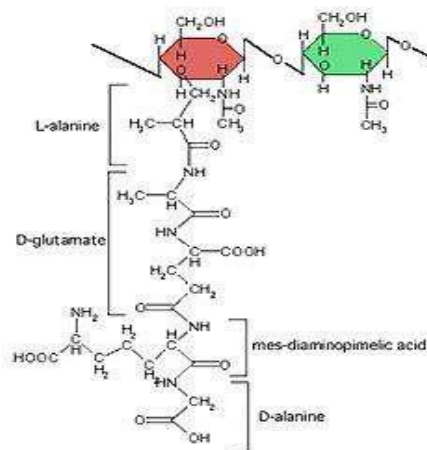
La structure de la paroi des bactéries gram- positives est épaisse de 15-80 nm. Elle protège la cellule et confère sa forme à la bactérie.

### 4.6.2.2.1. Le peptidoglycane

Le peptidoglycane est un polymère de glycosaminopeptide où la N-acétyl-glucosamine et l'acide N-acétyl-muramique sont liés par des liaisons osidiques.

Le peptidoglycane forme la paroi bactérienne des bactéries à Gram positif et à Gram négatif, assurant la forme des cellules ainsi qu'une protection mécanique et physique.

- La N-acétylglucosamine est un glucose lié en 2C par une amine secondaire au groupement acétyle ;
- L'acide N-acétylmuramique est constitué de N-acétylglucosamine et de l'acide lactique lié par une liaison osidique au C3 du glucose ;
- Le peptide liant les N-acétylmuramique entre eux sont liés par une liaison peptidique par l'acide lactique du N-acétylmuramique [87].



**Figure 4- 8 : Structure des peptidoglycanes.**



## La biosorption

### 4.6.2.2.1. L'acide teichoïque

Les acides teichoïques, polymères de glycérol ou de ribitol et de phosphore fixés sur la N Acétyl- Glucosamine, jouent un rôle dans les transferts d'ions et dans la fixation de certaines protéines par l'intermédiaire d'un ion  $\text{Ca}^{2+}$ , Ils constituent jusqu'à 50 % du poids sec de la paroi et 10 % du poids de la cellule totale.

La charge négative des acides teichoïques contribue également négativement à la charge de l'enveloppe gram-positive des cellules.

Du fait de sa propriété ionique, l'acide teichoïque offre des sites actifs qui adsorbent les cations métalliques. Il joue donc un rôle prédominant dans les mécanismes de biosorption.

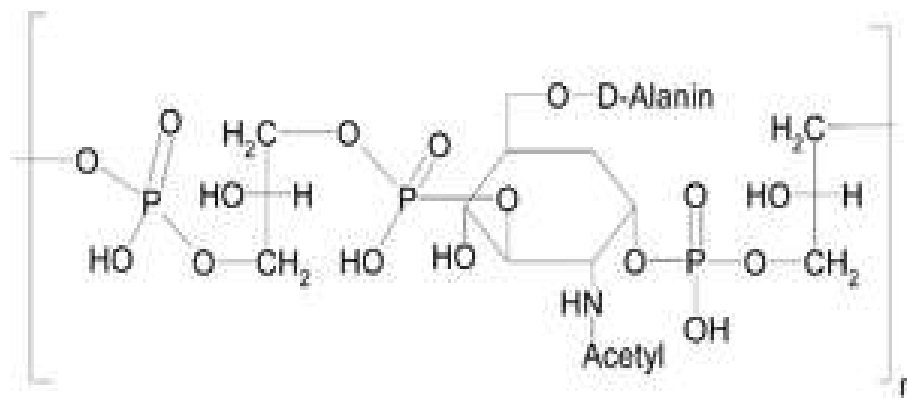


Figure 4- 9 : Structure chimique de l'acide teichoïque.

# Chapitre 5



## **CARACTERISATION DES BIOMASSES UTILISEES**

### 5.1. Provenance des biomasses utilisées

La biomasse *Streptomyces rimosus* est une biomasse mycélienne. 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. À l'état brut, elle se présente sous forme de feuillets superposés de couleur marron.

La biomasse *Pleurotus mutilus* est aussi fournie par le complexe d'antibiotiques SAIDAL de Médéa, elle est utilisée pour la fabrication d'un antibiotique « Pleuromutiline » qui est destiné aux activités vétérinaires et elle a une couleur jaune avec une odeur caractéristique et un aspect humide [88] [89].

Avant l'utilisation de ces deux biomasses dans le processus de biosorption et dans un souci permanent d'optimisation de leur capacité sorptionnelle, ces biomasses ont subi des prétraitements physiques.

### 5.2. Prétraitement physique des biomasses

Le traitement de cette biomasse a nécessité différentes étapes successives [88] [89] :

- **Lavage**

Les biomasses brutes sont lavées 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.

- **Séchage**

Les biomasses sont par la suite séchées dans une étuve pour éliminer l'humidité présente sous une température de 60°C pendant 24h.

- **Broyage et tamisage**

Les biomasses ainsi séchées se présentent sous forme de flocons. Elles subissent d'abord un broyage mécanique ensuite un tamisage afin d'obtenir différentes granulométries comprises entre 100 et 160µm. Les biomasses séchées sont tamisées puis conservées dans des boîtes en polyéthylène en fonction de leur granulométrie.

### 5.3. Caractérisation physico-chimique des biomasses

L'interprétation des différents phénomènes intervenant dans le processus de biosorption du colorant nécessite la caractérisation de la biomasse brute.

## Caractérisation des biomasses utilisées

- **Granulométrie**

Pour pouvoir comparer les résultats de la biosorption du colorant sur les deux biomasses, nous devons travailler avec la même granulométrie pour cela fut effectué un tamisage de la biomasse *Streptomyces rimosus* et la *Pleurotus mutilus* à l'aide de la tamiseuse Retsch-AS200 du département Génie Minier à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger pendant 6 minutes pour obtenir une taille des particules comprise entre 100 et 160 $\mu\text{m}$  [90].

- **Masse volumique apparente**

La détermination de la masse volumique apparente consiste à mettre une masse  $M_0$  de la biomasse utilisée, après traitement physique (broyée et séchée) jusqu'à un poids constant, dans un pycnomètre de volume  $V_0=10\text{mL}$ , elle est donnée par la relation suivante :

$$\rho_{app} = \frac{M_0}{V_0} \quad (5.1)$$

- **Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )**

La surface spécifique représente la surface accessible aux atomes et aux molécules du colorant. Dans le cas où on fait l'hypothèse que les molécules sont sphérique et l'empilement cubique face centrée. Elle sera calculée à partir de la relation suivante :

$$S = \frac{6}{\rho_{app} \cdot d_p} \quad (5.2)$$

Avec :

$d_p$  : Diamètre moyen du grain du biosorbant (m).

S : surface spécifique du biosorbant ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

Les résultats de cette caractérisation sont regroupés dans le tableau 5-1.

**Tableau 5- 1 : Caractéristiques des biomasses *Pleurotus mutilus* et *Streptomyces rimosus***

| Type de biomasse  | <i>Pleurotus mutilus</i> | <i>Streptomyces rimosus</i> |
|---|--------------------------|-----------------------------|
| Granulométrie ( $\mu\text{m}$ )   | 100-160                  | 100-160                     |
| Diamètre moyen ( $\mu\text{m}$ )  | 150                      | 130                         |
| Masse volumique apparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )                            | 0,57                     | 0,43                        |
| Surface spécifique par unité de masse de la particule ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 0,070                    | 0,107                       |

### 5.4. Détermination des caractéristiques structurales

#### 5.4.1. 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. Cette étude a été essentiellement entreprise dans le but de compléter les résultats de l'analyse physique et chimique [89] [90].

L'analyse des deux biomasses par spectroscopie infrarouge (IR) a été réalisée afin d'identifier le plus complètement possible les principales fonctions chimiques présentes à la surface de ces derniers.

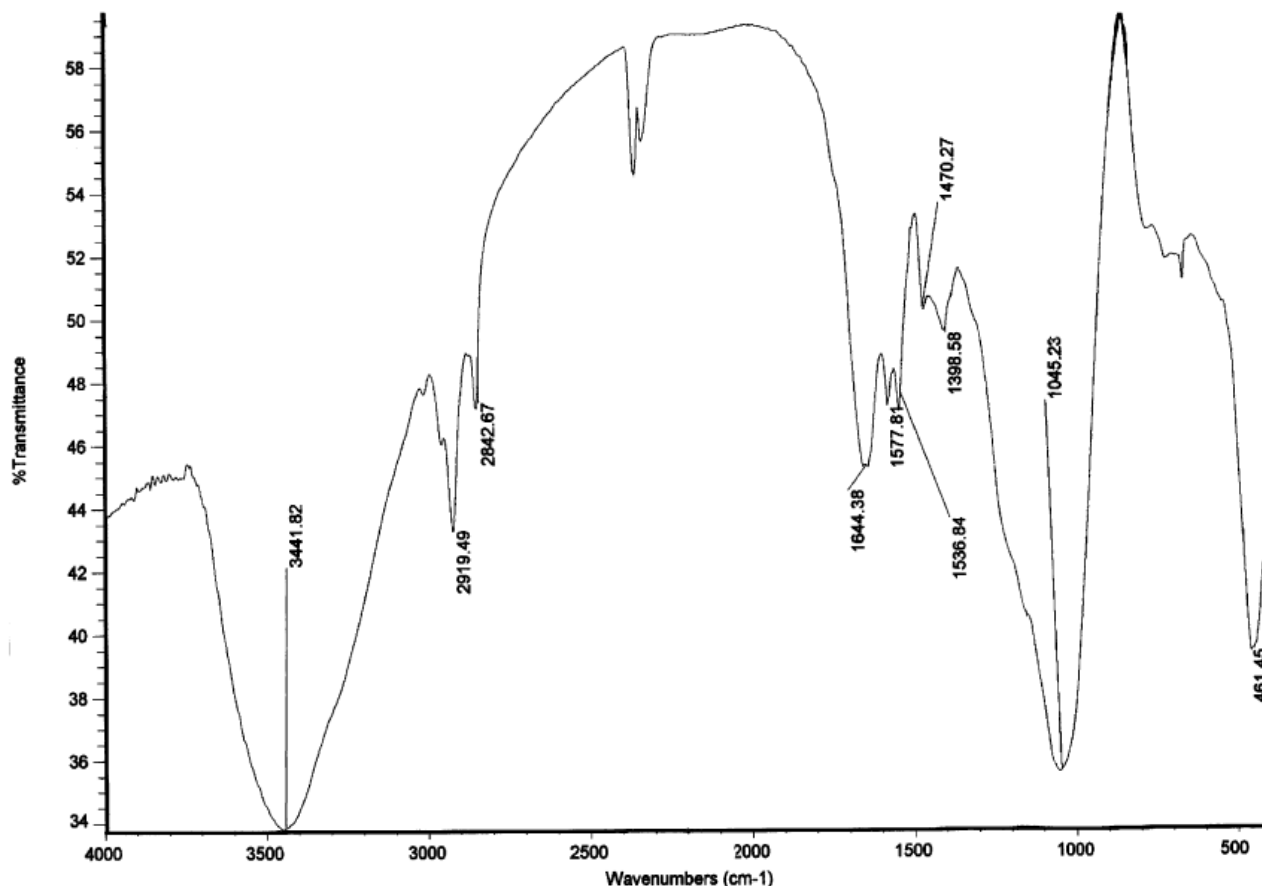
Le phénomène d'absorption dans le domaine de l'infrarouge est lié aux phénomènes de vibration moléculaire, ce qui implique une variation du moment dipolaire et donc création d'un champ magnétique. Chaque vibration de groupement donne naissance à une bande d'absorption correspondant à une certaine intensité 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 [90].

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 [64] pour la caractérisation de l'échantillon par infrarouge.

Le principe de l'analyse consiste à enregistrer les vibrations des groupements fonctionnels entre 200 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU modèle FTIR-8400 [89].

Les résultats des analyses par spectroscopie infrarouge de la *Streptomyces rimosus* sont représentés sur la figure 5-1.

## Caractérisation des biomasses utilisées



**Figure 5- 1 : Spectre Infrarouge de la biomasse brute *Streptomyces rimosus*.**

Les bandes les plus intenses et leurs groupements correspondants existants sur la surface de la *Streptomyces rimosus* sont reportées dans le Tableau 5- 2 :

**Tableau 5- 2 : Bande d'absorption infra-rouge et leurs groupements fonctionnels correspondants.**

| Groupement fonctionnel            | Fréquences (cm <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------------------|--------------------------------|
| O-H (alcool), N-H (amine)         | 3441                           |
| C-H (aldéhyde)                    | 2842                           |
| C=C, -C=O (amide, acide)          | 1644                           |
| C-H (CH <sub>2</sub> 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 -OH, -CH, carboxyles -COO- et les groupements amines -NH<sub>2</sub>. Ces groupements peuvent être responsables de la charge globale de la surface de la biomasse [91].

Les résultats des analyses par spectroscopie infrarouge de la *Pleurotus mutilus* sont représentés par la figure 5- 2 :

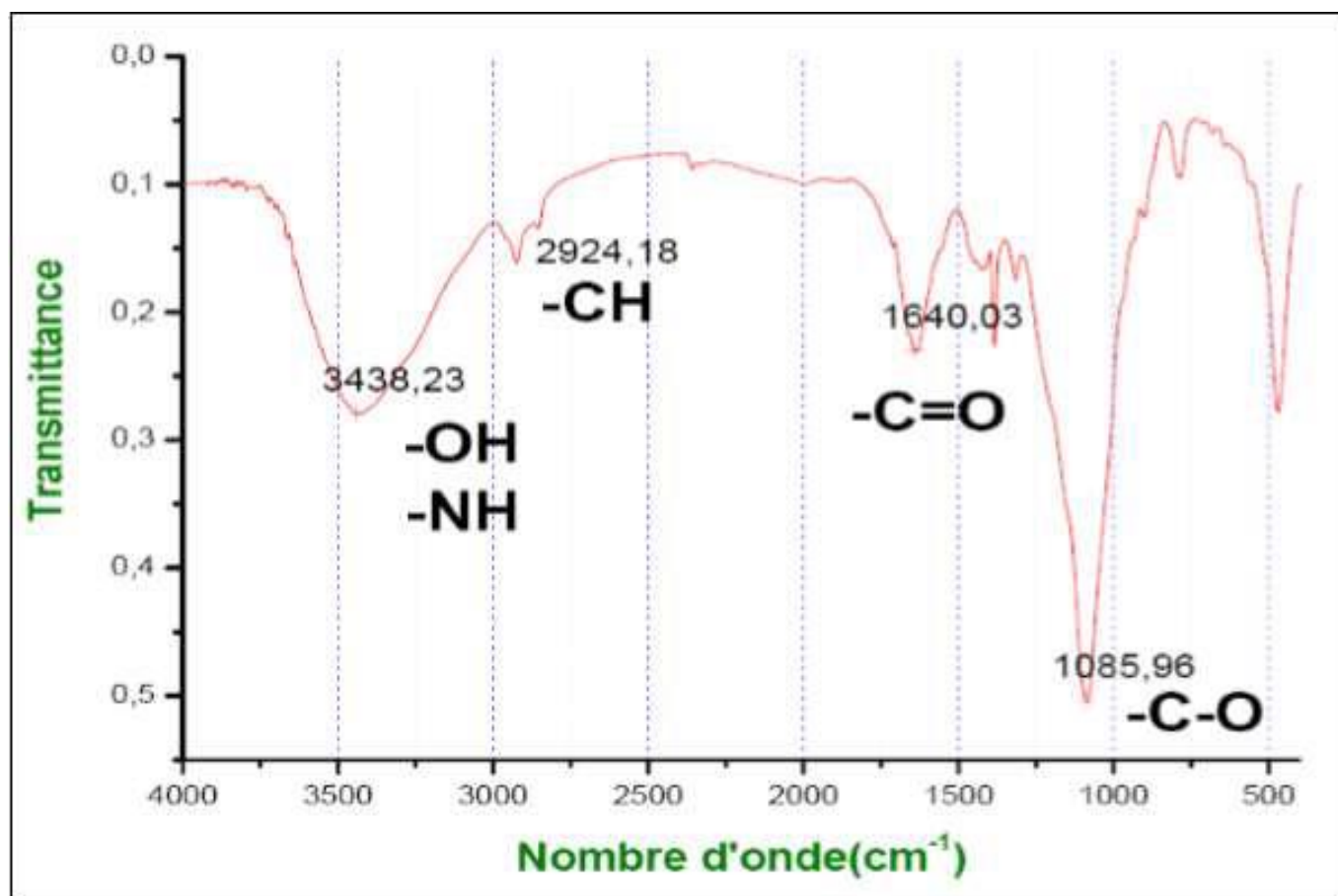


Figure 5- 2 : Spectre infrarouge de la biomasse *Pleurotus mutilus*.

