



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

Département : Génie Chimique
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles
Mémoire de Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique

*Etude d'adsorption de la Fuchsine sur la
biomasse Pleurotus mutilus calcinée*

BAARA Ramzi et MECHERI Abderrezak

Sous la direction de :

Mr.Ammar SELATNIA Professeur
Mr.Ali.Yacine.SAHNOUN MCB

Présenté et soutenu publiquement le (06/10/2020)

Composition du Jury :

Président	Mme F.KIES	MCA	ENP
Rapporteurs	Mr A.SELATNIA	Pr	ENP
	Mr A.Y. SAHNOUN	MCB	ENP
Examineurs	Mme S. TOUAZI	MCB	ENP
	Mme Y.TCHOULAK-DAHOUN	MAA	ENP

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



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

Département : Génie Chimique
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles
Mémoire de Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique

*Etude d'adsorption de la Fuchsine sur la
biomasse Pleurotus mutilus calcinée*

BAARA Ramzi et MECHERI Abderrezak

Sous la direction de :

Mr.Ammar SELATNIA Professeur
Mr.Ali.Yacine.SAHNOUN MCB

Présenté et soutenu publiquement le (06/10/2020)

Composition du Jury :

Président	Mme F.KIES	MCA	ENP
Rapporteurs	Mr A.SELATNIA	Pr	ENP
	Mr A.Y. SAHNOUN	MCB	ENP
Examineurs	Mme S. TOUAZI	MCB	ENP
	Mme Y.TCHOULAK-DAHOUN	MAA	ENP

ENP 2020

ملخص

العنوان: دراسة امتزاز فوشين على الكتلة الحيوية المكسلة بلوروتيس ميتيليس

تستخدم الأصباغ على نطاق واسع في صناعة النسيج وذلك لاستقرارها الكيميائي وسهولة تصنيعها، ومع ذلك، فإن هذه الأصباغ تعد ملوثا كبيرا عند إطلاقها في مياه الصرف الصحي مما يؤدي الى تدهور البيئة. وبالنظر الى التركيب الغير متجانس لهذه الاخيرة فان ازالتها بالطرق التقليدية باتت غير كافية بسبب سوء تحللها البيولوجي. هذه الدراسة اجريت في سياق الاستفادة من النفايات وحماية البيئة الهدف منها القضاء على ملوث صبغي مجهري (الفيشين) في البيئة المائية، عن طريق الامتزاز على النفايات الصيدلانية الوفيرة في الجزائر. في هذا العمل قمنا بدراسة قدرة امتزاز الكتلة الحيوية بلوروتيس ميتيليس الناتجة من النفايات الصيدلانية بعد تفحيمها لإزالة صبغة الفشيسين. من خلال دراسة تأثير العديد من العوامل منها (تركيز الكتلة الحيوية، مدة الاتصال، درجة الحرارة، درجة الحموضة الاولية للمحلول وكذا تركيز الصبغ). تظهر نمذجة النتائج ان نموذج لونقمير هو الانسب لوصف الايزوترم، بالإضافة الى ذلك اثبتت الدراسة الحرارية ان هذه الظاهرة طاردة الحرارة وان طبيعة الامتزاز هو امتزاز فيزيائي. **الكلمات المفتاحية:** الامتزاز؛ الأصباغ؛ بلوروتيس ميتيليس.

Abstract

Title: Fuchsin adsorption study on calcined *Pleurotus mutilus* biomass

Dyes are widely used in the textile industry because of their chemical stability and ease of manufacture. However, these dyes are major pollutants when discharged into wastewater, causing environmental degradation. To this end, their elimination by conventional methods has become insufficient. This study was carried out within the framework of the recovery of waste from the pharmaceutical industry.

In this work, we studied the adsorption capacity of the dye fuchsin by the calcined *Pleurotus mutilus* biomass by studying the effect of many factors, such as the biomass concentration, contact time, temperature, initial pH of the solution and the initial dye concentration .

The modelling results show that the LANGMUIR model describe well the experimental equilibrium data. The kinetics are described by the pseudo-first-order model. Moreover, the thermodynamic study has shown that the adsorption process is spontaneous, exothermic and physical.

Key words: adsorption, dyes, calcined *Pleurotus mutilus*

RESUME

Titre : Etude d'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse *Pleurotus mutilus* calcinée

Les colorants sont largement utilisés dans l'industrie textile en raison de leur stabilité chimique et de leur facilité de fabrication. Cependant, ces colorants sont des polluants majeurs lorsqu'ils sont rejetés dans les eaux usées, entraînant une dégradation de l'environnement. A cet effet leur élimination par les méthodes classiques est devenue insuffisante. Cette étude a été menée dans le cadre de la valorisation d'un déchet issue de l'industrie pharmaceutique.

Dans ce travail, nous avons étudié la capacité de l'adsorption du colorant la fuchsine par la biomasse de *Pleurotus mutilus* calcinée, et ce en étudiant l'effet de nombreux facteurs, notamment la concentration de la biomasse, le temps de contact, la température, le pH initial de la solution et la concentration en colorant.

La modélisation des résultats montre que le modèle de LANGMUIR est le mieux adapté pour décrire les données expérimentales d'équilibres. La cinétique est décrite par le modèle de pseudo-premier ordre. De plus, l'étude thermodynamique a montré que le processus d'adsorption est spontané, exothermique et physique.

Les mots clés : adsorption, colorants, *Pleurotus mutilus* calcinée

Remerciements

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

Ce Projet de Fin d'Etudes a été réalisé au sein du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles du département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction du Pr A. SELATNIA et du Dr Ali yacine SAHNOUN

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

Nous adressons également nos remerciements au Dr. F.KIES pour l'honneur qu'elle nous a fait de présider ce jury, nous remercions aussi Dr S. TOUAZI et Dr Y.TCHOULAK-DAHOUN pour le temps qu'ils ont accordé à l'évaluation de ce travail.

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

Nous remercions aussi notre ingénieure du département Génie Chimique Melle R. Benghoulis et notre secrétaire Mme F. 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, et sans qui, nous ne serions jamais arrivées à un tel niveau.

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

Dédicace

Je dédie ce travail à ... ✍

A ma très chère mère Malika

Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A mon très cher Père Nacer

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

A mes très chères sœurs

En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous. Malgré la distance, vous êtes toujours dans mon cœur. Je vous remercie pour votre hospitalité sans égal et votre affection si sincère. Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

A mes très chers frères Lahcene et Abd Errahim

Mes chers frères, les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous. Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

MECHRI ABD ERRAZEK

Dédicace

J'ai le plaisir de dédier ce modeste travail :

Aux deux êtres les plus chers au monde, ma mère et mon père, pour tout votre amour, votre soutien et votre stimulante fierté.

Les mots sont faibles pour exprimer la force de mes sentiments et la reconnaissance que je vous porte.

Pour mes chères sœurs que le bon dieu vous protège.

A mon chère ami et binôme Abderrazak,

A toute ma famille,

A tous ceux qui me sont proches et chers,

Merci également à tous ceux qui ont, un jour ou l'autre, m'ont offert leurs amitiés et des moments inoubliables...

BAARA RAMZI

Sommaire

LISTE DES TABLEAUX	
LISTE DES FIGURES	
LISTE DES SYMBOLES	
LISTE DES ABREVIATIONS	
INTRODUCTION GENERALE.....	16
PARTIE : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	18
CHAPITRE I :LES COLORANTS SOURCE DE CONTAMINATION DE L'EAU.....	19
I.1 Introduction	20
I.2 Historique	20
I.3 Généralités sur les colorants	20
I.3.1. La chimie des colorants	21
I.3.2. Différents types de colorants	22
I.4 Classification des colorants	22
I.4.1. Classification technologique ou (appellation usuelle)	22
I.4.2. Classification technique	23
I.4.3. Classification chimique.....	24
I.4.4. Classification tinctoriale	28
I.5 Application des colorants	30
I.6 Toxicité des colorants	31
I.6.1. Toxicité des colorants azoïques	31
I.6.2. Toxicité des triphénylméthane	31
I.6.3. Toxicité des colorants Indigoïdes	32
I.6.4. Toxicité des colorants xanthènes	32
I.7 Procédés de traitement des colorants.....	33
I.7.1. Méthodes physiques.....	33
I.7.2. Méthodes chimiques	34

I.7.3. Méthodes biologiques	35
CHAPITRE II : GENERALITES SUR L'ADSORPTION	37
II.1 Introduction :	38
II.2 Définition et description générale de l'adsorption :	38
II.3 Types d'adsorption :	39
II.3.1. Adsorption chimique ou chimisorption :	39
II.3.2. Adsorption physique ou physisorption :	39
II.4 Description du mécanisme d'adsorption :	40
II.5 Les facteurs influençant l'adsorption :	41
II.5.1. Nature de L'adsorbat :	41
II.5.2. Caractéristiques de l'adsorbant :	42
II.5.3. La nature du milieu :	42
II.5.4. Les facteurs physiques :	42
II.6 Calcul des quantités adsorbées :	43
II.7 Cinétique d'adsorption	43
II.7.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre :	43
II.7.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre :	44
II.8 Les isothermes d'adsorption	44
II.8.1. Classification des isothermes d'adsorption	45
II.8.2. Description des isothermes d'adsorption	46
II.8.3. Modèle d'isotherme d'adsorption	48
II.9 Etude thermodynamique	51
PARTIE : EXPERIMENTALE	52
CHAPITRE III : CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ADSORBAT ET DE L'ADSORBANT	53
III.1 Caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbat « Colorants »	54
III.2 Préparation et caractérisation de l'adsorbant	55
III.2.2.1 Préparation de l'adsorbant	55
III.2.2.2. Caractérisation de l'adsorbant	55
CHAPITRE IV : MATERIELS ET METHODES	63
IV.1 Description du dispositif expérimental	64
IV.2 Description de la technique d'analyse	64

IV.2.1 Spectrophotométrie UV-visible	64
IV.3 Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	66
IV.4 Description des essais d'adsorption.....	67
CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION.....	68
V.1 Introduction.....	69
V.2 Etude de l'influence de pH sur l'adsorption des colorants	69
V.3 Etude de l'influence de la concentration d'adsorbat.....	70
V.4 Etude cinétique.....	72
V.4.1. Détermination du temps d'équilibre.....	72
V.4.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption	73
V.5 Isotherme d'adsorption de la fuchsine sur la biomasse calcinée	76
V.6 Etude de l'influence de la température	80
CONCLUSION GENERALE	85
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	87
ANNEXE.....	94

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau I-1: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.</i>	24
<i>Tableau I-2 Comparaison de technologies physiques et chimiques, de dépollution des effluents textiles chargés de colorants synthétiques[53].</i>	35
<i>Tableau II-1 Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [57]</i>	40
<i>Tableau III-1 caractérisation physico-chimique de la Fuchsine</i>	54
<i>Tableau III-2 : l'analyse micro DRX de la biomasse calcinée avant et après l'adsorption</i>	60
<i>Tableau V-1: les paramètres de modèle cinétique de pseudo-premier ordre</i>	74
<i>Tableau V-2: les paramètres de modèle cinétique de pseudo -second ordre</i>	75
<i>Tableau V-3 les paramètres des différents modèles</i>	80
<i>Tableau V-4 les valeurs des grandeurs thermodynamiques trouvées</i>	82

LISTE DES FIGURES

<i>Figure I-1: Exemple de colorant azoïque [11]</i>	25
<i>Figure I-2 : La molécule anthraquinone [14]</i>	25
<i>Figure I-3 La molécule triphénylméthane. [6]</i>	26
<i>Figure I-4 Jaune 11 [6]</i>	26
<i>Figure I-5 Structure de l'indigo [15].</i>	27
<i>Figure I-6 Structure moléculaire d'un colorant xanthène [16].</i>	27
<i>Figure I-7 Structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre [14].</i>	27
<i>Figure I-8 Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé [6].</i>	28
<i>Figure I-9 Monochlorotriazine [18]</i>	29
<i>Figure II-1 Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [58].</i>	40
<i>Figure II-2 Les quatre types d'isothermes [69].</i>	45
<i>Figure II-3 Classe des isothermes [69]</i>	47
<i>Figure II-4 Modèle d'adsorption en monocouche [78]</i>	48
<i>Figure II-5 : Modèle d'adsorption en multicouches [78]</i>	49
<i>Figure III-1 Analyse thermogravimétrique de la biomasse calcinée</i>	55
<i>Figure III-2 : Spectre Infrarouge de la biomasse « Pleurotus mutilus » brute.</i>	57
<i>Figure III-3 Spectre Infrarouge de la biomasse calcinée avant l'adsorption.</i>	57
<i>Figure III-4 Spectre Infrarouge de la biomasse calcinée après adsorption.</i>	58
<i>Figure III-5 : spectre infrarouge de la biomasse calcinée avant et après adsorption.</i>	58
<i>Figure III-6 : Détermination du point de charge nulle (pH_{zpc}) de biomasse calcinée.</i>	59
<i>Figure III-7 : l'analyse micro DRX de la biomasse calcinée avant l'adsorption.</i>	61
<i>Figure III-8 : l'analyse micro DRX de la biomasse calcinée après l'adsorption.</i>	61
<i>Figure IV-1 : Schéma du dispositif expérimental</i>	64
<i>Figure IV-2: Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono- faisceau</i>	65
<i>Figure IV-3: Schéma de principe de la loi de Beer-Lambert</i>	66
<i>Figure IV-4: Courbe d'étalonnage relative à l'analyse de la Fuchsine</i>	66
<i>Figure V-1 Influence du pH du milieu sur l'adsorption de la Fuchsine.</i>	70
<i>Figure V-2 Influence de la concentration d'adsorbant sur l'adsorption de la Fuchsine.</i>	71
<i>Figure V-3 Cinétique d'adsorption de la Fuchsine.</i>	72
<i>Figure V-4 : Application du modelé cinétique de pseudo-premier ordre aux données cinétique expérimentales</i>	74
<i>Figure V-5 Application du modelé cinétique de pseudo-second ordre aux données cinétique expérimentales</i>	75
<i>Figure V-6 : Application du modelé cinétique de pseudo-premier ordre aux données cinétique expérimentales</i>	76

Figure V-7 Isotherme d'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse calcinée.	77
Figure V-8 : Application du modèle de Langmuir aux données d'équilibre expérimentale.	77
Figure V-9 : Application du modèle de Freundlich aux données d'équilibre expérimentale.	78
Figure V-10 : Application du modèle de Temkin aux données d'équilibre expérimentale.	78
Figure V-11 Application du modèle de Dubinin-Radushkevich aux données d'équilibre expérimentale.	79
Figure V-12 : Application des modèles « Langmuir, Temkin, Freundlich, et de Dubinin-Raduskevich » aux données d'équilibre expérimentale.	79
Figure V-13 : courbe de l'influence de la température	81
Figure V-14 La représentation graphique de $\ln (q_e/C_e)$ en fonction de $1/T$	82

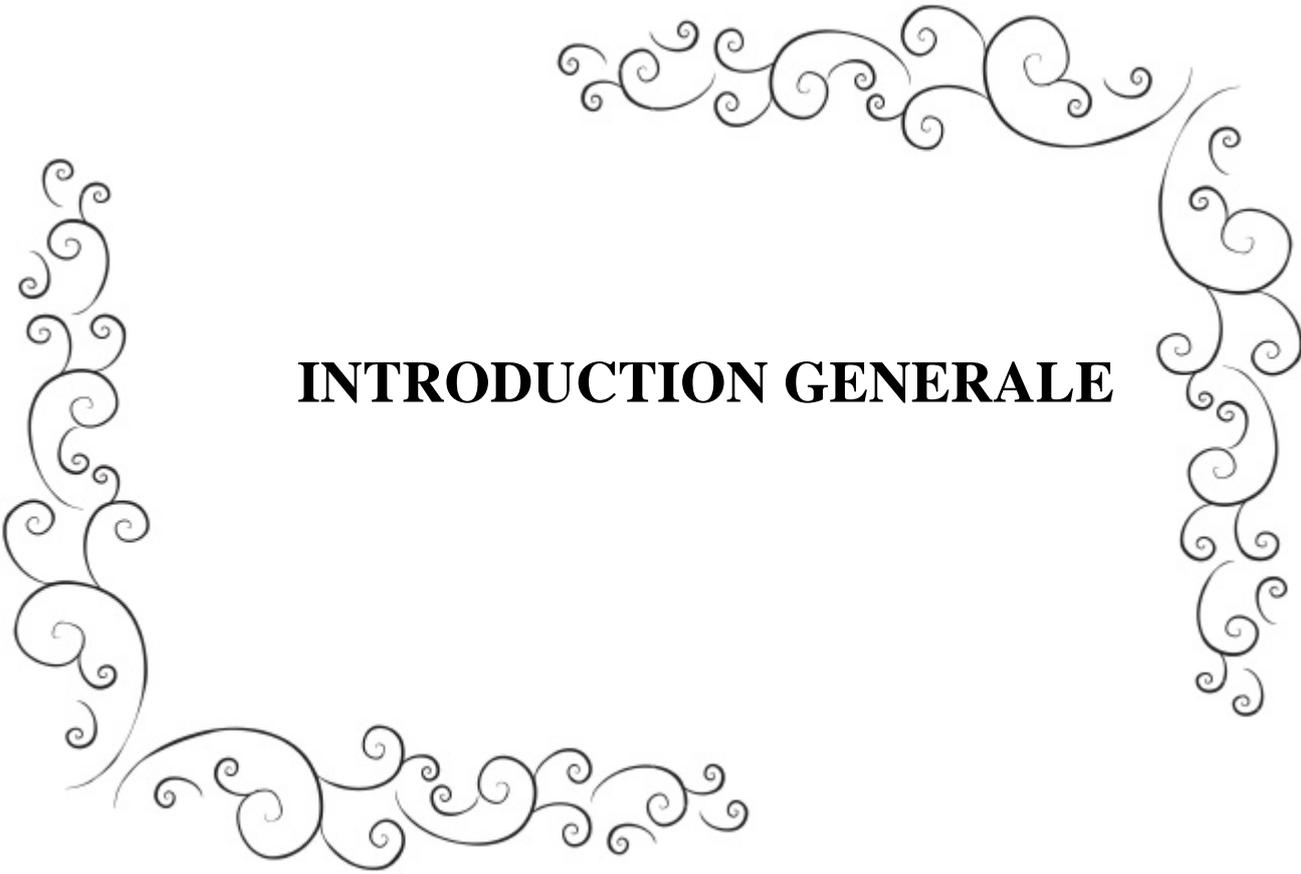
LISTE DES SYMBOLES

Symbole	Signification	Unité
<i>A</i>	Surface spécifique par unité de masse des particules	$m^2 \cdot g^{-1}$
<i>C_b</i>	Concentration de l'adsorbant	$mg \cdot L^{-1}$
<i>C_e</i>	Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre	$mg \cdot L^{-1}$
<i>C_t</i>	Concentration du soluté en solution au temps t	$mg \cdot L^{-1}$
<i>C₀</i>	Concentration initiale du soluté	$mg \cdot L^{-1}$
<i>d_p</i>	Diamètre de la particule	μm
<i>E</i>	Energie de biosorption	$J \cdot mol^{-1}$
<i>E</i> (%)	Taux d'élimination	%
<i>E_{D-R}</i>	Energie moyenne de distribution	$J \cdot mol^{-1}$
<i>I₀</i>	Intensité du faisceau incident	cd
<i>I</i>	Intensité du faisceau transmis	cd
<i>H</i>	Taux d'humidité	%
<i>K₁</i>	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier-ordre	min^{-1}
<i>K₂</i>	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo second-ordre	$g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$
<i>K_d</i>	Constante de distribution d'adsorption	$L \cdot g^{-1}$
<i>K_L</i>	Constante de LANGMUIR	$L \cdot mg^{-1}$
<i>K_F</i>	Constante de FREUNDLICH	$(mg \cdot g^{-1})(L \cdot mg^{-1})^{1/n}$
<i>K_T</i>	Constante de l'isotherme de TEMKIN	$L \cdot mol^{-1}$
<i>n</i>	Constante caractéristique de l'adsorbant	
<i>M₀</i>	Masse d'adsorbant avant séchage	mg
<i>M₁</i>	Masse d'adsorbant après séchage	mg
<i>M_E</i>	Masse du méthanol versé	mg
<i>q_e</i>	Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre	$mg \cdot g^{-1}$
<i>q_{e,cal}</i>	Quantité adsorbée à l'équilibre calculée	$mg \cdot g^{-1}$

$q_{e,exp}$	Quantité adsorbée à l'équilibre expérimentale	$mg.g^{-1}$
q_{max}	Quantité adsorbée maximale	$mg.g^{-1}$
$q_{max,exp}$	Quantité d'adsorption maximale expérimentale	$mg.g^{-1}$
$q_{max,cal}$	Quantité d'adsorption maximale calculée	$mg.g^{-1}$
q_t	Quantité de soluté adsorbée à un instant t	$mg.g^{-1}$
R	Constante des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
S	Surface spécifique par unit 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_{totale}	Volume total de la biomasse	mL
w	Vitesse d'agitation	$tr.min^{-1}$
ΔG°	Variation d'enthalpie libre standard	$J.mole^{-1}$
ΔH°	Variation d'enthalpie standard	$J.mole^{-1}$
ΔQ	Quantité de chaleur dégagée	$J.mole^{-1}$
ΔS°	Variation d'entropie standard	$J.mole^{-1}.K^{-1}$
β	Constante liée à l'énergie d'adsorption	$mol^2.k.J^{-2}$
ρ_{app}	Masse volumique apparente	$g.cm^{-3}$
ρ_r	Masse volumique réelle	$g.cm^{-3}$
ρ_M	Masse volumique du méthanol	$g.cm^{-3}$
ϵ	Porosité	
ϵ_{D-R}	Potentiel de Polanyi	
V_0	Volume du pycnomètre	mL
λ_{max}	Longueur d'onde maximale	nm
l	Longueur du trajet optique	Cm

LISTE DES ABREVIATIONS

Abréviations	Significations
Cal	Calculé
Exp	Expérimental
IR	Infrarouge
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
pH_{zpc}	pH zéro charge nulle
UV	Ultraviolet
MEB	Microscope Electronique à Balayage
ERRSQ	Somme de l'erreur carrée.
HYBRID	Dérivée de la fonction d'erreur fractionnaire hybride.
MPSD	Dérivée de l'écart-type de Marquardt en pourcentage.
ARE	Erreur relative moyenne.
EABS	La somme des erreurs absolues.
RMSE	Erreur quadratique moyenne résiduelle.

