

République Algérienne Démocratique Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique  
Université Abderrahmane Mira de Bejaia  
Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés



## Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention du diplôme de

**Master**

**Option : Génie de l'Environnement**

Présenté par : M<sup>elle</sup> AIT MOUSSA Laldja

M<sup>elle</sup> SLIMANI Amel

## Thème

Elimination des effluents chargés en  
colorants par adsorption sur biomasse

Soutenu le 01 – 07 – 2013 devant le jury suivant :

- Présidente : M<sup>me</sup> BELKACEMI Hayet
- Examinatrice : M<sup>me</sup> AHNIA Fatma
- Examinatrice : M<sup>me</sup> ALIOUANE Nabila
- Encadreur : M<sup>r</sup> BEHLOUL Mourad

**2012-2013**

# Remerciements

---

Nous remercions dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage, la patience et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

On tient à remercier dans un premier temps notre promoteur M<sup>r</sup> **M.BEHLOUL**, de nous avoir encadrés.

On tient à exprimer tout particulièrement nos remerciements à M<sup>me</sup> **O.SENHADJI**, pour la confiance qu'elle nous a témoignée en nous accueillant au sein de son laboratoire.

Nos vifs remerciements à M<sup>me</sup> **H.BELKACEMI**, pour l'honneur qu'elle nous a fait en président le jury de notre soutenance de mémoire.

On tient également à remercier M<sup>me</sup> **F.AHNIA** et M<sup>me</sup> **N.ALIOUANE** qui ont pris la peine d'examiner ce travail.

Nos remerciements s'adressent également aux personnes qui ont apporté leurs concours pour la réalisation de ce mémoire. Nous pensons en particulier à **WAHIBA** qui nous a réalisé les spectres de l'infrarouge et les analyses par UV-Visible et M<sup>r</sup> **BENIDIRI** pour les spectres de DRX.

On tient également à remercier *SAKINA, KAHINA, RYMA, SADOU, HENIFA, DALILA* de nous encourager et soutenu durant toutes les périodes de stress.

On remercie également *FOUDIL* pour son aide précieux qui nous a apporté au cours de ce travail.

Enfin, on tient à remercier profondément toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à l'achèvement de ce travail.

# Dédicaces Amel

---

A mes parents qui m'ont encouragé durant ma carrière

A mes deux frères SOFIANE et BRAHIM

A mes grands parents

A toi FOUJIL

A tous mes amis

Et à ma promotion GE 2013

Amel

# Dédicaces Laldja

---

A la mémoire de mon grand frère Abdelhamid qui reste à jamais gravés dans nos mémoires. Repose en paix grand frère.

A mes très chers parents qui n'ont jamais cessé de m'aider, de m'encourager durant tout mon parcours scolaire. Que Dieu me les garde longtemps.

A mes frères ;

A mes sœurs ;

A mes neveux et mes nièces (Lounis, Didin, Nawal, Lyticia, Meriem et Assia) ;

A toute ma famille sans exception ;

A tous mes amis et à ma promotion GE 2013.

Adja

# Table des matières

---

<b>Remerciements</b>	<b>i</b>
<b>Dédicaces</b>	<b>ii</b>
<b>Table des matières</b>	<b>iv</b>
<b>Liste des Figures</b>	<b>ix</b>
<b>Liste des Tableaux</b>	<b>xii</b>
<b>Nomenclature</b>	<b>xiii</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

<b>I.1 Historique des colorants .....</b>	<b>4</b>
<b>I.2 Généralités sur les colorants.....</b>	<b>4</b>
<b>I.2.1 Utilisation et application des colorants .....</b>	<b>5</b>
<b>I.2.2 Classification des colorants.....</b>	<b>5</b>
<b>I.2.3 Les colorants et leurs impacts environnementaux.....</b>	<b>7</b>
<b>I.2.3.1 Bio- Accumulation.....</b>	<b>7</b>
<b>I.2.3.2 Toxicité des colorants.....</b>	<b>7</b>
<b>I.3 Procédés de traitement des effluents chargés en colorants.....</b>	<b>8</b>
<b>I.3.1 Traitements physiques.....</b>	<b>8</b>
<b>I.3.1.1 Adsorption .....</b>	<b>8</b>
<b>I.3.1.2 Techniques membranaires .....</b>	<b>9</b>
<b>I.3.1.3 Extraction liquide-liquide .....</b>	<b>9</b>
<b>I.3.2 Méthodes physico-chimiques .....</b>	<b>9</b>
<b>I.3.2.1 Coagulation-floculation .....</b>	<b>9</b>

<b>I.3.3</b>	<b>Méthodes chimiques .....</b>	<b>10</b>
<b>I.3.4</b>	<b>Méthodes biologiques .....</b>	<b>11</b>
<b>I.3.5</b>	<b>Comparatifs des procédés .....</b>	<b>11</b>
<b>I.4</b>	<b>Généralité sur l'adsorption .....</b>	<b>12</b>
<b>I.4.1</b>	<b>Définition.....</b>	<b>12</b>
<b>I.4.2</b>	<b>L'adsorption physique (physisorption).....</b>	<b>14</b>
<b>I.4.3</b>	<b>Adsorption chimique (chimisorption).....</b>	<b>14</b>
<b>I.4.4</b>	<b>Les facteurs influant sur l'adsorption.....</b>	<b>15</b>
<b>I.4.5</b>	<b>Isothermes d'adsorption .....</b>	<b>15</b>
<b>I.4.5.1</b>	<b>Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide .....</b>	<b>16</b>
<b>I.4.5.1.1</b>	<b>L'isotherme convexe de type S.....</b>	<b>16</b>
<b>I.4.5.1.2</b>	<b>L'isotherme concave de type L.....</b>	<b>17</b>
<b>I.4.5.1.3</b>	<b>Isotherme de type H .....</b>	<b>17</b>
<b>I.4.5.1.4</b>	<b>L'isotherme linéaire de type C .....</b>	<b>17</b>
<b>I.4.5.2</b>	<b>Modélisation des isothermes d'adsorption .....</b>	<b>18</b>
<b>I.4.5.2.1</b>	<b>Le modèle de Langmuir .....</b>	<b>18</b>
<b>I.4.5.2.2</b>	<b>Le modèle de Freundlich .....</b>	<b>20</b>
<b>I.4.6</b>	<b>Cinétique d'adsorption.....</b>	<b>21</b>
<b>I.4.6.1</b>	<b>Cinétique du premier ordre .....</b>	<b>22</b>
<b>I.4.6.2</b>	<b>Cinétique du second ordre.....</b>	<b>22</b>
<b>I.4.6.3</b>	<b>Modèle de diffusion intra particulaire .....</b>	<b>23</b>
<b>I.4.7</b>	<b>Les biosorbants .....</b>	<b>23</b>
<b>I.4.8.1</b>	<b>Définition et origines des biosorbants .....</b>	<b>23</b>
<b>I.4.8.2</b>	<b>Propriétés des biosorbants en solution aqueuse.....</b>	<b>24</b>
<b>I.4.8.3.1</b>	<b>Fraction soluble .....</b>	<b>24</b>
<b>I.4.8.3.2</b>	<b>Gonflement.....</b>	<b>24</b>
<b>I.4.8.3.3</b>	<b>Capacité de rétention d'eau (CRE).....</b>	<b>24</b>
<b>I.5</b>	<b>Aperçu de travaux de littératures relatif à l'élimination des colorants synthétiques .....</b>	<b>25</b>

## Chapitre II : Mise en œuvre expérimentale et méthodes de caractérisations et d'analyses

<b>II.1</b>	<b>Matériels.....</b>	<b>28</b>
<b>II.2.1</b>	<b>Matériel biologique .....</b>	<b>28</b>
<b>II.2.2</b>	<b>Matériels non biologiques.....</b>	<b>28</b>
<b>II.1.2.1</b>	<b>Solution et produits utilisés .....</b>	<b>28</b>
<b>II.1.2.2</b>	<b>Petit matériel.....</b>	<b>29</b>
<b>II.1.2.3</b>	<b>Appareillage.....</b>	<b>29</b>
<b>II.2</b>	<b>Méthodes de Préparation des biosorbants .....</b>	<b>30</b>
<b>II.2.1</b>	<b>Prétraitement physique .....</b>	<b>30</b>
<b>II.2.2</b>	<b>Prétraitement Chimique.....</b>	<b>30</b>
<b>II.3</b>	<b>Caractéristiques structurales .....</b>	<b>30</b>
<b>II.3.1</b>	<b>Spectroscopie infrarouge.....</b>	<b>30</b>
<b>II.3.2</b>	<b>Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....</b>	<b>31</b>
<b>II.3.3</b>	<b>Diffraction des rayons X (D.R.X) .....</b>	<b>31</b>
<b>II.4</b>	<b>Caractéristiques physico-chimiques du biosorbant .....</b>	<b>31</b>
<b>II.4.1</b>	<b>pH du biosorbant .....</b>	<b>32</b>
<b>II.4.2</b>	<b>L'humidité .....</b>	<b>32</b>
<b>II.4.3</b>	<b>La densité réelle.....</b>	<b>32</b>
<b>II.4.4</b>	<b>La densité apparente.....</b>	<b>33</b>
<b>II.4.5</b>	<b>La porosité totale.....</b>	<b>34</b>
<b>II.4.6</b>	<b>Volume poreux total .....</b>	<b>34</b>
<b>II.5</b>	<b>Détermination de la matière organique et de la matière minérale .....</b>	<b>34</b>
<b>II.6</b>	<b>Adsorption du colorant (Rhodamine B).....</b>	<b>35</b>
<b>II.6.1</b>	<b>Dispositif expérimental .....</b>	<b>35</b>
<b>II.6.2</b>	<b>Préparation des solutions .....</b>	<b>35</b>
<b>II.6.3</b>	<b>Protocole Expérimentale .....</b>	<b>36</b>

II.6.4	Spectrophotométrie UV-visible.....	36
II.6.5	Calcul des quantités adsorbées (qt) .....	36
<b>Chapitre III : Résultats et discussions</b>		
III.1	Prétraitement des biosorbants .....	39
III.1.1	Prétraitement physique.....	39
III.1.2	Prétraitement chimique.....	39
III.2	Caractérisation .....	40
III.2.1	Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF).....	40
III.2.2	Analyse structural par DRX.....	42
III.2.3	Analyse morphologique par microscopie électronique a balayage.....	43
III.2.4	Caractérisation physico-chimiques des biosorbant.....	43
III.2.5	Détermination de la matière minérale et organique.....	44
III.3	Essais de biosorption .....	44
III.3.1	Influence de la quantité de biosorbant.....	44
III.3.2	Influence de la température.....	47
III.3.3	Influence du pH.....	49
III.3.4	Influence de la concentration initiale.....	52
III.4	Etude de la cinétique d'adsorption .....	55
III.4.1	Cinétique de premier ordre .....	55
III.4.2	Cinétique de second ordre .....	56
III.4.3	Modèle de diffusion intra-particulaire de Weber et Morris.....	58
III.5	Modélisation des essais de biosorption .....	60
III.5.1	Etude des équilibres d'adsorption.....	60
III.5.1.1	Isotherme d'adsorption.....	60
III.5.1.2	Modélisation des isothermes d'adsorption .....	61

<b>III.5.1.2.1 Le modèle de Langmuir .....</b>	<b>61</b>
<b>III.5.1.2.2 Le modèle de Freundlich .....</b>	<b>63</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>67</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>xv</b>
<b>Annexe</b>	<b>xvii</b>

# Liste des Figures

<b>Figure I.1</b> : Représentation des forces intermoléculaires.....	<b>13</b>
<b>Figure I.2</b> : Différentes étapes de transfert de matière dans un solide poreux.....	<b>13</b>
<b>Figure I.3</b> : Classification des isothermes par Giles et al.....	<b>16</b>
<b>Figure I.4</b> : Représentation schématique du recouvrement mono moléculaire de la surface d'un solide.....	<b>18</b>
<b>Figure II.1</b> : La drêche.....	<b>28</b>
<b>Figure II.2</b> : photographie de l'appareil utilisé pour identifier les groupements chimiques...	<b>31</b>
<b>Figure II.3</b> : Photographie du jar test utilisé.....	<b>35</b>
<b>Figure II.4</b> : Photographie de l'agitateur utilisé.....	<b>35</b>
<b>Figure III.1</b> : Spectre infrarouge de la drêche non traitée utilisé.....	<b>40</b>
<b>Figure III.2</b> : Spectre infrarouge de la drêche traitée utilisée.....	<b>41</b>
<b>Figure III.3</b> : Spectre DRX de la biomasse avant le traitement chimique par NaOH.....	<b>42</b>
<b>Figure III.4</b> : Comparaison des spectres DRX de la biomasse, avant et après le traitement chimique par NaOH.....	<b>42</b>
<b>Figure III.5</b> : Micrographie de la drêche non traitée obtenue par MEB.....	<b>43</b>
<b>Figure III.6</b> : Histogramme présentant la matière organique et minérale pour les deux biomasses.....	<b>44</b>
<b>Figure III.7</b> : Influence de la quantité de biosorbant (DNT) sur la cinétique de la biosorption de rhodamine B en fonction du temps du contact ; agitation 120tr/min ; pH est celui de l'eau distillé 5 ; volume réactionnel 500ml ; température 23 °C.....	<b>45</b>
<b>Figure III.8</b> : Influence de la quantité de biosorbant (DNT) sur la quantité de rhodamine B adsorbée en fonction du temps du contact ; agitation 120 tr/min ; pH est celui de l'eau distillé 5 ; volume réactionnel 500ml ; température 23 °C.....	<b>45</b>
<b>Figure III.9</b> : Influence de la quantité de biosorbant (DT) sur la cinétique de la biosorption de rhodamine B en fonction du temps du contact ; agitation 120 tr/min ; pH est celui de l'eau distillé 5 ; volume réactionnel 500 ml ; température 23 °C.....	<b>46</b>
<b>Figure III.10</b> : Influence de la quantité de biosorbant (DT) sur la quantité de rhodamine B adsorbée en fonction du temps du contact ; agitation 120 tr/min ; pH est celui de l'eau distillé 5 ; volume réactionnel 500 ml ; température 23 °C.....	<b>46</b>

- Figure III.11** : Influence de température de la solution sur la cinétique d'adsorption de rhodamine B par le biosorbant (DNT) en fonction du temps de contact, Concentration initiale 20 mg/l ; Volume réactionnel 500 ml ; Vitesse d'agitation 200 tr/min ; pH initial 5 ; Quantité du biosorbant 1 g. .... 47
- Figure III.12** : Influence de température de la solution sur la capacité d'adsorption de rhodamine B par le biosorbant (DNT) en fonction du temps de contact, Concentration initiale 20 mg/l ; Volume réactionnel 500 ml ; Vitesse d'agitation 200 tr/min ; pH initial 5 ; Quantité du biosorbant 1 g. .... 48
- Figure III.13** : Influence de température de la solution sur la capacité d'adsorption de rhodamine B par le biosorbant (DT) en fonction du temps de contact, Concentration initiale 20 mg/l ; Volume réactionnel 500 ml ; Vitesse d'agitation 200 tr/min ; pH initial 5 ; Quantité du biosorbant 1 g. .... 48
- Figure III.14** : Influence de température de la solution sur la capacité d'adsorption de rhodamine B par le biosorbant (DT) en fonction du temps de contact, Concentration initiale : 20 mg/l ; Volume réactionnel 500 ml ; Vitesse d'agitation 200 tr/min ; pH initial 5 ; Quantité du biosorbant 1 g. .... 49
- Figure III.15** : Influence de pH de la solution sur la cinétique d'adsorption de rhodamine B par le biosorbant (DNT) en fonction du temps de contact, Concentration initiale 20 mg/l ; Volume réactionnel 500 ml ; Vitesse d'agitation 200 tr/min ; Température 35 °C ; Quantité du biosorbant 1 g. .... 50
- Figure III.16** : Influence de pH de la solution sur la capacité d'adsorption de rhodamine B par le biosorbant (DNT) en fonction du temps de contact, Concentration initiale 20 mg/l ; Volume réactionnel 500 ml ; Vitesse d'agitation 200 tr/min Température 35 °C ; Quantité du biosorbant 1 g. .... 50
- Figure III.17** : Influence de pH de la solution sur la cinétique d'adsorption de rhodamine B par le biosorbant (DT) en fonction du temps de contact, Concentration initiale 20 mg/l ; Volume réactionnel 500 ml ; Vitesse d'agitation 200 tr/min ; Température 35°C ; Quantité du biosorbant 1 g. .... 51
- Figure III.18** : Influence de pH de la solution sur la capacité d'adsorption de rhodamine B par le biosorbant (DT) en fonction du temps de contact, Concentration initiale 20 mg/l ; Volume réactionnel 500 ml ; Vitesse d'agitation 200 tr/min ; Température 35 °C ; Quantité du biosorbant 1 g. .... 51
- Figure III.19** : Influence de la concentration initiale de la solution sur la cinétique d'adsorption de rhodamine B par le biosorbant (DNT) en fonction du temps de contact,

Volume réactionnel 500 ml ; Vitesse d'agitation 200 tr/min ; Température 35 °C ; Quantité du biosorbant 1 g ; pH 3.....	53
<b>Figure III.20</b> : Influence de la concentration initiale de la solution sur la capacité d'adsorption de rhodamine B par le biosorbant (DNT) en fonction du temps de contact, Volume réactionnel 500 ml ; Vitesse d'agitation 200 tr/min ; Température 35 °C ; Quantité du biosorbant 1 g ; pH 3.....	53
<b>Figure III.21</b> : Influence de la concentration initiale de la solution sur la cinétique d'adsorption de rhodamine B par le biosorbant (DT) en fonction du temps de contact, Volume réactionnel 500 ml ; Vitesse d'agitation 200 tr/min ; Température 35 °C ; Quantité du biosorbant 1g ; pH 3.....	54
<b>Figure III.22</b> : Influence de la concentration initiale de la solution sur la capacité d'adsorption de rhodamine B par le biosorbant (DT) en fonction du temps de contact, Volume réactionnel 500ml ; Vitesse d'agitation 200 tr/min ; Température 35 °C ; Quantité du biosorbant 1 g ; pH 3.....	54
<b>Figure III.23</b> : Cinétique d'adsorption de rhodamine B sur la drêche non traitée (T=35°C, pH=3, concentration allant de 5 à 20 mg/l), Modèle pseudo-premier ordre.....	55
<b>Figure III.24</b> : Cinétique d'adsorption de rhodamine B sur la drêche traité (T=35 °C, pH=3, concentration allant de 5 à 20 mg/l), Modèle pseudo-premier ordre.....	56
<b>Figure III.25</b> : Cinétique de l'adsorption de rhodamine B sur la drêche non traité (T =35°C, pH=3, concentration allant de 5 à 20 mg/l). Modèle pseudo-second ordre.....	57
<b>Figure III.26</b> : Cinétique de l'adsorption de rhodamine B sur la drêche traité (T =35 °C, pH=3, concentration allant de 5 à 20 mg/l). Modèle pseudo-second ordre.....	57
<b>Figure III.27</b> : Cinétique d'adsorption de rhodamine B sur la drêche non traité (T=35°C, pH=3, concentration allant de 5 à 20 mg/l).Modèle de la diffusion intra particulaire.....	58
<b>Figure III.28</b> : Cinétique d'adsorption de rhodamine B sur la drêche traité (T=35°C, pH=3, concentration allant de 5 à 20 mg/l). Modèle de la diffusion intra particulaire.....	59
<b>Figure III.29</b> : Evolution de la quantité de RB adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre (drêche traitée avec NaOH et non traitée, à pH=3, T=35 °C).....	60
<b>Figure III.30</b> : Modèle linéaire de Langmuir de RB (DNT, T=35 °C, pH=3).....	61
<b>Figure III.31</b> : Modèle linéaire de Langmuir de RB (DT, T=35 °C, pH=3).....	62
<b>Figure III.32</b> : Modèle linéaire de Freundlich de RB (DNT, T=35°C, pH=3).....	64
<b>Figure III.33</b> : Modèle linéaire de Freundlich de RB (DT, T=35°C, pH=3).....	64

# Liste des Tableaux

---

<b>Tableau I.1 :</b> Les principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante. ....	<b>5</b>
<b>Tableau I.2 :</b> Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients .....	<b>11</b>
<b>Tableau I.3 :</b> Les principales différences entre la chimisorption et la physisorption. ....	<b>14</b>
<b>Tableau II.1 :</b> Caractéristiques et structure chimique du colorant textile.....	<b>29</b>
<b>Tableau III.1 :</b> Bandes de vibration IR de la drèche non traitée et traitée.....	<b>41</b>
<b>Tableau III.2 :</b> Caractérisation physico-chimique des biosorbants. ....	<b>43</b>
<b>Tableau III.3 :</b> Constantes calculées en utilisant le modèle de pseudo-premier ordre. ....	<b>56</b>
<b>Tableau III.4 :</b> Constantes calculées en utilisant le modèle de pseudo-second ordre. ....	<b>57</b>
<b>Tableau III.5 :</b> Constantes calculées en utilisant le modèle intra-particulaire.....	<b>60</b>
<b>Tableau III.6 :</b> Constantes de Langmuir des deux matériaux.....	<b>62</b>
<b>Tableau III.7 :</b> Effet du facteur de séparation sur le type d'adsorption.....	<b>63</b>
<b>Tableau III.8 :</b> Coefficients d'équilibre pour différentes concentrations en RB et pour les deux biosorbants étudiés. ....	<b>63</b>
<b>Tableau III.9 :</b> Constantes de Freundlich des deux biosorbants.....	<b>64</b>

# Nomenclature

---

<i>DNT</i>	drèche non traitée
<i>DT</i>	drèche traitée
<i>BET</i>	Brunauer, Emmett et Teller
<i>IRTF</i>	spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier
<i>IR</i>	infrarouge
<i>DRX</i>	diffraction de Rayon X
<i>MEB</i>	microscope électronique à balayage
<i>UV</i>	ultra-violet
<i>RB</i>	Rhodamine B
<i>IUPAC</i>	union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée
<i>POA</i>	procédés d'oxydation avancés
<i>CAP</i>	charbon actif en poudre
<i>ERI</i>	eaux résiduaires industrielles
<i>MO</i>	la matière organique
<i>MM</i>	la matière minérale
<i>DBO5</i>	demande biologique en Oxygène g/l
<i>DCO</i>	demande chimique en Oxygène g/l
<i>L</i>	représente une molécule d'adsorbat
<i>P</i>	représente un site d'adsorption
<i>S</i>	la surface d'un solide (A°)
$\theta$	Taux de recouvrement de la surface d'un solide

$K_a$	La constante de vitesse d'adsorption
$K_d$	La constante de vitesse de désorption
$C_e$	Concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg/l)
$x$	quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg)
$K_F$	constante de Freundlich
$1/n$	paramètre relié à l'intensité d'adsorption
$q_t$	quantité de soluté adsorbé à un instant t (mg/g)
$K_L$	coefficient d'adsorption ou constante de Langmuir (l/mg)
$K_1$	la constante de vitesse de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )
$K_2$	la constante de vitesse de second ordre (mg/ g.min)
$q_e (exp)$	la capacité d'adsorption de rhodamine B expérimental (mg/g)
$q_e (th)$	la capacité d'adsorption de rhodamine B calculé à partir de la cinétique (mg/g)
$q_{ads}$	la quantité de soluté adsorbé par unité de masse adsorbant a l'équilibre (mg/g)
$V$	volume de la solution (l)
$C_0$	concentration initiale de la solution (mg/l)
$C_i$	concentration initiale de la rhodamine B (mg/l)
$C_t$	concentration de la rhodamine B à l'instant t (mg/l)
$C$	constante liées à l'épaisseur de la couche limite
$K_{di}$	constante de diffusion intra-particulaire (mg/g. min)
$R^2$	le coefficient de régression linéaire
$R_L$	paramètre d'équilibre ou facteur de séparation

# Introduction Générale

Les eaux résiduaires industrielles (ERI) ont généralement une composition spécifique directement liée au type d'industrie considéré [1].