- La première vibration enregistrée à  $3438,2286 \text{ cm}^{-1}$  correspond soit aux groupements -OH, présents sur les molécules N- acétyl-glucosamines (chitine), Polysaccharides (glucane : polymère du glucose), ou les glycoprotéines, soit aux groupements (N-H) relatifs aux amines présents sur N- acétyl-glucosamines ou les glycoprotéines.
- La seconde vibration enregistrée à  $2924,18208 \text{ cm}^{-1}$  correspond au groupement relatif aux groupements -CH relative aux groupements (-CH<sub>2</sub>-).
- La vibration due au groupement de la double liaison (-C=O) est observée à une vibration à  $1640,030 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la fonction amides primaires, secondaires, ou acides carboxyliques.
- Une liaison (-C-O) se manifeste en  $1085,9594 \text{ cm}^{-1}$  qui présente les groupements d'acides carboxyliques [88].

Les bandes les plus intenses et leurs groupements correspondants existants sur la surface de la biomasse *Pleurotus mutilus* sont reportées dans le tableau 5- 3:

**Tableau 5- 3 : Bande d'absorption infra-rouge et leurs groupements fonctionnels correspondants.**

| Groupement fonctionnel   | Fréquences (cm <sup>-1</sup> ) |
|--|--------------------------------|
| <b>-OH aux molécules -NH (Amine primaire : -NH<sub>2</sub>) -NH (relative aux amides primaires : -N-C-O)</b> | 3438,23                        |
| <b>-CH (relative aux groupements -CH<sub>2</sub>-)</b>   | 2924,18                        |
| <b>-C=O (amides primaires, secondaire, acides carboxyliques)</b>   | 1640,03                        |
| <b>-C-O- (acide carboxyliques)</b>   | 1085,96                        |

### 5.4.2. 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 [92].

#### ➤ 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 [92].

L'analyse élémentaire des biomasses *Streptomyces rimosus* et *Pleurotus mutilus* a donné respectivement la composition en pourcentage (%) qui se trouve dans les figures 5- 3 et 5- 4.



## Caractérisation des biomasses utilisées

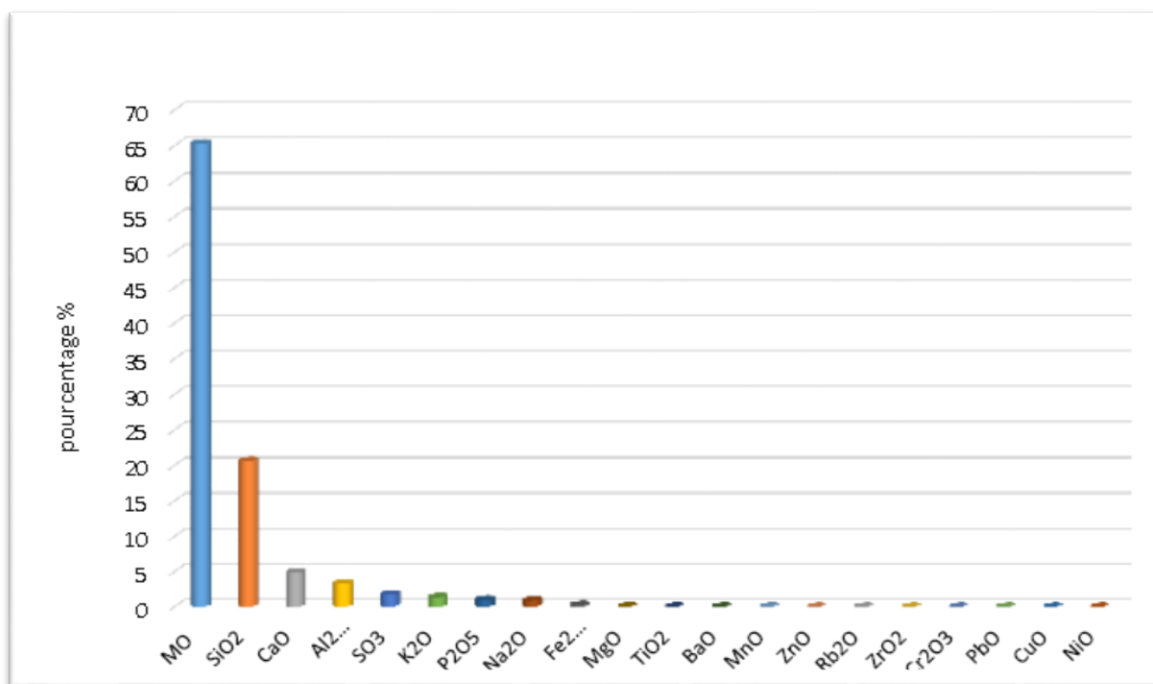


Figure 5- 3 : Histogramme de l'analyse de la biomasse *Streptomyces rimosus* par spectrométrie fluorescence X.

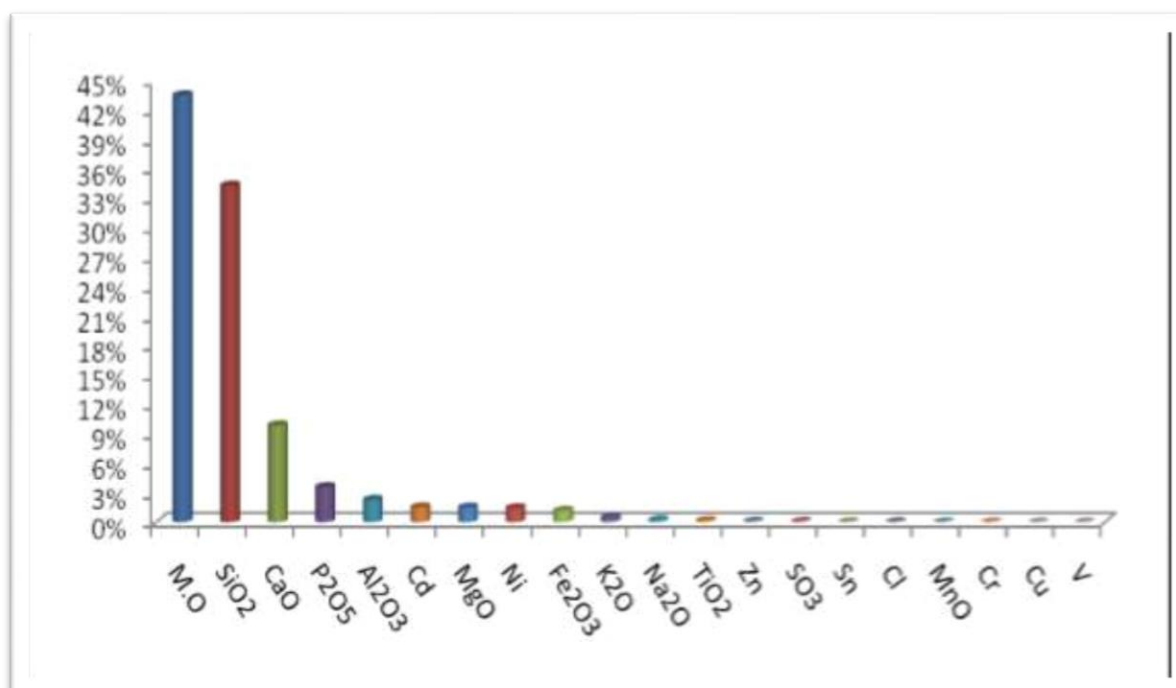


Figure 5- 4 : Histogramme de l'analyse de la biomasse *Pleurotus mutilus* par spectrométrie fluorescence X.

## Caractérisation des biomasses utilisées

Nous constatons d'après ces résultats que :

- ✓ *Streptomyces rimosus* contient 65,3 % en poids de matière organique.
- ✓ *Pleurotus mutilus* contient 43,5% en poids de matières organiques et 56,5% de matières minérales.

### 5.5. Titrage potentiométrique [90]

Un titrage potentiométrique permet de déterminer la charge globale des biomasses et avoir une idée sur les groupements existants à leurs surfaces. Il est possible de faire une détermination quantitative et qualitative des groupements carboxyliques et amines présents sur la paroi de la biomasse.

Les résultats sont illustrés dans la figure 5-5 où a été rapporté le pH du milieu en fonction des volumes ajoutés de l'acide HCl et de la base NaOH pour les deux biomasses.

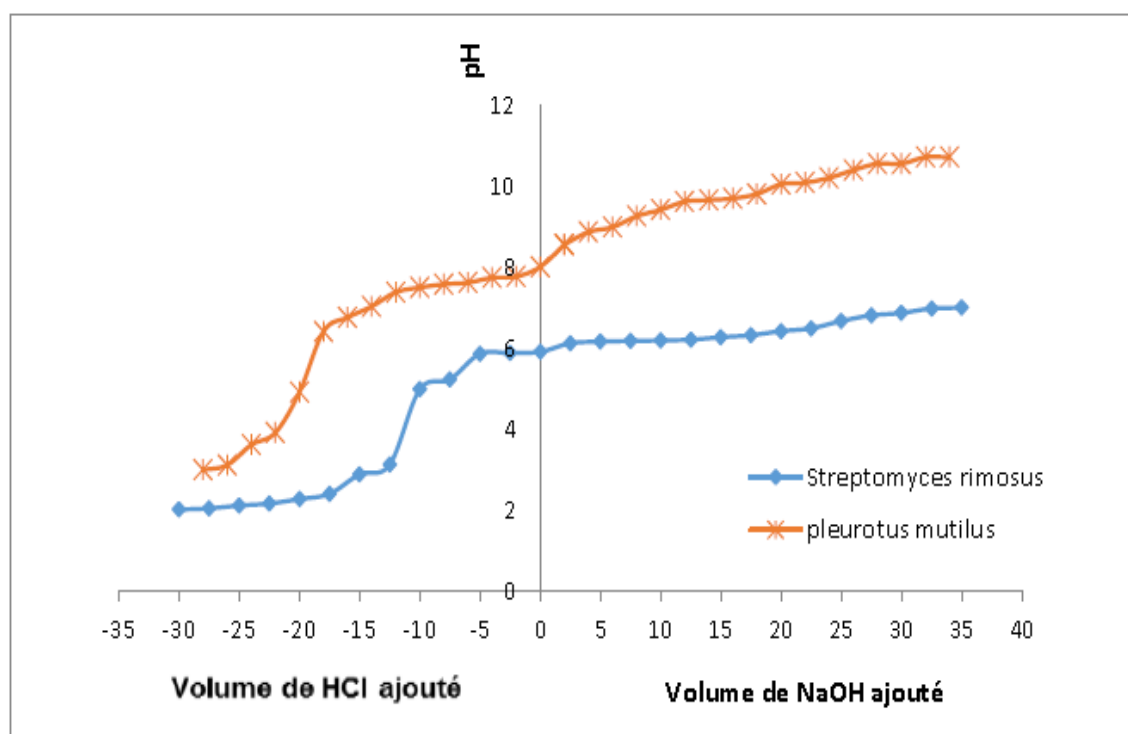


Figure 5- 5 : Variation du pH en fonction des volumes de l'acide HCl et de la base(NaOH).

En milieu acide, les valeurs du pKa pour les deux biomasses peuvent être déduites du graphe. Ces valeurs sont les suivantes :

- pKa= 3,9 dans le cas de la *Streptomyces rimosus*.
- pKa= 5 dans le cas de la *Pleurotus mutilus*.

## Caractérisation des biomasses utilisées

---

Ces valeurs correspondent au début de la dissociation des groupements (-COOH) dans la solution en  $\text{COO}^-$  et  $\text{H}^+$ . Ces groupements  $\text{COO}^-$  représentent les sites d'adsorption du colorant vu que c'est un colorant cationique.

### 5.6. La charge globale de la biomasse

À partir du titrage potentiométrique, on peut déterminer les charges globales des biomasses et les tracer en fonction du pH du milieu selon la formule suivante :

$$\text{La charge } Q = \frac{c_a - c_b + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]}{S \cdot a} \cdot F \quad (5.3)$$

Avec:

Q : la charge globale de la biomasse en  $\text{C/m}^2$  ;

$C_a$  : la concentration de l'acide HCl dans la solution en mol/L ;

$C_b$  : la concentration de la base NaOH dans la solution en mol/L ;

$[\text{OH}^-]$  : la concentration des ions hydroxylys dans la solution en mol/L ;

$[\text{H}_3\text{O}^+]$  : la concentration des ions hydronium dans la solution en mol/L ;

F : la constante de Faraday  $F = 96485$  en C/mol ;

S : la surface spécifique de la biomasse en  $\text{m}^2/\text{g}$  ;

a : la concentration de la biomasse en g/L qui est égale à :

$$a = \frac{\text{masse de la biomasse ajoutée}}{\text{volume total de la solution}} \quad (5.4)$$

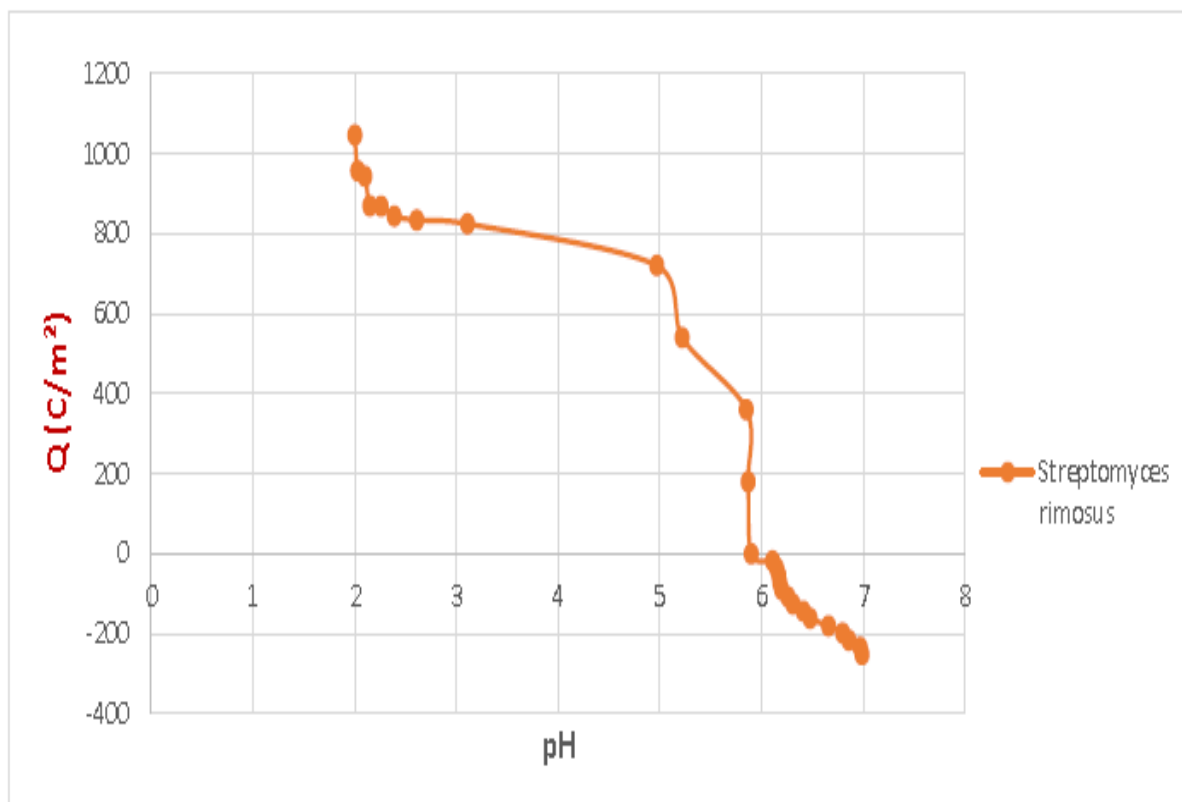


Figure 5- 6 : Evolution de la charge globale de la biomasse *Streptomyces rimosus* en fonction du pH du milieu.

