



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

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

LAVALEF

Ecole Nationale Polytechnique
Département : Génie Chimique
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique

Optimisation des paramètres opératoires de l'adsorption d'un colorant sur une biomasse

MANSOUR Chahrazad et HAMZA Ikram

Sous la direction de :

TCHOULAK-DAHOUN Yamina
SELATNIA Ammar

MAA
Professeur

Présenté et soutenu publiquement le 08 / 07 / 2021

Composition du Jury :

Président	AHMED-ZAID Toudert	Pr	ENP
Promoteurs	TCHOULAK-DAHOUN Yamina SELATNIA Ammar	MAA Pr	ENP ENP
Examinatrices	KIES FairouzKhalida REBAS Ouardia	MCA MCB	ENP ENP

ENP 2021



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

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

LAVALEF

Ecole Nationale Polytechnique
Département : Génie Chimique
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique

Optimisation des paramètres opératoires de l'adsorption d'un colorant sur une biomasse

MANSOUR Chahrazad et HAMZA Ikram

Sous la direction de :

TCHOULAK-DAHOUN Yamina
SELATNIA Ammar

MAA
Professeur

Présenté et soutenu publiquement le 08 / 07 / 2021

Composition du Jury :

Président	AHMED-ZAID Toudert	Pr	ENP
Promoteurs	TCHOULAK-DAHOUN Yamina SELATNIA Ammar	MAA Pr	ENP ENP
Examinatrices	KIES FairouzKhalida REBAS Ouardia	MCA MCB	ENP ENP

ENP 2021

ملخص: تحسين العوامل العملية لامتنزاز الصبغة بواسطة الكتلة الحيوية

في الدراسة الحالية تم اجراء فحص مخبري لاختبار كفاءة مادة مازة وهي الستربتومييساس ريموزيس في امتزاز الصبغات الموجبة مثل مادة الغوشسين في وسط مائي .

اجريت التجارب لمعرفة تأثير بعض العوامل على امتزاز الملون على الستربتومييساس ريموزيس بحيث قمنا بدراسة تأثير تركيز الممتزاز وكذا التركيز الاولي للفوشسين والرقم الهيدروجيني الابتدائي للمحلول وزمن الامتنزاز و ذلك باستعمال التصميم التجريبي 2^3 من اجل الوصول الى الحد الاقصى لمردود امتزاز الفوشسين و المعادلة التي تمثل تغيير ردود الابتزاز بدلالة عوامل التجربة .

تم كذلك فحص سلوك الامتنزاز الخاص بالصبغة في حالة الاتزان من خلال نماذج الاتزان و اظهر الفحص ان العملية اكثر اتساقا مع لونغمور، في هذه الحالة سعة الامتنزاز تقدر ب 50 مغ/غ كما تشير الدراسات الحركية ان النموذج الثاني للحركة هو الاكثر اتساقا مع الدراسة الحركية التجريبية. بلغ مردود تجديد الكتلة الحيوية المستعملة حوالي 88%.

الكلمات الدالة : الامتنزاز الفوشسين، الستربتومييساس ريموزيس، التصميم التجريبي، النمذجة، تجديد.

Abstract: Optimization of the operating parameters of the adsorption of a dye on the biomass

The objective of this work is the optimization and the modeling of the removal of Fuchsin from aqueous solution by *Streptomyces rimosus* biomass. Fuchsin adsorption on *Streptomyces rimosus* biomass was carried out in a batch system. A factorial design 2^3 , was used to determine the influence of the simultaneous effects and the interaction of some parameters such as the initial concentration of Fuchsin, the biomass concentration, initial pH and contact time, on the degree of Fuchsin removal. This approach helped to describe the influence of three experimental parameters on the treatment efficiency. The optimal parameter values related to maximum efficiency (90%) were determined. Different models obtained for Fuchsin elimination were validated using various statistical approaches. The application of ANOVA method showed that the models were highly significant and in good agreement with the experimental results. Langmuir isotherm model was found to be best fitted adsorption experimental data and the maximum adsorption capacity was about 50mg/g. Two kinetic models (pseudo-first order, pseudo-second order) were tested to correlate the experimental data and the adsorption was fitted well with the pseudo-second order kinetic model. The yield of the biomass regeneration obtained was about 88%.

Keywords: Adsorption, Fuchsin, *Streptomyces rimosus*, 2^3 factorial design, optimization, regeneration

Résumé : Optimisation des paramètres opératoires de l'adsorption d'un colorant sur la biomasse

Ce travail a pour but l'optimisation et la modélisation de l'élimination de la Fuchsine d'une solution aqueuse par une biomasse *Streptomyces rimosus*. L'étude de l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse a été conduite en batch. L'utilisation du plan factoriel 2^3 a permis la détermination de l'influence des effets simultanés et de l'interaction entre paramètres opératoires sur le rendement de l'élimination de la Fuchsine. Les paramètres étudiés sont la concentration initiale de la Fuchsine, la concentration en biomasse, le pH initial de la solution et enfin le temps de contact. Le modèle de Langmuir a été trouvé représentant aux mieux les résultats expérimentaux et la capacité d'adsorption maximale est de l'ordre de 50 mg/g. Deux modèles cinétiques (pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre) ont été testés et le modèle cinétique de pseudo-second ordre a été trouvé décrivant aux mieux les résultats expérimentaux. Le rendement de la régénération de la biomasse obtenu est de l'ordre de 88%.

Mots clés : Adsorption, Fuchsine, *Streptomyces rimosus*, plans factoriel 2^3 , optimisation, régénération.

Remerciements

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

Ce Projet de Fin d'Etudes a été réalisé au sein du département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction de Mme Y.TCHOULAK-DAHOUN et Mr A. SELATNIA.

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

Nous exprimons nos vifs remerciements et notre reconnaissance à Mr T. AHMED-ZAID pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de soutenance.

Je remercie mesdames F. KIES et O. REBAS, qui ont bien voulu accepter d'évaluer notre travail.

Nous tenons à remercier très chaleureusement Mr M. BOUBAKEUR, chef de Département de MRIE à l'ENP, ainsi que l'adjoint technique du laboratoire Mr R. BOURDJOU.

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

Et surtout, un grand merci à nos parents, source d'inspiration qui nous ont permis de travailler dans les meilleures conditions possibles.

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

Dédicaces

*Au nom de dieu le clément et le miséricordieux et en termes
d'amour et de fidélité, je dédie ce présent mémoire :*

Aux deux êtres les plus précieux au monde

Ma Mère et Mon Père

QUE DIEU LES PROTEGE

A ma sœur : Hadjer

*A mes frères : Mohamed, Kamel et Abd-elrahmane qui m'ont entourée
et soutenue*

*Pour leur affection, leur soutien et leur compréhension qu'ils
m'ont prodiguée durant toutes ces années de dur labeur*

A toute ma famille MANSOUR

*A ma chère sœur et binôme Ikram, mon aimable amie, collègue
d'études, et soeur de cœur. Celle qui m'a donné la force et l'espoir,
qui a accompli avec moi ce modeste travail et qui m'a accompagnée
durant mon chemin d'études supérieures*

*A tous mes amis et à tous ceux qui ont collaboré de près ou
de loin au bon déroulement de ce modeste travail corroboré
par ce mémoire.*

MANSOUR Chahrazad

Dédicaces

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

Mes très chers parents

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

Mes chères sœurs et mes chers frères

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

Chahrazad

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

Tous mes amis notamment Soria et Amina

HAMZA Ikram

Table de matière

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des symboles	
Liste des abréviations	
Introduction générale	17
Partie 1 : Revue bibliographique	18
Chapitre 1 : Généralités sur les colorants	19
1.1 Définition	20
1.2 Différents types de colorants	20
1.3 Classification des colorants	20
1.3.1 Classification suivant l'origine	21
1.3.2 Classification chimique	22
1.3.3 Classification tinctoriale	24
1.4 Utilisation des colorants	26
1.5 Toxicité des colorants et leurs impacts environnementaux	26
1.6 Procédés de traitement des colorants	27
1.6.1 Méthodes physiques	28
1.6.2 Méthodes chimiques	28
1.6.3 Méthodes biologiques	28
Chapitre 2 : Généralités sur l'adsorption et la biosorption	30
2.1 L'adsorption	31
2.1.1 Définition	31
2.1.2 Types d'adsorption	31
a) Adsorption physique	31
b) Adsorption chimique	31
2.1.3 Mécanisme d'adsorption	32
2.1.4 Paramètres affectant l'adsorption	33
a) Caractéristiques de l'adsorbat	33
b) Caractéristiques de l'adsorbant	34

c) Les facteurs physiques	34
2.1.5 Domaine d'application de l'adsorption.....	34
2.1.6 Cinétique d'adsorption	35
a) Modèle cinétique du pseudo-premier ordre.....	35
b) Modèle cinétique de pseudo-second ordre	35
2.1.7 Les isothermes d'adsorption	36
a) Classification des isothermes d'adsorption	36
b) Description des isothermes d'adsorption	38
c) Modèle d'isotherme d'adsorption	39
2.2 La biosorption.....	41
2.2.1 Définition	40
2.2.2 Mécanisme de biosorption.....	41
2.2.3 Les biosorbants.....	41
2.2.4 Sources et provenances des biosorbants	41
2.2.5 Avantages de l'utilisation des biosorbants	42
2.2.6 Domaines d'application des biosorbants	42
2.2.7 Description de la biomasse « <i>Streptomycesrimosus</i> ».....	42
a) Structure chimique de la paroi cellulaire de la <i>Streptomycesrimosus</i>	42
b) Origine de la biomasse	44
Chapitre 3 : Plans d'expériences	45
3.1 Introduction	46
3.2 Définition	46
3.2.1 Plans d'expériences	46
3.2.2 Facteurs	46
3.2.3 Réponse	47
3.3 Méthodologie d'une étude par le plan d'expérience	48
3.4.1 Définition des objectifs et des réponses	48
3.4.2 Choix des facteurs et du domaine expérimental	48
3.4.3 Proposition d'un modèle	48
3.4.4 Estimation des coefficients du modèle	48
3.4 Plans factoriels complets 2^k	49
Partie 2 : Partie expérimentale	50
Chapitre 4 : Matériel et méthodes.....	51
4.1 Introduction	52

4.2	Matériels utilisés	52
4.2.1	Appareillage.....	52
4.2.2	Verreries	52
4.2.3	Autres accessoires	52
4.3	Produits utilisés et leurs caractéristiques physico-chimiques	53
4.3.1	Le colorant: « Fuchsine » (l'adsorbat)	53
4.3.2	La biomasse « <i>Streptomycesrimosus</i> » (l'adsorbant)	54
	a) Analyse granulométrique	54
	b) Analyse par spectroscopie Infra Rouge (IR).....	55
	c) Analyse par microscope électronique à balayage	56
	d) Le titrage par la méthode de Boehm	56
	e) pH de point de charge nulle (pHzpc)	57
	f) Humidité	58
	g) Porosité	59
	h) pH.....	59
	i) Masse volumique apparente	59
	j) Masse volumique réelle	60
	k) Surface spécifique par unité de volume de la solution	60
	l) Surface spécifique par unité de masse des particules	61
	m) Analyse structurale par Spectrométrie de Fluorescence X	61
4.4	Description du dispositif expérimental	63
4.5	Description de la technique d'analyse	63
4.5.1	Spectrophotométrie UV-visible	63
4.5.2	Etablissement de la courbe d'étalonnage	65
4.6	Calcul des quantités adsorbées	65
Chapitre 5 : Résultats et discussion		67
5.1	Introduction	68
5.2	Etude par le plan factoriel 2^3	68
5.2.1	Etude de cas N°01	69
	a) Analyse des effets	70
	b) Modélisation mathématique	72
	c) Analyse par surfaces de réponse	74
5.2.2	Etude de cas N°02	75
	a) Analyse des effets.....	77

b)	Modélisation mathématique	79
c)	Analyse par surfaces de réponse	80
5.2.3	Etude de cas N°03	81
a)	Analyse des effets	83
b)	Modélisation mathématique	85
c)	Analyse par surfaces de réponse	86
5.2.4	Conclusion	88
5.3	Etude cinétique de l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse <i>Streptomycesrimosus</i>	88
5.3.1	Détermination du temps d'équilibre	88
5.3.2	Modélisation de la cinétique d'adsorption	90
a)	Application du modèle du pseudo-premier ordre	90
b)	Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre	90
5.4	Isotherme d'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse <i>Streptomycesrimosus</i>	92
5.5	Etude comparative de l'élimination de la Fuchsine sur des divers types d'adsorbants	96
5.6	Etude de régénération de la biomasse	97
	Conclusion générale	99
	Références bibliographiques	102
	Annexe	108

Liste des tableaux

Tableau 1. 1: Groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [7].....	22
Tableau 1. 2: Classification chimique de quelques colorants.	24
Tableau 1. 3: Comparaison de technologies physiques et chimiques, de dépollution des effluents textiles chargés de colorants synthétiques [27].	29
Tableau 2.1: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [30].....	32
Tableau 4. 1: Caractéristiques physico-chimique de la Fuchsine[63].	53
Tableau 4. 2: Bande d'absorption infra-rouge et leurs groupements fonctionnels correspondants [72].	55
Tableau 4.3: Quantification des groupes fonctionnels présents à la surface de la biomasse selon le titrage de Boehm [70].....	57
Tableau 4. 4: Caractéristiques de la biomasse <i>Streptomyces rimosus</i>	62
Tableau 5. 1: Valeurs des niveaux des paramètres du plan d'expériences.....	69
Tableau 5. 2: Matrice et résultats du plan factoriel 2^3	69
Tableau 5. 3: Importance des coefficients du modèle.....	73
Tableau 5. 4: Valeurs des niveaux des paramètres du plan d'expériences.....	76
Tableau 5. 5: Matrice et résultats du plan factoriel 2^3	76
Tableau 5. 6: Importance des coefficients du modèle	79
Tableau 5. 7: Valeurs des niveaux des paramètres du plan d'expériences.....	82
Tableau 5. 8: Matrice et résultats du plan factoriel 2^3	82
Tableau 5. 9: Importance des coefficients du modèle	86
Tableau 5. 10: Paramètres des deux modèles de la cinétique d'adsorption.....	91
Tableau 5. 11: Paramètres de différents modèles d'isothermes d'adsorption.....	96
Tableau 5. 12: Capacité d'adsorption de la Fuchsine par différents types de biomasse.....	97

Liste des figures

Figure 2. 1: Schéma représentatif du mécanisme d'adsorption [29].	33
Figure 2. 2: Les quatre types d'isothermes [52].	36
Figure 2. 3: Classe des isothermes [37].	38
Figure 2. 4: Enveloppe des bactéries Gram-positives [54].	43
Figure 2. 5: Structure chimique de l'acide teïchoïque [56].	44
Figure 2. 6: Observation en microscopie optique de la <i>Streptomyces rimosus</i> [57].	44
Figure 3. 1: Domaine et les niveaux d'un facteur [54].	46
Figure 3. 2: Disposition des points expérimentaux dans le domaine d'étude [54].	47
Figure 3. 3 : Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse[54].	47
Figure 4. 1: Le colorant « Fuchsine ».	53
Figure 4. 2: Analyse granulométrique de la biomasse « <i>Streptomyces rimosus</i> ».	54
Figure 4. 3: Spectre Infrarouge de la biomasse brute <i>Streptomyces rimosus</i> [65].	55
Figure 4. 4: Vue microscopique de la biomasse brute <i>Streptomyces rimosus</i> (microscope électronique à balayage (x 5000)) [66].	56
Figure 4. 5: Evolution du (pH initial - pH final) en fonction du pH initial [70].	58
Figure 4. 6: Histogramme de l'analyse de la biomasse <i>Streptomyces rimosus</i> par spectrométrie fluorescence X [69].	62
Figure 4. 7: Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono- faisceau.	64
Figure 4. 8: Schéma de principe de la loi de Beer-Lambert.	64
Figure 4. 9: Courbe d'étalonnage absorbance en fonction de la concentration en Fuchsine.	65
Figure 5. 1: Diagramme de Pareto.	70
Figure 5. 2: Diagramme de Pareto ajusté.	71
Figure 5. 3 : Graphique des effets directs.	71
Figure 5. 4: Graphique des interactions.	72
Figure 5. 5: Rendement expérimental en fonction du rendement prédite.	73
Figure 5. 6: Surface de réponse et contours du rendement en fonction du pH et du temps.	74
Figure 5. 7: Surface de réponse et contours du rendement en fonction du pH et de la concentration C_b .	75
Figure 5. 8: Surface de réponse et contours du rendement en fonction du temps et de la concentration C_b .	75
Figure 5. 9: Diagramme de Pareto.	77
Figure 5. 10: Diagramme de Pareto ajusté.	77
Figure 5. 11: Graphique des effets directs.	78
Figure 5. 12: Graphique des interactions.	78
Figure 5. 13 : Rendement expérimental en fonction du rendement prédite.	79
Figure 5. 14: Surface de réponse et contours du rendement en fonction de pH et t.	80
Figure 5. 15: Surface de réponse et contours du rendement en fonction de pH et C_b .	81
Figure 5. 16: Surface de réponse et contours du rendement en fonction de t et C_b .	81
Figure 5. 17: Diagramme de Pareto.	83
Figure 5. 18: Diagramme de Pareto ajusté.	84
Figure 5. 19: Graphique des effets directs.	84

Figure 5. 20: Graphique des interactions.....	85
Figure 5. 21: Rendement expérimental en fonction du rendement calculé.	85
Figure 5. 22: Surface de réponse et contours du rendement en fonction de pH et t.	87
Figure 5. 23: Surface de réponse et contours du rendement en fonction de pH et C_c	87
Figure 5. 24: Surface de réponse et contours du rendement en fonction de t et C_c	87
Figure 5. 25: Cinétique d'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse <i>Streptomyces rimosus</i>	89
Figure 5. 26: Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre.	90
Figure 5. 27: Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre aux données cinétique expérimentales.....	91
Figure 5. 28: Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.	92
Figure 5. 29: Isotherme d'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse.....	93
Figure 5. 30: Application du modèle de LANGMUIR aux données d'équilibre expérimental.....	93
Figure 5. 31: Application du modèle de FREUNDLICH aux données d'équilibre expérimental.....	94
Figure 5. 32: Application du modèle de TEMKIN aux données d'équilibre expérimentale.	94
Figure 5. 33: Application des modèles LANGMUIR, TEMKIN et FREUNDLICH, aux données d'équilibre expérimental.....	95

Liste des symboles

Symbole	Signification	unité
A	Surface spécifique par unité de masse des particules	$m^2 \cdot g^{-1}$
a_0	Coefficient du polynôme représentant la moyenne des réponses	
a_i	Coefficient du paramètre i ($i = 1, 2, 3$)	
a_{12}, a_{13}, a_{23}	Coefficients représentant les effets d'interaction de deux paramètres	
a_{123}	Coefficient représentant l'effet d'interaction de trois paramètres	
C_b	Concentration de l'adsorbant	$mg \cdot L^{-1}$
C_c	Concentration de la solution initiale de la solution du colorant	$mg \cdot L^{-1}$
C_e	Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre	$mg \cdot L^{-1}$
C_t	Concentration du soluté en solution au temps t	$mg \cdot L^{-1}$
C_0	Concentration de la solution initiale de la solution du colorant	$mg \cdot L^{-1}$
C_f	Concentration du colorant fixé sur la biomasse	$mg \cdot L^{-1}$
C'_f	Concentration du colorant désorbée de la biomasse	$mg \cdot L^{-1}$
d_p	Diamètre de la particule	μm
I_0	Intensité du faisceau incident	cd
I	Intensité du faisceau transmis	cd
H	Taux d'humidité	%
K_1	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier-ordre	min^{-1}
K_2	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo second-ordre	$g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$
K_d	Constante de distribution d'adsorption	$L \cdot g^{-1}$
K_L	Constante de LANGMUIR	$L \cdot mg^{-1}$
K_F	Constante de FREUNDLICH	$(mg \cdot g^{-1})(L \cdot mg^{-1})^{1/n}$
K_T	Constante de l'isotherme de TEMKIN	$L \cdot mole^{-1}$
n	Constante caractéristique de l'adsorbant	-
m_{ads}	Masse du colorant adsorbée	mg
m_{des}	Masse du colorant fixé sur la biomasse.	mg
m_E	Masse du méthanol	mg
q_e	Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre	$mg \cdot g^{-1}$
q_{max}	Quantité adsorbée maximale	$mg \cdot g^{-1}$
q_t	Quantité de soluté adsorbée à un instant t	$mg \cdot g^{-1}$
R_E	Rendement d'élimination	%
R	Constante des gaz parfaits	$J \cdot mole^{-1} K^{-1}$

R^2	Coefficient de détermination	
S	Surface spécifique par unité de volume de la solution	$m^2 m^{-3}$
T	Température	K
t	Temps	min
V	Volume de la solution	mL
V_{poreux}	Volume des pores de la biomasse	mL
V_{total}	Volume total de la biomasse	mL
V'	Volume de la solution (éthanol + eau)	mL
x_i	Variable réduite du paramètre i ($i = 1, 2, 3$)	
y_i	Réponse mesurée	(%)
y_{exp}	Rendement d'élimination expérimentale	%
$y_{prédite}$	Rendement d'élimination prédite par le modèle mathématique	%
ΔQ	Quantité de chaleur dégagée	J.mole ⁻¹
ρ_{app}	Masse volumique apparente	g.cm ⁻³
ρ_r	Masse volumique réelle	g.cm ⁻³
ε	Porosité	
V_0	Volume du pycnomètre	mL
λ_{max}	Longueur d'onde maximale	nm
η	Rendement de régénération	%
l	Longueur du trajet optique	cm

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
Abs	Absorbance
ANOVA	Analyse de la variance
NS	Non significatif
Prob	Probabilité
Cal	Calculé
Exp	Expérimental
IR	Infrarouge
pH_{zpc}	pH zéro charge nulle
UV	Ultraviolet
MEB	Microscope Electronique à Balayage
ARE	Erreur relative moyenne.
RMSE	Erreur quadratique moyenne résiduelle.
DCO	Demande chimique en oxygène

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques. L'augmentation des activités industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. Ce développement accéléré s'accompagne souvent d'une pollution des eaux posant ainsi un réel problème pour l'environnement.

Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux de rejet sont difficilement biodégradables. Le manque ou l'insuffisance des systèmes de traitement mène ainsi à leur accumulation dans le cycle de l'eau. La protection de l'environnement est devenue un enjeu économique et politique majeur car tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce [1].

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

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

Parmi les méthodes proposées pour le traitement des eaux, on peut citer : la coagulation, l'ultrafiltration, l'adsorption sur charbon actif et les traitements biologiques. Reconnue pour son efficacité, l'adsorption est l'une des techniques de traitement mises en place permettant de diminuer la toxicité de ces effluents avant leur déversement dans la nature.

La biosorption apparaît comme une méthode alternative très intéressante aux procédés physico-chimiques classiques, utilisant des matériaux déchets industriels d'origine biologique qui sont souvent peu ou mal valorisés appelé biosorbants. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de recherche.

La première partie de notre travail a porté sur une synthèse bibliographique. La seconde partie a été consacrée à la modélisation du rendement d'élimination du colorant en utilisant un plan factoriel 2^3 avec le logiciel 'STATGRAPHICS'. Les résultats d'optimisation obtenus vont être retenus pour étudier la cinétique et les isothermes d'adsorption.

La troisième partie de notre étude s'est portée sur la régénération de la biomasse.

Enfin, une conclusion générale rassemblant les principaux résultats obtenus.

Revue bibliographique

Chapitre 1

Généralités sur les colorants

1.1 Définition

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autres composés, c'est un produit organique insaturé et aromatique. Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude.) ou même animales. A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille[2].

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

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

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

Les groupements tels que $>C=C<$, $>C=O$, $-N=N-$, $N=O$, $>C=S...$ et les cycles aromatiques sont des chromophores. Ces chromophores possèdent souvent des groupements auxochromes tels qu' OH , NH_2 , ... pouvant modifier la fréquence d'adsorption des chromophores, ce qui révèle une structure assez complexe des colorants.

Les matières colorantes ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le domaine du visible (400 à 800 nm).

1.2 Différents types de colorants

Actuellement, les colorants sont répertoriés selon les critères suivants :

- La couleur et la marque commerciale ;
- Le procédé d'application ;
- Le code qui caractérise le colorant est composé de chiffres et de lettres, (par exemple B pour Bleuâtre, R pour Rougeâtre et J pour Jaunâtre)[2].

1.3 Classification des colorants

Il y a plusieurs façons de classer les colorants. On peut le faire suivant leur propriété principale qui est leur couleur. On peut le faire également suivant leur nature chimique ce qui permet de faire un rapprochement entre plusieurs colorants (colorants azoïques, polyphénoliques, etc). Enfin, une classification suivant l'origine, naturelle ou synthétique, peut également être réalisée :

- Les colorants naturels sont des substances colorées présentes dans les produits naturels

d'origine animale et végétale.

- les colorants synthétiques obtenus par synthèse chimique.

1.3.1 Classification suivant l'origine

- **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 été considérablement réduite. En raison de leur coût élevé, ils ne sont utilisés que pour un traitement spécial dans les industries du textile, du cuir et du papier. Cependant, en vertu de réglementations très strictes, ils sont encore largement utilisés dans les aliments, les cosmétiques et les médicaments[2].

- **Les colorants synthétiques**

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

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[3].

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. 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)[4].

1.3.2 Classification chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (Tableau 1.1) [2].

Tableau 1. 1: Groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [7].

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

- **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.

On estime que 10 à 15% de la quantité initiale sont perdus pendant le processus de teinture, et ces colorants sont libérés comme cancérigènes sans traitement préalable dans les effluents. Ces composés organiques sont difficiles à manipuler avec les procédés de traitement couramment mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [5][6].

- **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[7]. 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[8].

- **Les colorants du triphénylméthane**

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

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

- **Les colorants polyméthiniques**

Ces colorants possèdent une faible résistance à la lumière et ils sont des bons sensibilisateurs photographiques.

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: $C_{13}H_8O_5N_3$ [8].

- **Les 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 le domaine médical.

Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, dont la formule est la suivante : $C_{16}H_9O_2N_2$ [9].

- **Les colorants xanthènes**

Ce sont des composés qui constituent des dérivés de fluorescéine et ont une forte fluorescence. Bien qu'ils soient rarement utilisés en teinture, ils sont également utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques et en imprimerie[10].

- **Les colorants 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 [6].

- **Les colorants nitrés et nitrosés**

C'est une classe de colorants ancienne et limitée en nombre. Leur prix très modéré est lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (NO_2) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [8].

- **Les colorants au soufre**

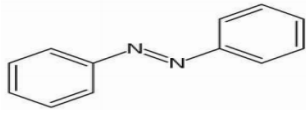
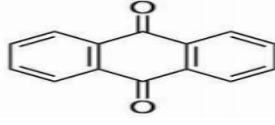
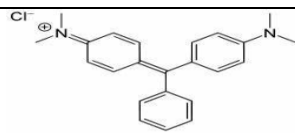
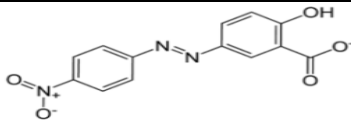
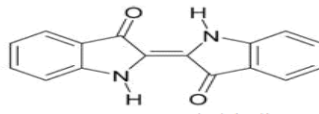
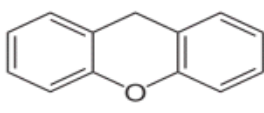
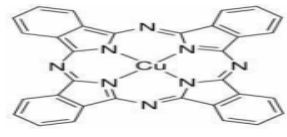
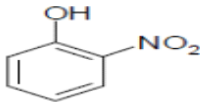
Ce sont des colorants de haut poids moléculaire, ils ont une bonne résistance à la lumière ainsi qu'à l'eau ; par contre, ces colorants ne sont pas résistants au Chlore [6].

- **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 [11].

Le tableau 1.2 suivant regroupe les structures chimiques pour quelques types de colorants.

Tableau 1. 2: Classification chimique de quelques colorants.

Classification chimique	
Colorants	Structure
Azoïques	
Anthraquinoniques	
Triphénylméthane	
Polyméthiniques	
Indigoïdes	
Xanthènes	
Phtalocyanines	
Nitrés et nitrosés	

1.3.3 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.

- **Les 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. Ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanine[12].

- **Les 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[13].

- **Les 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 ($-SO_3Na$) [14].

- **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).

- **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.

- **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[8].

- **Les 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 [12].

1.4 Utilisation des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- Cuir et fourrures ;
- Matières plastiques et élastomères ;
- Papier ;
- Textiles.

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois et la photographie[15].

1.5 Toxicité des colorants et leurs impacts environnementaux

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations. Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [16].

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues. D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention. Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues cancérigènes.

En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique que le premier [25].

La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des

groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité. En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale [19][20].

1.6 Procédés de traitement des colorants

1.6.1 Méthodes physiques

- **Adsorption**

L'adsorption est le phénomène de fixation de molécules ou d'ions à la surface d'un corps solide appelé adsorbant. Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Ces procédés sont largement utilisés pour éliminer les matières colorantes, odorantes [19].

La décoloration par adsorption est le résultat de deux mécanismes : adsorption et échange ionique et elle est influencée par plusieurs facteurs physico-chimiques tels que : l'affinité du colorant pour l'adsorbant, la surface spécifique de l'adsorbant, la taille de la molécule du colorant, la température et le pH du milieu ainsi que le temps de contact [20].

- **Filtration membranaire**

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano filtration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nano filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptées à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [21], mais l'osmose inverse reste la plus répandue [22]. La nano filtration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" [23].

L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation[21].

- **Coagulation/floculation**

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant le traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [24]. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration.

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floccs, sont : le sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, l'aluminate de sodium $NaAlO_2$, le chlorure ferrique $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, le sulfate ferreux $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, le sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin

de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.

1.6.2 Méthodes chimiques

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

- **Les procédés classiques d'oxydation chimique**

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

- **Les procédés d'oxydation avancée**

Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un des oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée en utilisant les réactifs de Fenton (Tableau 1.3).

1.6.3 Méthodes biologiques

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

Le tableau (1.3) regroupe les différents procédés de dépollution des effluents textiles chargés de colorants synthétiques.

Tableau 1. 3: Comparaison de technologies physiques et chimiques, de dépollution des effluents textiles chargés de colorants synthétiques [27].

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	Chaux, FeCl ₃ , polyélectrolyte	-Equipement simple -Décoloration relativement rapide -Réduction significative de la DCO	-Formation de boues -Adjonction de produits chimiques nécessaires -Fonctionnement onéreux -Coagulants non réutilisables -Réduction spécifique de la couleur -Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO
Filtration sur Membranes	Osmose inverse, Nanofiltration, Microfiltration, Ultrafiltration.	-Utilisation simple et rapide -Pas d'addition de produits chimiques -Faible consommation énergétique -Réduction de la couleur -Grands volumes traités	-Investissement important -Sélectif -Encrassement rapide des membranes -Pré et post traitement nécessaires.
Adsorption	Carbone activé, Silice.	-Réduction efficace de la couleur -Technologie simple -Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants.	-Investissement et coût de fonctionnement élevés -Lent et limité en volume -Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible -Sélectif
Oxydation Chimique	Ozone Réactifs de Fenton Chloration.	Traitement de gros volumes -Diminution nette de la chloration -Décoloration rapide et efficace -Opération simple -oxydant puissant	-Efficacité limitée pour certains colorants -Produits d'oxydation inconnus -Coût élevé -Produits d'oxydation inconnus

Chapitre 2
Généralités sur l'adsorption
et la biosorption

2.1 L'adsorption

2.1.1 Définition

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial, elle peut être définie comme étant le phénomène de fixation des atomes ou des molécules à la surface d'un solide par des forces d'interaction faibles de type Van Der Waals. Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux.

Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant, le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat.

Le phénomène d'adsorption provient de l'existence, à la surface du solide des forces, de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption[25].

2.1.2 Types d'adsorption

a) Adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées) qui résulte de l'attraction entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les substances adsorbées, ces forces attractives sont de nature physique comprenant les forces dites de Van Der Waals.

Elle est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion, donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant, alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat.

Ce processus d'adsorption se produit sans modification de la structure moléculaire[25].

b) Adsorption chimique

L'autre catégorie est l'adsorption chimique ou la chimisorption, irréversible, lente et très spécifique, produisant une modification des molécules adsorbées.

Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche, seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide par une liaison chimique forte de type covalente, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'énergie d'adsorption est plus forte que dans le cas de l'adsorption physique. [28] [29].

Le tableau ci-dessous met en évidence la différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau 2.1: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [30].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Désorption ou régénération	Facile	Impossible
Cinétique	Rapide	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 8 KJ/mole	Supérieur à 8 KJ/mole
Energies de liaison	Entre 5 et 40 KJ/mol	>40 KJ/mol
Etat de surface	Adsorption en plusieurs couches possible	Adsorption en monocouche

2.1.3 Mécanisme d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant est mis en contact avec une phase fluide contenant l'adsorbat, il s'établit, après un temps t , un équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'adsorption ne se fait pas directement mais elle dépend de trois étapes de transfert de matière : Transfert de matière à travers le film liquide vers la surface du solide, diffusion externe et diffusion interne (figure 2.1). L'étape de diffusion la plus lente va limiter la cinétique de l'adsorption [27].

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

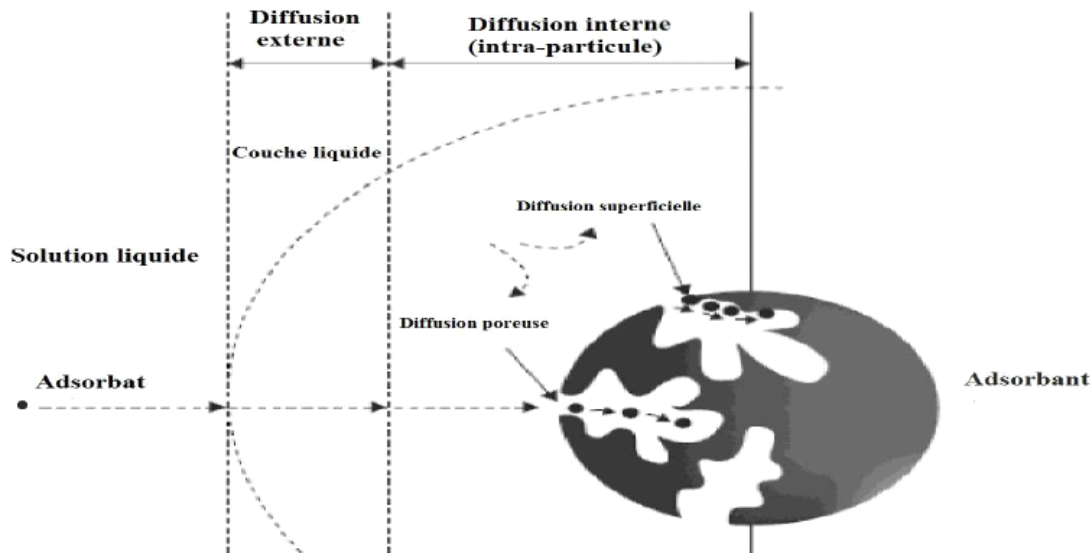


Figure 2. 1: Schéma représentatif du mécanisme d'adsorption[29].

Après le transport de l'adsorbant, la dernière étape est l'adsorption, qui se fait par la fixation de la molécule par des liaisons qui peuvent être physiques ou chimiques. Dans le cas où se produit une réaction chimique entre les groupements fonctionnels de la surface et l'adsorbant, la cinétique sera limitée par la chimisorption vu qu'elle est plus lente que les étapes de diffusion [28].

2.1.4 Paramètres affectant l'adsorption

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

a) Caractéristiques de l'adsorbant

- **Taille de molécules adsorbées**

D'un point de vue purement mécanique, la taille de la molécule doit être inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

- **Polarité**

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

b) Caractéristiques de l'adsorbant

- **Nature de l'adsorbant**

Les adsorbants sont choisis en fonction de leur pouvoir de séparation vis-à-vis des mélanges de substances et de leur inertie vis-à-vis des solutés à retenir. Les adsorbants doivent être poreux et sous forme de particules de faible diamètre et ce, afin d'avoir une bonne surface spécifique. En règle générale, les solides de nature polaire, adsorbent préférentiellement des corps polaires. Les solides de nature non polaire, adsorbent de préférence des substances non polaires.

- **La surface spécifique**

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

- **La structure de l'adsorbant**

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

c) Les facteurs physiques

- **Le pH du milieu**

Le pH influe sur l'ionisation des fonctions de surface, et par suite sur la charge globale de l'adsorbant.

- **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.

- **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.

2.1.5 Domaine d'application de l'adsorption

La technologie de séparation par procédé d'adsorption est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides. Les domaines d'application sont très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et

pharmaceutiques.

Parmi les applications industrielles typiques figurent les traitements des eaux et des effluents pour l'élimination de polluants [29].

2.1.6 Cinétique d'adsorption

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

a) Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

En 1898, LAGERGREEN a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par l'équation (2.1)[30].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (2.1)$$

Avec :

- **t**: Le temps de contact (min) ,
- **K₁**: Constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre (min⁻¹),
- **q_t**: Quantité adsorbée en adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g),
- **q_e**: Quantité adsorbée de l'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

L'intégration de l'équation (2.1) donne la forme linéaire suivante

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{(-K_1 \cdot t)}) \quad (2.2)$$

b) Modèle cinétique de pseudo-second ordre

[31]. L'équation du modèle s'écrit selon l'équation (2.3).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (2.3)$$

Avec

- **t** : temps (min),
- **K₂**: Constante de vitesse pour une cinétique de pseudo-second ordre (g /min.mg),
- **q_t**: Quantité adsorbée en adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g),
- **q_e**: Quantité adsorbée d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre(mg/g).

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

$$q_t = q_e \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + q_e \cdot K_2 \cdot t}\right) \quad (2.4)$$

2.1.7 Les isothermes d'adsorption

On exprime l'isotherme, par une relation déterminée empiriquement entre le nombre de molécules adsorbées et la pression du gaz ou la concentration de la solution [32].

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.

a) Classification des isothermes d'adsorption

GILSEtCOLL(1974) ont classé les isothermes d'adsorption en phase liquide/solide, en quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (Partition Constante).

La figure 2.2 illustre la forme de chaque type d'isotherme [33].

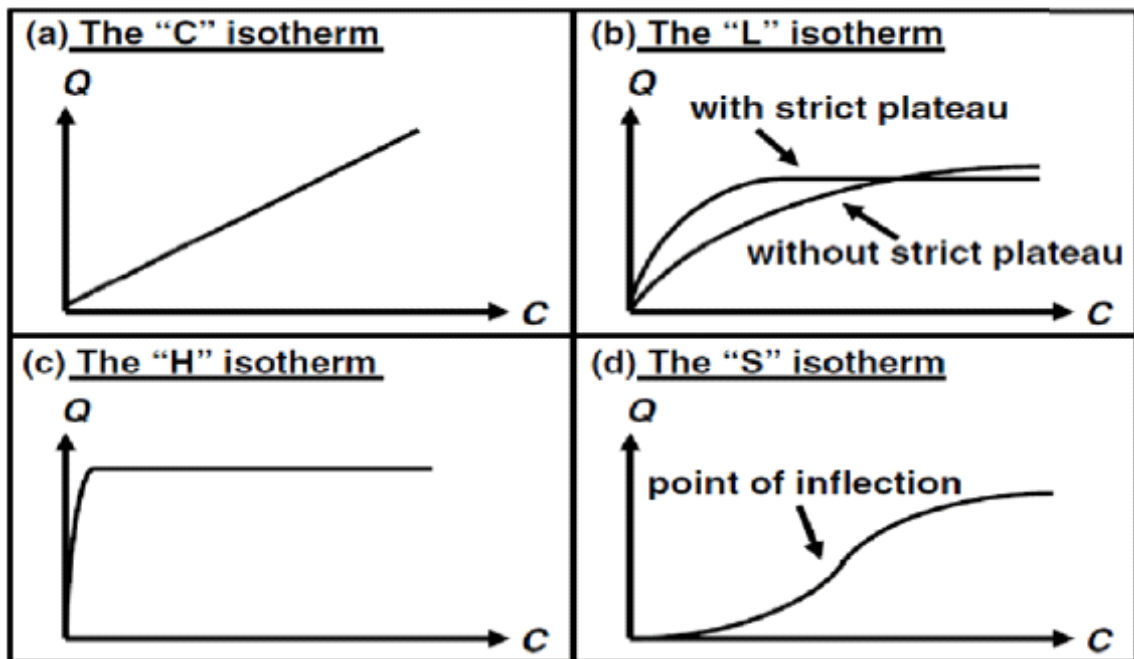


Figure 2. 2: Les quatre types d'isothermes [52].

- **Les isothermes de type S**

La courbe de type S est sigmoïdale et présente un point d'inflexion [34], elle est obtenue lorsque les molécules du soluté s'accrochent au solide par l'intermédiaire d'un seul groupement et lorsque les molécules se trouvent en compétition d'adsorption avec le solvant. L'adsorption devient plus facile lorsque la quantité adsorbée croît, ce qui indique que les molécules adsorbées facilitent l'adsorption ultérieure des autres molécules (adsorption coopérative)[35].

- **Les isothermes de type L**

Elles sont dites de Langmuir et sont les plus fréquentes, elles sont caractérisées par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations et l'élimination du soluté devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant augmente. Cette isotherme suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et la compétition entre les molécules du solvant et du soluté, pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [36].

- **Les isothermes de type H**

La partie initiale de l'isotherme haute affinité 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 formés à partir des molécules de soluté[37].

- **Les isothermes de type C**

L'isotherme de type C est caractérisée par une partition constante du soluté entre la surface du solide et la solution. La linéarité signifie que de nouveaux sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui est interprété par le fait que les molécules adsorbées initialement ont causé la dilatation des pores du solide, ce qui permet à d'autres molécules de pénétrer. La pente de la courbe représente le coefficient de partition (K_d) [37].

Dans chaque classe, on rencontre un palier correspondant à la formation d'une couche monomoléculaire de soluté adsorbé. Une augmentation de l'adsorption au-delà de ce palier peut induire une réorientation des molécules déjà adsorbées pour donner lieu à une couche compacte condensée ou bien à une adsorption en multicouches. Pour certaines isothermes, on obtient un maximum d'adsorption (optimum). Ce phénomène pourrait résulter d'une association de soluté au sein de la solution, de sorte que son affinité pour le solide diminue.

b) Description des isothermes d'adsorption

BRUNAUER a classé les isothermes d'adsorption en cinq types généraux[33](figure 2.3).

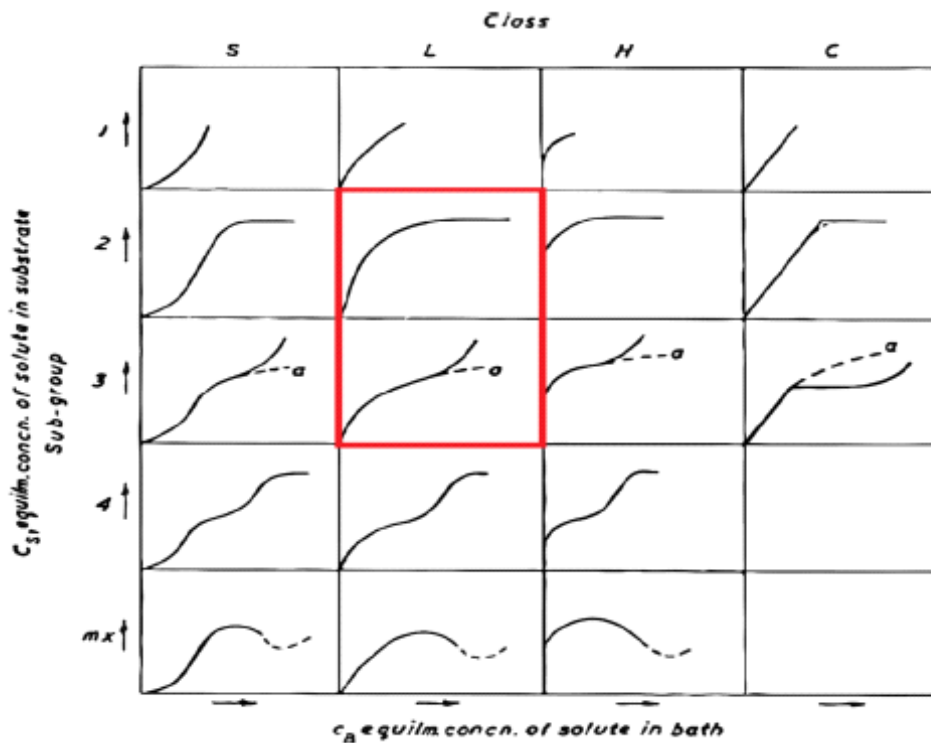


Figure 2. 3: Classe des isothermes [37].