L'industrie textile est l'une des plus polluantes en termes de volume et de complexité de composition de ses effluents, surtout les effluents de bains de teinture. Ces derniers sont caractérisés par des pH extrêmes (acides ou alcalins), une température très élevée, une grande concentration en matières colorantes...

Le rejet des agents colorants de l'eau est particulièrement indésirable non seulement à cause de leur aspect inesthétique et leur impact sur la photosynthèse des plantes aquatiques, mais aussi parce que plusieurs colorants utilisés dans l'industrie textile et leurs métabolites sont toxiques (mutagènes, carcinogènes, tératogènes...) pour les êtres vivants. Sans traitement adéquat, ces colorants resteraient dans l'environnement pendant de très longues périodes. Les méthodes traditionnelles de traitement des eaux usées textiles consistent en de nombreuses combinaisons de procédés biologiques, physiques et chimiques.

Différentes techniques physicochimiques sont aussi valables pour le traitement des eaux colorées (coagulation, oxydation chimique avancée, les procédés membranaires...), mais les coûts assez élevés de ces procédés limitent leur utilisation et stimulent la recherche d'un procédé moins onéreux.

Ainsi, l'adsorption comme méthode alternative a été développée pour minimiser les inconvénients des technologies conventionnelles de traitement des eaux usées textiles.

Le premier objectif de notre travail est de valoriser un sous-produit qui nous parvient de l'industrie de production de la bière, il s'agit de la drèche.

Le deuxième objectif est d'appliquer l'adsorption sur biomasse au traitement des eaux colorées ainsi qu'étudier les paramètres influençant ce procédé, suivi d'une modélisation de la cinétique d'adsorption.

Au cours des différents chapitres de cette étude, il sera présenté ce qui suit :

Le premier chapitre a été consacré aux généralités sur les colorants, leurs méthodes d'élimination, présentation du procédé d'adsorption ainsi qu'à une synthèse bibliographique de quelques travaux réalisés par des auteurs ayant utilisé les biosorbants pour l'élimination des colorants en solution aqueuses.

Le deuxième chapitre décrit la procédure expérimentale ainsi que les différentes techniques d'analyses et de caractérisation.

Le dernier chapitre est porté sur la caractérisation du biosorbant avant et après le traitement chimique, suivi de la discussion des principaux résultats obtenus de l'opération d'adsorption.

Pour finir, une synthèse des résultats obtenus ainsi qu'un certain nombre de perspectives ont été regroupé dans la conclusion.

# Chapitre I

## **Synthèse bibliographique**

## I.1 Historique des colorants

De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi, dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. Ceci a permis le développement du commerce entre les différentes peuplades de l'époque [2].

Le premier écrit faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans avant J.C. Ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique. Il l'appela "mauve", c'est l'aniline qui est un colorant basique. L'industrie des colorants synthétiques était alors née [3].

Selon un rapport publié en 2000 par la Fédération des industries de textile, la consommation en pigment et colorants de ce secteur en Algérie dépasse les 4012 tonnes annuellement, L'alimentation en eau des unités de textile ayant des activités de teintures et d'impression, se fait à partir des réseaux de distribution publics, avec un total de 4 808 700 m<sup>3</sup>/an et à partir de puits ou de forages privés, avec un total de 763 000 m<sup>3</sup>/an [4].

Les eaux résiduaires de l'industrie de textile présentent généralement des problèmes de couleur, de température relativement élevée et de concentrations élevées de DBO<sub>5</sub>, de DCO, de solides en suspension, ainsi que de toxicité et de conductivité élevées. Leurs caractéristiques peuvent être extrêmement variables en raison du large spectre de colorants, de pigments, de produits auxiliaires et de procédés utilisés [4].

## I.2 Généralités sur les colorants

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transformation ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule du colorant est un chromogène. Plus le groupement chromophore subit de transmission électronique facilement, plus la couleur est intense. Le **Tableau I.1** présente les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogènes peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaison  $\pi$  conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des

combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [5].

**Tableau I.1 :** Les principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [5].

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

### I.2.1 Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [5] :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuire (textile à usage vestimentaires de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale...);
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments);
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants);
- Dans l'industrie des cosmétiques;
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires);
- Dans diverses industries utilisées pour les carburants et des huiles;
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

### I.2.2 Classification des colorants

Il existe deux grandes classes de colorants : *naturels* et *synthétiques*. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des insectes ou des mollusques par des procédés simples comme le chauffage. Le jaune et l'indigo (couleur bleu foncé) sont les colorants naturels les plus répandus.

Quant aux colorants synthétiques, ce sont des composés ayant comme structure de base des molécules telles que le benzène.

En plus de la classification des colorants selon leur origine (naturels ou synthétiques). Les colorants sont classés en fonction de leur utilisation ou selon leurs structures chimiques. La classification chimique est généralement faite en fonction de noyau du composé. Parmi les groupes de colorant les plus importants sont les colorants azotiques, qui comprennent le jaune et le rouge ; les colorants triphénylméthanés, qui comprennent le magenta (rouge violacé), le violet de méthyle; et l'indigo qui est un colorant présent dans la nature.

La classification selon leurs applications est beaucoup plus complexe. Différents types de tissus peuvent être colorés avec différents types de colorants mais il est essentiel de connaître la nature du textile utilisé. Les colorants acides (anionique), basiques (cationique), réactifs, dispersés, etc.... sont utilisés dans beaucoup de textiles.

#### ❖ **Colorants acides (anioniques)**

Comme son nom l'indique, ces colorants sont appliqués sur le tissu dans une solution acide. Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates. Dans l'utilisation, les colorants acides sont classés par leurs comportements de teinture et de solidité au mouillé plutôt que de composition chimique. Ces colorants acides peuvent être utilisés dans les fibres protéiques comme la laine, la soie.

#### ❖ **Colorants basiques (cationiques)**

Les colorants basiques sont des matériaux cationiques qui ont une forte affinité vis-à-vis à des sites anioniques. Ils sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau, ils sont en phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

#### ❖ **Colorants réactifs**

Colorants réactifs forment une liaison covalente entre la fibre et la molécule de colorant. Ils sont solubles dans l'eau, ils ont une très haute résistance au lavage et un taux modéré de diffusion, une luminosité élevée. Ils sont utilisés principalement comme colorant pour coton, pour vêtements de loisirs sur les fibres cellulosiques, protéiques et de polyamide, mais ils conviennent également pour le nylon et la laine.

### ❖ Colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

En plus de ces colorants cités, il existe d'autres tels que : les colorants directs, de cuve, azoïques, triphénylméthanes, indigoïdes, xanthènes, anthraquinoniques [6].

### I.2.3 Les colorants et leurs impacts environnementaux

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

#### I.2.3.1 Bio-Accumulation

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

#### I.2.3.2 Toxicité des colorants

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet muta génique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides.

Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention. Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques.

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison Azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagénique et cancérigène.

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale [7].

### **I.3 Procédés de traitement des effluents chargés en colorants**

Plusieurs techniques physiques, chimiques ou biologiques peuvent être utilisées comme prétraitement, traitement majeur ou post traitement pour éliminer les colorants textiles des effluents. Les techniques physiques incluent principalement : filtration sur membrane [8], coagulation [9], adsorption [10], les techniques chimiques : principalement les procédés d'oxydation avancée tels que : ozonation [11]. Les techniques biologiques incluent les biosorptions bactériennes, la biodégradation aérobie [12]. Nous pouvons en citer les méthodes suivantes

#### **I.3.1 Traitements physiques**

##### **I.3.1.1 Adsorption**

L'adsorption est un phénomène de surface consistant en la fixation de certains ions ou molécules du corps adsorbé sur les molécules du corps adsorbant [13]. En fait, l'adsorption n'est pas uniforme sur toute la surface des particules. Elle se fait de façon préférentielle dans des endroits appelés « sites actifs », caractérisés par la présence de groupements fonctionnels susceptibles de réagir de façon plus ou moins réversible avec les molécules ou ions des corps adsorbés [13].

### **I.3.1.2 Techniques membranaires**

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de co-solubilité, de matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, etc. Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano filtration, et l'osmose inverse. Les cations métalliques et les colorants ne sont pas retenus par la microfiltration, ils le sont partie par l'ultrafiltration. La nano filtration permet d'obtenir de meilleurs rendement, mais environ 1 à 2% de résidus d'ions métalliques et de colorants subsistent dans le perméat. L'osmose inverse est le procédé membranaire le plus efficace, en se sens qu'elle permet d'enlever quasiment tous les composés de l'eau mais, en raison du cout relativement élevé des membranes, ce procédé est surtout réservé à la potabilisation. La mise en œuvre de ces techniques exige des coûts d'exploitation chiffrés entre 0,4 à 0,5 €/m<sup>3</sup> [14].

### **I.3.1.3 Extraction liquide-liquide**

L'extraction par solvant est la seconde opération unitaire en génie chimique après la distillation. Elle est largement utilisée à l'échelle industrielle, dans des domaines aussi variés que l'hydrométallurgie classique, l'industrie nucléaire, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique ou encore l'industrie agroalimentaire. Cependant, définir la technologie d'un procédé d'extraction reste encore de nos jours une entreprise délicate, en raison de la difficulté qu'il y a de prédire le résultat de la mise en contact de phases entre lesquelles peut s'établir un transfert de matière, avec réaction chimique ou non. C'est une opération par laquelle un solvant non miscible à l'eau extrait de cette dernière un composé polluant dissous [15].

## **I.3.2 Méthodes physico-chimiques**

### **I.3.2.1 Coagulation-floculation [16]**

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculant chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration

des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques.

Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

### I.3.3 Méthodes chimiques

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistant aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Les deux réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont  $H_2O_2$  et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques sont bien établis .Mais l'oxydation seule par  $H_2O_2$  n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant [16].

- **Procédés d'Oxydation Avancée (POA)**

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont surtout basés sur la génération d'espèces radicales hautement réactionnelles (en particulier les radicaux hydroxydes  $OH^\bullet$ ) qui peuvent réagir avec un grand nombre de composés, même avec ceux qui sont difficilement dégradables tels que : les colorants et les pesticides.

Plusieurs recherches ont permis de proposer un mécanisme de dégradation des molécules organiques par les radicaux  $OH^\bullet$  [17] :



Parmi les procédés d'oxydation avancée (POA), nous pouvons citer :

- L'ozonation
- L'oxydation Fenton
- Procédés d'oxydation photocatalytique

### I.3.4 Méthodes biologiques

Ces techniques, dans le cas des colorants, sont basées sur la biotransformation microbienne de ceux-ci. Mais, vu que les colorants textiles sont désignés comme étant stables et persistants, ils ne sont en général pas facilement biodégradables [18].

La présence des polluants organiques a toujours existé dans les eaux et le sol. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes: traitements en aérobie; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène.

### I.3.5 Comparaison des procédés

Après un bref aperçu des principes de fonctionnement et le type d'application des procédés de dépollution des rejets textiles, le **Tableau I.2** présente leurs principaux attraits et inconvénients pour le traitement des colorants organiques.

**Tableau I.2 :** Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients [19].

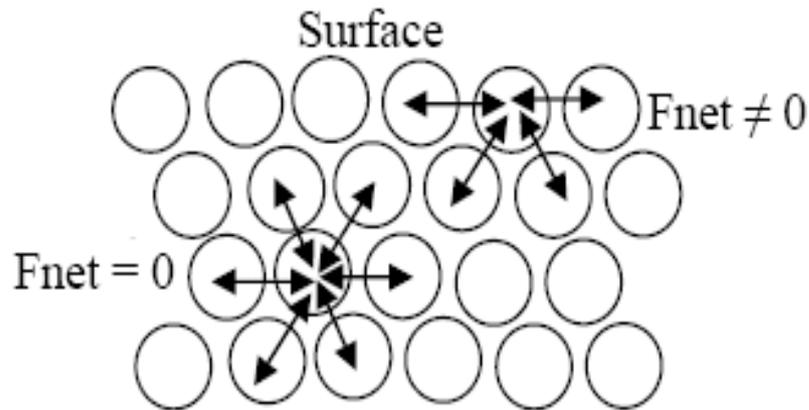
Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	Alun, Chaux, FeCl <sub>3</sub> , Polyélectrolytes.	Équipement simple Décoloration relativement rapide Réduction significative de la DCO	Formation de boues Adjonction de produits chimique nécessaire Fonctionnement onéreux Coagulants non réutilisables Réduction spécifique de la couleur
Filtration sur Membranes	Osmose inverse, Nanofiltration, Microfiltration, Ultrafiltration.	Réduction efficace de la couleur Technologie simple Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants	Investissement et coûts de fonctionnement élevés Lent et limité en volume Régénération des adsorbants onéreux voire impossible Sélectif Formation de boue
Adsorption	Carbone activé, Silice,	Réduction efficace de la couleur Technologie simple Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants	Investissement et coûts de fonctionnement élevés Lent et limité en volume Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible Sélectif Formation de boue

Oxydation Chimique	Ozone	Traitement de gros volumes Diminution nette de la Coloration	Investissements et coûts de fonctionnement très élevés Efficacité limitée pour certains colorants Produits d'oxydation inconnus
	Réactif de Fenton	Décoloration rapide et efficace Opération simple Oxydant puissant	Coûts élevé Produits d'oxydation inconnus
	Chloration		Formation de sous-produits de chloration (trihalométhane cancérogènes)
Réduction Chimique	Chlorure d'étain, hydrosulphite	Décoloration efficace des azoïques	Formation d'amines aromatiques Dégradation incomplète
Procédés Biologiques	Aérobic	Approprié pour les colorants Insolubles Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction	Spécifique à certains colorants Décoloration variable Grandes quantités de boue générée Besoins énergétiques importants
	Anaérobic	Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site	Produits de dégradation inconnue Beaucoup de produits toxiques non dégradés Nécessite des grands réservoirs d'aération

## I.4 Généralités sur l'adsorption

### I.4.1 Définition

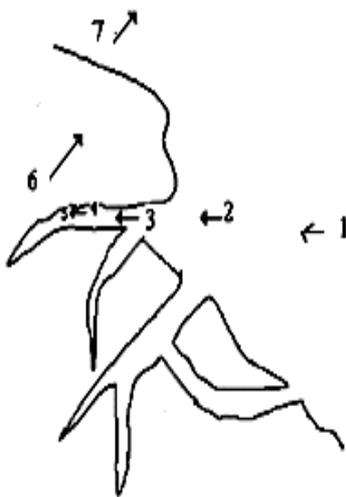
La matière est formée par des molécules, des atomes ou ions. Ceux qui forment la surface du solide sont soumis à des forces dissymétriques qui se traduisent par un champ de force attractif (**Figure I.1**). La portée de ce champ est suffisante pour attirer les molécules des pigments colorés situées à l'interface des deux phases. Ce type de forces est à l'origine du phénomène d'adsorption [20].



**Figure I.1** : Représentation des forces intermoléculaires [20].

L'adsorption est définie comme étant un enrichissement d'un constituant ou l'augmentation de la densité d'un fluide (liquide ou gaz) au voisinage d'une interface [21-22]. Le solide sur lequel l'adsorption a lieu est appelé adsorbant et le fluide qui va s'adsorber l'adsorbat. Les interactions de surface entre l'adsorbant et l'adsorbat dépendent fortement de la nature chimique des constituants mis en jeu [22].

Le processus d'adsorption est l'une des étapes de transfert de matière qui s'effectue entre le fluide et le solide adsorbant. Il se déroule en plusieurs étapes (**Figure I.2**) [22].



1. diffusion des molécules d'adsorbat vers l'interface ;
2. transfert externe à travers la couche limite (diffusion externe)
3. transfert des molécules d'adsorbat à l'intérieur du volume poreux (diffusion interne) ;
4. adsorption en surface ;
5. possibilité de diffusion des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant ;
6. dégagement de chaleur due à l'exothermicité du processus ;
7. transfert d'énergie à travers le film et le liquide.

**Figure I.2** : Différentes étapes de transfert de matière dans un solide poreux.

Deux types d'adsorption sont distingués : l'adsorption physique (ou physisorption) et l'adsorption chimique (ou Chimisorption).

#### I.4.2 L'adsorption physique (physisorption)

La physisorption est un processus impliquant une faible perturbation de la structure électronique de la molécule, atome ou ion lors de l'adsorption. Elle fait intervenir des liaisons de type Van Der Waals.

La force attractive provient des fluctuations de charges des deux ions ou molécules impliqués dans la liaison. Ce procédé apparaît à basse température car il peut avoir lieu sans activation notable (énergie d'activation  $\sim 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). La cinétique de cette adsorption dépend de la température, de la nature et de la concentration du corps adsorbé ainsi que de l'adsorbant (surface spécifique, porosité, nature des groupements fonctionnels de surface...) [23,24].

#### I.4.3 Adsorption chimique (chimisorption) [25]

La chimisorption résulte de la formation de liaisons par la mise en commun ou le transfert d'électrons entre l'adsorbât et les sites actifs de l'adsorbant. Les énergies mises en jeu sont importantes, de l'ordre de 40 à 400 kJ/mol. Ce processus est généralement irréversible; on ne peut donc pas récupérer la substance adsorbée sous sa forme initiale suite à une désorption.

La présorption constitue un cas particulier de l'adsorption chimique. Certaines molécules d'une substance sont retenues dans les canaux du réseau cristallographique de l'adsorbant jouant ainsi le rôle de tamis moléculaires. Par exemple, les aluminosilicates retiennent par présorption l'eau, le méthanol, etc.

Dans le tableau suivant sont énoncées les principales différences entre ces deux types d'adsorption. [26].

**Tableau I. 3** : Les principales différences entre la chimisorption et la physisorption.

	Chimisorption	Physisorption
Température	Dépend du composé	Proche au point de condensation du gaz
Enthalpies d'adsorption	Entre 40-800 $\text{kJ.mol}^{-1}$	Entre 5-40 $\text{kJ.mol}^{-1}$
Nature de l'adsorption	Souvent dissociative Souvent irréversible	Non dissociative Réversible

Saturation	Monocouche	Multicouche
Cinétique d'adsorption	Variable, pouvant être catalysée	Rapide, n'est pas un processus catalysé

#### I.4.4 Les facteurs influant sur l'adsorption

Un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption en phase liquide. On distingue les facteurs liés à :

##### ❖ L'adsorbant

- La nature et la concentration des groupements fonctionnels de surface [27] ;
- la texture (surface spécifique et distribution des pores) qui dépend de la nature du précurseur utilisé [28].

##### ❖ L'adsorbat [29]

- Sa masse moléculaire ;
- sa polarité ;
- la taille de la particule ;
- sa solubilité.

##### ❖ Les conditions opératoires [27; 30]

- Le pH ;
- la concentration en adsorbat et en adsorbant ;
- la force ionique;
- la température de la solution ;
- le temps de contact adsorbat-adsorbant ;
- la vitesse d'agitation.