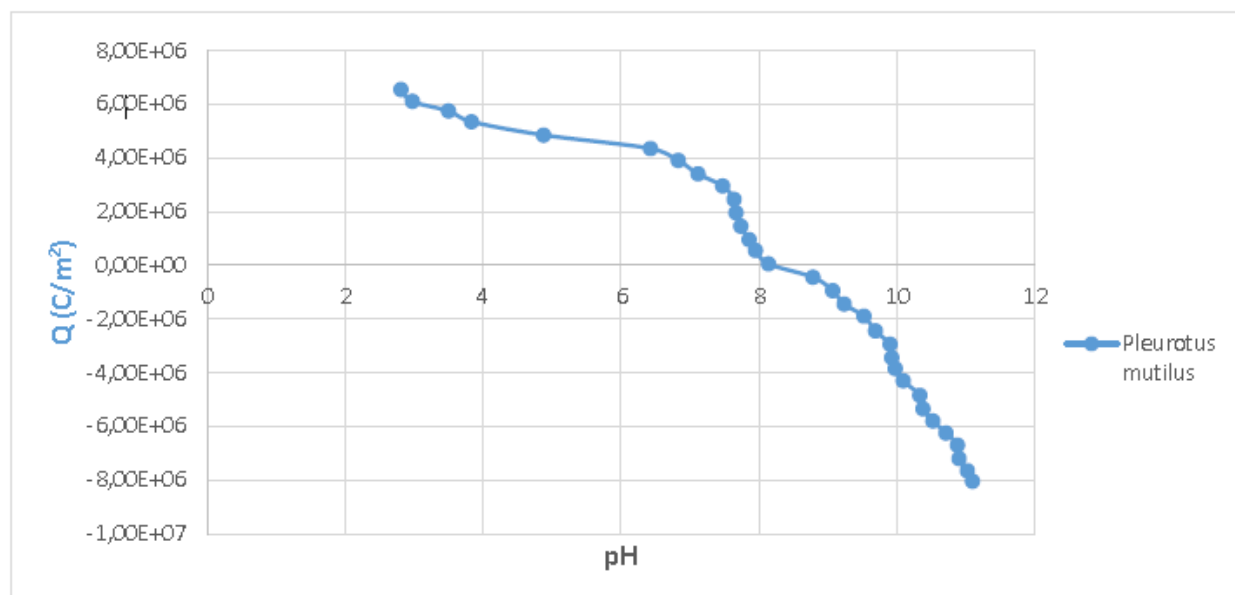


Figure 5- 7 : Evolution de la charge globale de la biomasse *Pleurotus mutilus* en fonction du pH du milieu.

Ces figures mettent en évidence le comportement des deux biomasses *Pleurotus mutilus* et *Streptomyces rimosus* dans un milieu acide et un milieu basique.

## Caractérisation des biomasses utilisées

---

En milieu acide les charges globales des surfaces des deux biomasses brutes sont positives, elles s'annulent à  $\text{pH}=8$  et  $\text{pH}=5,85$  respectivement pour la *Pleurotus mutilus* et la *Streptomyces rimosus*. Et elles sont négatives dans le milieu basique.

En augmentant le  $\text{pH}$ , et à partir du point où  $\text{pH}=\text{pKa}$ , les groupements carboxyliques s'ionisent progressivement. Le nombre de sites  $\text{COO}^-$  augmente jusqu'à dépasser celui des sites  $\text{NH}_3^+$ , donnant ainsi à la biomasse une charge globale négative.

# Chapitre 6



## **MATERIELS ET METHODES**

### 6.1. Description de l'adsorbat

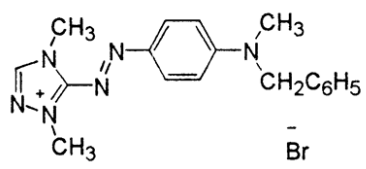
L'objectif de ce travail est l'élimination d'un colorant : rouge bezacryl. Ce type de colorant se distingue dans la pratique par les caractéristiques suivantes [93] :

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

Le rouge bezacryl est un colorant cationique en poudre rouge foncé utilisé dans l'impression, textile de laine, de soie, d'acrylique et de polyester (pulls, chemises, chaussettes, ...etc. [94].

L'ensemble des caractéristiques du colorant utilisé « rouge bezacryl » sont rassemblées dans le tableau 6- 1. [95].

**Tableau 6- 1 : Caractéristiques du colorant rouge bezacryl.**

|                                     |  |
|-------------------------------------|--|
| <b>Nom commercial</b>               | Rouge bezacryl GRL180  |
| <b>Formule Brute</b>                | $C_{18}H_{21}BrN_6$  |
| <b>Structure</b>                    |  |
| <b>Type</b>                         | Cationique   |
| <b>Masse moléculaire</b>            | 401.3g/mol   |
| <b>Solubilité à 30°C dans l'eau</b> | 80 g/L   |
| <b>Synonyme</b>                     | C.I.Basic Red 46   |

### 6.2. Description de La technique d'analyse

La mesure de la concentration du colorant s'est faite en utilisant un colorimètre photoélectrique de type FISHER SCIENTIFIC Model 45. Ce dernier donne la mesure de deux paramètres : absorbance et pourcentage de transmission pour un petit nombre de longueurs d'onde prédéterminées.

Le colorimètre peut avoir deux positions :

- ✓ Position T (transmittance) : mesure la capacité d'une solution à laisser passer une lumière monochromatique.
- ✓ Position A (Absorbance) : mesure la capacité d'un milieu à absorber la lumière monochromatique qui le traverse. Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière. On utilise aussi les termes **densité optique**. La valeur de l'absorbance peut

## Matériels et méthodes

---

être reliée à la concentration de l'entité colorée moyennant une courbe d'étalonnage, ou bien à l'aide de la loi de Beer-Lambert.

### 6.2.1. Principe de fonctionnement du colorimètre utilisé

Cet appareil fonctionne selon un principe simple qui se fait par l'application de la loi de Beer-Lambert.

Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre  $I_0$  et  $I$  : l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle [96].

$$I = I_0 e^{-kIC} \quad (6.1)$$

Avec :

$I_0$  : L'intensité de la lumière incidente (en cd),

$I$  : L'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise).

$l$  : La distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (cm),

$C$  : Concentration des espèces absorbantes (mg/L),

$k$  : Une constante caractéristique de l'échantillon.

L'équation 6.1 peut s'exprimer comme suit : Loi de Beer-Lambert (forme logarithmique).

$$\text{Log} \left( \frac{I_0}{I} \right) = \frac{kIC}{2,3} = \epsilon IC \quad (6.2)$$

$\left( \frac{I_0}{I} \right)$  : Absorbance;

$\epsilon$  : coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée (L/cm.g).

### 6.2.2. 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 du rouge bezacryl ( $\lambda_{\text{max}}$ ) est déterminée en faisant un balayage spectral entre 440 nm et 680 nm d'une solution de colorant à 20 mg/L. Le résultat



## Matériels et méthodes

---

de ce balayage indique qu'il y'a un pic apparent à la longueur d'onde 520nm donc L'absorbance maximale est observée à la longueur d'onde de 520 nm.

Le colorimètre doit être référencé avec un échantillon témoin (eau distillée), avant chaque mesure.

### 6.3. Dispositif expérimental

Les expériences d'adsorption des colorants sont réalisées en batch en mettant en contact une quantité de biomasse avec la solution du colorant rouge bezacryl dans un erlenmeyer de 200 ml recouvert de 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.

Après un temps d'agitation précis le mélange biomasse et solution colorée a été séparé par filtration à l'aide de papiers filtres dans le but de séparer les particules de biomasse en suspension et d'obtenir des solutions limpides pouvant être analysées par colorimétrie

# Chapitre 7



## **RESULTATS ET DISCUSSION**

### 7.1. Introduction

Dans ce chapitre nous tenterons d'évaluer l'efficacité d'adsorption de la biomasse "*Streptomyces rimosus*" dans l'épuration d'effluents liquides contenant un polluant : le rouge bezacryl.

Dans un premier temps, ayant à notre disposition les adsorbants "*Streptomyces rimosus*" et la "*Pleurotus mutilus*" nous avons effectué une comparaison de leur efficacité d'adsorption du colorant à travers l'étude de la cinétique d'adsorption et de l'influence du rapport solide/liquide. Dans un second temps, l'étude ne portera que sur la biomasse présentant des meilleures capacités d'adsorption. De plus, elle consistera à mener des essais en variant certains paramètres opératoires. L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus ont été utilisés pour l'étude sur la cinétique d'adsorption, transfert de matière ainsi que sur l'application des modèles d'isothermes d'adsorption.

### 7.2. Choix de la biomasse

#### 7.2.1. Étude de l'influence du rapport solide/liquide de l'adsorbant :

Pour étudier l'influence du rapport solide/liquide sur les processus d'adsorption de chacune des deux biomasses, des expériences ont été menées en utilisant 100mL de solution de colorant de concentration connue à laquelle furent introduites différentes quantités de biomasses d'un rapport  $R_1$  allant de 1g/L à 15g/L (c'est à dire des masses allant de 0.1g à 1.5g) pour "*Pleurotus mutilus*" et un rapport  $R_2$  allant de 1g/L à 20g/L (c'est à dire des masses allant de 0.1g à 2g) pour "*Streptomyces rimosus*".

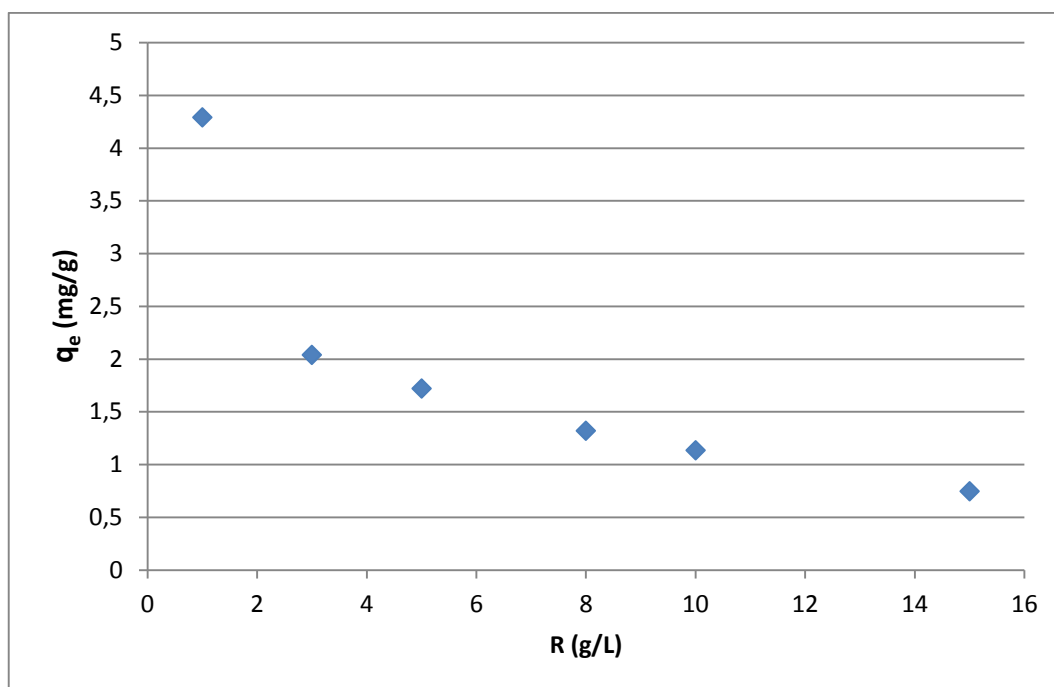
Les conditions opératoires adoptées sont les suivantes :

- Concentration initiale de l'adsorbat  $C_0=20\text{mg/L}$ ,
- Rapport solide/liquide  $R_1= 1; 3; 5; 6; 8; 10; 15\text{g/L}$ ,
- Rapport solide/liquide  $R_2 =1;3 ; 5 ;6 ;8 ; 10;15 ; 20\text{g/L}$ ,
- Température  $T= 20\pm 2^\circ\text{C}$ ,
- Vitesse d'agitation  $w= 400\text{tr/min}$ ,
- Temps de contact  $t= 120\text{min}$ ,
- $\text{pH}_{\text{initial}}=5,2$ .

##### 7.2.1.1. Cas de la biomasse *Pleurotus mutilus*

La figure 7- 1 ci-dessous met en évidence la variation de la quantité adsorbée ( $q_e$ ) en fonction du rapport solide/liquide (R):

## Résultats et discussion



**Figure 7- 1 : Variation de la quantité adsorbée ( $q_t$ ) en fonction du rapport solide/liquide ( $R$ ).**

La courbe représentée sur la figure 7-1 ci-dessus ; montre que les quantités de soluté adsorbées sont maximales pour de faibles rapports de  $R$  et diminuent avec l'augmentation de ce rapport.

Afin de mieux mettre en évidence l'efficacité de notre biomasse dans la rétention du colorant présent en solution, nous avons introduit le taux d'élimination  $E$ . Il est défini par l'équation suivante :

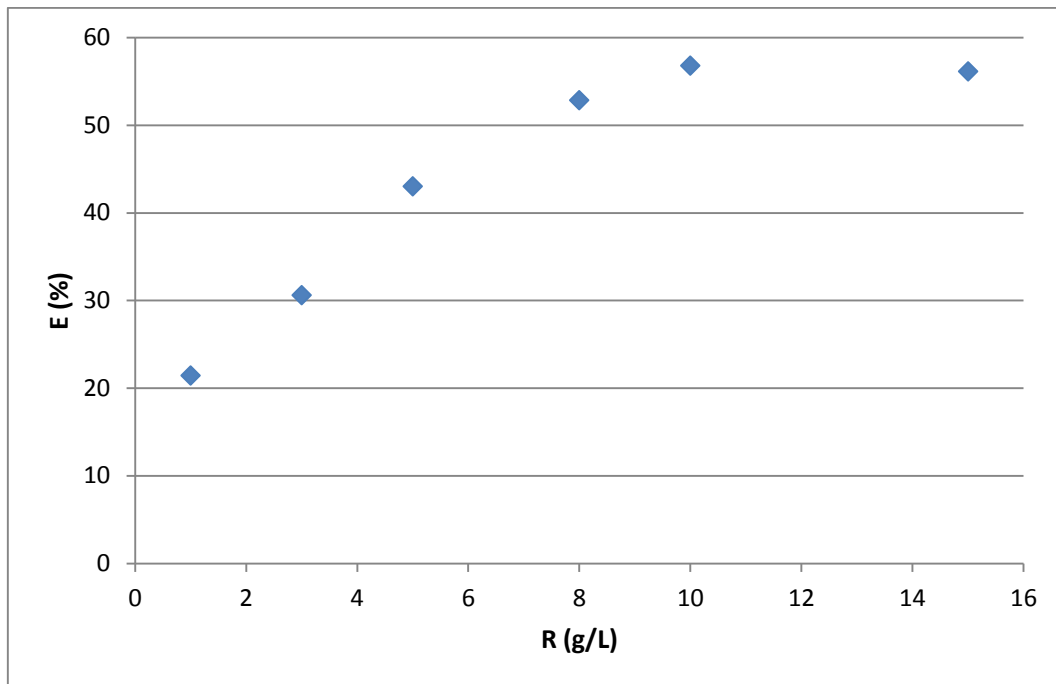
$$E (\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \quad (7.1)$$

Où :

$C_0$  : la concentration initiale d'adsorbât (mg/L).

$C_e$  : la concentration d'adsorbât à l'équilibre (mg/L).

Les résultats obtenus sont portés sur la figure suivante :



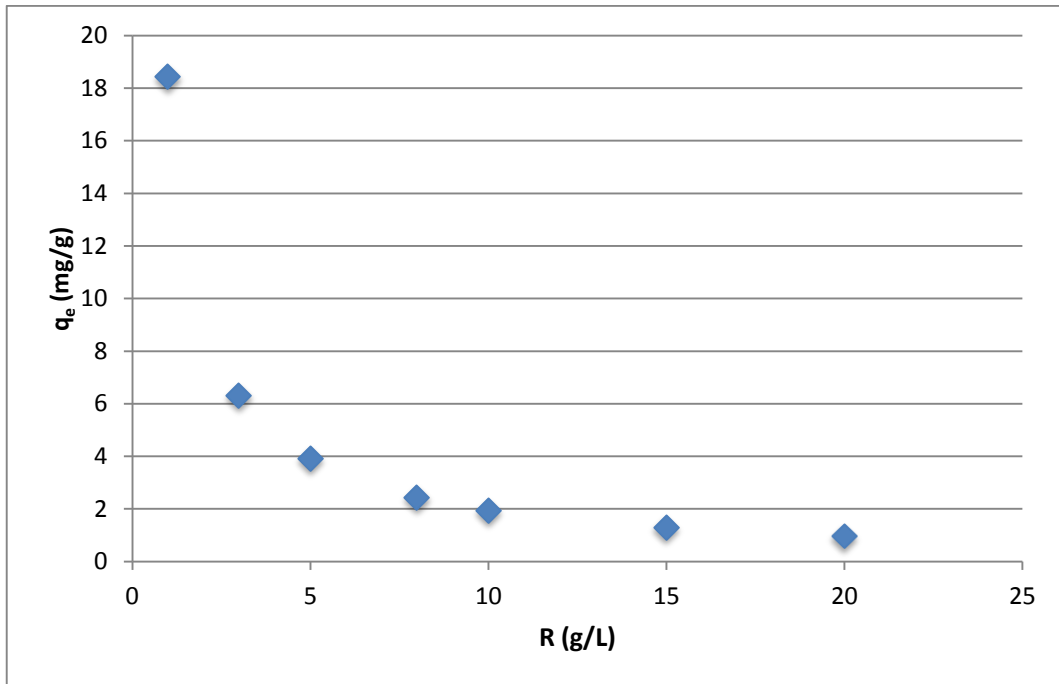
**Figure 7- 2 : Influence du rapport solide/liquide sur le taux d'élimination de colorant.**

Nous constatons que le taux d'élimination (E) augmente avec l'augmentation du rapport R. Ce comportement peut être dû à l'augmentation du nombre de sites d'adsorption avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant jusqu'à un rapport de 10g/L correspondant à une capacité de biosorption de 1,13mg/g et un taux d'élimination au voisinage de 56%. Au-delà de ce rapport l'allure de la courbe tend vers une valeur constante, correspondant au maximum d'adsorption possible sur la biomasse *Pleurotus mutilus*. Aucune amélioration de l'élimination ne pourra donc être observée au-delà de ce rapport. Ceci peut être attribué à l'agglomération des particules de la biomasse au-delà de cette valeur causant une diminution des sites actifs.