A decorative border composed of elegant, symmetrical scrollwork and flourishes, framing the central text. The border is made of thin black lines and features a variety of swirls and curves, creating a classic and ornate appearance.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau.

La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat du rejet des eaux usées sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant : cela provoque une dégradation de l'écosystème . Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé.

Les colorants et adjuvants utilisés par les industries textiles peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement car leur présence dans l'eau, même à des quantités très faibles, est très visible et indésirable ; par conséquent, leur présence dans les systèmes aquatiques réduit la pénétration de la lumière et retarde ainsi l'activité photosynthétique.

Ils ont également une tendance à complexer les ions métalliques en produisant une micro-toxicité pour la faune et d'autres organismes . Par conséquent, la dépollution des eaux contaminées par ces composés chimiques s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux non-conventionnelles et en minimisant les pertes d'eau du fait de ce recyclage.

Les recherches actuelles sont alors orientées vers des procédés de traitement de faible coût. Reconnue pour son efficacité, l'adsorption est l'une des techniques de traitement mises en place permettant de diminuer la toxicité des effluents avant leur déversement dans la nature.

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

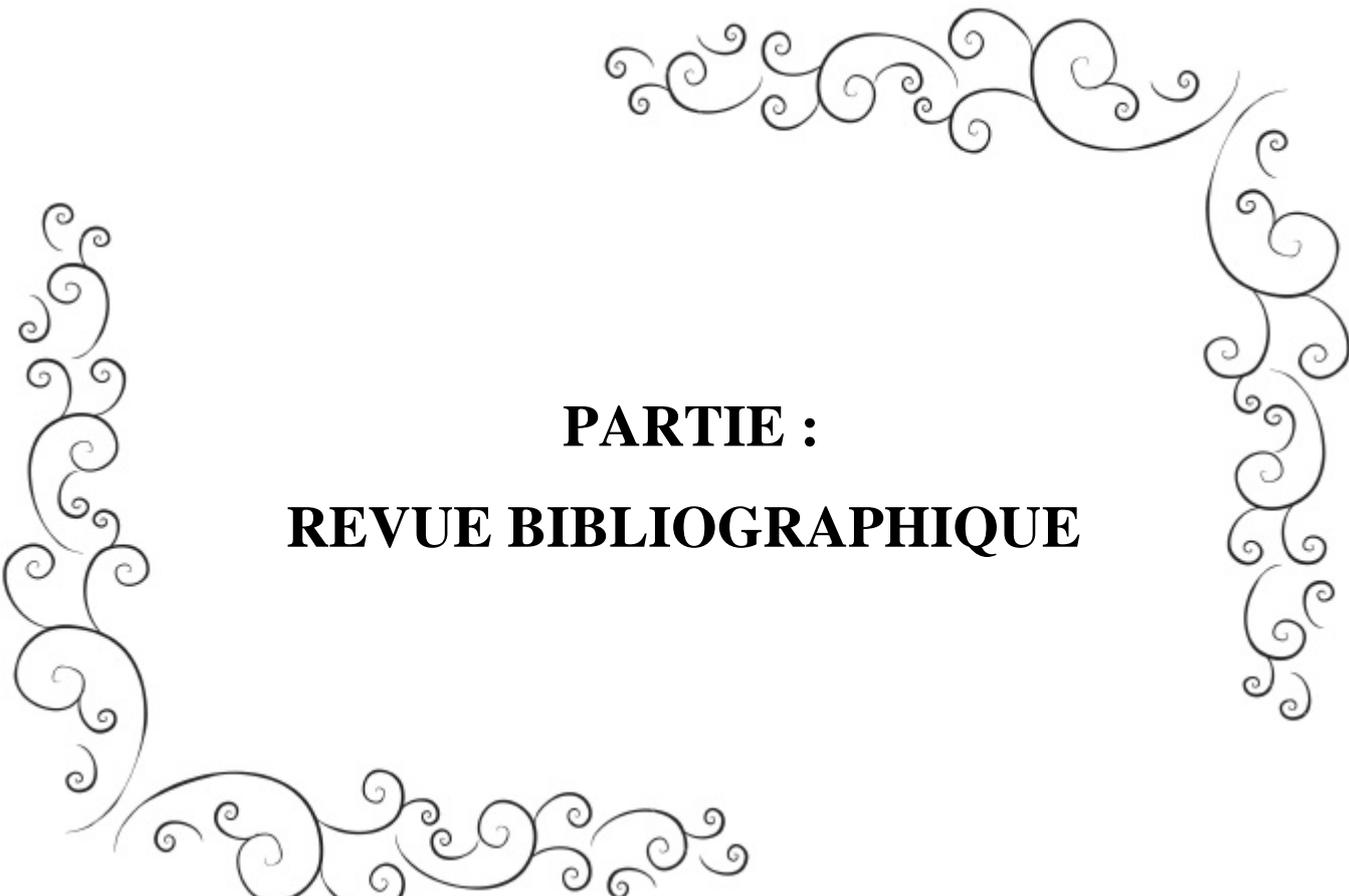
Dans le cadre de ce travail, on s'est intéressé à l'adsorption de la Fuschine sur la biomasse *Pleurotus mutilus* calcinée.

La première partie porte sur une synthèse bibliographique rassemblant des généralités sur les colorants et l'adsorption.

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

Des modèles cinétique de l'isothermes d'adsorption ont été utilisés dans le but de modéliser les résultats expérimentaux.

Enfin, notre étude se termine par une conclusion générale.

A decorative border composed of elegant, symmetrical scrollwork and flourishes, framing the central text. The scrollwork is black and white, with a classic, ornate style.

PARTIE :
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

**Chapitre I : LES COLORANTS SOURCE
DE CONTAMINATION DE L'EAU**

I.1 Introduction

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement important de composés chimiques organiques rencontrés dans les effluents aqueux. La production mondiale des colorants est estimée à 700 000 tonnes/an, dont 140 000 tonnes/an sont rejetés dans les effluents lors de leurs application . L'industrie textile représente 70% de l'utilisation des colorants .

I.2 Historique

Les colorants étaient extraits de produits d'origine végétale comme l'indigo (colorant bleu), l'alizarine (colorant rouge) et le liteoline (colorant jaune). D'autres étaient d'origine animale comme le pourpre de phéniciens(extrait du mollusque Murex Brandaris); le rouge de cochenille et de kermès obtenus à partir d'insectes.

L'utilisation par l'homme de substances colorées, pour modifier l'aspect extérieur de son environnement, remonte à une période reculée.

Au début du XIXe siècle, l'état embryonnaire de la chimie en particulier de la chimie organique, a limité la gamme des colorants utilisés par l'homme. Le progrès dans la chimie des colorants a permis la fabrication d'un nombre diversifié de colorants dans la moitié du XIXe siècle d'où la naissance des colorants synthétiques. Ainsi un tournant très important survint dans l'art de la teinture[1]. En 1856, le chimiste Anglais William Henry Perkins mit au point la préparation industrielle d'un colorant mauve, appelé mauvéine (le premier colorant synthétique), obtenu par oxydation de l'aniline (dérivé de la houille) [2]. Le bleu de méthylène fut synthétisé la première fois par Heinrich Caro en 1876. Par la suite, l'industrie des matières colorantes de synthèse ne cessa de prendre une importance accrue aux dépens de teintures naturelles.

I.3 Généralités sur les colorants

L'homme a mis des couleurs dans sa vie dès les débuts de son aventure : peintures rupestres d'Altamira et de Lascaux, céramiques mésopotamiennes, vêtements des tombes égyptiennes, décors corporels des populations primitives, etc.

Il a d'abord utilisé les pigments des « terres colorées », puis ceux des fibres végétales et animales.

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et, comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs), la biologie (coloration des préparations microscopiques), les indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, anti malariques, etc.).

On distingue deux grandes familles de colorants : les colorants naturels (extraits de matières minérales ou organiques) et ceux issus de la synthèse chimique. [2]

I.3.1. La chimie des colorants

Les colorants sont des composés organiques de structure complexe. Ils sont largement utilisés dans différents domaines tels que les industries du textile, du caoutchouc, de la céramique et de l'alimentation. Toutefois, l'utilisation intensive ou anarchique de ces colorants a engendré une pollution très marquée dans les eaux de rejet.[3]

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 instauration qui lui confère le caractère chromophore.

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

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

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

I.3.2. Différents types de colorants

Le premier colorant synthétique connu est la mauvéine. Il a été réalisé par Perkin en 1856. Il a été utilisé pour teindre la soie et le coton, son succès a stimulé les scientifiques de l'époque à synthétiser d'autres colorants.

Les colorants sont désignés par des noms de plantes ou de minerais :

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

Actuellement, les colorants sont répertoriés selon les critères suivants :

- La couleur et la marque commerciale
- Le procédé d'application
- Le code qui caractérise le colorant. Ce dernier est composé de chiffres et de lettres, (par exemple B pour Bleuâtre, R pour Rougeâtre et J pour Jaunâtre) [4][5].

I.4 Classification des colorants

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

I.4.1. Classification technologique ou (appellation usuelle)

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, et ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type

de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée.

La classification technologique comprend trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application ;
- La couleur ;
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription ou "couleur index" [6]

I.4.2. Classification technique

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

- ✓ Colorants naturels ;
- ✓ Colorants synthétiques.

➤ Les colorants naturels

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

Actuellement, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires très strictes [6].

➤ 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, naphtalène, xylène et anthracène) [7].

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 [8].

La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques parce que, d'une part ce ne sont généralement pas des produits purs et que, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la composition exacte. Cela a conduit, sous une inspiration poétique, à baptiser les premiers colorants de noms de plantes (mauvéine, fushine, garance, etc.) puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Par la suite, ils furent désignés selon la constitution chimique du composé de base (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphthalène, etc.). Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : **R** = red ; **Y** = yellow ou **G** = green; **B** = blue ; **2B** = more blue, etc.) ou une qualité (**L** = résistant à la lumière) [9].

I.4.3. Classification chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (Tableau I- 1).[2]

Tableau I-1: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=CH ₂) ou méthine (>C=)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>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 [10][11].

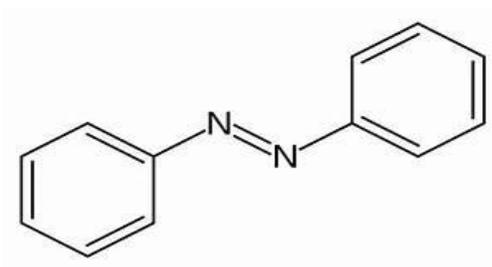


Figure I-1:Exemple de colorant azoïque [11]

On estime que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents [12]. Ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [13].

➤ 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 [14].

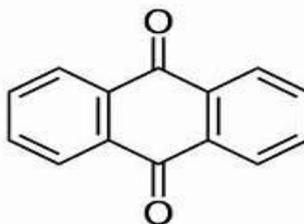


Figure I-2 :La molécule anthraquinone[14]

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 [6].

➤ **Les colorants du triphénylméthane :**

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

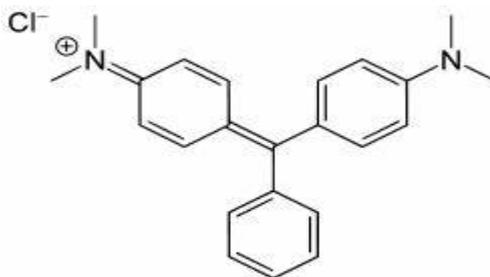


Figure I-3 La molécule triphénylméthane.[6]

Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie, le coton et le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques [6].

➤ **Les colorants polyméthiniques :**

Un exemple important de colorant polyméthinique pour lequel le groupe chromophore est (-CH=) ou (-CR=) est le jaune 11 dont la formule est la suivante [6] :

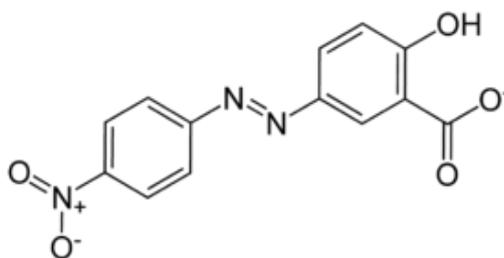


Figure I-4 Jaune 11[6]

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

➤ **Colorants indigoïdes :**

Un colorant indigoïde a une résistance remarquable aux traitements de lavage et une solidité à la lumière très moyenne. Ce dernier est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine [15].

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

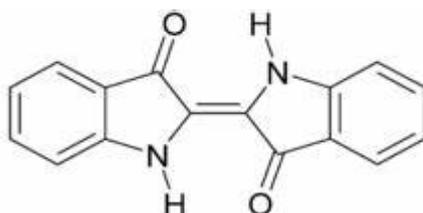


Figure I-5 Structure de l'indigo [15].

➤ **Les colorants xanthènes :**

Ce sont des composés dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines[16].

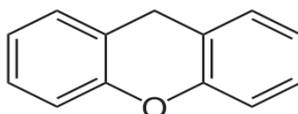


Figure I-6 Structure moléculaire d'un colorant xanthène [16].

➤ **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[14].

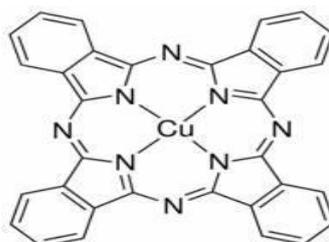


Figure I-7 Structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre [14].

➤ **Les colorants nitrés et nitrosés :**

C'est une classe de colorants ancienne et limitée en nombre. Leur prix est très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [6].

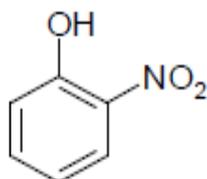


Figure I-8 Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé[6].

➤ **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 [14].

➤ **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 [17].

I.4.4. Classification tinctoriale

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

➤ **Colorants réactifs :**

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement. Ils contiennent

des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanine [18].

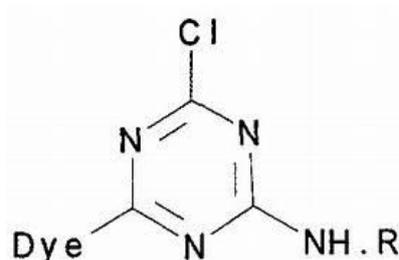


Figure I-9 Monochlorotriazine [18]

➤ **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 [19].

➤ **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 ($-SO_3Na$) [20].

➤ **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)[6].

➤ **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 [6].

➤ **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 [6].

➤ **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 [18].

I.5 Application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes.[21]:

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

I.6 Toxicité des colorants

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

I.6.1. Toxicité des colorants azoïques

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [22]. Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [23].

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau.

Dès 1895, 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 [24]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal. L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines [23]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène. La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA, l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.[23]

I.6.2. Toxicité des triphénylméthanes

Les composés de la famille des triphénylméthanes sont des composés reconnus comme étant géno-toxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [25][26]. Fernandes et al.

[27], Rao [28] et Culp et al. [29] ont établi que le vert malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères. La nature cancérigène des triphénylméthanés se manifeste principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N-déméthylés sont obtenus par voie bactérienne [30] ou levure [31], [32]. Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN [26]. Dans le cas du vert malachite, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite), que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente [29]. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone et p-diméthylaminophénol [33]. Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes [34]. Par conséquent le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

I.6.3. Toxicité des colorants Indigoïdes

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations de peau et d'œil. Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. La consommation de ces colorants peut être fatale, car ils sont cancérigènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aiguë [35]. On a également établi que ces colorants mènent à des tumeurs à l'emplacement de leur application [36]. L'indigo carmine, en injection intraveineuse pour le diagnostic du système urinaire, peut causer des hypertensions graves, effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients [37] [38]. Il peut également causer des irritations gastro-intestinales avec les nausées, vomissements et diarrhées [39] [40]. Des essais de toxicité du colorant ont indiqué une toxicité à long terme chez les souris et une toxicité à court terme chez le porc [41].

I.6.4. Toxicité des colorants xanthènes

Les colorants xanthènes ont été démontrés pour être toxiques à un large spectre d'insectes [42].

Des études ont été étendues aux nématodes gastro-intestinaux bovins par Hawkins [43]. Ils ont démontré que l'érythrosine B, un colorant xanthène décrit chimiquement comme tétraiodofluorescéine, était phototoxique pour le troisième étage des larves (L3) de ces

parasites. Plus récemment, les colorants xanthenes ont été montrés pour rehausser l'activité antivirale de quelques composés spécifiques [44]. Le mécanisme fondamental par lequel les colorants xanthenes ont un effet toxique sur les organismes vivants est la réaction de photooxydation légère dépendante [45], précédemment connu sous le nom d'action photodynamique [46]. Dans ce mécanisme, une dose de sensibilisation légère d'ofa colorant xanthène est exposée à un montant suffisant de lumière d'une longueur d'onde appropriée pour obtenir une réaction phototoxique.[42].

I.7 Procédés de traitement des colorants

I.7.1. Méthodes physiques

a) Adsorption :

On entend par adsorption, le phénomène de fixation de molécules ou d'ions à la surface d'un corps solide appelé adsorbant. Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Ces procédés sont largement utilisés pour éliminer les matières colorantes, odorantes, des ions métalliques et la récupération des gaz [47].

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 [48].

b) 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 adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [49], mais l'osmose inverse reste la plus répandue [50]. 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"[51]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension [49], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

c) Coagulation/floculation :

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant le traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [52]. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration. Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floccs, sont : le sulfate d'aluminium (alun) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, l'aluminate de sodium NaAlO_2 , le chlorure ferrique $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. 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.