#### I.4.5 Isothermes d'adsorption

L'accès à la variation de la concentration en soluté dans la solution permet de déduire la quantité adsorbée et d'établir ainsi l'isotherme d'adsorption qui en principe, doit correspondre à l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide. Les isothermes sont généralement représentées dans un diagramme avec en ordonnée, la quantité de soluté adsorbé  $q_e$  (souvent exprimée en  $\text{mg.g}^{-1}$ ) et en abscisse la

concentration à l'équilibre de l'adsorbat dans la phase liquide  $C_e$  ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) à température constante. Il s'agit d'une relation non cinétique [31].

$$q_e = f(C_e)_T \quad (\text{I.1})$$

#### I.4.5.1 Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide

L'évolution des quantités adsorbées en fonction de la concentration à l'équilibre diffère selon la nature structurale des solides, si bien qu'en 1974, Giles et al. [23] ont proposé une classification des isothermes d'adsorption en solution aqueuse. Quatre classes principales appelées S, L, H, C, basées sur la forme de la partie initiale de l'isotherme ont été répertoriées (Figure I.3).

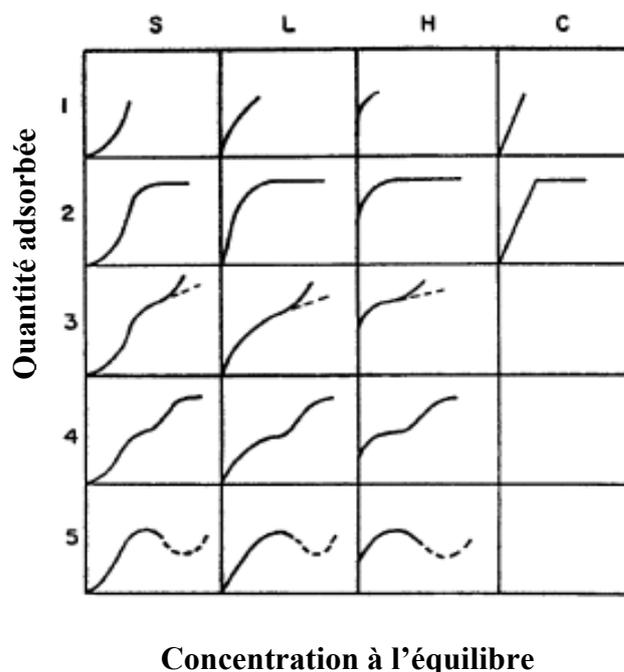


Figure I.3 : Classification des isothermes par Giles et al [23].

##### I.4.5.1.1 L'isotherme convexe de type S

Les courbes de type S sont obtenues lorsqu'on adsorbe des molécules polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire. L'adsorption du solvant est appréciable, du fait qu'elle devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît. L'explication proposée est que les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale, ceci conduit à une couche adsorbée dans

laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [31, 23].

#### **I.4.5.1.2 L'isotherme concave de type L**

Les courbes de type L dites de Langmuir sont les plus fréquentes dans le cas de l'adsorption des métaux lourds en solutions aqueuses. 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 que la compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [23, 32].

#### **I.4.5.1.3 Isotherme de type H**

Les isothermes de type H (high affinity) sont obtenues lorsqu'il y a affinité entre l'adsorbant et l'adsorbé. A très faibles concentrations, les courbes ne débutent pas à zéro mais à une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées. Cette isotherme est considérée comme un cas particulier de l'isotherme L [33, 34]. Ces isothermes sont rencontrées lorsqu'il y a chimisorption du soluté, dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption sur les fibres textiles et sur des substrats constitués de régions cristallisées, séparées par des régions amorphes poreuses ou encore pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Dans ce cas, l'adsorption du soluté dans les pores du solide produit vraisemblablement une dilatation de ceux-ci, ce qui permet à d'autres molécules de pénétrer. De cette façon, de nouveaux sites d'adsorption sont exposés au fur et à mesure que l'adsorption se déroule.

#### **I.4.5.1.4 L'isotherme linéaire de type C**

La répartition du soluté adsorbé entre les deux phases s'effectue de façon très égale. Ces courbes se rencontrent lorsqu'il y a compétitivité entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Ce type d'adsorption se rencontre lorsque l'adsorption concerne les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer les molécules de solvant. Avec ce type d'isothermes, il est recommandé de travailler à des concentrations réduites en adsorbé [32].

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 indiquer 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 du soluté au sein de la solution, de sorte que son affinité pour le solide diminue.

#### I.4.5.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la représentation de la quantité de matière adsorbée sur le solide en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre et à température constante.

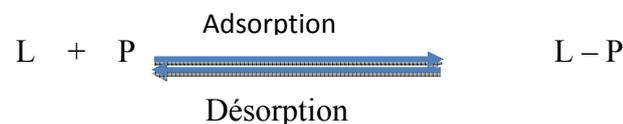
La description des isothermes d'adsorption peut se faire au moyen de plusieurs modèles (Brunauer Emmett et Teller (B.E.T), d'Elovitch, de Temkin, de Kislev, de Langmuir, et de Freundlich). Dans la littérature les modèles les plus utilisés sont les modèles de Langmuir et de Freundlich [31].

##### I.4.5.2.1 Le modèle de Langmuir

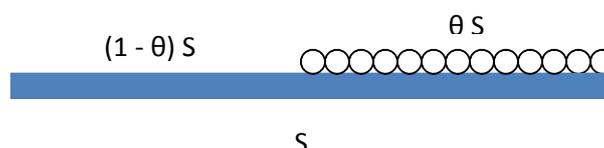
La première théorie fondamentale de l'adsorption des solutés sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918. Le développement de la représentation de Langmuir pour une isotherme d'adsorption repose sur un certain nombre d'hypothèses :

- l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Le phénomène d'adsorption est considéré comme dynamique. Il résulte de l'équilibre entre deux phénomènes inverses : la fixation du soluté sur le solide (adsorption) et la désorption du soluté adsorbé [31].



Où L représente une molécule d'adsorbat et P un site d'adsorption.



**Figure I.4 :** Représentation schématique du recouvrement mono moléculaire de la surface d'un solide.

Soit  $S$  la surface d'un solide et  $\theta$  son taux de recouvrement (**Figure I.3**). La vitesse d'adsorption du soluté est proportionnelle à la surface du solide inoccupée et à la concentration en adsorbat. On écrit alors :

$$\frac{d\theta}{dt} = K_a.C_e.(1-\theta).S \quad (I.2)$$

L'équation donnant la variation du taux de recouvrement des sites d'adsorption en fonction du temps lors de la désorption s'écrit :

$$\frac{d\theta}{dt} = K_d.\theta.S \quad (I.3)$$

$K_a$  et  $K_d$  représentent les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption respectivement.

A l'équilibre, les vitesses d'adsorption et de désorption des molécules sont identiques, par conséquent :

$$K_a.C_e.(1-\theta).S = K_d.\theta.S \quad (I.4)$$

L'équation ci-dessus se réarrange comme suit :

$$K_a.C_e - K_a.C_e.\theta = K_d.\theta \quad (I.5)$$

D'où

$$\theta = \frac{K_a.C_e}{K_d + K_a.C_e} = \frac{K_L.C_e}{1 + K_L.C_e} \quad (I.6)$$

Avec :  $K_L = \frac{K_a}{K_d}$  (coefficient d'adsorption ou constante de Langmuir)

Or 
$$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{x/m}{q_m} \quad (I.7)$$

Donc 
$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m.K_L.C_e}{1 + K_L.C_e} \quad (I.8)$$

Où :

$q_e$  = quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

$q_m$  = quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté (mg/g) ;

$C_e$  = Concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg/l) ;

$x$  = quantité de soluté adsorbé (mg) ;

$m$  = masse de l'adsorbant (g).

Dans le cas d'une faible adsorption, le terme  $K_L C_e$  est très inférieur à 1 et peut être donc négligé. Dans ce cas, la relation de Langmuir s'écrit :

$$q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e \quad (I.9)$$

Dans le cas d'une forte adsorption de soluté,  $K_L C_e$  devient largement supérieur à 1, la surface du solide est complètement saturée et l'équation est réduite à :

$$q_e = q_m \quad (I.10)$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la quantité maximale  $q_m$  et la constante  $K_L$  [35].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (I.11)$$

#### I.4.5.2.2 Le modèle de Freundlich

En 1939 Freundlich et Heller proposent l'équation suivante :

$$q_e = \frac{X}{m} = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (I.12)$$

Avec :

$X$  : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg) ;

$m$  : masse de l'adsorbant (g) ;

$C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre (mg/l) ;

$q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse à l'équilibre (mg/g) ;

$K_f$  : paramètre lié essentiellement à la capacité d'adsorption maximale ;

$1/n$  : paramètre relié à l'intensité d'adsorption.

La linéarisation de l'équation ci-dessus permet de déterminer les deux constantes  $K_f$  et  $n$ , qui dépendent de la température et de la nature de l'adsorbât et de l'adsorbant. Cette conversion logarithmique prend la forme:

$$\text{Log} q_e = \text{Log} K_f + \frac{1}{n} \text{Log} C_e \quad (\text{I.13})$$

Il s'agit d'une équation de la forme  $Y=ax+b$ , où l'ordonnée à l'origine de la droite de régression correspondante est égale au terme  $\text{Log} K_f$ , et la pente de cette même droite est égale à  $1/n$ .

En particulier,  $1/n$  indique la variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement [36]:

- ❖  $1/n < 1$  : l'isotherme correspond au modèle de Langmuir c'est-à-dire de type L ;
- ❖  $1/n > 1$  : indique une adsorption coopérative qui entraîne de fortes interactions entre les molécules d'adsorbât entre elles ;
- ❖  $1/n = 1$  : la partition entre les deux phases est indépendante de la concentration.

#### **I.4.6 Cinétique d'adsorption**

En général, la vitesse d'une réaction est une grandeur observable et mesurable à l'échelle macroscopique. Souvent, on cherche à agir sur elle afin de l'augmenter (accélérer le processus) ou la diminuer selon le cas. La cinétique indique de quels facteurs dépend la vitesse et montre comment on peut la contrôler.

La cinétique d'adsorption proprement dite n'est pas encore décrite de manière satisfaisante par des équations. Cependant, elle est gouvernée par un certain nombre d'étapes qui sont:

1. La diffusion de l'adsorbât à travers la couche limite située autour des particules de l'adsorbant (diffusion externe) ;
2. La diffusion de l'adsorbât dans les pores de l'adsorbant. Ce phénomène se produit suite à l'existence d'un gradient de concentration. C'est en général l'étape la plus lente et donc l'étape limitante de la cinétique d'adsorption (diffusion intra-granulaire) ;

3. La fixation de l'adsorbat sur les sites actifs de l'adsorbant. Cette étape est très rapide et n'est donc pas limitante. [37].

La littérature fournit plusieurs modèles qui permettent d'examiner le ou les mécanismes qui contrôlent le processus d'adsorption [38]. Parmi ces modèles, on distingue le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire.

#### I.4.6.1 Cinétique du premier ordre

L'analyse la plus simple de la cinétique d'adsorption est donnée par le modèle de pseudo-premier ordre. L'équation différentielle s'exprime comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{I.14})$$

Où  $q_e$  et  $q_t$  sont respectivement les quantités de soluté adsorbées en mg/g à l'équilibre et à un instant  $t$  et  $k_1$  est la constante de vitesse de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

La valeur de  $q_t$  en mg/g à l'instant  $t$  est obtenue par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (\text{I.15})$$

$V$  : Volume de la solution (L) ;

$m$  : masse de l'adsorbant (g) ;

$C_0$  : Concentration initiale de la solution (mg/L) ;

$C_t$  : Concentration résiduelle à l'instant  $t$  de la solution (mg/L).

L'intégration de cette équation entre 0 et  $t$  pour les durées de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant est entre 0 et  $q_t$  pour les quantités adsorbées conduit à :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{I.16})$$

Les valeurs de  $k_1$  et  $q_e$  peuvent être calculées en portant graphiquement  $\ln (q_e - q_t)$  en fonction de  $t$ .

#### I.4.6.2 Cinétique du second ordre

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo-second ordre et son équation différentielle s'écrit [39] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.17})$$

$k_2$  : constante de vitesse de second ordre ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de cette équation entre 0 et t et 0 et  $q_t$  pour le temps de contact adsorbant-adsorbant et la quantité adsorbée respectivement conduit à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.18})$$

La droite obtenue en portant  $\frac{t}{q_t}$  en fonction de t permet de déterminer  $q_e$  et  $k_2$ .

#### I.4.6.3 Modèle de diffusion intra particulaire

L'équation de ce modèle est :

$$q_t = K_{di} t^{1/2} \quad (\text{I.19})$$

Où  $q_t$  : Quantité adsorbée à l'instant t ;

$K_{di}$  : Constante de vitesse intra particulaire ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ )

#### I.4.7 Les biosorbants [31]

La biosorption correspond à l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption. L'évaluation du potentiel d'utilisation de ces matériaux vise à les proposer en tant qu'alternative ou complément aux méthodes conventionnelles, généralement coûteuses, employées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques. En effet, nombre de travaux de recherche rapportés dans la littérature tendent à montrer que beaucoup de ces matériaux, largement disponibles à faible coût, en particulier dans les pays tropicaux et subtropicaux, possèdent d'excellentes propriétés d'adsorption vis-à-vis des cations métalliques.

##### I.4.8.1 Définition et origines des biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides. De formule brute générale  $C_x(H_2O)_y$ , les polysaccharides désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, par rapport à leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine,

les tanins, les pectines, etc... . Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche.

#### **I.4.8.2 Propriétés des biosorbants en solution aqueuse [40]**

##### **I.4.8.3.1 Fraction soluble**

La fraction soluble correspond aux substances libérées par un matériau en solution, lors du contact avec un solvant (généralement de l'eau). Elle est un indicateur de la charge polluante des biosorbants et peut constituer une entrave à leur utilisation en traitement d'eaux. Quoiqu'elle puisse comporter une partie minérale, la fraction soluble des biosorbants est en général majoritairement représentée par la concentration en carbone organique total (COT) ou par la teneur en carbone organique dissous (COD), en raison de la filtration de l'échantillon utilisé pour sa détermination à l'aide d'une membrane de 0,45 µm.

##### **I.4.8.3.2 Gonflement**

Le gonflement est défini par l'accroissement (en %) du volume d'une masse connue de matériau, lors de son contact avec un solvant (généralement de l'eau). Il est influencé à la fois par la composition chimique des biosorbants, la constante diélectrique, le pH et la force ionique du milieu. Il est exprimé par le rapport du volume de biosorbant hydraté sur le volume de biosorbant sec. Le gonflement des biosorbants est de nature à entraver leur utilisation en lit fixe.

##### **I.4.8.3.3 Capacité de rétention d'eau (CRE)**

L'évaluation de la capacité de rétention d'eau (CRE) d'un biosorbant correspond à la mesure de son affinité pour l'eau. La CRE, tout comme le gonflement, dépend des paramètres intrinsèques du matériau, mais aussi des paramètres extrinsèques du milieu dispersant. Elle est exprimée en masse d'eau retenue par unité de masse de biosorbant. La forte affinité d'un matériau pour l'eau peut constituer un facteur limitant de sa capacité d'adsorption vis-à-vis des polluants [40].

#### **I.5 Aperçu de travaux de littératures relatif à l'élimination des colorants synthétiques**

O. BAGHRICHE, K. DJEBBAR et T. SEHILI [41] ont étudié la cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux. Ils ont montré que :

- Le Vert de Méthyle (30 ppm) s'adsorbe relativement moins bien sur ce support avec un temps de contact de 90 minutes qui correspond à 80 % d'adsorption. Ce qui lui donne une affinité relativement faible par rapport au charbon actif en poudre (C.A.P).
- L'effet de température, d'agitation et de la concentration initiale a eu une influence positive sur la capacité et la cinétique de rétention du Vert de Méthyle.
- L'effet de sels n'a pas affecté la capacité et la cinétique d'adsorption de ce colorant. On peut donc conclure à l'absence quasi totale de l'adsorption compétitive dans ces conditions.
- Les modèles cinétiques de Langmuir et de Freundlich ont décrit correctement le processus d'adsorption.

BENSAADI Z. et al. [42] ont étudié l'adsorption d'une mixture de colorants de composés biorécalcitrants en milieu aqueux.

- L'objectif de cette étude consiste à évaluer les performances de fixation d'une mixture de colorants (le bleu brillant, le jaune et le rouge cochenille) utilisées en industrie alimentaire par les coquilles traitées.
- Les essais en mode batch nous ont permis de montrer que l'adsorption du mélange est favorisée par des solutions concentrées. La cinétique de fixation de chaque colorant n'est pas représentée par du modèle de diffusion intraparticulaire mais par les modèles réactionnels de pseudo second ordre et d'Elovich.

B.STEPHEN INBARAJ et N.SULOCHANA [43] ont étudié l'adsorption d'un colorant basique rhodamine B dans une solution aqueuse sur un charbon issue de la peau d'un jacquier.

- Ils ont prouvé qu'à pH=6 et température  $35 \pm 0.5$  °C la capacité d'adsorption est de 121.47 mg/g et que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température et le pH n'a aucune influence.

Yahya S. Al-Degs et al. [44] ont étudié l'adsorption des colorants réactifs (C.I. Bleu Réactif 2, C.I.Rouge Réactif 4 et C.I.Jaune Réactif 2) sur le charbon actif. Ils ont prouvé que :

- la capacité d'adsorption des colorants étudiés en solution aqueuse par le charbon actif est élevée à pH=7 et T=298 K, et que celle-ci est favorable dans les milieux acides et elle augmente avec l'augmentation de la concentration ionique de la solution.

- L'étude des isothermes d'adsorption indique que l'isotherme est de type L2 selon la classification de Giles et Smith, et les expérimentales sont en corrélation avec le modèle de Freundlich et Langmuir.
- L'étude thermodynamique montre que l'adsorption de ces colorants est endothermique, et que les valeurs négatives de l'enthalpie libre ( $\Delta G_{\text{ads}}$ ) montrent que le processus d'adsorption est spontané dans l'intervalle de température étudié (298-328 K).

# Chapitre II

**Mise en œuvre expérimentale et  
méthodes de caractérisations  
et d'analyses**

Dans ce chapitre, nous présenterons les différents aspects pratiques de notre étude à savoir, les méthodes de préparation du biosorbant, les protocoles expérimentaux utilisés et le procédé d'adsorption du colorant par le biosorbant. Le mode de préparation des solutions, et les techniques de mesures, d'analyses et de caractérisations seront également décrits.

## II.1 Matériels

### II.2.1 Matériel biologique

Le biosorbant utilisé dans la présente étude est: La drêche issue de la production de la bière à la zone industrielle de Rouïba.

L'échantillon a été prélevé durant le mois de février 2013.

La drêche récupérée est sous forme de fibres humides, de couleur marron jaunâtre et d'aspect herbeux, avec une odeur particulière éthylique.



**Figure II.1 :** La drêche.

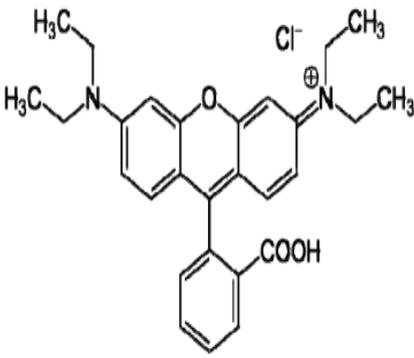
### II.2.2 Matériels non biologiques

#### II.1.2.1 Solution et produits utilisés

- ❖ Solution d'hydroxyde de sodium NaOH à 0,1 N préparée à partir des cristaux de NaOH ;
- ❖ L'acide chlorhydrique (HCl), pureté 37 %.

Le colorant rhodamine B, quant à lui, nous a été fourni au laboratoire. Son identification et ces caractéristiques physico-chimiques sont rassemblées dans le **Tableau II.1**

**Tableau II.1** : Caractéristiques et structure chimique du colorant textile.

Nom	Rhodamine B
Nom selon l'IUPAC	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium
Apparence	poudre verte
Formule chimique	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Masse moléculaire	478 g/mol
Masse volumique	$0,79 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Solubilité	$50 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ dans l'eau
Température de fusion	$210\text{-}211 \text{ }^\circ\text{C}$
Structure moléculaire	

### II.1.2.2 Petit matériel

- ❖ Filtre seringue ;
- ❖ Verrerie de laboratoire : fioles jaugées, entonnoirs, béchers de (800, 250, 1000 ml) ;
- ❖ Fioles de (10, 25, 50, 500, 1000 ml), Pycnomètre, micropipettes de (1, 2, 5 ml), tubes à essai, verre de montre, éprouvettes, flacons...

### II.1.2.3 Appareillage

- ❖ Etuve type Heraeus electronic ;
- ❖ Balance électronique de type RADWAG PS 600/C2 ;
- ❖ pH mètre de type MARITINI instruments ;
- ❖ Jar test de type VELP SCIENTIFICA FC6S ;
- ❖ Agitateur a plaque chauffante, de type VELP SCIENTIFICA.

## II.2 Méthodes de Préparation des biosorbants

### II.2.1 Prétraitement physique

Les feuillets de biomasse sont séparés, étalés dans de grands plateaux et laissés à l'air libre. Une fois sec, plusieurs lavages sont effectués avec de l'eau de robinet après avec de l'eau distillé afin d'éliminer les impuretés, ensuite on fait un séchage à l'air libre pendant 24 heures puis à l'étuve à 50 °C (pendant 24 heures).