- **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 [38].

- **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 [39].

- **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 adsorbat/adsorbant sont faibles.

c) **Modèle d'isotherme d'adsorption**

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour d'écrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle a lieu. Il s'agit de relation non cinétique que l'on nomme isotherme.

En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance, elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus utilisées.

- **Modèle de LANGMUIR**

L'équation proposée par LANGMUIR en 1918 décrit l'adsorption en monocouche, L'équation de l'isotherme de LANGMUIR est donnée par la relation (2.5) [40].

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (2.5)$$

Avec

- K_L : Constante de LANGMUIR(L/mg),
- q_e :Quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre(mg/g),
- q_{max} :Capacité maximale d'adsorption(mg/g),
- C_e :Concentration de l'adsorbat à l'équilibre(mg/L).

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

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (2.6)$$

- **Modèle de FREUNDLICH**

C'est une équation empirique proposée en (1926) qui prend en considération l'hétérogénéité énergétique de la surface et la distribution non uniforme des sites. L'isotherme d'adsorption de FREUNDLICH repose sur l'équation empirique (2.7) [41].

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.7)$$

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

L'équation de FREUNDLICH(2.7) sous sa forme logarithmique est plus utile

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (2.8)$$

- **Modèle de TEMKIN**

TEMKIN et PYZHEW (1940) ont proposé un modèle qui tient compte de l'effet indirect des interactions adsorbant/adsorbant dans l'isotherme d'adsorption. En effet à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption de toutes les molécules diminue linéairement avec la couche recouverte [42].

L'isotherme de-TEMKIN est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \cdot \ln(K_T \cdot C_e) \quad (2.9)$$

Avec

- R : La constante des gaz parfaits (8.31 J /mol.K),
- T : La température absolue (K),
- K_T : Constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L/mg),
- ΔQ :Quantité de chaleur dégagée(J/mol),
- C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L).

2.2 La biosorption

2.2.1 Définition

C'est l'élimination de substances d'une solution par une matière biologique. De telles substances peuvent être organiques et inorganiques, et sous forme gazeuse, soluble ou insoluble.

La biosorption est un processus qui comprend des mécanismes tels que l'absorption, l'adsorption, l'échange ionique, la complexation de surface et la précipitation. La biosorption est une propriété des organismes vivants et morts (et de leurs composants) et a été proclamée comme une biotechnologie prometteuse pour l'élimination des polluants de la solution et / ou la récupération des polluants.

2.2.2 Mécanisme de biosorption

Les biosorbants utilisés présentent des compositions chimiques diverses, qui dépendent principalement de leur origine mais aussi de leur mode de préparation. Les groupes aminés ($-NH_2$), carboxyliques ($-COOH$), phosphates ($-PO_4^{-3}$) et sulfates ($-SO_4^{-2}$) constituent les principaux groupes fonctionnels qui vont intervenir au niveau de la fixation des polluants organiques ou métalliques.

La biosorption correspond à une interaction entre les couches de la paroi cellulaire des micro-organismes et les ions en solution.

2.2.3 Les biosorbants

Il existe un grand choix de biosorbants utilisés pour l'élimination des polluants. Ces matériaux sont classés selon l'origine ou le mode d'obtention [43].

- Les algues ;
- Les bactéries ;
- Les champignons filamenteux ;
- Les diverses levures.

2.2.4 Sources et provenances des biosorbants

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

Les divers biosorbants sont :

- Obtenues gratuitement à partir des déchets industriels ;
- Disponibles dans la nature en quantités importantes ;
- Cultivées car elles ont une croissance rapide ;
- Conçues à partir d'autres microorganismes [63].

2.2.5 Avantages de l'utilisation des biosorbants

Les biosorbants offrent plusieurs avantages, car ils ont :

- Un coût très bas (généralement récupérés à partir des déchets),
- Des taux d'élimination élevés,
- Une sélectivité remarquable,
- Ne nécessitant pas de nouveaux équipements,
- Ne produisant pas de déchets notables [44].

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

- Une meilleure capacité d'adsorption,
- Ne nécessitant pas une culture délicate et souvent coûteuse,
- Possibilité des recyclages multiples sans dégradation [45].

2.2.6 Domaines d'application des biosorbants

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

- La détoxification des eaux riches en métaux lourds,
- La récupération des métaux dans les solutions de traitement des minerais,
- La récupération des métaux précieux en solution très diluée[45].

2.2.7 Description de la biomasse utilisée « *Streptomycesrimosus* »

Les termes « *Streptomycesrimosus* » se composent de :

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

La *Streptomycesrimosus* est une bactérie mycélienne gram- positive appartenant à la famille des actinomycètes. C'est une bactérie filamenteuse. Son appartenance aux bactéries n'a pas toujours été reconnue du fait de leur morphologie caractéristique du champignon [47],[48].

Les *Streptomycesrimosus* produisent environ deux tiers de tous les antibiotiques connus.

L'abondance et la diversité structurale des antibiotiques synthétisés par ces bactéries ne se retrouvent dans aucun autre genre bactérien [49].

a) Structure chimique de la paroi cellulaire de la *Streptomycesrimosus*

La paroi cellulaire est le siège du phénomène de biosorption, chez les *Streptomycesrimosus* gram- positive. Cette paroi est constituée d'un polymère appelé peptidoglycane et d'acide teichoïque comme le montre la figure (2.4).

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

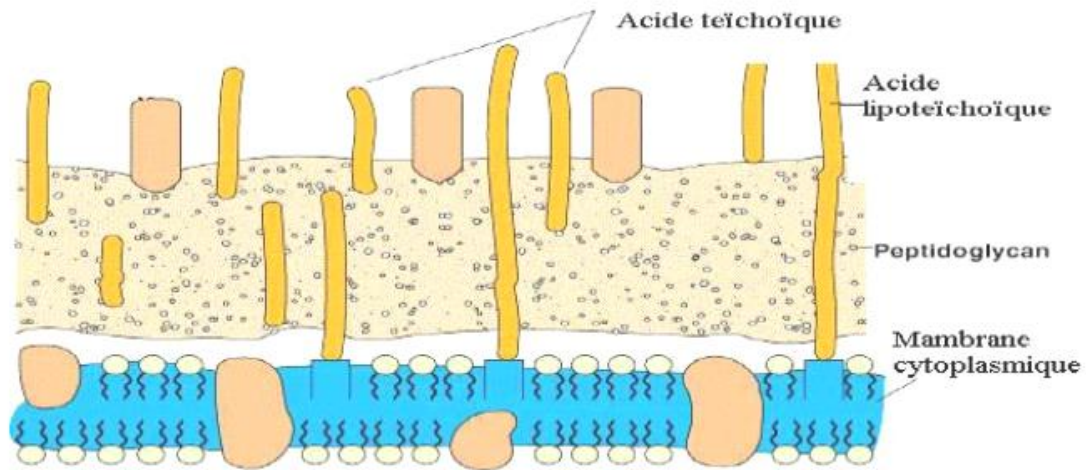


Figure 2. 4: Enveloppe des bactéries Gram-positives [54].

- **Le peptidoglycane**

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

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

- **L'acide téichoïque**

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

Du fait de sa propriété ionique, l'acide téichoïque offre des sites actifs qui adsorbent les cations métalliques, colorants et les composés organiques. Il joue donc un rôle prédominant dans les mécanismes de biosorption[51].

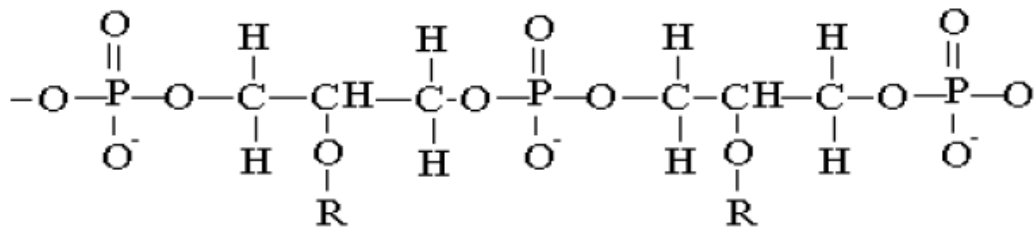


Figure 2. 5: Structure chimique de l'acide teïchoïque [56].

b) Origine de la biomasse

La biomasse utilisée, dans notre étude, est une biomasse mycélienne de type *Streptomycesrimosus*. Elle est issue du complexe d'antibiotiques « SAIDAL » de Médéa. Elle est utilisée pour la production de l'oxytétracycline. Cette biomasse constitue un rejet de l'unité de SAIDAL. A l'état brut, elle se présente sous forme de feuillets superposés de couleur marron. Avant son utilisation dans le processus de biosorption et dans un souci permanent d'optimisation de sa capacité sorptionnelle, cette biomasse a subi des prétraitements physiques et chimiques [52].



Figure 2. 6: Observation en microscopie optique de la *Streptomycesrimosus*[57].

Chapitre 3

Plans d'expériences

3.1 Introduction

La technique des plans d'expériences consiste à faire varier simultanément les niveaux d'un ou plusieurs facteurs (qui sont les variables) à chaque essai. Ceci va permettre de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés, en détectant les interactions entre les facteurs et les optimaux par rapport à une réponse. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision des résultats[53].

3.2 Définitions

3.2.1 Plan d'expérience

Un plan d'expériences est une méthode pour planifier ou organiser les expériences scientifiques et industrielles dans le but d'obtenir un maximum d'informations avec un minimum d'expérimentations par rapport à l'objectif que l'on s'est fixé[54].

3.2.2 Facteurs

On désigne sous le nom de facteurs les paramètres susceptibles d'influencer les réponses et que l'on peut faire varier. Les facteurs étudiés dans un plan d'expériences sont bien entendu les facteurs d'entrée.

Il est important d'attribuer à chaque facteur au moins deux niveaux : un niveau supérieur (haut) et un niveau inférieur (bas) (figure 3.1)[54].

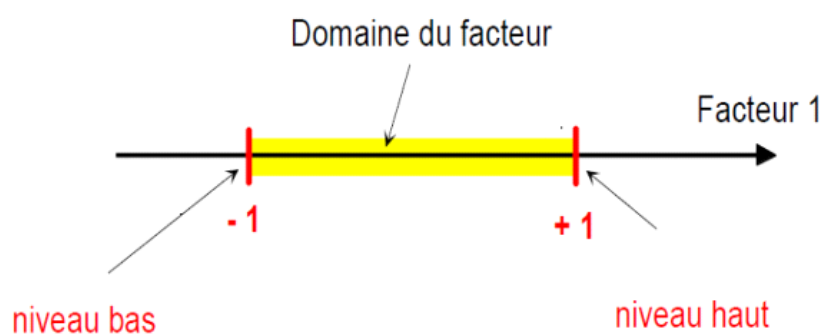


Figure 3. 1: Domaine et les niveaux d'un facteur [54].

La réunion des domaines de chaque facteur définit le « domaine d'étude ». Ce domaine d'étude est la partie de l'espace expérimental retenu par l'expérimentateur pour faire ces essais.

Une étude, c'est-à-dire un ensemble d'expériences bien définies, est représentée par une série de points disposés dans le domaine d'étude (figure 3.2). Cette manière de représenter une expérimentation par un ensemble de points dans un espace cartésien est une représentation géométrique de l'étude.

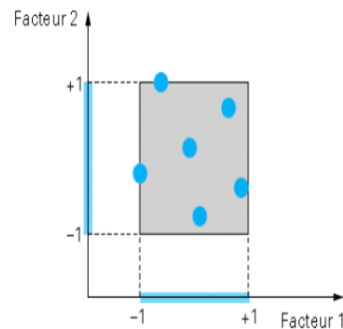


Figure 3. 2: Disposition des points expérimentaux dans le domaine d'étude [54].

À chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. L'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localise sur une surface appelée « **surface de réponse** ».

3.2.3 Réponse

La réponse est la grandeur mesurée à chaque essai, le plan vise à déterminer les facteurs influençant ou l'évolution de l'influence en fonction de ceux-ci[54].

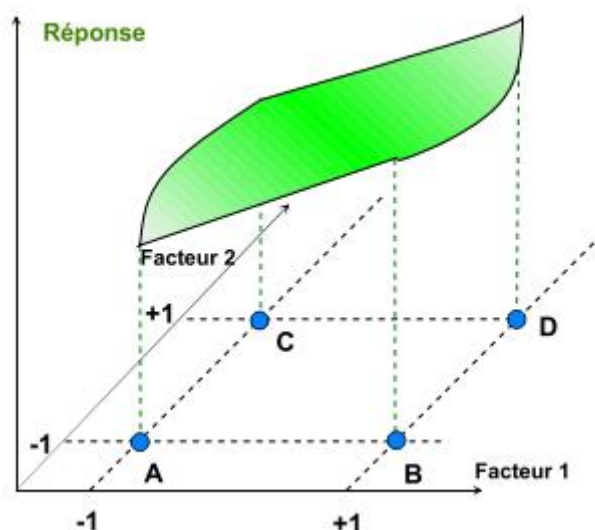


Figure 3. 3 : Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse [54].

3.3 Méthodologie d'une étude par le plan d'expérience

La démarche méthodologique peut être décomposée en différentes étapes [55][56].

3.3.1 Définition des objectifs et des réponses

En tenant compte des objectifs à atteindre, il est d'abord nécessaire de faire la liste des réponses expérimentales qui peuvent être étudiées. -

3.3.2 Choix des facteurs

C'est l'étape la plus importante dans la conduite d'un plan d'expérience. Il faut :

- Sélectionner les paramètres ;
- Choisir les modalités et les interactions à étudier ;
- Recenser les paramètres pouvant influencer la réponse ;
- Fixer le domaine d'étude pour chacun des facteurs.

3.3.3 Proposition du modèle mathématique

Le plan doit bien représenter la réponse expérimentale étudiée dans le domaine expérimental d'intérêt.

3.3.4 Estimation des coefficients du modèle

La valeur de la réponse expérimentale doit pouvoir être avec une qualité acceptable en n'importe quel point du domaine expérimental d'intérêt.

L'équation mathématique qui décrit les variations de la réponse en fonction des différents facteurs s'écrit sous la forme

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i x_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n a_{ij} x_i x_j + \sum_{l=1}^{n-2} \sum_{j=i+1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n a_{ijk} x_i x_j x_k + \sum_i^n a_{ii} x_i^2 \quad (3.1)$$

Où :

- y est la réponse ;
- x_i représente le niveau du facteur i ;
- x_j représente le niveau du facteur j ;
- x_k représente le niveau du facteur k ;
- a_0 est le coefficient constant du modèle ;
- a_i est le coefficient du facteur i , (l'effet du facteur i) ;
- a_{ij} est le coefficient du terme $x_i x_j$, (l'interaction entre les facteurs i et j) ;

- α_{ijk} est le coefficient du terme $x_1x_2x_3$, (l'interaction entre les facteurs i, j et k) ;
- n est le nombre d'expériences.

$$a_0 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad (3.2)$$

$$a_1 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i y_i \quad (3.3)$$

$$a_{ij} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j y_i \quad (3.4)$$

3.4 Plan factoriel complet 2^k

C'est un type de plans d'expérience, ils consistent à prendre pour chaque facteur deux valeurs significatives (ou niveaux) qui correspondent aux limites du domaine de variations de celui-ci. La borne inférieure est le niveau bas (indiqué par -1). La borne supérieure est le niveau haut (indiqué par +1). Toutes les combinaisons de niveaux sont réalisées [57].

La dénomination 2^k a la signification suivante : le chiffre 2 représente les deux niveaux haut et bas des facteurs, et k indique le nombre de facteurs [57].

Les avantages des plans factoriels complets

- Chaque facteur ne prend que deux niveaux donc les essais sont faciles à contrôler et les risques d'erreurs sont minimisés.
- Les plans factoriels complets sont des plans d'expériences optimaux qui étudient toutes les combinaisons possibles des niveaux des facteurs traités et qui nous garantissent les meilleurs résultats.
- La modélisation mathématique est immédiate.

Les inconvénients des plans factoriels complets

- Un inconvénient majeur de ces plans factoriels complets est que le nombre d'expériences croît rapidement et cela peut être très coûteux pour l'expérimentateur ou impossible à réaliser [57].

Partie expérimentale

Chapitre 4

Matériel et méthodes

4.1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif de fournir un aperçu détaillé du travail expérimental réalisé au cours de notre étude. Il consiste en :

- Une description du matériel et dispositifs utilisés.
- Une caractérisation des produits utilisés.
- Un rappel des techniques analytiques utilisées.

4.2 Matériels utilisés

4.2.1 Appareillage de laboratoire

- pH mètre (Hanna Instruments pH 211) ;
- Spectrophotomètre (UVmini-1240) ;
- Agitateur magnétique (RH basic-IKA) ;
- Balance (OHAUS Adventuere Pro);
- Centrifugeuse (EZ Swing 3K).

4.2.2 Verreries

- Bêchers ;
- Epprouvettes graduées ;
- Pipettes ;
- Fioles jaugées ;
- Erlenmeyers ;
- Tubes à essais ;
- Entonnoir.

4.2.3 Autres accessoires

- Cuve ;
- Barreaux magnétiques ;
- Pissette ;
- Spatule ;
- Papiers à filtre ;
- Pro-pipette.

4.3 Produits utilisés et leurs caractéristiques physico-chimiques

4.3.1 Le colorant : « Fuchsine » (l'adsorbat)

Le colorant « Fuchsine » utilisé au cours de cette étude possède les caractéristiques suivantes :

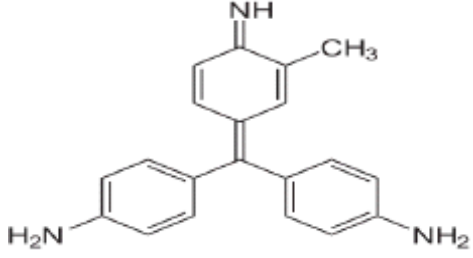
- Couleur rouge violacé.
- Etat solide.
- Bonne solubilité.



Figure 4. 1: Le colorant « Fuchsine ».

L'ensemble des caractéristiques de ce colorant la « Fuchsine » sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 4.1: Caractéristiques physico-chimiques de la Fuchsine[63].

Caractéristiques	Fuchsine
Structure	
Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	337,9
Solubilité dans l'eau à 20°C (g.L ⁻¹)	2,65
Utilité	Coloration de Gram radiothérapie externe
Formule brute	C ₂₀ H ₂₀ ClN ₃
Type	Cationique
pH	6,4
λ _{max} (nm)	542

4.3.2 La biomasse « *Streptomycesrimosus* » (l'adsorbant)

a) Analyse granulométrique [64]

Par tamisage à travers un certain nombre de tamis de dimensions de mailles différentes, des fractions de biomasse pesées sont recueillies. Le tamisage a été réalisé sous agitation mécanique continue.

La figure (4.2), donne une représentation de la courbe de poids de la poudre de biomasse en fonction de l'ouverture des mailles des tamis compris entre 50 et 160 μm .

Les conditions opératoires adoptées sont :

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

Les résultats obtenus sont représentés par la figure(4.2).

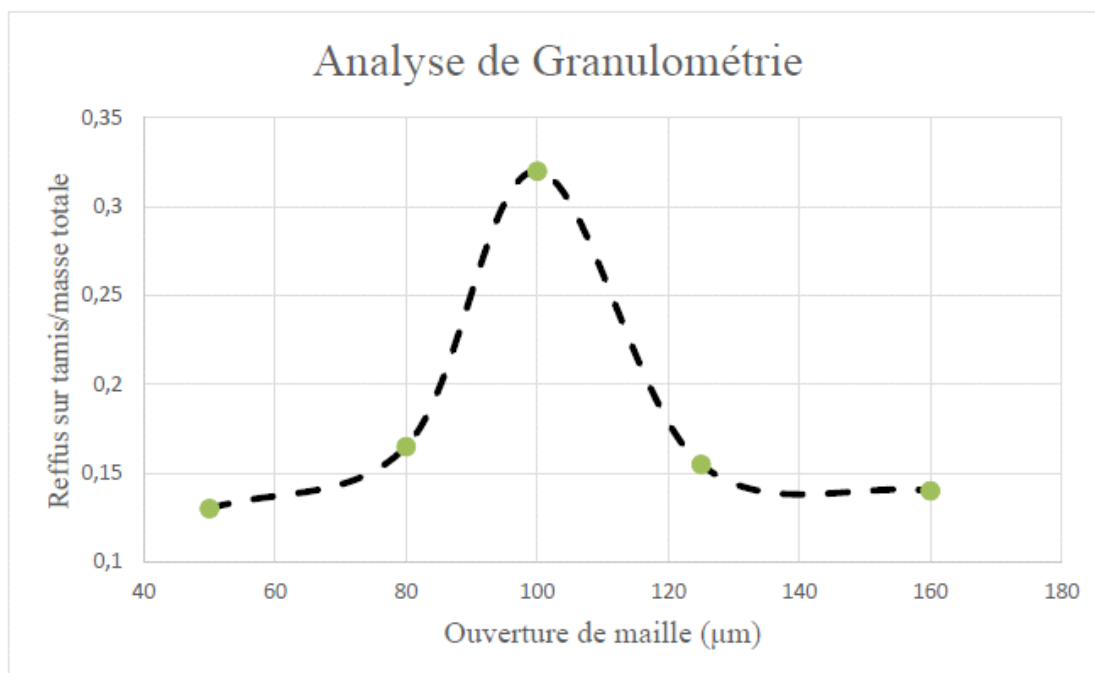


Figure 4. 2: Analyse granulométrique de la biomasse « *Streptomycesrimosus* » [64].

A partir de la figure (4.2), nous pouvons constater que le diamètre moyen pour la biomasse brute, est égal à 100 μm .

b) Analyse par spectroscopie Infra Rouge (IR) de la surface de la biomasse

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

L'analyse de la biomasse par spectroscopie infrarouge (IR) [58][59], a été réalisée afin d'identifier les principales fonctions chimiques présentes à la surface de la biomasse.