I.7.2. Méthodes chimiques

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

a) les procédés classiques d'oxydation chimique :

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

b) les procédés d'oxydation avancée :

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

I.7.3. Méthodes biologiques

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

Le tableau 1.2 regroupe les différents procédés de dépollution des effluents textiles chargés de colorants synthétiques.

Tableau I-2 Comparaison de technologies physiques et chimiques, de dépollution des effluents textiles chargés de colorants synthétiques[53] .

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

			-Formation de sous-produits de chloration (cancérogènes)
Procédés biologiques	Aérobie Anaérobie	-Approprié pour les colorants insolubles -Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction -Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site	-Spécifique à certains colorants -Grandes quantités de boues générées -Besoins énergétiques importants -Beaucoup de produits toxiques non dégradés -Nécessite de grands réservoirs d'aération

**Chapitre II : GENERALITES SUR
L'ADSORPTION**

II.1 Introduction :

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.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption.

II.2 Définition et description générale de l'adsorption :

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

L'adsorption, parfois appelée sorption, est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (liquide/solide) ou (gaz/solide) on parlera donc de couple (adsorbat/ adsorbant). Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat[54]. Il résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent . Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène toujours exothermique.

L'étude des équilibres d'adsorption permet de connaître le degré maximal de séparation susceptible d'être obtenu dans des conditions thermodynamiques données.

La vitesse avec laquelle on s'approche de l'état d'équilibre relevé de l'étude cinétique d'adsorption, celle-ci dépend de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide.

II.3 Types d'adsorption :

Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mise en jeu, on distingue deux types d'adsorption :

II.3.1. Adsorption chimique ou chimisorption :

C'est un processus résultant d'une réaction avec formation de liens chimiques (liaisons covalentes ou ioniques) entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide [55] La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol .

II.3.2. Adsorption physique ou physisorption :

C'est un processus qui se produit à basse température, mettant en jeu des forces non spécifiques, qui sont essentiellement, des forces électrostatiques de type dipôle, liaisons hydrogène ou Van Der Waals, pour la fixation des molécules de l'adsorbat, qui s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) [56]. Ce processus est considéré comme réversible, il se produit sans modification significative des molécules adsorbées, et sans aucune altération chimique, d'où la chaleur d'adsorption est de l'ordre de 40 KJ/mol.

La comparaison entre ces deux types d'adsorption se fait en se basant sur plusieurs critères, regroupés dans le tableau suivant :

Tableau II-1 Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [57]

Propriétés	Adsorption chimique	Adsorption physique
Types de liaison	Liaison chimique	Liaison de Van Der Waals
Température du processus	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât.	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des molécules	Destruction de l'individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée
Désorption	Difficile	Facile
Cinétique	Très lente	Rapide
Chaleur d'adsorption	Supérieur à 10 Kcal/mole	Inférieur à 10 Kcal/mole
Energie mise en jeu	Elevée	Faible
Type de formation	Formation en monocouche	Formation en multicouches et monocouches

II.4 Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure II.1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

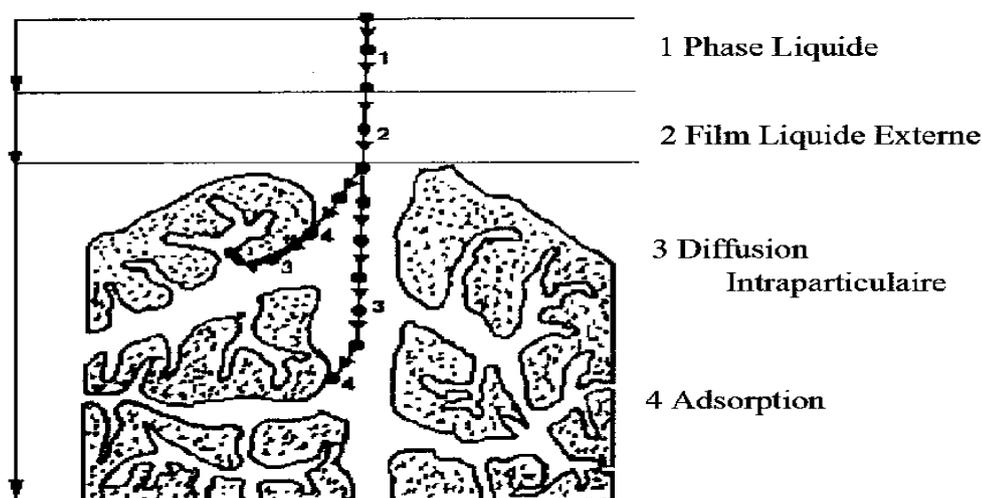


Figure II-1 Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [58].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1. Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

II.5 Les facteurs influençant l'adsorption :

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

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

II.5.1. Nature de L'adsorbat :

- **La polarité** : en règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires, par contre, les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires[59].
- **La taille des molécules** : l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue, c'est à dire à l'intérieur de la famille chimique possédant le même groupement fonctionnel[60].
- **La solubilité** : l'adsorption décroît lorsque la solubilité augmente. Puisque souvent quand la solubilité décroît, l'hydrophobicité croît [61].

II.5.2. Caractéristiques de l'adsorbant :

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

- **Nature de l'adsorbant :**

Les adsorbants sont choisis en fonction de leur pouvoir de séparation vis-à-vis des mélanges de substances et de leur inertie vis-à-vis des solutés à retenir. Les adsorbants doivent être poreux et sous forme de particules de faible diamètre et ce, afin d'avoir une bonne activité spécifique [62]. En règle générale, les solides de nature polaire, tels que l'alumine et le silicagel, adsorbent préférentiellement des corps polaires. Les solides de nature non polaire, tels que le charbon actif, adsorbent de préférence des substances non polaires.

- **La surface spécifique :**

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

- **La structure de l'adsorbant :**

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption[63].

II.5.3. La nature du milieu :

Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles[64].

II.5.4. Les facteurs physiques :

- **La température :**

Selon qu'elle soit physique ou chimique, l'adsorption peut être endothermique ou exothermique. Ainsi l'influence de la température sur l'adsorption peut être positive ou négative [65]. L'adsorption physique étant exothermique, elle est par conséquent favorisée à basses températures.

- **L'agitation :**

L'utilisation de l'agitation mécanique diminue la résistance au transfert de matière externe, par conséquent le processus de transfert de matière par diffusion s'accroît, ce qui se traduit par une augmentation de la capacité d'adsorption[66].

II.6 Calcul des quantités adsorbées :

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en (μmoles , μg ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par l'équation (II.1) :

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

Avec

- q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t ,
- C_0 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) : concentration initiale,
- C_t ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) : concentrations à l'instant t ,
- V (L) : volume de l'adsorbant,
- m (g) : masse de l'adsorbant,

La quantité adsorbée à l'équilibre est :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (\text{II.2})$$

Avec

- C_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) : concentrations à l'équilibre.

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe présentant l'évolution de (q_e) en fonction de (C_e) [67].

II.7 Cinétique d'adsorption

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

II.7.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre :

En 1898, Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par l'équation (II.3).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (\text{II.3})$$

Avec

- t (min) : temps,
- K_1 (min⁻¹) : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre,
- q_t (mg.g⁻¹) : quantité adsorbée en adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t ,
- q_e (mg.g⁻¹) : quantité adsorbée de l'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre.

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

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{(-K_1 \cdot t)}) \quad (\text{II.4})$$

II.7.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre :

Ce modèle prend en considération que l'étape limite peut être la chimisorption[68].

L'équation du modèle s'écrit selon l'équation (II.5).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.5})$$

Avec

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

L'intégration de l'équation (II.5) donne la forme linéaire suivante :

$$q_t = q_e \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + q_e \cdot K_2 \cdot t}\right) \quad (\text{II.6})$$

II.8 Les isothermes d'adsorption

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

Étant plus facile (au point de vue expérimental) de se placer dans des conditions isothermes que dans des conditions isobares, on présente de préférence les données relatives à

l'adsorption par une *isotherme* dite d'*adsorption* (ou *isotherme de Gibbs*). On exprime cette isotherme, pour chaque température, par une relation déterminée empiriquement entre le nombre de molécules adsorbées et la pression du gaz ou la concentration de la solution [38].

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

II.8.1. Classification des isothermes d'adsorption

Giles et Coll (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 II.2 illustre la forme de chaque type d'isotherme[69].

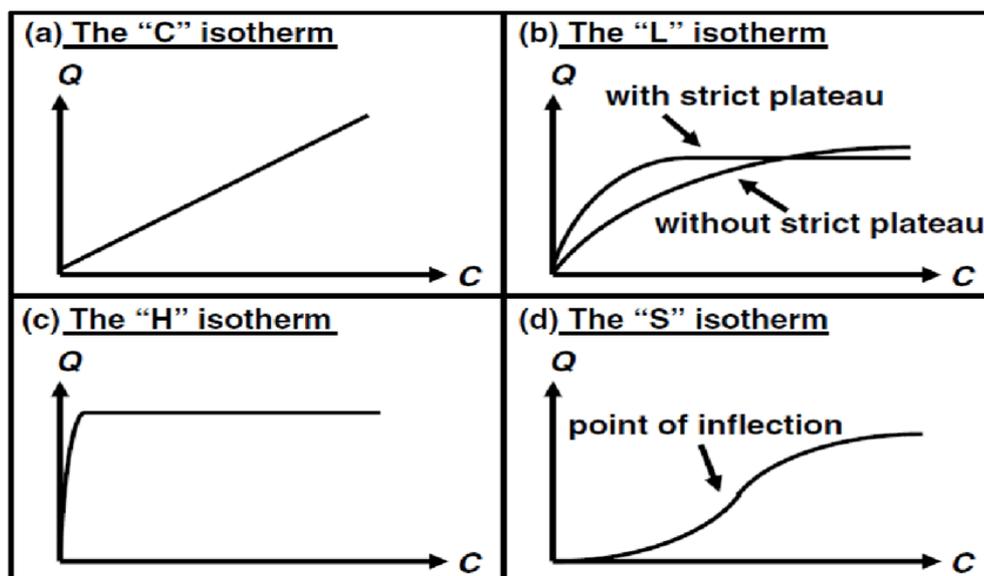


Figure II-2 Les quatre types d'isothermes[69].

Les Isothermes de type S

La courbe de type S est sigmoïdale et présente un point d'inflexion[70], elle est obtenue lorsque les molécules du soluté s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement et lorsque les molécules se trouvent en compétition d'adsorption avec le solvant. L'adsorption devient plus facile lorsque la quantité adsorbée croît, ce qui indique que les molécules adsorbées facilitent l'adsorption ultérieure des autres molécules (adsorption coopérative).[71]

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 [72][73].

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 formées à partir des molécules de soluté[74].

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).[74]

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.

II.8.2. Description des isothermes d'adsorption

Brunauer a classé les isothermes d'adsorption en cinq types généraux [69].mis en évidence dans la figure II.3

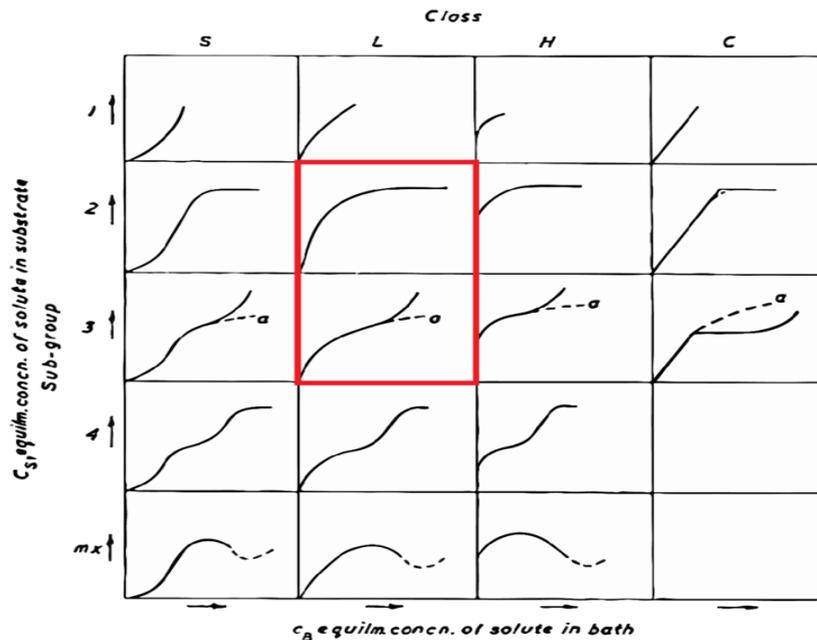


Figure II-3 Classe des isothermes[69]

- **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 [75].

- **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[76].

- **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.

II.8.3. 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 (II.7) [77].

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (\text{II.7})$$

Avec

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

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

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (\text{II.8})$$

Ce modèle est compatible avec la saturation. Son point faible est de supposer une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai (figure II.4).[78]

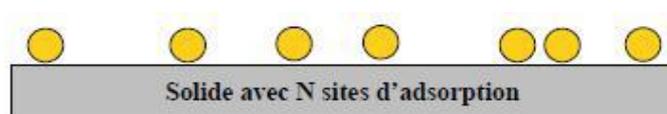


Figure II-4 Modèle d'adsorption en monocouche [78]

Théorie de BET

Pour généraliser la théorie de Langmuir ; Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante (figure II.5) [78].

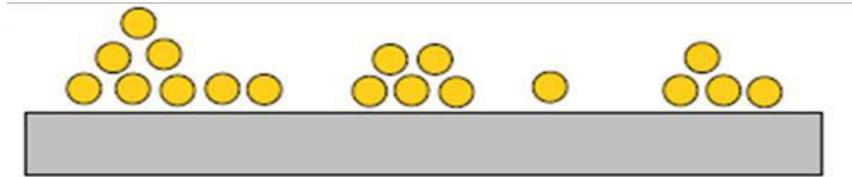


Figure II-5 :Modèle d'adsorption en multicouches [78]

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 (II.9) [79].

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II.9})$$

Avec

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

L'équation de FREUNDLICH (II.10) sous sa forme logarithmique est plus utile :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (\text{II.10})$$

Modèle de TEMKIN

Temkin et Pyzhew (1940) ont proposé un modèle qui tient compte de l'effet indirect des interactions adsorbant/adsorbat 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[80].

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b} \cdot \text{Ln}(K_T C_e) \quad (\text{II.11})$$

Sa linéarisation nous donne :

$$q_e = B_T \cdot \text{Ln } K_T + B_T \cdot \text{Ln } C_e \quad (\text{II.12})$$

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (\text{II.13})$$

Avec

- R (8.31 J mol⁻¹K⁻¹) : La constante des gaz parfaits,
- T (K) : La température absolue,
- K_T (L.mg⁻¹) : Constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale,
- B_T : Constante liée à la chaleur d'adsorption.

Ces constantes sont obtenues en traçant la droite $q_e = f(\text{Ln } C_e)$

Modèle de DUBININ-RADUSHKEVICH (D-R)

Le modèle de Dubnin-Radushkevich (1947) est souvent utilisé pour estimer la caractéristique de la porosité (il est utilisé pour les surfaces homogènes et hétérogène) et de l'énergie libre apparente d'adsorption [80].

L'équation de Dubnin-Radushkevich (D-R) s'écrit :

$$q_e = q_s \exp(-B_{D-R} \cdot \varepsilon^2) \quad (\text{II.14})$$

Sa linéarisation nous donne :

$$\ln q_e = \ln q_s - B_{D-R} \varepsilon^2 \quad (\text{II.15})$$

Avec

- ε : est la constante de Polanyi et peut être corrélée par

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (\text{II.16})$$

Où :

- q_s (mg.g⁻¹) : la capacité théorique de saturation.

La constante B_{D-R} représente le coefficient d'activité en relation avec l'énergie d'adsorption E est peut être calculée en utilisant l'expression suivante :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_{D-R}}} \quad (\text{II.17})$$

La courbe $\ln q_e = f(\varepsilon^2)$ nous permet de déterminer q_s et E

II.9 Etude thermodynamique

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) ou endothermique ($\Delta H^\circ > 0$)[81].

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

L'énergie de Gibbs ΔG° (J.mole⁻¹) équation (II.18) est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH° en J.mole⁻¹) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique ΔS° (J.mole⁻¹.K⁻¹) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{II.18})$$

La variation d'énergie libre pour la physisorption est généralement comprise entre -20 et 40 KJ.mol⁻¹. Par contre, pour la chimisorption elle est comprise dans une gamme de 40 à 80 KJ.mol⁻¹.

La relation thermodynamique (équation II.18) associée à la relation de Vant' Hoff (équation II.19) nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring (équation II.20) [31,33 ,34].

$$\Delta G^\circ = -R. T. \ln K_d \quad (\text{II.19})$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R.T} \quad (\text{II.20})$$

Avec

- $K_d = \frac{q_e}{C_e}$ (L.g⁻¹): constante de distribution de sorption,
- q_e (mg.g⁻¹) : quantité adsorbée d'adsorbant à l'équilibre,
- C_e (mg.L) : concentration à l'équilibre,
- R (8.31J mol⁻¹K⁻¹) : La constante des gaz parfaits,
- T (K) : La température absolue

A decorative border composed of elegant, symmetrical scrollwork and flourishes, framing the central text. The border is made of thin black lines and forms a roughly rectangular shape with rounded corners.

PARTIE :
EXPERIMENTALE

**Chapitre III : CARACTERISTIQUES
PHYSICO-CHIMIQUES DE
L'ADSORBAT ET DE L'ADSORBANT**

III.1 Caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbat « Colorants »

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

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



Figure III.1 Le colorant « Fuchsine »

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

Tableau III-1 caractérisation physico-chimique de la Fuchsine

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

III.2 Préparation et caractérisation de l'adsorbant

III.2.2.1 Préparation de l'adsorbant

L'adsorbant utilisé au cours de cette étude a été préparé à partir de la biomasse « *Pleurotus mutilus* ». En effet cette biomasse a été calcinée à 300 °C pendant 30 min. Le mélange obtenu a subi un broyage en utilisant un mortier. La poudre ainsi obtenu sera utilisé pour réaliser des essais d'adsorption du colorant.

III.2.2.2. Caractérisation de l'adsorbant

A. Analyse thermogravimétrique

➤ Définition

L'analyse thermogravimétrique (ATG), en anglais : thermogravimetric analysis (TGA), est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température.

➤ Principe d'analyse thermique gravimétrique ATG :

L'ATG est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation de masse peut être une perte de masse (émission de vapeurs) ou gain de masse (fixation de gaz).

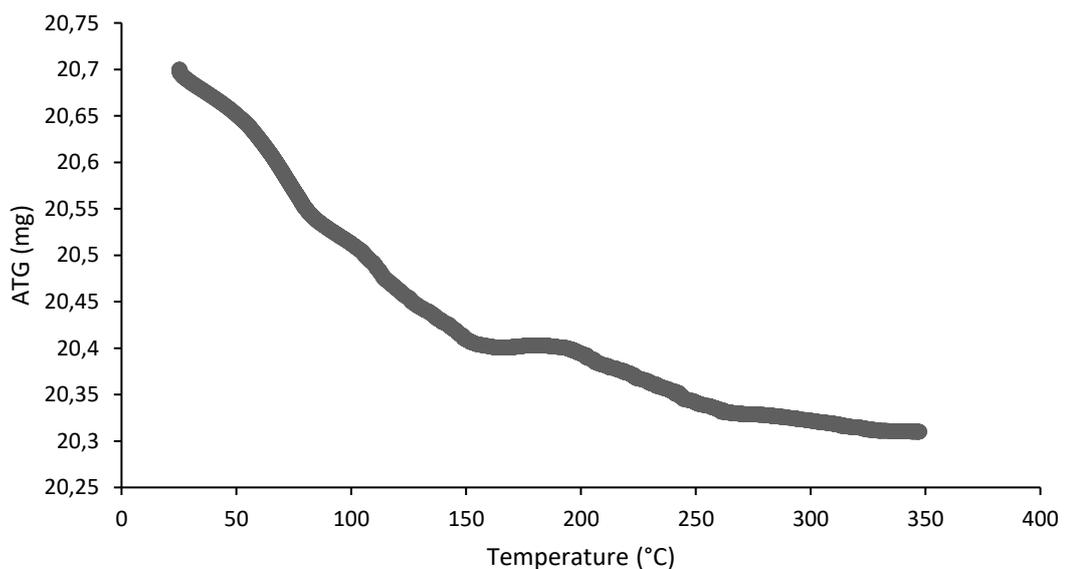


Figure III-1 Analyse thermogravimétrique de la biomasse calcinée

La figure III-1, montre qu'entre les températures 25 et 150 °C, nous assistons au départ de l'eau associée à la biomasse calcinée, et entre 150 et 250°C, la perte en poids est due à l'élimination des matières organiques.