### 7.2.1.2. Cas de la biomasse *Streptomyces rimosus*

La figure 7- 3 ci-dessous met en évidence la variation de la quantité adsorbée ( $q_e$ ) en fonction du rapport solide/liquide (R):

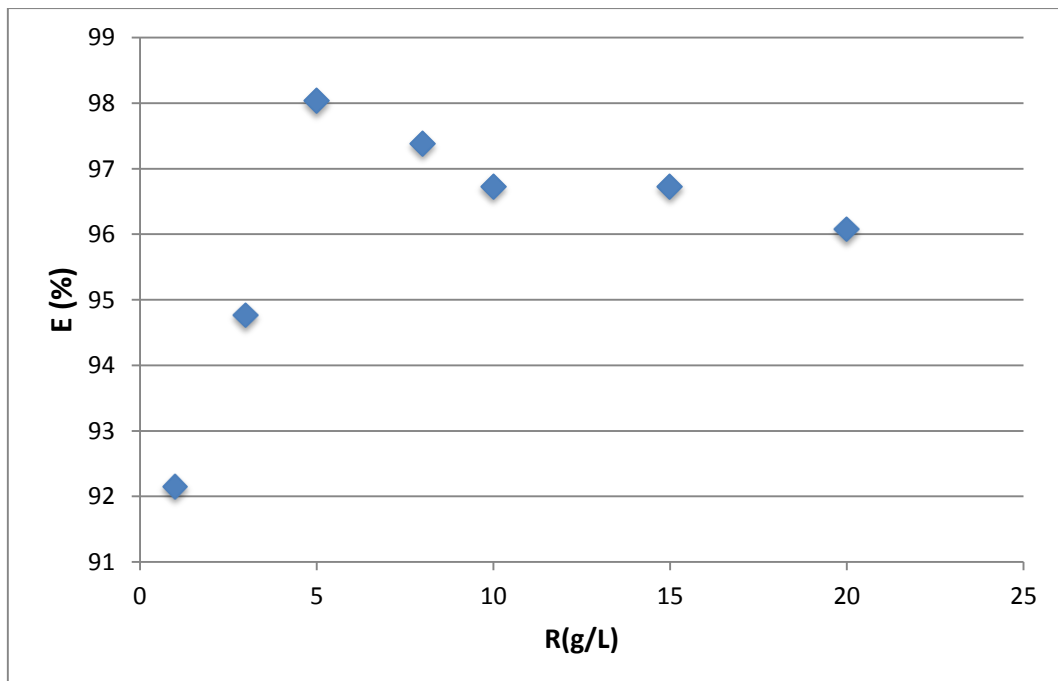
## Résultats et discussion



**Figure 7- 3 : Variation de la quantité adsorbée en fonction du rapport solide/liquide.**

D'après la figure 7-3 nous constatons que la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation du rapport solide/liquide (R) et se stabilise pour des rapports R supérieurs à 10g de biomasse/L de solution.

La figure 7-4, donne la variation du rapport solide/liquide sur le taux d'élimination.



**Figure 7- 4 : Influence du rapport solide/liquide sur le taux d'élimination du colorant.**

## Résultats et discussion

---

Selon la figure 7- 4 nous constatons que le taux d'élimination du colorant augmente avec l'augmentation du rapport solide/liquide de la biomasse *Streptomyces rimosus*. Ce comportement peut être dû au nombre de sites d'adsorption qui augmentent avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant jusqu'à atteindre un taux maximum d'élimination de colorants qui est obtenue pour un rapport R de 5g/L correspondant à une capacité de biosorption de la biomasse de 3,92 mg/g et se trouve être, pour la concentration choisie, au voisinage de 98%. Au-delà de cette masse le taux d'élimination diminue. Ce phénomène serait dû à l'augmentation de la quantité d'adsorbant qui s'agglomère, en réduisant l'accès du colorant aux sites d'adsorption. De plus une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, entraînant une réduction de la surface totale d'adsorption.

### 7.2.2. Étude de l'influence du temps de contact

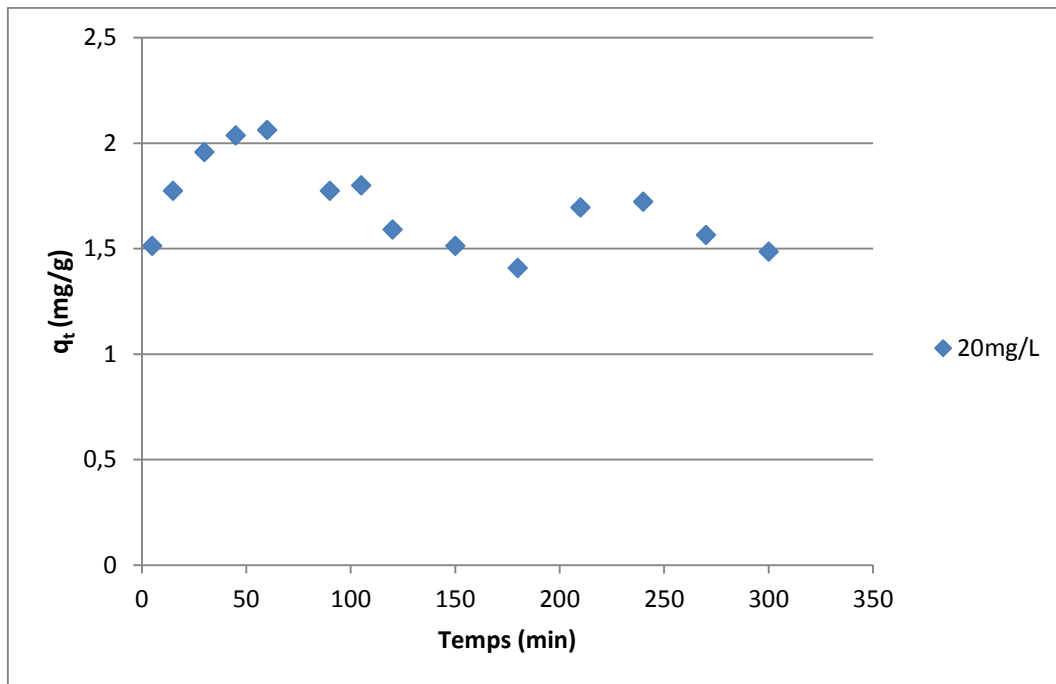
Pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption du colorant rouge bezacryl, des expériences ont été réalisées à des intervalles bien déterminés avec un volume de 100mL d'une solution de concentration connue en utilisant un rapport solide/liquide de 5g/L pour chacune des deux biomasses, sous agitation continue. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés.

Les conditions opératoires adoptées sont les suivantes :

- Concentration initiale de l'adsorbat  $C_0=20$  mg/L ;
- Température  $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$  ;
- Vitesse d'agitation  $w= 400\text{tr/min}$  ;
- $\text{pH}_{\text{initial}} = 5.2$ .

#### 7.2.2.1. Cas de la biomasse *Pleurotus mutilus*

Les résultats obtenus sont exprimés par la variation de la quantité adsorbée ( $q_t$ ) de colorant en fonction du temps sur la figure 7-5.



**Figure 7- 5 : Variation de la quantité de colorant adsorbée en fonction du temps de contact.**

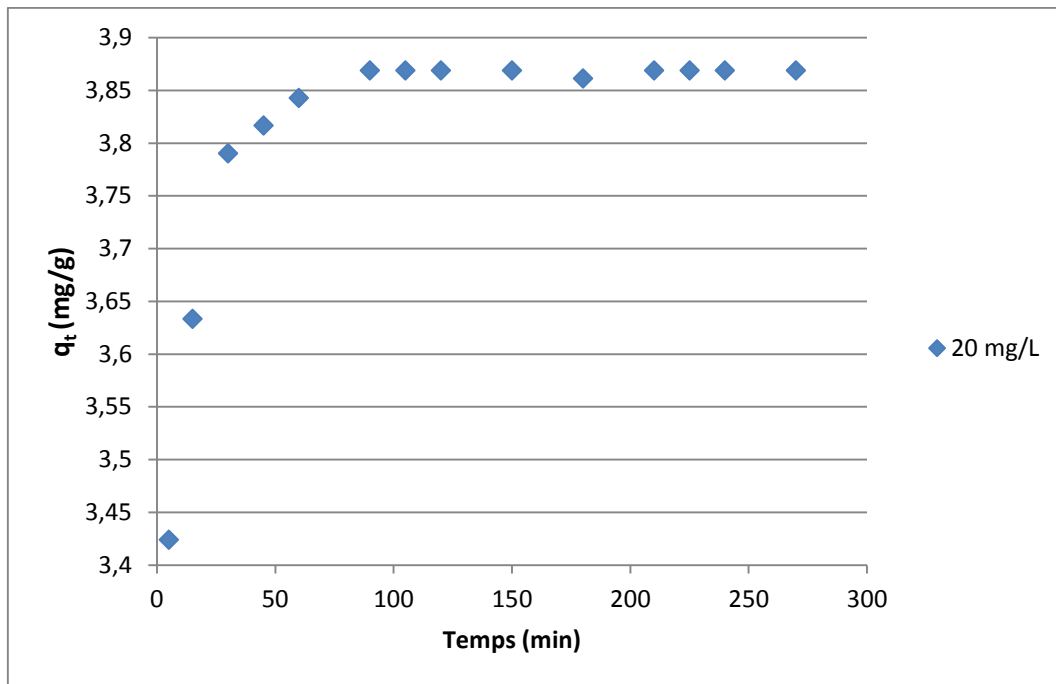
Selon la figure 7- 5, nous constatons que la cinétique d'adsorption du colorant par la *Pleurotus mutilus* présente deux étapes distinctes :

- La première étape consiste en l'adsorption du colorant par la *Pleurotus mutilus*, jusqu'à l'obtention d'une quantité maximale de 2,06mg/g., à laquelle correspondra un temps de contact optimal égale à 60 min.
- Lors de la seconde étape, la quantité de colorant adsorbée diminue au cours du temps, ceci est probablement dû à une désorption soudaine des particules du colorant qui se détachent de la paroi sous l'effet de l'agitation.

### 7.2.2.2. Cas de la biomasse *Streptomyces rimosus*

Les résultats obtenus sont exprimés par la variation de la quantité adsorbée ( $q_t$ ) de colorant en fonction du temps sur la figure 7- 6.





**Figure 7- 6 : Variation de la quantité de colorant adsorbée en fonction du temps de contact.**

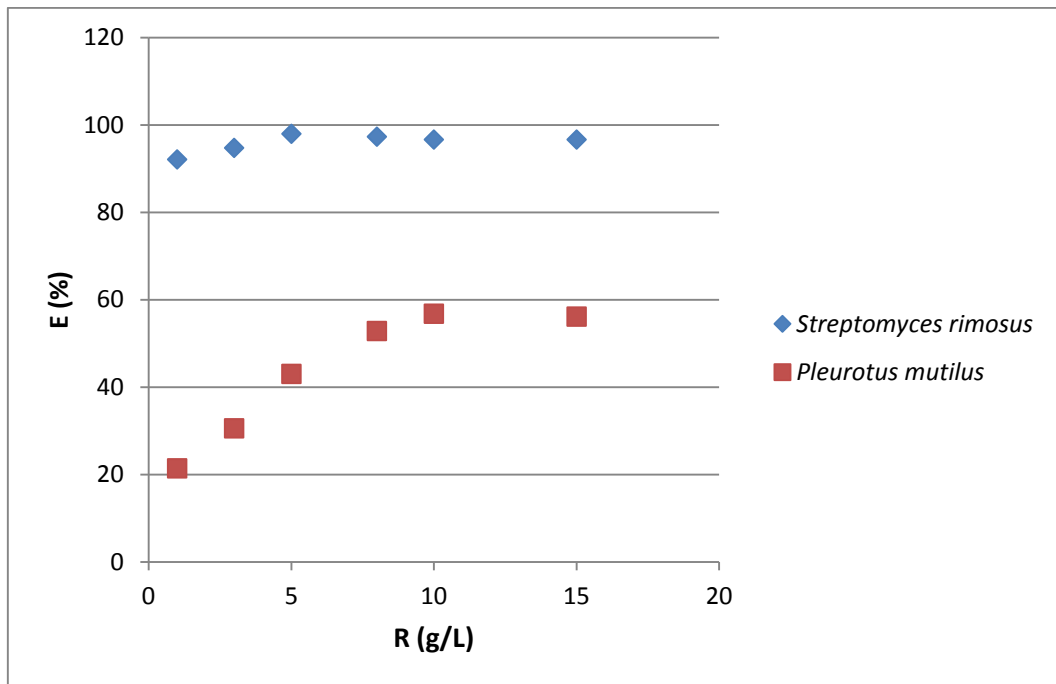
La courbe représentée sur la figure 7-6 présente deux parties la première correspondant à l'augmentation progressive et rapide de la quantité adsorbée du colorant jusqu'à un temps de contact de 90 min au-delà duquel nous pouvons observer presque un palier autour de la valeur de 3.869mg/g suggérant une saturation des sites de la biomasse *Streptomyces rimosus*.

### **7.2.3. Comparaison des résultats obtenus sur les deux biomasses**

#### **7.2.3.1. Comparaison de l'influence du rapport solide/liquide**

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 7- 7.

## Résultats et discussion



**Figure 7- 7 : Influence du rapport solide/liquide sur l'efficacité d'élimination du colorant par les deux biomasses la *Streptomyces rimosus* et la *Pleurotus mutilus*.**

À partir de la figure 7- 7 nous pouvons clairement voir que la biomasse *Streptomyces rimosus* présente de meilleurs résultats que la biomasse *Pleurotus mutilus*. En effet, dans les mêmes conditions opératoires l'efficacité de la *Streptomyces rimosus* est nettement supérieure à celle de la *Pleurotus mutilus*. Cette différence dans la capacité d'adsorption est essentiellement due à la différence entre les surfaces spécifiques des biomasses. La surface spécifique de la biomasse *Streptomyces rimosus*, étant supérieure et offre une accessibilité à un plus grand nombre de sites libres. En effet, le rendement d'élimination par adsorption est d'autant plus grand lorsque les particules de l'adsorbant sont plus fines.

Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

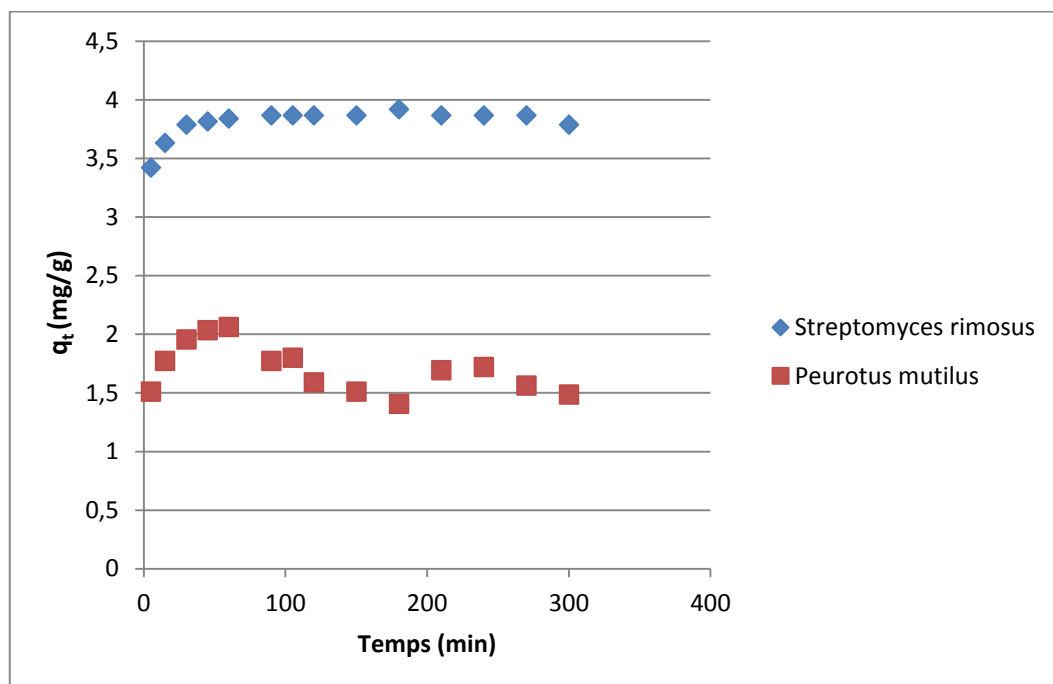
**Tableau 7- 1 : Comparaison de l'efficacité d'élimination du colorant relative aux deux biomasses.**

| Biomasse              | <i>Streptomys rimosus</i> | <i>Pleurotus mutilus</i> |
|-----------------------|---------------------------|--------------------------|
| Rapport optimal (g/L) | 5                         | 1                        |
| E(%)                  | 98,03                     | 56,80                    |

## Résultats et discussion

### 7.2.3.2. Comparaison de l'influence du temps de contact

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :



**Figure 7- 8 : Variation de la quantité de colorant adsorbée ( $q_t$ ) par les biomasses *Streptomyces rimosus* et *Pleurotus mutilus* en fonction du temps de contact.**

Cette figure montre que dans les mêmes conditions opératoires la quantité de colorant adsorbée par la *Streptomyces rimosus* est plus élevée que celle de la *Pleurotus mutilus*. Nous confirmons donc les résultats précédents qui stipulent que pour une meilleure adsorption l'utilisation de la biomasse *Streptomyces rimosus* est plus favorable.

Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 7- 2 : Comparaison de la quantité adsorbée de colorant adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) relative aux deux biomasses.**

| Biomasse     | <i>Streptomyces rimosus</i> | <i>Pleurotus mutilus</i> |
|--------------|-----------------------------|--------------------------|
| $q_e$ (mg/g) | 3,79                        | 2,06                     |
| Temps (min)  | 30                          | 60                       |

En tenant compte des résultats obtenus, le choix de la biomasse se portera sur *Streptomyces rimosus*. Aussi, dans ce qui va suivre nous utiliserons un rapport solide/ liquide de 5g/L comme étant le rapport optimal relatif à l'utilisation de cette biomasse.

## Résultats et discussion

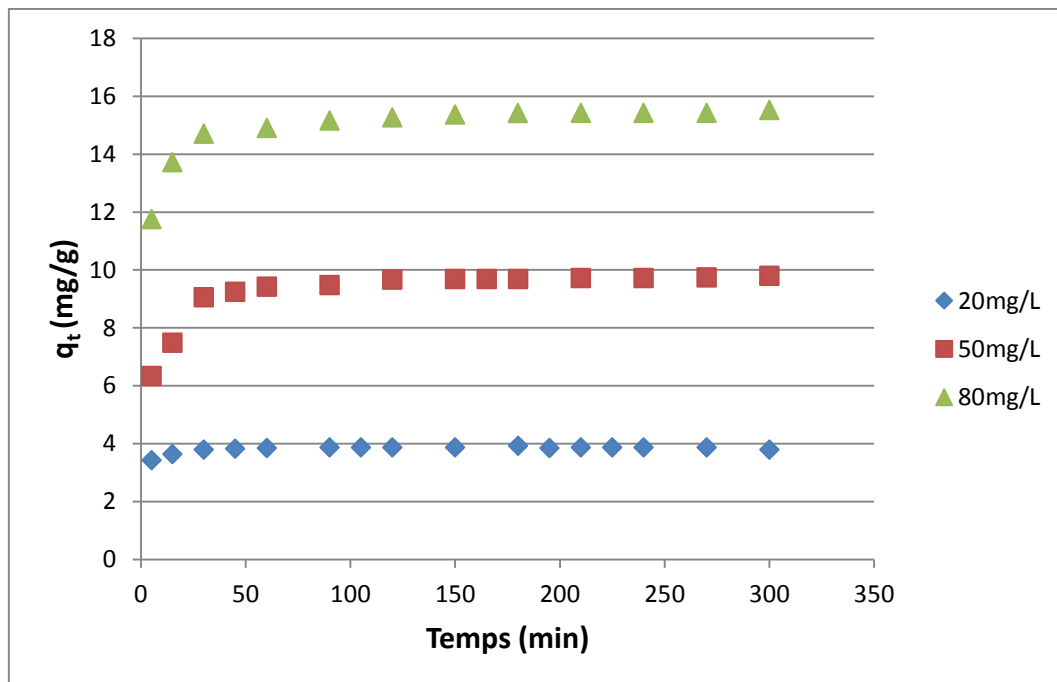
### 7.3. Détermination du temps d'équilibre pour les différentes concentrations initiales du colorant en utilisant la biomasse *Streptomyces rimosus*

Pour déterminer le temps nécessaire afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption de colorant, des expériences ont été réalisées pour un volume de 100 mL d'une solution de concentration connue en utilisant un rapport solide/liquide de 5g/L, sous agitation continue.

Les conditions opératoires adoptées sont présentées ci-dessous :

- Concentration initiale de l'adsorbat  $C_0=20, 50, 80\text{mg/L}$  ;
- Température ambiante  $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$  ;
- Vitesse d'agitation  $w= 400\text{tr/min}$  ;
- $\text{pH}_{\text{initial}} = 5,3$ .

Les résultats obtenus sont exprimés par la quantité adsorbée ( $q_t$ ) de colorant en fonction du temps.



**Figure 7- 9 : Variation de la quantité de colorant adsorbée ( $q_t$ ) en fonction du temps de contact à différentes concentrations initiales en colorant.**

Dans l'ensemble, nous observons que :

Les courbes obtenues présentent une même allure. Au début, l'adsorption est rapide d'où une augmentation rapide de la quantité adsorbée ce qui peut être expliqué par la présence de sites libres facilement accessibles. La présence des groupements fonctionnels sur les parois de la biomasse à savoir les groupements  $-\text{COOH}$  et  $-\text{NH}_2$  sont responsables de la fixation des ions cationique du colorant. Nous pouvons dire alors que la fixation des ions du colorant sur la biomasse est probablement due aux mécanismes d'attraction électrostatique entre les anions  $\text{COO}^-$  et les ions cationiques du colorant.

## Résultats et discussion

Suite à cette augmentation rapide, la quantité adsorbée ralentit jusqu'au temps d'équilibre où elle devient constante ceci peut être expliqué par la saturation des sites de biosorbant. Le temps d'équilibre augmente avec la concentration initiale du colorant. Il est de 30, 60, 120 min respectivement pour les concentrations initiales de 20, 50 et 80 mg/L.

Nous remarquons aussi que la quantité adsorbée augmente avec la concentration initiale du colorant. Le tableau 7- 3 présente les quantités adsorbées pour chacune des concentrations étudiées.

**Tableau 7- 3 : Quantités adsorbées à l'équilibre en fonction de la concentration initiale du colorant.**

| $C_0$ (mg/L) | $q_e$ (mg/g) |
|--------------|--------------|
| 20           | 3,79         |
| 50           | 9,42         |
| 80           | 15,26        |

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

#### 7.4.1. Étude de la cinétique d'adsorption :

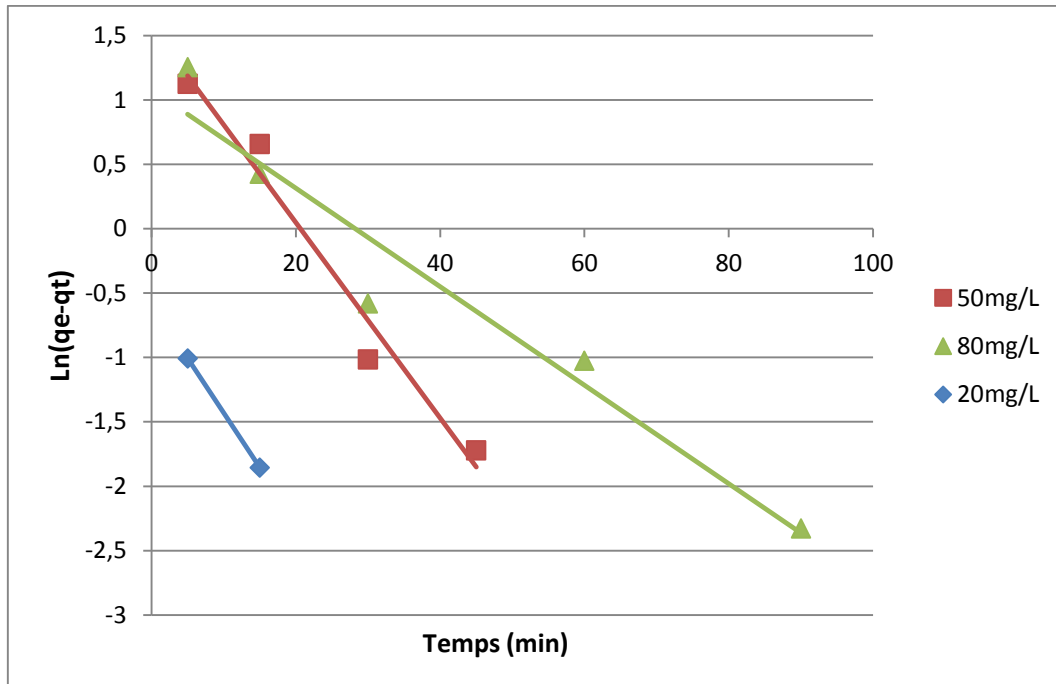
L'ordre de la cinétique est déterminé par l'application de deux modèles qui sont le modèle du pseudo-premier ordre et le modèle du pseudo-second ordre.

##### 7.4.1.1. Étude de la cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  et la quantité adsorbée à l'instant  $t$   $q_t$  et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen.

Les résultats obtenus par l'application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre sont représentés sur le graphe de la figure suivante qui présente les valeurs de  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps.

## Résultats et discussion



**Figure 7- 10 : Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre aux résultats expérimentaux.**

La modélisation des résultats expérimentaux par le modèle cinétique du premier ordre conduit aux résultats figurant dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 7- 4 : Paramètres du modèle du pseudo-premier ordre appliqués aux résultats expérimentaux.**

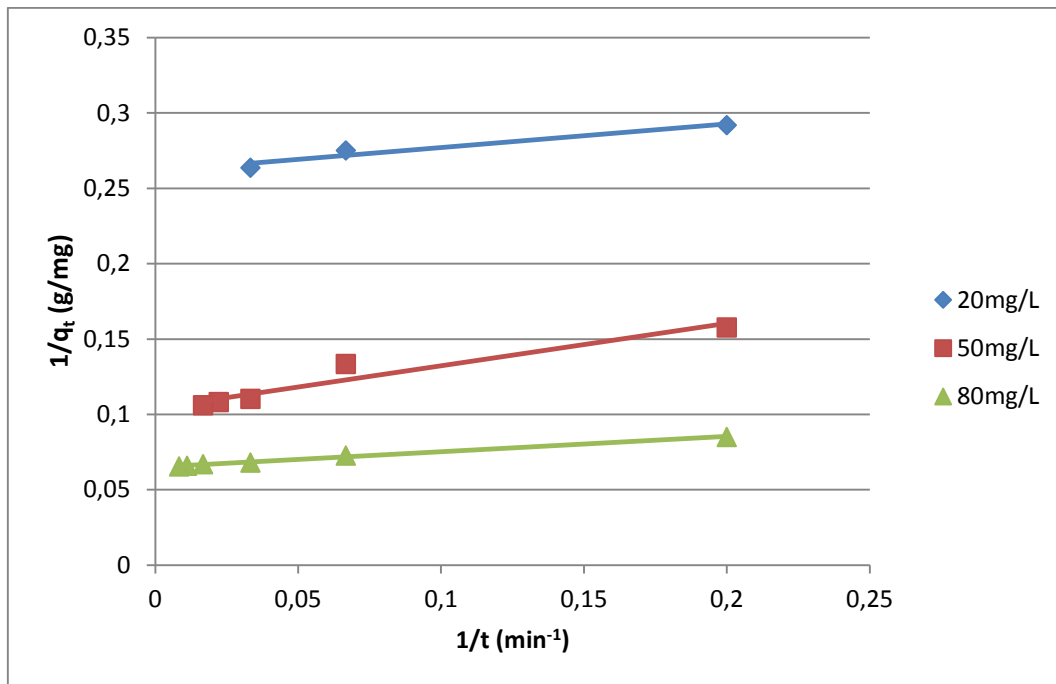
| Concentrations initiales (mg/L)     | 20                  | 50                  | 80                  |
|-------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Équation                            | $y=-0,0849x-0,5807$ | $y=-0,0759x+1,5664$ | $y=-0,0383x+1,0819$ |
| R <sup>2</sup>                      | 1                   | 0,9695              | 0,9415              |
| q <sub>e</sub> (exp) (mg/g)         | 3,79                | 9,42                | 15,26               |
| q <sub>e</sub> (cal) (mg/g)         | 0,56                | 4,78                | 2,95                |
| k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> ) | 0,0849              | 0,0759              | 0,0383              |

### 7.4.1.2. Étude de la cinétique du pseudo second ordre

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Le modèle du pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

L'application du modèle cinétique du pseudo-second ordre consiste à tracer  $\frac{1}{q_t}$  en fonction de  $\frac{1}{t}$ . (Figure 7.11).

## Résultats et discussion



**Figure 7- 11 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre aux résultats expérimentaux.**

La modélisation des résultats expérimentaux par le modèle cinétique du pseudo-second ordre conduit aux résultats figurant dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 7- 5 : Paramètres du modèle du pseudo-second ordre appliqués aux résultats expérimentaux.**

| Concentrations initiales (mg/L) | 20                     | 50                     | 80                     |
|---------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Équation                        | $y = 0,1571x + 0,2613$ | $Y = 0,2811x + 0,1042$ | $y = 0,1015x + 0,0651$ |
| R <sup>2</sup>                  | 0,9511                 | 0,9285                 | 0,9941                 |
| q <sub>e</sub> (exp) (mg/g)     | 3,79                   | 9,42                   | 15,26                  |
| q <sub>e</sub> (cal) (mg/g)     | 3,82                   | 9,59                   | 15,36                  |
| k <sub>2</sub> (g/mg.min)       | 0,43                   | 0,038                  | 0,041                  |

D'après les résultats regroupés dans les deux tableaux, les valeurs de la quantité adsorbée q<sub>e</sub> calculées selon le modèle du pseudo-second ordre sont plus proches des valeurs expérimentales, Ceci nous amène à penser que le processus d'adsorption de colorant sur *Streptomyces rimosus* suit bien le modèle de pseudo-second ordre. Et pour confirmer ce résultat, nous comparons, pour chaque concentration, les valeurs calculées par les modèles et les valeurs expérimentales (Figure 7-12, Figure 7-13 et Figure 7-14).

## Résultats et discussion

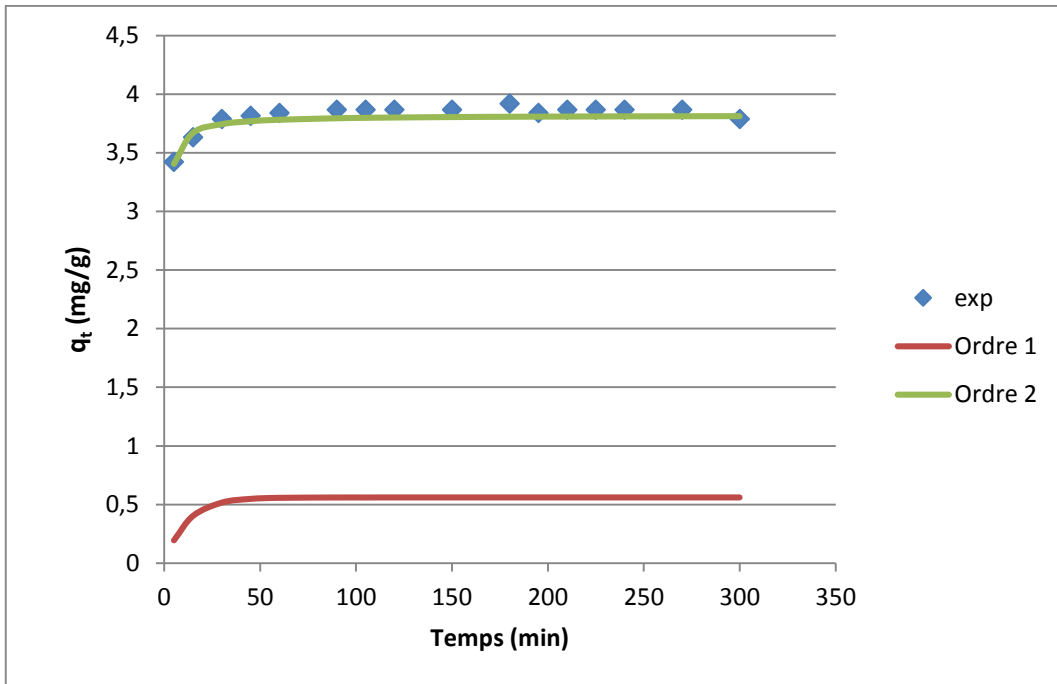


Figure 7- 12 : Comparaison entre les cinétiques expérimentales et théoriques ( $C_0=20$  mg/L).