Le phénomène d'absorption dans le domaine de l'infrarouge est lié aux phénomènes de vibration moléculaire, ce qui implique une variation du moment dipolaire et donc création d'un champ magnétique. Chaque vibration de groupement donne naissance à une bande d'absorption correspondant à une certaine intensité qui varie en général d'un groupement à un autre et que nous utilisons pour l'analyse qualitative des groupements présents à la surface de la biomasse [60].

Les résultats des analyses par spectroscopie infrarouge de la *Streptomycesrimosus* sont représentés sur la figure 4.3.

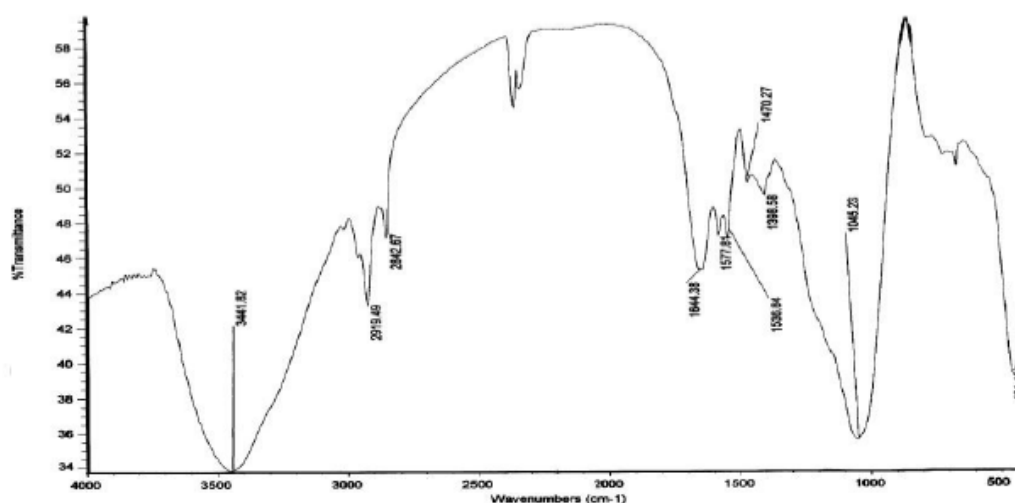


Figure 4. 3: Spectre Infrarouge de la biomasse brute *Streptomycesrimosus* [65].

Les bandes les plus intenses et leurs groupements correspondants existants sur la surface de la *Streptomycesrimosus* sont reportées dans le tableau (4.2).

Tableau 4. 2: Bande d'absorption infra-rouge et leurs groupements fonctionnels correspondants [72].

Groupement fonctionnel	Fréquences (cm ⁻¹)
O-H (alcool), N-H (amine)	3441
C-H (aldéhyde)	2842
C=C, -C=O (amide, acide)	1644
C-H (CH ₂ alcane).	1398
C-O (alcool), C-C, C-N, P=O, P-O	1045

L'analyse spectroscopique infrarouge a permis d'identifier les groupements fonctionnels constituant la biomasse *Streptomycesrimosus*. Ces groupements sont les groupements hydroxydes $-OH$, $-CH$, carboxyles $-COO^-$ et les groupements amines $-NH_2$. Ces groupements peuvent être responsables de la charge globale de la surface de la biomasse [61].

c) Analyse par le microscope électronique à balayage [59].

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

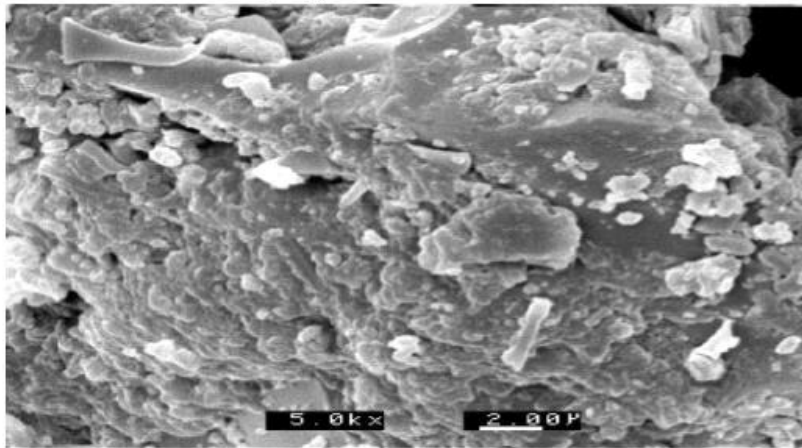


Figure 4. 4: La biomasse brute *Streptomycesrimosus* observée par le microscope électronique à balayage (x 5000) [61].

d) Le titrage par la méthode de Boehm [70]

Les groupements fonctionnels du biosorbant ont été déterminés par la méthode de titrage acide-base proposée par Boehm. Les sites acides ont été neutralisés par $NaOH$ 0,1 M, tandis que les sites basiques ont été neutralisés par HCl (0,1 M).

Trois échantillons de 0.50 g de biomasse dans 50 mL d'eau distillée ont été préparés. Des solutions de $NaHCO_3$ 0,1 M, Na_2CO_3 0,05 M et de $NaOH$ 0,1 M ont été utilisées pour déterminer les groupes acides, et HCl 0,1 M pour les groupes basiques, en présence de phénolphtaléine à 1% dans l'éthanol.

Les nombres de divers types de sites acides ont été calculés en supposant que :

- Le $NaOH$ neutralise les groupes carboxyliques ($-COOH$), lactoniques ($-COO^-$) et phénoliques ($-OH$).
- Le Na_2CO_3 neutralise les groupes carboxyliques et lactoniques.
- Le $NaHCO_3$ neutralise uniquement les groupes carboxyliques.

La différence entre les groupes titrés avec Na_2CO_3 et ceux titrés avec du $NaHCO_3$ est

supposée correspondre aux groupes fonctionnels lactoniques, et la différence entre les groupes titrés avec du NaOH et ceux titrés avec Na_2CO_3 est supposée correspondre aux groupes fonctionnels phénoliques. Le nombre de sites basiques de surface a été calculé à partir de la quantité de chlorure d'acide qui réagit avec la biomasse.

Tous les traitements ont été effectués avec des témoins sans biomasse et les volumes de titrage obtenus ont été soustraits de ceux des échantillons.

Les différents groupements fonctionnels de la biomasse sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 4.3: Quantification des groupes fonctionnels présents à la surface de la biomasse selon le titrage de Boehm [70].

Groupes fonctionnels	Quantité (meqg/g)
Carboxylique	2,13
Phénolique	1,03
Lactonique	0,15
sites acides Total	3,31
sites basiques	0,58

e) pH de point de charge nulle (pHzpc)[62]

- **Définition**

La charge du point zéro est le pH auquel la charge de surface externe d'une particule est nulle, c'est-à-dire que le nombre de centres chargés positivement est égal au nombre de centres chargés négativement.

- **Mode opératoire**

La détermination du pH du point de charge nulle (pHzpc) a été effectuée en ajoutant 0,1 g de biomasse à une solution de 50 mL de KNO_3 0,01 N dont le pH initial a été mesuré et ajusté avec des solutions de HCl 0,1 N ou de NaOH 0,1 N. Après une agitation de 48 h à la température ambiante de 20°C, le pH final de la solution a été mesuré.

La figure 4.5 donne la variation de la différence $\text{pH}_{\text{initial}} - \text{pH}_{\text{final}}$ en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$.

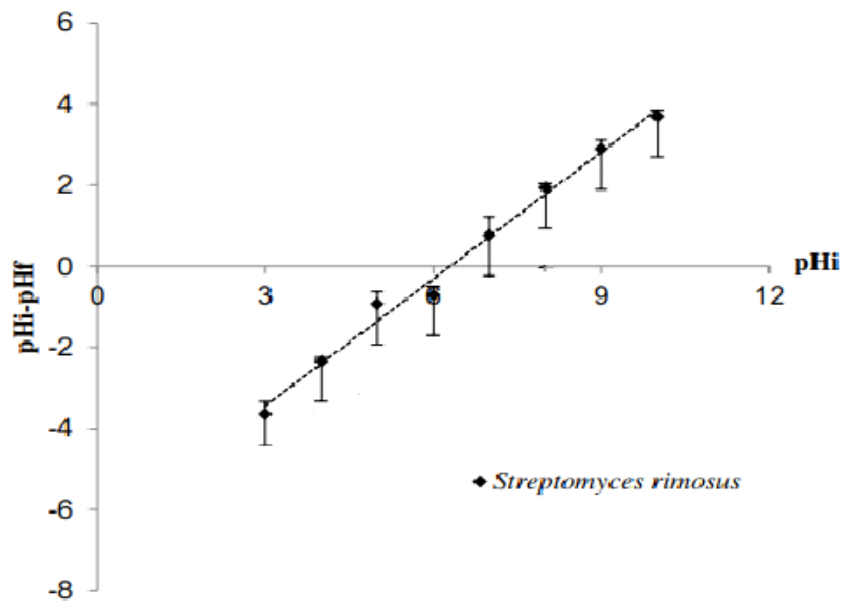


Figure 4. 5: Evolution du ($\text{pH}_{\text{initial}} - \text{pH}_{\text{final}}$) en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$ [70].

Le pH_{zpc} est le pH pour lequel la valeur du pH initial est égale à celle du pH final, autrement dit c'est l'intersection du courbe $\text{pH}_{\text{initial}} - \text{pH}_{\text{final}} = f(\text{pH}_{\text{initial}})$ avec l'axe des abscisses.

La figure 4.5 montre que le point de charge nulle ou point isoélectrique de la biomasse est de l'ordre de 6.32. Pour des valeurs supérieures à cette dernière la surface de la biomasse est chargée négativement et en dessous, elle est chargée positivement.

f) Humidité [63]

C'est le pourcentage de la masse d'eau contenue dans la biomasse. L'humidité est calculée à partir de la formule suivante :

$$H(\%) = \frac{M_0 - M_1}{M_0} * 100 \quad (4.3)$$

Avec

- **H**: L'humidité(%),
- **M₀**: Masse du biosorbant avant séchage(g),
- **M₁**: Masse du biosorbant après séchage(g).

Le séchage s'est effectué à une température de 105°C jusqu'à poids constant.

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

Humidité (%) = 3.1%.

g) Porosité [63]

La porosité est l'ensemble des vides (pores) d'un matériau solide. Ces vides peuvent être remplis par des fluides (liquide ou gaz). C'est une grandeur physique qui conditionne les capacités d'écoulement et de rétention d'un substrat. Elle est définie comme étant le rapport entre le volume des vides et le volume total, relation (4.4).

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{poreux}}}{V_{\text{total}}} \quad (4.4)$$

Avec

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

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

La porosité externe : 59%.

h) pH[63].

La procédure adoptée pour mesurer ce paramètre consiste à mettre en solution une masse de 5g de biomasse en la mélangeant avec 50mL d'eau distillée. L'ensemble est mis ensuite sous agitation pendant 30 minutes pour homogénéiser la solution. Après décantation de 3 heures, le pH du surnageant est mesuré à l'aide d'un pH-mètre de marque Hanna Instruments (pH 210) et d'une électrode combinée verre, Ag, AgCl

Le pH est égal à 4,46.

i) Masse volumique apparente [63]

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

$$\rho_{\text{app}} = \frac{M_0}{V_0} \quad (4.5)$$

Avec

- ρ_{app} : Masse volumique apparente (g/cm^3),
- M_0 : La masse du biosorbant (g),
- V_0 : Volume du pycnomètre (cm^3).

Masse du biosorbant pesée $M_0 = 4,3\text{g}$.

Masse volumique apparente de la biomasse (g/cm^3) $\rho = 0,43$.

j) Masse volumique réelle [63]

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

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

$$\rho_r = \frac{M_0}{V_0 - V_T} = \frac{M_0}{V_0 - \frac{M_E}{\rho_E}} \quad (4.6)$$

Avec

- ρ_E : Masse volumique de l'éthanol (g/cm^3),
- ρ_r : Masse volumique réelle (g/cm^3),
- M_0 : Masse de biomasse qui occupe le volume V_0 du pycnomètre (g),
- M_E : Masse de l'éthanol rajouté pour remplir le pycnomètre (g).

Masse de biosorbant utilisée $M_0 = 4,3\text{g}$,

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

Masse volumique réelle (g/cm^3) : 1,05.

k) Surface spécifique par unité de volume de la solution [63]

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

$$S = \frac{6.C_b}{\rho_{app}} \quad (4.7)$$

Avec

- S : Surface spécifique de la particule adsorbée par unité de volume de la solution (m^2/m^3),
- C_b : Concentration de la biomasse (g/m^3),
- d_p : Diamètre moyen du grain du biosorbant (m),
- ρ_{app} : Masse volumique apparente du biosorbant (g/cm^3).

La concentration de la biomasse $C_b = 3,103 \text{ g/m}^3$,

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

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

l) Surface spécifique par unité de masse des particules [63]

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

$$A = \frac{6}{\rho_{app} * d_p} \quad (4.8)$$

Avec

- d_p : Diamètre moyen du grain du biosorbant (m),
- ρ_{app} : Masse volumique apparente du biosorbant (g/cm^3),
- A : Surface spécifique de la biomasse (m^2/g).

Masse volumique apparente du biosorbant $\rho_{app} = 0,43 \text{ g}/\text{cm}^3$,

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

$$A = 0,139 \text{ m}^2/\text{g}$$

Cette valeur représente la surface externe de la biomasse [63].

m) Analyse structurale par Spectrométrie de Fluorescence X [61]

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.

• 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.

L'analyse élémentaire de la biomasse *Streptomycesrimosus* a donné la composition en pourcentage (%) dans les figures 4.6, cette figure montre que notre biomasse est composée de

65 % de la matière organique et environ 35% de la matière minérale.

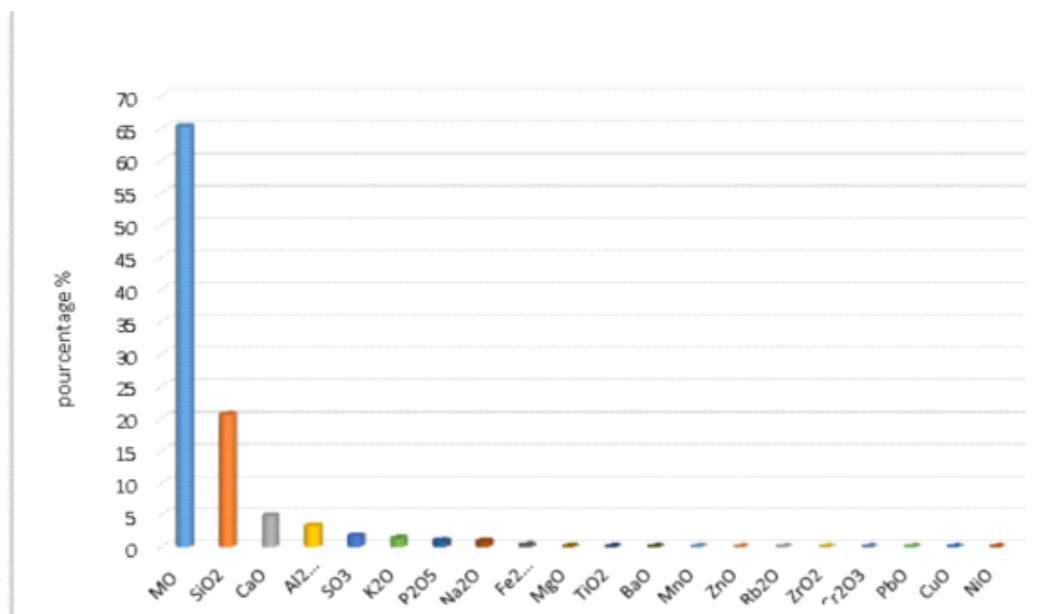


Figure 4. 6: Histogramme de l'analyse de la biomasse *Streptomycesrimosus* par spectrométrie fluorescence X [69].

Les caractéristiques sont regroupées dans le tableau 4.4.

Tableau 4. 4: Caractéristiques de la biomasse *Streptomycesrimosus*.

Type de biomasse	<i>Streptomycesrimosus</i>
Granulométrie (μm)	50-160
pH_{zpc}	6,32
Humidité (%)	3,10
Masse volumique apparente (g/cm^3)	0,43
Masse volumique réelle (g/cm^3)	1,05
Porosité (%)	59
Surface spécifique par unité de volume de la solution (m^2/m^3)	418,60
Surface spécifique par unité de masse de la particule (m^2/g)	0,139
Matière organique (%)	65

4.4 Description du dispositif expérimental

Les expériences d'adsorption du colorant sont réalisées en mode batch, en mettant en contact une quantité de biomasse déterminée avec un volume de 50mL d'une solution de colorant de concentration et pH connus dans un erlenmeyer dont la capacité est de 250 mL.

Cette solution est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique afin d'homogénéiser le mélange solide liquide pendant un certain temps. L'adsorption est réalisée à la température ambiante ($20 \pm 1^\circ\text{C}$).

Après un temps d'agitation précis la biomasse a été filtrée en utilisant un papier filtre et une centrifugeuse à une vitesse de 2500 tours / min pendant 15 min pour éliminer toutes les particules en suspension du biosorbant.

Les solutions limpides pouvant être analysées par spectrophotomètre UV-visible.

4.5 Description de la technique d'analyse

4.5.1 Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert. La densité optique des échantillons est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de la substance à étudier. Dans notre étude, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-visible de marque (UVmini-1240).

- **Principe**

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

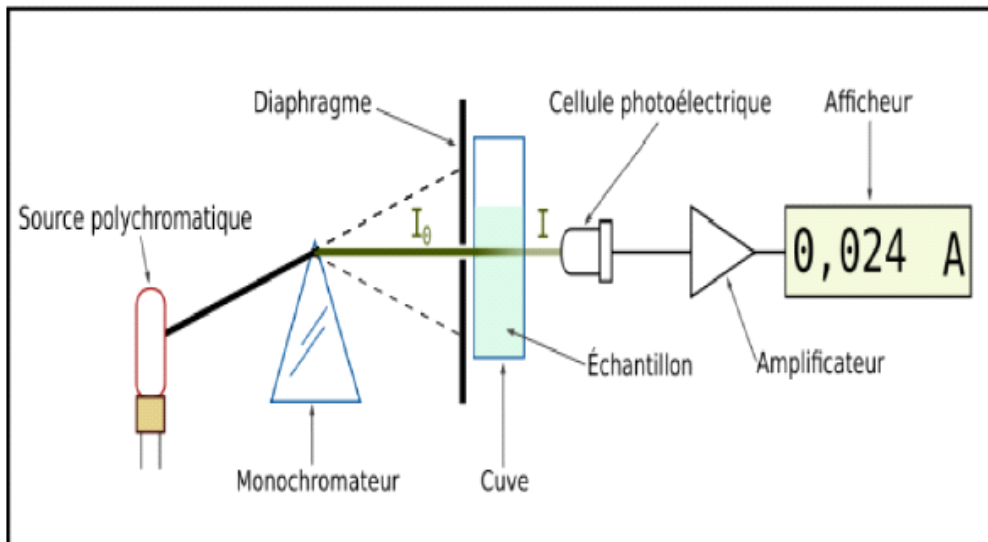


Figure 4. 7: Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono- faisceau.

- **Loi de Beer-Lambert**

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

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

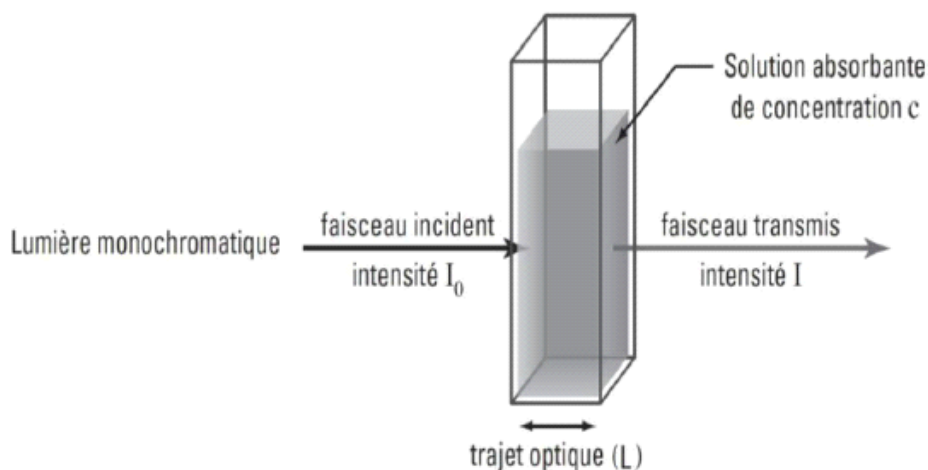


Figure 4. 8: Schéma de principe de la loi de Beer-Lambert.

4.5.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage

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

Nous avons préparé plusieurs solutions de concentrations différentes par dilution d'une solution mère de concentration $C_0=50$ mg/L.

L'absorbance est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (UVmini-1240) à une longueur d'onde $\lambda_{\max}=542$ nm.