B. Analyse infrarouge

La spectroscopie est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat. Cette étude a été essentiellement entreprise dans le but de compléter les résultats de l'analyse physique et chimique [89] [90].

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

Le phénomène d'absorption dans le domaine de l'infrarouge est lié aux phénomènes de vibration moléculaire, ce qui implique une variation du moment dipolaire et donc création d'un champ magnétique. Chaque vibration de groupement donne naissance à une bande d'absorption correspondant à une certaine intensité qui varie en général d'un groupement à un autre et qu'on utilise pour l'analyse qualitative des groupements présents à la surface de la biomasse [90].

Le principe de l'analyse consiste à enregistrer les vibrations des groupements fonctionnels entre 500 et 4000 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge.

Les spectres infrarouges de la biomasse brut (*Pleurotus mutilus*), biomasse calcinée avant l'adsorption et biomasse calcinée après l'adsorption sont représentés dans les figures suivantes :

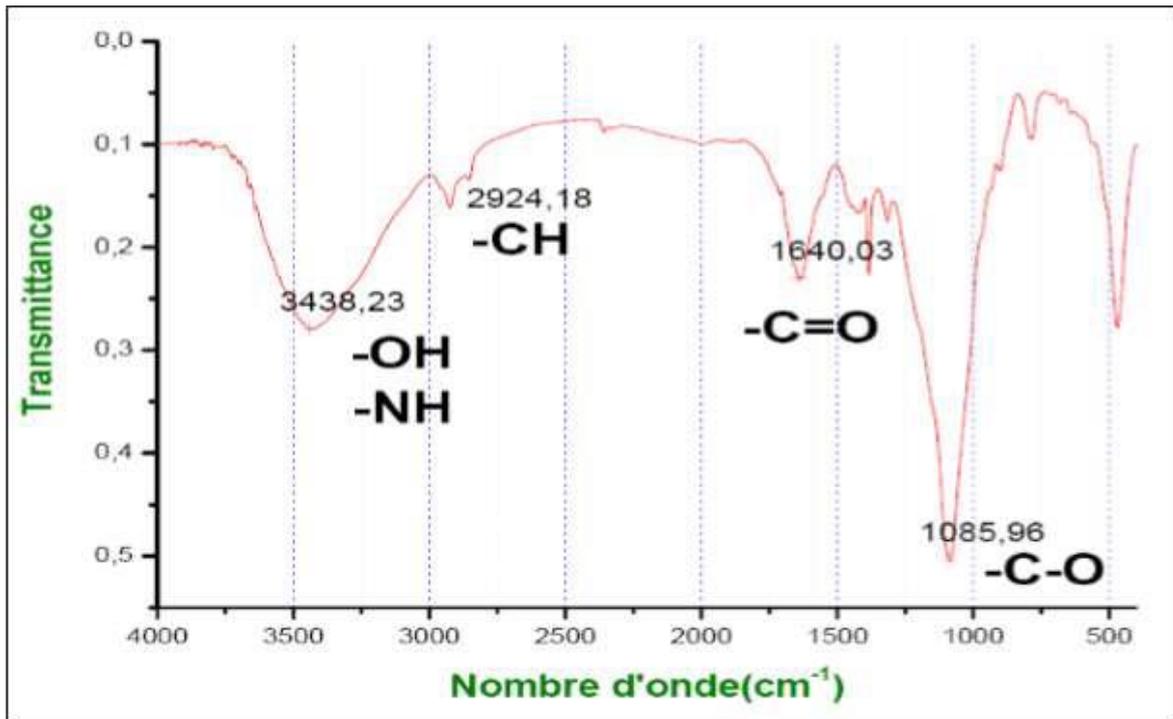


Figure III-2 : Spectre Infrarouge de la biomasse « *Pleurotus mutilus* » brute.

Les résultats des analyses par spectroscopie infrarouge de la biomasse calcinée avant et après sont représentés dans les figures III -3 et III -4.

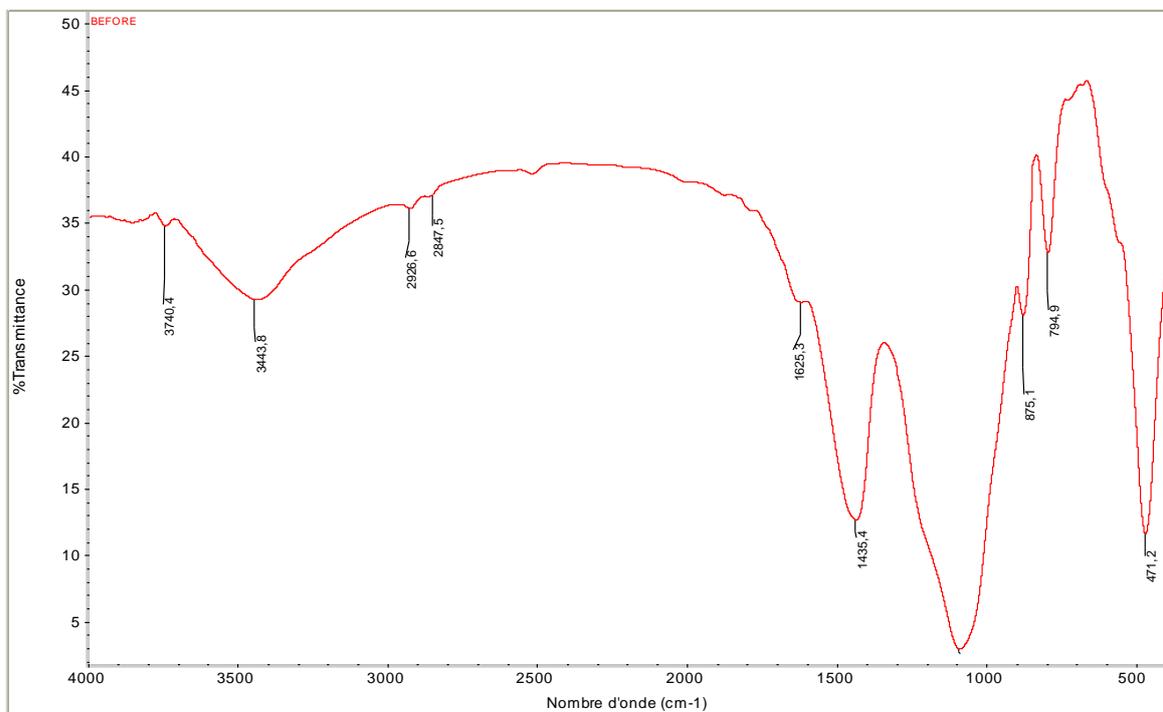


Figure III-3 Spectre Infrarouge de la biomasse calcinée avant l'adsorption.

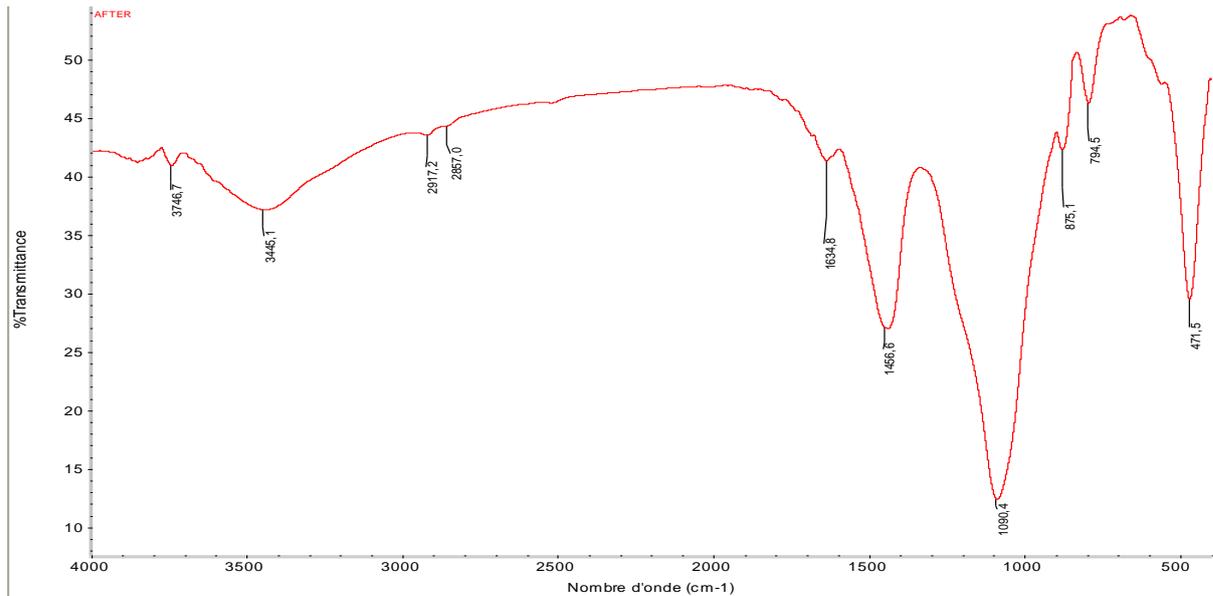


Figure III-4 Spectre Infrarouge de la biomasse calcinée après adsorption.

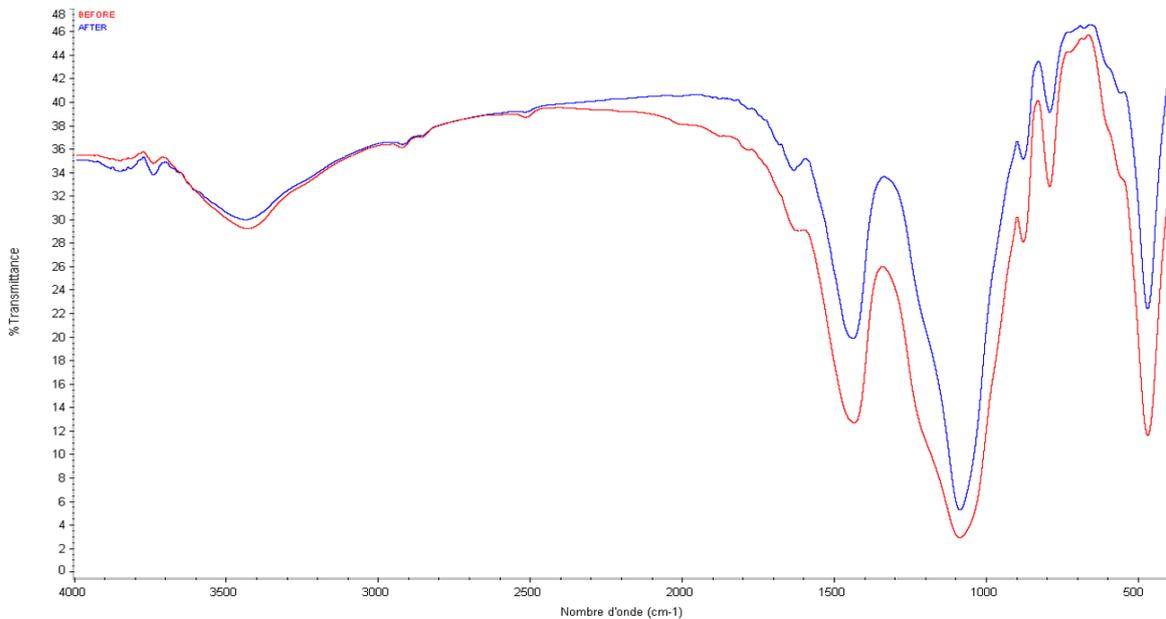


Figure III-5 : spectre infrarouge de la biomasse calcinée avant et après adsorption.

Le spectre infrarouge de la biomasse brute montre la présence de groupement (-O-H) à la bande 3400 cm^{-1} , des groupement (-C-H) aux bandes de 2820 cm^{-1} et 2924 cm^{-1} , des groupements (-C=O ou C=C) aux bandes 1500 cm^{-1} et enfin des groupements (C-O) aux alentours de la bande de 1085 cm^{-1} .

Le spectre IR relative à la biomasse calcinée pendant 30 min à 300°C montre presque une diminution des pics relatifs aux groupements (-O-H), (-C-H), (-C=O ou C=C), (C-O) conséquence à l'élimination des matières organique présentes au sein de la biomasse brute.

De plus, nous ne constatons aucun changement du spectre infrarouge de la biomasse calcinée après le processus d'adsorption du colorant « Fuchsine »

C. Détermination du point isoélectrique

Le pHzpc ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. C'est un paramètre très important dans les phénomènes d'adsorption. Une façon simple pour déterminer le pHzpc consiste à placer 50mL de solution de KNO_3 (0.01 M) dans des béchers et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 10) par addition de solution de NaOH ou HCl (0.1M) et par la suite on ajoute 0.05g de biomasse calcinée. Les mélanges doivent être maintenus en agitation pendant 24 H et le pH final est mesurée. On trace le graphe $(\text{pH}_i - \text{pH}_f) = f(\text{pH}_i)$ et l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses donne le point isoélectrique (figure III-6).

Pour élucider le rôle de la charge nette portée par la surface de l'adsorbant dans la fixation du colorant, nous avons procédé à la détermination du point de charge zéro ou pHzpc. Celui-ci correspond à la valeur de pH du milieu pour laquelle la résultante des charges positives et négatives de la surface est nulle.

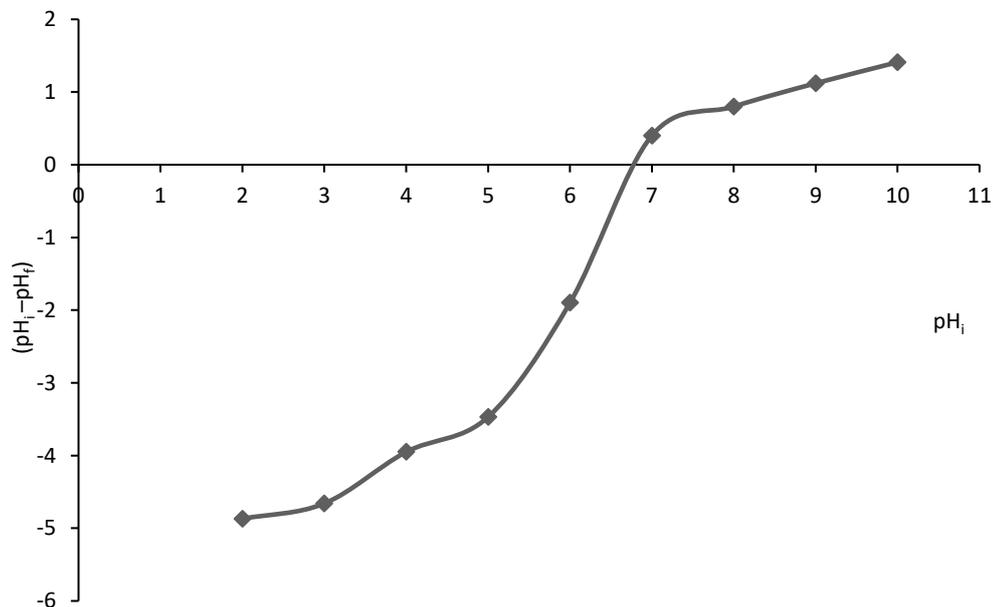


Figure III-6 : Détermination du point de charge nulle (pHzpc) de biomasse calcinée.

Comme le montre la figure. III-6, le pHzpc se situe autour de pH égale à 6,7.

La surface de la biomasse calcinée sera chargée négativement au-dessus du pH de 6,7 et chargée positivement en dessous de cette valeur de pH.

D. Humidité

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

$$H(\%) = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

Avec

$H(\%)$: l'humidité,

M_0 (g) : masse du biosorbant avant séchage,

M_1 (g) : masse du biosorbant après séchage.

Le séchage s'est effectué à une température constante de 105°C pendant 24h .

Pour une masse $M_0 = 20.7$ g choisié, nous avons obtenu $M_1 = 20.50$ g et donc une humidité de l'ordre de 0.96 %.

$$\text{Humidité (\%)} = 0.96 \%$$

E. Analyse micro DRX

L'analyse micro DRX a été faite a l'aide d'un appareil Empyrean et les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III-2 ci-dessous

Tableau III-2 : l'analyse micro DRX de la biomasse calcinée avant et après l'adsorption

Biomasse calcinée	Avant l'adsorption	Après adsorption
Élément	Mass (%)	Mass (%)
Si	49.44	49.93
P	6.93	7.14
K	0.00	2.83
Ca	39.19	35.05
Ti	0.39	0.55
Fe	3.99	4.51

Les figures suivantes représentent les analyses micro DRX avant et après l'adsorption

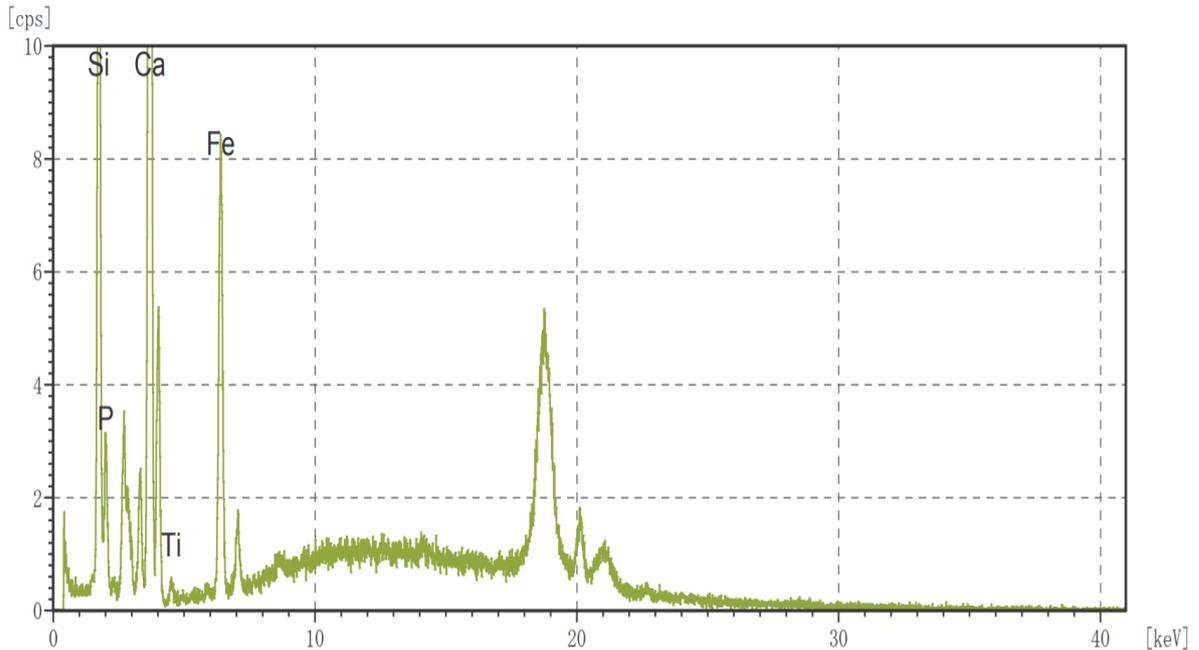


Figure III-7 : l'analyse micro DRX de la biomasse calcinée avant l'adsorption.