### II.2.2 Prétraitement Chimique

Le traitement par la soude a pour but de générer d'autres sites actifs sur la paroi de la biomasse sans modifier sa nature structurale. Il est à mentionner que ce traitement chimique est largement appliqué à la majorité des biomasses mycéliennes utilisées dans les processus de biosorption. Pour cela, nous avons mis en contact la biomasse sèche avec une solution de NaOH à 0,1 N dans un rapport biomasse/volume de la solution de l'ordre de 10 g/l, nous avons opté pour cette concentration car elle a été optimisée lors de travaux antérieurs [45].

## II.3 Caractéristiques structurales

Afin de préciser plus amplement la structure du biosorbant, des analyses structurales à savoir : spectroscopie infrarouge (IR), diffraction des rayons X (DRX) et le microscope électronique à balayage (MEB) ont été aimablement réalisées.

### II.3.1 Spectroscopie infrarouge

L'analyse par spectroscopie infrarouge a été réalisée à l'aide d'un instrument de type SHIMADZU afin d'identifier le plus complètement possible les principales fonctions chimiques présentes à la surfaces des matériaux adsorbants.

La méthode d'analyse spectroscopique à infrarouge permet de mettre en évidence les groupements chimiques du biosorbant. Elle consiste à préparer des pastilles par compression du biomatériau avec du bromure de potassium (KBr) comme support. On broie ainsi 80% de KBr pur avec 20% du solide biosorbant ; une pastille transparente est ainsi obtenue puis fixée délicatement sur un support placé sur le trajet du faisceau infrarouge. Les spectres entre (4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ ) obtenu sont enregistrés en utilisant le montage présenté en **Figure II.2**.



**Figure II.2 :** photographie de l'appareil utilisé pour identifier les groupements chimiques.

### **II.3.2 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode d'analyse qui permet de déterminer la morphologie et l'état de surface d'un matériau. Elle fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié.

### **II.3.3 Diffraction des rayons X (D.R.X)**

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés.

La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres...) des produits cristallisés. La diffraction par rayons X nous permet d'obtenir des informations sur :

- La nature chimique du corps étudié
- Sa structure
- La géométrie cristalline

## **II.4 Caractéristiques physico-chimiques du biosorbant**

Avant d'entamer l'étude de l'adsorption de la rhodamine B sur la biomasse, il est nécessaire de déterminer les caractéristiques physiques des biosorbants (traité et non traité), qui sont : pH, l'humidité, la densité réelle, la densité apparente, le volume poreux total ainsi que la porosité.

### II.4.1 pH du biosorbant

Pour mesurer le pH du biosorbant, une quantité de 7 g de biomasse est introduite dans 11 d'eau distillée. On laisse agiter au minimum une demi-heure. La mesure du pH du surnageant nous donne le pH de la biomasse. En fait nous avons suivi le pH dès l'instant zéro soit à l'introduction de la biomasse dans l'eau. L'obtention d'un palier indique la valeur du pH de la biomasse.

### II.4.2 L'humidité

C'est le rapport exprimé en pourcentage, du poids de l'eau contenu dans un matériau au poids du solide humide.

Le biosorbant de masse  $m_0$  est mis à sécher dans l'étuve à une température de 110 °C, jusqu'à une masse constante  $m_1$ , cette valeur est atteinte en 24 heures. L'humidité est calculée par la relation suivante:

$$\%H = (m_0 - m_1) / m_0 \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$m_0$  : masse de biosorbant avant le séchage, en gramme (g) ;

$m_1$  : masse de biosorbant après le séchage, en gramme (g).

### II.4.3 La densité réelle

La densité réelle est le rapport de la masse volumique réelle du solide sur la masse volumique de l'eau:

$$d_r = \rho_r / \rho_{e a u} \quad (\text{II.2})$$

La masse volumique réelle est le rapport de la masse du biosorbant sur son volume réel en éliminant le volume entre les particules.

La densité réelle est déterminée en mettant le biosorbant dans une étuve à 110 °C pour le déshydrater. Une certaine quantité de ce biosorbant sec est pesée dans une fiole jaugée 10ml tarée ; puis remplie de méthanol et ensuite pesée pour une seconde fois. Ce dernier constitue le rapport de la masse du méthanol déplacé (déterminée expérimentalement) et la masse volumique du méthanol, selon la relation suivante :

$$d_r = m_{\text{bio}} \rho_m / [m_{\text{met}} - (m_{\text{met+bio}} - m_{\text{bio}})] \rho \quad (\text{II.3})$$

$d_r$  : densité réelle ;

$m_{\text{bio}}$  : masse du biosorbant à analyser (g) ;

$m_{\text{met+bio}}$  : masse du biosorbant additionné de méthanol jusqu'à remplissage de la fiole (g) ;

$m_{\text{met+bio}} - m_{\text{bio}}$  : masse du méthanol nécessaire pour remplir la fiole (g) ;

$[m_{\text{met}} - (m_{\text{met+bio}} - m_{\text{bio}})]$  : masse du méthanol seul déplacé par la biomasse (g) ;

$\rho_m$  : masse volumique du méthanol = 0.792 g / cm<sup>3</sup> ;

$\rho$  : masse volumique de l'eau = 1 g / cm<sup>3</sup> ;

#### II.4.4 La densité apparente

La densité apparente est le rapport de la masse volumique apparente du solide sur la masse volumique de l'eau:

$$d_{\text{app}} = \rho_{\text{app}} / \rho_{\text{eau}} \quad (\text{II.4})$$

La masse volumique apparente est le rapport de la masse du biosorbant sur son volume apparent (volume réel + volume inter – particulaire).

La méthode consiste à mettre une quantité de biosorbant correspondant à un volume V ( $V_{\text{app}}$ ) dans une éprouvette préalablement lavée et séchée. Il est nécessaire de bien secouer l'ensemble pour avoir un bon tassement des grains et éviter l'adhésion des particules sur les parois de l'éprouvette, elle est donnée par la relation suivante:

$$d_{\text{app}} = m / V * \rho \quad (\text{II.5})$$

Avec :

$d_{\text{app}}$  : densité apparente ;

$m$  : masse de l'échantillon (g) ;

$\rho$  : masse volumique de l'eau = 1 g / cm<sup>3</sup> .

### II.4.5 La porosité totale

La porosité totale est définie comme étant le rapport du volume du vide ( $V_v$ ) sur le volume apparent du biosorbant ( $V_{app}$ ). Pour la mesure de la porosité ( $\varepsilon$ ), nous utilisons une éprouvette de 10 ml que nous remplissons jusqu'à un volume de 2 ml ( $V_1$ ) soit alors une masse totale  $m_1$ , nous ajoutons du méthanol jusqu'à un volume ( $V_T$ ) de 4 ml soit alors la masse  $m_2$ . La porosité se calcule par la relation suivante:

$$\varepsilon = V_v / V_{app} = [(m_2 - m_1) / \rho_{m\acute{e}th}] - V_T / V_1 \quad (II.6)$$

### II.4.6 Volume poreux total

Le volume poreux total  $V_{p.T}$  est déterminé à partir de la densité apparente  $d_{app}$  du solide biosorbant et de la densité réelle  $d_r$  par la relation :

$$V_{p.T} = [1/d_{app} - 1/d_r] \cdot 1/\rho_{eau} \quad (II.7)$$

Avec :

$d_{app}$  : la densité apparente ;

$d_r$  : la densité réelle ;

$\rho_{eau}$  : la masse volumique de l'eau.

## II.5 Détermination de la matière organique et de la matière minérale

Afin de mieux définir la composition de notre biosorbant, nous avons déterminé les proportions que représentent la matière organique et la matière minérale, en suivant le protocole présenté ci-dessous :

Peser une quantité  $m_0$  de biomasse. La laisser sécher dans une capsule en porcelaine dans l'étuve à 110 °C jusqu'à obtention d'une masse  $m_1$  constante (généralement après 24 heures), ainsi on peut déterminer le taux d'humidité à partir de l'équation (II.1).

La masse  $m_1$  subit une calcination pendant 2 heures dans un four à 600 °C, la masse obtenue représente la matière minérale (MM).

A partir de  $m_1$  et  $MM$ , on déduit la matière organique (MO) :

$$MO = m_1 - MM \quad (II.8)$$

## II.6 Adsorption du colorant (Rhodamine B)

### II.6.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé est une rangée de bécher alignés sous un appareillage appelé jar test permettant de les agiter tous de la même vitesse à l'aide d'un agitateur à hélices comportant six lames, pour ce qui est étude de température et de concentration on a utilisé un agitateur doté d'une plaque chauffante.



Figure II.3 : Photographie du jar test utilisé.



Figure II.4 : Photographie de l'agitateur utilisé.

### II.6.2 Préparation des solutions

La solution mère du colorant a été préparée par dissolution de 1 g de Rhodamine B dans un litre d'eau distillée. C'est à partir de cette solution, que toutes les autres concentrations plus faibles sont préparées par simples dilutions que ce soit pour la courbe d'étalonnage ou pour les différents essais d'adsorption réalisés.

Afin de connaître la concentration en colorant (Rhodamine B) d'une solution, une courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration est nécessaire. Cette courbe est donc obtenue en portant l'absorbance de la solution mesurée à une longueur d'onde de 554 nm en fonction des concentrations en colorant.

### II.6.3 Protocole Expérimentale

500 ml de solution Rhodamine B de concentration connue est versée dans un bécher. Avant d'introduire l'adsorbant, la température de la solution est d'abord stabilisée à une température ambiante de  $23 \pm 2$  °C sous une agitation de l'ordre 120 t/min. Pour suivre la concentration résiduelle en colorant dans la solution traitée, des prélèvements sont effectués pendant toute la durée de l'essai. Les échantillons prélevés sont ensuite analysés au moyen d'un spectrophotomètre UV-Visible.

### II.6.4 Spectrophotométrie UV-visible

Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre type Spectro Scan 50 à la longueur d'onde maximale  $\lambda_{\max} = 554$  nm en utilisant des cuves en quartz de 1cm de trajet optique contenant la solution à analyser

L'absorbance A d'une solution est défini par :

$$A = \log I_0 / I \quad (\text{II.9})$$

Connaissant l'absorbance, la loi de Beer- Lambert ci-dessous permet d'accéder à la concentration de la molécule dosée

$$A = \epsilon \cdot I \cdot C \quad (\text{II.10})$$

Où :

$\epsilon$  : coefficient d'extinction du chromophore ;

$C$  : concentration de la solution ;

$I$  : trajet optique.

### II.6.5 Calcul des quantités adsorbées ( $q_t$ )

La quantité de colorant adsorbé ( $q_t$  en mg) par unité de masse (g) d'adsorbant à l'instant  $t$ , est calculé à partir de l'équation

$$q_t = \frac{C_i - C}{m} * V * 10^{-3} \quad (\text{II.11})$$

Avec

$C_i$  : Concentration initiale de la rhodamine B (mg/l) ;

**$C_t$**  : Concentration de la rhodamine B à l'instant  $t$  (mg/l) ;

**$m$**  : Masse de solide (g) ;

**$V$**  : Volume de la solution (ml).

# Chapitre III

## **Résultats et discussions**

Ce chapitre est divisé en quatre parties dont la première partie est la caractérisation des biosorbants par les différentes techniques : spectroscopie infrarouge (IR), microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X, afin de recueillir le maximum d'information concernant les matériaux utilisés comme biosorbant. Ensuite, nous avons rassemblé les résultats des caractérisations physico-chimiques des deux biomasses brute et celle traitée avec NaOH. Dans la deuxième partie nous avons étudié l'influence de certains paramètres susceptibles d'avoir une influence sur la cinétique d'adsorption du colorant à savoir : la quantité de biomasse, le pH initial, la température et la concentration initiale du colorant et ceux pour les deux biomasses.

Dans la troisième partie nous avons appliqué les modèles de la cinétique d'adsorption (1<sup>er</sup> ordre, 2<sup>nd</sup> ordre, diffusion intra-particulaire) et nous avons présenté ceux qui sont adaptés pour la simulation de l'évolution temporelle de notre procédé.

En dernier, nous avons recherché parmi les représentations mathématiques des isothermes celles qui lissent le mieux les données d'équilibre obtenues dans les différents essais.

### III.1 Prétraitement des biosorbants

#### III.1.1 Prétraitement physique

Les lavages successifs que subisse la biomasse brute sont réalisés dans le but d'éliminer les résidus et impuretés issus de la fermentation.

Le biosorbant est pré séché à une température de 50°C avant son stockage, il est à noter que cette température ne modifie pas sa structure. Le séchage à la chaleur est communément utilisé par la plupart des auteurs [45].

*Simmons P et al* (1995) montrent que la biomasse de *Saccharomyces cerevisiae* et *Candida SP* ne sont pas affectées par le mode de préparation, le biosorbant séché à l'air, à la chaleur lyophilisé présente des capacités voisines et comparables à celle de la biomasse fraîche.

#### III.1.2 Prétraitement chimique

Plusieurs travaux antérieurs ont choisi la biomasse traitée à la soude. Selon Adour (1999) et al, l'effet du prétraitement sur la capacité de biosorption du zinc sur *streptomyces rimosus* a été testé avec plusieurs produits : C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>OH, NaCl, NH<sub>4</sub>OH, KOH et NaOH. Une capacité d'adsorption est obtenue avec de la soude 1 N. Cependant, sur le plan pratique, cette

concentration présente des inconvénients (perte importante en biomasse). Afin d'éviter ces inconvénients, plusieurs études ont opté depuis pour un traitement à la soude [45].

## III.2 Caractérisation

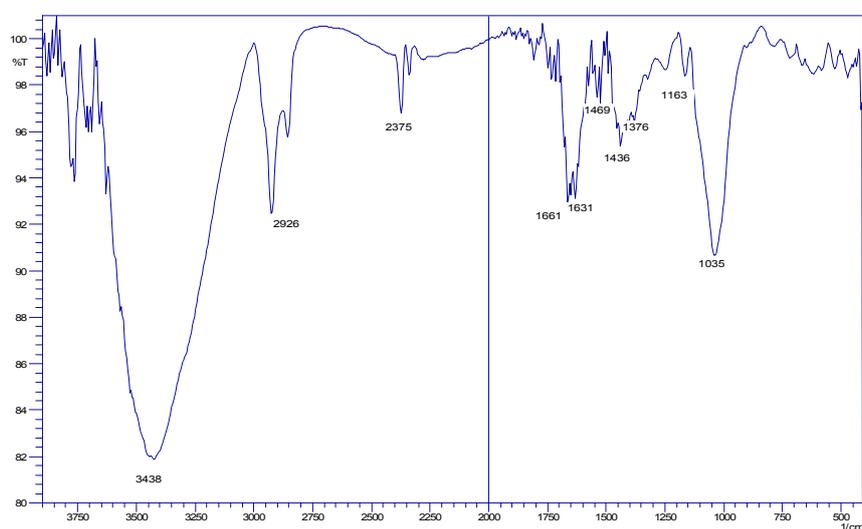
### III.2.1 Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF)

Les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge des deux biomasses (traité et non traité) étudiées sont représentés respectivement sur les **Figures (III.1 et III.2)**.

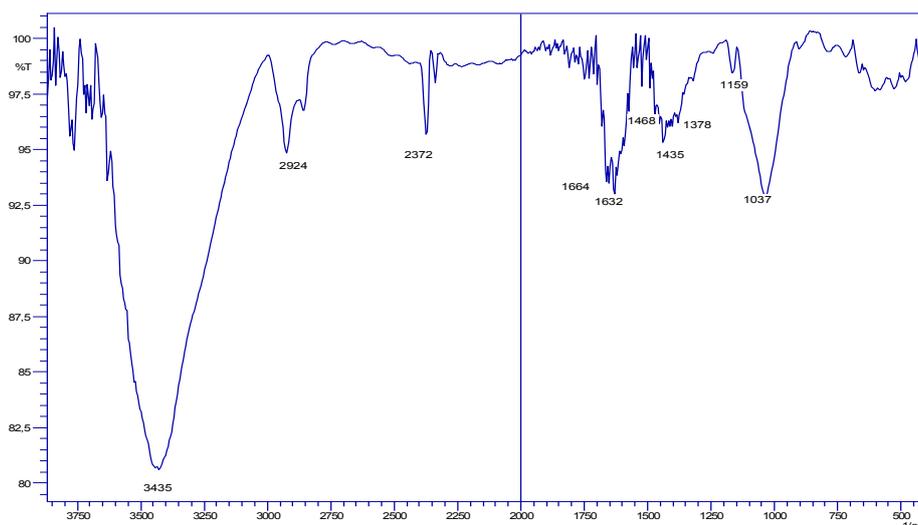
Les bandes d'adsorption des spectres nous ont permis d'avoir une approche des groupements fonctionnels principalement organiques constituant la biomasse.

Les parois cellulaires des deux adsorbants sont composées essentiellement de :

- Groupements hydroxyles et carboxyliques en grande proportion ;
- Groupements amines ;
- Les liaisons C=O observées correspondent à la fonction  $\text{NH}_2\text{-C=O}$  ;
- le groupement phosphoré présent, se manifeste par les liaisons phosphorées et des liaisons simples C-H.



**Figure III.1 :** Spectre infrarouge de la drèche non traitée utilisé.



**Figure III.2 :** Spectre infrarouge de la drèche traitée utilisée.

Les bandes caractéristiques qui nous semblent les plus significatives sont rassemblées dans le tableau suivant :

**Tableau III.1 :** Bandes de vibration IR de la drèche non traitée et traitée.

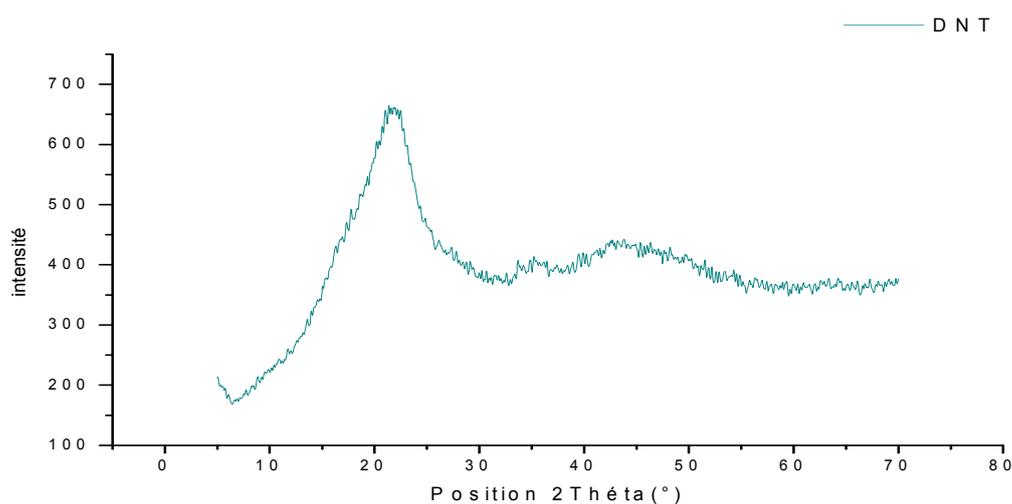
Bandes observées pour la DNT (cm <sup>-1</sup> )	Bandes observées pour la DT (cm <sup>-1</sup> )	Type de vibration	Attribution
3438	3435	élongation	-OH (alcool)
2926	2924	élongation	C-H (alcane)
2375	2372	élongation	-C≡N (nitrile)
1661	1664	élongation	C=O (acide)
1631	1632	élongation	C=C (alcène) Liaison C=O et C-N
1469 et 1436	1468 et 1435	déformation	C-H (alcane)
1376	1379	déformation	OH (phénol)
1163	1159 et	élongation	C-N (amine) C-O(alcool)
1035	1037	élongation	C-Cl des chlorures d'acide
<1000			Groupements fonctionnel phosphaté et sulfurés

Les résultats d'infrarouge obtenus, ont montré que les mêmes groupement fonctionnels de surfaces rencontrés sur la drèche non traitée sont retrouvés également dans la drèche traitée ce

qui veut dire que la modification chimique par NaOH n'a pas influencé sur les groupements fonctionnels.

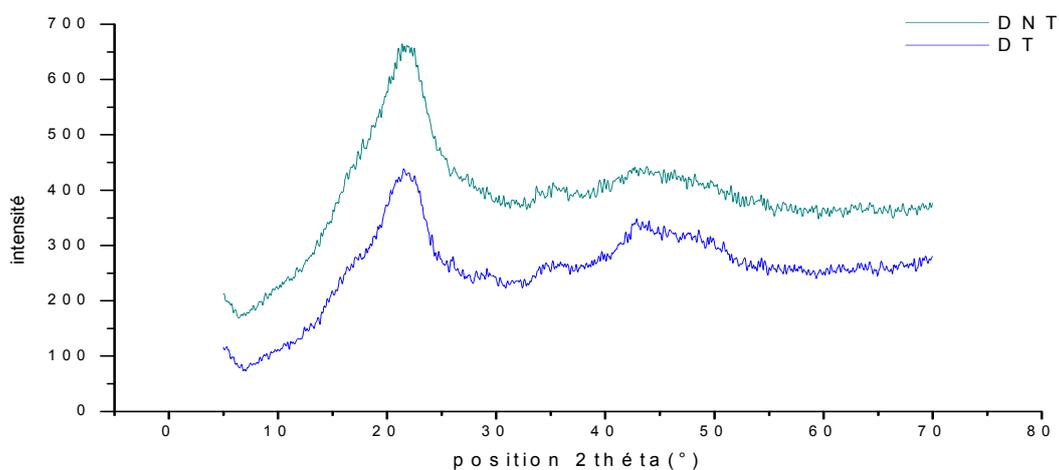
### III.2.2 Analyse structural par DRX

Le diffractogramme obtenu pour la biomasse non traitée est représenté sur la figure suivante :



**Figure III.3 :** Spectre DRX de la biomasse avant le traitement chimique par NaOH.

On remarque en analysant le diffractogramme de la DNT (**Figure III.3**) avant le traitement chimique par NaOH la présence d'un pic large situé à 21.73 °C, et cela nous renseigne sur la structure amorphe de la biomasse.