Les résultats obtenus sont représentés par la figure suivante :

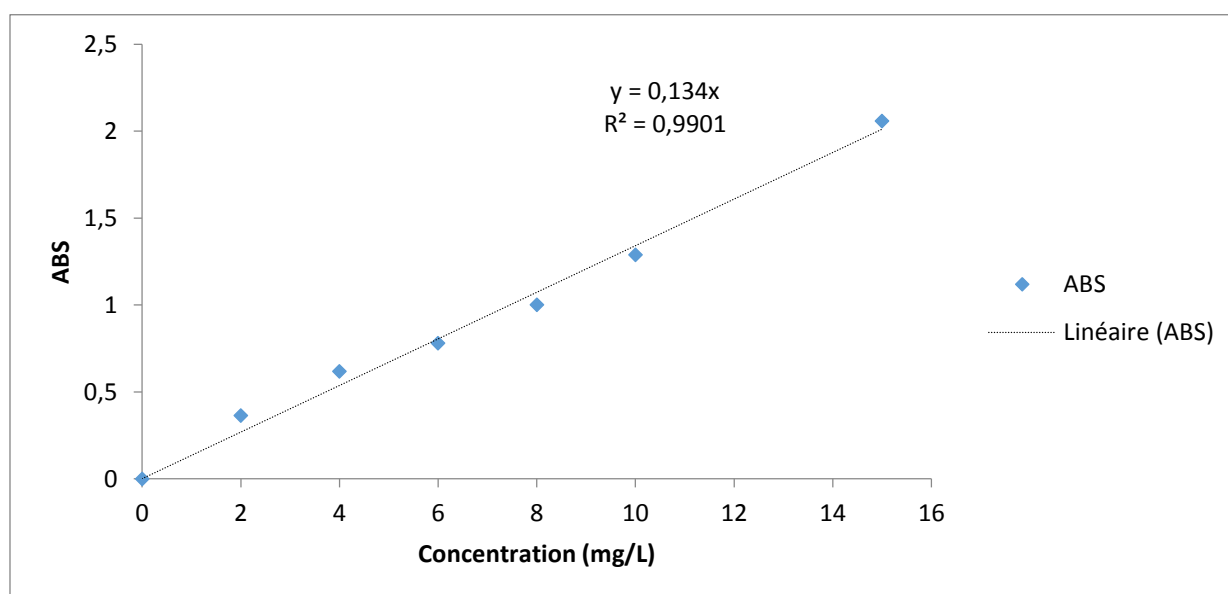


Figure 4. 9: Courbe d'étalonnageabsorbance en fonction de la concentration enFuchsine.

D'après la courbe d'étalonnage nous obtenons la relation suivante :

$$L'absorbance = 0,134 \cdot Concentration \quad (4.8)$$

4.6 Calcul des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en (μ moles, μ g ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par l'équation (4.9) :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (4.9)$$

Avec

- q_t : Quantité de colorant par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t (mg/g),
- C_0 : Concentration initiale (mg/L),
- C_t : Concentrations à l'instant t (mg/L),
- V : Volume de l'adsorbant (L),
- m : Masse de l'adsorbant(g).

q_e représente la quantité de colorant par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (4.10)$$

Avec

- C_e : La concentration à l'équilibre (mg/L).

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe présentant l'évolution de (q_e) en fonction de (C_e) [64].

Chapitre 5

Résultats et discussion

5.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons les résultats des essais menés selon la méthode de planification des expériences, qui vise à modéliser la variation du rendement de l'élimination du colorant la Fuchsine par la biomasse *Streptomycesrimosus* en fonction des paramètres opératoires par un polynôme d'ordre 1, représentant la résolution d'un plan factoriel 2^3 .

Les résultats obtenus ont permis de déterminer les conditions opératoires optimales des facteurs étudiés. La cinétique et l'isotherme d'adsorption ont été étudiées en tenant compte de ces conditions.

5.2 Etude par le plan factoriel 2^3

La planification des expériences est un outil de modélisation très pratique à toutes études expérimentales. Elle a le grand avantage d'être simple, rapide et de permettre un gain considérable en temps et efforts d'expérimentation.

Les essais d'adsorption d'un colorant (la Fuchsine) ont été réalisés selon un plan factoriel complet 2^3 à trois paramètres et à deux niveaux.

Nous avons réalisé trois études de cas pour un plan factoriel 2^3 , correspondant à huit essais plus trois essais supplémentaires répétitifs au centre. Soit onze essais pour chaque cas d'étude. Pour tous les paramètres, le niveau maximum sera symbolisé par +1 et le niveau minimum par -1.

- **Equation du modèle**

L'élaboration d'une stratégie expérimentale du plan factoriel complet permet d'exprimer le rendement (y) comme une fonction polynomiale du premier ordre par rapport aux variables réduites x_1 , x_2 et x_3 . L'expression dans ce cas est la suivante :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{23}x_2x_3 + a_{13}x_1x_3 + a_{123}x_1x_2x_3 \quad (5.1)$$

Où :

- y est le rendement d'élimination du colorant ;
- a_0 est le coefficient constant du modèle ;
- a_1 , a_2 et a_3 sont les effets individuels des paramètres étudiés ;
- a_{12} , a_{13} et a_{23} sont les effets d'interaction de deux paramètres ;
- a_{123} est l'effet d'interaction des trois paramètres.

Les coefficients du polynôme sont à déterminer. La résolution a été faite à l'aide du logiciel "SATGRAPHICS".

5.2.1 Etude de cas N°01

Dans le premier cas nous avons choisi les trois paramètres à faire varier qui sont : (pH initial de la solution, le temps du contact et la concentration de la biomasse). La concentration de la solution initiale du colorant étant fixée à $C_0 = 50$ mg/L.

Les paramètres sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 5. 1: Valeurs des niveaux des paramètres du plan d'expériences.

Niveau Paramètre	Niveau inférieur (-1)	Niveau supérieur (+1)
pH initial de la solution pH	2	8
Le temps de contact t(min)	5	40
La concentration de la biomasse C_b(g/L)	1	5

Les résultats des expériences du plan factoriel 2^3 sont représentés dans le tableau (5.2).

Tableau 5. 2: Matrice et résultats du plan factoriel 2^3 sur le rendement d'élimination du colorant.

Essai	x_1	x_2	x_3	y
01	-1	-1	-1	72,2
02	1	-1	-1	73,3
03	-1	1	-1	73
04	1	1	-1	86,8
05	-1	-1	1	72
06	1	-1	1	82
07	-1	1	1	77,2
08	1	1	1	94,6
09	0	0	0	77,5

Où x_1 désigne la variable réduite représentant le pH initial de la solution, x_2 est la variable réduite représentant le temps du contact t(min), x_3 est la variable réduite représentant la concentration de la biomasse C_b (g/L) et y est la réponse du système représentant le rendement d'élimination R_E (%).

Le rendement d'élimination du colorant est donné par l'expression ci-dessous :

$$R_E(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (5.2)$$

Avec

- C_0 : Concentration initiale (mg/L),
- C_t : Concentrations à l'instant t (mg/L).

La valeur de l'essai N°09 du tableau 5.2 représente la moyenne des trois essais répétitifs de validation du modèle au centre, il coïncide avec les conditions suivantes :

pH de 5, le temps de contact de 22,5 min et une concentration de biomasse de 3g/L

A partir du tableau ci-dessus le rendement d'élimination du colorant varie entre 72,2% et 94,6%.

Les résultats obtenus de la planification des expériences par le plan factoriel 2^3 en utilisant le logiciel « STATGRAPHICS » sont données ci-dessous.

a) Analyse des effets

- **Diagramme de Pareto**

Il permet d'extraire les paramètres les plus importants. Ces derniers sont significatifs si leurs poids dépassent le trait vertical avec un risque d'erreur 5%, comme le montre la figure (5.1).

Nous remarquons parmi tous les facteurs étudiés, le pH et le temps de contact apparaissent comme des facteurs très influents, la concentration en biomasse peut d'après ce même diagramme avoir un effet sur la réponse. Les effets d'interactions non significatifs peuvent être supprimés, afin que l'équation de régression soit la plus simple possible.

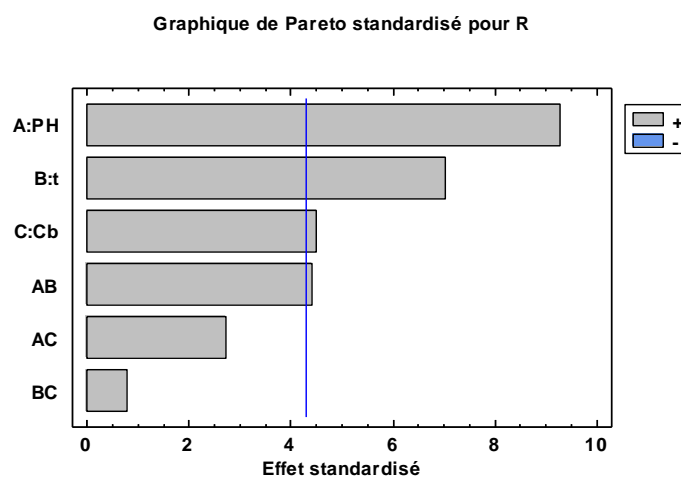


Figure 5. 1: Diagramme de Pareto.

- **Diagramme de Pareto ajusté**

Après élimination des coefficients d'interactions non significatifs nous obtenons le diagramme de Pareto ajusté.

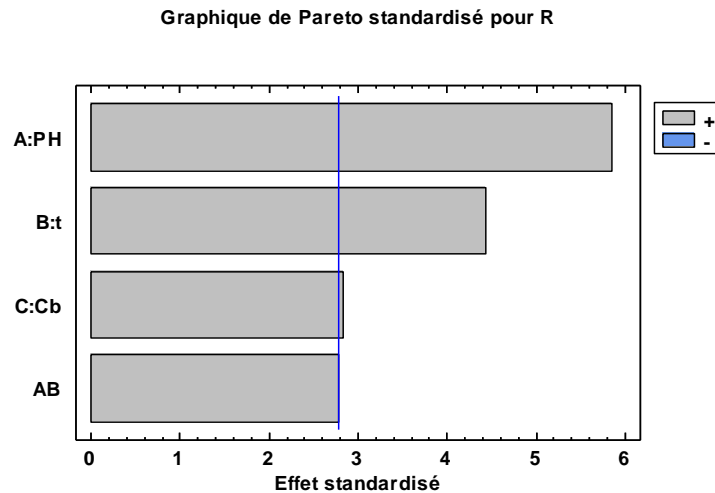


Figure 5. 2: Diagramme de Pareto ajusté.

- **Les effets directs**

Le diagramme des effets directs nous renseigne sur l'influence simultanée de tous les facteurs sur le rendement d'élimination du colorant. Nous pouvons d'après ce diagramme (figure 5.3) conclure que le pH initial de la solution, le temps de contact et la concentration de la biomasse sont les facteurs les plus influents sur le rendement d'élimination du colorant.

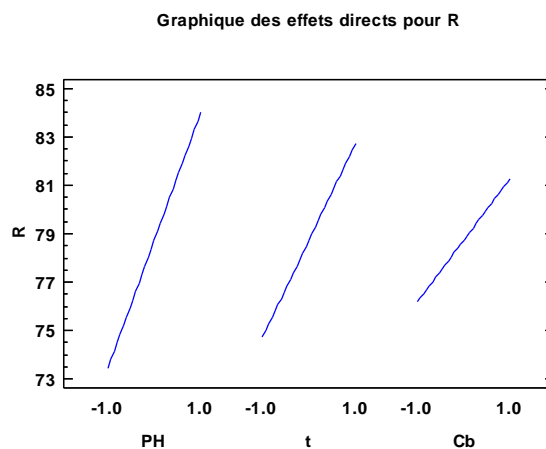


Figure 5. 3 : Graphique des effets directs.

- Effets d'interaction des paramètres

L'effet d'un facteur dépendant de la valeur prise par un autre facteur est appelé interaction. Cette interaction se traduit sur le diagramme (figure 5.4) par le fait que les deux droites ne sont pas parallèles. Plus les deux droites s'écartent de la parallèle plus le degré d'interaction est élevé. Dans notre cas l'interaction entre le pH et le temps de contact (AB) est le plus important.

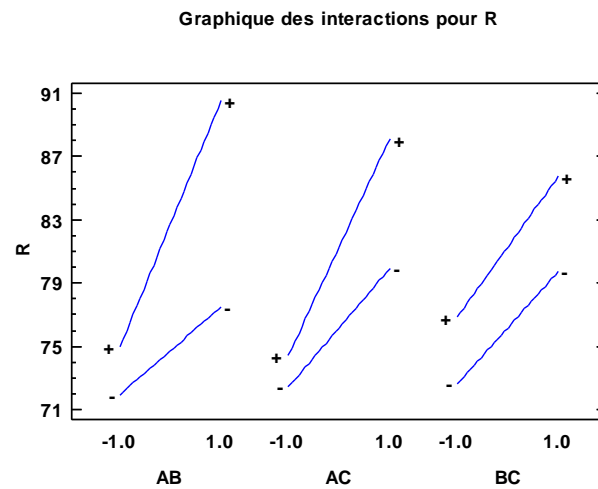


Figure 5. 4: Graphique des interactions.

b) Modélisation mathématique

Le logiciel STATGRAPHICS nous a permis d'obtenir l'équation du modèle mathématique reliant les paramètres opératoires à la réponse.

$$R_E(\%) = 78,7289 + 5,2875 * \text{pH} + 4,0075 * t + 2,5575 * C_b + 2,5125 * \text{pH} * t + 1,5525 * \text{pH} * C_b + 0,4425 * t * C_b \quad (5.3)$$

Tous les termes linéaires sont positifs ce qui signifie qu'ils sont tous proportionnels avec la réponse.

En traçant les courbes de parité donnant les valeurs prédites à partir du modèle mathématique en fonction des valeurs expérimentales, on constate que le modèle mathématique corrèle bien les résultats expérimentaux (figure 5.5).

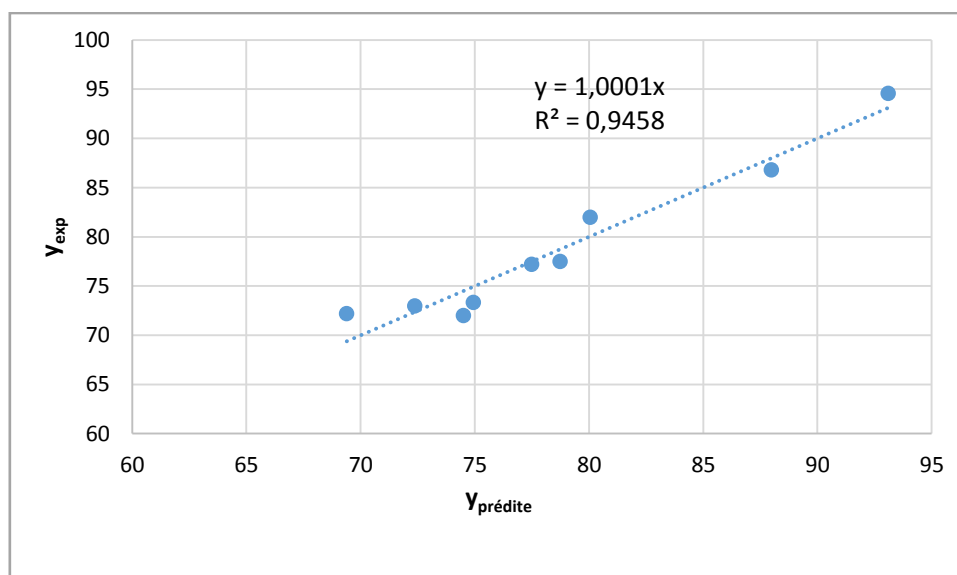


Figure 5. 5: Rendement expérimental en fonction du rendement prédite.

L'analyse de la variance (ANOVA) teste la signification statistique de chacun des effets en comparant la moyenne quadratique par rapport à une estimation de l'erreur expérimentale.

Dans ce cas, quatre effets (A, B, C, AB) ont des probabilités inférieures à 0,05 (tableau 5.4), ce qui indique qu'ils ont un effet significatif sur la réponse. Les probabilités des interactions (AC, BC) sont supérieures à 0,05 ce qui indique qu'ils ont un effet faiblement significatif sur la réponse.

Plus la valeur du test de Fisher F est grande plus l'effet du paramètre sur la réponse est significatif ou important.

La statistique de R^2 indique que le modèle explique 98,91 % > 95% de la variabilité de R_E le rendement d'élimination du colorant, alors le modèle est valable.

Tableau 5. 3: Importance des coefficients du modèle.

Source	Somme des carrés	DDL	Moyenne quadratique	Rapport F	Proba. P	Signification
A:pH	223,66	1	223,66	85,86	0,0114	*
B:t	128,48	1	128,48	49,32	0,0197	*
C:C_b	52,32	1	52,32	20,09	0,0464	*
AB	50,50	1	50,50	19,39	0,0479	*
AC	19,28	1	19,28	7,40	0,1127	NS
BC	1,56	1	1,56	0,60	0,5192	NS
Erreur totale	5,21	2	2,60	-	-	
Total (corr.)	481,02	8	-	-	-	

Avec :

- * : significatif
- NS : non significatif.

• **Le modèle mathématique ajusté**

Le rendement de l'élimination de la Fuchsine sur la biomasse est alors représenté par la fonction suivante :

$$R_E(\%) = 78,7289 + 5,2875 \cdot \text{pH} + 4,0075 \cdot t + 2,5575 \cdot C_b + 2,5125 \cdot \text{pH} \cdot t \quad (5.4)$$

Cette fonction s'avère très utile. Nous avons trouvé un modèle valable ($R^2=0.95$). Ceci nous permet d'avoir une idée préliminaire sur l'influence de différents facteurs sur le rendement d'élimination du colorant.

c) Analyse par surfaces de réponse

L'objectif de cette partie est de trouver l'ensemble des valeurs des variables opératoires qui nous permettent d'avoir la valeur optimale de la réponse. Après l'analyse de l'équation obtenue à partir de la modélisation de la réponse en fonction des différents facteurs. Les surfaces de réponse sont des représentations graphiques en trois dimensions de la réponse du système étudié en fonction de deux paramètres opératoires, le troisième étant pris à son niveau central (zéro). Ce type de représentation permet de rechercher des régions expérimentales pour lesquelles la réponse est optimale.

Les figures (5.6), (5.7), (5.8) suivantes mettent en évidence les représentations des surfaces de réponse en fonction de deux paramètres opératoires.

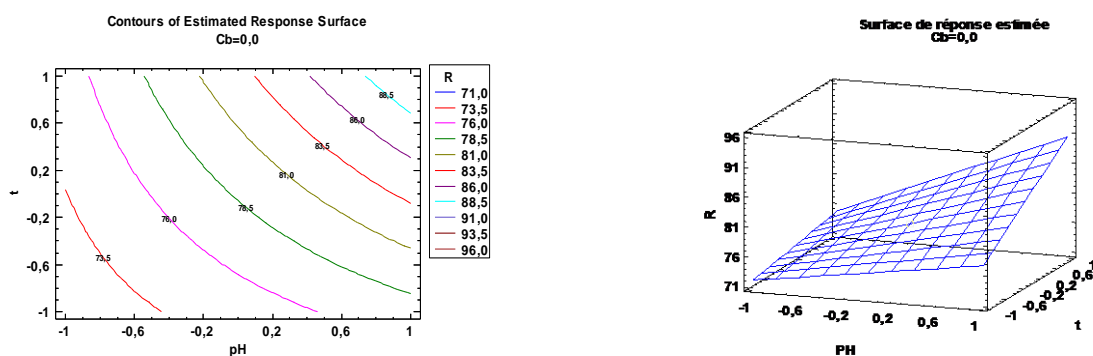


Figure 5. 6: Surface de réponse et contours du rendement en fonction du pH et du temps de contact.

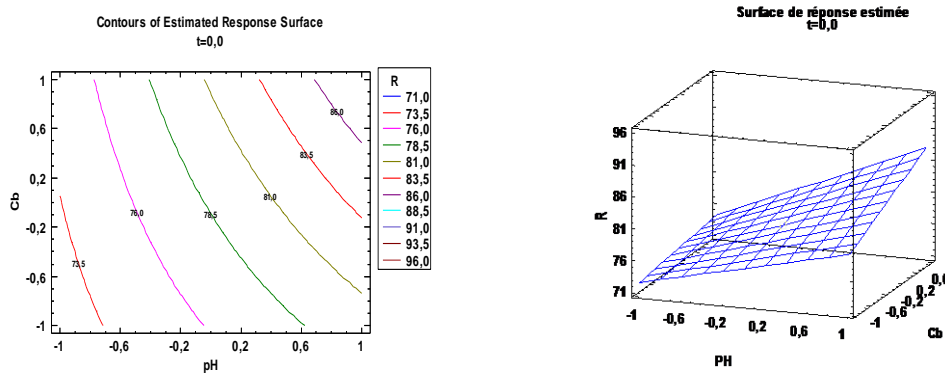


Figure 5. 7: Surface de réponse et contours du rendement en fonction du pH et de la concentration C_b .

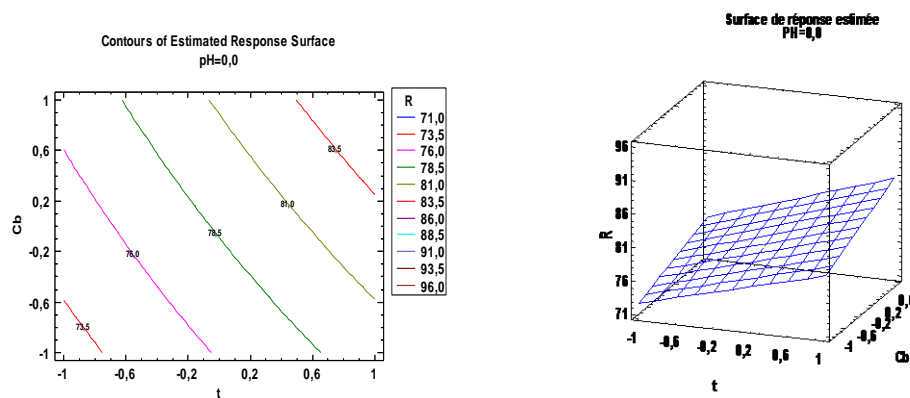


Figure 5. 8: Surface de réponse et contours du rendement en fonction du temps et de la concentration C_b .

L'analyse des surfaces des réponses donne un rendement maximal égal à 93,5%. Ces figures ne présentent pas d'optimum car il n'y a pas de concavité.

5.2.2 Etude de cas N°02

Le cas d'étude N°02 a concerné toujours le plan 2^3 mais pour le domaine de concentration en biomasse plus élevée [1 ; 7] g/L, afin d'observer l'évolution des effets dans un domaine où le rendement est plus important.

Tableau 5. 4: Valeurs des niveaux des paramètres du plan d'expériences.

Niveau paramètre	Niveau inférieur (-1)	Niveau supérieur (+1)
pH initial de la solution pH	2	8
Le temps de contact t(min)	5	40
La concentration de la biomasse C_b(g/L)	1	7

Le plan d'expérimentation et les résultats expérimentaux du rendement d'adsorption obtenus selon le plan factoriel complet 2^3 , sont reportés dans le tableau (5.5).

Tableau 5. 5: Matrice et résultats du plan factoriel 2^3 sur le rendement d'élimination du colorant.