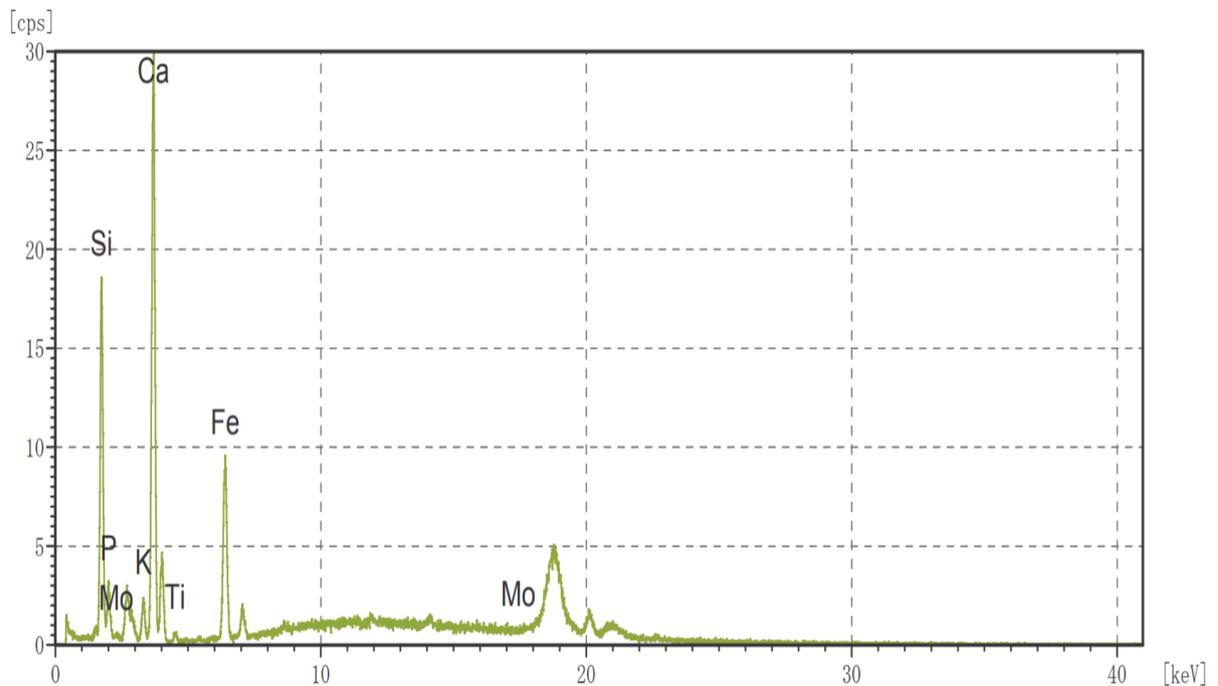


Figure III-8 :: l'analyse micro DRX de la biomasse calcinée après l'adsorption.

La présence des éléments (Si, P, K, Ca, Ti, Fe) dans la biomasse calcinée peut être due à leur existence dans la biomasse brute. Cette biomasse est récupérée par filtration de la solution présente dans le fermenteur. Ces éléments constituent la base des additifs ajoutés au sein du fermenteur.

F. Détermination de la densité apparente et réelle

➤ Masse volumique apparente

La détermination de la masse volumique apparente consiste à introduire une masse m_0 du biosorbant, broyé et séché à 105°C, dans un pycnomètre de volume V_0 égal à 10 mL. La masse volumique apparente est calculée par la relation suivante :

$$\rho_{app} = \frac{m_0}{V_0} \quad (\text{III.2})$$

Avec

- ρ_{app} (g.cm⁻³): masse volumique apparente,
- m_0 (g): la masse de la biomasse calcinée,
- V_0 (cm³): volume du pycnomètre=10 mL.

La masse de la biomasse calcinée dans le pycnomètre de volume v_0 étant $m_0 = 4.939$ g.

masse volumique apparente : ρ_{app} : 0.49 g/cm³

➤ Masse volumique réelle

Ce paramètre a été déterminé 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 g/cm³ à la température d'expérience qui est égale à 20°C ± 1°C. La masse volumique est déterminée par la relation suivante:

$$\rho_r = \frac{m_0}{V_0 - V_E} = \frac{m_0}{V_0 - \frac{m_E}{\rho_E}} \quad (\text{III.3})$$

Avec

- V_E (cm³): volume de l'éthanol ajouté,
- ρ_E (g/cm³): masse volumique de l'éthanol,
- ρ_r (g/cm³): masse volumique réelle,
- m_0 (g): masse de biomasse qui occupe le volume V_0 du pycnomètre,
- m_E (g): masse de l'éthanol rajouté pour remplir le pycnomètre,

masse de biomasse calcinée utilisée $m_0 = 4,939$ g, masse d'éthanol utilisée $m_E = 5.197$ g.

D'où la : **masse volumique réelle ρ_r : 1.44 g/cm³.**

Chapitre IV : MATERIELS ET METHODES

IV.1 Description du dispositif expérimental

Les expériences d'adsorption des colorants sont réalisées en mode batch en mettant en contact une quantité de biomasse avec la solution du colorant dans un erlenmeyer de capacité de 200 mL . Cette solution est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique afin d'homogénéiser le mélange solide liquide. L'adsorption est réalisée à la température ambiante ($20 \pm 1^\circ\text{C}$).

Après un temps d'agitation précis la biomasse calcinée a été séparé par filtration à l'aide de filtre seringue ($0.45 \mu\text{m}$) et nous avons obtenu des solutions limpides pouvant être analysées par spectrophotomètre UV-visible.

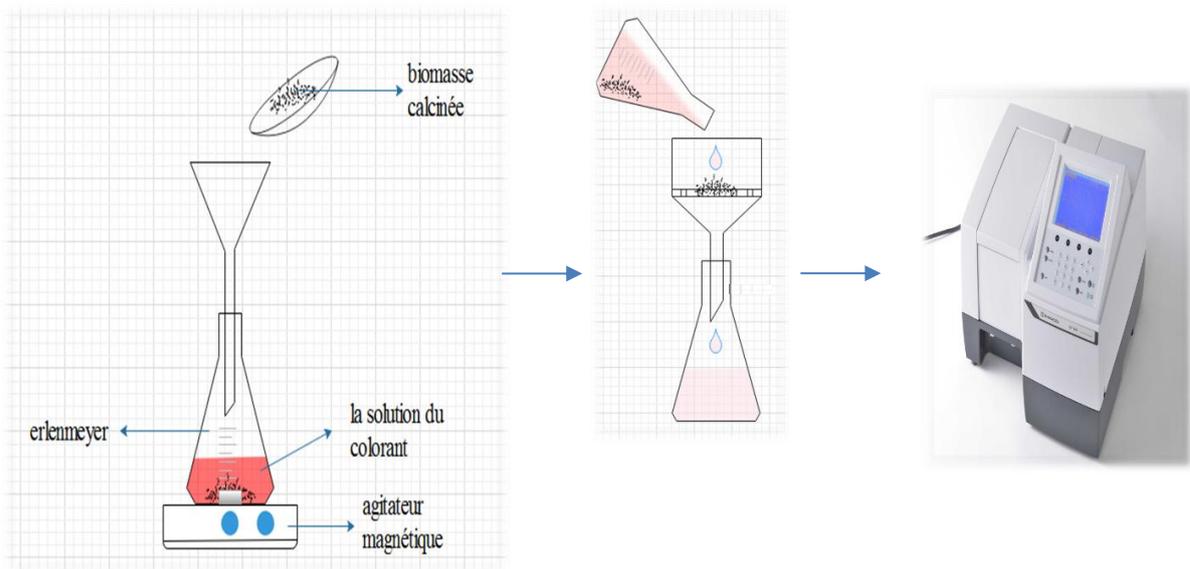


Figure IV-1 : Schéma du dispositif expérimental

IV.2 Description de la technique d'analyse

IV.2.1 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 Jenway (6700/05/15).

A. Principe

Un spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Un dispositif monochromateur permet de générer, à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette, une lumière monochromatique, dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur (figure IV-1). 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.

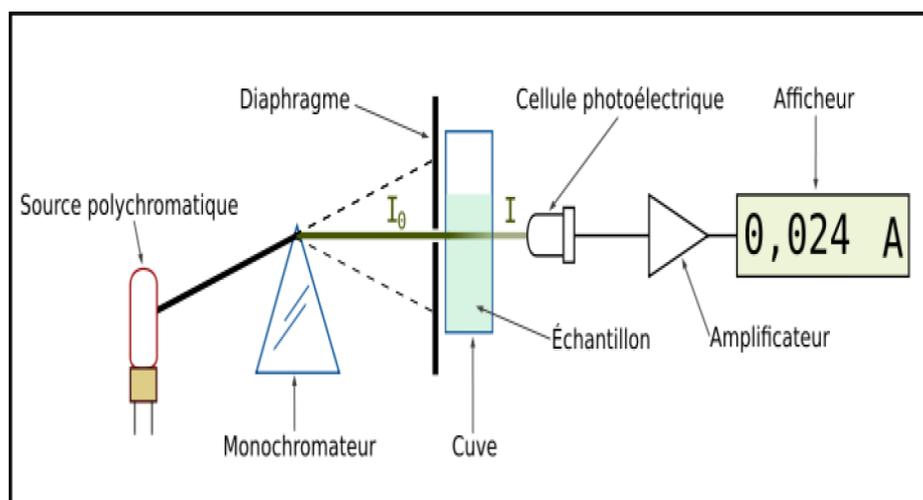


Figure IV-2: Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono- faisceau

B. Loi de Beer-Lambert

Lorsqu'une lumière d'intensité (I_0) passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s). L'intensité (I) de la lumière transmise est donc inférieure à (I_0) (figure IV-2). On définit l'absorbance de la solution par la relation :

$$A = \ln \frac{I_0}{I} \quad (\text{IV-1})$$

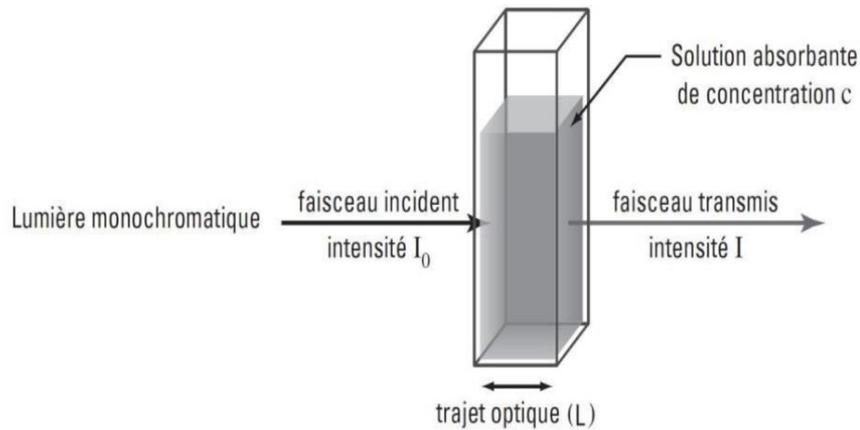


Figure IV-3:Schéma de principe de la loi de Beer-Lambert

IV.3 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Les courbes d'étalonnage qui représentent la variation de l'absorbance en fonction de la concentration en colorant a été établie à une valeur $\lambda_{\max}=542$ nm en utilisant un spectrophotométrie UV-visible (marque Jenway (6700/05/15)) pour une série de solutions de concentrations connues obtenues par dilution à partir d'une solution mère ($C_0=100\text{mg.L}^{-1}$)

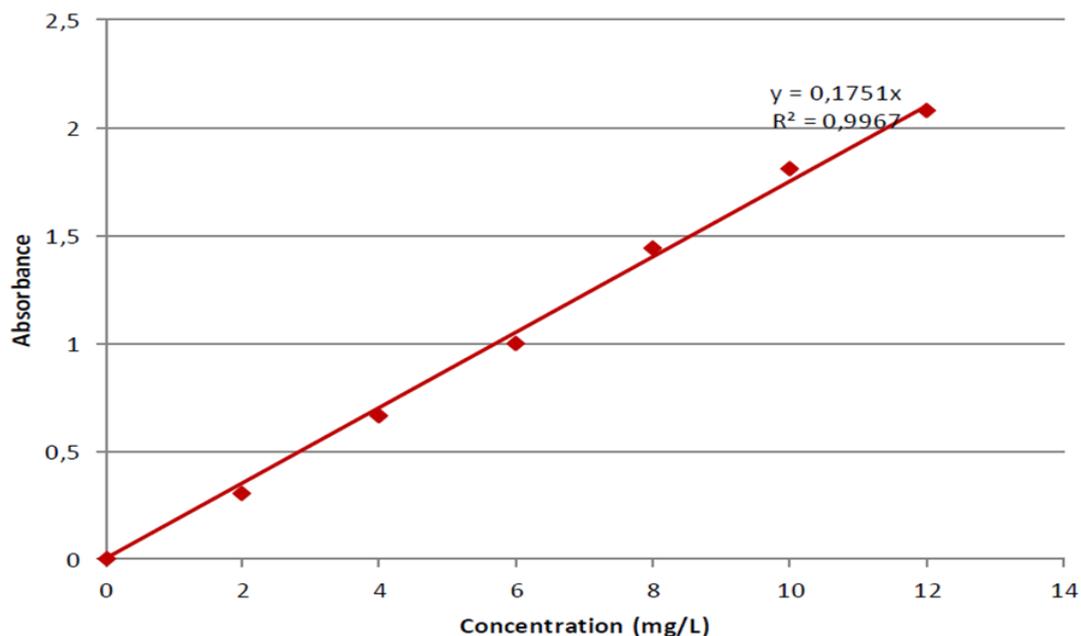


Figure IV-4:Courbe d'étalonnage relative à l'analyse de la Fuchsine

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

$$\text{Absorbance} = 0.1751 \times \text{concentration (mg/L)}$$

IV.4 Description des essais d'adsorption

Les essais d'adsorption du colorant « fuchsine » sur la biomasse calcinée ont été réalisés en mode batch. A cet effet, un volume de 50mL d'une solution de colorant de concentration connue est mis en contact avec une masse déterminée de biomasse calcinée l'ensemble porté en agitation. A la fin des essais, les échantillons sont filtrés puis analysés par spectrophotométrie UV-visible. L'influence de différents paramètres (pH, concentration de biomasse calcinée, temps de contact, concentration initiale en colorant et température) sur la capacité de sorption de la biomasse calcinée a été étudiée.

Pour les concentrations plus élevées de colorant nous avons fait une dilution avant l'analyse par spectrophotométrie UV-visible puis on multiplie les résultats par le facteur de dilution pour avoir des valeurs plus précises.

**Chapitre V : RESULTATS ET
DISCUSSION**

V.1 Introduction

Le but de ce chapitre est d'étudier l'influence des paramètres physico-chimiques tels que le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution sur l'adsorption par la biomasse calcinée.

Différents modèles cinétiques et d'isothermes ont été utilisés pour modéliser les résultats expérimentaux obtenus.

V.2 Etude de l'influence de pH sur l'adsorption des colorants

Le pH possède un effet sur le rendement d'adsorption. Ce paramètre a été étudié dans un intervalle allant de 2 à 10 par ajustement du pH initial de la solution de colorant à l'aide d'une solution HCl (1N) ou de NaOH (1N). Les expériences ont été menées sous les conditions suivantes :

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

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

$$q_e = (C_0 - C_e)/C_b \quad (\text{V.1})$$

Avec

- q_e (mg/g) : quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre
- C_0 (mg/L) : la concentration initiale d'adsorbat,
- C_e (mg/L) : la concentration d'adsorbat à l'équilibre,
- C_b (g/L) : la concentration d'adsorbant.

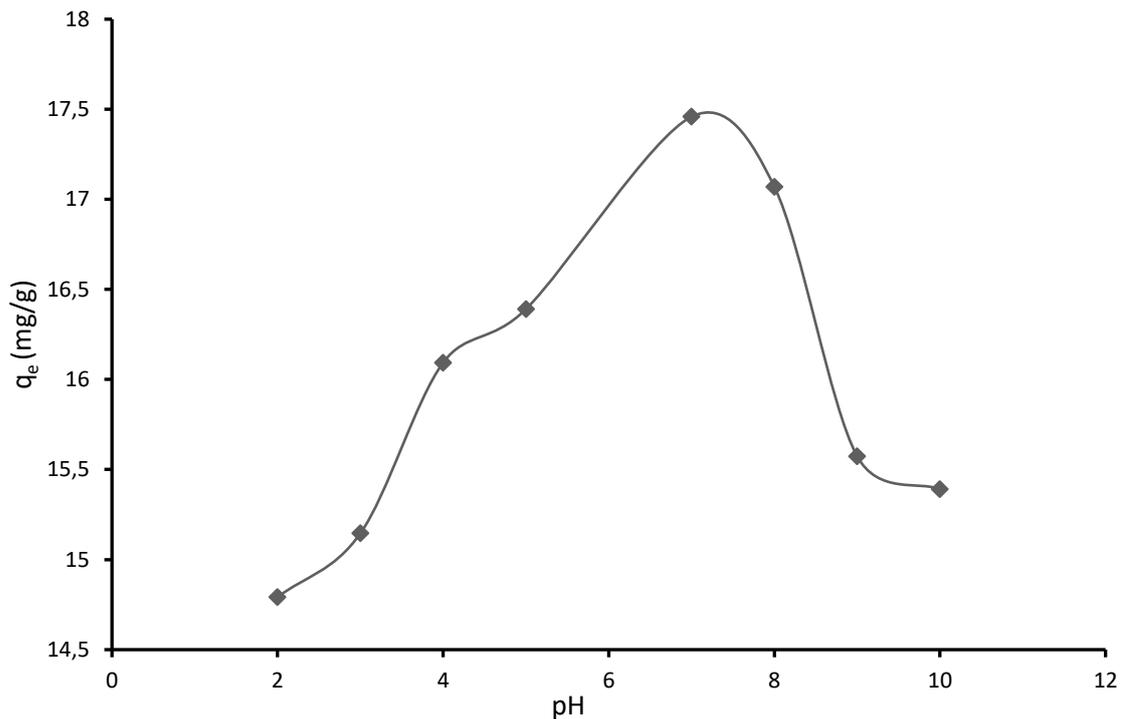


Figure V-1 Influence du pH du milieu sur l'adsorption de la Fuchsine.

D'après les résultats expérimentaux, nous constatons que le $\text{pH} = 7$ correspond à la valeur maximale de la capacité d'adsorption de l'ordre de $q_e = 17.5 \text{ mg/g}$.

Concernant le mécanisme d'adsorption, il peut s'expliquer par une attraction électrostatique entre une biomasse chargée négativement ($\text{pH} = 7$) et le colorant la fuchsine (colorant cationique) chargé positivement.

V.3 Etude de l'influence de la concentration d'adsorbat

Dans le but d'étudier au mieux l'efficacité de la biomasse et sa capacité d'élimination de colorant, nous avons procédé à l'adsorption de colorant avec différentes masses de la biomasse. Les essais ont été réalisés sous les conditions opératoires suivantes :

- Concentration de l'adsorbant variante de 1 à 10 g/L,
- Concentration initiale de l'adsorbat $C_0 = 20 \text{ mg/L}$,
- $\text{pH} = 7$,
- Temps de contact $t = 15 \text{ min}$,
- Température $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$,
- $V = 50 \text{ mL}$,

Le taux d'élimination est calculé par la relation (V.2)

$$E(\%) = (C_0 - C_e)/C_0 \times 100 \quad (\text{V.2})$$

Avec :

- E (%) : Taux d'élimination du colorant,
- C_0 (mg/L) : la concentration initiale d'adsorbant,
- C_e (mg/L) : la concentration d'adsorbant à l'équilibre.