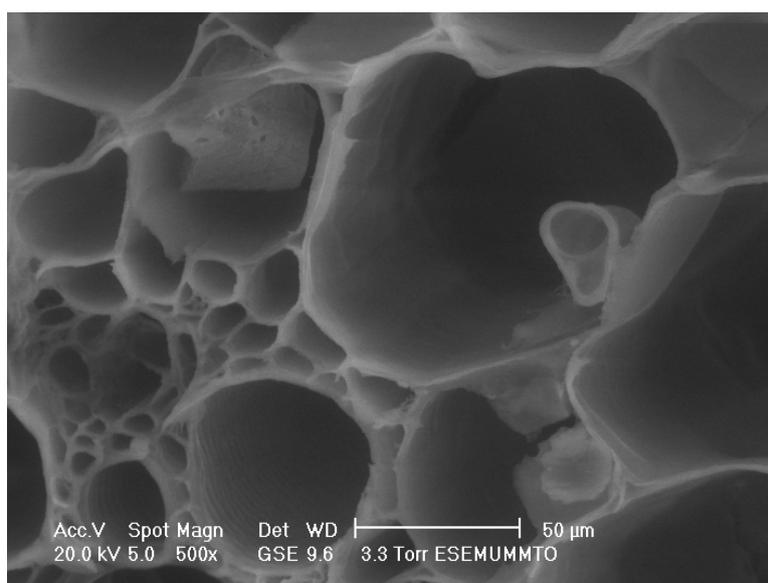


**Figure III.4 :** Comparaison des spectres DRX de la biomasse, avant et après le traitement chimique par NaOH.

L'analyse des diffractogrammes relatifs à la biomasse avant et après le traitement chimique (**Figure III.4**) montre que les deux spectres ne révèlent pas des modifications notables dans la structure principale de ce matériau.

### III.2.3 Analyse morphologique par microscopie électronique a balayage

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage a été effectuée pour la drèche avant le traitement chimique, le but de cette étude est la détermination de la morphologie de cet adsorbant. la micrographie obtenue est donnée sur la **Figure III.5**.



**Figure III.5** : Micrographie de la drèche non traitée obtenue par MEB

L'observation du MEB montre l'existence des macrospores et des mésopores, cela nous renseigne sur la structure hétérogène de la surface de la biomasse.

### III.2.4 Caractérisation physico-chimiques des biosorbant

Elles sont déterminées et regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau III.2** : Caractérisation physico-chimique des biosorbants.

Caractéristiques de biosorbant	Drèche non traitée	Drèche traitée
Humidité (%)	5.03	7.35
$d_r$	1.22	1.15
$d_{app}$	0.102	0.1095
Porosité	0.019	0.35
pH	6.65	9.72
V.P.T (Cm <sup>3</sup> )	8.3127	8.9343

D'après les résultats obtenus, on constate que le traitement chimique a amélioré les caractéristiques structurales de la paroi de la drèche.

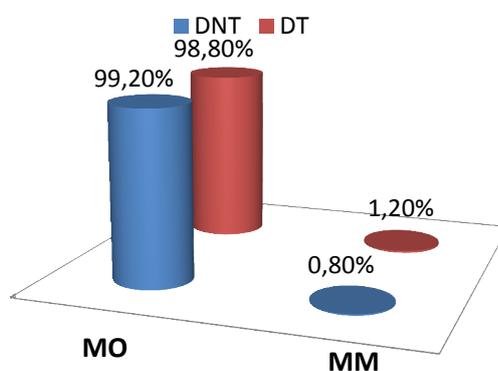
### III.2.5 Détermination de la matière minérale et organique

L'analyse effectuée sur les deux biomasses (DNT et DT) afin de déterminer leur composition organique et minérale montre que la matière organique représente la quantité la plus importante tel que :

**DNT** 99,2%

**DT** 98,8%

Les résultats obtenus sont représentés sous forme d'histogramme **Figure III.6**.



**Figure III.6** : Histogramme présentant la matière organique et minérale pour les deux biomasses.

### III.3 Essais de biosorption

Les essais de biosorption sont réalisés en adoptant différentes conditions opératoires qui nous ont permis d'optimiser plusieurs paramètres pouvant influencer les propriétés de notre biomatériau vis-à-vis de la rhodamine B.

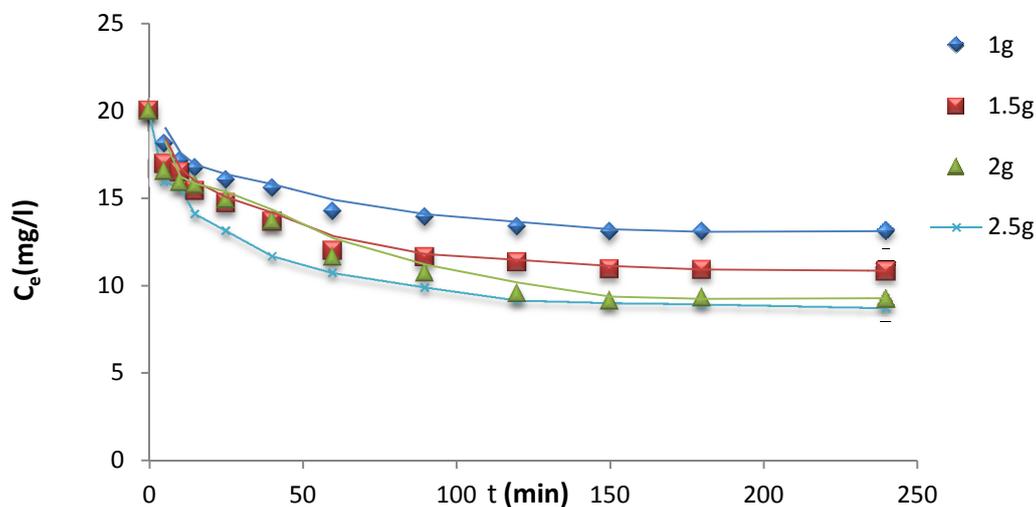
#### III.3.1 Influence de la quantité de biosorbant

L'étude de l'effet de la quantité des biosorbants a été réalisée en faisant varier celle-ci comme suit : 1 g, 1.5 g, 2 g, 2.5 g pour une concentration initiale de 20 mg/l avec :

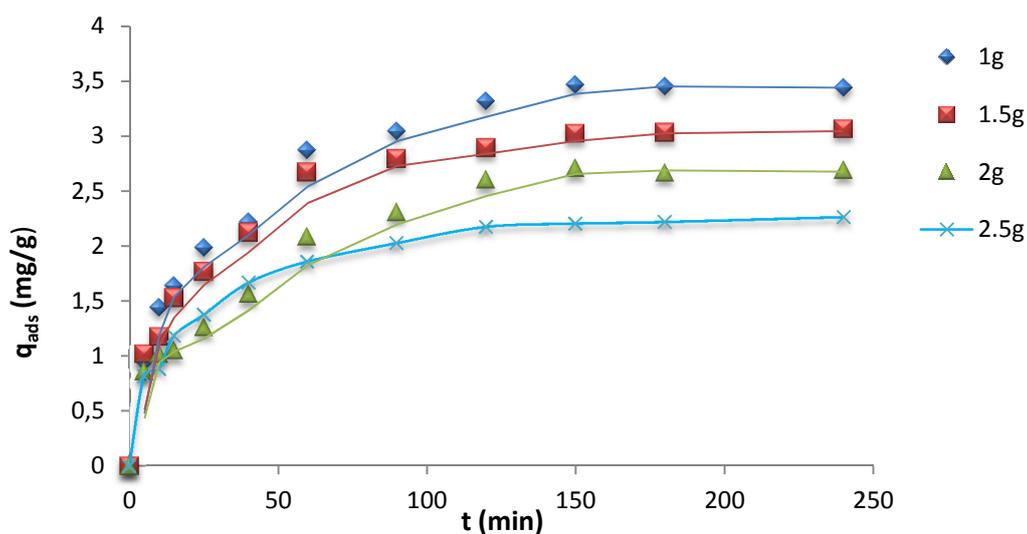
- Vitesse d'agitation : 120 tr/min ;
- pH initial : 5 ;
- Volume réactionnel : 500 ml ;
- Température : 23°C.

Ces conditions opératoires sont appliquées pour la biomasse traitée et non traitée.

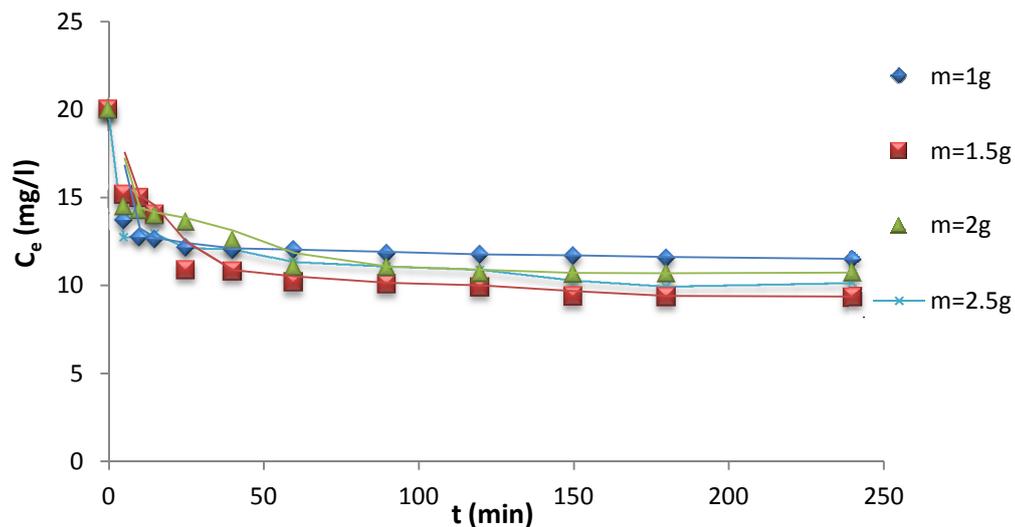
Les résultats sont présentés sur les **Figures (III.7, III.8, III.9, III.10)**



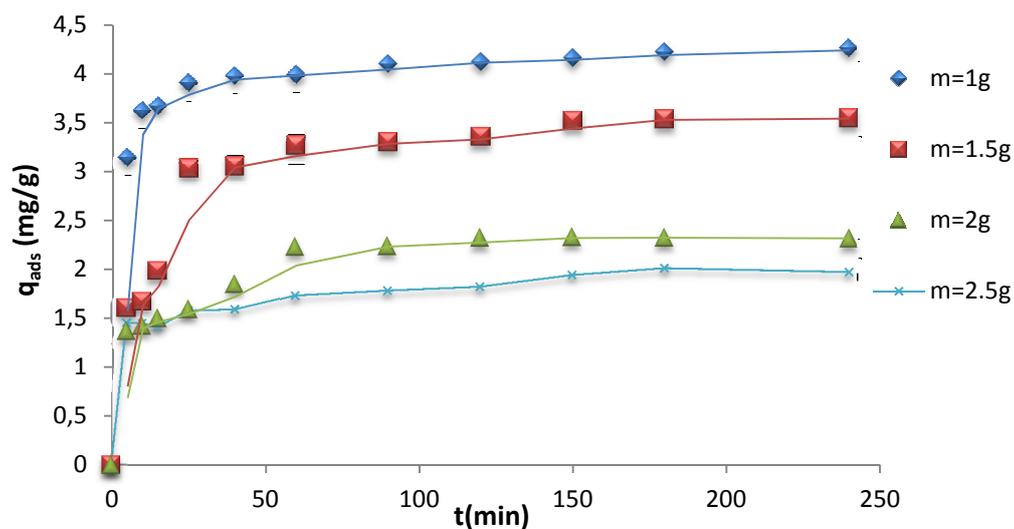
**Figure III.7 :** Influence de la quantité de biosorbant (DNT) sur la cinétique de la biosorption de rhodamine B en fonction du temps du contact ; agitation 120tr/min ; pH est celui de l’eau distillé 5 ; volume réactionnel 500ml ; température 23 °C.



**Figure III.8 :** Influence de la quantité de biosorbant (DNT) sur la quantité de rhodamine B adsorbée en fonction du temps du contact ; agitation 120 tr/min ; pH est celui de l’eau distillé 5 ; volume réactionnel 500ml ; température 23 °C.



**Figure III.9 :** Influence de la quantité de biosorbant (DT) sur la cinétique de la biosorption de rhodamine B en fonction du temps du contact ; agitation 120 tr/min ; pH est celui de l'eau distillé 5 ; volume réactionnel 500 ml ; température 23 °C.



**Figure III.10 :** Influence de la quantité de biosorbant (DT) sur la quantité de rhodamine B adsorbée en fonction du temps du contact ; agitation 120 tr/min ; pH est celui de l'eau distillé 5 ; volume réactionnel 500 ml ; température 23 °C.

Les résultats présentés dans les **Figures (III.7, III.8, III.9 et III.10)** montrent que la concentration du colorant à l'équilibre diminue d'une façon significative au fur et à mesure que la quantité de biosorbant diminue, dans la gamme pondérale examinée. En effet des capacités d'adsorption de 3.43 mg/g et 4.26 mg/g respectivement pour les biomasses (DNT et DT) sont révélées au bout d'une heure de temps de contact adsorbant-adsorbé.

Cela peut être expliqué par le fait que les quantités élevées en biosorbant empêchent la bonne agitation de la solution, et par conséquent la dispersion des particules de biosorbant est médiocre.

L'optima est un compromis entre le taux d'adsorption et la qualité d'agitation dans le réacteur, les teneurs élevés retardent l'agitation du milieu [46].

De ce qui précède nous optons pour une masse de 1g pour les deux biosorbants (DNT et DT).

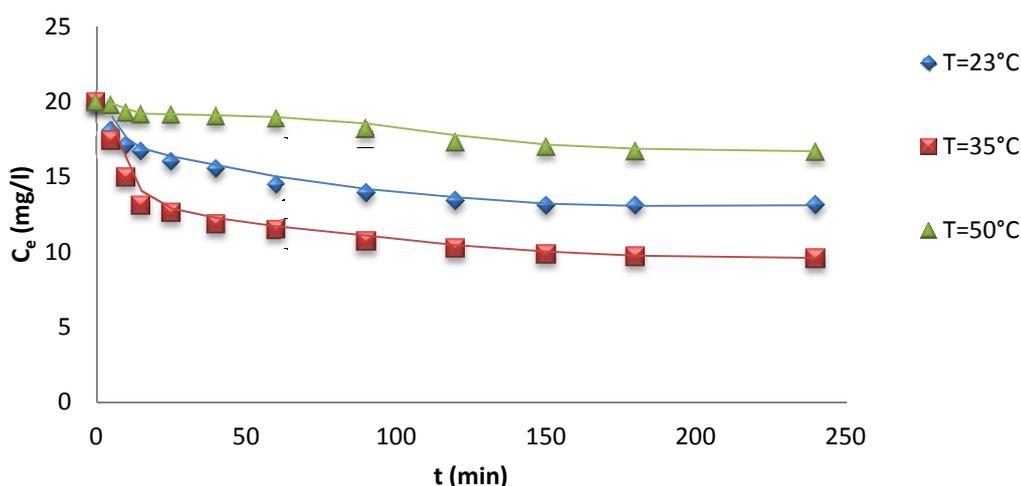
### III.3.2 Influence de la température

L'étude de l'influence de la température sur la biosorption de RB est effectuée pour les températures : 23°C, 35°C, 50°C.

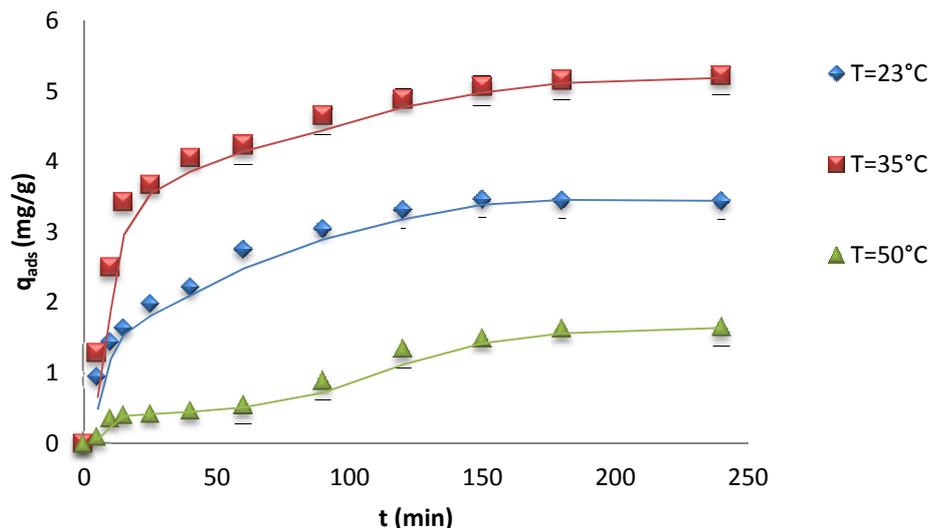
Et dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale : 20 mg/l ;
- Volume réactionnel : 500 ml ;
- Vitesse d'agitation : 200 tr/min ;
- pH initial : 5 ;
- Quantité du biosorbant : 1g.

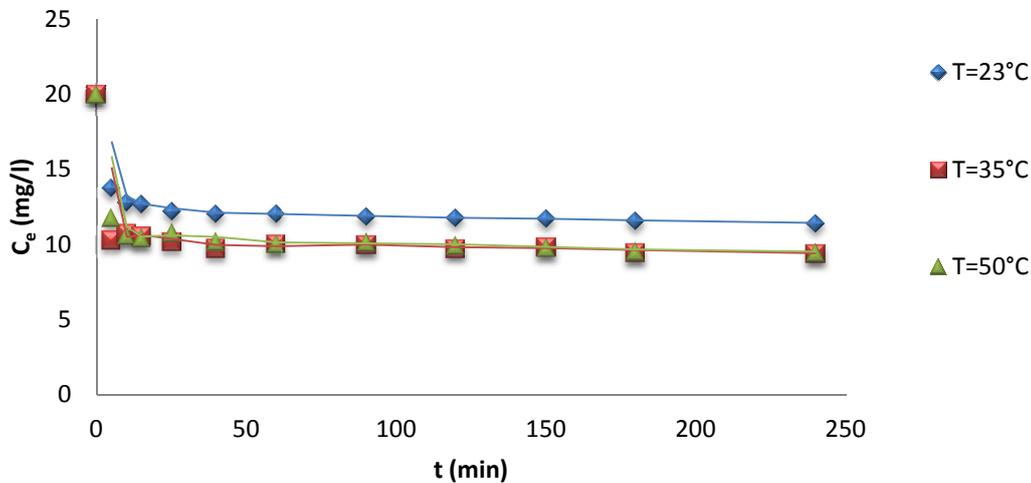
Les résultats obtenus sont illustrés dans les **Figures (III.11, III.12, III.13, III.14)**



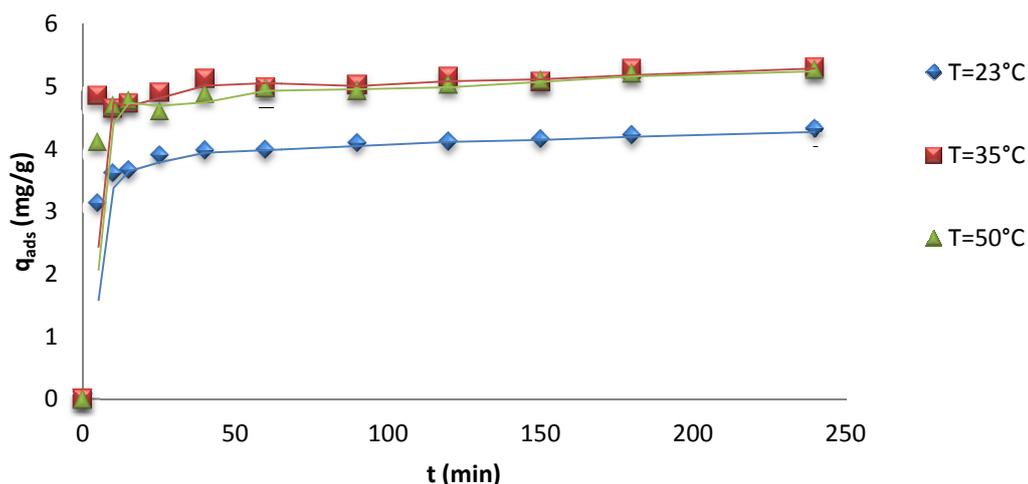
**Figure III.11** : Influence de température de la solution sur la cinétique d'adsorption de rhodamine B par le biosorbant (DNT) en fonction du temps de contact, Concentration initiale 20 mg/l ; Volume réactionnel 500 ml ; Vitesse d'agitation 200 tr/min ; pH initial 5 ; Quantité du biosorbant 1 g.



**Figure III.12 :** Influence de température de la solution sur la capacité d'adsorption de rhodamine B par le biosorbant (DNT) en fonction du temps de contact, Concentration initiale 20 mg/l ; Volume réactionnel 500 ml ; Vitesse d'agitation 200 tr/min ; pH initial 5 ; Quantité du biosorbant 1 g.