Essai	x_1	x_2	x_3	y
01	-1	-1	-1	71,13
02	1	-1	-1	73,28
03	-1	1	-1	71,89
04	1	1	-1	81,64
05	-1	-1	1	68,01
06	1	-1	1	82,83
07	-1	1	1	80,97
08	1	1	1	94,68
09	0	0	0	75,46

La valeur de l'essai N°09 du tableau 5.5 représente la moyenne des trois essais répétitifs de validation du modèle au centre, il coïncide avec les conditions suivantes :
pH de 5, temps de contact de 22,5 min et une concentration de biomasse de 4 g/L.

A partir du tableau ci-dessus le rendement d'élimination du colorant varie entre 71,13% et 94,68%.

Les résultats obtenus de la planification des expériences par le plan factoriel 2^3 en utilisant le logiciel « STATGRAPHICS » sont données ci-après.

a) Analyse des effets

- Diagramme de Pareto

Parmi tous les facteurs étudiés, le pH et le temps de contact apparaissent comme des facteurs très influents, l'effet de la concentration de la biomasse C_b et les effets interactions AC, BC, AB sont faibles et peut être négligés dans l'expression du modèle mathématique.

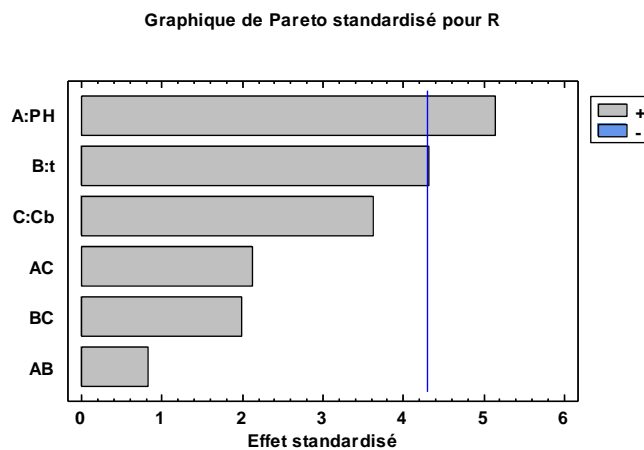


Figure 5. 9: Diagramme de Pareto.

- Diagramme de Pareto ajusté

Après élimination des coefficients d'interactions et paramètres non significatifs nous obtenons le diagramme de Pareto ajusté.

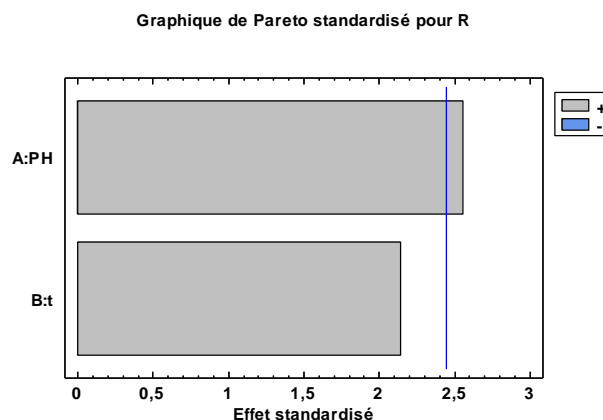


Figure 5. 10: Diagramme de Pareto ajusté.

- **Les effets directs**

Nous pouvons d'après ce diagramme (figure 5.11) conclure que le pH initial de la solution, le temps de contact et la concentration de la biomasse ont un effet important sur le rendement d'élimination du colorant.

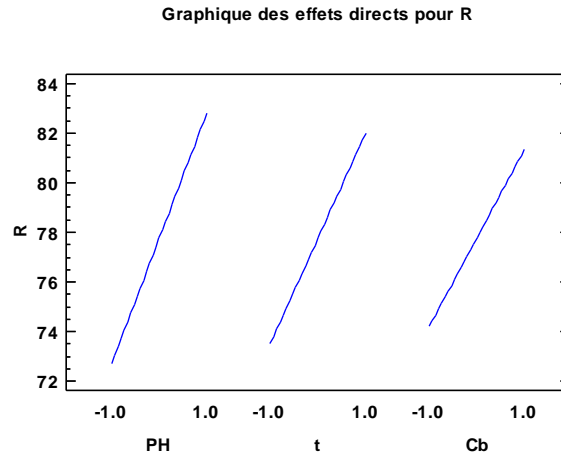


Figure 5. 11: Graphique des effets directs.

Cette figure montre que les effets des paramètres sont positifs, donc les trois paramètres (pH,t et C_b) sont proportionnels au rendement d'adsorption.

- **Effets d'interaction des paramètres**

Dans notre cas l'interaction entre le pH et la concentration de la biomasse (AC) est le plus important.

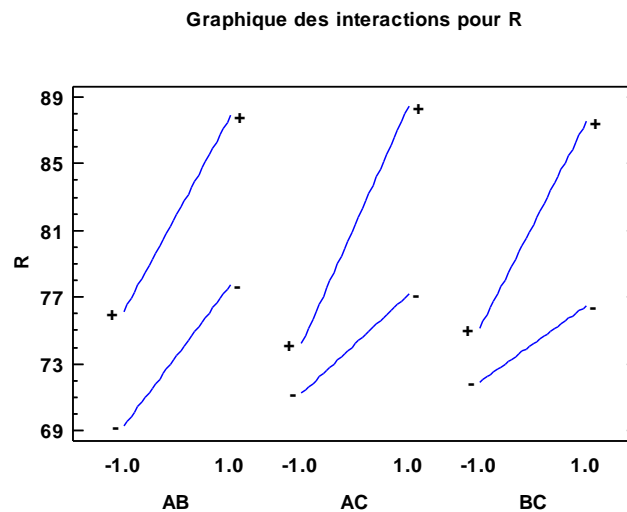


Figure 5. 12: Graphique des interactions.

b) Modélisation mathématique

$$R_E(\%) = 77,7656 + 5,05375 * pH + 4,24125 * t + 3,56875 * C_b + 0,81125 * pH * t + 2,07875 * pH * C_b + 1,96125 * t * C_b(5.5)$$

En traçant les courbes de parité donnant les valeurs prédites $Y_{prédite}$ à partir du modèle mathématique en fonction des valeurs expérimentales (figure 5.13), on constate que le modèle mathématique corrèle bien les résultats expérimentaux.

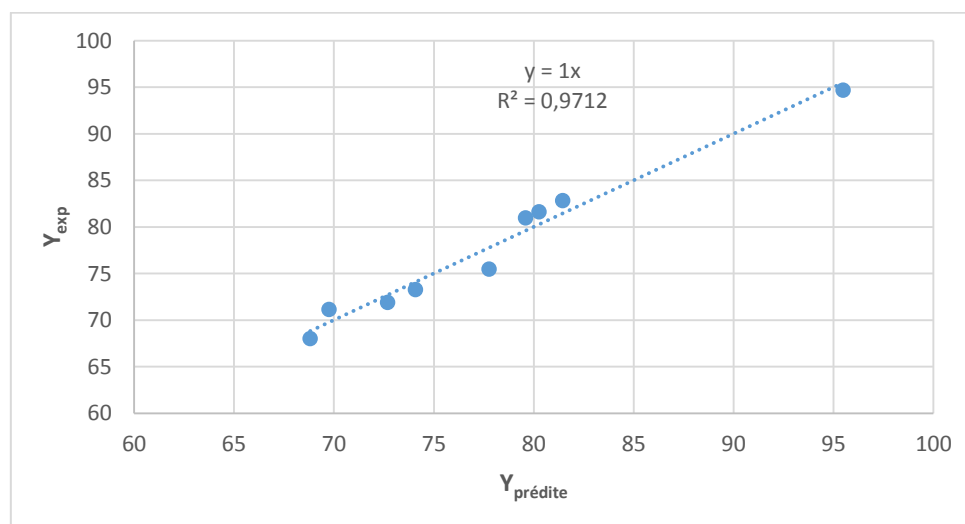


Figure 5. 13 : Rendement expérimental en fonction du rendement prédite.

Dans ce cas, deux effets (A, B) ont des probabilités inférieures à 0,05 (tableau 5.6), ce qui indique qu'ils ont un effet significatif sur la réponse.

La statistique de R^2 de 97,20 (> 95%) indique que le modèle est valable.

Tableau 5. 6: Importance des coefficients du modèle.

Source	Somme des carrés	DDL	Moyenne quadratique	Rapport F	Proba.P	signification
A:pH	206,14	1	206,14	27,16	0,0349	*
B:t	145,43	1	145,43	19,16	0,0484	*
C:C_b	103,17	1	103,17	13,59	0,0663	NS
AB	5,56	1	5,56	0,73	0,4822	NS
AC	35,32	1	35,32	4,65	0,1637	NS
BC	31,48	1	31,48	4,15	0,1786	NS
Erreur total	15,17	2	7,58			
Total (corr.)	542,30	8				

Avec :

- * : significatif
- NS : non significatif.

• **Le modèle mathématique ajusté**

Le rendement de l'élimination de la Fuchsine sur la biomasse est alors représenté par la fonction suivante :

$$R_E(\%) = 77,7656 + 5,05375 * pH + 4,24125 * t \quad (5.6)$$

La valeur de R^2 ajusté vaut 0.88 , cette fonctionnalité est très utile. Cela nous donne une compréhension préliminaire de l'influence de différents facteurs sur l'efficacité de l'élimination des colorants.

c) **Analyse par surfaces de réponse**

Les figures (5.14), (5.15),(5.16) suivantes mettent en évidence les représentations des surfaces de réponse en fonction de deux paramètres opératoires.

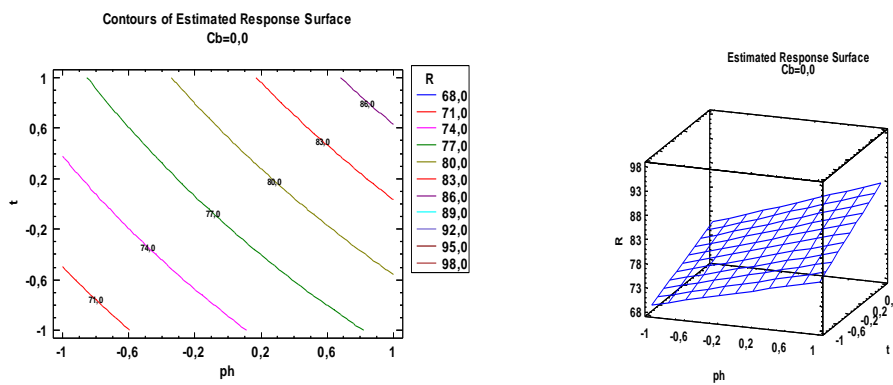


Figure 5. 14: Surface de réponse et contours du rendement en fonction de pH et t.

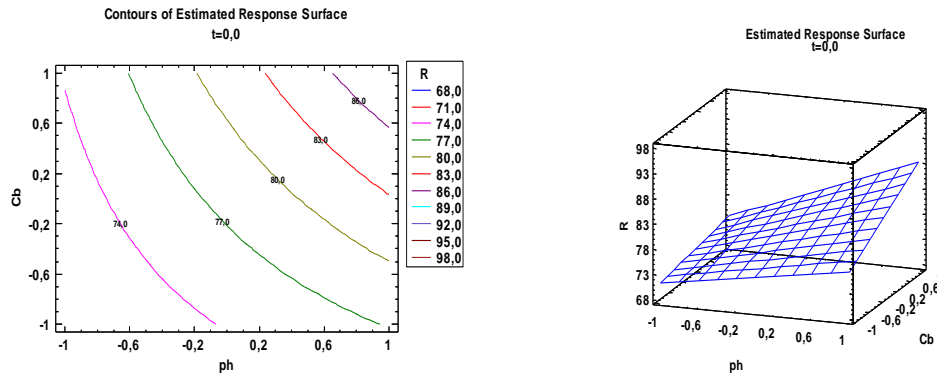


Figure 5. 15: Surface de réponse et contours du rendement en fonction de pH et C_b .

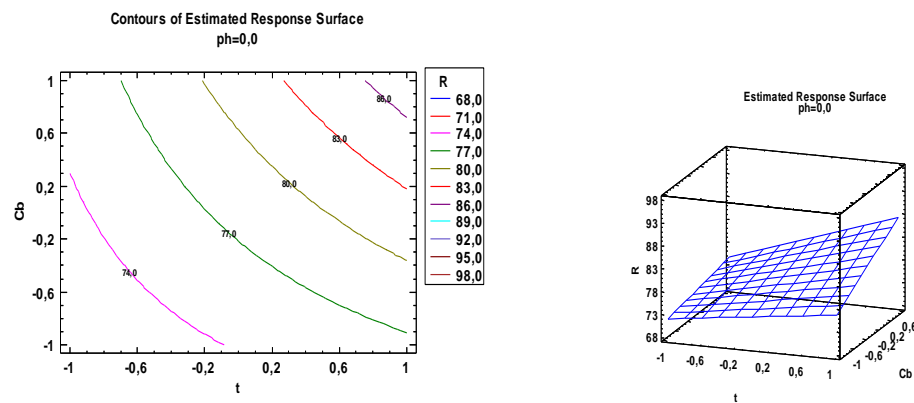


Figure 5. 16: Surface de réponse et contours du rendement en fonction de t et C_b .

Ces surfaces sont de simples rectangles sans surfaces concaves, ce qui signifie qu'il n'y a pas de valeur optimale, mais la valeur maximale est de 95%.

5.2.3 Etude de cas N°03

Dans le troisième cas d'étude nous avons fixé la concentration de la biomasse à $C_b = 5 \text{ g/L}$, et nous avons choisi les trois facteurs à faire varier qui sont : le pH initial de la solution, le temps de contact et la concentration initiale de la solution du colorant. Ces paramètres sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 5. 7: Valeurs des niveaux des paramètres du plan d'expériences.

Niveau Paramètre	Niveau inférieur (-1)	Niveau supérieur (+1)
pH initial de la solution pH	2	8
Le temps de contact t(min)	5	40
La concentration initiale de la solution du colorant C_c(mg/L)	50	100

Le plan d'expérimentation et les résultats expérimentaux du rendement d'adsorption obtenus selon le plan factoriel complet 2^3 avec 9 essais, sont reportés dans le tableau (5.8).

Tableau 5. 8: Matrice et résultats du plan factoriel 2^3 sur le rendement d'élimination du colorant.

Essai	x_1	x_2	x_3	y
01	-1	-1	-1	65,59
02	1	-1	-1	89,46
03	-1	1	-1	72,55
04	1	1	-1	95,76
05	-1	-1	1	82,27
06	1	-1	1	85,97
07	-1	1	1	95,35
08	1	1	1	97,29
09	0	0	0	85,93

Où x_1 désigne la variable réduite représentant le pH initial de la solution, x_2 est la variable réduite représentant le temps du contact t(min), x_3 est la variable réduite représentant la concentration initiale de la solution du colorant C_c (g/L) et y est la réponse du système représentant le rendement d'élimination R_E (%).

La valeur de l'essai N°09 du tableau 5.8 représente la moyenne des trois essais répétitifs de validation du modèle au centre, il coïncide avec les conditions suivantes :
pH de 5, temps de contact de 22,5 min et une concentration initiale du colorant de 75mg/L

A partir du tableau ci-dessus le rendement d'élimination du colorant varie entre 65,59 % et 97,29%.

Les résultats obtenus de la planification des expériences par le plan factoriel 2^3 en utilisant le logiciel « STATGRAPHICS » sont données ci-dessous.

a) Analyse des effets

- **Diagramme de Pareto**

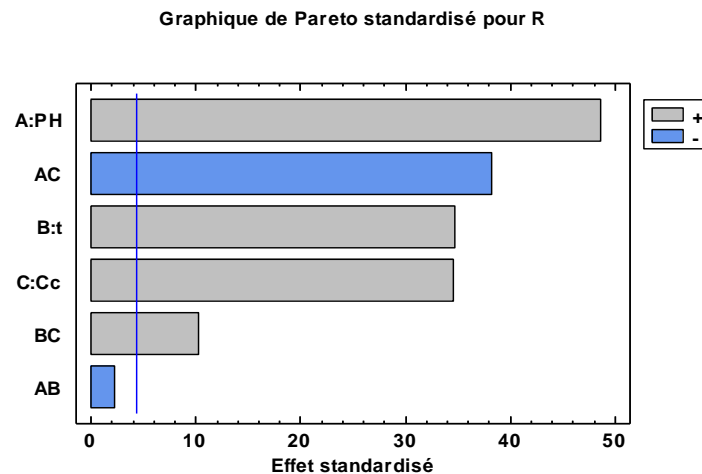


Figure 5. 17: Diagramme de Pareto.

Les paramètres (A, B, C) et les interactions (AC, BC) influencent d'une manière importante sur le rendement d'adsorption dont le plus important effet est du pH par contre l'interaction AB donne une influence négligeable.

- **Diagramme de Pareto ajusté**

Après élimination du coefficient d'interaction non significatif nous obtenons le diagramme de Pareto ajusté :

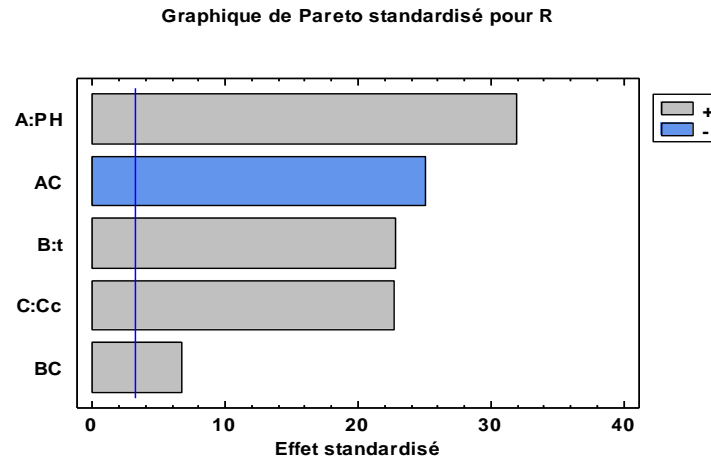


Figure 5. 18: Diagramme de Pareto ajusté.

- **Les effets directs**

La figure(5.19)montre que les effets des paramètres sont importants.

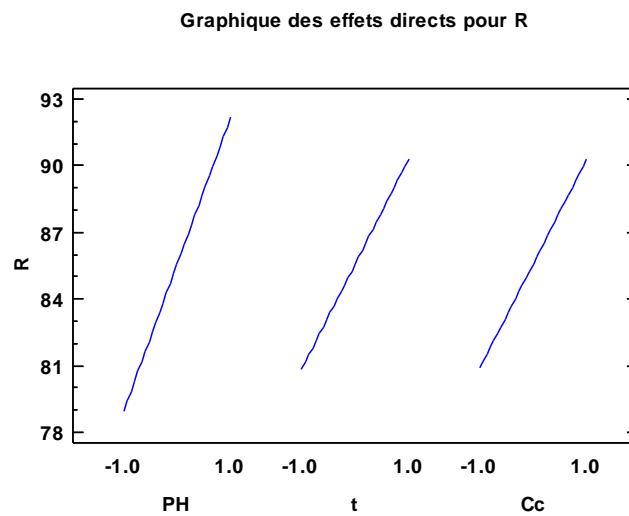


Figure 5. 19: Graphique des effets directs.

- **Effets d'interaction des paramètres**

La figure(5.20) montre la forte interaction de AC entre la concentration du colorant initiale C_c et le temps désigné par l'intersection des deux droites.

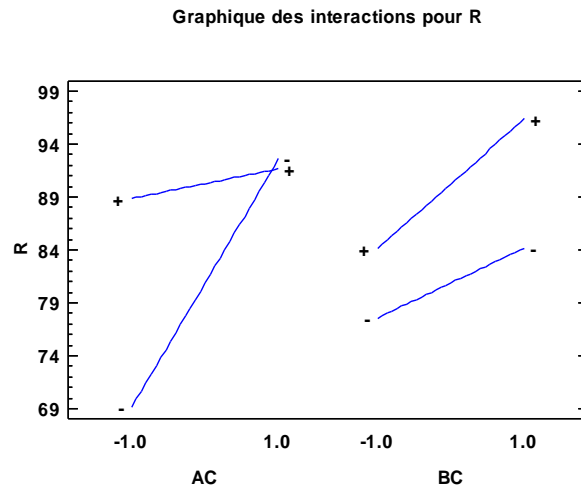


Figure 5. 20: Graphique des interactions.

b) Modélisation mathématique

Le modèle mathématique qui, relie le rendement d’adsorption en fonction des trois paramètres est de :

$$R_E(\%) = 85,5744 + 6,59 \cdot \text{pH} + 4,7075 \cdot t + 4,69 \cdot C_c - 0,3025 \cdot \text{pH} \cdot t - 5,18 \cdot \text{pH} \cdot C_c + 1,3925 \cdot t \cdot C_c \quad (5.7)$$

En traçant les courbes de parité donnant les valeurs prédites à partir du modèle mathématique en fonction des valeurs expérimentales (figure 5.21), on constate que le modèle mathématique corréle bien les résultats expérimentaux.

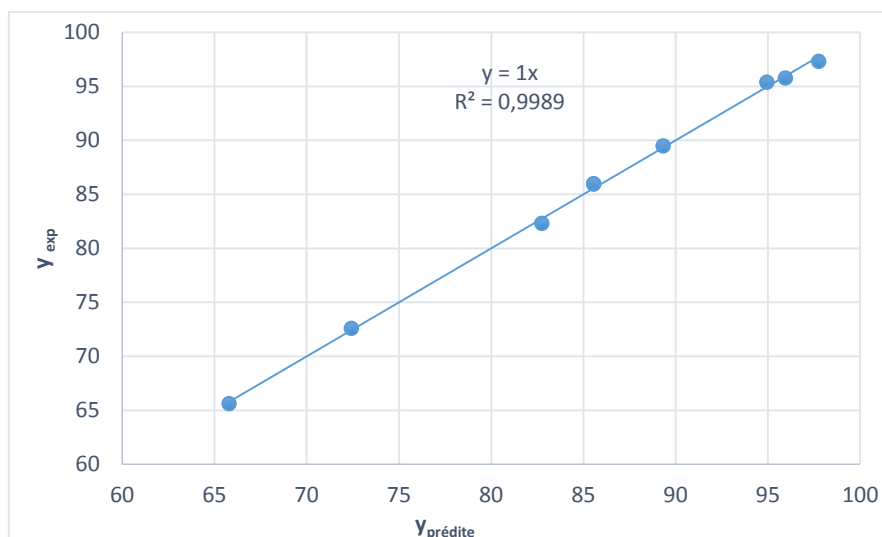


Figure 5. 21: Rendement expérimental en fonction du rendement calculé.