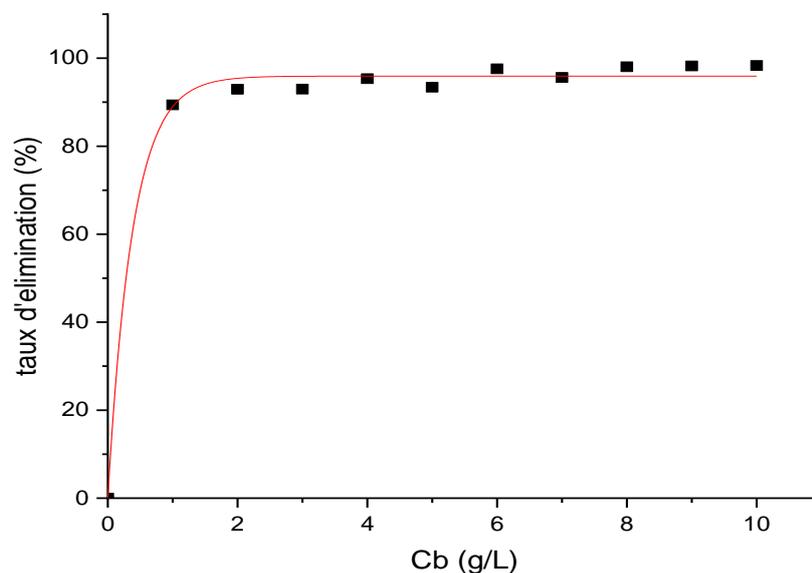


Figure V-2 Influence de la concentration d'adsorbant sur l'adsorption de la Fuchsine.

Comme le montre la figure (V-2), nous remarquons que le taux d'élimination augmente avec l'augmentation de la concentration de la biomasse jusqu'à atteindre 99% d'efficacité. Ce phénomène peut être justifié par le fait que l'augmentation de la concentration d'adsorbant permet d'avoir plus de sites actifs d'adsorption où les molécules d'adsorbant vont pouvoir se lier à l'adsorbant.

D'après les résultats expérimentaux, nous retenons la concentration de 1 g/L de biomasse relative à l'adsorption de 90% du colorant pour le reste de nos essais.

V.4 Etude cinétique

V.4.1. Détermination du temps d'équilibre

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

- Temps de contact variant entre 2 et 120min,
- Concentration de l'adsorbant : $C_b = 1 \text{ g/L}$,
- Concentration initiale de l'adsorbat $C_0 = 20 \text{ mg/L}$,
- $\text{pH} = 7$.
- Température ambiante $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$,
- $V = 50\text{mL}$,

La quantité du colorant adsorbée à l'instant 't' est calculée à partir de l'équation. (V.3)

$$q_t = (C_0 - C_t)/C_b \quad (\text{V.3})$$

Avec

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

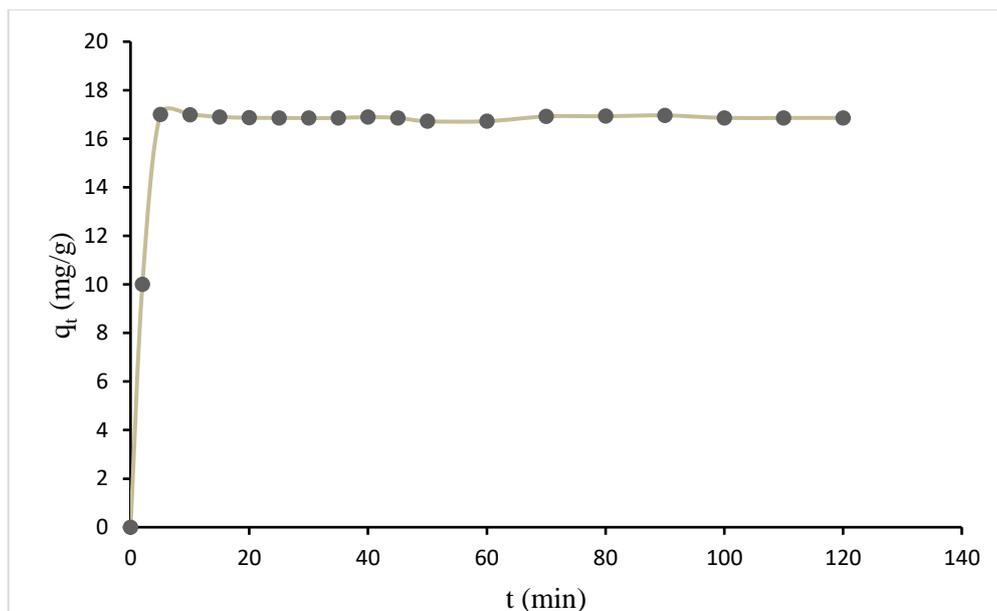


Figure V-3 Cinétique d'adsorption de la Fuchsine.

La Figure V-3 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 d'une grande surface et à la présence de sites libres sur cette dernière. Le ralentissement de la cinétique, après les 5 minutes de contact, peut-être dû à la saturation des sites sur la surface de la biomasse. A la lumière de ces résultats, nous pouvons tirer que le temps d'équilibre est $t = 15\text{min}$.

Concernant le mécanisme d'adsorption, il peut s'expliquer par une attraction électrostatique entre une biomasse chargée négativement ($\text{pH}=7$) et le colorant la fuchsine (colorant cationique) chargé positivement.

V.4.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

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

V.4.2.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

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

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{(-K_1 \cdot t)}) \quad (\text{V.4})$$

Avec

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

Les résultats obtenus, en utilisant la régression non linéaire et en appliquant ce modèle pour les systèmes solides liquides utilisés, sont schématisés par figure V-4 :

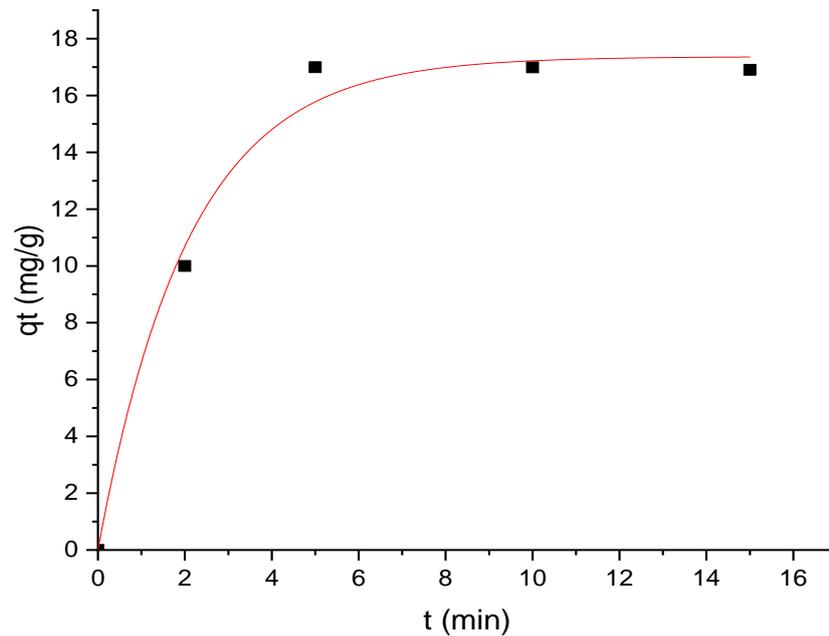


Figure V-4 : Application du modèle cinétique de pseudo-premier ordre aux données cinétique expérimentales

Les paramètres de ce modèle sont résumés dans le tableau V-1 :

Tableau V-1: les paramètres de modèle cinétique de pseudo-premier ordre

Equation	$q_t = q_e \cdot (1 - \exp(-K_1 \cdot t))$
R^2	0,99
q_e (mg. g ⁻¹)	17.16
K_1 (min ⁻¹)	0.87

V.4.2.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre

La cinétique d'adsorption peut également être décrite par un modèle cinétique de pseudo-second ordre. L'équation de ce modèle est donnée par la relation (V.5).

$$q_t = q_e \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + q_e \cdot K_2 \cdot t}\right) \quad (\text{V.5})$$

Avec

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

➤ q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) : la quantité adsorbée à un temps t .

Les résultats obtenus, en utilisant la régression non linéaire et en appliquant ce modèle pour les systèmes solides liquides utilisés, sont schématisés par la figure V-5.

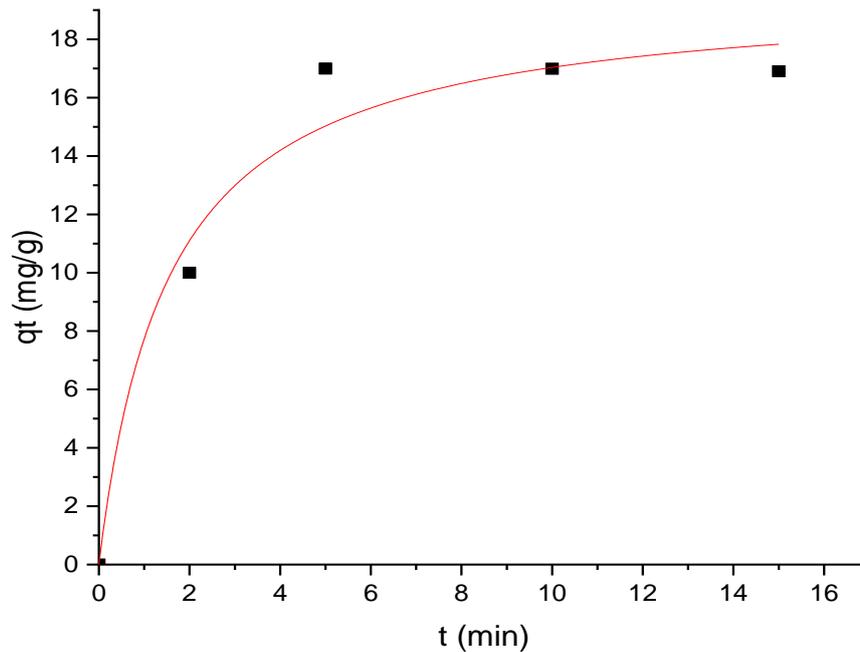


Figure V-5 Application du modèle cinétique de pseudo-second ordre aux données cinétique expérimentales

Les paramètres de ce modèle sont résumés dans le tableau V-2 :

Tableau V-2: les paramètres de modèle cinétique de pseudo -second ordre

Equation	$q_t = q_e * (1 - (1 / (1 + K_2 * q_e * t)))$
R^2	0,99
q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	18.66
K_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.06

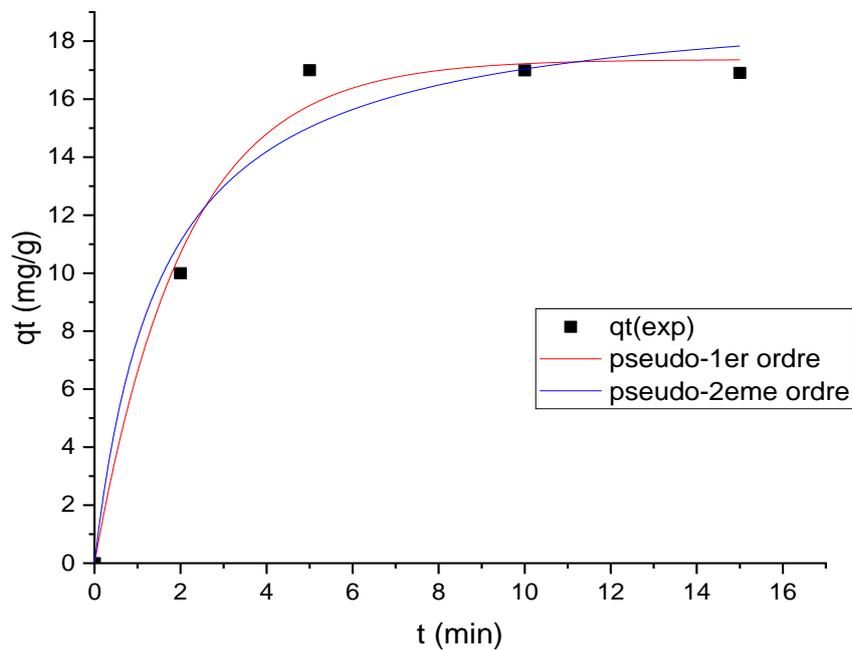


Figure V-6 : Application du modelé cinétique de pseudo-premier ordre aux données cinétique expérimentales

D'après la figure V-6 nous observons que le modèle cinétique de pseudo-premier ordre représente aux mieux les résultats expérimentaux.

V.5 Isotherme d'adsorption de la fuchsine sur la biomasse calcinée

Pour l'obtention de l'isotherme d'adsorption de la fuchsine sur la biomasse calcinée, 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 500 mg/L,
- Concentration de l'adsorbant (biomasse calcinée) : $C_b = 1 \text{ g/L}$,
- $\text{pH} = 7$.
- Temps de contact $t = 15 \text{ min}$,
- Température $T = 20 \pm 1^\circ \text{C}$.
- $V = 50 \text{ mL}$,

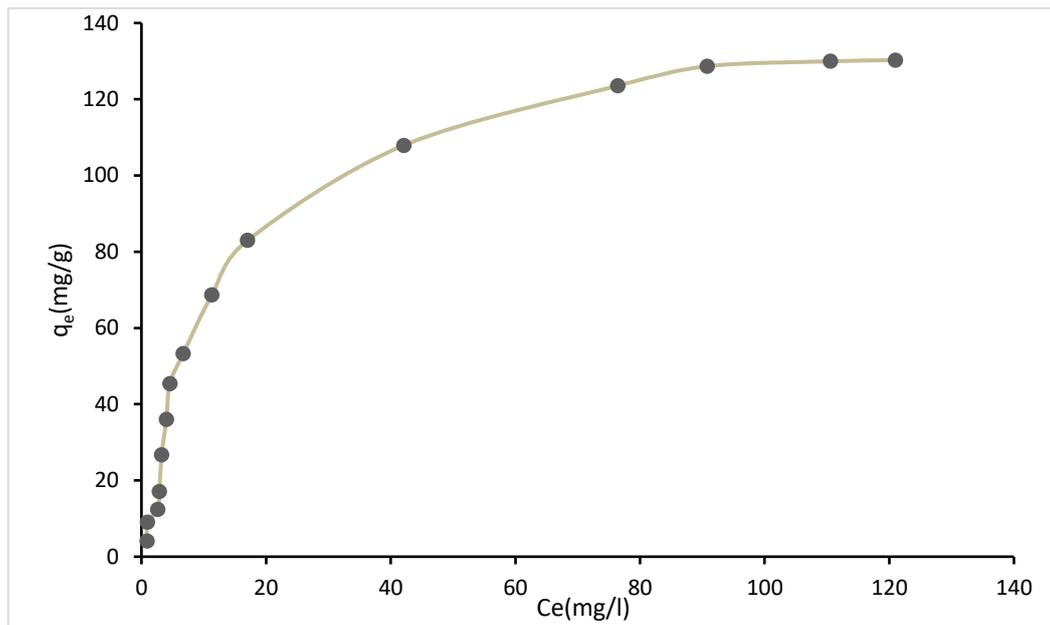


Figure V-7 Isotherme d'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse calcinée.

La figure V.7 montre que la quantité maximale adsorbée est de l'ordre de 130 mg/g.

Il existe de nombreux modèles dans la littérature qui permettent de modéliser l'isotherme d'adsorption. Pour cette étude, quatre modèles ont été choisis pour décrire ou modéliser les données d'équilibres expérimentales à savoir le modèle de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich

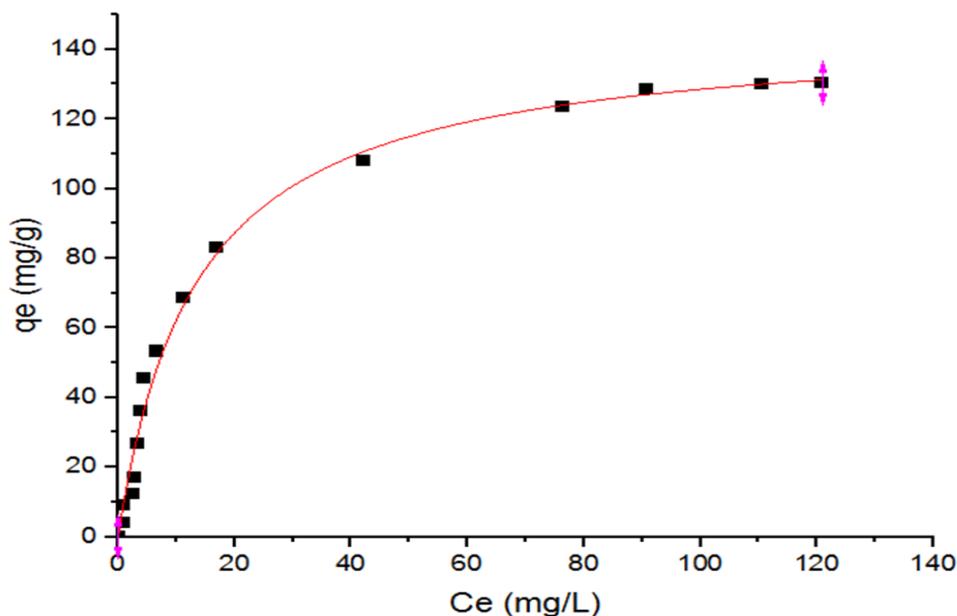


Figure V-8 : Application du modèle de Langmuir aux données d'équilibre expérimentale.

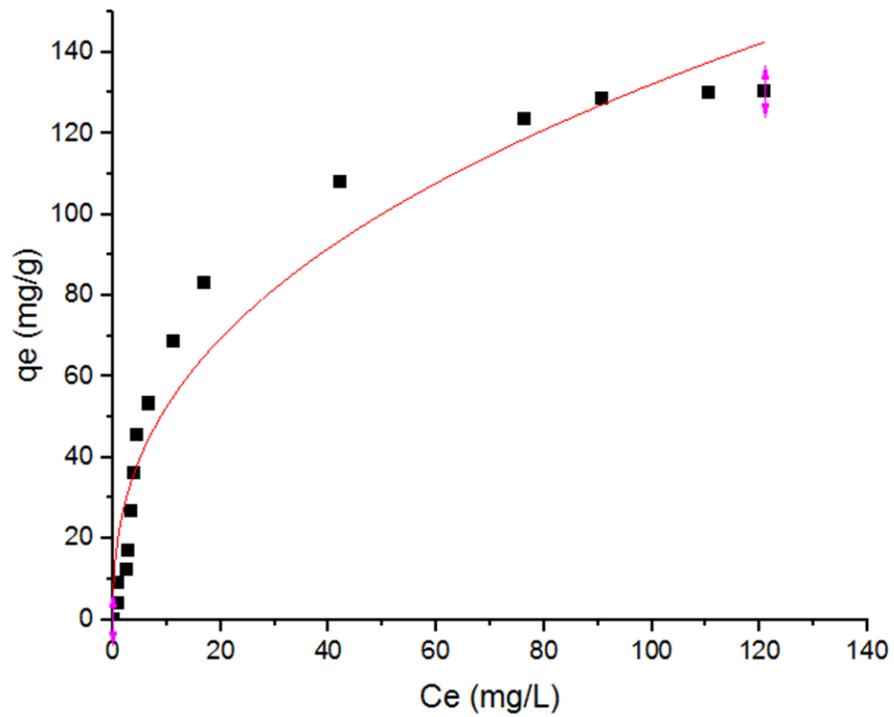


Figure V-9 : Application du modèle de Freundlich aux données d'équilibre expérimentale.