**Figure III.13 :** Influence de température de la solution sur la capacité d'adsorption de rhodamine B par le biosorbant (DT) en fonction du temps de contact, Concentration initiale 20 mg/l ; Volume réactionnel 500 ml ; Vitesse d'agitation 200 tr/min ; pH initial 5 ; Quantité du biosorbant 1 g.



**Figure III.14 :** Influence de température de la solution sur la capacité d'adsorption de rhodamine B par le biosorbant (DT) en fonction du temps de contact, Concentration initiale : 20 mg/l ; Volume réactionnel 500 ml ; Vitesse d'agitation 200 tr/min ; pH initial 5; Quantité du biosorbant 1 g.

D'après les résultats obtenus on remarque que la meilleure capacité d'adsorption de RB est de 5.22 mg/g, 5.30 mg/g pour les biomasses (DNT et DT) respectivement est à une température 35 °C.

En augmentant la température à 50 °C on remarque une diminution très importante de la capacité d'adsorption de RB et ça due aux forces physiques de *van der Waals* qui sont facilement rompues par l'effet de la température [47].

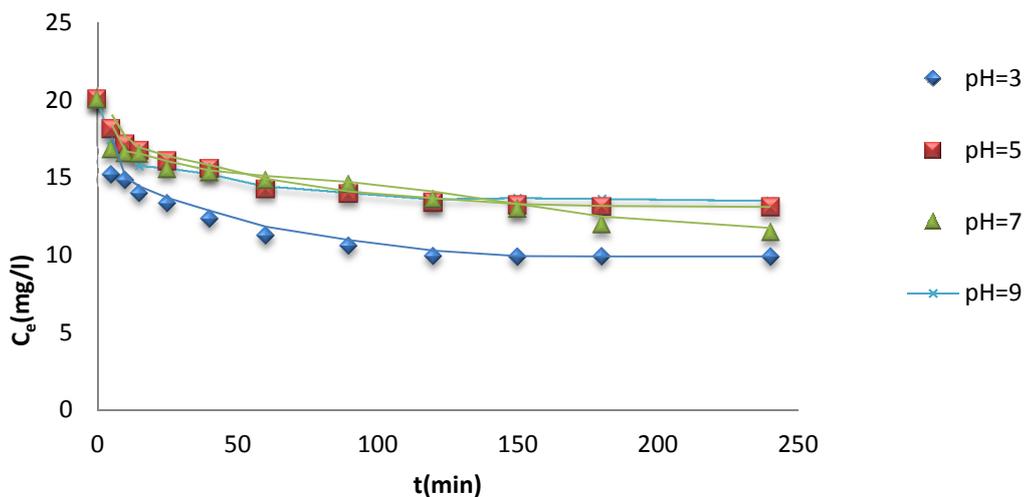
### III.3.3 Influence du pH

Nous nous sommes également intéressés à l'effet du pH qui est l'un des paramètres influençant l'adsorption, l'étude a été effectuée pour des valeurs de pH comprises entre 3 et 9, le pH est ajusté par une solution de NaOH à 0.1 N et l'acide chlorhydrique HCl.

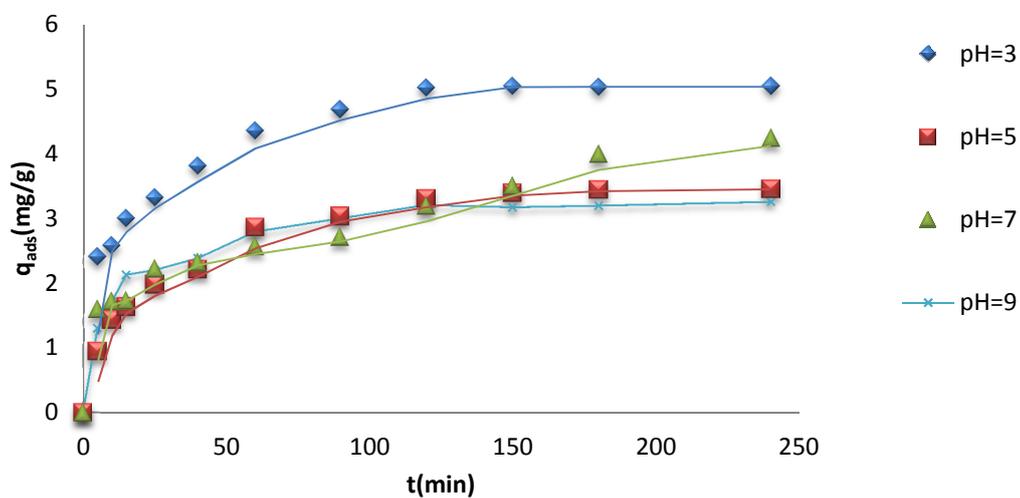
Et avec les conditions opératoires suivantes :

- Volume réactionnel : 500 ml ;
- Quantité du biosorbant : 1 g ;
- Vitesse d'agitation : 200 tr/min ;
- Concentration initiale : 20 mg/l ;
- Température : 35 °C.

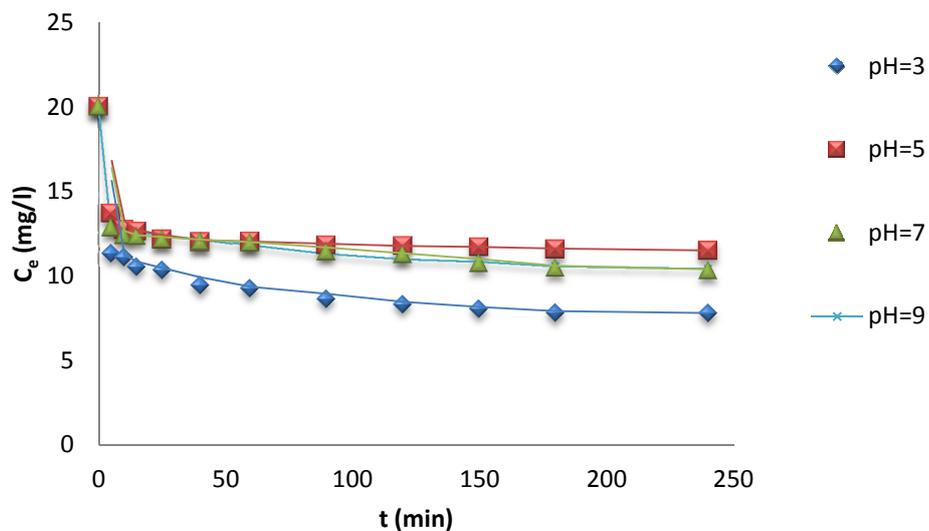
Les résultats obtenus sont illustrés dans les **Figures (III.15, III.16, III.17, III.18)**.



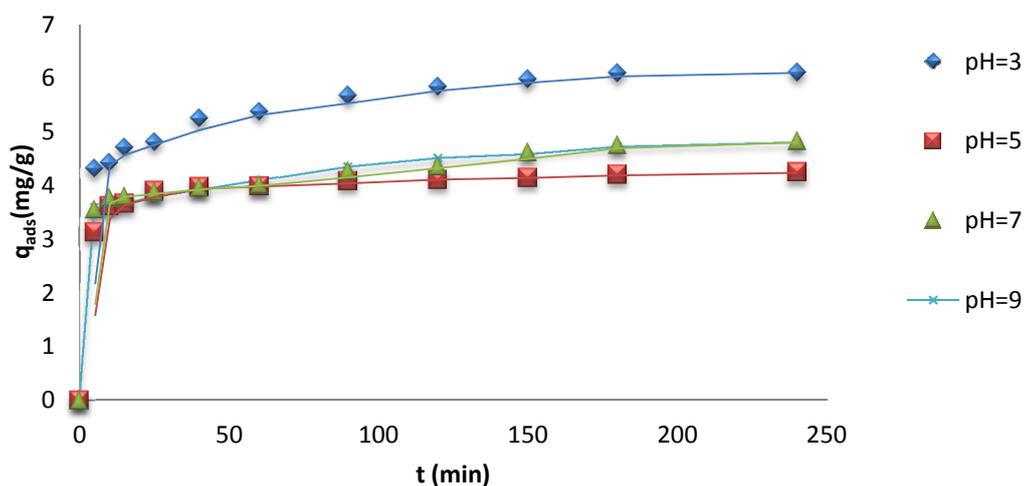
**Figure III.15 :** Influence de pH de la solution sur la cinétique d’adsorption de rhodamine B par le biosorbant (DNT) en fonction du temps de contact, Concentration initiale 20 mg/l ; Volume réactionnel 500 ml ; Vitesse d’agitation 200 tr/min ; Température 35 °C; Quantité du biosorbant 1 g.



**Figure III.16 :** Influence de pH de la solution sur la capacité d’adsorption de rhodamine B par le biosorbant (DNT) en fonction du temps de contact, Concentration initiale 20 mg/l ; Volume réactionnel 500 ml ; Vitesse d’agitation 200 tr/min Température 35 °C ; Quantité du biosorbant 1 g.



**Figure III.17 :** Influence de pH de la solution sur la cinétique d'adsorption de rhodamine B par le biosorbant (DT) en fonction du temps de contact, Concentration initiale 20 mg/l ; Volume réactionnel 500 ml ; Vitesse d'agitation 200 tr/min ; Température 35 °C ; Quantité du biosorbant 1 g.



**Figure III.18 :** Influence de pH de la solution sur la capacité d'adsorption de rhodamine B par le biosorbant (DT) en fonction du temps de contact, Concentration initiale 20 mg/l ; Volume réactionnel 500 ml ; Vitesse d'agitation 200 tr/min ; Température 35 °C ; Quantité du biosorbant 1 g.

D'après les allures nous constatons que la cinétique d'adsorption obtenue est meilleure à des pH acides dont la capacité d'adsorption est de 5.05 mg/g et 6.11 mg/g des deux biomasses (DNT et DT) respectivement.

Dans une marge de pH située entre  $3 \leq \text{pH}_i \leq 7$ , la capacité de fixation du colorant est très remarquable notamment pour la DT, des résultats similaires ont été trouvés par *Bouras* ou il a constaté que la capacité d'adsorption du PCB par une argile pontée organophile augmente considérablement à  $\text{pH}_i = 3.1$  [48].

*Min-Woo Junga et al*, ont montré de même que l'adsorption du phénol par le CAG est meilleure pour  $\text{pH}_i = 3$  [49].

Les résultats constatés dépendent de la structure du biosorbant qui nous oriente vers les divers groupements fonctionnels pouvant intervenir lors du phénomène de biosorption et qui sont essentiellement: carboxyles, phosphoryles et hydroxyles. En connaissant l'ensemble des groupements susceptibles d'être des sites d'adsorption du RB, nous pouvons expliquer l'effet du pH sur les capacités d'adsorption des deux biomasses (traitée et non traitée).

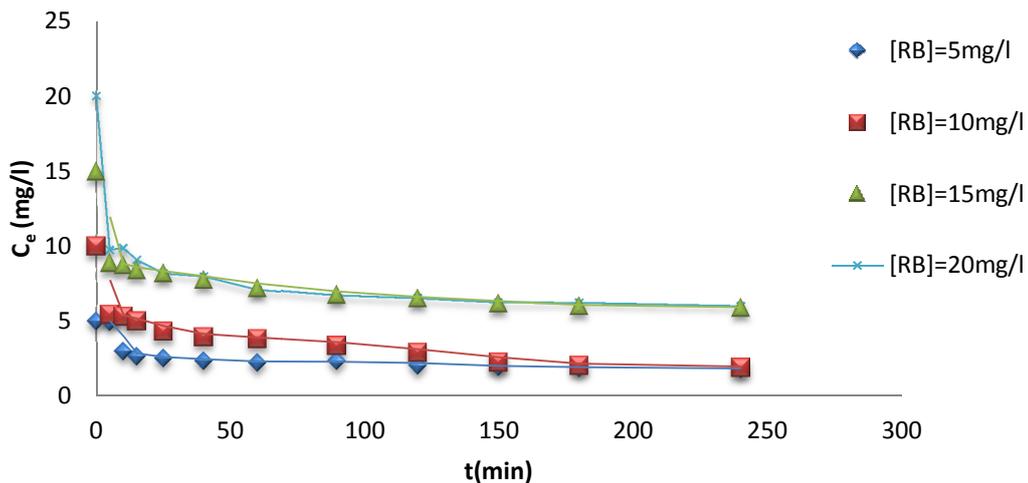
Un pH de 3 est retenu comme optimal.

#### III.3.4 Influence de la concentration initiale

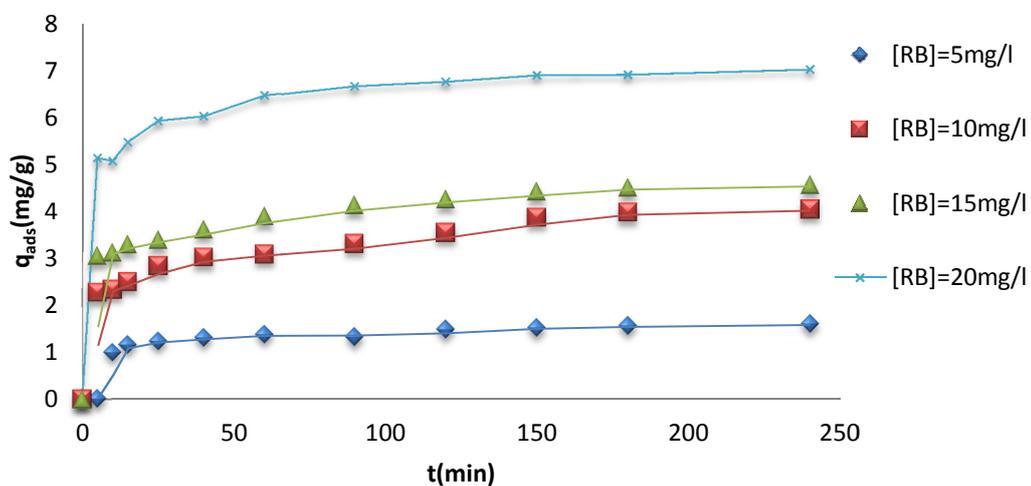
L'effet de la concentration initial a été étudié en faisant varier la concentration du colorant de 5 à 20 mg/l avec les conditions optimales suivantes :

- Quantité de biosorbant = 1g ;
- Vitesse d'agitation = 200 tr/min ;
- Température = 35°C ;
- pH initial = 3 ;
- Volume réactionnel = 500ml.

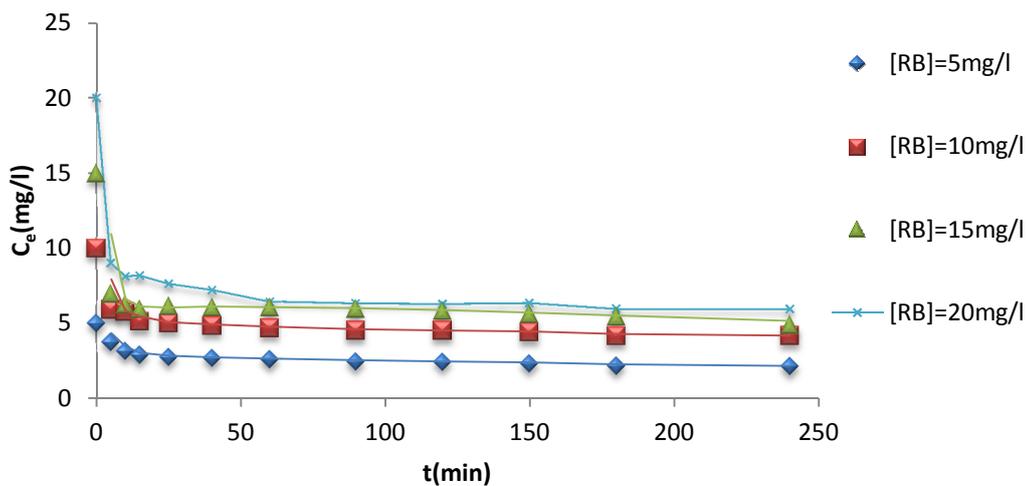
Les résultats obtenus sont représentés dans les **Figures (III.19, III.20, III.21, III.22)** ci-dessous :



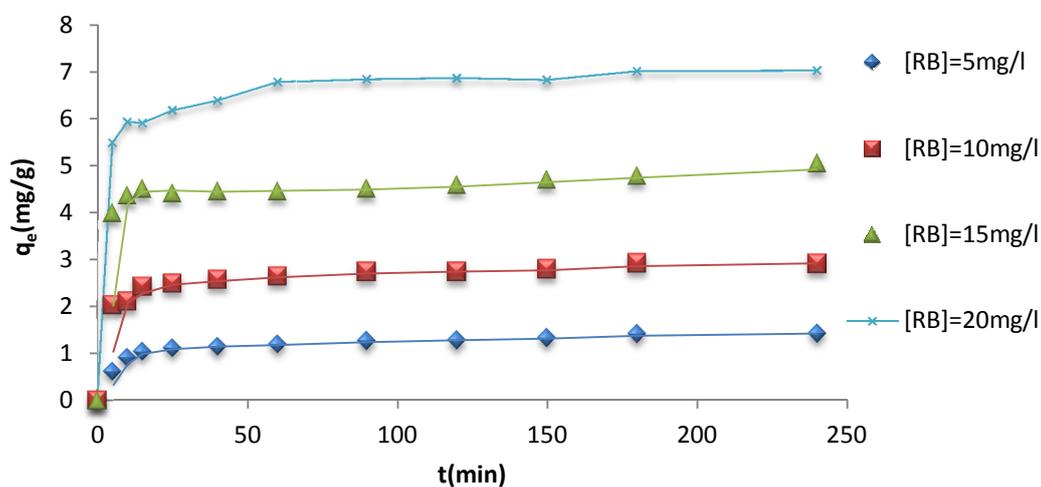
**Figure III.19 :** Influence de la concentration initiale de la solution sur la cinétique d'adsorption de rhodamine B par le biosorbant (DNT) en fonction du temps de contact, Volume réactionnel 500 ml ; Vitesse d'agitation 200 tr/min ; Température 35 °C ; Quantité du biosorbant 1 g ; pH 3.



**Figure III.20 :** Influence de la concentration initiale de la solution sur la capacité d'adsorption de rhodamine B par le biosorbant (DNT) en fonction du temps de contact, Volume réactionnel 500 ml ; Vitesse d'agitation 200 tr/min ; Température 35 °C ; Quantité du biosorbant 1 g ; pH 3.



**Figure III.21 :** Influence de la concentration initiale de la solution sur la cinétique d'adsorption de rhodamine B par le biosorbant (DT) en fonction du temps de contact, Volume réactionnel 500 ml ; Vitesse d'agitation 200 tr/min ; Température 35 °C ; Quantité du biosorbant 1g ; pH 3.



**Figure III.22 :** Influence de la concentration initiale de la solution sur la capacité d'adsorption de rhodamine B par le biosorbant (DT) en fonction du temps de contact, Volume réactionnel 500ml ; Vitesse d'agitation 200 tr/min ; Température 35 °C ; Quantité du biosorbant 1 g ; pH 3.

D'après les **Figures (III.19, III.20, III.21, III.22)** on remarque que l'adsorption est totale au bout de 60 min et tends à se stabiliser entre 60 min et 240 min quelques soient les concentrations initiales de RB. Par ailleurs pour les deux biosorbants (DNT, DT) nous avons obtenu une capacité d'adsorption de 7.01 mg/g, 7.03 mg/g respectivement pour une concentration de 20 mg/l, ce comportement s'explique par le fait que plus la concentration de RB augmente, plus le nombre d'ions en solution augmente ce qui implique une adsorption plus élevée. Le même phénomène a été signalé par *MC.Ncibi et al [50]*.