La valeur statistique R^2 de 99,96% montre donc que le modèle est valable.

Tableau 5. 9: Importance des coefficients du modèle.

Source	Somme des carrés	DDL	Moyenne quadratique	Rapport F	Proba.P	Signification
A:pH	347,43	1	347,42	2367,68	0,0004	*
B:t	177,28	1	177,28	1208,19	0,0008	*
C:C_c	175,97	1	175,96	1199,22	0,0008	*
AB	0,73	1	0,73	4,99	0,1551	NS
AC	214,65	1	214,65	1462,89	0,0007	*
BC	15,512	1	15,51	105,72	0,0093	*
Erreur totale	0,29	2	0,14	-	-	-
Total (corr.)	931,87	8	-	-	-	-

Avec :

- * : significatif
- NS : non significatif.

- **Le modèle mathématique ajusté**

$$R_E(\%) = 85,5744 + 6,59 \cdot \text{pH} + 4,7075 \cdot t + 4,69 \cdot C_c - 5,18 \cdot \text{pH} \cdot C_c + 1,3925 \cdot t \cdot C_c \quad (5.8)$$

Cette fonction est très utile, nous avons trouvé R^2 ajustée de l'ordre de 99,874%. Le modèle nous donne une compréhension préliminaire de l'influence de différents facteurs sur l'efficacité de l'élimination des colorants.

c) Analyse par surfaces de réponse

Les figures (5.22), (5.23), (5.24) suivantes mettent en évidence les représentations des surfaces de réponse en fonction de deux paramètres opératoires.

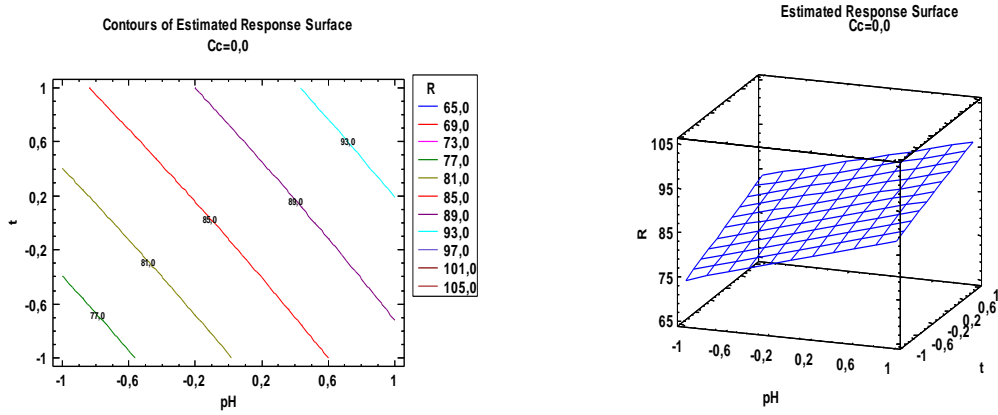


Figure 5. 22: Surface de réponse et contours du rendement en fonction de pH et t.

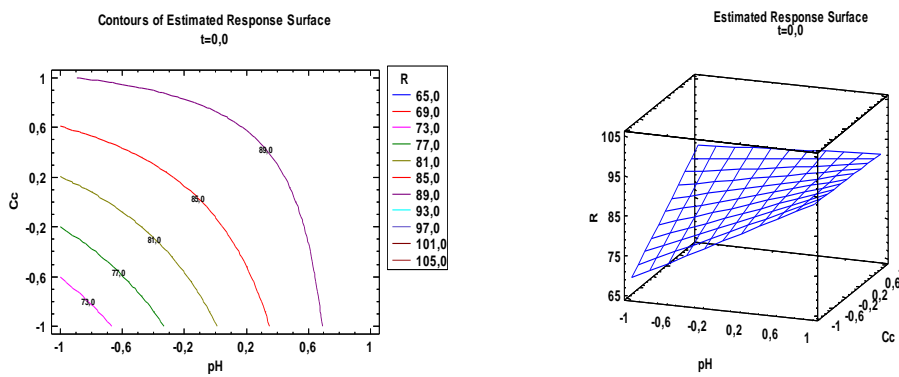


Figure 5. 23: Surface de réponse et contours du rendement en fonction de pH et C_c .

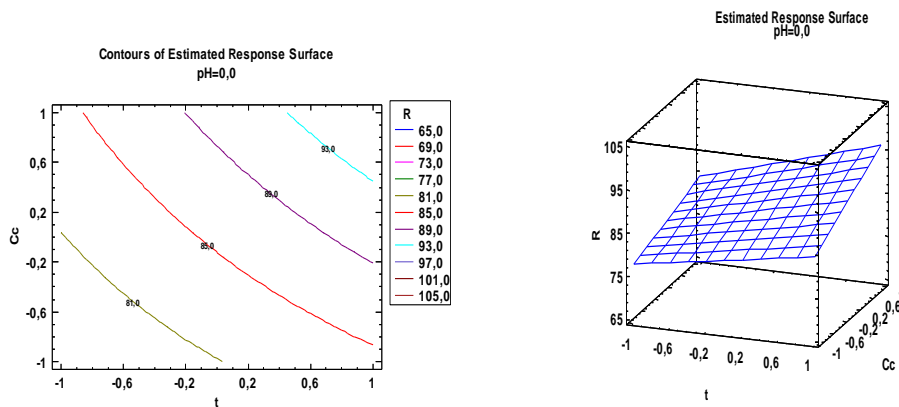


Figure 5. 24: Surface de réponse et contours du rendement en fonction de t et C_c .

Ces surfaces sont de simples rectangles sans surfaces concaves, ce qui signifie qu'il n'y a pas de valeur optimale, mais la valeur maximale est de 97,7%.

5.2.4 Conclusion

La méthode des plans d'expérience a permis de modéliser le rendement d'élimination des colorants (Fuchsine) par la biosorption en fonction des paramètres opératoires (pH, concentration de la biomasse, temps du contact et la concentration initiale de la solution du colorant), selon un modèle polynomial du premier degré. Ce modèle quantifie d'une part l'influence de chaque paramètre sur le rendement d'élimination et d'autre part montre l'interaction entre ces paramètres. Il permet de prévoir le rendement d'élimination sans avoir recours à l'expérimentation.

5.3 Etude cinétique de l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse *Streptomycesrimosus*

5.3.1 Détermination du temps d'équilibre

Notre objectif est de déterminer le temps pour lequel l'équilibre d'adsorption est atteint. Nous avons opté pour les conditions opératoires optimales obtenus précédemment suite à l'utilisation du plan factoriel 2^3 .

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Concentration de l'adsorbant : $C_b = 5 \text{ g/L}$,
- Concentration initiale de l'adsorbat $C_0 = 100 \text{ mg/L}$,
- pH = 8.

Les essais ont été effectués à des temps de contact de 2 à 60 min, à la température ambiante $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$. Le volume de la solution préparée étant de 50 mL.

La quantité du colorant adsorbée à l'instant 't' est calculée à partir de l'équation. (5.9)

$$q_t = (C_0 - C_t)/C_b \quad (5.9)$$

Avec :

- q_t : La quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t (mg/g).
- C_0 : La concentration initiale d'adsorbat (mg/L),
- C_t : La concentration d'adsorbat à l'instant t (mg/L),
- C_b : La concentration d'adsorbant (g/L).

Aussi la quantité du colorant adsorbée à l'équilibre est calculée à partir de l'équation (5.10).

$$q_e = (C_0 - C_e)/C_b \quad (5.10)$$

Avec

- C_e : La concentration d'adsorbat à l'équilibre (mg/L),
- q_e : La quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Les résultats obtenus sont représentés par la figure (5.25).

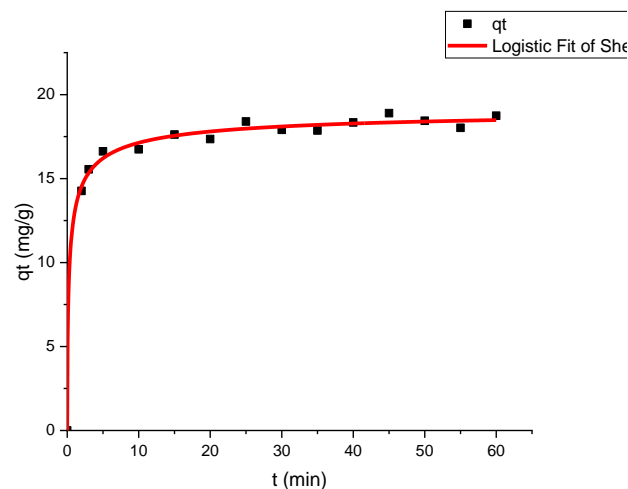


Figure 5. 25: Cinétique d'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse *Streptomycesrimosus*.

La figure (5.25), met en évidence une adsorption rapide lors des 5 premières minutes. Au-delà, l'adsorption tend vers un palier.

L'augmentation rapide de la quantité adsorbée, au début, est due à la disponibilité instantanée des sites libres sur la surface d'adsorbant.

Après les cinq premières minutes de contact un ralentissement de la cinétique est observé dû probablement à la saturation des sites d'adsorption.

A la lumière des résultats obtenus, le temps d'équilibre d'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse *Streptomycesrimosus* est de 15min. La quantité adsorbée à l'équilibre vaut 17,6 mg/g.

A la lumière des résultats obtenus par la méthode de titration de Boehm et la méthode de détermination de point de charge nulle, le point de charge nulle se situe à pH égale à 6,32. A cette valeur, le nombre de sites chargé positivement égale à au nombre de sites chargé négativement. Pour des pH supérieurs à 6.32 la surface de la biomasse est chargée négativement, et pour des pH inférieurs à 6.32 la surface de la biomasse est chargée positivement.

Le tableau (4.3) montre aussi que le nombre de sites acides de 3,31 est supérieur aux sites basiques 0,58.

A pH égale à 8 la surface de la biomasse est chargée négativement ce qui permet aux groupements carboxyliques (COO^-) de fixer facilement les colorants chargés positivement par attraction électrostatique.

5.3.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

La modélisation consiste à examiner l'application des deux modèles d'adsorption à savoir le modèle du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre aux résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption.

a) Application du modèle du pseudo-premier ordre

L'équation de ce modèle est donnée par la relation :

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-K_1 \cdot t}) \quad (5.11)$$

Avec

- t : le temps de contact(min),
- K_1 : La constante de vitesse du modèle(min^{-1}),
- q_e : La quantité adsorbée à l'équilibre($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),
- q_t : La quantité adsorbée à un temps t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

La figure suivante représente l'application du modèle du pseudo-premier ordre aux résultats expérimentaux.

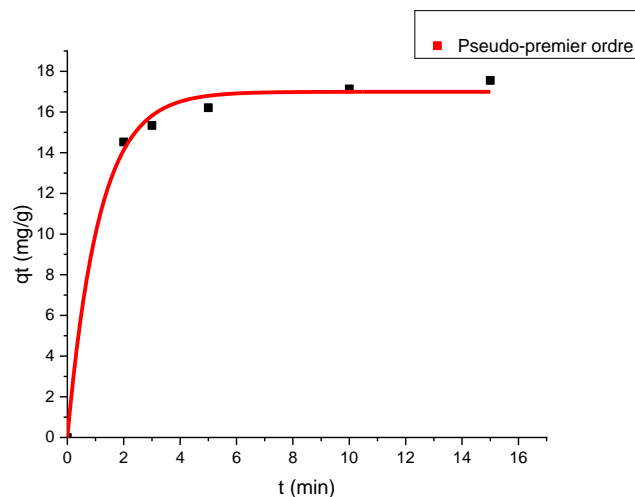


Figure 5. 26: Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre.

b) Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre

L'équation de ce modèle est donnée par la relation (5.12) :

$$q_t = q_e * \left(1 - \frac{1}{1 + q_e K_2 t}\right) \quad (5.12)$$

Avec :

- t : le temps de contact(min),
- K_2 : la constante de vitesse du modèle($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$),
- q_e et q_t : les quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant t respectivement($mg \cdot g^{-1}$).

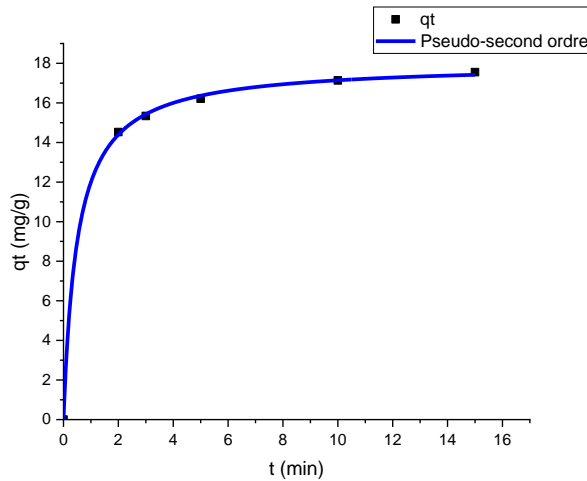


Figure 5. 27: Application du modelé cinétique du pseudo-second ordre aux données cinétique expérimentales.

Les paramètres des deux modèles sont résumés dans le tableau (5.10).

Tableau 5. 10: Paramètres des deux modèles de la cinétique d'adsorption.

Modèle	Pseudo-premier ordre		Pseudo-second ordre	
Equation	$q_t = q_e * \left(-\frac{1}{1 + q_e K_2 t} \right)$		$q_t = q_e \cdot (1 - \exp(-K_1 \cdot t))$	
Paramètres	q_e (mg/g)	16.99	q_e (mg/g)	18
	K_1 (min^{-1})	0.89	K_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)	0.11
R^2	0,995		0,998	
ARE	9.78		7.35	
RMSE	2.38		1.69	

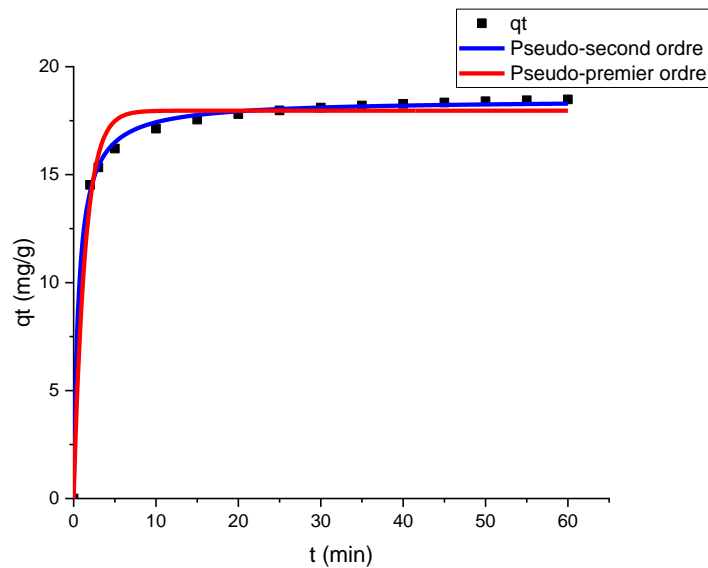


Figure 5. 28: Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

Les faibles valeurs du RMSE et ARE relatives au modèle cinétique du pseudo-second ordre montre que ce dernier décrit au mieux les résultats expérimentaux de la cinétique.

De plus d'après la figure 5.28 nous observons que le modèle cinétique du pseudo-second ordre représente mieux les résultats expérimentaux.

5.4 Isotherme d'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse *Streptomycesrimosus*.

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

- Concentration initiale du colorant allant de 5 à 400 mg/L,
- Concentration de l'adsorbant (biomasse) : $C_b = 5\text{g/L}$,
- pH=8,
- Temps de contact $t = 40\text{min}$,
- Température $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$.
- Volume de la solution $V=50\text{ mL}$,

La figure (5.29),ci-dessous donne la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre.

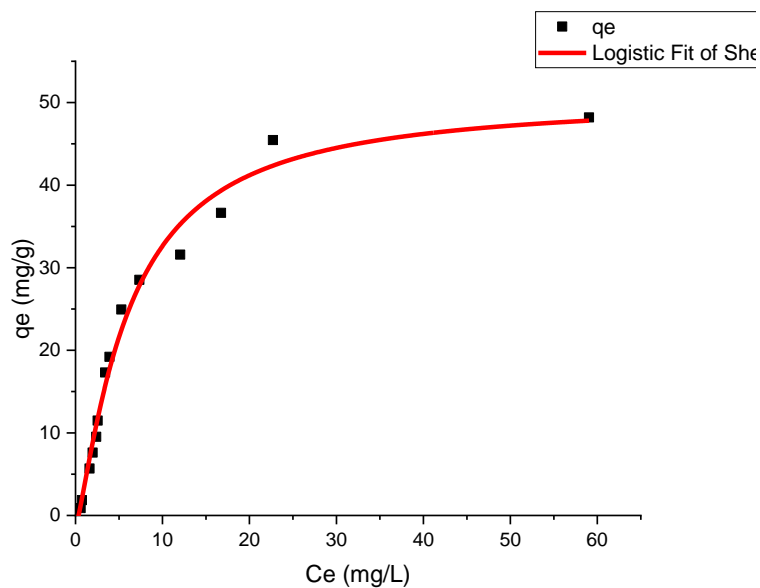


Figure 5. 29: Isotherme d'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse.

A partir de la figure 5.29, la quantité maximale adsorbée est de l'ordre de 50 mg/g. De nombreux modèles cités dans la littérature ont permis de modéliser l'isotherme d'adsorption. Pour cette étude, trois modèles ont été choisis pour décrire ou modéliser les données d'équilibres expérimentales à savoir le modèle de LANGMUIR, FREUNDLICH et TEMKIN.

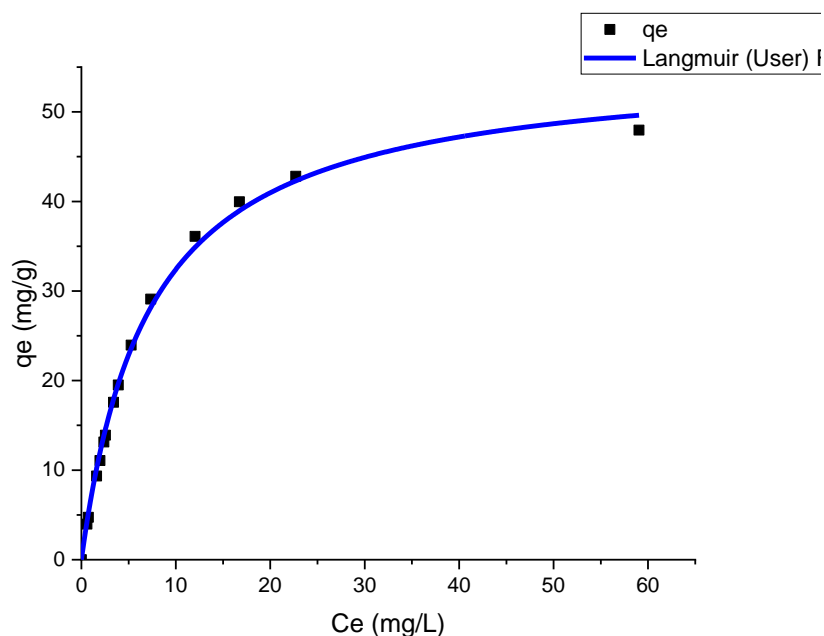


Figure 5. 30: Application du modèle de LANGMUIR aux données d'équilibre expérimental.

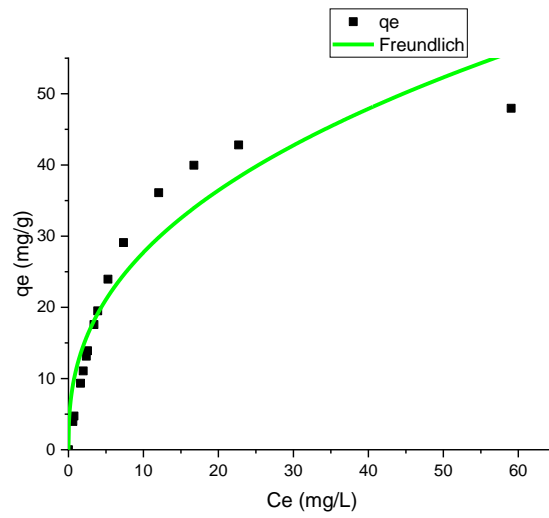


Figure 5. 31: Application du modèle de FREUNDLICH aux données d'équilibre expérimental.

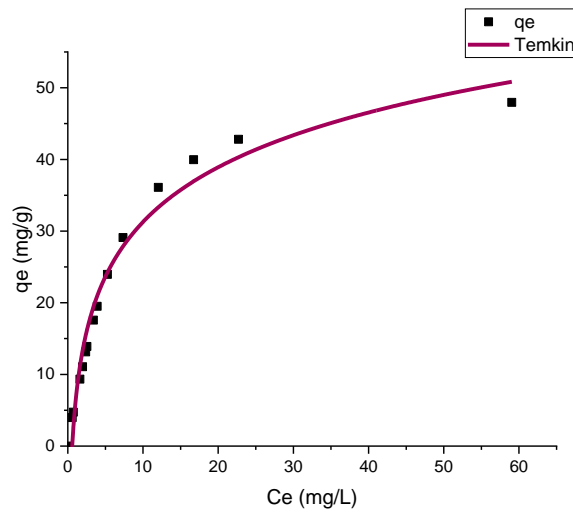


Figure 5. 32: Application du modèle de TEMKIN aux données d'équilibre expérimental.