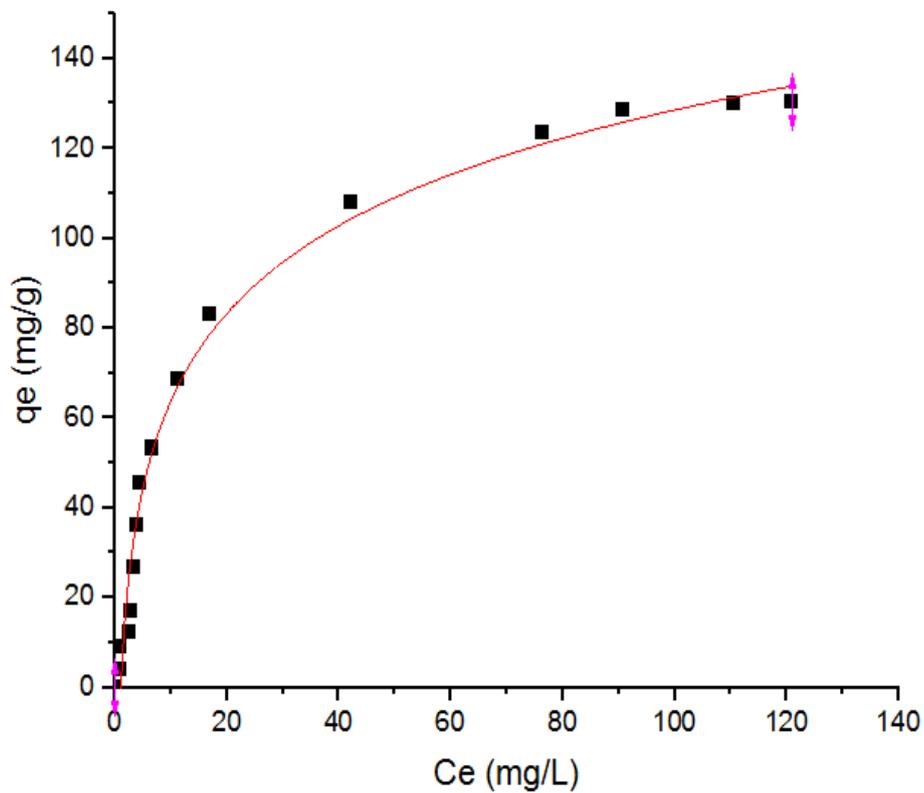


Figure V-10 : Application du modèle de Temkin aux données d'équilibre expérimentale.

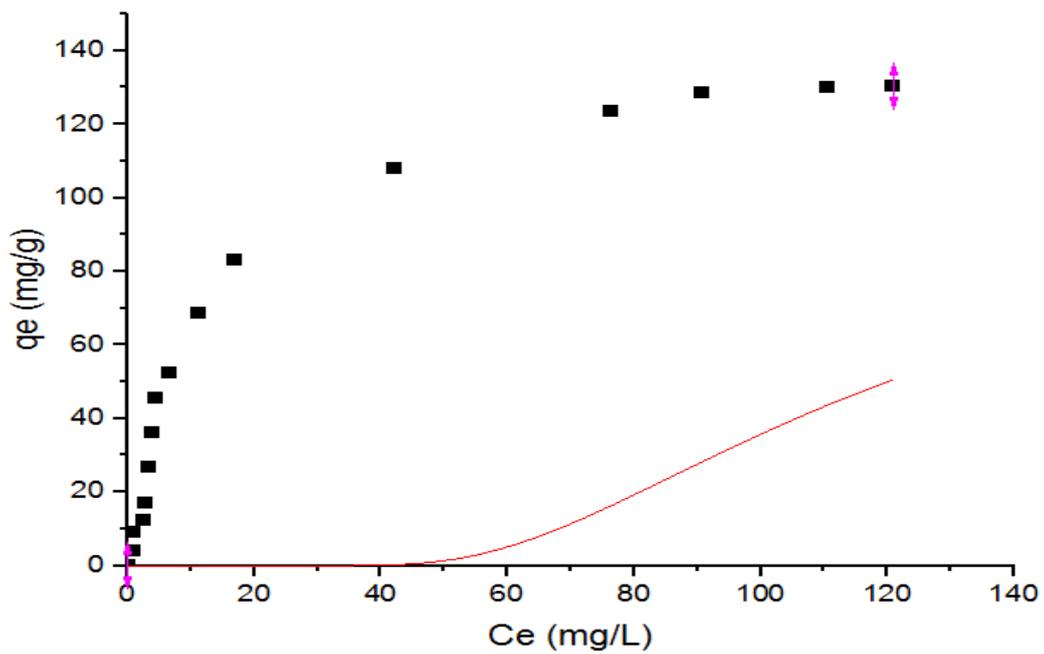


Figure V-11 Application du modèle de Dubinin-Radushkevich aux données d'équilibre expérimentale.

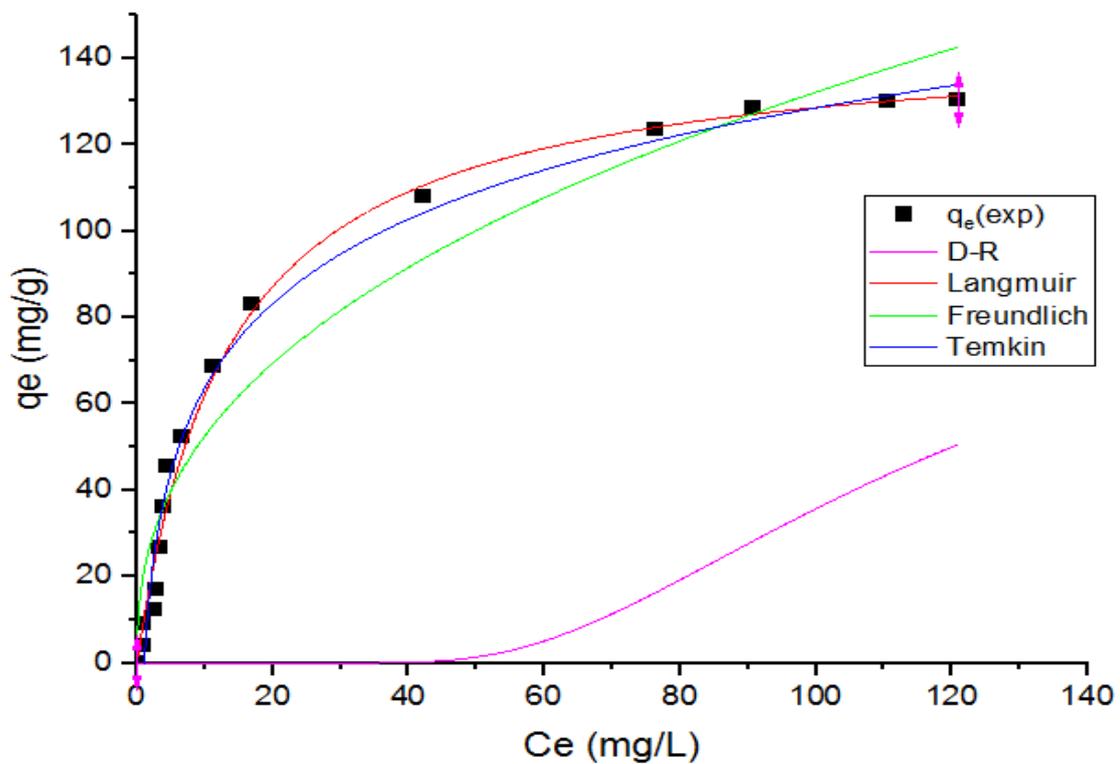


Figure V-12 : Application des modèles « Langmuir, Temkin, Freundlich, et de Dubinin-Radushkevich » aux données d'équilibre expérimentale.

Pour la modélisation par la méthode non linéaire, une procédure de calcul d'erreur, généralement appliquée dans la modélisation des données expérimentales a été utilisée pour le choix du modèle le plus approprié. Les paramètres isothermes calculés et les fonctions d'erreur correspondantes sont rassemblés dans le **tableau V-3**. À partir du **tableau V-3**, les fonctions d'erreur correspondant aux écarts minimisés entre les données d'équilibre expérimental et les isothermes prédits montrent que Langmuir est le modèle le plus représentatif des résultats expérimentaux par rapport aux modèles de Temkin, Freundlich, et de Dubinin-Raduskevich.

Tableau V-3 les paramètres des différents modèles

models	LANGMUIR		FREUNDLICH		TEMKIN		DUBININ-RADUSHKEVICH	
Parameters	K_L	0,074	K_F	20,99	K_T	0,96	K_D	0,01
	q_{Max}	145,74	n	2,50	b_T	37,60	q_s	108,01
							E	7,07
R^2	0.99		0.94		0.98		0.54	
ERRSQ	45,06		1422,37		129,80		66031,38	
ARE	4,14		4,607		0,88		13,92	
HYBRID	8,21		362,62		21,56		5390,69	
MPSD	6,05		55,44		8,49		97,02	
EABS	22,49		125,54		38,45		851,07	
RMSE	1,79		10,08		3,05		68,67	

V.6 Etude de l'influence de la température

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

- Température $T = 10, 20, 30$ et $50 \pm 1^\circ\text{C}$,

- Concentration initiale $C_0 = 20 \text{ mg/L}$,
- Concentration de l'adsorbant : $C_b = 1 \text{ g/L}$,
- $\text{pH} = 7$,
- Temps de contact $t = 15 \text{ min}$,
- $V = 50 \text{ mL}$,

Les paramètres thermodynamiques sont déterminés à partir de l'équation (V.6).

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_d \quad (\text{V.6})$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R \cdot T} \quad (\text{V.7})$$

Avec

- $K_d = \frac{q_e}{C_e} (\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$: constante de distribution de sorption,
- $q_e (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$: quantité adsorbée d'adsorbant à l'équilibre,
- $C_e (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$: concentration à l'équilibre,
- $R (8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$: La constante des gaz parfaits,
- $T (\text{K})$: La température absolue,

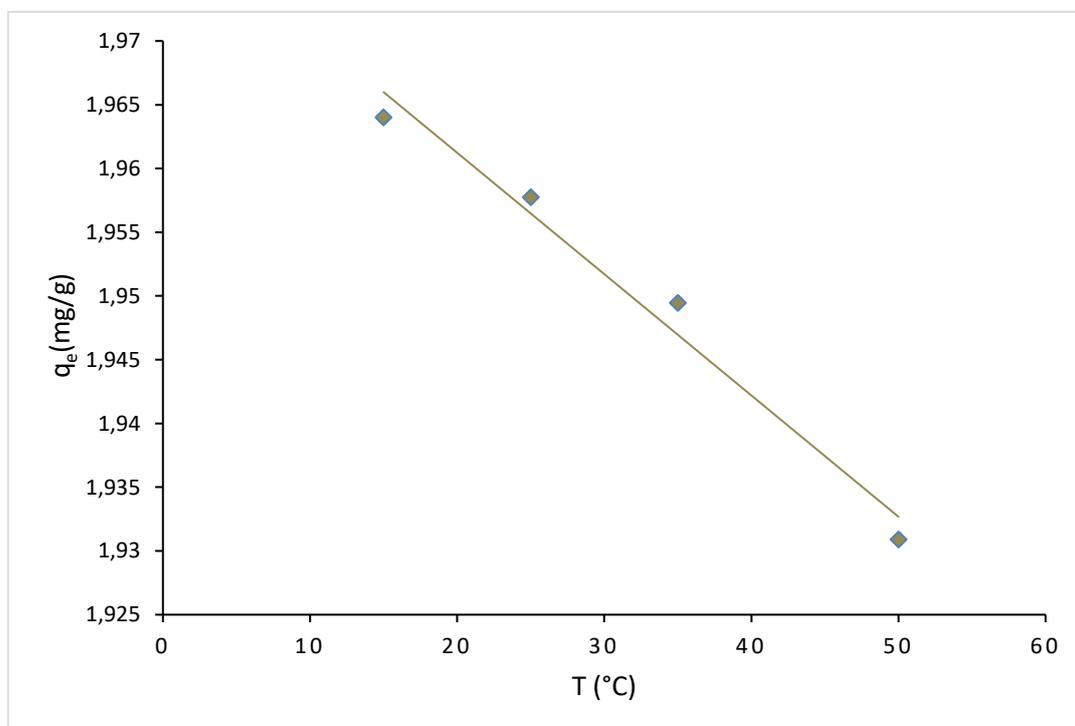


Figure V-13 : Evolution de la quantité adsorbée de la fuchsine à l'équilibre en fonction de la température.

L'étude de l'effet de la température sur la capacité d'adsorption de la Fuchsine par la biomasse « Pleurotus mutilus » calcinée a permis de conclure que la capacité d'adsorption de la biomasse diminue lorsque la température augmente.

La représentation graphique de $\ln(q_e/C_e)$ en fonction de $1/T$ est illustrée par la figure suivante :

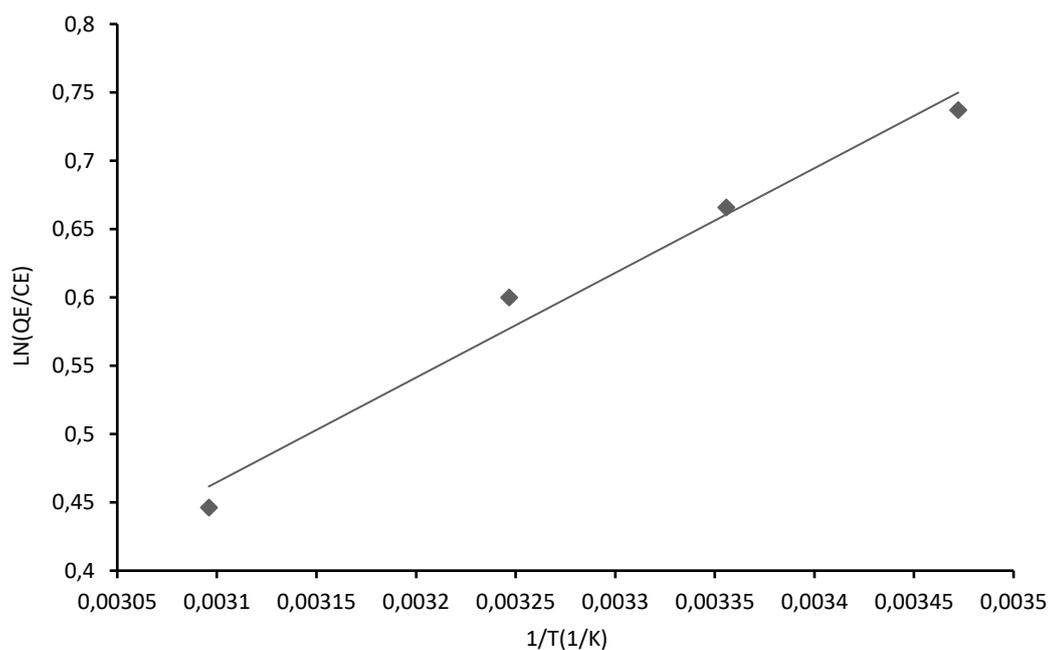


Figure V-14 La représentation graphique de $\ln(q_e/C_e)$ en fonction de $1/T$

Le calcul de ΔG° s'est fait à partir de la relation de Gibbs (V.7).

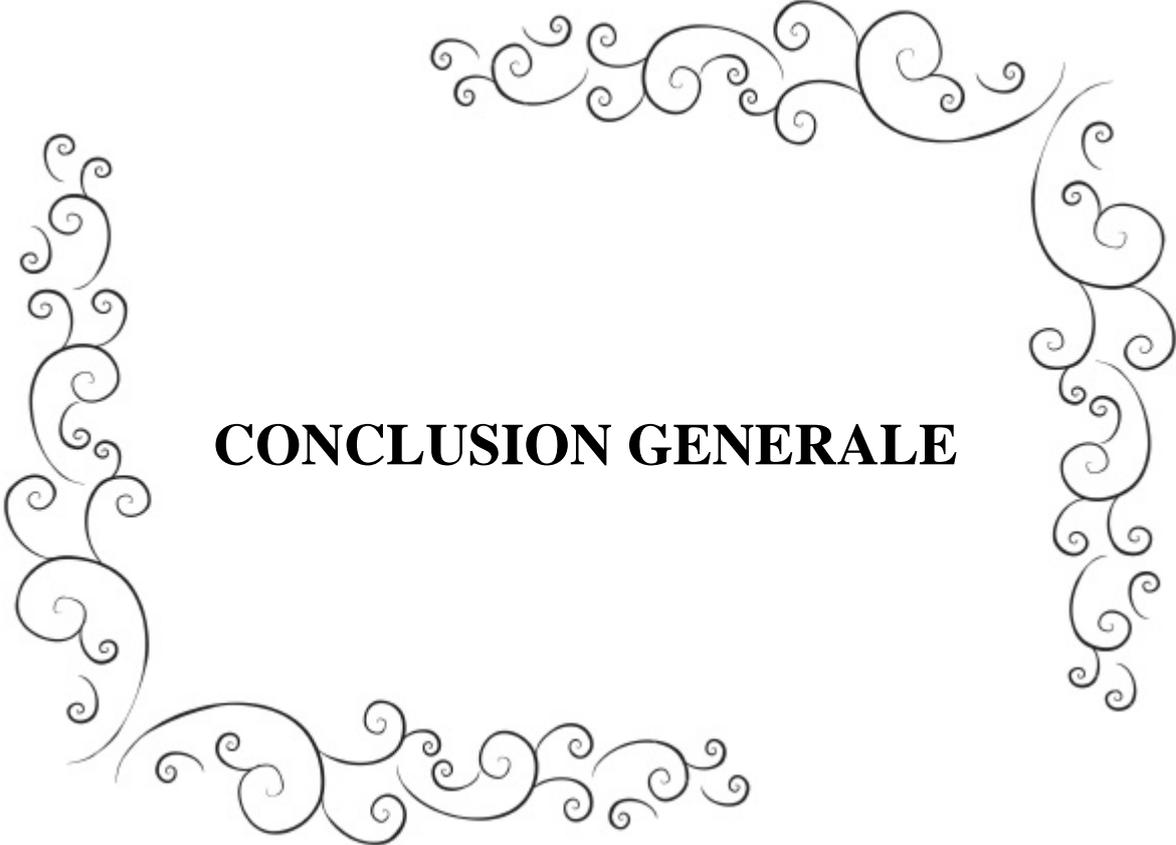
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{V.7})$$

Le tableau V-4 regroupe les valeurs des grandeurs thermodynamiques trouvées

Tableau V-4 les valeurs des grandeurs thermodynamiques trouvées

T(K)	283	293	303	323
$\Delta S^\circ(\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	-14.328102			
$\Delta H^\circ(\text{J.mol}^{-1})$	-5950.0431			
$\Delta G^\circ(\text{J.mol}^{-1})$	-1897.4831	-1694.59681	-1551.31579	-1264.75375

Les valeurs négatives obtenues de l'enthalpie (ΔH_0) indiquent que le système étudié est exothermique, cela indique probablement que le processus d'adsorption est de nature physique. Les valeurs négatives de ΔG° montrent que le processus d'adsorption est possible et spontané. En outre, la valeur de l'entropie est négative ce qui signifie que les molécules de colorant à l'interface solide-liquide sont plus organisées que celles dans la phase liquide.

A decorative border composed of intricate, symmetrical scrollwork and floral motifs, framing the central text. The border is composed of four distinct sections: a top section, a bottom section, a left section, and a right section, each featuring elegant, swirling lines and small circular accents.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'industrie des colorants consomme de très grandes quantités d'eau. Les eaux chargés en colorants une fois rejetées provoquent des altérations du milieu aquatique à cause de leurs charges en colorants stables, très toxiques et faiblement biodégradables. Par ailleurs, les biomasses sont très répandues et très connues par leur pouvoir adsorbant. Notre étude qui rentre dans le cadre de la dépollution des eaux a eu pour objectif d'étudier la réactivité et l'efficacité d'une biomasse « *Pleurotus mutilus* » calcinée à 300 °C pendant 30 min dans le processus d'adsorption d'un colorant cationique (la Fuchsine).