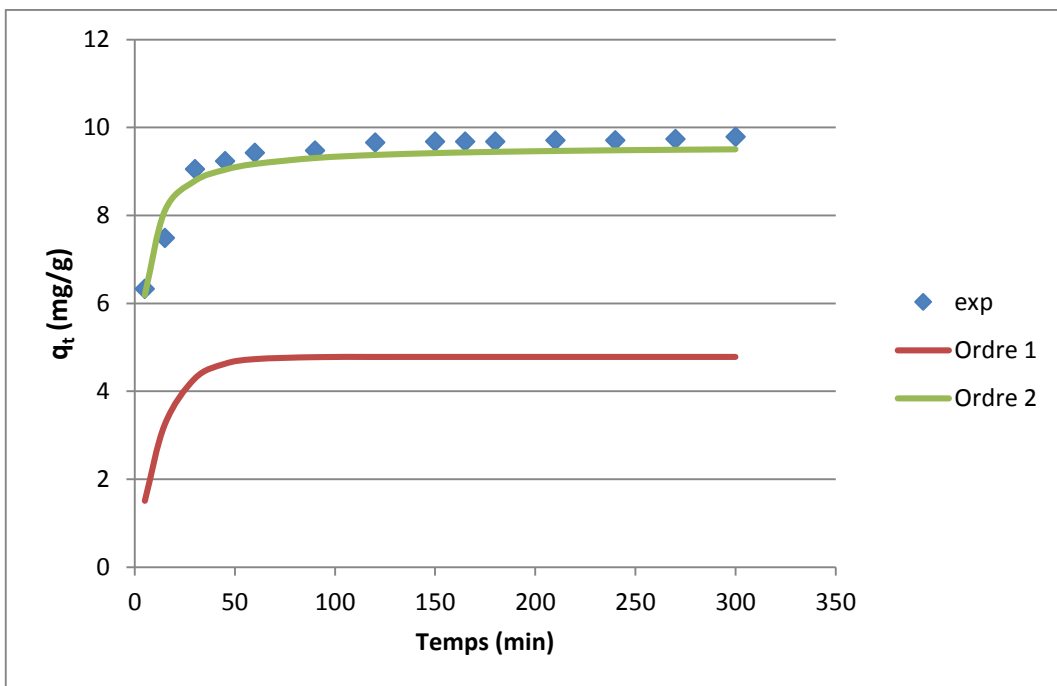
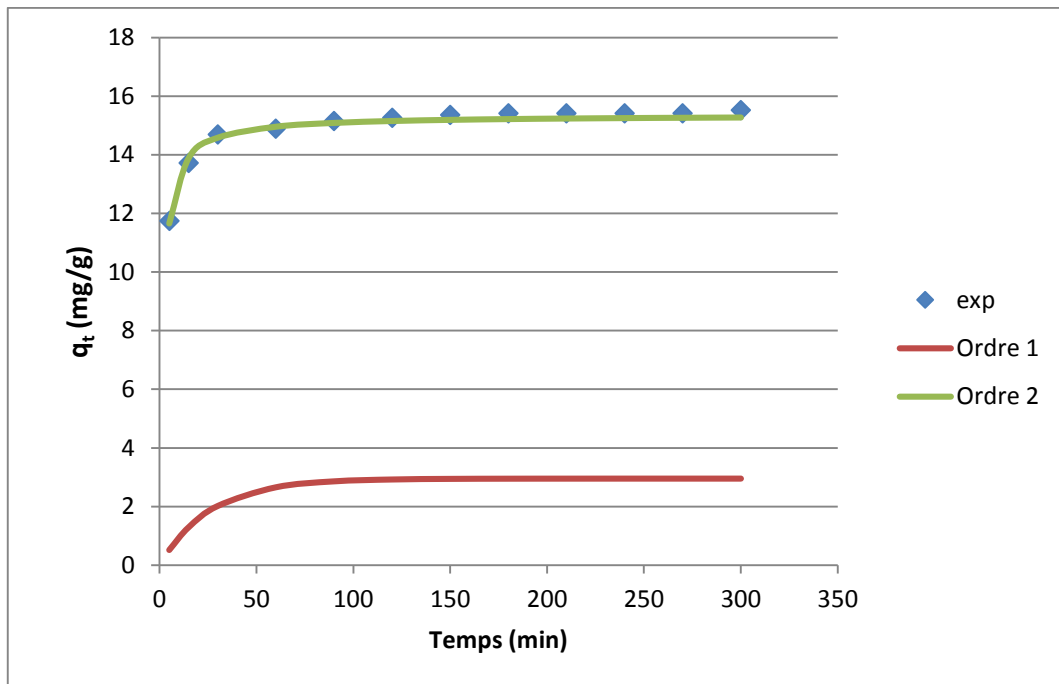


Figure 7- 13 : Comparaison entre les cinétiques expérimentales et théoriques ( $C_0=50$  mg/L).





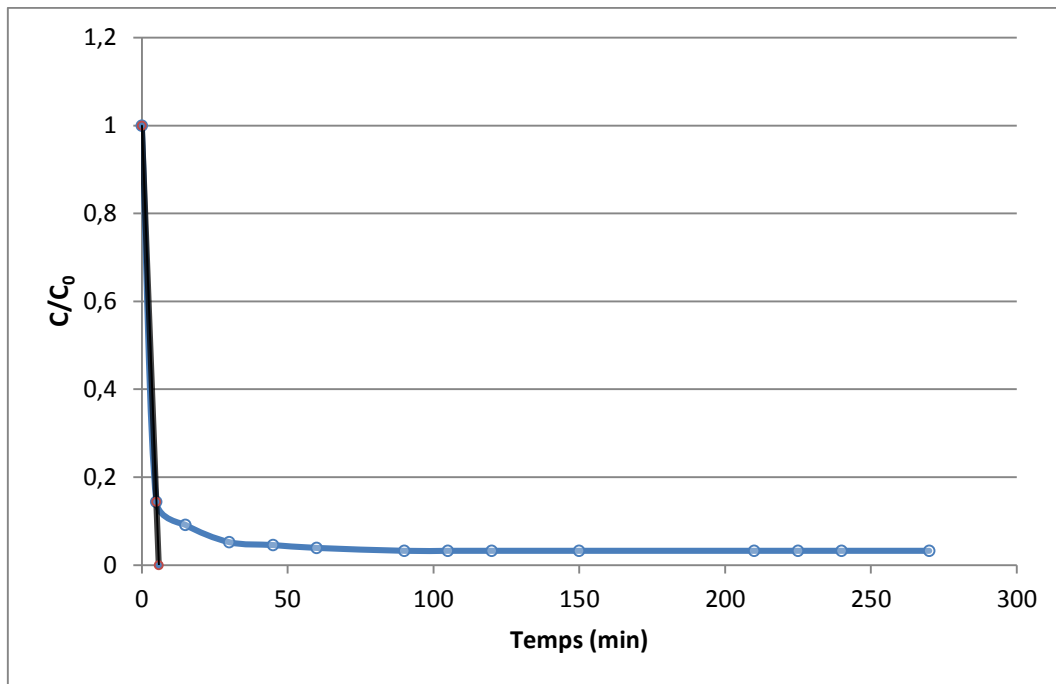
**Figure 7- 14 : Comparaison entre les cinétiques expérimentales et théoriques ( $C_0=80$  mg/L).**

Les figures précédentes confirment que le modèle du pseudo-second ordre est le modèle le plus adéquat pour représenter et modéliser la cinétique d'adsorption du colorant sur la biomasse *Streptomyces rimosus*.

### 7.4.2. Modèles de transfert de matière

#### 7.4.2.1. Calcul du coefficient de transfert de matière externe :

Pour déterminer le coefficient de transfert de matière externe  $\beta_L$  par le modèle de transfert de matière externe nous avons tracé le rapport  $\left(\frac{C}{C_0}\right)$  en fonction du temps pour une solution de concentration initiale égale à 20mg/L.



**Figure 7- 15 : Détermination du coefficient de transfert de matière externe du rouge bezacryl.**

La pente de la droite à l'origine permet de calculer le coefficient global de diffusion externe  $\beta_L S$  qui est égale à  $0,1712s^{-1}$ . Connaissant l'aire de la surface externe par unité de volume de la solution ( $S$ ) qui est calculée en utilisant Equation 7.2, nous déduisons le coefficient de transfert de matière externe  $\beta_L = 3,19 \cdot 10^{-4}$  m/s.

$$S = \frac{6 m}{d_p \rho_{app}} \quad (7.2)$$

Avec :

$m$ : Concentration de la biomasse égale à  $5 \text{ kg/m}^3$  ;

$d_p$ : Diamètre moyen du grain biosorbant égale à  $130 \cdot 10^{-6} \text{ m}$  ;

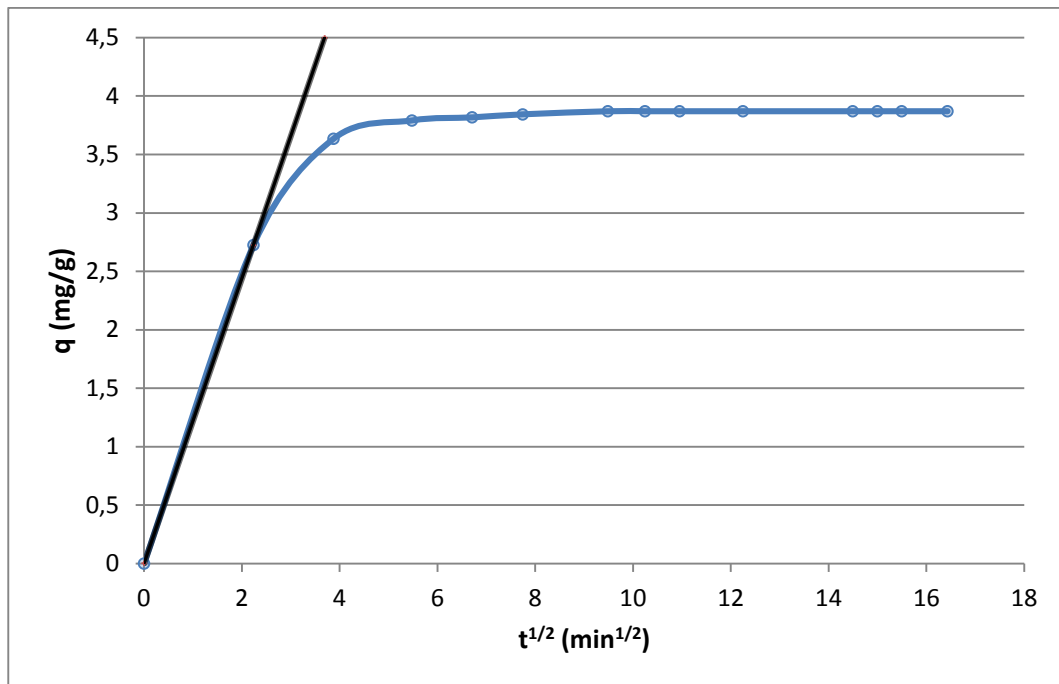
$\rho_{app}$ : Masse volumique apparente du biosorbant égale à  $430 \text{ kg/m}^3$ .

### 7.4.2.2. Calcul du coefficient de diffusion intraparticulaire

La détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire nécessite l'application du modèle de Weber et Morris ainsi que le modèle d'Urano et Tachikawa.

#### 7.4.2.2.1. Modèle de Weber et Morris

Pour ce modèle nous traçons  $q$  en fonction de  $t^{1/2}$  pour une solution de concentration initiale égale à  $20\text{mg/L}$ , nous obtiendrons la courbes représentée sur la figure 7.16.



**Figure 7- 16 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire du rouge bezacryl selon le modèle de Weber et Morris.**

Le coefficient de diffusion intraparticulaire  $K_w$  représenté par ce modèle est obtenu par la pente de la première partie linéaire de cette courbe. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

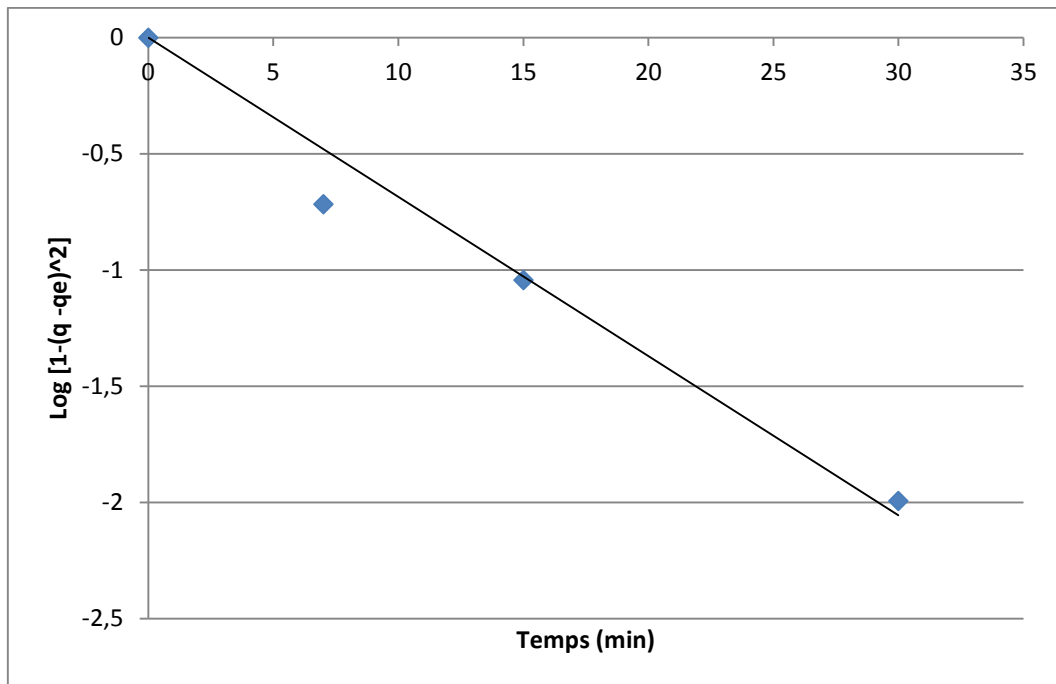
**Tableau 7- 6 : Valeurs des coefficients de diffusion intraparticulaire  $K_w$  et  $D_w$ .**

| $K_w$ (mg/g.s <sup>0,5</sup> ) | $D_w$ (m <sup>2</sup> /s) |
|--------------------------------|---------------------------|
| 1,2182                         | 3,80 10 <sup>-11</sup>    |

#### 7.4.2.2.2. Modèle d'Urano et Tachikawa

Pour ce modèle nous traçons  $\text{Log} [1 - (\frac{q}{q_e})^2]$  en fonction du temps pour une solution de concentration initiale égale à 20mg/L, nous obtiendrons la courbe représentée sur la figure 7-17.

## Résultats et discussion



**Figure 7- 17 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire du rouge bezacryl selon le modèle d'Urano et Tchikawa.**

Le tracé est une droite qui passe par l'origine de pente  $\frac{-4\pi D_i}{2,3 d_p^2}$ , d'où:  $D_i = 6,75 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ .

D'après les résultats obtenus nous pouvons dire que le coefficient de diffusion intraparticulaire est négligeable.

L'ensemble des résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 7- 7 : Les différentes valeurs des coefficients de transfert externe et intraparticulaire.**

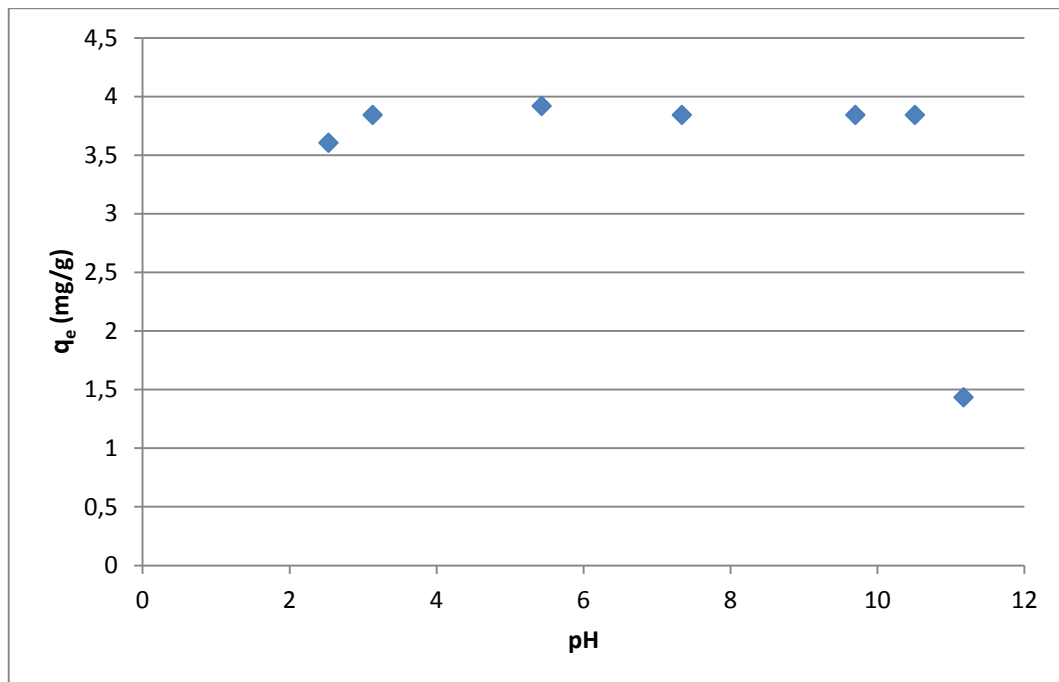
|  |                       |
|--|-----------------------|
| $\beta_L \text{ m/s}$                          | $3,19 \cdot 10^{-4}$  |
| $D_w \text{ m}^2/\text{s}$ (WEBER et MORRIS)   | $3,80 \cdot 10^{-11}$ |
| $D_i \text{ m}^2/\text{s}$ (URANO et TCHIKAWA) | $6,75 \cdot 10^{-11}$ |

En comparant les résultats précédents, nous constatons que le coefficient de diffusion externe (de l'ordre de  $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ) est plus grand que le coefficient de diffusion interne, et par conséquent nous pouvons négliger la diffusion intra-particulaire. Le processus d'adsorption peut être contrôlé par le transfert de matière externe et l'adsorption se fait plus particulièrement à la surface des particules de la biomasse.