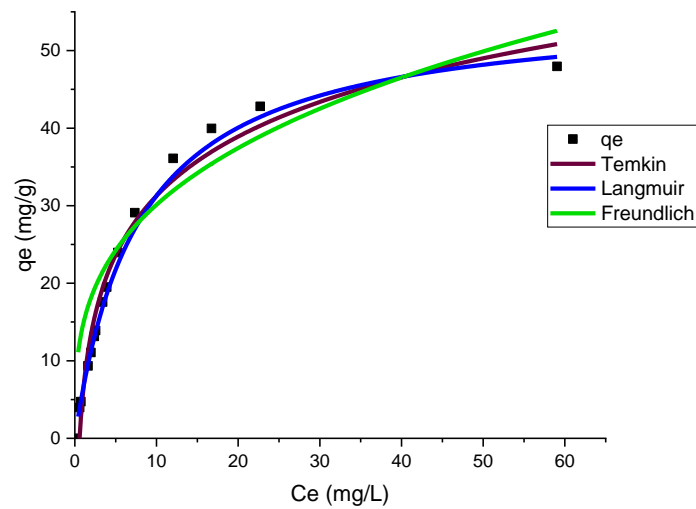


Figure 5. 33: Application des modèles LANGMUIR, TEMKIN et FREUNDLICH, aux données d'équilibre expérimental.

Les paramètres des modèles d'isothermes d'adsorption calculés ainsi que les fonctions d'erreur RMSE et ARE entre valeur expérimentale et celle du modèle sont rassemblés dans le tableau (5.15). À partir de ce tableau, les faibles valeurs du RMSE et ARE montrent que le modèle de LANGMUIR décrit au mieux les résultats expérimentaux par rapport aux modèles de TEMKIN et de FREUNDLICH.

En outre, la figure 5.30 confirme que le modèle de Langmuir représente mieux les résultats expérimentaux.

L'application de l'isotherme d'adsorption de TEMKIN aux données expérimentales d'équilibre permet d'estimer la quantité de chaleur mise en jeu lors de la fixation du colorant sur l'adsorbant. La quantité de chaleur est de l'ordre de 5 kJ/mol (tableau 5.11), elle est inférieure à 8 kJ/mol ce qui confirme que la nature du processus d'adsorption est de nature physique (physisorption).

Tableau 5. 11: Paramètres de différents modèles d'isothermes d'adsorption.

<i>Modèle</i>	LANGMUIR		FREUNDLICH		TEMKIN	
Paramètres	$K_L(\text{L/mg})$	0,14	$K_F((\text{mg.L}).(\text{g.mg})^{-1/n})$	11,17	$K_T(\text{L.mg}^{-1})$	1,71
	$q_{\max}(\text{mg/g})$	55,66	N	2,53	$\Delta Q(\text{J/mol})$	5343
R^2	0,996		0,912		0,976	
ARE	4,26		29.49		31.49	
RMSE	0,87		4,64		35,62	

5.5 Etude comparative de l'élimination de la Fuchsine sur d'autres adsorbants

Le tableau (5.12) présente la liste de différents adsorbants utilisés pour extraire la Fuchsine d'une solution aqueuse et les valeurs des capacités d'adsorption correspondantes.

Tableau 5. 12: Capacité d'adsorption de la Fuchsine par différents types de biomasse.

Adsorbants	qe(mg/g)	pH	Références
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	28,01	9	[65]
<i>Aspergillus niger</i> et <i>Humicola grisea</i>	44.44	7	[66]
<i>Musselshells</i>	141.65	9,2	[67]
<i>Pistachio</i> et <i>Nutshells</i>	58.82	12	[68]
<i>Onto Polyacrylamide/Laponite Nanocomposite Hydrogels</i>	24,45	7,5-7,8	[69]
<i>Bottom ash et deoiled soya</i>	T=30°C → 7.16 T=40°C → 8.89 T=50°C → 9.16	9	[70]
<i>Graphite oxide modified aromatic polyurethane foam material</i>	52,38	2	[71]
<i>malted sorghum mash</i>	58.48	4-9	[72]

A partir de ce tableau nous observons que la biomasse utilisée au cours de cette étude présente une capacité d'adsorption de la fuchsine comparable à d'autres types d'adsorbants.

5.6 Etude de régénération de la biomasse

Afin de réaliser une étude de régénération de la biomasse, nous étions amenés à réaliser une étude expérimentale d'adsorption dans les conditions suivantes :

- Volume de la solution $V = 500$ mL,
- Concentration initiale de la Fuchsine $C_0 = 100$ mg/L,
- Concentration de la biomasse $C_b = 5$ g/L ,
- $pH_{initial} = 8$,
- Temps de contact $t = 30$ min.

Après avoir réalisé l'essai d'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse *Streptomycesrimosus*, nous avons déterminé la quantité de la Fuchsine fixée sur la biomasse en utilisant la relation

suivante :

$$m_{ads} = (C_0 - C_f) \cdot V \quad (5.13)$$

Avec :

- m_{ads} : La masse du colorant adsorbée (mg),
- C_0 : Concentration initiale du colorant (mg/L),
- C_f : La concentration du colorant fixé sur la biomasse (g/L),
- V : Volume de la solution (L).

Après décantation et séparation du surnageant de la biomasse, cette dernière est mélangée avec une solution contenant 10 mL d'éthanol avec 10 mL d'eau distillée pendant un temps de contact de 30 min. La quantité de la Fuchsine extraite de la biomasse est calculée par l'expression suivante :

$$m_{des} = (C'_f) \cdot V' \quad (5.14)$$

Avec :

- m_{des} : La masse du colorant désorbée de la biomasse (mg),
- C'_f : La concentration du colorant fixée sur la biomasse (mg/L),
- V' : Volume de la solution (éthanol + eau) (L).

Le rendement de régénération est calculé d'après l'expression suivante :

$$\eta(\%) = \frac{m_{des}}{m_{ads}} * 100 \quad (5.15)$$

Dans ces conditions, nous avons obtenu un rendement de $\eta = 88\%$.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de notre projet de fin d'études a été d'étudier l'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse *Streptomycesrimosus* en optimisant les conditions opératoires par un plan factoriel complet 2^3 . La cinétique et les isothermes d'adsorption, ainsi que la régénération de la biomasse utilisée ont été effectuées.

Nous avons été amenés au cours de la première étape de notre travail, à réaliser une étude expérimentale planifiée, en considérant un plan factoriel complet à trois paramètres et à deux niveaux (minimum et maximum) 2^3 , dans lequel on a tenu compte de l'influence des facteurs importants tels que : le pH initial de la solution, la concentration de l'adsorbant, la concentration initiale de la solution du colorant et le temps de contact.

En utilisant le logiciel STATGRAPHICS CENTRIUM nous avons pu modéliser le rendement d'élimination du colorant (Fuchsine) par la biosorption en fonction des paramètres opératoires (pH initial de la solution, concentration de la biomasse C_b , concentration initiale de la solution du colorant C_0 et le temps du contact t), selon un modèle polynomial du premier degré donnant la réponse du système qui représente le rendement de l'élimination du colorant en fonction des facteurs expérimentaux.

Les résultats obtenus pour les trois cas d'études sont les suivants :

- Premier cas : ($C_0=50$ mg/L)

$$R_E(\%) = 78,7289 + 5,2875 * \text{pH} + 4,0075 * t + 2,5575 * C_b + 2,5125 * \text{pH} * t$$

- Deuxième cas : ($C_0=50$ mg/L)

$$R_E(\%) = 77,7656 + 5,05375 * \text{pH} + 4,24125 * t$$

- Troisième cas : ($C_b=5$ g/L)

$$R_E(\%) = 85,5744 + 6,59 * \text{pH} + 4,7075 * t + 4,69 * C_c - 5,18 * \text{pH} * C_c + 1,3925 * t * C_c$$

Les résultats obtenus ont montré que pour les trois cas étudiés, le pH initial de la solution et le temps de contact sont les paramètres les plus influents sur le rendement d'adsorption.

L'optimisation par le plan factoriel 2^3 nous a permis de quantifier d'une part l'influence de chaque paramètre sur le rendement d'élimination et d'autre part de montrer l'interaction entre ces paramètres. Il permet donc de prévoir le rendement d'élimination sans avoir recours à l'expérimentation.

L'étude des surfaces de réponses a donné un rendement maximal de l'adsorption de la Fuchsine correspondant aux conditions de $\text{pH}=8$, $C_0=100$ mg/L, $C_b = 5$ g/L et $t= 40$ min.

Ces conditions ont été retenues pour conduire l'étude cinétique et la modélisation de l'isotherme d'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse *Streptomycesrimosus*.

Les résultats obtenus ont montré que la cinétique d'adsorption est de pseudo-second ordre. Par ailleurs le modèle de Langmuir décrit mieux les résultats expérimentaux, La chaleur mise

Conclusion générale

en jeu lors du processus d'adsorption a été trouver de l'ordre de 5 kJ/mol ce qui permet de conclure que le processus d'adsorption est de nature physique (physisorption).

La régénération de la biomasse utilisée a fait l'objet de la dernière partie de notre travail. Les résultats obtenus ont montré un rendement de régénération de l'ordre de 88%.

En conclusion nous pouvons dire que les différents résultats obtenus sont très intéressants et peuvent servir lors de l'étude du phénomène d'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse *Streptomycesrimosus*.

En perspectives, cette étude peut être complétée par :

- L'utilisation d'une biomasse traitée (imprégnée), afin d'améliorer l'efficacité de l'élimination du colorant.
- L'utilisation d'autres plans d'expériences.
- L'amélioration de cycle de régénération de la biomasse.

References bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] K. GABALLAH, "Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks," *J. Geochemical Explor* , 1998, vol. 62, no. 1–3, pp. 241–286, doi: 10.1016/S0375-6742(97)00068-X.
- [2] M. HEDI BEN, O. BOUGHZALA, and D. DRIDI, "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement Textiles dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods," *Rev. des Sci. l'eau*, 2011, vol. 24, no. 3, p. 209, [Online]. Available: <https://id.erudit.org/iderudit/1006453ar>.
- [3] D. HADJI, "Utilisation des micro-ondes dans l'ennoblissement textile," *Rev. Teledetect*, 2009, vol. 8, no. 1, pp. 17–34.
- [4] D. GRIFFITHS, "Developments in the light absorption properties of dyes—color and photochemical reaction," *Dev. Chem. Technol. Org. Dye. Soc. Chem. Ind .Oxford*, 1984, pp. 1–30.
- [5] M. LAABD and A. EL JAOUHARI, "Elimination des colorants synthétiques par adsorption sur la polyaniline en solution aqueuse," USTHB, 2013.
- [6] K. BAUER, Jack. POURRAIT, Jacques. ALSACE, "Photobiol. A: chem," ,2010, pp. 87–92,.
- [7] P. JOSEE, "Critères de faisabilité pour le traitement biologique du mélange des eaux usées municipales et industrielles," l'Institut national de la recherche scientifique QUEBEC, 1984.
- [8] N. OUBAGHA, "Decantation des eaux contaminant les colorants textiles et adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques", Thèse de Magister, Faculté des sciences Tizi-Ouzou, 2011.
- [9] C. MADY, "Chimie des couleurs et des odeurs," ENS,Pris, Département de chimie : Centre coopératif universitaire pour la formation des professeurs de chimie, 1992.
- [10] B. HASSIBA, "Synthèse et structure de complexes de métaux de transition à ligands azoïques tinctoriaux.," Université Constantine 1 Faculté des Sciences exactes, 2014.
- [11] S. MONCADA, "Pharmacological Reviews June", Thèse de Doctorat, 1991.
- [12] P. BRUICE, *Chimie organique. Tome 2*, Éditions D. 1970.
- [13] J. MARCEL, "Les colorants synthétiques," , 1970 pp. 7–12.
- [14] Y. ANCER and N. GOUGAM, "Etude de l'adsorption de colorants textiles par un adsorbant d'origine minérale.," , Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Polytechnique, 2016.
- [15] K. WINNACKER and L. KÜCHLER, *Traité de Chimie appliquée*, Tome 7. 1968.

References bibliographiques

- [16] V.I. PARVULESCU, "Applied Catalysis B," *Environmental*, 2000, pp. 25–83.
- [17] M. Z. BEREKET, Gozen.AROGUZ, Ayse Zehra.OZEL, "Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on Bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*," , 1997, vol. 187, pp. 338–343.
- [18] C. COSTA and A. RODRIGUES, *Adsorption at the gaz-solid and liquid-solid interface.*, Ed., Elsei. 1982.
- [19] E. . GABRIEL, "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée «Electro-Fenton». Application à la minéralisation des colorants synthétiques," Thèse de Doctoraten chimie. l'Université Marne-la-Vallée, 2004.
- [20] J. S. WILEY, "Encyclopédie Encarta," 2005.
- [21] A. AL MAYYAH, "Important approaches to enhance reverse osmosis (RO) thin film composite (TFC) membranes performance.," *Membranes (Basel)*, 2018, vol. 8, no. 3.
- [22] G. CALABRO, Vincenza., PANTANO, "Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents," *Energy exergy Anal. Desalin* , 1990, vol. 78, no. 2, pp. 257–277.
- [23] B. VAN DER BRUGGEN, L. LEJON, and C. R. VANDECASTEELE, "treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes," *Environ. Sci. Technol*, 2003, vol. 37, no. 17, pp. 3733–3738.
- [24] N. PAPIĆ and S. KOPRIVANAC, "Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant," *L,J. Color*, 2000, vol. 116, pp. 352–358.
- [25] G. DERAFA, "Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques," PFE, Université de Blida, 2014.
- [26] M. BOUMELLIK, "Etude de l'adsorption d'un polluant sur des matériaux de la région de Béchar," Université de Tlemcen, 2017.
- [27] BENEFIELD L.D. JUDKINS J.F. et EEAND B.L, "Chemistry for water and waste water treatment ",PFE, Université de Tlemcen, 1982.
- [28] G. . GREENE, J.C. BAUGHMAN, "Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrumcapricornutum*," , 1996, vol. 28, pp. 23–30.
- [29] F. SUN, L.M. MEUNIER, "Adsorption: aspects théoriques Techniques de l'ingénieur," , 2007, vol. 2, p. 273.
- [30] S. LAGERGREN, "About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Handlingar Band," , 1898, vol. 24, pp. 1–39.
- [31] H. MCKAY, "The sorption of Lead (II) ion on peat-Water Research," , 1999, vol. 33,

References bibliographiques

- pp. 578–584.
- [32] G. KIMBERLY and V. ARVIND, “An in situ diffuse reflectance FTIR investigation of photocatalytic degradation of 4-chlorophenol on a TiO₂ powder surface,” *Chem. Phys. Lett.*, 1993, vol. 205, no. 1, pp. 55–61.
- [33] C. E. CHITOUR, “Physico-chimie des surfaces: L’adsorption gaz-solide et liquide-solide. Office des publications universitaires,” ,2004,p. 249.
- [34] S. SAOUDI and O. HAMOUMA, “Adsorption d’un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifié,” PFE, Ecole Nationale Polytechnique, 2013.
- [35] D. ABERKANE, “Etude comparative de la biosorption des ions Ni²⁺ sur deux types de biomasses mortes, la *Pleurotus mutilus* et la *Streptomyces rimosus*,” PFE, Ecole nationale Polytechnique, 2016.
- [36] B.F, “Contribution à l’étude de l’adsorption des ions Pb (+II) par des charbons actifs dans un réacteur agité fermé,” Thèse de Magistère, Université de Bejaïa, Algérie.
- [37] N. BOUZIANE, “Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre,” ,Thèse de Magister,2007.
- [38] A. OUDJER and H. KESRI, “Epuraton et traitement des eaux industrielles polluées : Du biopolymère pour adsorber les colorants textiles.”,PFE, Ecole Nationale Polytechnique, 2013.
- [39] A. AZARA and K. RABIA, “Adsorption de l’oxytetracycline sur bentonites modifiées,” ,PFE;Ecole Nationale Polytechnique, 2016.
- [40] I. LANGMUIR, “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical society,” ,1918.vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403.
- [41] M. FREUNDLICH, “Over the adsorption in solution. J. Phys. Chem,” , 1906,vol. 57, pp. 1100–1107.
- [42] O. HAMD AOUI, “Batch study of liquid-Phase adsorption of methylene blue,” *Hazard.Mater*, 2006, vol. 135, pp. 264–273.
- [43] B. VIEIRA, R. VOLESKY, “Biosorption : a solution to pollution,” *Intrenational Microbio*, 2000, vol. 3, pp. 17–24.
- [44] B. VOLESKY, “Detoxification of metal bearing effluants : biosorption fort the next century,” , 2001, vol. 59, pp. 203–216.
- [45] R. . AHALYA, N. RAMACHANDRA, T.V. KANAMADI, “Biosorption of Heavy Metals. INDIA,” *J. Chem. Environement*,2003, vol. 7, pp. 71–78.
- [46] N. SABAOU, “Contribution à l’étude des actinomycètes des sols des palmerais Algériennes : systématique et écologique,” Thèse de Doctorat : Génie de l’environnement : Alger, USTHB, 1988.

References bibliographiques

- [47] A. ZOUAGHI, "Optimisation de la production de l'oxytetracycline par *Streptomyces rimosus*," Projet de fin d'étude : Tunisie, Université 7 Novembre de Carthage, 2007.
- [48] F. . BUTTER, T.J. EVISION, L.M. HANCOCK, T.C. HOLLAND, "Removal and recovery of cadmium from dilute aqueous streams by biosorption, celution and electrolysis. 9th forum for appl, biotechnol, Gent," , 1995,pp. 2581–2583.
- [49] M. CLAUSON and J. HONG, "Gram positive and Gram negative bacteria differ in their sensitivity to cold plasma," *Sci. Rep*, 2016, vol. 6, pp. 1–11, doi: 10.1038/srep38610.
- [50] D. T. L. LECLERC, *Microbiologie générale*, Dunod. 1983, vol. 71.
- [51] "Université de WISCONSIN. le revêtement cellulaire des cellules procaryotes."
- [52] "Document SAIDAL Média", 2000.
- [53] J. DROESBEKE, J. FINE, and G. SAPORTA, *Plans d'expériences applications à l'entreprise*, Lavoisier. 1997.
- [54] G.JACQUES, Introduction aux plans d'expériences, 2006, vol.34, pp.74-116.
- [55] N. SAIBABA, "Development of Models for Dye Removal Process Using Response Surface Methodology and Artificial Neural Networks," *Int. J. Gen. Eng. Technol* , 2012, vol. 1, no. 2, pp. 1–8.
- [56] S. WON and J. KIM, Performance, kinetics equilibrium in biosorption of anionic dye Reactive Black 5 by the waste biomass of corynebacteriumglutamicumas a low cost biosorbent, Lavoisier. 2006.
- [57] J.GROUPY, "Les plans d'expériences," 2006.
- [58] W. BOULAÏCHE, "Biosorption des ions Ni^{2+} et Cd^{2+} par la biomasse *Pleurotus mutilus*," Thèse de magister Ecole Nationale Polytechnique, 2008.
- [59] R. YOUS, "Biosorption des ions Cd^{+2} et Ni^{+2} sur une biomasse morte la *Streptomyces*," ,Thèse de Magister,Ecole Nationale Polytechnique, 2008.
- [60] 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," ,PFE, Université M'Hamed Bougara, 2006.
- [61] Y. SELATNIA, A. BOUKAZOULA, A. KECHID, N. BAKHTI, M.Z. CHERGUI, A. KERCHICH, "Biosorption of lead (II) from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass.," , 2004,vol. 19, pp. 127–135.
- [62] N. DAOUD, "Etude comparative d'adsorption des métaux lourds sur les biomasses *Streptomyces rimosus* et *Pleurotus mutilus* Noureddine," ,Thèse de Doctorat,Ecole Ntionale Polytechnique, 2019.

References bibliographiques

- [63] A. OTHMANI and S. TOUATI, “Etude de l’adsorption de quelques colorants sur la biomasse morte « *Streptomyces rimosus* », ” ,PFE,Ecole nationale Polytechnique, 2018.
- [64] W. ECHHARD, *Adsorption Technology in Water Treatment Fundamentals, Processes, and Modeling*. Berlin, Boston: De Gruyter, 2012.
- [65] A. OULDMOUMNA, “Etude de la biosorption de certains colorants basiques,” Université de Mostaganem, 2013.
- [66] N. KUMARI, B. L. YADAV, and P. KUMAR, “Equilibrium Studies on Sorption of Basic Fuchsin Dye Using Living Biomass of *Aspergillus niger* and *Humicola grisea*,” *Bio Sci. Res. Bull*, 2018, vol. 34, no. 1, p. 19, doi: 10.5958/2320-3161.2018.00006.8.
- [67] M. EL HADDAD, “Removal of Basic Fuchsin dye from water using *mussel shell* biomass waste as an adsorbent: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics,” *J. Taibah Univ. Sci*, 2016, vol. 10, no. 5, pp. 664–674, doi: 10.1016/j.jtusci.2015.08.007.
- [68] M. EL-AZAZY and A. S. EL-SHAFIE, “Eco-structured biosorptive removal of basic fuchsin using *pistachio nutshells*: A definitive screening design-based approach,” *Appl. Sci*, 2019, vol. 9, no. 22, doi: 10.3390/app9224855.
- [69] Z. XIUJU, “Removal of basic fuchsin dye by adsorption onto polyacrylamide/laponite nanocomposite hydrogels,” *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem* , 2012, vol. 42, no. 9, pp. 1273–1277, doi: 10.1080/15533174.2012.680163.
- [70] V. GUPTA, M. AILOK, G. VIIBHA, and M. JYOTI, “Adsorption of basic fuchsin using waste materials-bottom ash and deoiled soya-as adsorbents,” *J. Colloid Interface Sci*, 2008, vol. 319, no. 1, pp. 30–39, doi: 10.1016/j.jcis.2007.09.091.
- [71] Q. JIAO, Q. FENGXIAN, R. XiINSHAN, Y. JiIE, Z. HAO, and Y. DONGYA, “Removal of basic fuchsin dye from aqueous solutions using graphite oxide modified aromatic polyurethane foam material,” *Toxicol. Environ. Chem* , 2014, vol. 96, no. 6, pp. 849–860, doi: 10.1080/02772248.2014.993642.
- [72] E. O. OYELUDE, F. FRIMPONG, and D. DAWSON, “Studies on the removal of basic fuchsin dye from aqueous solution by HCl treated malted sorghum mash,” *J. Mater. Environ. Sci.*, 2015, vol. 6, no. 4, pp. 1126–1136.

Annexe

ANNEXE

RMSE Erreur quadratique moyenne résiduelle

$$\sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (q_{exp} - q_{calc})_i^2}$$

ARE Erreur relative moyenne

$$\frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{exp} - q_{calc}}{q_{exp}} \right|_i$$