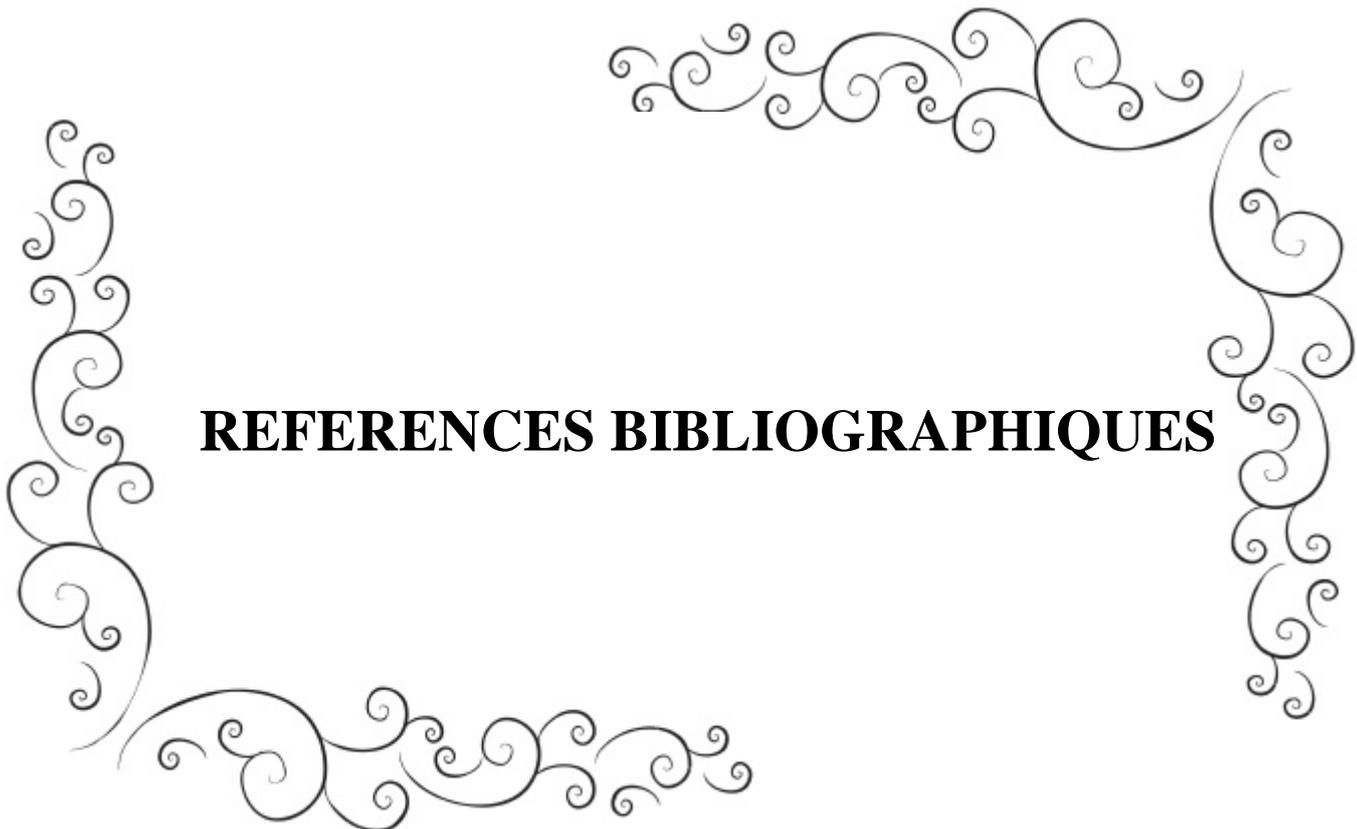
L'élimination de ce colorant en mode batch s'est faite sur la base de l'étude de l'influence de plusieurs facteurs (concentration d'adsorbant, pH, temp de contact, cinétique, concentration d'adsorbat et la température) sur la capacité d'adsorption de la biomasse calcinée.

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

- Le pH du point de charge nulle pH_{zpc} de la biomasse avoisine la valeur de 6.7.
- Le pH relative a la capacité d'adsorption maximale de colorant « Fuchsine » est d'ordre de 7.
- La concentration optimale de biosorbants pour l'adsorption de colorant « Fuchsine » est d'ordre de 1g/L.
- Le temps d'équilibre est de l'ordre de $t = 15$ min ; avec une capacité d'adsorption de colorant à l'équilibre ($q_e=16.7$ mg/g) ;
- Le modèle de pseudo-premier ordre est le modèle le plus adapté pour représenter le phénomène d'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse « *Pleurotus mutilus* » calcinée.
- L'isotherme d'adsorption est de type L selon la classification Gill, suit le modèle de **LANGMUIR** represent aux mieux les resultats experimentaux.
- L'étude de l'effet de la température sur la capacité d'adsorption de la Fuchsine par la biomasse « *Pleurotus mutilus* » calcinée a permis de conclure que la capacité d'adsorption de la biomasse diminue lorsque la température augmente. L'estimation des grandeurs thermodynamiques à savoir ΔH et ΔG montre que

l'adsorption est exothermique et possible à température ambiante. Les valeurs de $|\Delta H_0|$ montre que le processus d'adsorption est la physisorption.

Les résultats obtenus grâce à cette étude confirment que la biomasse « *Pleurotus mutilus* » calcinée est un biosorbant efficace et peu coûteux pour l'élimination du Fuchsine des solutions aqueuses.

A decorative border composed of elegant, symmetrical scrollwork and flourishes, framing the central text. The design is centered and extends to the edges of the page.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] VIEL, Claude "Colorants naturels et teintures du XVIIe siècle à la naissance des colorants de synthèse," pp. 327–348.
- [2] BEN MANSOUR, Hadi. BOUGHZALA, Oualid. DRIDI, Dorra. BARILLIER, Daniel. CHEKIR-GHEDIRA, Leila et MOSRATI, Ridha "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*, vol. 24, no. 3, p. 209, 2012.
- [3] ABBAS, Mohamed "Valorisation du noyau d'abricot dans la dépollution des eaux." Boumerdes, Université Mhamed Bougara, p. 165., 2015.
- [4] "Code de solidité de teinture et impression. 4ème édition AFNOR," *Recl. des normes françaises Text.*, 1985.
- [5] LEDERER, Andrew "Encyclopédie de l'hygiène alimentaire.," *IV Ed. Nauwelaerts*, 1986.
- [6] OUBAGHA. Noura., "Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique.," *Univ. Mouloud MAMMERI Tizi Ouzou.*, 2011.
- [7] SIMON, George. "Guide des techniques de l'ennoblissement textile.," *Chapitre 11; édition Ind. Text.*, 1982.
- [8] GRIFFITHS, David "Developments in the light absorption properties of dyes—color and photochemical reaction.," *Dev. Chem. Technol. Org. Dye. Soc. Chem. Ind. Oxford*, pp. 1-30., 1984.
- [9] GAUJOUS, Didier. "La pollution des milieux aquatiques," *aide-mémoire. Ed. Lavoisier.*, 1993.
- [10] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), "Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes.," 2000.
- [11] BAUER, Jack. POURRAIT, Jacques. ALSACE, Kalt. "Photobiol. A: chem.," pp. 87–92, 2010.
- [12] MEINCK, Franziska "Les eaux usées industrielles.," *Masson éd. Paris*, 1977.
- [13] CECILE, Valette. CAPON, Mady. COURILLEU, Courilleau "Chimie des couleurs et des odeurs.," *Nantes, Cult. et technique.*, 1999.
- [14] VIETH, Michael "Acta Endosc." pp. 125–130, 2001.
- [15] MONCADA, Salvador. PALMER, Ritchard "Pharmacol.," *Rev. 43*, pp. 109–142, 1991.
- [16] BRUICE, Paula "Chimie organique. Tome 2" éditions paris. (1970).
- [17] JABS, Corrine. DRUTZ, Harold "Gynecol." pp. 185 (6) .1368–1373, 2001.
- [18] ANCER, Yasmine and GOUGAM, Naziha "Etude de l'adsorption de colorants textiles par un adsorbant d'origine minérale.," *Ec. Natl. Polytech.*, 2016.

- [19] HEDYATULLAH, Mir. "Les colorants synthétiques.," *4ème Trimest. 1ère édition*, 1976.
- [20] BELEGALD, Jhon "Les colorants industriels, Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris.," *Ed. Tech.*, 1987.
- [21] WINNACKER, Karl et KÜCHLER, Leopold "Traité de Chimie appliquée," *Tome 7 Chim. Org. 3ème partie, Paris 5e Ed. Eyrolles*, pp. 165–166, 1968.
- [22] DUMITRIU, Dani. BALLY, A. BALLIF, C. SCHMID, P. E. SANJINES, R et LEVY, F "V.I. Parvulescu," *Appl. Catal. B Environ.*, pp. 25–83, 2000.
- [23] BEREKET, Gozen. AROGUZ, Ayse Zehra. OZEL, Mustafa Zafer "Interf. Sci.," pp. 338–343, 1997.
- [24] COSTA, Cesar et RODRIGUES, Alirio "Adsorption at the gaz-solid and liquid-solid interface.," *Ed., Elseiver Sci. Publicher Compa. Amestrdam.*, 1982.
- [25] MOLLAH, Abdul H et ROBINSON, Campball W "Water Res." pp. 2901–2906, 1996.
- [26] SINGH, Ajay K. SINGH, Davinder P. PANADAY, Vimal Chandra. SINGH, Jay Shanker, "Technol. Biotechnol." pp. 39–45, 1988.
- [27] YANG, Gui-Peng. ZHAO, Yu-Hui. LU, Xiao-Lan "Colloid. Surf." pp. 179–186, 2005.
- [28] GHAEMI, Arezoo et TAVAKKOLI, Haman. kinetic and isotherm studies. *International Journal of Scientific Research in Knowledge*, 2013, vol. 1, no 11, p. 484.
- [29] BOUZAIDA, I. FERRONATO, C. CHOVELON, J. M. RAMMAH, M. E. HERMANN, J. M. et PHOTOCHEM, J. "Photobiol. A: Chem." pp. 23–30, 2004.
- [30] CHUN, Hu. YIZHONG, Wang et HONGXIAO, Tang "Chemosphere 41." pp. 1205–1209, 2000.
- [31] HU, Chun. TANG, Yuchao. YU, Jimmy C "Appl. Catal. B-Environ." pp. 131–140, 2003.
- [32] BANDARA, Jayasundera. MIELCZARSKI, A et J. KIWI, J.A "Langmuir 15." pp. 7670–7679, 1999.
- [33] YOSHIDA, Hiroyuki. OKAMOTO, Akihide et KATAOKA, Takeshi "Chem. Eng. Sci." pp. 2267–2272, 1993.
- [34] DEYL, Zdenek "Dyes and pigments," *Journal of Chromatography Library*, vol. 18, no. PB. pp. 419–435, 1983, doi: 10.1016/S0301-4770(08)61332-9.
- [35] HSEU, Zeng-yei. CHEN, Zhe. TSAI, Chao-wei. TSUI, Cheng. "Water Air Soil Pollut," vol. 14. pp. 189–205, 2002.
- [36] MALATO, Sixto. BLANCO, Julián. CACERES, Pilar. FERNANDEZ, Alba. et al. "Catal. Today," pp. 209–220, 2002.
- [37] BLANCO, Julián. *et al.*, "Sol. Energy." p. 317, 2000.

- [38] STAFFORD, Ulick. GRAY, Kimberly. KAMAT, Prashnat. "Chem. Phys. Lett." 1993.
- [39] YU, Jimmy C., HO, Wingkei, LIN, Jun, et al. "Environ. Sci. Technol." p. 2296, 2003.
- [40] LICHTIN, Norman N., AVUDAITHAI, Muthusami, BERMAN, Elliot, et al. "Res. Chem. Intern." p. 755, 1994.
- [41] GOSWANI, Yogi. TRIVEDI, Mohan. et al. "Energy Eng." 1997.
- [42] MAILLARD, Catherine, GUILLARD, Chantal, PICHAT, Pierre, et al., "Serie Ponencias, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (Ciemat). Ed (madrid)." pp. 59–66, 2002.
- [43] MAILLARD, Catherine, GUILLARD, Chantal, PICHAT, Pierre, et al., "Appl. Catal. B: Environ.," pp. 319–332, 2003.
- [44] GERECKE, Andreas C., CANONICA, Silvio, MÜLLER, Stephan R., et al. "Environ. Sci. Technol.," 2001.
- [45] HERRMANN, Jean-Marie and GUILLARD, Chantal "Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used waters. C.R. Acad. Sci. Paris, série IIC, Chimie/Chemistry 3." pp. 417–422, 2000.
- [46] NAIDJA, Lamri. Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. 2010.
- [47] G. E.Z., "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques.," *Thèse Dr. Chim. l'Université Marne-la-Vallée*, p. 232, 2004.
- [48] WILEY, John. Sons. "Encyclopédie Encarta." 2005.
- [49] AL MAYYAH, Ahmed. Important approaches to enhance reverse osmosis (RO) thin film composite (TFC) membranes performance. *Membranes*, 2018, vol. 8, no 3, p. 68.
- [50] CALABRO, Vincenza., PANTANO, Giuseppe et al. Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis. *Desalination*, 1990, vol. 78, no 2, p. 257-277.
- [51] VAN DER BRUGGEN, Bart, LEJON, Liesbeth, et VANDECASTEELE, Carlo. Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environmental science & technology*, 2003, vol. 37, no 17, p. 3733-3738.
- [52] PAPIĆ, Sanja, KOPRIVANAC, Natalija. "Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant," *J. Color. Technol.*, vol. 116, pp. 352–358, 2000.
- [53] GALINDO, Carlos. "Dégradation de colorants par la méthode d'oxydation avancée UV/H₂O₂." *Thèse Dr. Mécanique des fluides Univ. Mulhouse Energétique Procédés*, 1998.
- [54] KÖLLE, Ernst-Ulrich.. "Aide-mémoire Génie chimique. DUNOD 2010."

- [55] CALVET, Raoul. LE SOL PROPRIÉTÉS ET FONCTIONS, Tome. 1-Constitution et Structure phénomènes aux interfaces. Edition France Agricole, 2003.
- [56] KHAN, Shakeeb. U. Fundamental aspects of pollution control and environmental science 5 (1980).
- [57] BAGANE, Mohamed et GUIZA, Sami. Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption. In : *Annales de Chimie Science des Matériaux*. No longer published by Elsevier, 2000. p. 615-625.
- [58] SUFFET, Irwin H., et al. Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase. 1980.
- [59] KOLLER, Emilian. Aide-mémoire de génie chimique-4e éd. Dunod, 2013
- [60] ADAMSON, Arthur W. Physical adsorption of vapors—three personae. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, vol. 118, no 3, p. 193-201.
- [61] GARSON Araya., BELTRAN, J. F. ALVAREZ F. J. et MASA, “Activated carbon adsorption of some phenolic compounds. *Adsorption*, 9, 107–115.2003.,” vol. L, 2002.
- [62] BURGOT, Jean-Louis. Chimie analytique et équilibres ioniques. Lavoisier, 2011.
- [63] BOUGDAH, Nabil. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. 2007.
- [64] MASSCHELEIN, Willy J. Processus unitaires du traitement de l'eau potable. Cebedoc, 1996.
- [65] SILVA, Joaquim Pedro, SOUSA, Sónia, RODRIGUES, José, et al. Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains. *Separation and Purification Technology*, 2004, vol. 40, no 3, p. 309-315.
- [66] CHEKAKRI Taous, “Valorisation d'une biomasse mycélienne prétraitée dans le traitement par biosorption des eaux chargées en Cobalt et /ou en Chrome, Université des Science et de la Technologie Houari Boumediene 2004.”
- [67] WORCH, Eckhard. Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling. Walter de Gruyter, 2012.
- [68] HO, Yuh-Shan . et MCKAY, Gordon. The sorption of lead (II) ions on peat. *Water research*, 1999, vol. 33, no 2, p. 578-584.
- [69] CHITOUR, Chems Eddine. Physico-chimie des surfaces: L'adsorption gaz-solide et liquide-solide. Office des publications universitaires, 2004.
- [70] SAUDI. Samiha et HAMOUMA. Ouezna, “Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifié.”
- [71] ABERKANE Dalal, “Etude comparative de la biosorption des ions Ni²⁺ sur deux types de biomasses mortes, la *Pleurotus mutilus* et la *Streptomyces rimosus*. Ecole nationale polytechnique.2016.”
- [72] DĄBROWSKI, Andrzej., PODKOŚCIELNY, Przemysław., HUBICKI, Zbigniew., et al. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review.

- Chemosphere, 2005, vol. 58, no 8, p. 1049-1070.
- [73] 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.,” 2006.
- [74] BOUZIANE, Nouzha. Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. 2007.
- [75] OUDJER. Ahlem and KESRI. Hichem., “Epuraton et traitement des eaux industrielles polluées : Du biopolymère pour adsorber les colorants textiles.”
- [76] AZARA. Abir and RABIA. Kamel, “Adsorption de l’oxytetracycline sur bentonites modifiées. Ecole nationale polytechnique. 2016.”
- [77] LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical society, 1918, vol. 40, no 9, p. 1361-1403.
- [78] BRAZ,Joap M. “Chem. Eng. vol.26 no.2 São Paulo Apr.2009.”
- [79] FREUNDLICH, Herbert, M. et al. Over the adsorption in solution. J. Phys. Chem, 1906, vol. 57, no 385471, p. 1100-1107.
- [80] HAMDAOUI,Oualid “Materials. B135 (2006) 264–273.”
- [81] MICHAELS, Alan S. Simplified method of interpreting kinetic data in fixed-bed ion exchange. Industrial & Engineering Chemistry, 1952, vol. 44, no 8, p. 1922-1930.
- [82] BENJELOUL. Meryem et TADJINE. Soumaya, “Adsorption de colorant de l’industrie textile sur les écorces d’oranges.Ecole nationale polytechnique.”
- [83] AKSU, Zümriye et GÖNEN, Ferda. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. Process biochemistry, 2004, vol. 39, no 5, p. 599-613.
- [84] ANDRES, Yves, TEXIER, Anne-Claire, et LE CLOIREC, Pierre. Rare earth elements removal by microbial biosorption: a review. Environmental technology, 2003, vol. 24, no 11, p. 1367-1375.
- [85] VOLESKY, Bohumil. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. Hydrometallurgy, 2001, vol. 59, no 2-3, p. 203-216.
- [86] AHALYA, Naidu et KANAMADI, Ravishankar,D. Biosorption of heavy metals. Res. J. Chem. Environ, 2003, vol. 7, no 4, p. 71-79.
- [87] SABAOU, Nasserdine. Contribution à l’étude des actinomycètes des sols des palmeraies algériennes: systématique et écologie. 1988. Thèse de doctorat. Thèse Doctorat d’Etat ès-sciences, USTHB, Alger.
- [88] ZOUAGHI,Atef. “Optimisation de la production de l’oxytetracycline par sterptomyces rimosus. Projet de fin d’étude : Tunisie, Université 7 Novembre de Carthage : 2007.”
- [89] EVISON, Lillian. M., HANCOCK, Ian Ch., et al. Removal and recovery of cadmium from dilute aqueous streams by biosorption, elution and electrolysis. Mededelingen-Faculteit Landbouwkundige en Toegepaste Biologische

Wetenschappen Universiteit Gent (Belgium), 1995.

- [90] U. de WISCONSIN., “The Differences in Gram Positive and Gram Negative Cell Walls. [en ligne]. [consulte le 24 mai 2020]. Disponible sur <http://www.arches.uga.edu/~emilyd/theory.html>.”
- [91] LECLERC, Henri. “Microbiologie générale. 1983, vol. 71, p. 345.”
- [92] U. de WISCONSIN., “le revêtement cellulaire des cellules procaryotes. [en ligne]. [consulte le 15 mai 2020]. Disponible sur <http://www.bact.wisc.edu/MicrotextBook/BactérialeStructure/CellWall.html>.” .
- [93] “Biologiemarine, site internet: [consulte le 15 mai 2020]. Disponible sur <http://www.biologiemarine.fr>.”
- [94] “Document SAIDAL Média, 2000.,” [Online]. Available: http://bibli.ec-lyon.fr/exl-doc/TH_T1875_ngetin.pdf.

ANNEXE

ERRSQ Somme de l'erreur carrée :

$$\sum_{i=1}^n (q_{Exp} - q_{Cal})_i^2$$

HYBRID Dérivée de la fonction d'erreur fractionnaire hybride :

$$\frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{Exp} - q_{Cal})^2}{q_{Exp}} \right]_i$$

MPSD Dérivée de l'écart-type de Marquardt en pourcentage

$$100 \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{Exp} - q_{Cal}}{q_{Exp}} \right)_i^2}$$

ARE Erreur relative moyenne

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

EABS La somme des erreurs absolues

$$\sum_{i=1}^n |q_{Exp} - q_{Cal}|_i$$

RMSE Erreur quadratique moyenne résiduelle

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