### 7.5. Influence du pH initial

Le pH de la solution joue un rôle important dans le processus d'adsorption du colorant sur la biomasse "*Streptomyces rimosus*".

Le pH de la solution affecte le degré d'ionisation du colorant en solution, la charge de la surface de l'adsorbant et le degré d'ionisation des groupements fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant. L'influence du pH sur l'adsorption du colorant sur la biomasse est représentée sur la figure 7- 18



**Figure 7- 19 : Influence de la variation du pH sur la quantité adsorbée de colorant par la biomasse *Streptomyces rimosus*.**

Comme le montre la figure 7- 20, la quantité maximale d'adsorption du colorant rouge bezacryl est obtenue à partir du pH égal à 5.6.

Pour des faibles valeurs de pH du milieu la quantité adsorbée du colorant est faible et ceci peut être attribué à la compétition entre les ions  $H^+$  et les molécules du colorant en solution sur les sites actifs de la biomasse.

Par ailleurs pour des pH basiques supérieurs à 10, nous constatons une nette diminution de la quantité adsorbée du colorant, ceci peut être dû aux deux raisons suivantes :

- Les interactions entre les ions  $OH^-$  et les molécules du colorant chargées positivement présentes en solution réduisant ainsi l'affinité entre les molécules du colorant chargé positivement et les sites actifs sur la surface de la biomasse chargée négativement.
- Le phénomène de dissolution progressive de la biomasse utilisée.

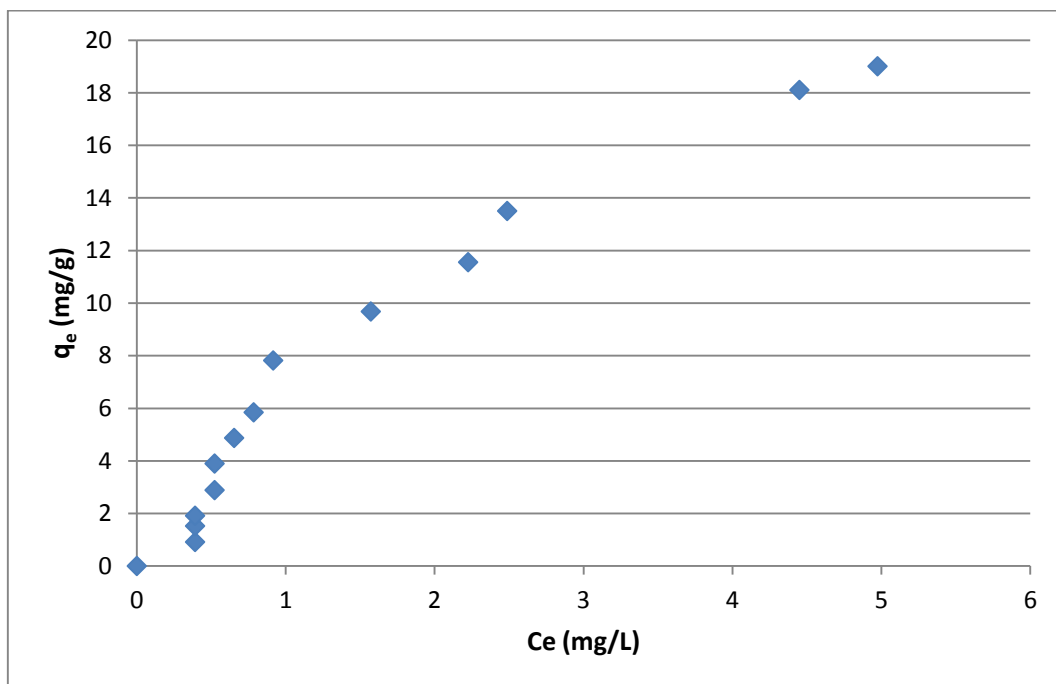
### 7.6. Isotherme d'adsorption

#### 7.6.1. Détermination expérimentale des isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption permet de déterminer la capacité maximale d'adsorption du rouge bezacryl sur l'adsorbant *Streptomyces rimosus* et le type de mécanisme d'adsorption. Pour cela notre étude est réalisée à différentes concentrations initiales pour un rapport solide/liquide de 5 g/L. La figure ci-dessous illustre la variation de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre du colorant  $q_e = f(C_e)$ .

Les conditions opératoires adoptées sont les suivantes :

- Concentration initiale du colorant  $C_0$  de : 5, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 100 mg/L ;
- Température ambiante  $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$  ;
- Vitesse d'agitation  $w = 400\text{tr/min}$  ;
- Temps de contact:  $t = 180\text{ min}$
- $\text{pH}_{\text{initial}} = 5,2$ .



**Figure 7- 21 : Données d'équilibres expérimentales relatives à l'adsorption du colorant sur la biomasse *Streptomyces rimosus*.**

À partir de ce graphique obtenu nous constatons que l'isotherme est de type (I). Pour modéliser cette isotherme, nous avons utilisé les modèles de Langmuir et de Freundlich.

### 7.6.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation des équilibres d'adsorption consiste à représenter, par des lois mathématiques, la relation à l'équilibre entre la quantité de polluant en phase liquide ( $C_e$ ) et celle adsorbée sur le matériau ( $q_e$ ). Dans cette étude, les modèles de Langmuir et celui de Freundlich sont utilisés pour modéliser les données expérimentales d'équilibre.

#### 7.6.2.1. Application du modèle de Langmuir

En appliquant l'équation linéarisée du modèle de Langmuir, nous obtenons en traçant  $C_e/q_e$  en fonction de ( $C_e$ ), le graphe suivant :

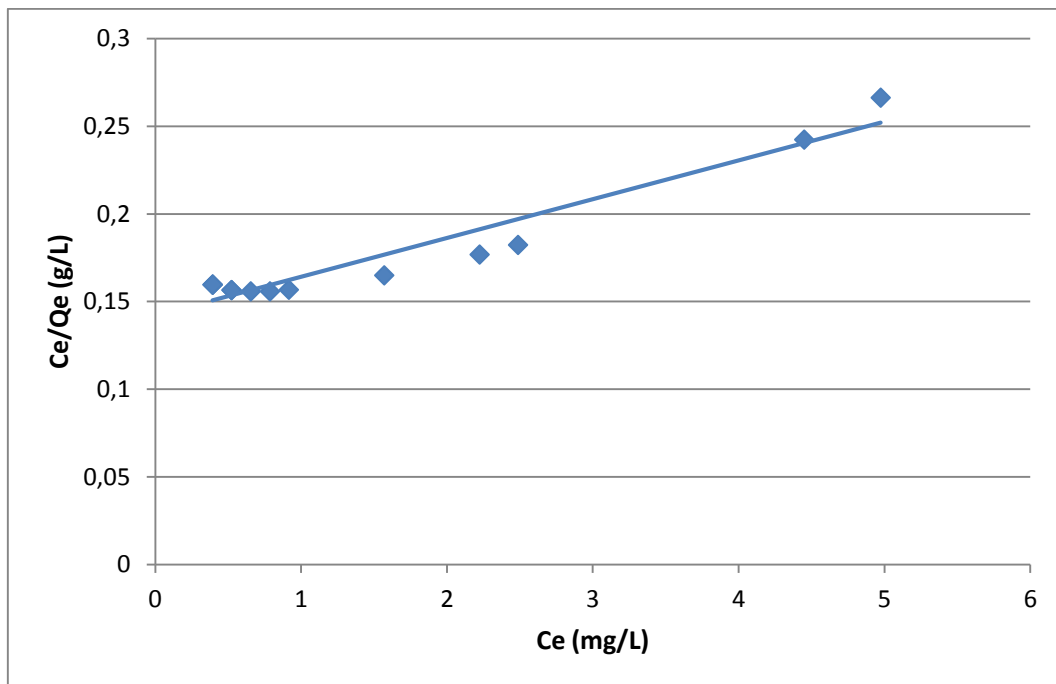
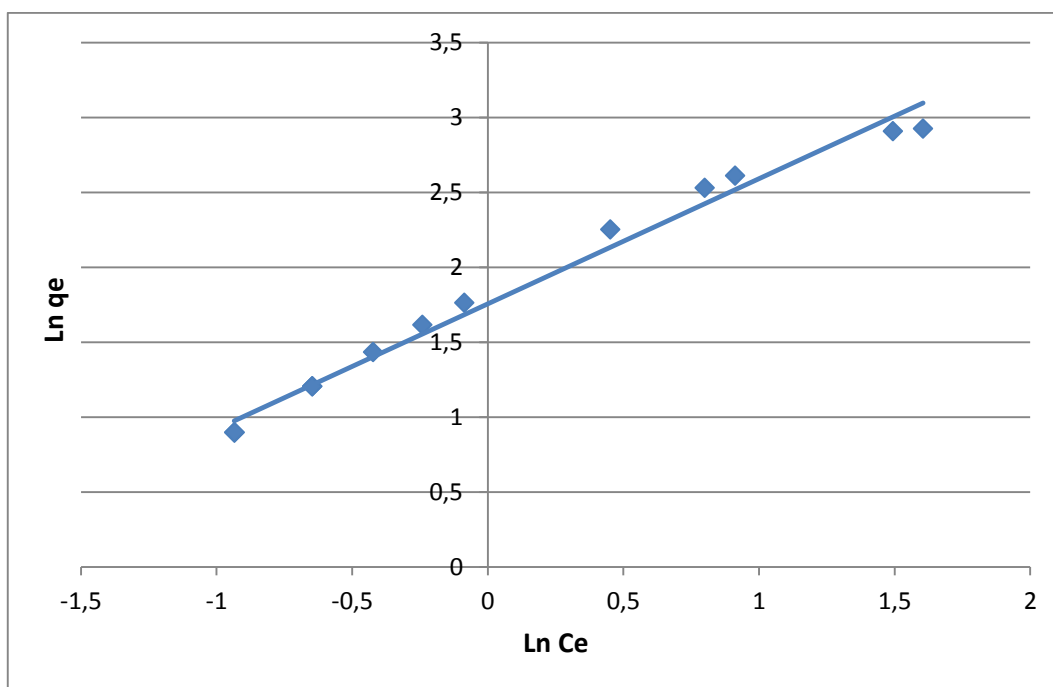


Figure 7- 22 : Application du modèle de Langmuir aux données expérimentales d'équilibre.

#### 7.6.2.2. Application du modèle de Freundlich

En appliquant l'équation linéarisée du modèle de Freundlich, nous obtenons, en traçant  $\ln(q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$ , le graphe suivant :

## Résultats et discussion



**Figure 7- 23 : Application du modèle de Freundlich aux données expérimentales d'équilibre.**

Les résultats de la représentation graphique de chaque isotherme permettent d'avoir les valeurs des constantes de chaque modèle mathématique ainsi que le coefficient de détermination ( $R^2$ ) :

**Tableau 7- 8 : Les différents paramètres des modèles appliqués.**

| Langmuir     |              |        | Freundlich |              |        |
|--------------|--------------|--------|------------|--------------|--------|
| $q_m$ (mg/g) | $K_L$ (l/mg) | $R^2$  | $n$        | $K_F$ (mg/g) | $R^2$  |
| 45,24        | 0,15         | 0,9303 | 1,19       | 5,78         | 0,9859 |

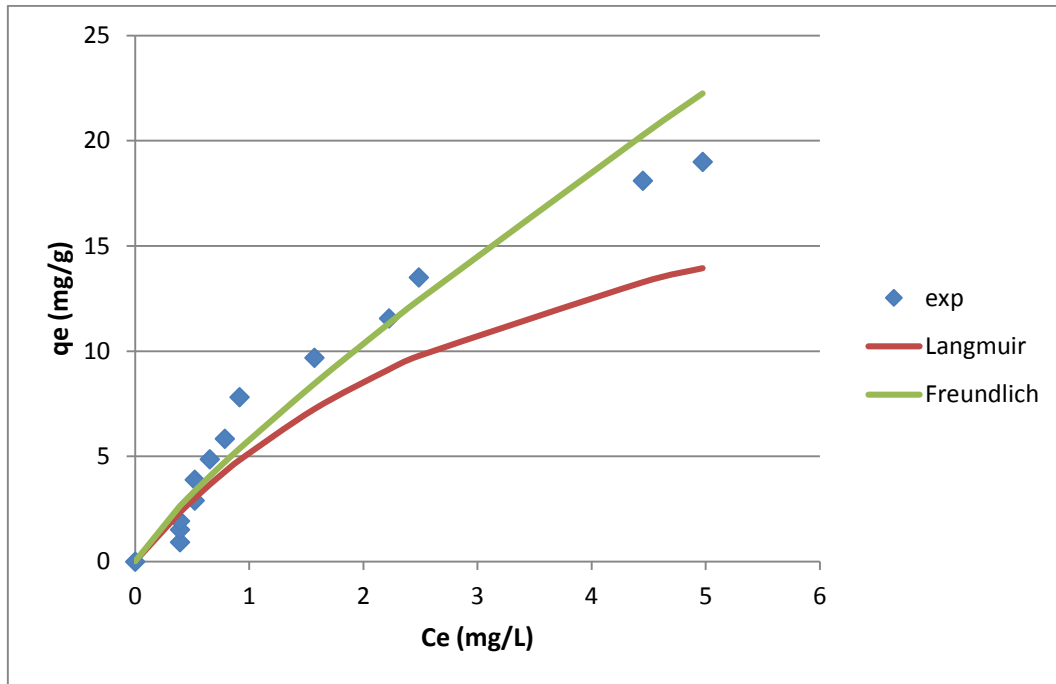
Les résultats du tableau nous indiquent que la valeur du facteur de corrélation  $R^2$  est élevée pour les deux modèles.

En se basant sur le facteur de corrélation, l'isotherme de Freundlich représente mieux l'adsorption du colorant sur la biomasse *Streptomyces rimosus*. Dans ces conditions, l'adsorption est de type monocouche et les sites d'adsorbants sont hétérogènes.

Pour confirmer le modèle le plus adéquat, nous avons tracé les courbes expérimentales et théoriques obtenues à partir des deux modèles.



## Résultats et discussion



**Figure 7- 24 : Tracé des courbes d'équilibre expérimentale et celles obtenus à partir du modèle de Langmuir et de Freundlich.**

La comparaison des courbes de la figure confirme la validité du modèle de Freundlich qui est le modèle le plus adéquat pour modéliser l'adsorption du rouge bezacryl sur la biomasse *Streptomyces rimosus*.

# CONCLUSION GENERALE



## Conclusion générale

---

La présente étude avait pour objectif principal l'adsorption d'un colorant par des biomasses de type *Pleurotus mutilus* et *Streptomyces rimosus*. A cet effet, le colorant rouge bezacryl très utilisé dans l'industrie textile a été sélectionné pour réaliser des essais.

En premier lieu une synthèse bibliographique a été réalisée, relative aux caractéristiques et propriétés du colorant utilisé ainsi que sur les deux biomasses à l'état brut pour avoir une connaissance sur leur structure poreuse et leur groupements fonctionnels.

Les résultats d'adsorption du colorant sur la *Pleurotus mutilus* et la *Streptomyces rimosus* ont permis de mettre en évidence l'influence de la masse de l'adsorbant et le temps de contact et ceci dans le but de comparer leur pouvoir décolorant des effluents.

Il s'avère que dans les conditions opératoires utilisées, la biomasse *Streptomyces rimosus* possède une meilleure capacité d'adsorption. Cette dernière a été sélectionnée pour conduire la suite de notre travail.