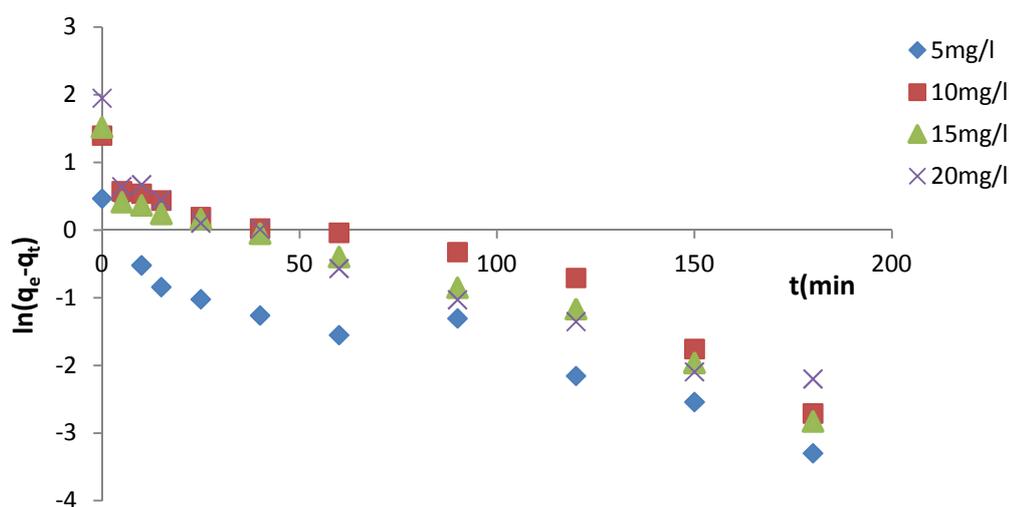
De ce fait, nous optons pour une concentration initiale de 20 mg/l

### III.4 Etude de la cinétique d'adsorption

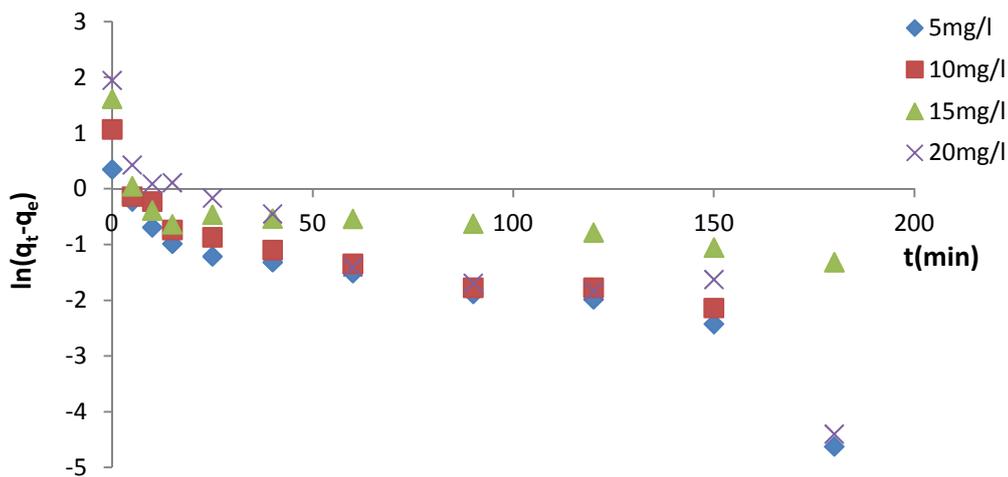
La cinétique d'adsorption de rhodamine B sur les deux biosorbants a été étudiée à différentes concentrations en ce colorant afin de déterminer le mécanisme d'adsorption limitant, et de déterminer le temps au bout duquel la concentration n'évolue pas. Pour ce faire, trois modèles dont le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre et le modèle de la diffusion intra-particulaire ont été étudiés pour différentes concentrations initiales en rhodamine B à 35 °C.

#### III.4.1 Cinétique de premier ordre

Pour étudier le mécanisme de l'adsorption, nous avons déterminé les constantes de vitesse  $K_1$ , la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$  ainsi que les coefficients de corrélation  $R^2$  des droites obtenues en traçant  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$ , **Figures (III.23, III. 24)** Les résultats obtenus sont rassemblés dans le **Tableau III.3**.



**Figure III.23 :** Cinétique d'adsorption de rhodamine B sur la drêche non traitée (T=35°C, pH=3, concentration allant de 5 à 20 mg/l), Modèle pseudo-premier ordre.



**Figure III.24 :** Cinétique d’adsorption de rhodamine B sur la drèche traité (T=35 °C, pH=3, concentration allant de 5 à 20 mg/l), Modèle pseudo-premier ordre.

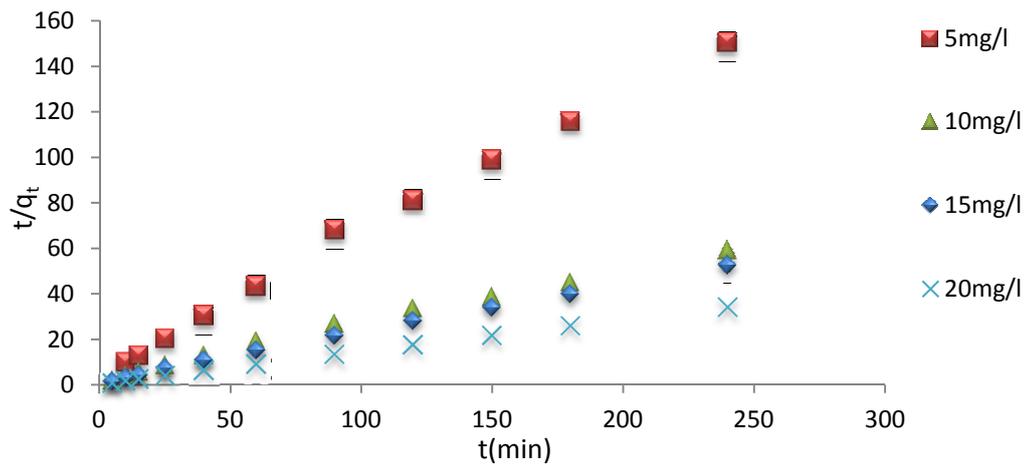
**Tableau III.3 :** Constantes calculées en utilisant le modèle de pseudo-premier ordre.

C <sub>0</sub> (mg/l)	DNT				DT			
	R <sup>2</sup>	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (exp) (mg g <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (th) (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (exp) (mg g <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (th) (mg g <sup>-1</sup> )
5	0.8660	0.0171	1.593	0.856	0.8462	0.0191	1.421	0.746
10	0.9196	0.0170	4.044	2.444	0.7442	0.0158	2.913	0.915
15	0.9382	0.0188	4.561	2.161	0.4673	0.0083	5.051	1.106
20	0.9043	0.0192	7.019	2.470	0.8259	0.0237	7.032	1.984

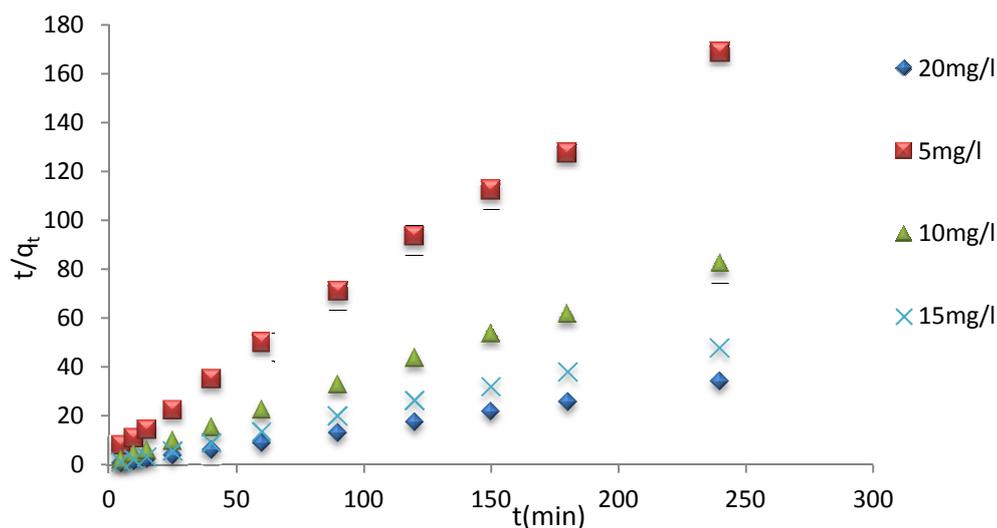
D’après les résultats obtenus, on constate que les coefficients de corrélation (R<sup>2</sup>) des droites de lissage des points expérimentaux obtenus sont faibles et un écart important entre q<sub>e</sub> (exp) et q<sub>e</sub> (th) calculés à partir de l’ordonnée à l’origine de ces droites. Ceci nous permet de conclure que la cinétique d’adsorption de la rhodamine B n’est pas du pseudo- premier ordre.

### III.4.2 Cinétique de second ordre

Nous avons également testé le modèle cinétique de pseudo-second ordre sous sa forme linéarisé c'est-à-dire en portant t/q<sub>t</sub> en fonction de t, **Figures (III.25, III.26)**. Ces figures ont permis de calculer les constantes de vitesse K<sub>2</sub>, la capacité de sorption à l’équilibre q<sub>e</sub> ainsi que les coefficients de corrélation R<sup>2</sup> des droites obtenus. Les résultats sont rassemblés dans le **Tableau III.4**.



**Figure III.25 :** Cinétique de l’adsorption de rhodamine B sur la drèche non traité (T =35°C, pH=3, concentration allant de 5 à 20 mg/l). Modèle pseudo-second ordre.



**Figure III.26 :** Cinétique de l’adsorption de rhodamine B sur la drèche traité (T =35 °C, pH=3, concentration allant de 5 à 20 mg/l). Modèle pseudo-second ordre.

**Tableau III.4 :** Constantes calculées en utilisant le modèle de pseudo-second ordre.

C <sub>0</sub> (mg/l)	DNT				DT			
	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	q <sub>e</sub> (exp) (mg g <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (th) (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	q <sub>e</sub> (exp) (mg g <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (th) (mg g <sup>-1</sup> )
5	0.9967	0.062	1.593	1.628	0.9975	0.077	1.421	1.447
10	0.9983	0.026	4.044	4.659	0.9991	0.070	2.913	2.942

15	0.9936	0.018	4.561	4.168	0.9971	0.047	5.051	4.957
20	0.9996	0.028	7.019	7.112	0.9997	0.047	7.032	7.087

Les coefficients de corrélations ( $R^2 \geq 0.9936$ ) des droites tracées en portant  $t/q_t$  en fonction de  $t$  et le faible écart entre  $q_e$  (exp) et  $q_e$  (th). **Tableau III.4**, nous permettent de conclure que la cinétique est du second-ordre.

### III.4.3 Modèle de diffusion intra-particulaire de Weber et Morris

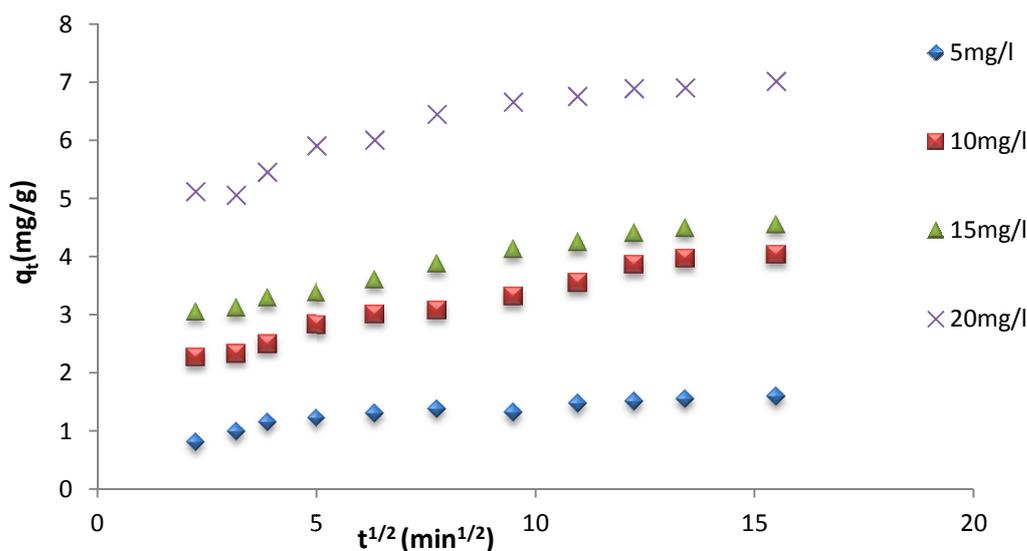
Ce modèle est généralement utilisé pour vérifier si la diffusion intra-particulaire est l'étape limitante dans la cinétique d'adsorption d'un adsorbant sur un adsorbant. Pour ce faire, on porte la quantité adsorbée à l'instant  $t$  en fonction de  $t^{1/2}$ . **Figures (III.27, III.28)**. Selon *Weber et Morris*, le coefficient de diffusion intra-particulaire  $K_d$  est défini comme suit :

$$K_d = q_t/t^{1/2} + C \tag{III.1}$$

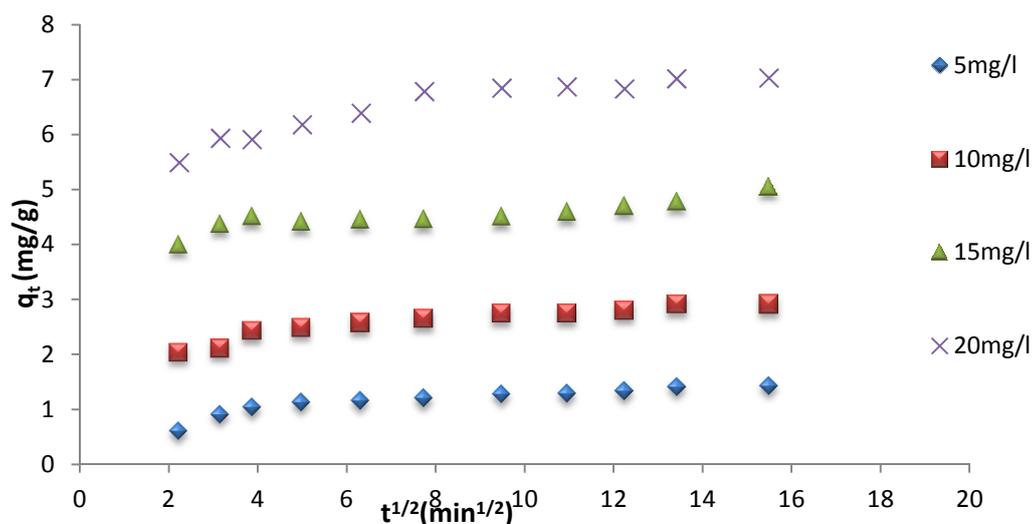
Avec :

$C$  : constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

Si la représentation de la quantité adsorbée  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  donne une droite passant par l'origine, la diffusion intra-particulaire est l'unique étape limitante du processus d'adsorption. Dans le cas contraire, la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitante et d'autres mécanismes influents sur la cinétique d'adsorption. C'est le cas des systèmes étudiés.



**Figure III.27** : Cinétique d'adsorption de rhodamine B sur la drêche non traité ( $T=35^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=3$ , concentration allant de 5 à 20 mg/l).Modèle de la diffusion intra particulaire.



**Figure III.28 :** Cinétique d'adsorption de rhodamine B sur la drèche traitée ( $T=35^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=3$ , concentration allant de 5 à 20 mg/l). Modèle de la diffusion intra particulaire.

Il paraît évident d'après les courbes obtenues pour les différentes concentrations initiales en rhodamine B et pour les deux biosorbants **Figure (III.27, III.28)** que le processus d'adsorption se déroule en deux étapes. La première étape correspondant au premier segment de droite de constante de vitesse  $K_{d1}$  est attribuée à la diffusion du colorant au sein de la solution vers la surface du biosorbant.

Cette étape de constante de vitesse élevée n'est donc pas l'étape limitante. D'autre part, La déviation de cette droite par rapport à l'origine, représente l'effet de la diffusion à travers l'épaisseur du film entourant les particules des biosorbants [51]. Plus  $C$  est grand, plus important sera l'effet de transfert de masse dans le film sur la cinétique du processus. Le second segment de droite de constante de vitesse  $K_{d2}$  correspond à l'établissement d'un équilibre.

Les valeurs des constantes de vitesse des deux étapes pour les différents systèmes d'adsorption étudiés ainsi que les constants liées à l'épaisseur de la couche limite sont rassemblés dans le tableau suivant :

**Tableau III.5 :** Constantes calculées en utilisant le modèle intra-particulaire.

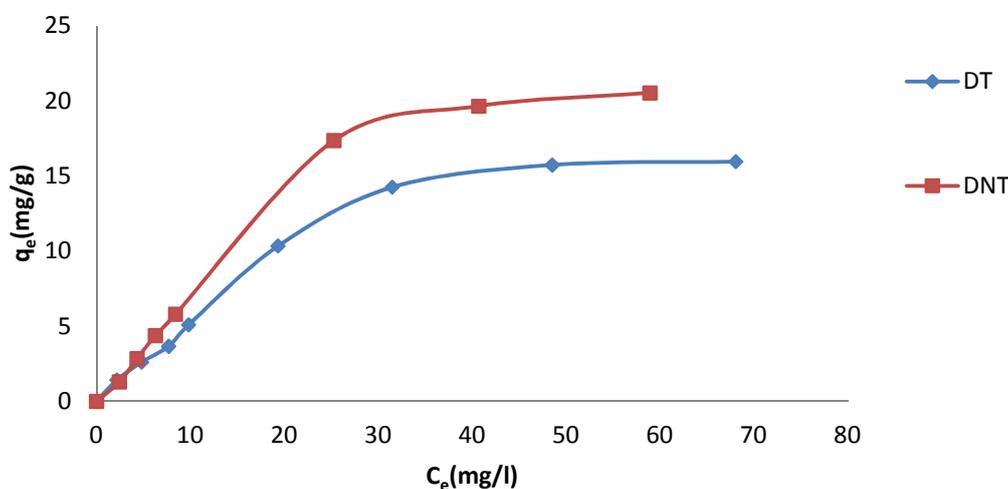
$C_0$ (mg/l)	DNT				DT			
	$K_{d1}$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ )	$C_1$	$K_{d2}$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ )	$C_2$	$K_{d1}$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ )	$C_1$	$K_{d2}$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ )	$C_2$
5	0.210	0.343	0.034	1.076	0.263	0.048	0.030	0.967
10	0.153	1.361	0.050	3.269	0.232	1.476	0.040	2.320
15	0.146	2.698	0.041	3.925	0.321	3.303	0.055	4.067
20	0.259	4.445	0.059	6.120	0.212	5.112	0.032	6.521

### III.5 Modélisation des essais de biosorption

#### III.5.1 Etude des équilibres d'adsorption

##### III.5.1.1 Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées en faisant varier la concentration initiale de l'adsorbat de 5 à 100 mg/l, en maintenant les autres paramètres constants.



**Figure III.29 :** Evolution de la quantité de RB adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre (drèche traitée avec NaOH et non traitée, à pH=3, T=35 °C).

Les isothermes d'adsorption que nous avons obtenues dans notre étude sont données dans la **Figure III.29**. L'allure de ces courbes rappelle celle de *langmuir*, ce qui permet de dire que l'espèce adsorbée se fixe sur un site bien défini des biosorbants et que chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule molécule de RB et que l'énergie d'adsorption de tous

les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins.

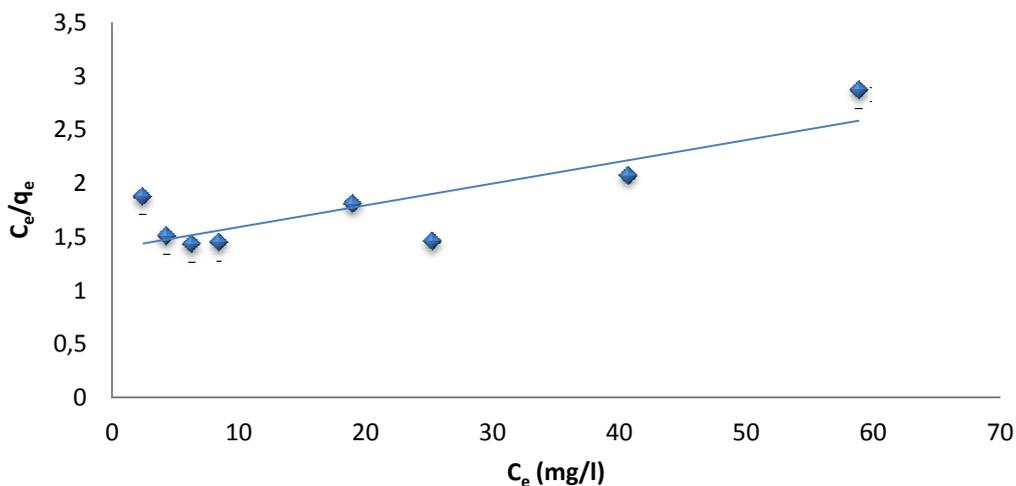
### III.5.1.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

Nous avons modélisé l'équilibre d'adsorption par deux modèles *Langmuir* et *Freundlich*.

#### III.5.1.2.1 Le modèle de Langmuir

L'application du modèle de *Langmuir*, exploité sous sa forme linéarisée c'est-à-dire en portant  $(C_e/q_e)$  en fonction de  $(C_e)$  a conduit aux **Figures (III.30, III.31)** pour les différentes concentrations.

Les droites obtenues par régression linéaire, ont permis de calculer les constantes du modèle  $q_m$  et  $K_L$  (voir **Tableau III.6**).



**Figure III.30** : Modèle linéaire de Langmuir de RB (DNT, T=35 °C, pH=3).

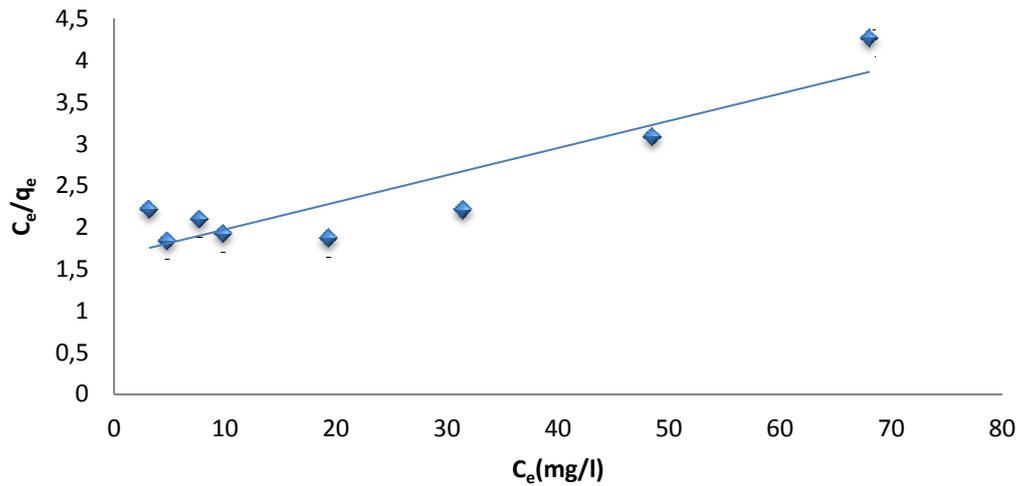


Figure III.31 : Modèle linéaire de Langmuir de RB (DT, T=35 °C, pH=3).