Par ailleurs les essais ont montré l'influence de la concentration initiale du colorant et le pH de la solution sur la capacité d'adsorption du colorant rouge bezacryl sur la *Streptomyces rimosus*. Les résultats obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- ❖ Les groupements fonctionnels constituant la paroi cellulaire de la *Streptomyces rimosus* sont responsables de la fixation du colorant rouge bezacryl sur la surface de la biomasse par des attractions électrostatique.
- ❖ Un rapport solide/liquide de l'ordre de 5g de biomasse /L de solution a été considéré comme un rapport convenable pour le colorant utilisé. Ce dernier a permis d'obtenir un taux d'élimination relativement élevé de 98% correspondant à une capacité de biosorption de 3,92mg/g et ce pour une concentration de 20mg/L du colorant.
- ❖ Pour des concentrations de 20, 50 et 80 mg/L l'équilibre d'adsorption est atteint après des temps de contact de 30, 60 et 120 minutes respectivement.
- ❖ L'étude cinétique de l'adsorption du rouge bezacryl sur la *Streptomyces rimosus* a montré que le modèle de pseudo-second ordre représente au mieux l'évolution de la quantité adsorbée du colorant en fonction du temps.
- ❖ Les coefficients de transfert de matière externe et coefficient de diffusion intraparticulaire calculés à l'aide des modèle de Weber et Morris et d'Urano et Tachikawa ont permis de conclure que le phénomène d'adsorption du colorant est contrôlé par le transfert de matière externe et l'adsorption se fait à la surface des particules de la biomasse.

## Conclusion générale

---

- ❖ La quantité adsorbée dépend fortement du pH. L'adsorption du rouge bezacryl est favorisée à un pH de 5.6 avec une quantité d'adsorption de l'ordre de 3,9 mg/g. Au-delà de pH égal à 10 nous avons constaté une nette diminution de la quantité adsorbée du colorant.
- ❖ Pour décrire le processus d'adsorption du rouge bezacryl sur la *Streptomyces rimosus* le modèle de Freundlich semble être le mieux adapté, avec un coefficient de détermination  $R^2$  égal à 0,9859.

En dernier lieu, nous pouvons déduire que l'utilisation de la *Streptomyces rimosus* pour l'élimination du rouge bezacryl a révélé des résultats prometteurs méritant d'être développé dans l'avenir.

La biosorption pourrait être un outil intéressant dans les procédés de dépollution des effluents colorés du textile.

## Bibliographie

- [1] R. THOMAZEAU. Station d'épuration eaux potables et eaux usées. Technique et Documentation. Paris. 1981.
- [2] DEGREMONT. Mémento technique de l'eau. Technique et Documentation. Huitième édition. Paris.1978.
- [3] F. BERNE, J.CORDONIER . Industrial water treatment. Edition Technip .Paris.1990.
- [4] M. G.MIQUEL. Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. France. 200.
- [5] Ecologie-nature hommes, site internet :[ecologie-nature-hommes.e-monsite.com/pages/les-5-types-de-pollution/](http://ecologie-nature-hommes.e-monsite.com/pages/les-5-types-de-pollution/)
- [6] S. YAHIATENE, E.T.TAHIRIM. Réflexion sur la caractérisation physico-chimique des effluents liquides rejetés dans la grande sebkha d'Oran. Université d'Oran. 2010.
- [7] O. ATTEIA. Chimie et pollution des eaux souterraines. Tec et Doc Lavoisier. 2005.
- [8] BOEGLIN. Pollution industrielle de l'eau- Caractérisation, classification, mesure. Technique de l'ingénieur. ARTICLE / RÉF : G1210 V2. 2007.
- [9] E. KOLLER. Traitement des pollutions industrielles. Edition Dunod, Paris. 2004.
- [10] D. GAUJOUS. La pollution des milieux aquatiques: aide- mémoire. Edition Lavoisier . 1993
- [11] A. Lowe. Guide des solutions d'assainissement. Programme d'Assainissement du Littoral de l'Atlantique (PALA), Saint- John, Canada. 1995.
- [12] F. MEINCK, J. STOOF et H. KOHLSCHUETTER. Les eaux usées industrielles. Masson éd. Paris 1977.
- [13] H. BEN MENSOUR, O. BOUGHZALA, D. DRIDI, D. BARILLET, L. CHEKIR et R. MOSRAT. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. Revue des sciences de l'eau. Volume 24, Numéro 3, 2011.
- [14] S. BOUAFIA eps CHERGUI. Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de FENTON. Université saad Dahlab Faculté des sciences de l'ingénieur , Université Paris-Est Institut Francilien des Sciences Appliquée. 2010.
- [15] I. BROSSARD. Technologie des Textiles, Paris: Ed. Dunod, 1997.

- [16] N. OUBAGHA. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Université Mouloud MAMMERY TiziOuzou. 2011.
- [17] H. Schmitt, P. Tolls, J. et C. Van Leeuwen. Pollution-induced community tolerance of soil microbial communities caused by the antibiotic sulfachloropyridazine. *Environmental Science and Technology*, Volume 38, p. 1148–1153. 2004.
- [18] L. NAIDJA. Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Université MENTOURI de Constantine 2010.
- [19] M. CAPON, V. COURILLEU, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs. Culture et technique. Nantes. 1999.
- [20] J. YENER, T. KOPAC, G. DOGU, T. DOGU, J. Colloid Interf. Sci. 294. 2006.
- [21] L.ZHENWANG, L.ZHENLUC, L.JRANJUN . The pt dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15th word conference on non-destructive testing 15-21.Rome. 2000.
- [22] F. ALMARDANI. Etude de l'adsorption du pesticide Bromocil sur charbon actif en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques d'origine naturelles, Thèse doctorat. Université de Poitiers. 2008.
- [23] G. SIMONT. Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, édition industrie textile 1982.
- [24] J. GRIFFITHS. Developments in the light absorption properties of dyes—color and photochemical reaction. In: Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes. Society of Chemistry Industry, Oxford. 1984.
- [25] H. ZOLLINGER. Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, N.Y.1991.
- [26] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes. 2000.
- [27] C. BAUER, P. JAQUES, A. KALT, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140. 2010.
- [28] M. STOLTE, M. VIETH, Acta ENDOSC. 31 (2). 2001.
- [29] S. MONCADA, R.M. PALMER, E.A. Higgs, Pharmacol. Rev. 43. 1991.
- [30] A. COLIN. Chimie organique. Tome 2 éditions paris. 1970.
- [31] C.F.I. JABS, H.P. DRUTZ, Am. J. Obstet. Gynecol. 185 (6). 2001.

- [32] Y.ANCER, N.GOUGAM. Etude de l'adsorption de colorants textiles par un adsorbant d'origine minérale. Ecole Nationale Polytechnique. 2016.
- [33] M. HEDYATULLAH. Les colorants synthétiques. 4<sup>ème</sup> trimestre, 1<sup>ère</sup> édition, 1976.
- [34] J.BELEGALD. Les colorants industriels, Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris. Editions techniques ; pp 5. 1987.
- [35] L.M. SUN et F. MEUNIER. Adsorption : aspects théoriques Techniques de l'ingénieur. J 2 730. 2007.
- [36] C. TAOUES ; Valorisation d'une biomasse mycélienne prétraitée dans le traitement par biosorption des eaux chargées en Cobalt et / ou Chrome.
- [37] M. BOUNAAS, S. TADJINE. Adsorption de colorants de l'industrie textile sur les écorces d'orange. Ecole nationale polytechnique. 2015.
- [38] E. KOLLER. Aide-mémoire Génie chimique. DUNOD 2010.
- [39] B. NABIL. Etude De L'adsorption De Micropolluants Organiques Sur La Bentonite. Skikda, 2007.
- [40] J.M COULSON , J.F RICHARDSON. Chemical Engineering, vol 3 2nd Edition. 1979.
- [41] E. KOLLER.. Génie chimique, 2<sup>ème</sup> édition, Edition Dunod, Paris. 2005.
- [42] B. KASPRZYK-HORDERN Adv. Colloid. Inter. Sci., 110. 2004.
- [43] F. MEHDI, Modification de la bentonite par un sel de diphosphonim – Applications à l'adsorption des colorants textiles (rouge, bleu et jaune Bemacide). Université de Tlemcen, 2014.
- [44] N. J. KROU. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques; thèse de doctorat ; Université de Toulouse ; (2010).
- [45] E. KOLLER . Aide mémoire génie chimique. Dunod.2010.
- [46] A .W .ADAMSON. Physical Chemistry of Surfaces. 2e ed. New York. Interscience.1960.
- [47] A. GARSON, BELTRAN, P. ALVAREZ, and MASA "Activated carbon adsorption of some phenolic compounds." Adsorption. 9.2003.
- [48] J.-L. BURGOT. Chimie analytique et équilibres ioniques. 2e édition, 2011.

- [49] N. BOUGDAH, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Université 20 Aout 55. Skikda. 2007.
- [50] W.J.MASSCHELEIN, Processus unitaire du traitement de l'eau potable. Liège. Ed.Cebedoc Sprl. 1996.
- [51] J.P. SILVA, S. SOUSA, J. Rodrigues, H. ANTUNES, Adsorption of acid orange 7 dyes in aqueous solutions by spent brewery grains., Separation and Purification Technology, Volume 40, 2004.
- [52] T. CHEKAKRI, A. CHEROUANE. Valorisation d'une biomasse mycélienne prétraitée dans le traitement par biosorption des eaux chargées en Cobalt et /ou en Chrome, Université des Science et de la Technologie Houari Boumediene 2004.
- [53] BENAMRAOUI Faouzia, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Université Ferhat Abbas SETIF 2014.
- [54] Y. SLAMENE , M.I. ZEKRAOUI. Biosorption des ions  $Fe^{3+}$  et  $Mn^{2+}$  sur une biomasse morte Pleurotus Mutilus. Ecole Nationale Polytechnique 2010
- [55] C.E CHITOUR. Physico-chimie des Surfaces: l'adsorption gaz-solide et liquide-solide, Tome 2,2ème édition. OPU. Alger, 2004
- [56] D. ABERKANE, F.D. BENMESBAH. Etude comparative de la biosorption des ions  $Ni^{2+}$  sur deux types de biomasses mortes, la Pleurotus mutilus et la Streptomyces rimosus. Ecole nationale polytechnique.2016.
- [57] A. AZARA, K. REBAI. Adsorption de l'oxytetracycline sur bentonites modifiées. Ecole nationale polytechnique. 2016.
- [58] N. BOUZIANE. Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister En Chimie. Université Mentouri de Constantine. 2007.
- [59] A. OUDJER, H. KESRI. Epuration et traitement des eaux industrielles polluées : Du biopolymère pour adsorber les colorants textiles.
- [60]M. DJAB, Modification de la bentonite par des sels de Bis imidazolium - Application à l'adsorption d'un colorant textile (Orange Télon)-. 2012.
- [61] M. BOUNAAS, S. TADJINE. Adsorption de colorant de l'industrie textile sur les écorces d'oranges. Ecole nationale polytechnique. 2015.
- [62] A.ZUMIYE, F.GONEN. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, Process Biochemistry,vol. 39, p. 599–613. 2004.



- [63] Y. ANDRES, A. C. TEXIER, and P. LE CLOIREC. Rare earth elements removal by microbial biosorption: a review. *Environ. Technol.* 24: 1367-1375. 2003
- [64] G. HENINI et al. Study of adsorption of copper on biomass *pleurotus mutilas* and the possibility of its regeneration by desorption. *Energy Procedia* 6. 2011.
- [65] A. BRAY, L. RAFF, R. WATSON. *Biologie moléculaire de la cellule, Flammarion, medecinesciences*". 1988.
- [66] Ch.H. GRUN, F. Hochstenbach, B.M. Humbel, A.J. Verkleij, J.H. Sietsma, Klis, F.M. Kamerling, J.P. & Vliegthart, J.F.G. The structure of cell wall  $\alpha$ -glucan from fission yeast, *Glycobiology* Vol. 15(No. 3): 245-257. 2005.
- [67] G. CRINI, P.M. BADOT. *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Presse universitaire de Franche-Comté.* 2007.
- [68] S. BARTNICKI-GARCÍA. Cell wall chemistry, morphogenesis, and taxonomy of fungi. *Annu. Rev. Microbiol.* 1968.
- [69] G. CRINI, P.M. BADOT. *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Presse universitaire de Franche-Comté.* 2007.
- [70] MUZZARELI, R.A.A. *Chitin. Pergamon Press, New York.* 1997.
- [71] F.S. KITTUR, P.K.V Harish, S.K. Udaya, R.N Tharanathan. Characterization of chitin, chitosan and their carboxymethyl derivatives by differential scanning calorimetry. *Carbohydrate polymers*, Vol.49, (2), 185-193. 2002.
- [72] M. KASAAI. A review of several reported procedures to determine the degree of Nacetylation for chitin and chitosan using infrared spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, Vol.71, 497-508. 2008
- [73] KHOR E. *Chitin: Fulfilling a Biomaterials Promise. Elsevier Science.* 2001
- [74] KIEFER. *Le chitosane : <http://www.France.com/kiefer/Es.htm>.* 1999
- [75] Y-P.YANG, XU X-H, H-F. CHEN. Treatment of chitin-producing wastewater by microelectrolysis- contact oxidization. *Journal of Zhejiang University Science* Vol. 5, (4), 436- 440. 2004.
- [76] K. KURITA. Controlled functionalization of the polysaccharide chitin. *Prog. Polym. Sci.* Vol.26, (9), 1921-1971, 2001.
- [77] R.P. MONTSERRAT. *Developpement of techniques based on natural polymers for the recovery of precious metals.* 2002.

- [78] S.O. FERNANDEZ-KIM. Physiochemical and functional properties of crawfish chitosan as affected by different processing protocols. Thesis of the Louisiana State University. 2004.
- [79] Y. BAL, K.E. BAL, L. BOUAMRANE, A. LALLAM , Copper (II) uptake by *Pleurotus mutilus* biomass, chitin and chitosan. *Mineral Eng*, Vol 19, 2006.
- [80] P. REETARANI S, G. VANDANA, D. MUKUND V. Chitinolytic enzymes: an exploration. *Enzyme and Microbial Technology*. Vol.26, (7), 473–483, 2000.
- [81] R.T. MRUNAL. Synthesis and antibacterial assessment of water-soluble hydrophobic chitosan derivatives bearing quaternary ammonium functionality. Doctor of philosophy, Louisiana State University. 2004.
- [82] K.J HU, J-L. HU, K.W. HO, K-W. YEUNG. Screening of fungi for chitosan producers, and copper adsorption capacity of fungal chitosan and chitosanaceous materials. *Carbohydrate polymers*. Vol.58, (1), 45-52. 2004.
- [83] BARRETO-BERGTER et al. Structural chemistry of polysaccharides from fungi and lichens. In: *Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry*. Eds, Academic Press New York; Vol. 41. 1983.
- [84] Les différentes classes d'antibiotique, site internet : [www.123bioNet/cours](http://www.123bioNet/cours). 2003.
- [85] A. ZOUAGHI. Optimisation de la production de l'oxytétracycline par *Streptomyces rimosus*. Projet de fin d'étude, Université 7 Novembre de Carthage, INSAT, Tunisie. 2007.
- [86] T.J. BUTTER, L.M. EVISION, T.C. HANCOCK, F.C. HOLLAND. Removal and recovery of cadmium from dilute aqueous streams by biosorption, elution and electrolysis. 9th forum for appl, biotechnol, Gent, 2581-2583.1995.
- [87] Biologie marine, site internet : <http://www.biologiemarine.fr> .
- [88] W. BOULAÏCHE. Biosorption des ions Ni<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup> par la biomasse *pleurotus mutilus*. Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. 2008.
- [89] R. YOUS. Biosorption des ions Cd<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup> sur une biomasse morte la *Streptomyces rimosus*. Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. 2008.
- [90] N. NAIB. *"Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience"*, mémoire de Magister. Boumerdes: Université M'Hamed Bougara. 2006.
- [91] A. SELATNIA, A. BOUKAZOULA, N. KECHID, M.Z. BAKHTI, A. CHERGUI,Y. KERCHICH Biosorption of lead (II) from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass. *Biochemical Engineering Journal* 19. 127–135. 2004.

[92] V. THIRION-MERLE. Spectrométrie de fluorescence X. Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes. Editions des archives contemporaines. Collection science Archéologiques, 9782813001634. 2014.

[93] « BEZACRYL Colorants », site internet : [https://cht.com/cht/medien.nsf/gfx/med\\_ASAN9QYLDF\\_55C8F2/\\$file/Farbkarte\\_BEZACRYL\\_fr.pdf](https://cht.com/cht/medien.nsf/gfx/med_ASAN9QYLDF_55C8F2/$file/Farbkarte_BEZACRYL_fr.pdf)

[94] PATIENT INFORMATION SHEET Basic Red 46, site internet : [https://www.chemotechnique.se/get\\_pdf.php?l=en&p=25](https://www.chemotechnique.se/get_pdf.php?l=en&p=25).

[95] Basic Red 46, site internet : <http://www.worddyevaryety.com/basic-dyes/basic-red-46.html>

[96] AIT AMER MEZIANE Ilhem, Adsorption de l'oxytetracycline sur les écorces d'orange, Ecole Nationale Polytechnique 2015.