Tableau III.6 : Constantes de Langmuir des deux matériaux.

Biosorbants	$K_L$	$q_m$	$R^2$
DNT	0.014	49.261	0.695
DT	0.019	30.769	0.833

Une autre caractéristique ( $R_L$ ) appelée paramètre d'équilibre ou facteur de séparation (constante adimensionnelle) permet de confirmer si le processus d'adsorption suit bien le modèle de *Langmuir*. D'après C. THEIVARASU, S.MYLSAMY [33],  $R_L$  est donnée par :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \tag{III.2}$$

Avec :

$C_0$  : la concentration initiale de RB

$K_L$  : la constante de Langmuir.

Le paramètre  $R_L$  donne des indications sur le type d'adsorption [33].

**Tableau III.7** : Effet du facteur de séparation sur le type d'adsorption.

Valeur de $R_L$	Type d'adsorption
$R_L > 1$	Défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irréversible

Le tableau suivant rassemble les valeurs de  $R_L$  pour différentes concentrations en RB et pour les deux biosorbants étudiés.

**Tableau III.8** : Coefficients d'équilibre pour différentes concentrations en RB et pour les deux biosorbants étudiés.

$C_0$ (mg/l) \ Biosorbants	DNT	DT
5	0.971	0.888
10	0.909	0.800
15	0.869	0.727
20	0.833	0.666
40	0.714	0.500
60	0.625	0.400
80	0.555	0.333
100	0.500	0.285

Les valeurs de  $R_L$  sont toutes comprises entre 0 et 1, ceci confirme que l'adsorption de RB sur les deux biosorbants est de type *Langmuir* et que celle-ci est favorable.

#### III.5.1.2.2 Le modèle de Freundlich

L'application de la forme linéarisée du modèle de Freundlich cité dans la partie théorique a permis de calculer les deux constantes ( $K_F$ ,  $1/n$ ). Les résultats obtenus à partir du modèle linéaire de *Freundlich* Figures (III.32, III.33) sont rassemblés dans le **Tableau III.9**.

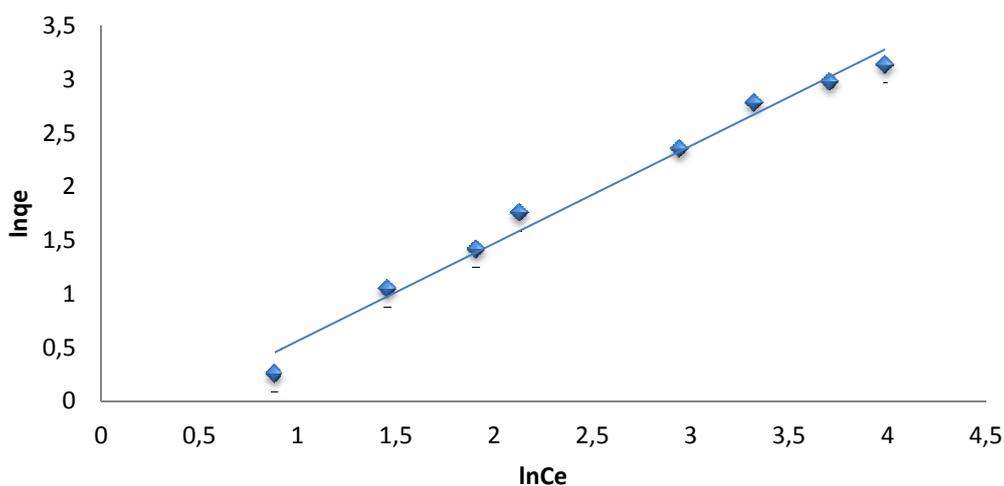


Figure III.32 : Modèle linéaire de Freundlich de RB (DNT, T=35°C, pH=3).

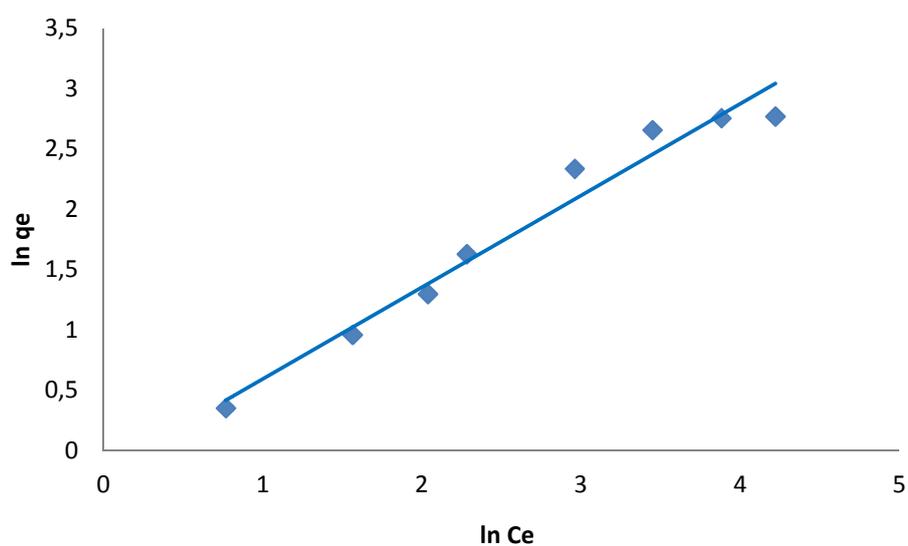


Figure III.33 : Modèle linéaire de Freundlich de RB (DT, T=35°C, pH=3).

Tableau III.9 : Constantes de Freundlich des deux biosorbants.

Biosorbant	$K_f$	n	1/n	$R^2$
DNT	0.707	1.099	0.909	0.985
DT	0.845	1.314	0.760	0.966

D'après les résultats obtenus, on remarque que les valeurs de  $n$  sont comprises entre 1 et 2, ce qui montre que l'adsorption est moyennement difficile.

Et pour les valeurs de  $1/n$  obtenues sont toutes inférieurs à 1, on constate que l'isotherme correspond au modèle de Langmuir c'est-à-dire de type L.

Au vu des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) obtenus à partir des droites, on peut dire que l'adsorption de RB obéit au modèle de Freundlich.

# Conclusion Générale

Cette étude a été réalisée au laboratoire de génie de l'environnement du département de génie des procédés à l'université de BEJAIA. Le travail entrepris avait un double objectif, puisque d'une part il concerne la valorisation d'un déchet industriel (la drèche) et d'autre part l'utilisé comme un biosorbant afin d'éliminer un colorant textile (rhodamine B).

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés physico-chimiques et structurales de chaque biomasse (drèche traitée et non traitée), afin d'évaluer l'effet du traitement chimique par NaOH sur la capacité d'adsorption du rhodamine B.

Nous avons limité cette étude à l'influence de la masse, de la température de la solution, de pH ainsi que de la concentration initiale du colorant.

Nos expériences ont donc été réalisées en maintenant les paramètres suivants constants :

- La durée de contact adsorbat-adsorbant à 240min ;
- Le volume de la solution 500ml ;
- La vitesse d'agitation du mélange réactionnel à 120tr/min.

Les résultats obtenus nous permettent de constater que la capacité d'adsorption de la drèche traitée vis-à-vis du colorant est plus élevée que celle de la drèche non traitée, pratiquement quelles que soient les conditions opératoires.

L'étude de l'influence de la masse sur l'adsorption de rhodamine B a montré que la quantité adsorbée augmente avec la diminution de la masse, donc la masse optimale obtenue est de 1g pour les deux biomasses.

La température optimale de fixation de rhodamine B a été déterminée. Elle est de 35°C pour les deux biosorbants.

Le pH optimal obtenu lors de nos essais est de l'ordre de 3 et ceux pour la drèche traitée et non traitée.

Ce qui est pour le dernier paramètre à savoir la concentration initiale en RB, nous avons constaté que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant qui est de 20 mg/l.

L'application des modèles cinétiques classiques, pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre ainsi que le modèle intra-particulaire ont montré que la cinétique est de pseudo-second ordre pour les deux biomasses étudiées.

Les mesures des concentrations à l'équilibre pour différentes concentrations initiales en colorants ont permis de tracer les isothermes d'adsorption, ces derniers sont de type L.

L'application des modèles de Langmuir et Freundlich, a révélé que le modèle de Freundlich est le modèle généralisé qui décrit de manière très satisfaisante l'adsorption de rhodamine B par les deux biosorbants.

En guise de perspectives, il nous paraît intéressant d'étudier d'autres paramètres susceptibles d'influencer sur le processus d'adsorption telles que, la vitesse d'agitation et de tester d'autres colorants.

# Bibliographie

---

- [1] E. KOLLER, « *Traitement des pollutions industrielles.* » Edition Dunod, Paris, 2004.
- [2] S. ALIOUCHE, « *Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux* », mémoire en magister, université de Constantine, 2007.
- [3] L. NAIDJA, « *Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par absorption* », mémoire en magister, université de Constantine, 2010.
- [4] S. BOUAFIA, « *Dégradation des colorant textiles par procédé d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, Application à la dépollution des rejets industriels* », thèse de doctorat, université Paris est, 2010.
- [5] K. BENDELLALI, « *Régénération d'une terre usée utilisée dans la décoloration des huiles végétales : Application de la terre régénérée à la décoloration par adsorption de solutions synthétiques* », mémoire de magistère, université Abderrahmane Mira- Bejaïa, 2012.
- [6] YH. BENDAHEMA, « *Etude de la diffusion des molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques* », mémoire de magister, université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2011.
- [7] S. HAMMAMI, « *Etude de la dégradation des colorants de textiles par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels* », thèse de doctorat, Université paris-Est et Tunis El Manar, 2008.
- [8] G. CAPAR, U. YETIS, L. YILMAZ, « *Membrane based strategies for the pre-treatment of acid dye bath wastewaters.* », Journal of Hazardous Materials, 423- 430, 2006.

- [9] B. SHI, G. LI, D. WANG, C. FENG, H. TANG, « *Removal of direct dyes by coagulation: the performance of preformed polymeric aluminium species.* » *Journal of Hazardous Materials*, 567- 574, 2007.
- [10] E. LONGHINOTTI, F. POZZA, L. FURLAN, M.M. SANCHEZ, M. KLUG, M.C.M. LARANJEIRA, V.T. FAVERE, « *Adsorption of anionic dyes on the biopolymer chitin.* », *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 435-440, 1998.
- [11] O.S. SOARES, J.J.M. ORFAO, D. PORTELA, A. VIEIRA, M.F. PEREIRA, « *Ozonation of textile effluents and dye solutions under continuous operation: Influence of operating parameters.* » *Journal of Hazardous Materials*, 1664- 1673, 2006.
- [12] M. LSIK, D.T. SPONZA, « *Effect of oxygen on decolorization of azo dyes by Escherichia coli and Pseudomonas sp. and fate of aromatic amines.* », *Process Biochemistry*, 1183- 1192, 2003.
- [13] M. DEGREMONT, « *Technique de l'eau.* » Huitième Edition, Degrémont, France, 1978.
- [14] A. BENOSMAN, « *Dépollution des eaux usées sur support naturel Chitosane-Bentonite* », mémoire magistère, université Abou beker BELkaid-Telmcen , 2011.
- [15] M. DJENOUHAT, « *Préparation assistée par ultrasons des émulsions eau dans l'huile (E/H) : Application à l'élimination des colorants cationiques présents dans l'eau par membrane liquide émulsionnée* », mémoire de magistère, université d'Annaba, 2007.
- [16] N. OUBAGHA, « *Décontamination des eaux contenant les colorant textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique* », mémoire de magistère, université Mouloud MAMMERI Tizi Ouzou, 2011.
- [17] Y.H. HUANG, S.T. TSAI, Y.F. HUANG, C.Y. CHEN, « *Degradation of commercial azo dye reactive black 13 in photo/ferrioxalate system.* », *Journal of Hazardous Materials*, 382- 388, 2007.

- [18] N.AZBAR, T. YONAR, K. KESTIOGLU, « *Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and colour removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent.* », *Chemosphere*, 35-43, 2004.
- [19] H. CHENINI, « *Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique 'organe G' en milieu aqueux homogène et hétérogène* », thèse de doctorat en science en chimie, université Mentouri-Constantine, 2012.
- [20] MP. CAL, « *Caractérisation de la capacité d'adsorption de tissus de charbons actifs non traité et traité chimiquement pour l'adsorption d'une phase gazeuse* », thèse, université de l'ILLINOIS à URBANA-CHAMPAIGN, Décembre 1994.
- [21] R.T. Yang, « *Adsorbents : Fundamentals and applications* », WILEY-INTERSCIENCE, A John WILEY& sons, Inc, publication, 2009.
- [22] G. Couderc, « *Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux* », thèse, doctorat, Université de NEUCHÂTEL, 2002.
- [23] A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak, « *Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review* », *chemosphere* 58, 1049-1070, 2005.
- [24] I. Martinelli, « *Infiltration des eaux de ruissellement pluviale et transfert des polluants associe dans le sol, urbain vers une approche globale et pluridisciplinaire* », thèse doctorat, Institut national de sciences appliquées de Lyon, 1999.
- [25] D. Burchell and al, « *Carbon Materials for Advanced Technologies* », *chemosphere* 78, 1040-10630, 2008.
- [26] DR. Ortega, « *Etude du traitement des siloxanes par adsorption sur matériaux poreux : application au traitement des biogaz* », thèse doctorat, 8 décembre 2009.
- [27] C. Moreno-Castilla, « *Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials* », *Carbon* 42 83-94, 2004.

- [28] A.A.M. Daiufullah, « *A study of the factor affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material* », colloids and surface, Physicochem. Eng. Aspects 235 1–10, 2004.
- [29] L. Khenich, « *Adsorption de composé aromatique sur un charbon actif commercial et un charbon actif préparé à partir de marc de café* » thèse de magistère, université de Bejaïa, 2008.
- [30] J.M. Dias, « *Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review* », Journal of Environmental Management 85 833-846, 2007.
- [31] Boudrahem. N, Chabane. N, « *cinétique d'adsorption du phénol sur du charbon actif en grain dans un réacteur tubulaire à lit fixe, fonctionnant en circuit fermé et modélisation des procédés circuit ouvert* », mémoire de fin d'étude, 2007.
- [32] Kankou. M.O.S.O, « *Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en maturitanie - étude en laboratoire du comportement de deux pesticides* », thèse de doctorat, université de Limoges, 2004.
- [33] Etienne, « *Adsorption* », technique de l'ingénieur, J 2730, 1988
- [34] Molle. P, « *Filtres plantes de roseaux : limites hydrauliques et rétention du phosphore* », thèse doctorat, université de Montpellier II, 2003.
- [35] Das. D et al, « *Removal of Cr (VI) from aqueous solution using activated cow dung carbon* », Journal of colloid and interface science, 232 235-240, 2000.
- [36] Khezami. L, Chetouani. A, Taouk. B and Capart. R, Powder Technology, 157, p 48, 2005.
- [37] AKOU. N, « *Etude des métaux lourds par la poudre des coquillage de la cote de bejaia* », université de bejaia, 2009.
- [38] Fierro. V, « *Methodical study of the chemical activation of Kraft lignin with KOH and NaOH* », Microporous and Mesoporous Materials 101, 419-431, 2007.

- [39] Batzias. F.A et Sidoras. D.K, « *Dye adsorption by prehydrolysed beech saw dust in batch and fixed-bed systems* », *bioresource technology* 98, 1208-1217, 2007.
- [40] J. Osnick, « *Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués* », thèse doctorat, institut nationale des sciences appliquées de Lyon, 2009.
- [41] O. BAGHRICHE, K. DJEBBAR et T. SEHILI, « *étude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux* », *Sciences & Technologie* 27, pp. 57-62, 2008.
- [42] Z. BENZAADI et al, « *Etude de l'adsorption d'une mixture de composés biorecalcitrants en milieu aqueux* », *Larhyss Journal* 1112-3680, pp. 7-16, Novembre 2012.
- [43] B.S INBARAJ et N. SULOCHANA, « *Use of jackfruit peel carbon (JPC) for adsorption of rhodamine B, a basic dye from aqueous solution* », *Indian of chemical Technology*, pp17-23, 2006.
- [44] S. Yahya, Al-Degs et al, « *Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon* », *science directe* 150 459 pp 1-8, 2007.
- [45] L. Addour, N. Mameri, N. Boudries, D. Belhocine, H. Lounici, H. Grib, and A. Paus, « *Batch zinc biosorption by a bacterial nonliving Streptomyces rimosus.* », *Wat. Res.* 33, 6, 1345-1354, 1999.
- [46] A. Kogek and A. Pavko, « *Laboratory experiments of lead biosorption by self-immobilized Rhyzopus nigricans pellets in the batch stirred tank reactor and the packed bed-columns; Chem.* », *Biochem.Eng;* 15, 2 75-79, 2001.
- [47] L.DENG, Y.SU, H.SU, X.WANG, X.ZHU « *Sorption and desorption of lead from wastewater by green algae Cladophora fascicularis.* », *Journal of Hazardous Materials;* 143, pp 220-225, 2007.

- [48] O. Bouras, « *Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles synthèse et caractéristique* », Thèse de doctorat, Université de Limoges, Paris, 2003.
- [49] M. W. Junga, K. H. Ahna, Y. Leea, K. P. Kimb, J. S. Rheec, J. T. and Parkd, K. J. Paengb, « *Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons GAC* », *Microchemical Journal* 707, pp 123\_131, 2001.
- [50] PARK, D., Y.S.YUN et J.M.PARK, « *Use of dead fungal biomass for the detoxification of hexavalent chromium screening and kinetics.* » *Process Biochem.*, 40, 2559-2565, 2005.
- [51] S. Arivoli, « *Kinetic and equilibrium studies of rhodamine B adsorption by low cost activated carbon* », *Scholars Research Library*, 154-166, 2011.

# Annexe

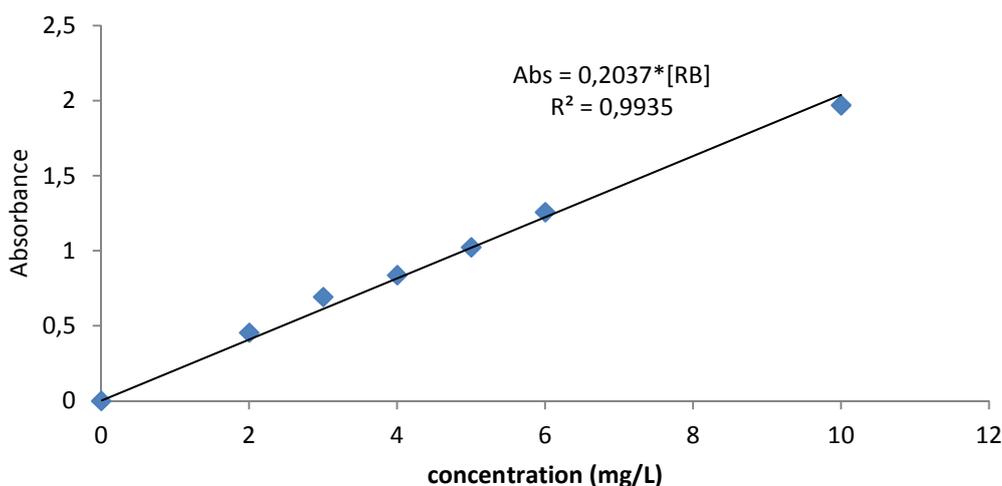
## A.1 La courbe d'étalonnage

Après avoir étalonné l'appareil UV-Visible avec la cuve qui contient le blanc (eau distillé), nous avons tracé le spectre d'adsorption et tiré  $\lambda_{\max}=554$  nm du colorant rhodamine B en faisant un balayage entre [200-800]. Une fois  $\lambda_{\max}$  est déterminé, nous établissons la droite d'étalonnage représentant la densité optique A en fonction de la concentration  $C_i$  (mg/l).

Pour tracer la courbe d'étalonnage, on prépare une solution de 100 mg/l dans une fiole de 100 ml, à partir de la solution mère de 1g/l. A partir de cette solution on prépare les autres solutions étalons dans le domaine de concentration [1 mg/l-14 mg/l], les concentrations choisies ainsi que la densité optique obtenue sont présentés dans le tableau ci-dessous :

[RB] mg/l	2	3	4	5	6	10
A	0.455	0.693	0.838	1.024	1.258	1.970

Et à partir de ces résultats, on a tracé la courbe d'étalonnage présentée dans la figure suivante



**Figure A.1 :** Courbe d'étalonnage.

# Résumé

---

Ce travail a été réalisé au laboratoire de génie de l'environnement du département de génie des procédés de l'université de BEJAIA. Dans cette étude nous sommes intéressés à l'élimination d'un colorant basique (rhodamine B) par adsorption sur la drèche. Les principaux objectifs visés par ce travail sont :

- Valoriser un sous-produit pour la dépollution des eaux chargées en colorants.
- Etudier l'influence des paramètres opératoires (la quantité du biosorbant, la température, pH et la concentration).
- Modéliser la cinétique d'adsorption de rhodamine B sur la drèche en utilisant les modèles pseudo-premiers ordres, pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire.

## Mots clefs

- Adsorption
- rhodamine B
- Colorant basique
- La drèche